

7858

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

XXX. ÉVFOLYAM 1924.



BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1925.

7858

TÖRÖLT

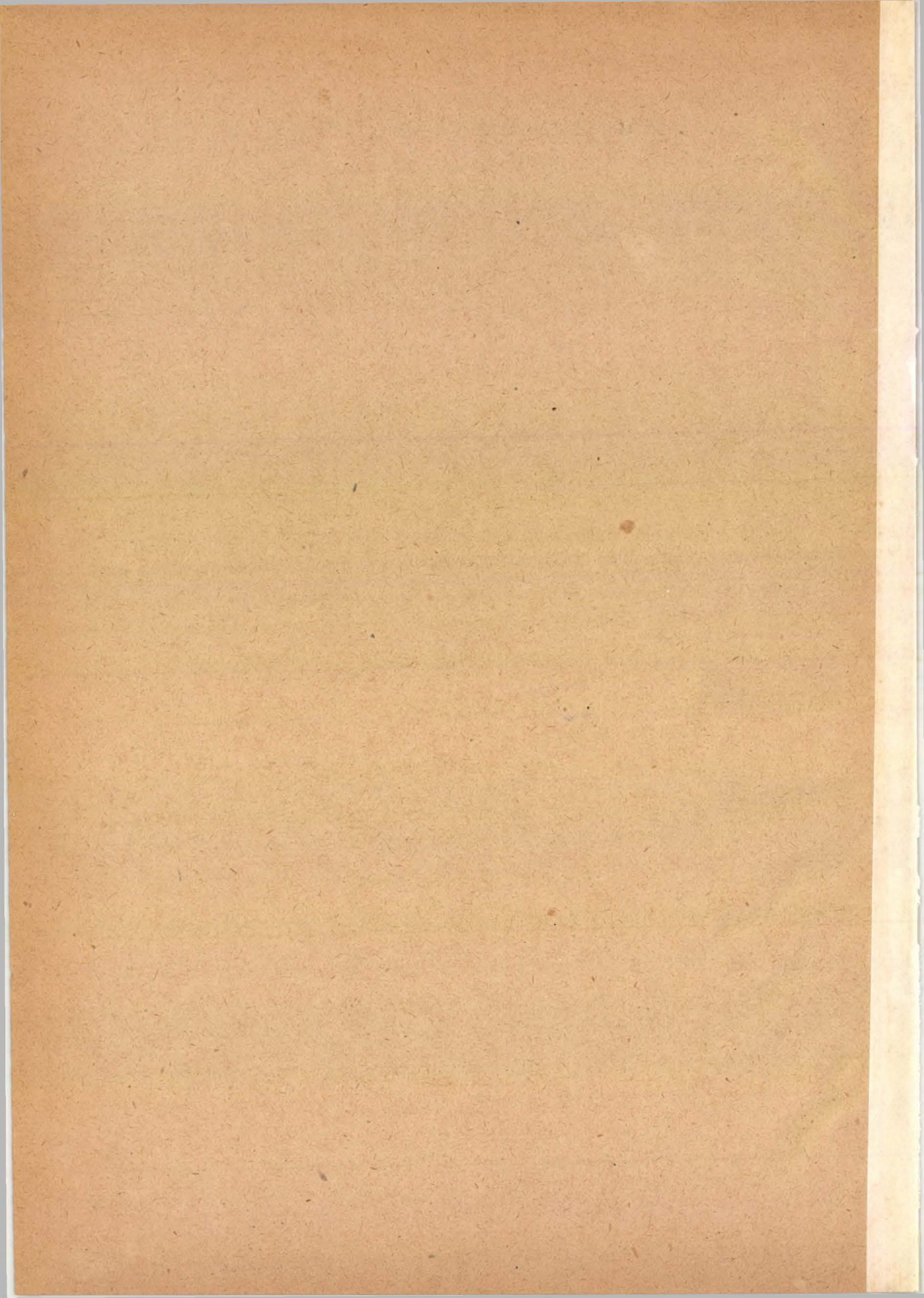


MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXX. évfolyam 1924.

TARTALOM.

	Oldal
Bicskei József: Az anionok minőségi kimutatása... ..	54
Brummer Ernő: Jod-coulombmérő	16
Földi Zoltán: Az aromás arzinsavak diazo-szintézisének mecha- nizmusáról	9
Jendrassik Aladár: Színreakció <i>B</i> -vitamin kimutatására ...	1
Náray-Szabó István: Nitrátok gyors meghatározása elektro- lites úton	23
Pacsu Jenő: A monosaccharidák mercaptaljainak acetonszár- mazékairól	18
S. Pálinkás Gyula: Molekuláris forrásponctesökkenés sós- alkoholos oldatokban	41
— Logaros alkoholtáblázat	61
— Desztillálás sóval	71
Schulek Elemér: A sulfid-, polysulfid- és thiosulfát-kén meg- határozása alkali- és földalkali polysulfid-oldatokban	31
Zechmeister László: Egyszerű cukrok forgatóképessége és szerkezete sósavas oldatban	33



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXX. KÖTET.

1924. JANUÁR—JUNIUS

1—6. FÜZET.

Színreakció a B vitamin kimutatására.¹

Irta: Jendrassik Aladár.

A legutóbbi évtized állattáplálási kísérletei azt mutatták, hogy a szervezet számára szükséges tápanyagokról alkotott régebbi felfogás nem helytálló és többé fenn nem tartható. Az eddig kizárólag szükségesnek vélt tápanyagok: fehérjék, szénhidrátok és zsírok bármilyen arányú keveréke tisztított állapotban etetve nem képes fiatal állatok normális növekedését vagy felnőtt állatok huzamosabb életfenntartását biztosítani.

Igy kívánatosá vált a tápláló anyagok új szempontból való vizsgálata. Ezen vizsgálatok különböző helyeken, igen nagy számú és különböző fajtájú állattal végeztek és úgyszólván egyöntetűen a táplálékok három osztályba sorolható, eddig figyelembe nem vett követelményére mutattak rá:

1. A *fehérjék kielégítő minősége*, vagyis, hogy nemcsak a kielégítő mennyiségű fehérje nitrogénfelvétele a fontos, hanem hogy a szervezetre pótolhatatlanul szükséges aminosavak mindegyikének, a felvett táplálékban a kellő mennyiségben kell jelen lenni.

2. Az *anorganikus sótartalom minősége és mennyisége*. Az anorganikus tápanyagok felvételének szüksége már azelőtt is ismert volt. Azonban valamelyik hiánya esetén a szervezetet érő súlyos károk nem voltak egyáltalán kellően mérlegelve.

3. Ismeretlen összetételű anyagok, a *vitaminok kis mennyiségének jelentését* is szükségesnek találták a táplálékban.

A fehérjék minőségének és az anorganikus tápanyagok minőségének és mennyiségének fontossága, néha lebecsülve ugyan, elvileg teljes elismerésre talált. A vitaminok létezését azonban még ma is sokan kétségbe vonják, különösen azon országokban, ahol a létezésüket igazoló kísérleteket még nem igen mutatták be.

Mint minden vitás kérdésben, legcélszerűbb a vitás dolgot pontosan definiálni.

Tisztított, nem hiányos fehérjéből, zsírból, szénhidrátból és megfelelő összetételű sókeverékből összeállított táplálékon kísérleti állatok nem képesek fejlődni, sőt még az élet fenntartására sem. Ha azonban ezen nem kielégítőnek talált tápkeverékhez bizonyos növényi vagy állati részeket, vagy azok kivonatát aránylag nagyon kis mennyiségben hozzákeverjük, az állatok fejlődése egyszerre teljesen normálissá lesz. Világos, hogy ezen hozzáadások-

¹ Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1923. december hó 21-én tartott ülésén.

kal az állati szervezetre feltétlenül szükséges anyagokat vittünk be a tápkeverékbe. Ezeket az állati szervezetre — bár kis mennyiségben — feltétlenül szükséges anyagokat nevezzük vitaminoknak. Hogy ezek nem fehérjék, sem ismert aminosavak, sem zsírok, sem szénhidrátok, sem sók, vagyis az eddig kizárólag szükségesnek vélt tápanyagok, azt gondosan kipróbálták és bebizonyították. Chemiai szerkezetük, számos kísérlet ellenére, eddig nem volt felderíthető. Chemiai viselkedésükről, oldhatósági viszonyaikról stb. azonban már vannak ismereteink. Hiányuk a táplálékban kísérleti állatoknál a legnagyobb biztonsággal bekövetkező, jellemző kórtüneteket okoz, amelyek a hiányzó anyag hozzáadásával orvosolhatók.

Ezidőszent négyféle vitamin létezése van általánosabban elfogadva:

A zsírban és a zsíroldó szerekben oldódó *A* vitamin, melynek hiánya a növekedés megállását és xerophthalmia fellépését okozza.

A vízben oldódó *B* vitamin, melynek hiánya a növekedés megállását és az ú. n. polyneuritist okozza.

A vízben oldódó, hőbehatásra igen érzékeny *C* vitamin, mely ha a táplálékban nincs jelen, scorbut tünetei lépnek fel.

Végül az ú. n. antirachitikus vitamin, melynek hiánya hibás csontfejlődést okoz. Ennek létezését még nem régen bizonyították be és fogadták el általánosan. Ez okból jelölő betűt még nem kapott.

Dolgozatom a *B*, vagy az ú. n. anti beri-beri vitaminnal foglalkozik.

E j k m a n ekkor egy jávai börtön orvosa volt az, aki 1897-ben először hajtott végre állatkísérleteket, melyek alapján a *B* vitamin létezésére mutatott rá. A börtönben dühöngött a beri-beri és ő azt észlelte, hogy a csirkék, amelyek az ottani táplálék hulladékán éltek, a beri-beréhez hasonló tünetek közt szintén megbetegedtek. Erre az észlelésre támaszkodva két csoport csirkét elkülönített és azokkal rendszeres táplálási kísérleteket végzett. Mivel a börtönben szokásos táplálék túlnyomórészt hántolt rizsből állott, az egyik csoport hántolt rizst, a másik csoport héjjas rizst kapott. Az első csoport minden tagja rövid idő alatt, ő általa polyneuritisnek nevezett, súlyos idegbántalmakat kapott és elpusztult, a másik csoport teljesen egészséges maradt. A következtetés az volt: hogy a rizsről a hántolásnál eltávolított részek oly anyagot tartalmaznak, melyre az állati szervezetnek feltétlenül szüksége van.

Ezt a kísérletet később követték S c h a u m a n n, majd F u n k kísérletei. Ezen kutatók már rizshántásból készült kivonatokat, majd később bizonyos fokig tisztított készítményeket is alkalmaztak, a hántolt rizzsel táplált és polyneuritisben szenvedő állatok, legtöbbszörre galambok gyógyítására, teljes sikerrel.

Amerikában O s b o r n e és M e n d e l és M c C o l l u m viszont kimutatták, hogy ez az ismeretlen anyag fiatal patkányok növekedésére milyen óriási befolyással bír és hiánya az állatok hamaros pusztulását okozza. Az újabb ily irányú pozitív kísérletek nagy számuk miatt fel nem sorolhatók.

Míg ily módon egy új táplálkozási faktor, a *B* vitamin létezése kétségtelen beigazolást nyert, chemiai ismeretünk róla igen kevés. F u n k, S u s u k i, S c h a u m a n n, M y e r s és V o e g t l i n, S e i d e l l és sok más¹ a *B* vitamin tiszta állapotban való előállítására és identifikálására irányuló

¹ M c C o l l u m E. V., The newer knowledge of nutrition, New-York, 2. kiadás, 1922.

kísérletei nem jártak eddig sikerrel. A tisztítás céljából végzett kémiai műveletek előre haladásával a készítmények csakhamar elvesztik hatásosságukat.

A *B* vitamin kísérleti tanulmányozása nagy segítséget nyerne, ha ismeretes volna egy kémiai reakció, mely jelenlétének megállapítására szolgálhat. A *B* vitamin izolálása, vagy tulajdonságainak tanulmányozása céljából előállított készítmények hatásosságának megállapítására eddig csak egy mód áll rendelkezésre: minden egyéb szempontból megfelelő, de *B* vitaminban hiányos tápkeverékekkel táplált állatokkal a kérdéses készítményből etetni. Jellemző szimptomák eltűnése és a növekedés megindulása vagy elmaradása dönti el, hogy a vitamint tartalmazza-e a preparátum vagy sem. Ez a vizsgálati eljárás sok időt és a vizsgált anyagból nagyobb mennyiséget igényel. A táplálási kísérlet elég hosszú tartama alatt az érzékeny készítmények változást is szenvedhetnek. Hogy ez a hosszadalmas methodus egyszerű kémiai eljárással legyen helyettesíthető, egy *B* vitaminra specifikus kémiai reakciót igyekeztem felkutatni. A munka folyamán végzett megfigyelések némi fényt vetettek a vitamin valószínű kémiai jellegére, legalább is bizonyos osztályait a vegyületeknek kizárták a *B* vitaminnal való összefüggésből. Vizsgálati eljárásom menete a következő volt:

Különböző, *B* vitamint oldó oldószerek felhasználásával kivonatokat készítettem különböző növényi tápanyagokból, melyek botanikailag a legnagyobb mértékben eltérnek, de melyekről ismeretes, hogy a *B* vitamint tartalmazzák. Az extrahált búzacsira, tengeribab, paraj és répa, gabona-szemet, hüvelyes termést, levelet és húsos szárat képviseltek, de mindegyik tartalmazott közepes mennyiségű vagy sok *B* vitamint. A kiindulásul szolgáló alapgondolat az volt, hogy az olyan színreakciókat, melyek az előbbi extraktok mindegyikénél alkalmazhatók pozitív eredménnyel, valószínűleg a mindnyájukkal közös *B* vitamin adja, nem pedig valami egyéb anyag. Nem valószínű ugyanis, hogy a növénytanilag annyira eltérő növényrészekből készült extraktok ugyanazokat a speciálisabb, tehát már jóelőre számba nem vehető anyagokat tartalmazzák a *B* vitaminon kívül. Különböző oldószerek egymásutáni alkalmazásával meglehetősen nagy mértékben megtisztított preparátumokat is nyertem. Ezekről, ha állatkísérletben hatásosnak bizonyultak, megkivántam, hogy a kérdéses reakciót szintén adják.

Ellenőrzésképpen ugyanezen növényi anyagokból, melyek *B* vitaminban gazdagok, olyan oldószerekkel is készítettem kivonatokat, melyek Mc Collum és Simmonds¹ vizsgálati szerint nem képesek a *B* vitamint kioldani. Hasonlóképpen extraktokat készítettem hántolt rizsből, fehér lisztből és szárított marhahúsból, melyek *B* vitamint nem tartalmaznak, vagy abban nagyon szegények, az előbb említett oldószerek mindkét csoportjával.

Nagy valószínűséggel állítható, hogy a *B* vitamint tartalmazó anyagokból, ezt a hatóanyagot oldó bármely oldószerekkel készült extraktok egy színreakciót mind adnak, az ugyanezen anyagokból a *B* vitamint nem oldó oldószerekkel készültek azonban nem, a kérdéses színreakció bekövetkezése a *B* vitamin jelenlétével függ össze. Továbbá, ha a *B* vitamint nem tartalmazó, de azért komplikált összetételű tápanyagokból, mint például hántolt rizs vagy fehér liszt, *B* vitamint oldó oldószerekkel készült kivonatoknál a

¹ Mc Collum E. V. és Simmonds N., Journ. Biol. Chem., 1918, 33. kötet, 55.

kísérlet negatív, a reakciónak a *B* vitaminnal való kapcsolata megerősítést nyer.

A kísérleti anyag előkészítése.

Rizshántásból, búzacsirából, tengeribabból hosszabb tisztítási eljárással több, köztük néhány igen tiszta preparátumot készítettem. Eljárásom főleg *Mc Collum* és *Simmonds* módszerére¹ különböző oldószereknek egymásutáni alkalmazására volt alapítva. A tisztítási eljárással nyert készítmények sorának mindegyikét nagyszámú kísérlettel vizsgáltam.

A rizshántásnál és búzacsiránál az előzetes tisztítási eljárás ugyanaz volt. A porított kiindulási anyagot négy napon át tízszeres súlyú 50%-os alkohol-víz keverékkel szobatemperaturán digeráltam. A keveréket vízfürdőn kezdődő forrásig hevítettem és lehűtve szűrtem. A szüredékhez minden 100 gramm kiindulási anyagra 8 cm³ 10%-os ecetsavoldatot adtam, hogy a vitamin-konzerváláshoz szükséges gyenge savanyú reakciót elérjem. Ezután újból forralás, lehűtés és szűrés következett. A szüredéket alacsony nyomáson közel szárazra pároltam és a maradékot szilárd nátriumhidroxid felett vákuumban teljesen megszáritottam. Az így nyert anyagot Soxhlet-készülékben éterrel, majd alkohollal 24—24 órán át extraháltam. Így igen sok anyagot sikerült kioldani a *B* vitamin mellől.

A hántolt rizsből így nyert készítményt gyengén savanyított vízben oldottam és szűrtem. Majd további tisztítási eljárásnak vettem alá, melynek során a következő anyagokat nyertem.

1. készítmény. Az előbb említett savanyú vizes oldat.
 2. készítmény. Az 1. készítmény alkalikusá téve és többször chloroformmal összerázva.
 3. készítmény. Az 1. készítményt, minden 100 g rizshántásra 10 g Fuller-földdel jól összeráztam. A Fuller-földet leszűrtem, egyszer vízzel, egyszer alkohollal mostam.
 4. készítmény. Az 1. készítményt alacsony nyomáson homokra beszárítottam és azt háromszor 12 órán át benzollal extraháltam.
 5. készítmény. Az 1. készítményt alacsony nyomáson homokra beszárítottam és hidegen jégecettel extraháltam.
- Búzacsirából a következő kísérleti anyagot készítettem.
6. készítmény. Savanyított vizes oldat, melyet az 1. készítményhez hasonlóan nyertem.
 7. készítmény. A 6. készítményt 90% chloroform és 10% alkohol elegyével többször kiráztam.
 8. készítmény. A 6. készítményt alacsony nyomáson homokra beszárítottam és háromszor 12 órán át forró benzollal extraháltam.
 9. készítmény. A 6. készítményt homokra beszárítottam és jégecettel hidegen extraháltam.

A porított tengeribabnál egy kicsit más módszert alkalmaztam, melyről *Mc Collum* és *Simmonds* mutatták meg, hogy nagyon alkalmas *B* vitamin kioldására és egyéb anyagoktól való elkülönítésére. A babot Soxhlet-készülékben éterrel, majd abszolút alkohollal extraháltam, végül háromszor 6 órán át 90%-os alkohollal a *B* vitamint vontam ki belőle.

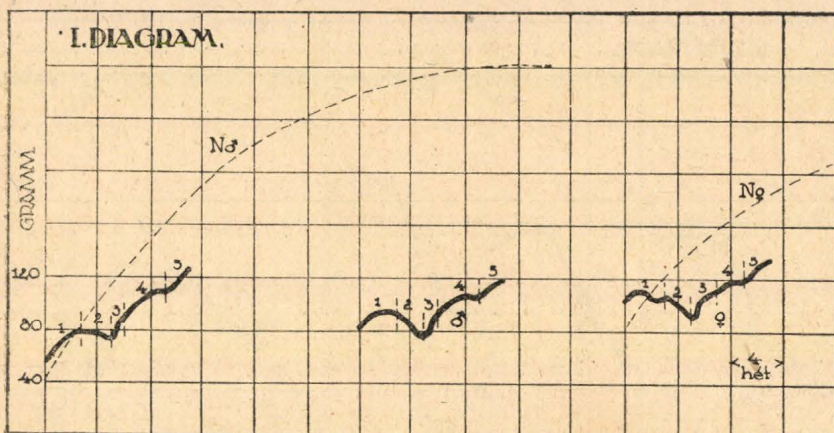
¹ *Mc Collum* E. V. és *Simmonds* N., *Journ. Biol. Chem.*, 1918, 33. kötet, 55.

10. készítmény. A 90%-os alkoholos babbivonatot alacsony nyomáson bepároltam és gyengén savanyított vízben újra oldottam.

11. készítmény. A 90%-os alkoholos kivonat másik részét alacsony nyomáson homokra bepároltam és háromszor 12 óráig forró benzollal extraháltam.

Az összes fentebb felsorolt készítményekből a szerves oldószereket vákuumban ledesztilláltam és a maradékot vízben oldottam.

Kivonatokat készítettem továbbá 50%-os alkohollal répából, paradicsomból, parajból, hántolt rizsből és fehér lisztből. Ezen kivonatokat további



Alaptáplálék	casein	18·0
(B vitamin ment)	sókeverék	3·7
	agaragar	2·0
	dextrin	71·3
	vajzsír	5·0

1. periodus — alaptáplálék
2. periodus — alaptáplálék + 40 g rizshántásból nyert
2. készítmény minden 100 g tápkeverékben
3. periodus — alaptáplálék + 30 g rizshántásból nyert
3. készítmény minden 100 g tápkeverékben
4. periodus — alaptáplálék
5. periodus — alaptáplálék + 20 g rizshántásból nyert
4. készítmény minden 100 g tápkeverékben

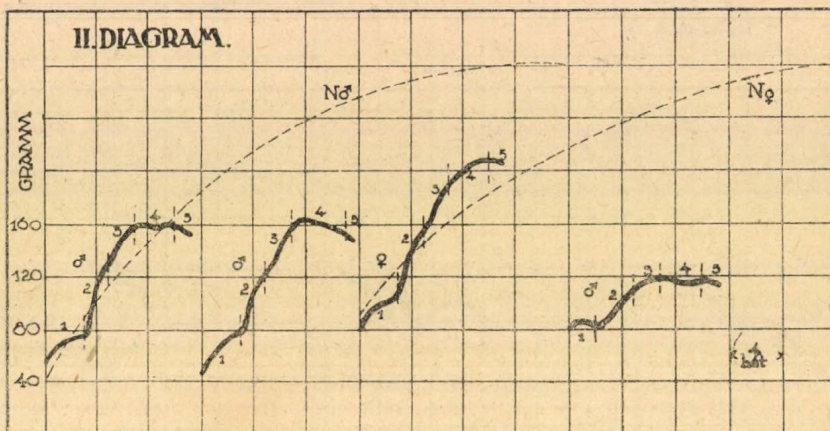
A praeparatumok az alaptáplálék dextrinjének egy részére voltak vákuumban lepárolva.

tisztítás nélkül használtam fel a vizsgálatokhoz. 50%-os alkoholos extraktot készítettem marha-izomhúsból is, melyet előzőleg autoclavban gőzöltem, szárítottam és porítottam. E kivonatokat ecetsavval megsavanyítva forraltam, hogy fehérjéket és egyéb idegen anyagokat kicsapjak.

Hogy a hosszabb tisztítási eljárással nyert készítményeim tartalmazzák-e még a B vitamint, állatetelési kísérletekkel vizsgáltam. Itt a Mc Co llum laboratóriumában kitűnő sikerrel használt és máshol is legelterjedtebb eljárást alkalmaztam. A kísérleti állatok háromhetes kb. 50 g-os patkányok voltak. 3—4 állatot nemben keverve tartottam egy-egy ketrecben. Viz és porrá őrölt tápkeverék tetszés szerinti mennyiségben állt az állatok rendelkezésére.

Az állatokat hetenkint kétszer mértem. Az első három hétben a fiatal patkányok *B* vitamint nem tartalmazó tápkeveréket kaptak. Ez a tápkerék 18 g tisztított caseint, mely a fehérjeszükségletet teljesen biztosítja, 2 g agar-agart, mint meg nem emészthető anyagot, 5 g vajzsírt, mint az *A* vitamin hordozóját, 71·3 g dextrint és 3·7 g sókeveréket tartalmazott. A sókeverék a tápkeverék hamuját a tej hamujához hasonlóvá egészítette ki, és 0·173 g NaCl, 0·266 g $MgSO_4$, 0·347 g $NaH_2PO_4 + H_2O$, 0·954 g K_2HPO_4 , 0·540 g $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$, 0·118 g vasitrátból és 0·118 g acetátból állott.

A három hét leteltével a *B* vitaminhiány már jelentkezett, amennyiben



Alaptáplálék	casein	18·0
(<i>B</i> vitamin ment)	sókeverék	3·7
	agaragar	2·0
	dextrin	71·3
	vajzsír	5·0

1. periodus — alaptáplálék
2. periodus — alaptáplálék + 30 g rizshántásból nyert 5. praeparatum a tápkeverék minden 100 g-jában
3. periodus — alaptáplálék + 30 g búzaczirából nyert 8. készítmény minden 100 g tápkeverékben
4. periodus — alaptáplálék
5. periodus — alaptáplálék + 30 g búzaczirából nyert 7. készítmény a tápkeverék minden 100 g-jában.

a fiatal állatok, különben rohamos, növekedése megállott. Ezután a készítmények kipróbálására került a sor, melyeket az előbbi alaptápkeverékhez adtam hozzá, rendszeren úgy, hogy az oldatokat a tápkeverék dextrinjének egy részére rászárítottam. A készítmény akkor volt hatásosnak tekinthető, ha hozzáadása a fiatal patkányok növekedését megindította. Ezen táplálási kísérletek bizonyították, hogy a 3., 4., 5. és 8. készítmények a *B* vitamint tartalmazzák. Ezen kísérletek az 1. diagram 3. és 5. periodusában és a 2. diagram 2. és 3. periodusában vannak bemutatva. Ezeket az aktív praeparátumokat az 1. és 6. készítményekből nyertem és így azok szintén tartalmaztak *B* vitamint. A 9-es készítmény teljesen az 5-öshöz hasonlóan készült és így szintén aktív volt, tekintve, hogy a jégeczet, mint a *B* vita-

min jó oldószere ismeretes.¹ A 2. és 7. készítmények, ahol új oldószereket igyekeztem alkalmazni, hatástalanoknak bizonyultak (lásd 1. diagram 2. periodus, 2. diagram 5. periodus).

A készítmények chemiai vizsgálata.

A fentebb leírt készítményekkel végzett chemiai vizsgálatok a következő eredményeket adták. A szóbanforgó vitamin nem lehet phenol, mivel több, az aktív készítmények közül, nem adott phenol-reakciót (Millon, Liebermann). Első-, másod- és harmadrendű aminok reakciói szintén negatívak voltak. A nagyobb mértékben tisztított készítmények nem tartalmaztak peptonokat vagy magasabb proteidokat, mivel a biuret-reakció negatív volt. Nynhydriannel a tisztább preparátumok csak vörös színeződést adtak és nem kéket, melyet aminosavak vagy peptidek adnának. Cukor mindegyik aktív készítményben kimutatható volt. A Folin-Macallum-reagens, amely poliphenollokkal, de még sok más anyaggal is reagál, mindig pozitív reakciót adott, a keletkező kék színeződés azonban a tisztítottabb készítményeknél gyengült. A Pauli-féle diazoreakció mindegyik készítménynél barnás-vörös színt eredményezett. Minden *B* vitamint tartalmazó tisztított készítmény Millon-reagenssel fehér csapadékot adott.

Az összes tisztított készítmények, melyek már kevés cukrot tartalmaztak, szárítás után tömény kénsavban sárga színnel oldódtak. A kísérletet porcelláncsészében végezve, a szélen csakhamar halványvörös színeződés volt észlelhető és 2 óra múlva az egész oldat kimondottan rózsaszínű volt. 12 órás állás után a rózsaszíneződés eltűnt és barnás kristályos csapadék keletkezett. Ugyanezen anyagok Fröhde-féle reagensben barna színnel oldódtak, amely hamarosan zölddé változott a peripheriától kezdődően.

A tömény kénsavval adott színeződés minden *B* vitamint tartalmazó készítménynél észlelhető volt, azonban abszolút alkohollal készült kivonatoknál, mely a *B* vitamint nem oldja, szintén volt, bár talán más árnyalatú színeződés. Így ez a reakció nem tekinthető a *B* vitaminra jellemzőnek.

A most leírandó kísérlet azonban minden esetben pozitív eredménnyel járt olyan készítményeknél, melyek *B* vitamint tartalmaztak. Mindazon készítmények pedig, melyek *B* vitamint nem tartalmaztak, akár mert a vitamint nem tartalmazó kiindulási anyagból, vagy pedig, mert a *B* vitamint nem extraháló oldószerekkel készültek, a reakciót nem adták.

Abderhalden és munkatársai² és Hess³ nemrégiben kísérleteket közöltek, melyek szerint *B* vitaminnal ellátott galambok izom- és különböző szervi szövetei határozottan nagyobb oxigénfelvevőképességet mutattak, mint a kizárólag hántolt rizzsel etetett galamboké. Ugyancsak ők észlelték, hogy *B* vitamintartalmú oldatokat adva polyneuritises galambok szövetkészítményeihez, az oxigénleköttőképesség emelkedik.

Ezen észlelések arra a gondolatra vezettek, hogy a *B* vitamint tartalmazó készítményeket redukáló hatásukra vizsgáljam. A redukciót alkalikus közegben nem lehetett vizsgálni, az összes készítményekben jelenlevő szénhidrátok miatt, sőt neutrális oldatban sem lett volna a redukció elég

¹ Levine: V. E., Journ. Biol. Chem., 1922, 53. kötet, 7.

² Abderhalden E. és Schmidt L., Arch. ges. Physiol., 1920, 185. köt., 141 és Abderhalden E., Arch. ges. Physiol., 1922, 193. köt., 329.

³ Hess W. R., Z. physiol. Chem., 1921, 142. köt., 284.

aktiv anyagot nem tartalmazták. Számos szénhidrátot és aminosavat és egyéb anyagot próbáltam ki ellenőrzésképen, de kék színeződés sohasem lépett fel. Hántolt rizs, fehér liszt, izomhúskivonatok ugyan többnyire adtak többé-kevésbé élénkzöld színt vagy néha piszkoszöld csapadékot, amelyet azonban a *B* vitamint tartalmazó oldatok által adott kékszintől könnyen meg lehetett különböztetni. *B* vitamintartalmú kivonatokat hosszabb ideig forralva annyi nátriumhidroxiddal, hogy az oldat 5%-os legyen, a kék szín a kémszer hozzáadásánál többé nem képződött. E helyett a *B* vitamint nem tartalmazó extraktokéhoz hasonló zöldszín állott elő.

A szóbanforgó színreakció a legkedvezőbben a következőképen hajtható végre. A készítmény lehető koncentrált vizes oldatához ecetsavat adunk, annyit, hogy koncentrációja körülbelül 2%-os legyen. A kémszert frissen készítjük $m/10$ ferrichlorid és káliumferricyanid-oldatok összeegyeztetésével. A kémszerből addig adunk hozzá, míg a keletkező kék szín már nem erősödik. Ezután a keveréket tartalmazó kémcsövet bedugaszoljuk és 10 percig állni hagyjuk, amidőn a kifejlődött színeződést észleljük. 1—5-szörös térfogat vizet adunk most hozzá, hogy a legcélszerűbben látható színeződést elérjük és a színt újból vizsgáljuk. Hogy ha nem határozott a kék színeződés, vagy állás után nincsen élénk kék csapadék, a reakciót negatívnak kell tekinteni.

Összefoglalás.

1. Extraktok systematikus sorozatát készítettem *B* vitamint tartalmazó és nem tartalmazó táplálékokból. A kivonatok részben *B* vitamint oldó folyadékokkal, mint víz, vizes alkohol, jégcet, részben olyanokkal, melyek azt nem oldják, készültek.

2. A *B* vitamint tartalmazó oldatok több közös chemiai sajátóságát mutattam ki.

3. A kísérletek megmutatták, hogy a *B* vitamin nem lehet azonos phenolokkal, aminokkal, aminosavakkal és a legtöbb alkaloiddal.

4. A *B* vitamint tartalmazó oldatok a ferri-ferricyanidot kékszín képződésével mindig redukálják.

5. Ha a kivonatok *B* vitamint nem oldó oldószerekkel készültek, ez a reakció mindig negatív volt.

6. A *B* vitamint extraháló oldószerekkel, mint pl. vizes alkohol, *B* vitamint nem tartalmazó anyagokból készült kivonatok a reakciót sohasem adták.

7. A gondosan megválasztott és tervszerűen felhasznált különböző táplálékok és oldószerek alkalmazásával végzett kísérletek alapján a ferri-ferricyanid redukciója alkalmas színreakciónak látszik a *B* vitamin kimutatására.

Az aromás arzinsavak diazo-szintézisének mechanizmusáról.

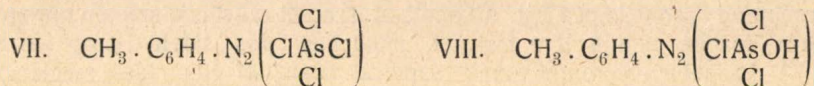
Irta: Földi Zoltán.

Az arzinsavaknak diazoniumvegyületekből kiinduló szintézisével az újabb irodalom sűrűn foglalkozik¹ s ezért szükségesnek láttam, hogy ez-

¹ Annalen der Chemie, 421, 159 (1920); 423, 39 (1921); 429, 37 (1922). — Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, 54, 1511 (1921).

Ezen lehetőséget kizártam annak megállapításával, hogy az általam nyert arzéntartalmú diazoniumtestek p-toluidinnel kapcsolva kivétel nélkül teljesen arzéntmentes diazo-amino-p-toluolt, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, létesítenek, tehát az I—IV. képletek helyességében kételkedni nincs okunk.

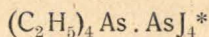
Tanulságos lesz az I—IV. képletekkel jelölt vegyületeket a Werner-féle értelmezésben feltüntetni, mert így egyrészt szerkezetük jobban áttekinthető, másrészt pedig osztályozásuk is könnyebben végezhető. Az I. és III. vegyületek szerkezete a Werner-féle felfogás szerint a következő:



Míg a II. és IV. vegyületek számára a következő szerkezeti képlet kínálkozik:



A VII. és VIII. vegyületek a tetrachloro-arzénessav, $\text{H}(\text{AsCl}_4)$, illetőleg a trichloro-hydroxo-arzénessav, $\text{H}(\text{AsCl}_3 \cdot \text{OH})$, diazoniumsói, míg a IX. és X. testek kétmagú halogénoarzénessavaniont tartalmaznak. Az előbbi vegyületek számára az eddig ismert testek között analógiát keresvén, azt találtam, hogy a tetrachloroarzénessavval analog tetrajodoarzénessav, sói alakjában, gyakran szerepel az irodalomban; így pl. a következő szerkezetű jodidok:



A legutóbbi időben ismertetett tetrachloro-antimonosavas p-nitrobenzoldiazonium,² $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SbCl}_4$, pedig tökéletes analógiát mutat az I. vegyülettel. A hydroxo-halogénoarzénessav és sói azonban teljesen ismeretlenek eddig az irodalomban. Egyedül a hydroxo-pentachloro-antimonosavas caesiumban,³ $\text{Cs}(\text{SbCl}_5 \cdot \text{OH})$, találhatunk a III. vegyülettel csekély, bár félre nem ismerhető analógiát. A IX. és X. vegyületekben szereplő chloro- és hydroxochloro-arzénessavak, $\text{HCl}(\text{As}_2\text{Cl}_6)$, illetőleg $\text{HCl}(\text{As}_2\text{Cl}_5 \cdot \text{OH})$, azonban teljesen ismeretlenek, egyedül az antimonnak ismerjük egy hasonló szerkezetű és szabad állapotban is életképes chlorosavját: $\text{HCl}(\text{SbCl}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.⁴

Az I. és II. vegyületek igen érzékenyek vízzel szemben, úgy hogy teljesen tiszta állapotban való előállításuk nem sikerült, mert a III., illetőleg IV. termékkel vannak többé-kevésbé szennyezve. Említésre méltó tulajdonsága a IV. vegyületnek az, hogy már igen enyhe eszközökkel a III. testté alakítható át. Elegendő ugyanis a IV. test alkoholos oldatát éterrel elegyíteni, hogy 1 molekula arzéntrichlorid lehasításával a III. test keletkezzék.

A III. és IV. vegyületeket a fentebb közölt eljáráson kívül még a következő módon is előállítottam: Szilárd p-toluol-diazoniumchloridot (Knoevenagel szerint előállítva) tömény alkoholos oldatban arzéntrichloriddal hozunk reakcióba. A két egymásra ható test aránya szerint vagy a III., vagy a IV. vegyület kristályosodik ki. A III. testnek az alkoholos oldatból való kicsapását éter hozzáadásával elősegíthetjük, míg a IV. test előállításá-

* Werner, Neuere Anschauungen, IV. kiadás, 111. oldal.

¹ Centralblatt, 1923, I. 107.

² Werner, Neuere Anschauungen, IV. kiadás, 173. oldal.

³ Werner, Neuere Anschauungen, IV. kiadás, 168. oldal.

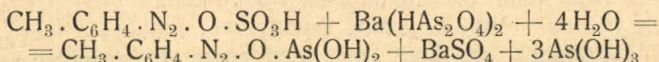
nál az éter hozzáadását kerülni kell, különben az előbb említett okból a III. vegyület kristályosodik ki.

A chloroarzénessavas diazoniumsók további tulajdonságai közül kiemelendő az, hogy alkaliák nitrogénfejlődés közben elbontják. Szerves bázisok, mint anilin, diaethylaminoethanol alkoholos oldatban élénk cseresznyepiros, tartós színeződést okoznak mérsékelt nitrogénfejlődés közben. Száraz pyridinnel leöntve a színtelen chlorosók téglavörös porrá alakulnak. Gattermann-féle rézpor vizes, de még inkább alkoholos oldatban heves nitrogénfejlődést idéz elő. Cuprochlorid hasonlóképen hat. Alkoholban iszapolt ezüstoxid szintén nitrogénfejlődés közben bontja el e testeket, miközben erős aldehid-szag lép fel.

A diazoniumchloroarzénitnek rézporral tanusított elbomlása meglehetősen zavaros és kevésbé áttekinthető folyamat. A bomlástermékek között di-p-tolylt, p-kresolaethylaethert, arzénsavat, p-tolyl-arzinsavat, p-toluolchlorarzint sikerült többé-kevésbé exakte kimutatnom. Eme testek közül a di-p-tolyl és a p-kresolaethylaether keletkezésüket a diazoniumtest és alkohol ismeretes egymáshatásának köszönhetik. Egyedül az aromás arzénszármazékok keletkezése új. A termelés p-tolylarzinsavban mindenesetre igen rossz (alig 20%-a az elméletinek); elvi szempontból azonban fontos az, hogy a diazoniumsó anionjában helyet foglaló arzén képes a kationban székelő aromás magba belépni, és pedig olyan kísérleti körülmények közt (savanyú kémhatású közeg), mint az a szulfo-, szulfín-, rhodan-, cyan- és halogéncsoportok bevitelénél szokásos. Ha indifferens organikus oldószerekben szuszpendálva hevítjük a diazoniumchloroarzéniteket, szintén aromás arzénszármazékok (valószínűleg chlorarzinek) keletkezése közben bomlanak.

Miután megállapítottam azt, hogy a diazoniumchloroarzénit anionjában szereplő arzenaton a kationban lévő aromás magba bekapcsolható a háromvegyértékű arzénnek ötvegyértékű arzénre való átváltozása közben, valószínűnek látszott az a föltevés, hogy a Bart-, illetőleg Schmidt-féle arzinsav szintézisének is a szintézis kiindulási pontját a még eddig ismeretlen diazoniumarzénitek képezik. E feltevés helyességének igazolására elsősorban a diazoniumarzenitek létezésének és életképességének kimutatása volt szükséges.

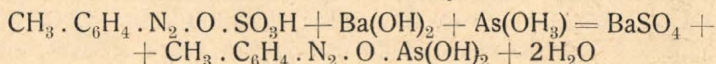
Diazoniumarzenithez véltem jutni oly módon, hogy kristályos állapotban tisztán előállítható savanyú p-toluoldiazoniumszulfátot és savanyú báriummetaarzenitet ($\text{Ba}(\text{HAS}_2\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$) hoztam vizes oldatban a következő egyenlet szerint cserebomlásba:



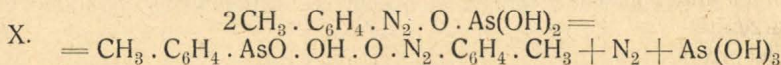
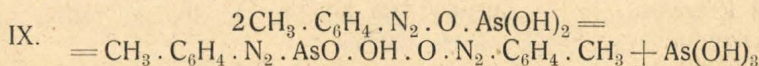
E reakció néhány perc alatt quantitativ bekövetkezett, aminek bizonyítéka az, hogy a bárium-szulfátról nyert szüredékben sem szulfátion, sem báriumion már nem volt. A bárium-szulfát leszűrése után nyert gyengén sárgás oldat alkalikus kémhatású lakmusra, mert a diazoniumarzenit, mint rendkívül gyenge savnak erős bázissal alkotott sója, hidrolitesen erősen bomlik, úgy hogy a diazoniumkathiont acidimetriásan meglehetősen pontossággal megtrálhatjuk. Hogy az oldat diazoniumkathiont valóban tartalmaz, bizonyítja még az, hogy egy próba néhány csepp nátronlúgtól azonnal cseresznyepiros színt vesz föl és nitrogénfejlődés következik be (Bart-féle reakció), ami egyúttal bizonyítéka annak is, hogy az oldat háromvegyértékű arzént is tartalmaz. A háromvegyértékű arzén mennyisége jodometriásan quantitativ megállapítható és ily módon kitünt, hogy a reakcióba bevitt 4 arzénessav-

molekula a reakció lefolyása után is teljes mennyiségben megtalálható. Tehát az oldat, mely eredeti összetételét több órai hidegben állás után is megtartja, diazonium- és arzénnessav-ionokat tartalmaz egymás mellett minden egyéb idegen ion kizárásával, ami bizonyítja azt, hogy a diazonium-arzenitek vizes oldatban, főlős arzénnessav jelenlétében, életképesek.

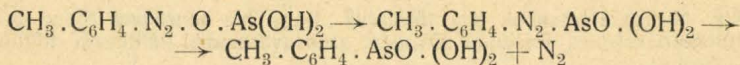
Ama kísérleteim azonban, melyek a diazoniumarzenitnek szilárd állapotban való előállítását célozták, sikertelenek maradtak. Hátra volt még az, hogy diazoniumarzenitet arzénnessavfőlősleg alkalmazása nélkül állítsak elő vizes oldatban. E czéломát úgy véltem elérni, hogy savanyú p-toluoldiazoniumszulfátból pontosan equivalens mennyiségű barytoldattal diazoniumhidroxid-oldatot állítottam elő és ehhez, a báriumszulfát leszűrése nélkül (a báriumszulfát szűrése közben ugyanis a diazoniumhidroxid már erősen bomlik), szintén számított mennyiségű tizednormál arzénnessavoldatot adtam. A reakció résztvevőit tehát a következő arányokban alkalmaztam:



A reagenseknek erős hűtés közben való összeöntése után halvány szalmasárga, báriumszulfáttól zavaros oldat keletkezik, észrevehető nitrogénfejlődés nélkül. A nyert oldat lakmusra alkalikus kémhatású (a hidrolitesen bomló diazoniumarzenittől), mely azonban rövid idő alatt (10—20 perc) eltűnik és hosszabb állás után savanyú kémhatásba csap át. A lúgos kémhatás eltűnésekor az oldat arzénnessavtartalmát jodometriásan megállapítva kitűnt, hogy az eredetileg bevitt arzénnessavnak csak fele található meg mint ilyen, a másik fele magasabb oxidációs fokú formában (mint arzénsav vagy arzinsav) van jelen. Az előző egyenlet jobb oldalán szereplő diazoniumarzenitnek tehát tovább kellett bomlania, és pedig olyképp, hogy az alkalikus kémhatás eltűnése pillanatában az eredeti arzénnessavtartalomnak csak fele található meg háromvegyértékű formában. E feltételnek a következő vegyfolyamatok mindegyike eleget tesz:



Hogy e két reakció közül melyik következett be, annak eldöntésére szükséges volt az esetleges nitrogénfejlődést quantitative követni, mert csakis a fejlődött nitrogén mennyisége lehet irányadó a kérdés megválaszolásánál. A IX. egyenlet fenforgása esetében ugyanis nitrogén nem fejlődik, míg a X. egyenlet esetén a diazoniumionban lévő nitrogén félmennyisége alakul át gázalakú nitrogénné. A kísérletet tehát megismételtem olyképp, hogy az egész folyamatot azotométerrel összekötött edényben végeztem. A kísérlet eredménye az volt, hogy a háromvegyértékű arzén mennyiségének csökkenése egyenértékű az oldat alkalitásának csökkenésével, a fejlődött nitrogénmennyiség ezzel szemben lényegesen visszamaradt. Ebből az következik, hogy úgy a IX., mint a X. egyenletekben kifejezett reakciók lefolynak és a IX. reakció megelőzi a X.-et. A Bart-féle reakció mechanizmusa tehát a következő fázisokból építhető fel:



Kísérletek.

A pentachloro-oxo-diarzénessav p-toluoldiazoniumsója.

21·4 g p-toluidint (1 mol.) 60 cm³ töménységű és 80 cm³ víz elegyében, a szokásos módon, 14 g nátriumnitrattal diazotáltam, majd a diazoniumoldatot hűtés közben sósavgázzal telítettem. A kivált konyhasó leszűrése után hűtés közben 72 g arzéntrichloridot (2 mol.) adtam hozzá és erősen ráztam. Néhány perc alatt sűrű kristálykása keletkezik nitrogénfejlődés minden nyoma nélkül. A fehér, fényes kristályokat erősen leszívam és agyagtányéron kénsav felett vákuumban szárítottam. Eme anyag 94—98° között olvad és 41·2% chlort és 28·8% arzént tartalmaz, minek alapján a hexachloro-hydroxo-diarzénessav p-toluoldiazoniumsójának tekinthető: CH₃·C₆H₄·N₂(As₂Cl₆·OH), vagy pedig addíciós vegyületként értelmezve: CH₃·C₆H₄·N₂Cl·AsCl₃·AsCl₂·OH. (Mol.-súly 498; számított chlor 42·65%, arzén 30·06%) E test levegőn erősen füstöl és könnyen veszít sósavat, különösen káliilúgos ekzikkátorban, miközben pentachloro-oxo-diarzénessav p-toluoldiazoniumsójává alakul át: CH₃·C₆H₄·N₂·(As₂Cl₅O). E test olvadáspontja 105—108°. Az analízis különböző készítményeknél meglehetősen ingadozó eredményeket ad:

Talált értékek	Cl 38·1%	As 30·8%
	38·2	30·6
	37·5	29·6
Számított értékek	38·35%	32·43%

A pentachloro-oxosó sötét ekzikkátorban néhány hétig eltartható. Levegőn nedvességet szív és elbomlik. Alkoholból átkristályosítható. 1 súlyrész, 2 súlyrész langyos alkoholban oldódik. Lehűléskor és lassú elpárolgáskor negatív hexaederek keletkeznek a felületen, ugyanolyan kristályok, mint amelyek a konyhasóra és jódkálira jellegzetesek. Az átkristályosított anyag 111—112°-on olvad heves bomlás közben.

Az átkristályosított termék elemzése is meglehetősen ingadozó értékeket mutat:

I. számú készítmény	Cl 38·3%	As 30·9%	N 6·5% (Dumas szerint)
II. " "	38·15	31·4	5·9 ¹
III. " "	38·4	32·0	5·85 ¹
IV. " "	38·1	30·2	5·8 ¹
Elméleti értékek	38·35%	32·43%	6·06%

Ha a pentachloro-oxosó átkristályosításánál a kristályosítást éter hozzáadásával akarjuk siettetni, vagy pedig a leszívott pentachloro-oxosót éterrel mossuk, akkor a később leirt trichloro-hydroxo-arzénessavnak p-toluoldiazoniumsóját nyerjük.

Ha a chloro-diarzénessavas só előállításánál sósavgázzal nagyon erősen telített diazoniumoldatot készítünk, akkor az arzéntrichlorid hozzáadása után egy 45·4—45·9% chlort tartalmazó, a levegőn erősen füstölő testet kapunk, amely a heptachlorodiarzénessav p-toluoldiazoniumsójának tekinthető:

¹ E N-meghatározások úgy történtek, hogy híg kénsavval főzve bontottam el a diazoniumtestet és a fejlődő nitrogént szénsavammal káliilúggal töltött azotométerbe hajtottam.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{As}_2\text{Cl}_7$ (a számított chlortartalom 47·96%) mérsékeltén szennyezett állapotban.

A pentachloro-oxo-diarzénessavas só szilárd *p*-toluoldiazoniumchloridból is előállítható. 10 g diazoniumchloridot (1 mol.) oldunk 30 cm³ abszolút alkoholban és 24 g arzéntrichloridot (2 mol.) adunk hozzá. Mérsékelt melegedés közben nitrogénfejlődés nélkül kristályosodás következik be. Erős lehűtés után leszívjuk és kevés hideg abszolút alkohollal utánamossuk. A termelés 21 g. Bomlásponjt 110°. Analízis:

Cl 37·75%	As 31·2%	N 5·88%
37·82	30·6	5·84

Az elméleti számértékeket már fentebb közöltem.

A trichloro-hydroxo-arzénessav p-toluoldiazoniumsója.

3 g pentachloro-oxo-arzénessavas sót 8 cm³ abszolút alkoholban oldotam és 20 cm³ száraz éterrel kicsaptam. Tejszerű zavarodás, mely kapárára finom fehér porrá alakul. Leszívás és éterrel való mosás után kén-savas vákuum-ekszikkátorban szárítottam. Termelés 1·4 g trichloro-hydroxo-só; 90° körül olvad heves bomlás közben. Analízis:

Cl 33·9%	As 22·9%	N 8·6%
33·7	23·3	9·1

Számított értékek... 33·5 23·6 8·83

E test ekzikkátorban tartva igen gyorsan átalakul a következő anhidrikus szerkezetű testté: $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{AsCl}_3)_2\text{O}$, melynek olvadáspontja 100—105° között van.

E trichloro-hydroxosó, illetőleg ennek anhydroformája előállítható szilárd toluoldiazoniumchloridból is, ha egy mol. diazoniumchloridra 1 mol. arzéntrichloridot veszünk. 10 g diazoniumchloridból és 12 g arzéntrichloridból 25 cm³ abszolút alkohol oldatában nyertem 13 g terméket, melynek olvadáspontja 96°.

A tribromo-hydroxo-arzénessav p-toluoldiazoniumsója.

5·3 g *p*-toluidint 20 cm³ 60%-os bromhidrogénben és 20 cm³ vízben forrón feloldotam és lehülés után nátriumnitrittel diazotáltam. Azután 15·8 g arzénbromidot leöntöttem 20 cm³ tömény bromhidrogénnel és enyhe melegítéssel az arzénbromidot megolvastottam. Most erős rázással emulgáltam és az emulziót az erősen lehűtött diazoniumbromidoldathoz öntöttem. Erős rázás után halvány citromsárga kása keletkezik, melyet dörzscsészében alaposan szétdolgoztam. Leszívás után megszáritottam, a nyersterméket 90 cm³ alkoholban oldotam és 400 cm³ száraz éterrel kicsaptam. A nyert termék súlya 16 g. Olvadáspontja 105°. Gyengén sárgás. Vízben szintelenül oldódik. Bromtartalma 54·00%.

A $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{OH}$ képletből számított érték: 53·18%	Br
A $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{AsBr}_3)_2\text{O}$ " " "	54·27% "

A halogeno-arzénessavas és a halogeno-diarzénessavas sók lúgokkal nitrogént fejlesztenek, mely reakció kellő körülmények betartásával quanti-

tativ nitrogénmeghatározásra alkalmas. 100° fölé hevítve exploziószerűen bomlanak. A bomlás eredményeképp barna olaj keletkezik, mely részben oldható nátronlúgban. Az oldhatatlan rész szag, fajsúly és mikroforrpont meghatározás alapján p-chlortoluolnak bizonyult. Az alkáliában oldható rész megsavanyításkor tejszerűen kiválik, majd fehér pelyhes csapadékká alakul, mely fölös sósavban oldódik. A csapadék erősen áizsszagú, mint az arzinoxidok. Egyéb tulajdonságai is teljesen az arzinoxidokra vallanak.

A Gattermann-féle rézporral való elbontás tanulmányozása céljából 5.88 g p-toluoldiazoniumchloridot (1 mol.) és 7 g arzéntrichloridot (1 mol.) 25 cm^3 alkoholban oldottam és a nyert diazoniumchloroarzenitet további elkülönítés nélkül 30 g rézszulfátból nyert és alkohollal gondosan víztelenített Gattermann-féle rézporral hoztam össze apró részletekben. Minden egyes adagolás után a réz mérsékelt nitrogénfejlődést váltott ki, mely összerezásra megszűnt. A réz kezdetben oldatba megy, miközben kanárisárga kristálykása keletkezik. További réz adagolására e rézdiazovegyület heves nitrogénfejlődés közben elbomlik és egy zöldessárga oldat keletkezik, melyet éjjelen át állni hagytam. Másnap tömény nátronlúggal meglúgosítva, néhány órán keresztül visszafolyó hűtővel ellátva forraltam, majd az alkoholt ledesztilláltam. Az alkoholos párlatból vízzel való higitás után kevés olaj vált le (kb. 0.5 cm^3), mely szaga, fajsúlya és forrpontja alapján p-kresolaethylaethernek ismertetett fel. A visszamaradt vizes oldatot a cuproxidról leszűrtem és vákuumban betöményítettem. Lehüléskor a töményített oldat tejszerűen megzavarosodik. Az olajos zavarodás hosszabb állás után vékony hosszú tűkké alakul át, melyek tulajdonságaik és olvadáspontjuk (118°) alapján p-ditolylnak tekintendők. A p-ditolylról leszűrt oldat sósavval való savanyításra nehéz olajat választ le, mely több napi állás után kristályosodik. Leszívam és szárítottam. Súlya 1.05 g . E test p-toylarzinsav, meglehetősen tiszta formában. Savszáma 255.2 (az elméleti savszám 259.7). A nyers savat calciumsóvá alakítottam úgy, hogy ammoniában oldottam és chlorcalciummal forralás közben kicsaptam. A jól ülepedő, finom, nehéz csapadékot leszívam, alaposan mostam és súlyállandóságig szárítottam. A calciumsó calciumtartalma 15.9% . A $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{Ca}$ képletből számított érték 15.77% .

A jód coulombmérő.¹

— Dolgozat a Kir. József-Műegyetem Elektrochemiai Intézetéből. —

Kis árammennyiségek pontos mérésére leggyakrabban az eziüst és a jód-coulombmérő használatosak. Az utóbbinak egy módosított alakja, amelyet E. W. Wasbuhnrn és S. J. Bates² tanulmányoztak, igen pontos értékeket szolgáltatott olyannyira, hogy a segélyével megállapított F értékek (96538 és 96543) középértéke a ma használatos értéknek (96540 C) felel meg. Készülékük azonban igen bonyolult, szerkezete nehézkes s így olyankor, midőn sok mérést kell gyors egymásutánban, kielégítő pontossággal végezni, nem megfelelő.

¹ Brummer Ernő vegyész-mérnöki szigorlati dolgozatának ismertetése. (1923. június.)

² Journ. Americ. Chem. Soc. (34) 1341—68, okt. [27/7] 1912. Urbana.

Ezért a régebbi konstrukciók közül (Herroun,¹ Danneel,² Kreider,³ Gallo⁴) Herroun-nak Ostwald-Luther⁵ kézikönyvében is ismertetett készüléke tétetett tanulmány tárgyává. A célnak megfelelő adagoló készülékkel való ellátás, az újbóli gyors üzembehelyezést, és az anód felületének növelése a coulombmérőnek nagyobb intenzitás mellett való használhatóságát is lehetővé tette. A dolgozat feladata volt annak megállapítása, hogy milyen kezelésmóddal és milyen föltételek betartásával lehet a jódcoulombmérőt kis árammennyiségek mérésére felhasználni és hogy mekkora pontosságot enged meg.

A készülék főrésze egy 20 mm széles, 13 cm magas, alul csappal elzárható üvegcső. Ez a tulajdonképeni coulombmérő. Felső részére egy kaucsukgyűrű van húzva; ennek két, egymással átmérő irányában szembefekvő furatában egy-egy drótszorító van megerősítve. Ezek tartják az elektródokat. Az anód egy 500 mm² felületű Pt—Ir henger, mely egy hozzáhegesztett rövid Pt drót segítségével üvegcsőbe van forrasztva. Az üvegcsőbe egy vasdrót nyulik le, amely a cső felső részén pecsétviasszal van rögzítve. A kontaktust a vas és a Pt között egy csepp higany létesíti. Az elektród hosszúsága akkora, hogy a kivezető vasdrót segítségével a drótszorítóba befogva, az elektródfelületet képező Pt—Ir henger majdnem a coulombmérő fenekéhez ér. A kathód, síkban spirálissá csavart Pt drót, mely az anódhoz hasonlóan van fölszerelve. Ez azonban már nem nyulik le mélyen, hanem közel az elektrolyt felszínéhez, az anód felett mintegy 6 cm-re helyezkedik el. Ezzel elkerüljük az elektrolyt keveredését a kathódon fejlődő H₂ hatására.

A megtöltésre szolgáló szerkezet, mely a coulombmérővel közös állványra van szerelve, két, közös szárba torkoló csapos tölcserből és egy kapilláris tölcserből áll. A tölcserék szárai hosszúak, hogy magasan a coulombmérő felett legyenek elhelyezhetők s így a készülék a kimosásnál hozzáférhető legyen. A száruk jól odasimulnak a coulombmérő belső falához s így lehetővé teszik az oldatok pontos rétegzését. A csapos tölcserpár tömény, illetve híg (körülbelül 2⁰/₀-os) sósav, a kapilláris tölcser káliumjodid adagolására szolgál.

A coulombmérőbe először is annyi káliumjodidoldatot bocsájtunk, amennyi az anódot éppen ellepi, majd néhány csepp cc. sósavat engedve hozzá, az anód mozgatásával elegyítjük az oldatokat. Azután annyi híg savat rétegzünk fölébe, amennyi a kathód belepésére is elég. A rétegzést gondosan kell végeznünk, különben a kathódfolyadékul szolgáló híg sósavba káliumjodid is kerül. Ez azért káros, mivel a káliumjodidoldatban a jód diffúzió-sebessége meglehetősen nagy s így az anódon kivált jód egy része a kathódhoz vándorolva ott redukálódhatik. Ezzel a coulombmérő használatra kész.

A kísérlet végeztével a folyadékot lebocsájtva és a coulombmérőt utánamosva, a kivált jódot 0·01 n. nátriumthiosulfátoldattal mérjük. Közel annyi cm³ mérőoldat (0·01 n.) fogy, mint ahány coulomb a készüléken áthaladt. A készülék kimosásához, úgyszintén az oldatok készítéséhez csak

¹ Phil. Mag. [5] 40, 91 (1896).

² Ztschr. für Elch. [IV] 154—55 (1897).

³ Am. J. Sci. [4] 20, 1. (1905).

⁴ Gazz. chim. Ital. 36, II. 116 (1906).

⁵ Ostwald-Luther: Phys.-chem. Messungen. 433 (1902).

kiforralt desztillált víz használható. Ugyancsak kiforralt desztillált vízzel tartjuk töltve az egyidőre használaton kívül helyezett készüléket.

A káliumjodidnak oxidáló anyagot tartalmaznia nem szabad (p. o. jodátot). A káliumjodidot legcélszerűbb átkristályosítással tisztítani, és pedig úgy, hogy az anyalúgtól már elválasztott kristályokat még alkohollal fedjük. Ez ugyanis hamar telítődik káliumjodiddal; 100 g 91%-os alkohol 18 C⁰-n mindössze 6.2 g káliumjodidot old, 96%-os még kevesebbet s így a művelet tetemesebb veszteségek nélkül végezhető. Ezen az úton igen szép fehér, apró kristályokból álló anyaghoz juthatunk, melynek vizes oldata teljesen színtelen.

A vizsgálatok szerint a coulombmérő $D_{\text{cm}^2}^A = 0.0010 - 0.0028$ amp. határok között 99.803% közepes pontossággal használható. Az eltérés 62%-a azonban kimutathatóan a vizsgálati módszer el nem kerülhető hibája (az áramkör zárása, illetőleg megszakítása alkalmával az idő leolvasásában, vagy az intenzitás beszabályozásában elkövetett hiba). A coulombmérő a valószínűségben tehát még pontosabban dolgozik, mint azt a vizsgálat adatai mutatják. A készülék ennél fogva igen jól használható 10—35 coulomb meghatározására.

A monosaccharidák mercaptaljainak acetonszármazékairól.¹

Írta: *Pacsu Jenő.*

A növényi anyagok nagy csoportját alkotják azok a részben ismert, részben ismeretlen szerkezetű vegyületek, amelyek valamilyen cukornak, leginkább glucosenak a legkülönbözőbb alkoholokkal, phenollokkal vagy carbon-savakkal összekapcsolt származékaiként foghatók fel. Ezeknek a természetes anyagoknak, tehát a glykosidáknak és cseranyagoknak, továbbá a részlegesen acylezett cukroknak és glykosidáknak szintetikus úton való előállítására tisztán elméleti szempontból is nagy jelentőséggel bír. Azonban részlegesen acylezett glykosidának szintetikus előállítása és a cukrok részleges acylezése olyan problémák, amelyek megoldásában még csak a kezdő lépések történtek meg. A főnehézség abban rejlik, hogy a cukrok, melyek ezen anyagoknak alapvegyületét képezik, a szintetikus eljárások során meglehetősen egyhangúan viselkednek, miután valamennyi hydroxyl-csoportjuk egyformán vesz részt a reakcióban. Ennélfogva előre kijelölni egy vagy több ilyen csoportot és reakcióba csak ezeket a megjelölteket vonni, nem áll módunkban. Pedig a lehetséges kombinációk száma meglehetősen nagy; pl. a d-glucosenál az elmélet szerint 31 származék, 5 mono-, 10 di-, 10 tri-, 5 tetra- és 1 penta-származék lehetséges, ha a substituensek ugyanazok, amely szám a stereoizomeria miatt még megkétszereződik (α - és β -formák). A végső céltól, vagyis a lehetséges kombinációknak tetszés szerinti előállításától ma még beláthatatlan távol vagyunk s csak akkor beszélhetünk a probléma megoldásáról, ha sikerül a cukrok egyes hydroxyl-csoportjait szigorúan karakterizálni. A közelebbi cél tehát olyan szintetikus eljárások megtalálása, amelynek során a

¹ Dolgozat a budapesti kir. m. Pázmány Péter-tudományegyetem II. sz. vegytani intézetének laboratóriumából. Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1924. február 26-án tartott ülésén.

lila, szilárd tömeggé dermedt. Kevés vízzel átdolgozva a színeződés eltűnt, s a rendkívül nehezen szűrhető fehér anyagot először vákuumszűrőn, majd pedig sajtó alatt az anyalúgtól megszabadítottam. Az így nyert termék szennyezve van egy, a reakció folyamán keletkező idegen anyaggal, mely olajos halmazállapotú, hideg vízben és alkoholban oldhatatlan s amelynek jelenléte a mercaptal kristályosodását megnehezíti. Ezt a szennyeződést úgy sikerült eltávolítanom, hogy a sajtó alól kivett terméket 300—400 cm³ hideg benzollal alaposan átdolgoztam. Benzol a mercaptalt nem, a szennyeződést pedig tökéletesen kioldja. Szűrés után a még kissé benzolos terméket három liter vízből, majd 500 cm³ alkoholból átkristályosítottam. Az így nyert, 62 g súlyú, hófehér hajlékony tükben kristályosodó glucose-benzylmercaptal teljesen szagtalan és 139°-on élesen megolvad, míg Lawrence szerint, kinek preparátuma az említett szennyeződés miatt nem lehetett egészen tiszta, az olvadáspont 133°.

0.2142 g anyag bombacsőben 5 órán át 300°-ra hevítve adott 0.2384 g BaSO₄-ot.

A C₂₀H₂₆O₅S₂ (410.35) képletből számított érték :

$$S = 15.63\%$$

kísérletileg talált érték :

$$S = 15.30\%$$

$$[\alpha]_D^{150} = \frac{-5.50^0 \times 12.2991}{1 \times 1.003 \times 0.6856} = -98.37^0 \text{ (pyridinben).}$$

A glucose-benzylmercaptalnak acetonnal való összekapcsolását háromféle módon kíséreltem meg s mindhárom eljárás azonos eredményre vezetett. Először sósavgázt, majd cc. kénsavat, végül vízmentes rézszulfátot használtam a víz lehasítására.

Az első eljárás szerint 10 g mercaptalra 150 cm³ 1.8 g száraz sósavgázt tartalmazó absolut acetont öntöttem s a keletkezett tiszta oldatot 24 órai szobahőmérsékleten való állás után PbCO₃-al semlegesítettem és szűrés után vákuumban bepároltam. Kissé barnássárga, átlátszó, sűrű szirup maradt vissza, mely semmi módon nem kristályosítható.

O. Svanberg és K. Sjöberg¹ szerint sósavgáznak használata az acetoncukrok készítésénél nem célszerű, mert hatására az aceton maga is kondenzálódik mesityloxyddá, illetve phoronná. Ezek az anyagok telítetlenek lévén, sósavgázt kötnek meg s desztilláláskor a lehasadó sósav elbontja az acetoncukornak nagy részét. Nevezett szerzők szerint kénsav teljesen indifferens acetonnal szemben, ennél fogva acetoncukrok előállítására kiválóan alkalmas. A kénsav semlegesítése, miután az e célra használatos CaCO₃-nak és BaCO₃-nak, vagy Ca(OH)₂-nak rendkívül kicsiny a semlegesítési sebessége, ezekkel az anyagokkal csak 2—3 napi rázás után fejeződik be, míg tömény nátronlúggal ez azonnal elérhető.

Ennél az eljárásnál 10 g mercaptalt 3 g 1.84 fajsúlyú kénsavat tartalmazó 100 cm³ absolut acetonban feloldottam és a tiszta oldatot 24 órai szobahőmérsékleten való állás után hűtés és erős rázás közben tömény nátronlúggal semlegesítettem. A Na₂SO₄-ról leszűrt oldatot vákuumban

¹ Ber., 56, 863 (1923).

bepároltam s az aceton eltávozása után a fürdő hőmérsékletét 70⁰-ra emelve, a vizet is elűztem. A visszamaradt sűrű szirup azonos volt az előbbi módon nyert termékkel.

A harmadik eljárás során vízmentes rézszulfátot alkalmaztam a víz lehasítására. Ennek előnye az előző kettő felett abban áll, hogy a kondenzáció befejezése után az oldat teljesen közömbös kémhatású, vízmentes és a keletkezett termék csaknem színtelen. A kísérletekhez felhasznált anyagot ezen módszer szerint készítettem.

10 g finoman porított mercaptalt 20 g frissen víztelenített rézszulfáttal 100 cm³ abszolút acetonban szuszpendáltam és 24 órán át szobahőmérsékleten rázógépen erősen összeráztam. 24 órai állás után a megszürt oldatot vákuumban bepárolva, halványsárga, teljesen átlátszó, sűrű szirupot nyertem, mely szintén makacsul ellentállott mindenféle kristályosítási műveletnek.

Bármelyik módszert használjuk is fel az acetonszármazék előállítására, a keletkező sűrű szirup nem egységes, hanem minden esetben több anyagnak keverékéből áll. Változatlanul maradt kiindulási anyagon kívül sikerült leválasztanom belőle a szépen kristályosodó *monoaceton-glucose-benzylmercaptalt*. (VI—IX). Midőn ugyanis a szirupot kevés chloroformban feloldottam s egy éjjelen át 0⁰-on állni hagytam, az oldatból kiváltott egy kocsonyás anyag, mely alkoholtól a glucose-benzylmercaptallal jellemző módon kristályosodott s vele azonosnak bizonyult. A termék súlya 0.6 g volt és tiszta glucose-benzylmercaptallal összekeverve, depressio nélkül, pontosan 139⁰-nál megolvadt.

Ezután a chloroformos szűrlethez kétszer annyi térfogatú 50—70⁰-ig forró petroleumaethert elegyítettem s a tiszta folyadékot 12 órán keresztül —5⁰-on tartottam. A kis csomókba összeálló hófehér tűk alakjában leváltott anyagot, mely még csekély mennyiségű glucose-benzylmercaptallal volt szennyezve, szűrés után jéghideg chloroformban feloldottam s a szennyezésről leszűrt oldatot petroleumaetherrel kezdődő zavarosodásig elegyítettem.

Néhány perc múlva apró, finom tűkből álló gömbökben kiváltott a termék, mely pontosan 94⁰-on olvad, hideg chloroformban, alkoholban, acetonban és aetherben rendkívül jól oldódik, petroleumaetherben oldhatatlan. Termelés 2.3 g.

0.2043 g anyag a C a r i u s-féle kénmeghatározás szerint adott 0.2100 g BaSO₄-ot.

A C₂₃H₃₀O₅S₂ (450.38) képlet alapján számított érték:

$$S = 14.24\%$$

Kísérletileg talált érték:

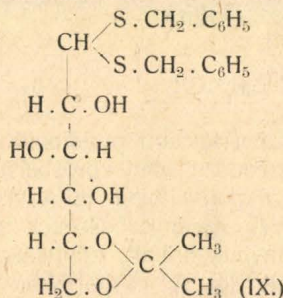
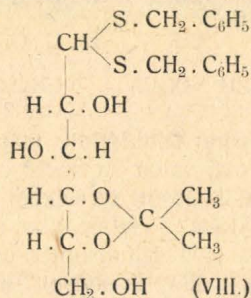
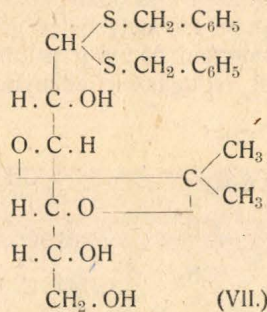
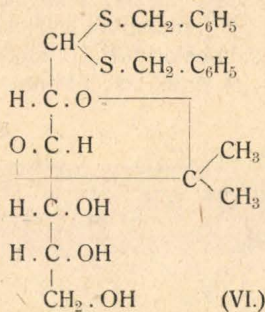
$$S = 14.09\%$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-0.89^{\circ} \times 19.971}{1 \times 1.589 \times 0.6803} = -16.44^{\circ} \text{ (acetylentetrachloridban).}$$

Hogy a négyféle lehetséges monoaceton-glucose-benzylmercaptal (VI—IX.) közül melyik az, amelyiknek fenti anyag megfelel, illetve melyek azok az alkoholos hydroxylek, amelyek szabadon maradtak, ez a kérdés csak akkor leszeldönthető, ha a trimethylszármazékból, melyet alább ismertetek, sikerülni fog a mercaptánokat lehasítani.

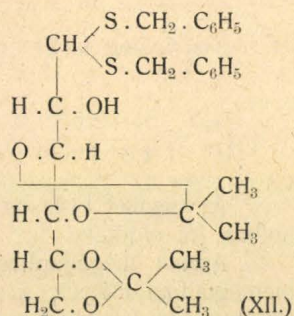
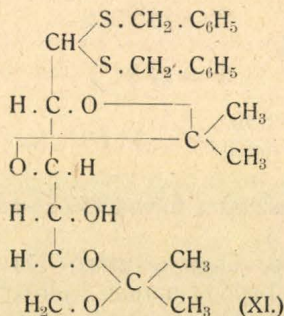
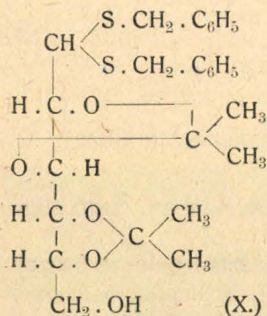
A monoaceton-származék leválasztása után nyert petroleumaether-

chloroformos oldatnak vákuumban történt lepárlásakor a most már megtisztított *diaceton-glucose-benzylmercaptal* (X—XII.) maradt vissza (7 g). Az anyag világossárga, csaknem szilárd, átlátszó, ragadós szirup, amely nem desztillálható, amennyiben még 0.035 mm vákuumban is, 250^o fűrdőhőmér-



sékletnél benzylmercaptan lehasadása közben elbomlott. A kérdés, hogy a háromféle lehetséges szerkezeti képlet közül (X—XII.) melyik a valóságnak megfelelő, szintén a későbbi vizsgálatok alapján lesz eldönthető.

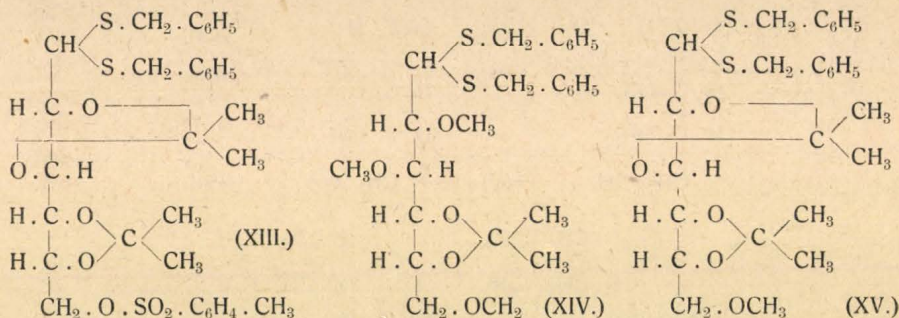
Miután az ily módon megtisztított diaceton-származék sem kristályo-



sítható, analizésétől és optikai vizsgálatától eltekintettem, mert valószínűnek tartom, hogy az anyag még mindig nem egységes, hanem — ha kis mértékben is — szennyezve van izomerjeivel.

A diaceton-származék egy szabad alkoholos hydroxylt tartalmaz, mely savgyökökkel, tertiaer bázis jelenlétében kell, hogy összekapcsolható legyen.

Benzoylchloriddal, majd β -naphthalinsulfochloriddal való eredménytelen kísérletek után — a keletkezett termékek olajos halmazállapotúak — végül p-toluolsulfochloriddal sikerült egy pompásan kristályosodó származékához, a *p-toluolsulfo-diaceton-glucose-benzylmercaptopal*-hoz (XIII.)¹ jutnom, mely a további vizsgálatok végzésére kiválóan alkalmasnak látszik. Előállítására a nyers szirupot használtam fel, melyből 10 g-ot 20 g zinksóból leválasztott vízmentes piridinben feloldottam és 5·6 g p-toluolsulfochloridot (1·5 mol) adtam hozzá. A tiszta oldatot ledugaszolt edényben 24 órán át 30°-on tartottam. Víz



hozzáadása után a leváltott piridinchlorhydrat feloldódott, majd további víz-mennyiség hozzáadása után vörösbarna olaj váltott le, mely csakhamar félig szilárd halmazállapotba ment át. A vízzel kimosott termékből hideg methylalkohol az összes szennyeződések kioldotta s fehér por maradt vissza, mely forró methylalkoholból, csontszénnel való szintelenítés után, szép kristályokban váltott le. A csoportokba összeálló kristályok hosszúak, két végükön legömbölyített lapokat képeznek, melyekben az átlók élesen szembe tűnnek. Termelés 4·8 g.

0·2096 g anyag a Carius-féle meghatározás szerint adott 0·2260 g BaSO₄-ot.

A C₃₃H₄₀O₇S₃ (644·53) képletből számított érték:

$$S = 14·93\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$S = 14·81\%$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-2·53 \times 19·839}{1 \times 1·589 \times 0·6088} = -51·89^0 \text{ (acetylentetrachloridban).}$$

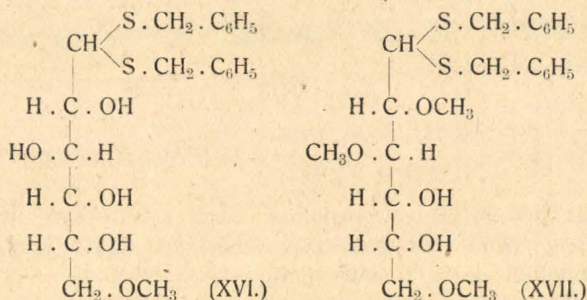
A vegyület 114°-on víztiszta folyadékká olvad. Acetonban, forró alkoholban jól oldódik.

Annak megállapítására, hogy a mono- és diaceton-glucose-benzylmercaptopalban melyek a szabadon maradt hydroxylok, a megfelelő methylszármazékok látszanak a legalkalmasabbnak, mert e vegyületekből, savakkal hidrolizálva, a megfelelő tri-, illetve monomethyl-glucosenak kell keletkeznie. A methylszármazékok előállítására a monoaceton-származékot tartalmazó szirupot használtam s a methylezést nem dimethylszulfát vagy Ag₂O és CH₃J

¹ A XIII—XVII. képletek csak a lehetséges izomerek egyikét tüntetik fel s nem tekinthetők véglegesnek.

segítségével, hanem a legújabb, K. Freudenberg és Ralph M. Hixon¹ által analóg esetben alkalmazott eljárás felhasználásával, a natriumsón keresztül CH_3J -al végeztem. A reakciós termékből, sósavval történt hydrolysis után, sikerült az együttesen keletkező mono- és trimethylszármazékok egymástól elválasztanom.

5 g szirupot 25 cm³ abszolút aetherben feloldottam és az oldatba feles mennyiségű vékony natriumlemezket adtam. A hidrogén fejlődése 3—4 óra múlva befejeződött s ekkor a fentmaradt natriumot hegyes üvegbottal eltávolítottam és a vörösbarna oldatot vákuumban bepároltam. A visszamaradt világossárga, könnyen porítható alaktalan anyag a kétféle acetonszármazék natriumsójának keveréke, mely a szabad levegőn 5—10 perc múlva sötétzsinű, ragadós tömeggé bomlik el. A gyorsan elporított anyagot 3 g CH_3J -ban feloldottam és zárt edényben 16 órán át 30⁰-on tartottam. Ezután az abszolút aetherrel felhígított oldatot a leválott NaJ -ról leszűrtem s az oldószert elpárologtattam. A visszamaradt vörösbarna olaj, mely *trimethyl-mono-aceton-* (XIV.) és *monomethyl-diaceton-glucose-benzyl-mercaptal* (XV.) keve-



rékéből áll, magas vákuumban is elbomlik s ezért minden további tisztítás nélkül a nyers terméket használtam fel az acetonok lehasítására. Híg sósav hatására az acetonok rendkívül könnyen lehasíthatók.

A nyerstermeket tízszeres mennyiségű 90⁰/₀-os alkoholban feloldottam és 3 cm³ n. HCl-al elegyítve 10 percig forraltam, majd hirtelen lehűtöttem és 12 órán át 0⁰ alatt tartottam. Ezen idő alatt az oldatból kis rozetták alakjában kiválott a *monomethyl-glucose-benzylmercaptal* (XVI.). A barnás-sárga terméket szűrés után aetherrel kimostam, majd sok forró aethylalkoholban feloldottam és csontszénnel színtelenítettem. A megszürt, teljesen színtelen oldatból gömbökké összeálló, finom fehér tűk alakjában, melyek az egész edényt néhány óra múlva pépszerűen kitöltötték, leválott a tiszta anyag, melynek súlya 1·5 g volt.

0·2102 g anyag adott a Carius-féle meghatározás szerint 0·2300 g BaSO_4 -ot.

A $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{S}_2$ (424·36) képletből számított érték:

$$\text{S} = 15\cdot11\%$$

Kisértetileg talált érték:

$$\text{S} = 15\cdot03\%$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{-2\cdot91^0 \times 14\cdot1709}{1 \times 0\cdot992 \times 0\cdot3813} = -109\cdot02^0 \quad (\text{pyridinben}).$$

¹ Ber., 56, 2125 (1923).

A vegyület előzetes zsugorodás után 190—191^o-on átlátszó folyadékká olvadt. Forró alkoholban elég nehezen oldódik, forró chloroformban, benzolban és aetherben csaknem oldhatatlan.

A monomethyl-származékról leszűrt savanyú alkoholos oldat a *tri-methyl-glucose-benzylmercaptalt* (XVII.) tartalmazza feloldva. Víz hozzáadása után először tejes zavarosodás keletkezett, mely huzamosabb idei állás után eltűnt s az edény csillogó lapokból álló kristályokkal telt meg. A leszűrt terméknek nem volt határozott olvadáspontja, mert még kevés monomethyl-származékkal volt szennyezve. Tisztítás céljából az anyagot kevés forró alkoholban feloldottam, mikor is először a monomethyl-származék váltott ki, mely forró alkoholban is nehezen oldható. A megsűrt oldatból huzamosabb idő múlva 3—4 mm élhosszal bíró, vastag hatszöges lapokban vált le a tiszta trimethyl-glucose-benzylmercaptal. Termelés 0·7 g.

0·2104 g anyag a Carius-féle meghatározás szerint adott: 0·2147 g BaSO₄-ot.

A C₂₃H₃₂O₅S₂ (452·4) képletből számított érték:

$$S = 14·17\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$S = 14·02\%$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-1·67^{\circ} \times 11·1739}{1 \times 0·993 \times 0·2977} = -63·12^{\circ} \text{ (pyridinben).}$$

Az anyag 96^o-nál tiszta folyadékká olvad. Alkoholban, chloroformban, acetonnal hidegen is jól oldódik, forró benzol és aether szintén oldják.

Vizsgálataimból kitűnik tehát, hogy a glucosenak — s nagy valószínűséggel a többi monosaccharidának is — mercaptaljai¹ egy, illetőleg két molekula acetonnal kondenzálódni képesek s az így nyert termékek szerkezetükben lényegesen különböznek az eddig ismert acetonglucosektól. Eltérő szerkezetükből kifolyólag a szabadon maradt hydroxyl-csoportok is mások, mint a mono- és diacetonglucoseban s így minden valószínűség szerint ezen új eljárás eredményeként az acylezett vagy methylezett termékekből, a mercaptanok lehasítása után, újabb részlegesen substituált cukorszarmazékok lesznek előállíthatók. A mercaptanok lehasítása folyamatban levő kísérleteim szerint mercurichloriddal semmi különösebb nehézséget nem okoz s a thioglykozidákon keresztül vezet a részlegesen acylezett monosaccharidákhoz.

¹ Folyamatban levő kísérleteim eddig arra az eredményre vezettek, hogy a glucose-aethylmercaptal is kondenzálódik acetonnal, ami különben előre várható volt.

Nitrátok gyors meghatározása elektrolites úton.¹

Irta: Náray-Szabó István.

A gyakorlatban meglehetősen sűrűn előforduló feladat nitrátok meghatározása, különösen ivóvízben, talajban, műtrágyában stb. Erre jelenleg több módszer használatos, amelyek közül a legismertebbek: 1. a nitro-

¹ Dolgozat a Kir. József-Műegyetem elektrochemiai laboratóriumából. — Szerző előadta a Kir. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1924. április 24-iki ülésén.

méteres meghatározás Lunge szerint, 2. Schultze és Tiemann eljárása és 3. ammóniává való redukció Ulsch vagy Devarda szerint.

Ezek az eljárások pontosság és egyszerűség tekintetében nem mondhatók egészen kifogástalanoknak. Lunge¹ gyakran használt nitrométerével való bánásmód gyakorlatot követel; a készülék meglehetősen kényes, tisztítása kényelmetlen. Lunge szerint 0.2⁰/_o pontosság érhető el; azonban abban az esetben, ha a csapok köszörülete nem egészen kifogástalan (ami hosszabb használat után elő szokott fordulni), az eredmények nem megbízhatók. — Schultze és Tiemann módszere körülményes; közönséges üveglombikban vákuumot kell előállítani, folyadékot leszívni és a képződő nitrogénoxidot kiforralni. A kiforrálás quantitative sohasem sikerül, ezért Treadwell² szerint külön kísérlettel kell megállapítani, hogy adott mennyiségű, tiszta KNO₃ mennyi NO-ot fejleszt és a számításhoz ezt a tapasztalati adatot kell alapul venni. Ezen az elvi hibán kívül gyakran megesik, hogy a vákuumban való késleltetett forrás a készüléket még óvatos bánásmód mellett is szétveti.

Aránylag legjobb eljárás az említettek közül a nitrátok redukciója savanyú vagy még inkább lúgos közegben, amelynél a képződött ammóniát ismert mennyiségű normál savba átdestillálva, a sav fölöslegének visszatitrálásával határozzuk meg. Ez az eljárás jó eredményeket ad, de meglehetősen sokáig tart, legalább is másfél óráig.³

* * *

Hogy a gyakorlat számára gyors és megfelelően pontos eljárást dolgozhassak ki, dr. Szarvasy Imre műegyetemi ny. r. tanár úr felhívására a nitrátok elektrolites redukcióját tanulmányoztam.

Ha nitrátoldatot elektrolizálunk, a katódon redukció megy végbe, amelynél különböző termékek képződhetnek: nitrit, hydroxylamin, ammónia, nitrogén-oxidok stb. Célunk az, hogy a nitrátot gyorsan és quantitativ redukáljuk ammóniává, amely közvetlenül (átdestillálás nélkül) meghatározható.

A redukció termékei különbözők, elsősorban aszerint, hogy az elektrolit lúgos vagy savanyú. Elemzésnél természetesen csak savanyú oldat jöhet számba, mely az ammóniát megköti.

Tafel⁴ és E. Müller⁵ munkáiból ismerjük a különféle redukció-termékek képződésének feltételeit. Savanyú oldatban nitrit nem keletkezik, csak ammónia és alárendeltebb mennyiségben hydroxylamin. Tömény salétromsavból kevesebb ammónia keletkezik és a kihasználás növelésére nagyobb áramsűrűség szükséges. Nagy befolyása van a katód anyagának és fizikai alkotásának. Ammónia legkönnyebben szivacsos rézkatódon keletkezik; híg HNO₃ így quantitativ redukálható ammóniává; ezt a folyamatot még jobban gyorsítja az, ha egyidejűleg réz is válik le a katódon. Tömény és erősen savanyú oldat a hydroxylamin keletkezésének kedvez; különösen elősegíti ezt amalgamált ólomkatód. Szivacsos rézen azonban a hydroxylamin is tovább redukálódik ammóniává, analitikai célra tehát katódnak ez a legalkalmasabb. Fölös kénsav jelenlétében híg, legfeljebb 0.5⁰/_o-os nitrát-

¹ Lunge: Chem.-techn. Untersuchg. (V. kiad.), I. kötet, 317. o.

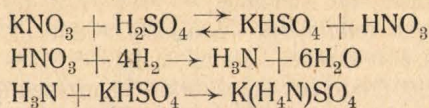
² Treadwell: Quant. Analyse (IX. kiad., 1921), 387. o.

³ Treadwell: loc. cit., 385. o.

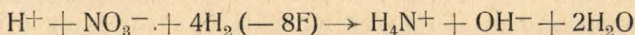
⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem., 31, 289. o. (1902.)

⁵ Zeitschr. f. anorg. Chem., 9, 955. o. (1904.)

oldat redukciója tökéletes, ha az alább leirt módszerrel dolgozunk. A végbenő folyamatok:



vagy ioneqyenletben



Ebből az látható, hogy egy nitrátsúly egyenérték a redukció után két egyenértéksúly savat fogyaszt, továbbá az, hogy 101·1 g KNO_3 redukálásához $8 \times 96,540$ coulomb, tehát 0·5 g KNO_3 redukálásához elméletileg körülbelül 1·1 ampèreóra szükséges.

Régóta törekedtek ezt a folyamatot analitikai célra felhasználni, aminek lehetőségére először L u c k o w¹ mutatott rá, kísérletileg V o r t m a n n² tanulmányozta legelőbb. Eljárása abban állott, hogy tiszta káliumnitrátoldatot fölös hig kénsav és rézszulfát jelenlétében elektrolizált katódul szolgáló platinacsészében. Az áramsűrűsége vonatkozó, valószínűleg hibás adat: „1—2 cm³ durranógáz percenként“, ami körülbelül 0·1—0·2 ampèret jelentene. A képződött ammóniát, melyet a kénsav megkötött, a szokásos módszerrel normál savba átdesztillálta és visszatitrálta ennek feleslegét. Eredményei átlag 0·2⁰/₀-kal tértek el a valóságtól, de előfordult 1·7⁰/₀-os hiba is,³ ha félgrammnál több káliumnitrátot akart redukálni. Hogy az ammónia átdesztillálását elkerülhesse, módosította eljárását. A nitrátoldathoz mért mennyiségű normál kénsavat adott és rézzel bevont platinaanódot használt, amelyről a réz az elektrolízis folyamán átvándorolt a katódra. Miután a réz már teljesen levált, az áramot kis idő múlva megszakította s az elektrolitban maradt szabad savat megtitrálta. Így jelentékeny időmegtakarítást ért el (ha az anód rezezésére szükséges időt nem számítjuk), de eredményei igen gyengék, a valódi értéktől 2·5⁰/₀-kal is eltérnek.

V o r t m a n n után U l s c h⁴ módosította az eljárást; katódnak 1·4 mm-es rézdrótból csavart spirálist használt, melyet előzőleg kiizzított. Az anód Pt drót volt, a cella pedig hosszabb kémcső. Káliumnitrátoldatot 10 cm³ normál kénsavval elegyítve elektrolizált 1·5 (amp/dm²) katódikus áramsűrűséggel; az erős hidrogénfejlődés beállta után 10 perccel megszakította az áramot és a kénsavat visszatitrálta. Kisebb nitrátmennyiségeknél az egyezés elég jó volt (max. eltérés 0·29⁰/₀), 0·3 g-nál azonban 0·65⁰/₀, 0·4 g-nál pedig már 2⁰/₀ hiba is előfordult. Egyéb anionok, különösen Cl jelenlétében az eljárás egyáltalában nem ad használható eredményeket, tehát gyakorlati jelentősége nincsen.

Később még E a s t o n,⁵ I n g h a m,⁶ S h i n n,⁷ B ö t t g e r⁸ és W e g e l i n⁹ foglalkoztak a kérdéssel. Újítást annyiban hoztak, hogy forgó anódot

¹ Zeitschr. f. anal. Chem., 19, 11. o. (1880).

² Ber., 1890, 2798. o.

³ Mindenütt (a következőkben is) *relatív* hibát értve.

⁴ Zeitschr. f. Elektrochem., 3, 546. old. (1897).

⁵ Journ. Am. Chem. Soc., 25, 1042. o. (1903).

⁶ U. o. 26, 1251. o. (1904).

⁷ U. o. 30, 1378. o. (1908).

⁸ Zeitschr. f. Elektrochem., 16, 698. o. (1910).

⁹ W. D. T r e a d w e l l: Elektroanalyt. Methoden, 159. o. Mért mennyiségű CuSO_4 -ot ad az oldathoz és számításba veszi a felszabaduló H_2SO_4 -at.

és nagyobb áramsűrűséget használtak; Böttger pedig katódnak rézhálót alkalmazott. A legjobb eredményt Wegelin érte el, aki 0.5 g nitrátnál átlag 0.3 mg-mal kisebb értéket kapott, ami 0.06%-os hibának felel meg, tehát teljesen kielégítő eredmény. Gyakorlati elemzésekre azonban — épügy, mint a többiek — ő sem tudta eljárását felhasználni.

* * *

Hogy az eljárást gyakorlati, főként technikai elemzésekre is alkalmazhassam, elsősorban egyszerűsíteni kellett. Evégből a platinacsészét elhagyva, 200 cm³-es karcsú üvegpoharat használtam edénynek. A katód rézből való, szivacsos rézzel bevont, Cl. Winkler-féle hengerháló. Szivacsos rézzel úgy vonhatjuk be a hálót, hogy szintelen gázlángban oxidáljuk, azután híg kénsavban katódnak kapcsolva redukáljuk; szükség esetén ez a kezelés megismételhető. Az így előkészített hálót tetszés szerinti ideig lehet használni. Az anód percenkint 400—600 fordulattal járó platina-spatula; forgatása egyrészt gondoskodik az elektrolit állandó keveréséről; másrészt pedig csökkenti a folyadékrészecskék kényelmetlen szétszóródását, melyet a heves gázfejlődés idéz elő és amely elektrolitvesztéseget okozna. Ennek teljes meggátlása végett jó a poharat közepén kifűrt és kettévágott óraüveggel lefedni.

Az áramsűrűség $D_k = 2-3$ amp/dm², ami a szokásos méretű háló használatánál 2.5—3.5 amp. intenzitásnak felel meg.

Mivel a tapasztalat azt mutatja, hogy a kvantitatív redukcióhoz a katódon réz egyidejű leválása szükséges, erről is gondoskodni kellett. Ismert titerű CuSO₄-oldat készítése és az elemzendő oldathoz való hozzámerése munkatöbblet és új hibaforrás. Ezt tehát úgy kerültem ki, hogy az elektrolithoz időnkint tiszta rézoxidot adtam kis adagokban. Ez a fölös savban oldódott és így állandóan rézszulfát volt az elektrolitban, amelyből állandóan szivacsos réz vált le a katódon. Így tehát ugyanazt érjük el, mintha ismert mennyiségű rézszulfátot adunk az elektrolithez; azonban a hozzáadott rézoxíd mennyiségét nem kell ismerni, mert az elektrolizis folyamán az általa lekötött kénsav ismét felszabadul a réz leválásával egyidejűleg. (Azt is lehetne mondani, hogy a rézoxíd bomlik fel az áram hatása folytán rézre és oxigénre.)

Az elemzést úgy végezzük, hogy a lemért és 0.5 g KNO₃-nak megfelelő mennyiségnél több nitrátot nem tartalmazó anyagot kevés vízben feloldjuk; minden tized gramm KNO₃-ra vagy ezzel egyenértékű más alkáli- vagy alkáliföldfémnitrátra 25 cm³ tizednormál kénsavat adunk az oldathoz és karcsú 200 cm³-es hengerpohárban 120—150 cm³-re hígítva, a leírt módon előkészített rézhálóval és forgó platinalapát-anóddal elektrolizáljuk. Az áramerősség 2.5—3.5 ampère; ha az oldat vezetőképessége nem volna elegendő, egy-két g ammóniumszulfátot adunk hozzá. A megindításnál és utána tíz percenkint egy-egy késhegynyi (pár századgramm) tiszta rézoxidot adunk az oldathoz, amelyet a forgó anód egyenletesen elkever, úgy hogy rövidesen feloldódik. A katódon gázfejlődés alig tapasztalható, mindaddig, míg a redukció be nem fejeződik, amihez 30—40 perc elegendő. Mikor a heves gázfejlődés megindult a katódon, az oldatból üvegbottal kivesszünk egy fél cseppet és difenilaminos tömény kénsavval nitrátra kémlelünk. Ha a reakció negatív, vagyis 3—4 perc múlva sem mutatkozik kék színeződés, az áramot megszakítjuk, az oldatot gondosan átmoszuk porcellán-

csészébe (ha szükséges, megsűrjük). Ezután a sav fölöslegét $1/10$ n. NaOH-dal visszatitráljuk.¹ Az ammónia által lekötött $1/10$ n. kénsav (elektrolithez adott sav minusz visszatitrálásnál fogyasztott lúg) minden cm^3 -e 0.005055 g KNO_3 -nak, illetőleg 0.00425 g NaNO_3 -nak felel meg.

Ezt az eljárást kipróbáltam tiszta káliumnitrát meghatározására. Merck-féle „puriss. pro analysi“ készítményt használtam fel, amelyet még átkristályosítottam és óvatosan kiszárítottam. Néhány elemzési eredményt itt sorolok fel:

Lemért KNO_3	0.1000 g	0.2000 g	0.4000 g
Fogyasztott $1/10$ n. sav...	19.80 cm^3	39.60 cm^3	19.30 cm^3
Talált KNO_3	0.1001 g	0.2002 g	0.4009 g

Mint hogy így az eljárást tiszta nitrát elemzésére használhatónak találtam, áttértem olyan elemzésekre, amelyeknél egyéb alkotórészek is előfordulnak. Ilyen volt elsősorban az ivóvíz.

A természetes vizek szárazanyaga főként hidrokarbonátokból áll, ezenkívül kevés szulfát, klór és kovasav is van bennük. Ezek közül a szulfátok nem befolyásolják a meghatározást, a SiO_2 sem okoz bajt ilyen kis mennyiségben. A hidrokarbonátokat $1/10$ n. H_2SO_4 pontosan közömbösítjük metilvörös indikátor jelenlétében. *Az ivóvízben foglalt csekély mennyiségű klór tapasztalataim szerint egyáltalán nem zavarja a nitrátmeghatározást, ha a leírt eljárást használjuk.*

Példák: Budai vízvezetéki vizet, mely difenilammal nitrátreakciót nem ad, $1/10$ n. H_2SO_4 -val közömbösítettem és ismert mennyiségű KNO_3 -ot adtam hozzá. Két meghatározás eredménye:

	I.	II.	
Vízvezetéki víz	100 cm^3	100 cm^3	
Hozzáadott KNO_3	0.0500 g	0.0500 g	
Fogyasztott $1/10$ n. H_2SO_4	9.95 cm^3	9.85 cm^3	
Talált KNO_3	0.0503 g	0.0498 g	közép 0.0500 g

A nitrát-műtrágyák klórtartalma rendszerint csekély lévén, megkísérletem az eljárást chilesalétrom elemzésére is felhasználni. Két minta elemzési eredményei:

I. minta:	Lemért chilesalétrom ...	0.4021 g	0.4021 g
	Fogyasztott $1/10$ n. H_2SO_4	90.36 cm^3	90.44 cm^3
	NaNO_3	95.52%	95.63%
II. minta: ²	Lemért chilesalétrom ...	0.4006 g	0.4009 g
	Fogyasztott $1/10$ n. H_2SO_4	91.05 cm^3	91.05 cm^3
	NaNO_3	96.59%	96.52%

Ellenőrzésképen nitrométerrel is meghatároztam a II. minta NaNO_3 -tartalmát; két meghatározás középértéke

96.59% NaNO_3 .

Nagyobb mennyiségű klór jelenlétében a meghatározás nem lehetséges, ilyenkor a klórt Ag_2SO_4 -oldattal le kell választani. Ha a jelenlevő klór

¹ Indikátornak legjobb metilvörös (p-amidoazobenzol-o'-karbonsav) alkoholos oldatát használni.

² Hungária kénsav- és műtrágyagyár r.-t.-tól.

mennyisége csak annyi, hogy a só 1⁰/₀-os oldata ezüstnitráttal nem ad csapadékot, csak fehér opalizálás mutatkozik, az elemzés zavartalanul végezhető.

Az elmondottak alapján az ismertetett elektrolites nitrátmeghatározási módszer gyakorlati célokra is használható; gyors és pontos eljárás.

E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki dr. Szarvasy Imre műegyetemi ny. r. tanár úrnak, akinek felszólítására fogtam munkámhoz és aki értékes útmutatásaival volt szíves támogatni.

A sulfid-, polysulfid- és thiosulfát-kén meghatározása alkali- és földalkalipolysulfid-oldatokban.¹

Irlta: *Dr. Schulek Elemér.*

A különbözőképen készült alkali- és földalkalikénmájak pontos összetétele alig ismeretes. Ennek oka főképpen az, hogy a sulfid-, polysulfid- és thiosulfát-kén meghatározására szolgáló eljárások nehézkesek és csak közéletű mérésekre alkalmasak. A kézikönyvek leginkább H. Feld ez irányú munkáit említik. Legújabban K. K. Järvinen² foglalkozott e kérdéssel. Nagyobb-szabású dolgozatának ismertetésétől eltekintve, eredeti értekezésére, a tárgy idevágó, részletes irodalmát illetőleg pedig a megfelelő kézikönyvekre hivatkozom.³

Ismeretes, hogy az alkalicyanidok az alkali- vagy földalkalipolysulfidokkal oly módon reagálnak, hogy kén fölvételével alkalithiocyanátokká alakulnak. E kémiai reakció mechanizmusát azonban tudtommal még quantitative nem követték, csupán, mint kvalitatív reakciót, a cyanid-ion kimutatására értékesítették. Az ilyen irányú vizsgálatokat megnehezítette az a körülmény, hogy a cyanid-ion a thiosulfát-ionnal is reagál, másrészt a thiocyanat-ion mérése cyanid-, sulfid-, thiosulfát ionok jelenlétében kivihetetlen volt.

Korábbi dolgozatomban⁴ a thiocyanat-ion meghatározására olyan jodometriás eljárást közöltem, mely az említett ionnak mérését sulfid- és thiosulfát-ionok mellett is lehetővé teszi. Régebbi kísérletek⁵ viszont azt mutatták, hogy a sulfid-, cyanid-, thiocyanat-, sulfit-, thiosulfát-ionos oldatokból megfelelő mennyiségű bórsav hozzáadása után a hidrogénsulfid és a hidrogéncyanid 8—10 perc alatt tökéletesen kiforralható, anélkül, hogy a bórsav a sulfidokat, thiosulfátokat és thiocyanatokat megbontaná.

Mindezeknek a kísérleti tényeknek felhasználásával az alkali- és földalkalipolysulfidok sulfid-, polysulfid- és thiosulfátkénjét külön-külön meghatározhatjuk. Természetesen a kísérleti berendezés megválasztásánál ügyelnünk kell, hogy lehetőleg gyorsan, a levegő kizárásával és — ha a sulfidként is közvetlenül akarjuk meghatározni — olyan készülékkel dolgozzunk, melyben a hidrogénsulfid veszteség nélkül felfogható. — A kémiószereket: az alkalicyanidot és bórsavat főlőslegben kell használnunk. A tapaszt-

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 1924. április 29-én tartott 197. ülésén.

² K. K. Järvinen: Zur Bestimmung u. Trennung d. lösl. Schwefelsalze etc. Zeitschr. f. anal. Chem. 63, 369 (1924).

³ A. Classen: Ausgewählte Methoden etc., Theorie u. Praxis der Massanalyse. H. Beckurts: Massanalyse. Lunge-Bert: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

⁴ Zeitschr. f. anal. Chemie, 62, 337 (1923) és Magyar Chem. Folyóirat, 48 (1923).

⁵ Gyógyszerészek Lapja, XVII. 4. f. (1922).

talás szerint az alkalicyanidnak aránylag kis (mintegy 40⁰/₀-os) feleslege elegendő; a hidrogénsulfid és hidrogéncyanid forralással való tökéletes elűzésére azonban annyi bórsavat kell alkalmaznunk, hogy a bórsav legalább olyan nagy fölöslegben maradjon, mint amennyi bórsav az alkali- és földalkalitetraborat képződésére szükséges volt a hidrogéncyanid és hidrogénsulfid kiforralásakor. Túlsok bórsavat azonban nem szabad használnunk, nehogy a thiosulfátok és thiocyanatok is bomlást szenvedjenek. Általában a kísérletek azt mutatták, hogy — ha a sulfidkén meghatározásától egyelőre eltekintünk — a fenti követelményeknek leginkább megfelel a következő eljárás:

Száz cm³-es jénai lombikba 50—60 cm³ vizet öntünk és 1 g bórsavat hintünk. A kis lombik tartalmát szabad tűzön élénken forraljuk 1—2 percig a levegő tökéletes elűzése végett. (A lökdösés elkerülésére a folyadékba célszerűen kevés durva horzsakőport hintünk.) A forró folyadékba késedelem nélkül — a polysulfid-kén mennyiségétől függően¹ — 0·5—2·0 cm³ 10⁰/₀-os kaliumcyanid-oldatot csurgatunk. Az így előkészített forró reakcióelegybe öntjük az 1—5 cm³-nyi vizsgálandó oldatot, mely a szilárd kénmáj pontosan ismert, de az adott viszonyok között legfőljebb 0·20 g-nyi mennyiségét tartalmazza.² A folyadékot ismét élénken forraljuk 10 percig. A tapasztalás szerint ez az idő elegendő a hidrogéncyanid fölöslegének és a hidrogénsulfidnak tökéletes elűzésére. A forralás befejeztével a folyadékot gondosan lehűtjük, majd pontosan két részre osztva, egyik felében a thiocyanat-iont, másik felében pedig a thiosulfát-iont határozzuk meg a következőképen: A thiocyanat-ion mérésére a folyadékot 120 cm³-es jól záró üvegdugós palackba öblítjük, 1—2 cm³ legtöményebb sósavval megsavanyítjuk, majd cseppentő üvegből annyi brómos vizet, illetve színbrómot cseppentünk hozzá, hogy a folyadék sárga színűre festődjék. A bróm fölöslegét 5⁰/₀-os phenol-oldattal megkötjük. Tíz perc múltán mintegy félgramm kaliumjodidot szórunk a folyadékba, majd a negyedóra elteltével kiváltott jodot ¹/₁₀₀ vagy ¹/₁₀ n. natriumthiosulfát-oldattal mérjük. (1 cm³ ¹/₁₀ n. Na₂S₂O₃-oldat = 0·001603 g polysulfid-kén.) A thiosulfát-kén meghatározására a folyadékot 10 cm³ n. sósavval megsavanyítjuk és ismert fölöslegben ¹/₁₀₀ vagy ¹/₁₀ n. kaliumjodidos jódoldattal elegyítjük. A jódoldat fölöslegét ¹/₁₀₀ vagy ¹/₁₀ n. natriumthiosulfát-oldattal mérjük vissza. (1 cm³ ¹/₁₀ n. J₂-oldat = 0·006412 g thiosulfát-kén.) (Folytatjuk.)

¹ A polysulfid-kén mennyiségét az alkali- vagy földalkalipolysulfid-oldat sárga színének erősségéből kis gyakorlattal könnyen megbecsülhetjük.

² A polysulfid-oldat a reakciós elegyet sárga színűre festi; a sárga szín azonnal vagy 1—2 percnyi forralás után eltűnik. Ha a kaliumcyanid-oldat kevés, úgy kénkiválás is észlelhető. Ilyenkor célszerűen új kísérletben kissé több kaliumcyanid-oldatot alkalmazunk.

SAJTÓHIBÁK.

XXIX. évfolyam. (1923.)

36. oldal alulról 6. sorban: 50,000 cm³-re helyett 5,000 cm³-re

42. „ „ 4. „ 0·0000233 „ 0·00002330

43. „ 2. táblázat 5-ik rovatában az első sorban:

0·00000776 helyett 0 00000778

56. „ alulról 12. sorban: nagyon savanyú helyett *nagyon gyengén savanyú*

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXX. KÖTET.

1924. JULIUS—DECEMBER

7—12. FÜZET.

Egyszerű cukrok forgatóképessége és szerkezete sósavas oldatban.

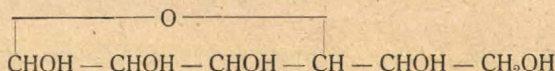
Irta: Zechmeister László.

1. Bevezetés.

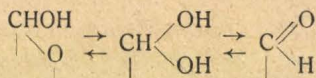
A monosaccharidok szerkezetének tanulmányozásánál a legnehezebb problémákat *optikai* jelenségek segítették megoldani. A cukrok viselkedése polarizált fényrel szemben olyankor is alkalmasnak mutatkozott a kutatás irányítására, amidőn a szorosán vett kémiai módszerek teljesítőképesége már kimerült.

Az aldose- és ketose-molekula szerkezetét még Pasteur idejében is homály fedte s csak az ő úttörő optikai vizsgálatai tették lehetővé E. Fischer munkáit, melyek az elméletileg lehetséges monosaccharidok számának megállapítására és az aktív antipod-párok konfigurációjának felderítésére vezettek.

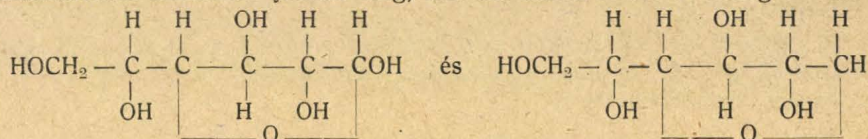
A *szőlőcukrot*, első kísérletei alapján, a pentaoxy-aldehidek közé sorozta Fischer, aki azonban később a Tollens-féle, ú. n. lacton- vagy fél-acetal- (helyesebben *oxyd-*) *képletet* fogadta el, a glucose sajátos viselkedésének legjobb kifejezéséül:



A régebbi aldehid-formulázásnak ellentmond pl. az a körülmény, hogy némely carbonyl-reakció feltűnő lassú e cukornál, amely nem tartozhatik a szabad aldehidek közé, a szó közönséges értelmében. Lepezett aldehid-csoportja, egyes kémszerek hatására, mérsékelt sebességgel szabadul fel, úgy hogy az oxygen-híd megnyílása és hidratizálódás folytán, az egyensúly eltolódik a kondenzáló szereknek hozzáférhető aldehid-cukor javára:



Ha fordított irányban, az aldehid-módosulat alakul át oxyd-cukorrá, úgy új kaszimmetrius szénatóm jelenik meg, ami két diasteréomer lehetőségre vezet:



¹ Szerző előadta a kémiai szakosztály 1924. május 27-én tartott ülésén.

E tényállás felderítése fényt vetett a *mutarotáció* régen ismert és sokat vizsgált jelenségére is. Most már érthető, hogy miért nagyobb a szőlőcukor forgatóképessége frissen ($+115^{\circ}$), mint néhány órai állás után (52.5°), továbbá, hogy miért létezik kétféle szőlőcukor-fajta: α - és β -glucose. A vizes oldat lehütésekor α -glucose kristályosodik ki ($[\alpha]_D = 115^{\circ}$), mely, ha ismét oldjuk, azonnal megkezdí átalakulását β -cukorra, miközben aktivitása folytonosan csökken, mindaddig, míg a két egymással egyensúlyba kerülő cukorfajta stabil keverékének megfelelő értéket el nem érte (52.5°). Eszerint *semmiféle* szőlőcukor-oldat sem forgathat erősebben, mint a tiszta α -glucose.

Tizenkét évvel ezelőtt, amidőn a monosaccharidok szerkezetéről és a mutarotáció lényegéről alkotott nézetek bizonyos mértékig nyugvópontra jutottak, Willstätter professzor úrral sajátos megfigyelést tettünk. A cellulose hydrolyzisénel, füstölő sósavas oldatban, polarimeterrel akartuk megmérni a dextrose-termelés nagyságát, ámde az első kísérletnél „150%-os” eredményt kaptunk. Csakhamar kiderült, hogy a *szőlőcukor sokkal erősebben forgat tömény sósavban, mint vízben; 44.5% chlorhydrogen-tartalomnál* $[\alpha]_D = +165^{\circ}$, tehát a normális aktivitás háromszorosa és az α -glucose forgatóképességének *másfélszerese*.¹

Analytikai vizsgálatok szerint az erős forgatóképességet nem okozhatja roncsolás, másfelől α - vagy β -glucose jelenléte sem.

Tekintettel az egyszerű cukrokra vonatkozó ismereteink jelenlegi gyors fejlődésére, kívánatosnak mutatkozott, a füstölő sósavban lejátszódó átalakulást alaposabb vizsgálat alá venni, felkeresni az aktivitás esetleges maximális értékét és eldönteni azt a kérdést, hogy a sav exaltáló hatása kiterjed-e a monosaccharidok egész területére, vagy csak speciális szőlőcukor-reakcióval van-e dolgunk?

E feladatok megoldását iparkodik elősegíteni a jelen dolgozat, mely a kopenhágai állatorvosi és mezőgazdasági főiskola kémiai intézetében készült.²

Az a körülmény, hogy füstölő sósav *bomlasztó* hatással is lehet egyszerű szénhidrátokra, nem gátolta a kísérletek elvégzését, hanem e hibaforrás nagyságrendjének helyes megállapítására ösztönzött. Másszóval, különös súlyt kellett fektetni annak az ellenőrzésére, hogy az erősen forgató oldatok tényleg *sértetlen* cukrot tartalmaznak-e?

2. A forgatóképesség értéke sósavban.

Már az első tájékoztató kísérletek megmutatták, hogy HCl jelenlétében az *összes vizsgált monosaccharidok* (glucose, mannose, galaktose, arabinose, xylose, rhamnose és fructose) *optikai aktivitása abnormálisan nagy*. A jelenség nem szembeötlő híg sósavakban, míg füstölő savban a HCl-koncen-tráció csekély növelésére is ugrásszerűen emelkedik a forgatóképesség (1. ábra).

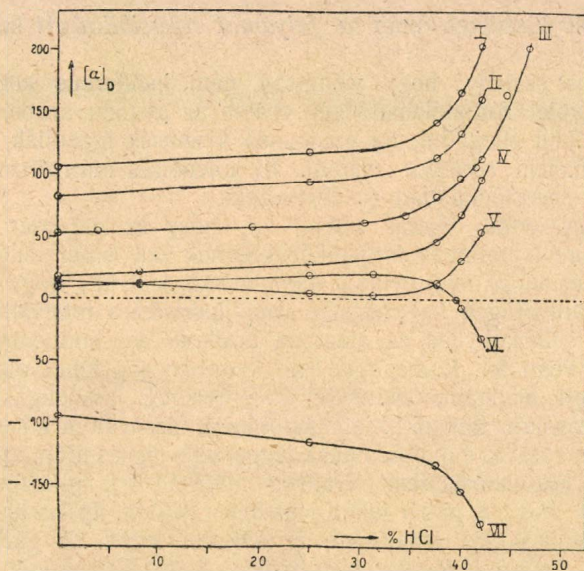
Mint látható, a legtöbb monosaccharid aktivitása a sav erősségével *folyamatosan* növekszik és 40—42%-os savban eléri, majd meghaladja az α -isomer forgatóképességét:

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 2401 (1913).

² V. ö. Zeitschr. f. physik. Chem. 103, 316—36 (1923).

$[\alpha]_D$	Vízben	42 ^o /o-os sósavban
Glucose	+ 115 → 52 ^o	+ 113 ^o
Galaktose	+ 144 → 82 ^o	+ 160 ^o
Arabinose	+ 175 → 105 ^o	+ 203 ^o
Xylose	+ 92 → 19 ^o	+ 97 ^o
Fructose	- 134 → 92 ^o	- 180 ^o

Rhamnose és mannose, amelyek vizes oldatban különösen viselkednek (eleinte balra forgatnak), sósavas oldatban is eltérnek a többi aldósoktól. *Rhamnose* gyenge savban jobbraforgató, azonban aktivitása növekvő HCl-koncentrációval csökken; 39.5^o/o-os savban ez a cukor inaktív, míg erősebbekben balra forgat. A mannose aktivitása a HCl-koncentráció növelésekor eleinte kissé apad, de aztán mutatja a szokásos exaltációt.



A forgatóképesség, mint a HCl-koncentráció függvénye. (Cukorkonc. : 1—3^o/o.)
 I. l-arabinose; II. d-galaktose; III. d-glucose; IV. l-xylose; V. d-mannose; VI. rhamnose és VII. d-fructose.

Mind e sajátságok azonban nem érintik a jelenség lényegét, mely abban áll, hogy *valamennyi cukor forgatóképességének abszolút értéke sokkal nagyobb füstölgő sósavban, mint hígban, vagy mint vizes oldatban.* Ebből következik, hogy a tömény sav hatására az α - és β -isomernél aszimmetrikusabb csoportosulás jön létre.

Ha ez az átalakulás bizonyos HCl-koncentrációnál quantitativ végbe-
 menne, úgy a forgatóképességet a sav erősségének további fokozása érintetlenül hagyná. Érdekes volt azért megvizsgálni, hogy rendkívül erős sósavban közeledik-e $[\alpha]_D$ valamely határértékhez?

Az idevágó kísérletek szőlőcukorral történtek, 46.7^o/o-os sósavban, —12^o-nál. Nagyobb polarimeterbe, a polarisator és analystsator közé, 4 dm-es csövek felvételére alkalmas, villanyos keverővel felszerelt hűtő-thermostátot építettünk be. Mivel a fürdőt, tekintettel a chlorhydrogen tensiójára, alacsony

hőmérsékleten kellett tartani, igen megnehezítette a leolvasásokat a plan-parallel üveglapokra lecsapódó harmat, bár a készülék jéghideg szobában állt. Hosszabb próbálkozás után, végre phosphorpentoxid-betétek segítségével sikerült a szabályszerű átvilágítás. A talált forgatóképesség:

$$[\alpha]_D^{-12} = +202^0$$

csaknem négyszerese a vizes oldatban észlelhető aktivitásnak. A görbe mutatja (1. ábra), hogy maximum megközelítéséről még szó sincs, tehát, hogy a csaknem 47%-os sav sem teszi teljessé az átalakulást.

3. Erősen forgató cukrok visszaalakítása.

A vázolt kísérletek után a *folyamat reversibilitását* kellett vizsgálat alá venni.

Általános szabály, hogy valamely, nem indifferens közegben oldott, érzékeny vegyület forgatóképességét csakis az esetben szabad a kiindulási anyag állandójául elfogadni, ha meggyőző kísérletek igazolják, hogy az nem bomlott el, hanem *sértetlen* maradt. Ily ellenőrzés hiányában az irodalom számos adata használhatatlan és félrevezető.

A legegyszerűbb eljárás abban áll, hogy az oldószer hatását megszüntetjük, mire a normális forgatóképességnek kell ismét fellépnie.

Már a cellulose hydrolytikus lebontásánál kiderült, hogy a szőlőcukor aktivitása chlorhydrogen bevezetésére vagy leszívására megváltozik, és pedig körülbelül a pillanatnyilag az oldatban uralkodó sav-koncentrációnak megfelelő értéket veszi fel. E megfigyelésre azonban alig lehet kvantitatív vizsgálati módszert alapítani, tekintettel a műveletek lassúságára és a terhes térfogat-változásokra. Sokkal használhatóbbnak bizonyult a következő eljárás:

40%-os sósavas cukoroldatokat, jéggel való hígítás után, szilárd natriumbicarbonattal közömbösítettem (óraüveg nyílásán át), miközben a folyadék annyira lehűlt, hogy a pohár falára jégkéreg rakódott. Ily körülmények között részleges racemisálódás lehetősége is teljesen kizárt. A gázfejlődés megszüntével, az ismert térfogatra hozott oldat forgatóképességét összehasonlítottam az eredeti cukor aktivitásával, ugyanoly erős konyhasó-oldatban, mint amilyen a közömbösítésnél keletkezett.

A sósavval kezelt cukrok forgatóképessége a következő volt a kísérlet végén, az eredeti aktivitás %-ában kifejezve:

Glucose, galactose, mannose, rhamnose és xylose: 100%, arabinose 99.3%, fructose 98.5%. (A lehetséges hiba $\pm 1-1.5\%$, a mannosenál 5%.)

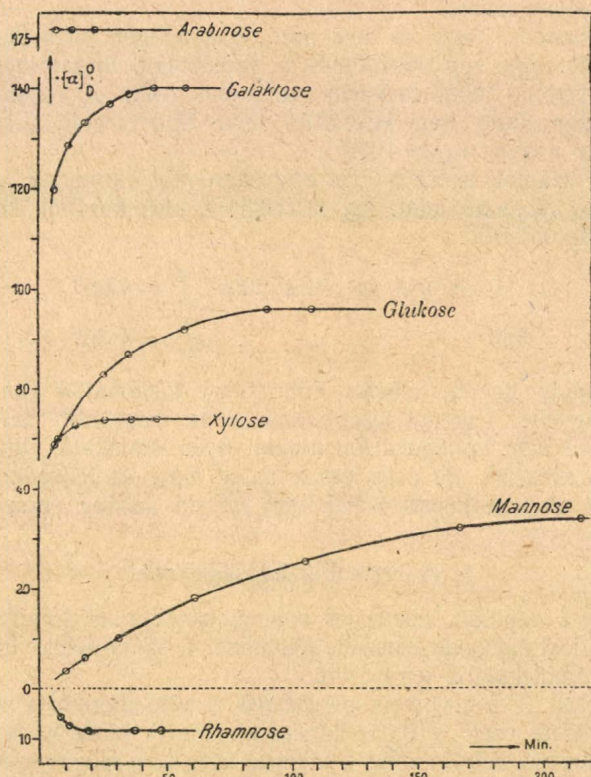
A sósav okozta átalakulás *reversibilitása* ezzel *bebizonyult* 6 aldose-ra és a fructose-ra nézve. A meglepően erős aktivitású oldatok tehát *sértetlen monosaccharidot* tartalmaznak.

A nyert eredményt a mannose-, xylose- és rhamnosenál szükséges volt más úton is ellenőrizni, mert e cukrok nagyon eltérően forgatnak chlornatriumban és tiszta vízben.

E célból tömény-sósavas oldataikat jéggel erősen *felhígítottam* és megmértem, hogy forgatóképességük pontosan ugyanakkora-e, mint az eredeti cukoré, közvetlenül oldva megfelelően híg savban. A talált érték mindhárom aldosenál 100% ($\pm 2-3\%$) volt, ami az első kísérletsorozat eredményét megerősítette.

4. Az átalakulás menete.

A kísérletek továbbvitelére váratlan megfigyelés adott irányítást. Kiderült ugyanis, hogy az aldose-ok átalakulása erősen forgató cukorrá gyors lefolyású, de nem megy végbe végtelen nagy sebességgel. Ellenkezőleg: alkalmas kísérleti körülmények között, polarimeterrel követni lehet a forgatószög növekedését, annak legmagasabb értékéig, mely — mint említettük — a HCl-koncentráció függvénye.



Aldosok forgatóképességének időbeli növekvése 0°-nál, 40%^o-os sósavban.
(Cukorkonc.: 1—2%^o).

Ez a tényállás eddig ismeretlen volt és celluloseval végzett kísérleteink után is ismeretlen maradt, mert szobahőmérsékleten a szőlőcukor átalakulása rövidebb idő alatt fejeződik be, mint amennyi — a szokásos munkasebességnél — az oldat elkészítéséhez és a mérés keresztülviteléhez szükséges.

Azonban már +10°-nál megfigyelhetjük a szőlőcukor és még inkább a mannose aktivitásának erősödését. Az egymásutáni leolvasások között eleinte nagy szögműködés mutatkozik, amelyek később mindinkább csökkennek, míg végül α_D állandó marad. A glucose átalakulása kb. 25 perc alatt fejeződik be, míg a mannose-é csak 1—2 órán belül. A galaktose,

rhamnose és xylose sokkal gyorsabb átváltozását 10^0 -nál még nem sikerül követni.

A *fagyponthoz* körül már oly kicsinyek a reakciósebességek, hogy a forgatószög fokozatos emelkedése mind az öt aldose-nál észlelhető, míg az arabinose 0^0 -on sem alkalmas ilyen vizsgálatra. — 12^0 -nál a szőlőcukor aktivitás-változása több órán át tart.

A reakció menetét, pontosan 0^0 -nál, a 2. ábra mutatja be.

Látható, hogy pentosok sokkal gyorsabban érik el a constans forgatóképességet, mint hexosok, továbbá, hogy mannosera különösen lassan érvényesül a sósav hatása.

Megjegyzendő, hogy itt nem apró, hanem igen jelentékeny eltolódásokról van szó. Így egy kísérletnél a szőlőcukor forgatószöge $2\cdot78^0$ -ról $3\cdot81^0$ -ra emelkedett, tehát csaknem 40% -kal nőtt. A mannosenál megfigyelt emelkedés pedig nem kevesebb, mint 900% volt. (Első leolvasás: $\alpha_D = 0\cdot20^0$, az utolsó: $\alpha_D = 1\cdot91^0$.)

Ezek a számok egészen más nagyságrendbe tartoznak, mint néhány, az irodalomban található adat. Így *Dai sh*¹ a következőket közli 40% -os sósavas glucose-oldatról:

$$\begin{array}{l} 15 \text{ perccel az oldás után } \alpha_D^{20} = 4\cdot66^0 \\ 360 \text{ " " " " " } \alpha_D^{20} = 4\cdot70^0 \end{array}$$

Szembeötlő, hogy itt két, teljesen különböző folyamattal van dolgunk. A *Dai sh* megfigyelte, 1^0 -nál kisebb emelkedés magasabb szénhidrátokká, pl. isomaltosevá való kondenzáción alapul. Ilyen átalakulás híg cukoroldatokban is bekövetkezik, de csak lassan halad előre és teljesen független az erősen forgató glucose képződésétől, ami 20^0 -on néhány percen belül befejezést nyer.

5. A reakciósebességekről.

A mérések kapcsán lehetséges volt tájékozódni az átalakulás kinetikájáról is, ami kívánatosnak látszott, tekintettel a mutarotáció biztosan megállapított monomolekuláris lefolyására.

A pontosan 0^0 -n átvégzett méréseknél a hűtő-thermostat jól bevált; a fürdő hőmérséklete csak $\pm 0\cdot01^0$ -kal ingadozott. A hűtőfolyadékban függött a cukrot tartalmazó mérőlombik, a savtartó üveg és a megfigyelőcső. Amidőn a hőmérséklet állandó lett, gyorsan átöntöttem a savat a mérőlombikba, majd innen (jegesvízben való rázás és az oldás befejezte után) a hűtött polarisáló csőbe, annak középső tölcsernyílásán keresztül. Az első leolvasásig mindössze 6—10 perc telt el. A kísérlet végén titrálás ellenőrizte, hogy az oldat chlorhydrogen-tartalma ($40\cdot6^0\%$) nem változott.

A reakció-állandó kiszámítása a szokott módon történt, a

$$K = \frac{1}{t} \log. \text{ nat. } \frac{\alpha_0 - \alpha_v}{\alpha - \alpha_v}$$

képlet segítségével, ahol α_0 az első leolvasást, α a forgatószöget t időpontban és α_v a szög constans végértékét jelenti:

¹ Journ. chem. soc. 105, 2053 (1914).

Glucose. (0.990 g 100 cm ³ oldatban)			Mannose. (1.412 g 100 cm ³ oldatban)		
min.	α_D^0	K	min.	α_D^0	K
7 ¹ / ₄	2.78	—	10	0.20	—
25	3.28	0.036	17 ³ / ₄	0.35	0.012
35	3.44	0.034	31	0.57	0.011
57	3.64	0.034	61	1.02	0.012 (5)
90	3.80	—	105 ¹ / ₂	1.43	0.013
108	3.81	—	167	1.82	—
			215	1.91	—

A fenti két példa szerint a reakció (legalább is nagy közelítéssel) szintén *monomolekuláris* lefolyású. *K* ingadozása; a kísérleti nehézségeket figyelembe véve, nem látszik túlságosan erősnek.

A különböző aldosek átalakulási gyorsaságának összehasonlítására a következő *sebességi állandók* szolgálhatnak:

(0°; 40.6% HCl; 1—2% cukor.)

Arabinose: nem mérhető	Galaktose: 9.10 ⁻²
Rhamnose: 30.10 ⁻²	Glucose: 3,6.10 ⁻²
Xylose: 17.10 ⁻²	Mannose: 1,2.10 ⁻²

Mint a mutarotáció, a tanulmányozott folyamat is gyorsabban halad a pentosoknál, mint a hexosoknál; azonban e csoportokon belül is nagy eltérések mutatkoznak, már finom configuratio-különbségekre is. (V. ö. a glucose és a mannose állandóit.)

Hiányzik az összeállításból a *gyümölcscukor*, mert ez az aldosektől eltérően viselkedik, amennyiben mérhetetlenül gyorsan éri el nagy forgatóképességét; utóbbi azonban nem marad állandó, hanem folytonosan csökken, ami a sav-érékeny ketose bomlására vezethető vissza.

Az erősen forgató cukrok *visszaalakulási sebessége* igen nagy: 0°-on, 40.6%-os sósavas oldat hígításakor, a szőlőcukor aktivitása 3 percnél rövidebb idő alatt megy vissza normális értékére. Ezt a folyamatot azonban még nem sikerült polarimeterrel követni.

6. Az átalakulás elméletéhez.

A tömény sósavas oldatban, rögtön a cukor oldódása után lejátszódó folyamatokba bizonyos mértékig betekinthetünk, ha a 2. ábra görbéit visszafelé extrapoláljuk 0 percre („Kezdőaktivitás“).

Valamely cukor „kezdőaktivitása“ az a forgatóképesség, melyet a frissen készített sósavas oldat felmutatna, ha a 2. ábrában érzékített átalakulás nem következne be.

Bebizonyosodott, hogy e kezdőaktivitás értéke a vizsgált cukrok vizes oldatának mutarotáció előtti és utáni forgatóképessége között van:

	Mutarot. vízben	„Kezdőaktivitás“ (40.6%-os HCl-ben)
Glucose	+ 115 → 52°	+ 62°
Galaktose	+ 144 → 82°	+ 103°
Mannose	— 14 → + 14°	0°
Xylose	+ 92 → 19°	+ 60°
Rhamnose (vízmentes)	+ 32 → 9°	+ 21°

Ebből következik, hogy a kezdőaktivitás a mutarotáció befolyásolásán alapszik, pontosabban szólva, hogy azt, az α - és β -cukor közti egyensúlyi állapotot jellemzi, mely a tömény savban azonnal létrejön, még mielőtt a sav további átalakító hatása érvényre jutna.

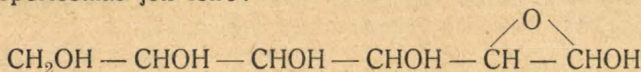
A kísérleti eredmények legegyszerűbb magyarázata tehát az, hogy a füstölgő sósav két, különböző sebességű folyamatot indít meg:

1. az α - és β -glucose közti egyensúly beállítását, ami — mint ismeretes — már hígabb savak hatására is azonnal megtörténik és magasabb forgatóképességet eredményez, mint a mutarotált vizes oldat aktivitása és

2. egy lassabban lefolyó, részleges átalakulást erősen forgató cukorra. Az utóbbi folyamatot illetőleg a következőkben foglalhatjuk össze jelenlegi, még hézagos ismereteinket:

A monosaccharidok szerkezetének felismerését siettette Fischernek az a megfigyelése, hogy methylalkoholos szőlőcukoroldatban, chlorhydrogen hatására, az elmélet követelte α - és β -methylglucosidon kívül egy harmadik methylglucosid is képződik, amelynek oxigen-hídja Fischer szerint nem a γ -, hanem valamely más szénatómmal köti össze az aldehid-szénatómot. Az utóbbi évek folyamán számos hasonló irányú dolgozat jelent meg, kivált angol és amerikai oldalról, avval az eredménnyel, hogy az aldósok derivátjaiból általában több létezik, mint amennyit az α - és β -cukrokra szorító elmélet megengedett.

Két fontos közlemény Armstrong és Hilditch-től ered,¹ akik megállapították, hogy a glucose (valamint több más cukor is) $1/10$ -normál-sósavas vagy lúgos oldatban, rövid állás után, permanganattal szemben redukáló képességet nyer, míg az eredeti cukor nem redukál. Véleményük szerint a reakció az oxyd-híd etolódásában áll, miáltal aethylenoxydra emlékeztető csoportosulás jön létre:



A híg sósavas oldatban csak kis töredéke alakulhat így át a cukornak, — erre mutat a változatlan forgatóképesség. Lehetséges azonban, hogy füstölgő sósav hatására bőségesebben keletkezik ilyen, erősen aszimmetrikus szerkezetű isomer, ami megmagyarázná a jelen kísérletsorozat főbb eredményeit: az erős forgatóképességet, az átalakulás mérhető sebességét és a folyamat megfordíthatóságát.

Mégis, nagy óvatosságra van szükség a két vizsgálat adatainak összehasonlításakor, mert Armstrong sósava 100-szor gyengébb az itt alkalmazott 40%-os savnál. Azért csupán arra kívánnék rámutatni, hogy jelenleg nem ismeretes olyan tény, mely az erősen forgató és a redukáló cukor azonosságát kizárná.

Az angol szerzők szerint az átalakulás teljesen független a mutarotációtól, amelynek lefolyását lúg rendkívüli mértékben, míg sav csak kevésbé sietteti. Evvel szemben a redukáló vegyület képződése lassúbb alkáliákban, mint savanyú közegben. A mutarotáció és az erősen forgató cukorfajtává való átalakulás közti elvi különbség ugyancsak szembeötlő. És pedig nemcsak abból az okból, hogy az oldatok az α -isomernél is erősebben forgatnak, hanem különösen azért, mert a reakció mérhető sebességgel halad

¹ Journ. chem. soc. 115, 1410 (1919) és 117, 1086 (1920).

előre, még oly erős savban is, amely sokszorta felülmúlja az α - és a β -cukor közti egyensúly pillanatnyi beállításához szükséges hydrogenion-koncentrációt.

Csupán egy szempontból látszik aggályosnak párhuzamot vonni a híg és a tömény sósavban mutatkozó jelenségek között: nehezen érthető ugyanis félacetal-híd stabilitása, sőt keletkezése füstölgő savban. Sokkal inkább azt várná az ember, hogy egy ilyen, a lakton-csoportosulásnál lényegesen lazább híd megnyílják oly közegben, amely még az ellenállóbb cellulose-molekula hasonló kötéseit is gyorsan és teljesen felbontja.

7. Áttekintés.

A vázolt kísérletek alapján, az irodalmi adatok figyelembevételével, a következőképpen csoportosíthatjuk a szőlőcukornak hideg, füstölgő sósavban való oldódásakor végbemenő átalakulásokat:

1. *Reversibilis folyamatok*, és pedig

a) az α - és β -cukor közti egyensúly azonnali létrejötte (gyorsított mutarotáció) és

b) részleges átalakulás erősen forgató cukorrá, nagy, de mérhető sebességgel.

Ezen eltolódások után látszólagos reakció-nyugalom következik, amelyet idővel felváltanak:

2. *Irreversibilis, lassú folyamatok*, és pedig egyidejűleg:

a) fokozatos kondenzáció magasabb szénhidratokká, továbbá

b) a cukormolekula teljes szétesése és színes, humusszerű anyagok keletkezése.

A szőlőcukor viselkedése szépen mutatja a monosaccharidok rendkívüli képességét intramolekuláris átcsoportosulásokra. A cukor fellép mint α - vagy mint β -glucose, mint erősen forgató módosulat, mint szabad vagy hidratizált aldehid és talán még mint másféle oxyd-hidakat tartalmazó cukorfajta is.

Tehát az egyszerű cukrokban, épúgy, mint az aminosavakban, már oly tulajdonságok vannak praeformálva, amelyek magas molekulásúlyú, természetes kondenzációs termékeiket jellemzik. Ilyen a molekula szerkezetének nagyfokú rugékonysága, mely a legkülönbözőbb irányú reversibilis átalakulásokat teszi lehetővé, a százalékos összetétel megváltoztatása nélkül. Ez a tulajdonság fontos előfeltétele az élő sejtben szünet nélkül végbemenő kémiai munkának.

Molekuláris forráspontcsökkenés sós-alkoholos oldatokban.¹

Irta: S. Pálinkás Gyula.

A gyakorlatban a bor szesztartalmának meghatározására használatos ebullioszkópok (Malligand) ugyanazon bor szesztartalmát nagyon különbözőképpen mutatják, azonkívül a valóságos alkoholtartalomnál többet vagy kevesebbet mutatnak stb.; emiatt azután nagy zavar tapasztalható. Ez a többoldalú zavar és bizonytalanság indított arra, hogy az ebullioszkópok alapelvét, lényegét, exakt kísérletek útján megállapítsam, másrészt az eltéré-

¹ Szerző előadta a kémiai szakosztály 1924. évi május hó 27-én tartott ülésén.

sek körülményeit, a hibák forrását kiderítsem. A kísérleteket a M. Kir. Ampelológiai Intézet borászati laboratóriumában végeztem és a vizsgálatok háromféle irányban folytak, úgymint: technikai, fizikai és chemiai irányban. Most csak ez utóbbiakra fogok kiterjeszkedni, mert természetüknél fogva közvetlenebbül érdekelhetik a chemikust.

A Malligand-rendszerű vino-ebullioszkópok lényegükben forráspontmeghatározó készülékek s gyakorlati próbák alapján szerkesztik meg a foksorukat olyképen, hogy az illető forráspontok helyett a megfelelő alkohol-százalékot jegyzik a foksorra. A kísérleteket legelőször a tisztán vizes-alkoholos keverékek forráspontjára terjesztettem ki, majd ezután a borokra. Szembetűnő jelenség volt, hogy az ebullioszkóp a bor forráspontját mindig alacsonyabbnak mutatta, mint a teljesen azonos alkoholtartalmú vizét, ami a borban oldott anyagokra, az extraktra vezethető vissza.

A vizes oldatoknál megszoktuk, hogy az oldott anyag minősége és mennyisége szerint a forráspont mindig magasabb, mint a tiszta vízé, vagy egyáltalán más homogén oldószereknél is ugyanezen eset tapasztalható. Ezen alapszik a molekuláris forráspontemelkedés, — annál inkább feltűnő volt azonban, hogy a sós-alkoholos oldatoknál megfordítva, éppen forráspontcsökkenést tapasztaltam. Különösebben érdekelvén a dolog, először is sorba próbáltam mindazokat az anyagokat, amik a borban számításba vehetők, hogy ezáltal a bor vonadékanyagának befolyását kellőképen tanulmányozhassam, — azután a mélyebb betekínthetés végett nagyon különböző fizikai és chemiai sajátosságú anyagokkal is megejtettem a kísérleteket.

A kísérleteknél úgy jártam el, hogy a különféle anyagokból mindig pontosan, kerekén $\frac{0}{100}$ -os oldatokat készítettem, tehát 3, 6, 9, 12, 15 stb. g-ot mértem le, de nem 100 g vagy 100 cm^3 oldószert vettem hozzá, hanem az illető anyag mindig 100 cm^3 -re feltöltött oldatban foglaltatott. Ez a módszer eltér ugyan a szokásos forráspontemelkedési vizsgálatoktól, de a jelen esetben a célnak csakis így felelhetett meg, mert a bor vizsgálata esetében mindig 100 cm^3 -ben foglaltató alkohol és szilárd anyag keverékéről van szó.

A tisztán vizes oldatoknál természetesen mindig forráspontemelkedés volt megállapítható, az elektrolitos disszociáció, hidratálás, oldási kontrakció stb. ismeretes mellékjelenségeivel együtt. Jóllehet az oldatok $\frac{0}{100}$ -értéke eltért a szokásos meghatározástól, de azért ebből a sorozatból is világosan kitűnt a molekuláris forráspontemelkedés tétele, vagyis, hogy normális körülmények között az n -szer nagyobb molekulásúlyú anyag n -szer kisebb forráspontemelkedést idéz elő, azaz a molekulásúlynyi mennyiségek egyenlően emelik az oldat forráspontját.

A vizsgálatok mindig 5, 10, 15, 20 stb. térf. $\frac{0}{100}$ alkoholt tartalmazó oldatokkal történtek. Érdekes volt azonban, hogy egyes anyagok az alkoholos oldatban is forráspontemelkedést idéztek elő, másrésztük azonban forráspontdepressziót és pedig a molekuláris forráspontemelkedéshez hasonlóan az az anyag, amelyiknek kisebb volt a molekulásúlya, az annak megfelelően nagyobb depressziót idézett elő s megfordítva, tehát egész joggal beszélhetünk talán *molekuláris forráspontcsökkenésről*, mert az illető vegyületek fizikai és chemiai sajátása legtöbbször nem volt befolyással, csakis a molekulásúly.

Ennek a megállapításnak nagy gyakorlati jelentősége van az ebullioszkópok megszerkesztésénél, mert világos, hogy az illető oldatban (bor, sör,

cefre stb.) levő extraktanyagok nagyon érzékenyen megváltoztathatják a folyadék forráspontját, ennél fogva az ebulioszkóp a valóságosnál vagy több, vagy kevesebb alkoholt mutathat. Továbbá határozott útmutatással szolgál arra nézve, hogy az ebulioszkópok foksora csakis akkor lehet helyes, ha nem tisztán vizes-alkoholos keverék alapján szerkesztjük meg, hanem olyan-
nal, amelyekben a bor, sör stb. extraktanyagának megfelelő vegyületek is oldva vannak.

Ennek megvilágítására néhány gyakorlati példát említek fel:

Ha a borban elerjedetlen cukor van még, akkor az ebulioszkópon mérve magasabb alkoholtartalmat kapunk, mert a cukor forráspontcsökkenést idézván elő, a higanyszál vége hátrább áll meg, ahol a cukormentes borra vonatkozólag magasabb alkohol- $\%$ érvényes. Mennél több a cukor a borban, annál nagyobb lesz az eltérés, ezért azután az édes aszú- és csemegeborok szesztartalmát nem is lehet közvetlenül meghatározni. Pl. 10 $\%$ cukor mellett a 15 térf. $\%$ alkoholt tartalmazó bor 16.5 térf. $\%$ -ot jelez, míg a 24 g vonadékanyagot és 20 térf. $\%$ alkoholt tartalmazó malaga-borban 23.4 térf. $\%$ alkoholt találunk az ebulioszkóppal.

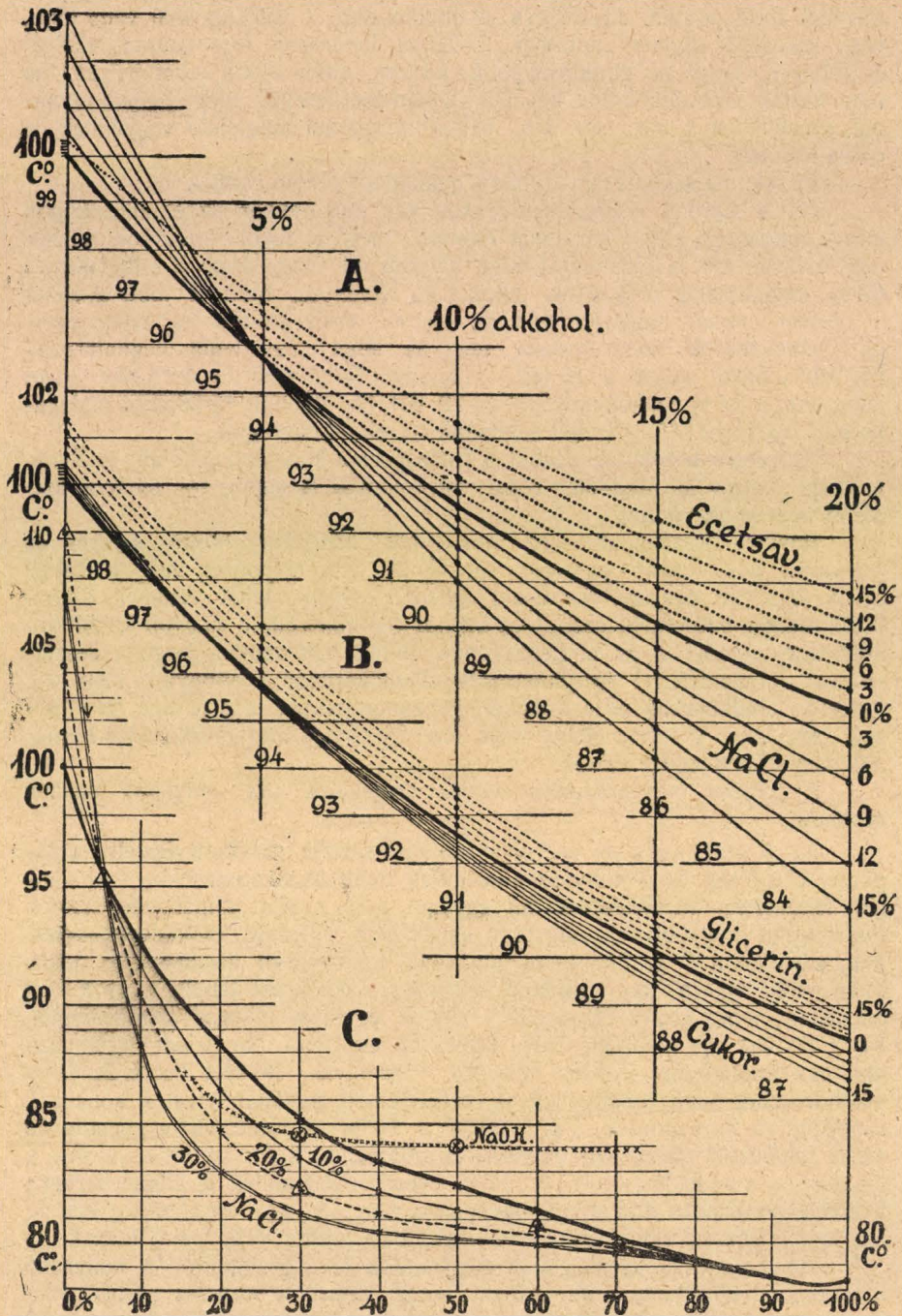
Az ecetes borokban viszont a valóságosnál kevesebb alkoholt találunk, mert az ecetsav az alkoholos oldat forráspontját is emeli, — tehát a fokon kevesebbet mutat.

Röviden összefoglalva: az invertcukor, nádcukor, borkő, szerves és szervetlen sók, egyéb anyagok csökkentik a forráspontot, míg a szabad savak (almasav, ecetsav, borkősav), glicerin emelik, tehát ezeknek különböző arányú keverékeik szerint az azonos alkoholtartalom nagyon különböző értékeknek adódik ki az ebulioszkópon. Innen van azután, hogy a desztillálással, piknométerrel meghatározott alkoholtartalom többnyire nem vág össze az ebulioszkóp adta értékkel, hanem az extrakt mennyisége és minőségi összetétele szerint néhány tized térf. $\%$ eltérés mutatkozik, édes boroknál meg éppen egész $\%$ -ok.

A hosszas magyarázgatás helyett mellékelek (44. oldalon) néhány grafikont.

Az A grafikonon az ecetsavas alkoholos-vizes oldatban észlelt forráspontemelkedések és a konyhasós oldatban talált forráspontcsökkenések vannak feltüntetve. Mindkettőnél az egyenlő g- $\%$ szerint töményedő oldatok fokozatosan nagyobb és nagyobb emelkedést, illetőleg csökkenést mutatnak, ellenben a B grafikonon a glicerinnél fokozatosan kisebbbednek a különbözőzetek. Ha a két grafikont szemléljük, akkor azt látjuk, hogy a két ellentétes hatású anyag bizonyos $\%$ mellett egymást teljesen paralizálhatja. Pl. a 20 térf. $\%$ alkoholt, 15 $\%$ ecetsavat és 10 $\%$ konyhasót tartalmazó oldatnak forráspontja teljesen normális, azaz olyan, mintha tiszta 20 $\%$ -os alkohol volna, mert amennyivel az ecetsav emeli, ugyanannyival a konyhasó csökkenti a forráspontot. Vagy pedig a 15 $\%$ alkoholt, 15 $\%$ glicerint és 15 $\%$ nádcukrot tartalmazó oldatnak is változatlan a forráspontja, mintha a glicerin és a nádcukor nem is volna benne. (Kísérletileg is ellenőriztetett.) Ilyenféle paralizálás van tulajdonképpen a bor, sör stb. extraktanyagánál is, ami néha teljesen egyenértékű, néha azonban jobbra vagy balra kileng.

Másik érdekes jelenséget is olvashatunk le a grafikonról. A konyhasó diagrammjai körülbelül 4.95 térfogat $\%$ -nál metszik a normális görbét, tehát itt kompenzálódik a konyhasónak a vizes oldatra érvényes forráspontemelő hatása az alkoholos oldatra jellemző forráspontcsökkenéssel. Ebből azután



az következik, hogy a 4·95 térf. % alkoholtartalmú oldatnak a forráspontja körülbelül azonos akár tisztán, akár 3%, akár 15 vagy 30 stb. % konyhasóval is, vagyis a kompenzációs pontban az oldott anyag nem befolyásolja a forráspontot. (Lásd a C ábrán.) Ugyanez látható a nádcukornál is, de itt a nagyobb molekulású miatt alacsonyabb a kompenzációs pont, mert ez is összefüggésben van a molekulásúllyal.

Más jelenség is tűnik még ki a grafikonokból. A 2 térf. % alkoholt és 15 g konyhasót tartalmazó oldatban az ebullioszkóp egyáltalán nem mutatna alkoholt, mert az ilyen keverék forráspontja éppen 100 C°, — tehát a készülék 0 pontjával esik egybe. Ha a mustban 0·7—1·0 térf. % alkohol van, azt az ebullioszkóp egyáltalán nem mutatja. Hasonlóképpen van az ecetsavval, glicerinnel is, miként az a rajzról leolvasható.

A C grafikonon a tisztán vizes, azonkívül 10, 20, 30% konyhasót tartalmazó különféle térf. % alkoholt tartalmazó oldatok forráspontja van ábrázolva. Világosan látható a konyhasótartalom befolyása a forráspontra, továbbá a kompenzációs normálpont. Pl. a 20 térf. % alkoholtartalmú oldat 30% konyhasóval olyan alacsony forráspontú, mint a 44 térf. %-os só nélkül. A kis háromszöggel bekerített pontok a telítettséget jelzik, mikor az adott mennyiségű konyhasó még éppen feloldódik a forrásponton.

15 térf. % alkoholos oldatban 15 g anyag	Mol.-súly	Forráspont C°	Depresszió C°
Tisztán vízzel	—	90·08	—
Natriumhydroxid... ..	40·0	85·40	— 4·68
Natriumchlorid... ..	58·5	87·20	— 2·88
Káliumchlorid	74·6	87·84	— 2·24
Calciumchlorid... ..	110·9	88·95	— 1·28
Báriumchlorid	208·3	89·19	— 0·89
d. arabinóz	150·1	} 89·55—89·60	— 0·53 — 0·58
Dextroz	180·1		
Laevulóz... ..	180·1		
Laktoz	378·0		
Maltoz	360·2		
Saccharoz	342·1		
Dextrin	(180·1)x		
Aszparagin	132·2	88·80	— 1·13
Glikokoll... ..	75·1	88·50	— 1·58
Mannit	182·1	89·75	— 0·33
Káliumacetát... ..	98·2	88·52	— 1·56
Ólomacetát	443·2	89·40	— 0·68
Tejsavas NH ₄	107·1	89·51	— 0·57
Borkő (savanyú) ¹	188·2	89·22	— 0·86 ¹
Borkősavas kálium (neutr.)	226·3	89·29	— 0·79

¹ Csak 2·5 g oldódik, — 15 g-ra extrapolálva.

Az olyan anyagok vagy sók, amik az abszolút alkoholban is jól oldódnak, másnemű diagrammot adnak, ugyanis bizonyos térfogat $\%$ mellett még egy másik kompenzációs normálpont is keletkezik s ettől kezdve már nem forráspontcsökkenés, hanem emelkedés mutatkozik, mint ez a NaOH-nál, CaCl_2 -nél, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ -nál, FeCl_6 -nál stb. tapasztalható (ezeknél a kisózás csak a hígabb oldatoknál van meg).

A kompenzált normálpontban a molekuláris forráspontemelkedés konstansa éppen 0 értékű s tovább haladva a „ k ” negatív előjellel nagyobbodik, — a második kompenzált normálpont felé azonban a „ $-k$ ” konstans folyton kisebbedik, míg ismét ± 0 lesz, azután, mint „ $+k$ ” folyton nagyobbodik és végül eléri az abszolút alkoholra érvényes konstans-értéket.

A kompenzált normálpont az ebulioszkópoknál is megtalálható, mert a bor vonadékanyagának körülbelül 3·2 térf. $\%$ -nál van a kompenzációja, vagyis 3·2 térf. $\%$ alkoholtartalmú borbán az ebulioszkóp helyesen mutat, ha akár 2 g, akár 10 g stb. is a vonadékanyag. A kompenzált normálpont előtt viszont a helyesen szerkesztett foksor a tiszta vizes-alkoholos oldat $\%$ -át a valóságosnál megfordítva többnek mutatja, míg a kompenzált pont után kevesebbnek. Pl. az 1 térf. $\%$ -ost 1·08-nak, — a 10 térf. $\%$ -ost 9·86-nak jelzi.

Az előző összeállításban (45. oldalon) bemutatom több más anyagnak is a forráspontra gyakorolt hatását, mikor is kitűnik, hogy a forráspontcsökkenés bizonyos mértékig molekuláris függvényű, bár itt sem szigorúan szabatos a szabály, éppúgy, mint a molekuláris forráspontemelkedésnél is többrendbeli zavaró körülmények adódnak elő. A feltüntetett anyagokból 15 térf. $\%$ alkoholt tartalmazó oldatban 15 g volt feloldva, és 100 cm^3 -re feltöltve.

Szükséges megjegyezni, hogy az a módszer, mikor 100 cm^3 kész keverékben van x térf. $\%$ alkohol és y g anyag feloldva, nem felel meg az

15 térf. $\%$ alkoholos oldatban 15 g anyag	Mol.-súly	Forráspont $^{\circ}\text{C}$	Emelkedés $^{\circ}\text{C}$
Salétromsav	63·1	93·93	+ 3·85
Kénsav	98·1	92·98	+ 2·90
Ecetsav	60·0	92·33	+ 2·25
Tejsav	90·1	90·13	+ 0·05
Almasav	134·1	90·55	+ 0·47
Borkósav	150·1	90·28	+ 0·20
Oxálsav	126·1	91·80	+ 1·72
Csersav	322·1	91·03	+ 0·95
Glikolsav	76·0	91·50	+ 1·42
Glicerin	92·1	90·88	+ 0·80
Phenol	94·1	91·65	+ 1·57
Pirogallol	126·1	91·40	+ 1·32
Carbamid	60·1	90·90	+ 0·82
Sulfocarbamid	76·2	91·45	+ 1·37
Chloralhydrát	165·4	91·45	+ 1·37

általános vizsgálati feltételeknek, mert az oldószer annnyival kevesebb, mint amennyi a feloldott anyag térfogata. Pl. a 100 cm³-re feltöltött oldatban a dextrin is mutat jelentékeny forrásponcsökkenést, és pedig körülbelül ugyanakkorát, mint a cukrok, holott a valóságban alig van ilyenmű hatásuk. Ez az eltolódás az oldási térfogatviszonyok folyománya. De a 100 cm³ oldószer sem felelne meg teljesen a két különböző keverék-oldószer esetében, mert akkor viszont az össztérfogattal szemben változik meg a keverék-oldószer viszonya. Ha a 100 cm³-re feltöltött oldatban van 15 térf. % alkohol s az ilyen 100 cm³ oldathoz adjuk a 15 g konyhasót, akkor az egész oldat 107·5 cm³ térfogatú lesz s erre viszonyítva az alkohol most csak 13·94 térf. %. Viszont a 100 cm³-re feltöltött 15 térf. % alkoholos = 15%-os sós oldatban a víz tényleges mennyisége csak 77·5 cm³ és így erre viszonyítva meg 16·21 térf. %-os az oldat, ha a sótól eltekintünk.

A gyakorlati cél, a bor miatt kellett ezt a módszert követnem.

Az alkalmazott módszer bizonyos hibáját az alanti példák mutatják:

15 térf. % alkohol tisztán --- --- --- --- --- 90·08 C⁰

100 cm³ fenti oldathoz + 15 g NaCl --- --- --- --- 87·78 „

100 cm³-ben 15 térf. % alkohol + 15 g NaCl --- --- --- --- 87·20 „

Az első esetben a depresszió — 2·30 C⁰, a másodikban — 2·88 C⁰, a kettő közötti különbség 0·58 C⁰.

100 cm³-hez 15 g dextrin --- --- --- --- --- 90·08 C⁰

100 cm³-ben 15 „ „ --- --- --- --- --- 89·55 „

Az első esetben egyáltalán nincs forráspontváltozás, a másodikban — 0·53 C⁰ a depresszió, de ez csak látszólagos, mint a cukroknál is, úgy, hogy tulajdonképpen körülbelül 0·55-tel változik a többi sóknál is a depressziók értéke és a savaknál az emelkedés, — vagyis valójában ennyivel kevesebb, ha 100 cm³ 15 térf. %-os oldathoz mérjük a x g anyagot. Eszerint a tejsavas NH₄-nál alig-alig van depresszió, mert 0·57 — 0·55 = 0·02 C⁰ lenne, a cukroknál is hasonlóképpen.

E közbevetéstől eltekintve, a kérdés további tanulmányozása végett megkíséreltem más heterogén oldószerekkel is a meghatározást, így metil-, propil-, butilalkohollal, acetonnal vizes oldatban, továbbá aceton-alkohol, aceton-chloroform, aceton-xylol stb. keverékekkel, ez utóbbi esetben kiszó anyagul CaCl₂-ot használtam, mert ez az egyik oldószerben, az acetonban jól oldódik. A butilalkoholt már 5% konyhasó kisózta, ellenben a 15 térf. %-os propilalkoholt csak a 15% konyhasó, míg az acetont nem.

Oldószer	Mol.- súly	A tiszta oldószer forráspontja	k konstans	15 térf. % oldat forr. pont.	15 g konyha- sóval	Depresszió
Víz --- --- ---	18·0	100 C ⁰	5·2	—	102·95 C ⁰	(+ 2·95)
Metilalkohol	32·0	66·0	8·8	90·6	89·00	— 1·60
Etilalkohol ..	46·0	78·3	11·5	90·1	87·20	— 2·90
Propilalkohol	60·0	97·0	15·8	90·4	88·40	— 2·00 ¹
Aceton --- ---	58·0	54·0	17·3	87·0	79·60	— 7·40

¹ A propilalkoholt a 15 g konyhasó már kisózta; kb. 3 cm³ kiváltott.

Érdekes különben, hogy mind a három alkoholnál a konyhasó komponzált normálpontja körülbelül az 5 térf. %^o-ra esik. A forráspontdepresszió nagyon jelentékeny az acetonnál.

A propil- és butilalkoholnál kitűnik a konyhasó hatása, vagyis a kisózás, tehát a forráspontcsökkenés egyszerűen a kisózódás jelenségére vezethető vissza. Különben az etilalkohol is kisózható nátronlúggal, pl. a 15% NaOH nem sózza ki, de a 30% NaOH teljesen kisózja a 33 térf. %-os vizes-alkoholos oldatot s ekkor a forráspontja teljesen normális, — ellenben az 50 térf. %-os alkoholos oldat már nincs annyira kisózva, mert a tömnyebb alkohol nagyrészt feloldja a NaOH-ot s ekkor már forráspontemelkedés mutatkozik (lásd a C ábrán), míg a 70—80 térf. %-os alkoholos oldatban a NaOH egészen feloldódik s ekkor az alkohol nem különül el kisózott rétegben, mint az előbbi esetekben.

A forráspontcsökkenés magyarázatára többféle lehetőség kínálkozik: 1. a só ionjai erősen hidratálnak s ezáltal az alkohol elől elvonják a vizet, — tehát az alkohol-molekula nem hidratálhat; 2. a só ionjai dehidratálják az eredetileg hidratált alkohol-víz-molekulakomplexumokat. Ilyképpen a visszamaradó folyadékelegy belső szerkezetileg, relative alkoholban dúsabb lévén, kifelé úgy hat, mint valamely magasabb alkohol %-ú folyadék, tehát annak forráspontja jut érvényre; 3. heterogén oldószerekben az egyik komponens részlegesen kiválik, mert az illető só a másikban jobban oldódik. A NaOH, káliumacetát éppen olyan jól oldódik abszolút alkoholban is, — ezáltal kisózás, kiválás nem jöhetne létre, mert miként a NaOH-nál láttuk, hogy bizonyos % mellett depressziót, más % mellett emelkedést idéz elő.

Teljesen vízmentes oldószer-keverékekben meghatározott forráspontok:

	Forráspont C ^o -ban	Különbözet C ^o -ban
Aceton tisztán	54·8	—
Aceton + 20 g CaCl ₂	56·9	+ 2·1
Aceton + alkohol 1 : 1 (50%)	65·7	—
Aceton + alkohol + 20 g CaCl ₂	67·6	+ 1·9
Abs. alkohol tisztán	78·5	—
Abs. alkohol + 20 g CaCl ₂	80·9	+ 2·4
Alkohol + víz 1 : 1 (50%)	82·0	—
Alkohol + víz + 20 g CaCl ₂	81·1	- 0·9
Aceton + víz 1 : 1 (50%)	70·9	—
Aceton + víz + 20 g CaCl ₂	66·4	- 3·5
Xylol tisztán	131·4	—
Xylol + acetón 1 : 1 (50%)	64·4	—
Xylol + acetón + 20 g CaCl ₂	67·9	+ 3·5

Egyik magyarázat sem kielégítő, mert a szabad savak nem idéznek elő forráspontcsökkenést, hanem éppen ellenkezőleg emelkedést, de a savanyú sók már egészen úgy viselkednek, mint a neutrális sók, tehát

csakis a só-jelleg jut érvényre. A sóknál egészen mindegy, hogy jól oldódik-e abszolút alkoholban vagy egyáltalán nem (pl. NaOH és a borkő), — mert majdnem egészen szabatosan a molekulásúly viszonya szerint jelentkezik a forráspontdepresszió.

Látható tehát, hogy a vízmentes heterogén oldószerekben a CaCl_2 szabályszerű forráspontemelkedést idéz elő, — kizárólag csakis akkor jelentkezik a depresszió, ha az egyik komponens a víz. (Az aceton-xylol keverékben a CaCl_2 -ot csakis az aceton oldja, a xylol egyáltalán nem, az aceton-alkohol keverékben mindkét komponens jól oldja)

Ebből kifolyólag feltétlenül hidratálási jelenségnek kell közrejátszania s talán maga a kisózási folyamat sem olyan egyszerű, mint amilyennek az első pillanatban gondolnók. E téren is sok felderíteni való van még hátra.

Nem volt módomban az illető sós-alkoholos oldatok elektromos vezetőképességét, illetőleg a disszociáció fokát megállapítanom, pedig talán az szolgáltatott volna legtájékoztatóbb adatokat. Valószínű, hogy a disszociáció foka és a forráspontdepresszió szoros összefüggésben van egymással, miként az a hidratálási feltevésből is következik. Vagyis mennél jobban disszociálódik valamely só a vizes oldatban, annál nagyobb a forráspontdepresszió a vizes-sós-alkoholos oldatokban, mert az ionos hidratálás is nagyobb. Innen van azután, hogy bizonyos összefüggés állapítható meg a molekulásúlyra vonatkozóan. Az említett sók vagy ilyenmű anyagok között elektrolitisan legjobban disszociálódott a NaOH, ennek legalacsonyabb a molekulásúlya is és viszont a forráspontdepressziója a legnagyobb. A többi anyagok, sók depressziója kb. ugyanolyan arányú, mint amilyen az elektr. disszociáció-fokok. Érdekes a tejsav és a tejsavas NH_4 viselkedése, — mindkettő alig idéz elő forráspontváltozást, — tehát azt kell feltételeznünk, hogy bár alapszámban véve alacsony a molekulásúlyuk, de a molekulájuk nagyobb komplexummá polimerizálódott, tehát óriás molekulájuk van. Ennek kiegészítéséül az elektrolitos disszociáció-fokok is nagyon jelentéktelen, ami szintén az óriás molekulákra utal, tehát az ionos hidratálás is csak nagyon kis mértékű lehet. Mindenesetre érdekes, hogy a jól disszociálódott savak az alkoholos-vizes oldatban is forráspontemelkedést idéznek elő, — tehát a változás pozitív és negatív előjelű a sók és savak esetében. Szinte úgy képzelhetnők, hogy a fémek vagy hasonló jellegű \pm gyökök ionjai azok, amelyek a sós-alkoholos-vizes oldatban hidratálhatnak, míg a többiek nem. A savaknál ugyan az eszterifikáció is zavarhatja a folyamatot, — sóknál meg a kisózódás, — de mindamellett több más rejtett körülmény vár még felderítésre, mert a különböző feltevések minduntalan belebotlanak valamibe, mert sem a hidratálás, sem a kisózás, sem az oldószerelvonás, elkülönülés, sem a molekulásúly, sem az elektrolitos disszociáció stb. nem világítja meg kellőképpen az észlelt folyamatokat.

Ezek a vizsgálatok csak mellékesen adódtak elő az ebulioszkópos alkoholmeghatározás tanulmányozása közben, s pusztán csak a feljegyzés miatt közöltem ezeket, hogy akinek munkakörébe tartozik ez a kérdés, — felhívjam reá a figyelmét, hogy talán érdemes volna behatóbban is foglalkozni vele, mert nemcsak tudományos, hanem gyakorlati értékű megállapítások is leszármazhatók majdan az eredményekből.

A sulfid-, polysulfid- és thiosulfát-kén meghatározása alkali- és földalkalipolysulfid-oldatokban.

Irta: *Dr. Schulek Elemér.*

(Vége.)

Ezt az eljárást alkalmazva, legelőször is azt kellett megállapítanom, hogy csupán csak a kémlőszereket, majd tisztán natriummonosulfidot, végül natriumthiosulfátot vizsgálva, milyen értékek adódnak. Az I. tábla adatai mutatják, hogy a közölt kísérleti berendezés mellett a hidrogéncyanid és a hidrogénsulfid a kísérleti hibák határain belül 10 perc alatt kiforralható, a kaliumcyanid pedig sem a sulfid-kénnel, sem pedig a thiosulfát-kénnel nem

I. tábla.

Alkal- mazott 10 ^{0/0} -os KCN- oldat cm ³	Alkalmazott anyag	A poly- sulfid-kén mérésére fogyott Na ₂ S ₂ O ₃ - oldat cm ³	Talált poly- sulfid-kén mg	A thiosulfát- kén mérésére fogyott J ₂ oldat cm ³	Talált thio- sulfát-kén mg	Megjegyzés	
1	2·48 mg Na ₂ S ₂ O ₃ — — 5H ₂ O = 0·64 mg S	^{1/100} Na ₂ S ₂ O ₃ 0·02 0·02 0·02	0·003 0·003 0·003	^{1/100} J ₂ old. 1·00 1·02 1·00	0·64 0·65 0·64	A reakciós elegy mennyisége 50 cm ³ ; az alkalmazott borsav mennyisége 1 g. A kifőzés időtartama 10 perc.	
	24·82 mg Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O = = 6·41 mg S	^{1/100} Na ₂ S ₂ O ₃ 0·04 0·04 0·04	0·006 0·006 0·006	^{1/100} J ₂ old. 10·03 10·02 10·03	6·43 6·42 6·43		
	248·20 mg Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O = = 64·12 mg S	^{1/10} Na ₂ S ₂ O ₃ 0·04 0·06 0·04	0·006 0·010 0·006	^{1/10} J ₂ old. 9·99 10·00 10·00	64·06 64·12 64·12		
0·5	240·20 mg Na ₂ S·9H ₂ O = = 32·06 mg S	^{1/100} Na ₂ S ₂ O ₃ 0·20 0·20 0·15	0·030 0·030 0·020	^{1/100} J ₂ old. 0·24 0·28 0·30	0·15 0·18 0·19		
	—	240·20 mg Na ₂ S·9H ₂ O = = 32·06 mg S	—	—	^{1/100} J ₂ old. 0·22		0·14
					0·28 0·34		0·18 0·22

küiztem, azután pedig kénhidrogéngázzal telíttem. A telített oldatot ugyanannyi carbonattól és levegőtől mentes n. natronlúggal elegyíttem. Az ily reagál; a thiosulfátok és a thiocyanatok nem bomlanak el, végül pedig a sulfid-kén thiosulfát-kénné nem oxydálódik. — Megjegyzendő, hogy a natriummonosulfid-oldatot házilag készítettem oly módon, hogy 100 cm³ carbonattól mentes n. natronlúgból a levegőt hidrogéngáz átáramoltatásával módon készült natriumsulfid-oldatban oldott kénhidrogént elhanyagoltam.



A natriummonosulfid a leirt gondos készítési mód mellett is tartalmazott natriumthiosulfátot. Ezt oly módon őriztem ellen, hogy a sulfid-ként suspendált cadmiumcarbonattal leválasztva, a szüredékben a thiosulfát-ként jodometriásan megmértem. A két eljárás egyező eredményre vezetett.

A sulfid-kén meghatározására kétféle eljárás jöhetett tekintetbe. Hydroxydok, carbonatok és hidrosulfidok távollétében kényelmesen úgy járhatunk el, hogy bórsavas kiforrálás után a gondosan lehűtött oldatot — methylorange-t használva jelzőül — $\frac{1}{10}$ n. sósavval megtitráljuk. Természetesen ez utóbbi esetben polysulfid-oldatok vizsgálatánál a kaliumcyanid-oldatot pontosan ismert mennyiségben kell alkalmaznunk és a sulfid-kén kiszámításánál a kaliumcyanidból képződött kaliumborat és kaliumthiocyanat mennyiségét is tekintetbe kell vennünk. A számítást tehát úgy végezzük, hogy a bórsavas forralás után a titrálásra elfogyott $\frac{1}{10}$ n. sósav cm^3 -nek számához hozzáadjuk a polysulfid-kén mérésénél elhasznált $\frac{1}{10}$ n. natriumthiosulfat-oldat cm^3 -ének felét és az összegből levonjuk az alkalmazott kaliumcyaniddal egyenértékű $\frac{1}{10}$ n. sósavat. A különbséget szorozzuk végül 0.001603-al ($1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. HCl = 0.0016 g sulfid-kén). Ez az eljárás sikerrel alkalmazható hydroxydtól, carbonattól és hydrosulfidtól mentes thiosulfáttartalmú alkalisulfidok és polysulfid-oldatok (pl. némely calciumpolysulfid-oldatok) vizsgálatánál.

A sulfid-kén mérésére általánosan használható eljárás, mely szerint a forraláskor eltávozó kénhidrogént felfogjuk, sulfát-kénné oxydáljuk és mint báriumsulfátot mérjük. Ilyen meghatározásoknál célszerűen alkalmazható az a készülék, melyet a cyanidok és thiocyanatok, továbbá a sulfitek és thiosulfátok egymás mellett való meghatározásánál¹ már leirtam. Az eljárás a következő:

A desztilláló készülék lombikjába 50 cm^3 vizet öntünk, 1 g bórsavat és kevés durva horzsaport hintünk; a lombik feltéjének csiszolatát megolvasztott kristályos calciumchloriddal megkenjük s rugókkal a lombikra erősítjük. A lombik tartalmát 1—2 percen át élénken forraljuk, hogy a készülékből a levegőt kiűzzük. A lombik forró tartalmához az üveg dugó kis csapos tölsérésén át $0.5\text{—}2.0 \text{ cm}^3$ 10% -os kaliumcyanid-oldatot csurgatunk, majd késedelem nélkül a készülékbe juttatjuk a tölsérekére gummidugóval ráerősíthető kis bürettából a vizsgálandó oldat pontos mennyiségét, végül a kis büretta eltávolítása után a tölsérkét pár cm^3 vízzel a lombikba öblítjük, csapját gondosan elzárjuk s kevés vizet töltünk belé. — A készüléket összeállítjuk, melynek szedőjét 5 cm^3 perhydrol, 5 cm^3 n. kálilúg és elegendő mennyiségű víz elegyével előre megtöltöttük és 10 percen át desztillálunk.² Megjegyzendő, hogy desztillálás közben célszerű a kis tölsér csövét 2—3-szor alkalmas módon a lombikba öblíteni. (A tölsérbe öntött vizet gummicső segítségével a lombikba fujjuk.) A tölsérke csövében maradt víz ugyanis rendszeren kénhidrogéntartalmú. Tíz perc elteltével, állandó forralás közben szétszedjük a készüléket. A lombik tartalmát úgy vizsgáljuk, mint fentebb leirtuk. A szedő tartalmát, melyben a kénhidrogén kénje mint sulfát-ion van, nagyobb lombikba öblítjük, körülbelül $70\text{—}80 \text{ cm}^3$ -re befőzzük, miáltal

¹ Gyógyszerészek Lapja, XVII. 4. (1922), rajzzal. — Magyar Chem. Folyóirat, 4. (1923.) — Zeitschr. f. anal. Ch., 62, 339 (1923).

² A készülék összeállítása a polysulfid-oldatnak a lombikba való csurgatása után pár másodpercet igényel; a fokozatosan lehűlő készülék inkább levegőt szív be, így hát kénhidrogén-vesztéség alig állhat elő.

Házilag készült Na₂S oldata.

II. tábla.

52

Vizsgált anyag	Sulfid-kén, mint BaSO ₄ mg		Talált sulfid-kén mg		Polysulfid-kén mérésére fogyaszt Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Talált polysulfid-kén mg		Thiosulfát-kén mérésére fogyaszt J ₂ -oldat cm ³	Talált thiosulfát-kén mg		Sulfid-, polysulfid-, thiosulfát-kén összege mg	Összes kén, mint BaSO ₄ mg		Talált összes kén mg	
	corr.					¹ / ₁₀₀ n. oldat				¹ / ₁₀₀ n. oldat				corr.	
2 cm ³ Na ₂ S-oldat	416·6	419·1	57·56	57·53	4·55	0·73	0·73	1·83	1·17	1·19	57·53	428·4	431·0	50·19	59·19
	416·2	418·7	57·50		4·58	0·73		1·93	1·24		0·73				
	416·4	418·9	57·53		4·61	0·74		1·83	1·17		1·19				
											59·45				

Házilag készült Na₂S oldata, melyben ként oldottam.

2 cm ³ Na ₂ S-oldat	35·2	corr. 35·4	4·86	4·84	¹ / ₁₀₀ n. oldat 6·75	10·82	10·77	¹ / ₁₀₀ n. oldat 6·64	42·58	42·75	4·84	2·200·6 = 419·2	421·7	57·91	58·02
	34·5	34·7	4·77		6·65	10·66		6·67	42·77		10·77				
	35·4	35·6	4·89		6·75	10·82		6·69	42·90		42·75				
											58·36				

5%-os kaliumkénmáj-oldat.¹

2 cm ³ K ₂ Sx-oldat	58·9	59·3	8·14	8·14	¹ / ₁₀ n. oldat 11·40	18·27	18·27	¹ / ₁₀ n. oldat 2·20	14·11	14·13	8·14	292·2	294·0	40·38	40·37
	58·5	58·9	8·09		11·40	18·27		2·21	14·17		18·27				
	59·2	59·6	8·19		11·40	18·27		2·20	14·11		14·13				
											40·54				

10%-os káliumkénmáj-oldat.²

2 cm ³ K ₂ Sx-oldat	131·4	132·2	18·16	18·26	¹ / ₁₀ n. oldat 26·44	42·38	42·39	¹ / ₁₀ n. oldat 4·03	25·84	25·95	18·26	621·7	625·4	85·89	85·89
					26·46	42·42		4·04	25·90		42·39				
	132·8	133·6	18·35		26·44	42·38		4·07	26·10		25·95				
											86·60				

Frissen készült, nagyon híg ammoniumsulfid-oldat.

1 cm ³ (H ₄ N) ₂ S- oldat	81·4	81·9	11·25	11·24	^{1/100} n. oldat	0·23	0·23	^{1/100} n. oldat	0·62	0·60	11·24	87·5	88·0	12·09	12·09
					1·42	0·23		0·90	0·23		87·2	87·7	12·05		
	81·3	81·8	11·23		1·42	0·23		0·94	0·60		87·8	88·3	12·13		
											12·07				

Calciumpolysulfid oldat.³

Alkalmazott CaSx-oldat	Alkalmazott 10%-os KCN cm ³	Bórsavas forralás után fogyott ^{1/10} n. HCl cm ³	A sulfid-kén kiszámítása	Talált sulfid-kén mg	Polysulfid- kén mérésére fogyott ^{1/10} n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Talált polysulfid-kén mg	Thiosulfát- kén mérésére fogyott ^{1/10} n. T ₂ -old. cm ³	Talált thiosulfát-kén mg	A sulfid- polysulfid-, thiosulfát- kén összege mg		
1 cm ³	2 cm ³ = 29·17 cm ³ ^{1/10} n. HCl	18·78 18·82 18·75 18·78 k. é.	18·78 + 21·11 = = 39·89 39·89 - 29·17 = = 10·72 cm ³ ^{1/10} n. HCl	17·18	42·14 42·30 42·19	67·55 67·81 67·63	67·66	2·99 3·01 2·99	19·17 19·30 19·17	19·21	17·18 67·66 19·21 104·05

¹ A III. magyar gyógyszerkönyv előírása szerint készült kénmáj (kb. 1 éves) oldata.

² A III. magyar gyógyszerkönyv előírása szerint készült friss kénmáj oldata.

³ A II. magyar gyógyszerkönyv előírása szerint frissen készült Vleminx-oldat.

egyszersmind a hidrogénhyperoxyd feleslegét is elbontottuk. A folyadékot gondos semlegesítés után 200 cm³-es jénai hengerpohárba öblítjük, 1—5 cm³ n. sósavval megsavanyítjuk, 1 g ammoniumchloridot teszünk hozzá és 100 cm³-re kiegészítjük. Az így előkészített oldatban a sulfát-ion mennyiségét Winkler Lajos¹ szerint meghatározzuk. (Javító tényező száritott csapadékra vonatkoztatva: 1·006.) A bárium-sulfát javított súlyából számítjuk ki a sulfid-kén mennyiségét.

A közölt módszerekkel saját készítésű natrium-, kalium-, ammonium- és calciumpolysulfid-oldatok sulfid-, polysulfid- és thiosulfát-kénjét határozta meg. Ellenőrzésképpen ugyanezen oldatok összes kénjét megmértem. Evégből ugyanolyan oldatrészleteket, melyek kb. 0·20 g kénmájat tartalmaztak, kis lombikban 50 cm³ vízzel, 5 cm³ perhydrollal és 5 cm³ káliüggal elegyítettem, majd 10 percen át élénken forraltam. A lehűtött oldatokat gondosan semlegesítve, 200 cm³-es jénai hengerpohárba öblítettem, 1—5 cm³ n. sósavval megsavanyítottam és 1 g ammoniumchlorid hozzáadása után 100 cm³-re kiegészítettem. A továbbiakban is Winkler Lajos eljárása szerint határozta meg a sulfát-ion mennyiségét. A számítás alapjául természetesen jelen esetben is a javított bárium-sulfát-értékek szerepeltek. Általában a korrigálatlan értékek használhatatlanok voltak.

A vizsgálatok eredményeit a II. táblában foglaltam össze. Megjegyzendő, hogy egyszerűség kedvéért a sulfid-, polysulfid- és thiosulfát-kén meghatározására mindig külön-külön oldatrészleteket mértem le.

A kísérleti adatok szerint a közölt eljárások alkali- és földalkalipolysulfidok vizsgálatára eredményesen használhatók. Alkalmos e módszer a növényi betegségeknek védekező szerül használatos calciumpolysulfid-oldatok értékének meghatározására. A kísérletek szerint igen kis mennyiségű polysulfid-kén meghatározása is sikerül ez eljárással.

Megemlítenédőnek tartom végül, hogy az ez irányú kísérletek szerint a közölt módszerrel a tetrathionat-ként is közvetlenül meghatározhatjuk a thiosulfát-kén mellett.² Ez a körülmény okozza, hogy e módszer a tetrathionat-kénnek és a polysulfid-kénnek egymás mellett való meghatározására nem alkalmas.

¹ V. ö. Zeitschr. f. angew. Chem., 30, 251 (1917), 33, 59, 159, 162 (1920).

² V. ö. A. Kurtenacker u. A. Fritsch: Eine neue Methode zur Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit und von Tetrathionat. Zeitschr. f. anorg. Ch., 117, 202, 262 (1921).

Az anionok minőségi kimutatása.¹

Irta: *Bicskei József.*

Egy ismeretlen anyag elemzése két feladatot foglal magában: a kationok és az anionok kimutatását. Ezen célból az oldathoz kémszereket adunk és az ezek hatására létesült jellemző változásokból következtetünk az oldatban levő ionokra. Ilyen változások a gázfejlődés, színváltozás és csapadékképződés. Ezek közül az utolsónak jut a legfontosabb szerep, mert a minőségi kémiai analízis módszerei az oldékonyságra vannak alapítva és aszerint, hogy egyfelől a fémsulfidok és -karbonátok, másfelől pedig a savmaradékok

¹ Dolgozat a kir. magyar Pázmány Péter-tud.-egyetem II. sz. kémiai intézetéből. Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1924. november 25-én tartott 200. ülésén.

bárium- és ezüstsói az általunk megszabott feltételek mellett oldhatók, vagy gyakorlatilag oldhatatlanok, a kationokat is, meg az anionokat is osztályokra osztjuk.

Ha ezen osztályokat figyelmesen átnézzük, rögtön feltűnik, hogy a kationok osztályai általában fizikai és kémiai tulajdonságokban hasonló tagokból állanak, az anionok osztályainál azonban ez úgyszólván kivételesen fordul elő. Ezért van az, hogy a kationok osztályai hosszú időn keresztül változatlanul maradtak, míg az anionok osztályait igen gyakran megváltoztatták. Az eszközölt változtatások azonban sem egységességet nem hoztak az osztályokba, sem pedig a tévedések lehetőségét nem csökkentették, melyek részben a csapadékok hasonlósága, részben pedig a komplikált oldékonysági viszonyok miatt — különösen a kezdőknél — igen gyakran előfordulnak.

Nemcsak elképzelhetők, hanem kívánatosak is azonban olyan módszerek, melyek nem fizikai, hanem jellemző kémiai sajátságokra vannak alapítva. Ilyen fontos és a belső szerkezetre világot vető sajátsága az ionnak: az oxidációs-redukációs folyamatok létesítésére való képessége. Az ilyen alapon felépített módszer egyfelől az anionok rendszeres csoportosítását, másfelől pedig az anionnak olyan kimutatását teszi lehetővé, mely a kimutatás közben annak egy igen fontos kémiai sajátságát is megismerteti.

Régóta ismeretes tény, hogy az oxidációs-redukációs folyamatok lejátszódása általában valamely változó vegyértékű elem jelenlétéhez van kötve. Ha az elemek periodusos táblázatát figyelmesen megnézzük, látjuk, hogy a változó vegyértékűség a táblázat jobb oldalát jellemzi és ugyanítt láthatók az anionok építőkövei: a nemfémek és azok a fémek, melyek mint anionképző alkatrészek igen gyakran szerepelnek. Közelfekvő volt tehát a gondolat, hogy az anionok módszeres kimutatásánál az oxidációs-redukációs folyamat létesítésére való képességet vegyem alapul.

Ezen az alapon az anionoknak három osztályát különböztetem meg, ú. m. 1. redukáló, 2. oxidáló és 3. közömbös osztályt.

I. Redukáló osztály.

Ezen osztályba tartoznak elvileg mindazok az anionok, melyek vizes oldatban redukáló hatást fejtenek ki; gyakorlatilag pedig azok, melyek híg kénsavval savanyított közegben a híg (kb. 1/10 n.) káliumpermanganát-oldat egy-két cseppjét hidegen vagy felmelegítve elszíntelenítik (fogyasztják). Ezen osztályba tartoznak a jodid, bromid, chlorid, ferrocyanid, rhodanid, sulfid, sulfit, thiosulfát, nitrit, foszfit, hypofoszfit, továbbá a salicylát, oxalát, tartarát és citrát. Annak megfelelően, hogy a káliumpermanganát-oldat elszíntelenedése egyszer pillanatnyilag, máskor pedig csak későbbben, illetőleg melegítés hatására következik be, az osztály két fokozatra van osztva, melyeket lényeges különbség nem választ el egymástól csak fokozati. E két fokozat azonban lehetővé teszi, hogy adott esetben a keresett anion nagyobb vagy kisebb redukálóképességére, illetőleg magasabb vagy alacsonyabb koncentrációjára következtessünk.

A káliumpermanganát-oldat cseppjeinek fogyasztásakor az eredetileg színtelen oldatból előtörő zöld-barna szín az elemállapotban kilépő halogéneket jelenti; a szín okozóját tetrachlórmetánnal, esetleg még káliumbromid-oldat hozzáátételével, vagy 1—2 csepp indigó-oldattal a szokásos módon azonosítjuk.

Ha az osztálykémyszer fogyasztásakor új szín nem lép fel, akkor az oldat új próbájához a második főkémyszernek, ferrichlorid-oldatnak 1—2 cseppjét cseppentjük. Az ekkor fellépő változás kétféle lehet: színeződés vagy csapadékképződés. A kék szín a ferrocyanidet jellemzi, az ibolya pedig a salicylátot még a thiosulfátot (az utóbbitól létesített ibolyaszíneződés melegítés hatására eltűnik); a vörös szín megjelenése a rhodanidot jellemzi, ha híg ásványi sav hatására nem tűnik el; ha a vörös szín eltűnik néhány csepp sav hozzátételére, úgy nitrit, illetőleg sulfit van jelen. Ha a keletkezett csapadék fekete, a sulfid jelenléte van igazolva, ha pedig fehér, akkor sulfid, fosphit, illetőleg hypophosphit lehetnek jelen. A szükséges megkülönböztető és identifikáló reakciók megválasztásánál arra törekedtem, hogy a lehetőség szerint az alapgondolat érvényesüljön. Ezért szolgál a nitrit és sulfit megkülönböztetésére a savanyú káliumjodid-oldat, melyből a nitrit jódot választ ki és így a sulfittól eltérő kémiai viselkedése ad alapot a megkülönböztetésre. A ferrichlorid okozta fehér csapadék okozóját pedig az új próbához elegyített savanyú rézsulfát-oldat árulja el; az ekkor kapott fekete csapadék a sulfidra jellemző, ha pedig nem kapunk csapadékot, az elegyet forrásig melegítjük: a világosvörös csapadék megjelenése az erősebb redukálóképességű hypophosphitet jellemzi.

Abban az esetben, ha a ferrichlorid hatására semmi változást nem tapasztalunk, úgy a lehetséges chloridra, oxalatra, tartaratra és citrátra a táblázatban feltüntetett módon vizsgálunk.

II. Oxidáló osztály.

Elvileg ezen osztály azokat az anionokat foglalja magában, melyek vizes oldatban oxidáló hatást fejtenek ki. Az osztálykémyszer megválasztásánál itt is a folyamat láthatóvá tétele, továbbá az erős redukálóképesség voltak az irányadó szempontok. Ezért választottam osztálykémyszernek a híg káliumjodid-oldatot, melyből savanyú közegben a jód oxidációs-redukációs folyamat létesítésével könnyen szabaddá tehető és a kiváló jód keményítővel igen érzékenyen indikálható. Ezen osztályba a következő anionok tartoznak: a permanganát, hypochlorit, bichromát, chromát, nitrit, bromát, jodát, chlorát, ferricyanid és a nitrát. Ezek közül az első kettő az oxidációra való fokozottabb készséget árul el, amennyiben még lúgos közegben is választanak ki jódot a káliumjodid-oldatból, míg a következők erre nem képesek. A bromáttól kezdve pedig az oxidációra való készség fokozatosan gyengül, annyira, hogy a nitrát már meg sem tudja indítani a folyamatot; ez utóbbinak beosztását azonban logikai és gyakorlati okok tették szükségessé. Az a tény, hogy a hypochlorit és a nitrit nagyobb készséget mutatnak az oxidációs-redukációs folyamat megindítására, mint a magasabb fokozatú chlorát és nitrát, ez utóbbiak hasonló és minden bizonnyal zártabb szerkezetére enged következtetni. Ha még az előzőekhez megemlítem a szabad chlórt tartalmazó hypochloritnak ama jellemző viselkedését, hogy savanyú közegben a kiválasztott jódot rögtön el is tünteti, mert azzal a szabad chlór részben egyesül, részben magasabb oxidációs fokozatba viszi át, világos, hogy az indikátor azonnali jelzésének elmaradása még nem jelenti azt, hogy az oldatban oxidáló anion nincs jelen. Az a mód, mellyel a többitől eltérő viselkedésű anionokat az oxidációs-redukációs folyamat gyors lejátszására kényszerítjük, illetőleg az indikátornak a jelzését lehetővé tesszük, mindenkor jellemző az illető anionra. A chlorátra pl. jellemző, hogy gyengén savanyi-

tott közegben pillanatnyilag alig választ ki jódot; ha azonban az elegyet rövid ideig állani hagyjuk, vagy melegítjük, a jód kiválása észlelhető lesz. Ehhez hasonló magatartást tanúsít a ferricyanid is, míg a nitrát csak akkor választ ki jódot, ha a nitráttal szemben felmutatott oxigéntöbbletétől — mely úgy látszik gátló hatást fejt ki — alkalmas módon megszabadítjuk. Ezen három utóbb említett anion szerepel a táblázat „C” oszlopában, míg a többiek ennek „A” és „B” oszlopában vannak csoportosítva. Az osztály második főkémszere a ferrosulfát-oldat, mely ugyanazt a szerepet játsza, mint a redukáló osztályban a ferrichlorid és ezzel a két osztály analitikai menete szimmetrikus megoldást nyert. Ezen osztályban is előfordul, hogy ugyanazon anion a táblázat két helyén szerepel; ennek jelentése is, meg gyakorlati oka is van. A bromát-ferrosulfát-reakció azonnal brómot eredményez; igen híg bromát-oldat esetében azonban színváltozás alig észlelhető és így a bromátnak az „A” oszlop „c” rovatában való megjelenése alacsonyabb koncentrációt jelent. A jodát-ferrosulfát-reakció, már sokkal lassabban megy végbe és így a jodátból nem kapunk azonnal jódot, aránylag rövid idő alatt azonban már észlelhető a jód kiválás. Hasonlóan hat a chlorát is a ferrosulfátra, mely azonban chloriddá redukálódik.

III. Közömbös osztály.

A közömbös osztályba azok az anionok tartoznak, melyek híg vizes oldatban sem redukáló, sem oxidáló hatást nem fejtenek ki. Ezek: a fluorosilikát és sulfát; phosphát, silikát, hydroxyl, karbonát, borát és fluorid; acetát, cyanát, cyanid és chlorid (ez utóbbi alacsony koncentrációban). Ezek kimutatása jobb módszer hiánya miatt a csapadékos eljárás szerint történhet úgy, amint ez a megfelelő táblázatból látható. Itt is arra törekedtem, hogy a kimutatás az ismeretlen oldat koncentrációjától lehetőleg független és biztos legyen, épen ezért elkerülhetetlen volt, hogy egyes anionok a táblázatnak több helyén is szerepeljenek.

*

A módszer gyakorlati alkalmazása előtt — bár általában csak a változó vegyértékű és színes kationok zavarnak — az I—III. osztály kationjait leválasztjuk olyan kémszerrel, mely sem a káliumjodid, sem a káliumpermanganát oldatára nem hat (pl. szódaoldattal), vagy az oldatból forralással elfávolítható (adott esetben pl. kénhydrogénnel); meg kell továbbá győződnünk arról, hogy az általunk használt kénsav nem fogyaszt-e permanganátot és nem választ-e ki jódot. Ha ezen feltételeknek eleget tettünk, vizsgálhatunk az anionra először a redukáló, majd az oxidáló és végül a közömbös osztályban.

*

REDUKÁLÓ OSZTÁLY.

Az ismeretlen oldat 1—2 cm³-éhez kb. félannyi híg kénsavat öntünk és az elegyhez egy csepp KMnO₄ oldatot cseppentünk; elszíntelenedés esetén még 1—2 cseppet. Ha a KMnO₄ színe hidegen, vagy az elegy felmelegítésekor eltűnik, akkor az anion ezen osztályba tartozik; ha forrásig felmelegítve sem tűnik el, úgy az oxidáló, illetőleg a közömbös osztályban keresendő.

A KMnO_4 -oldat színe eltűnik

A) hidegen azonnal

B) hidegen lassan, melegen gyorsan

a) Az eredetileg színtelen oldat barnás- vagy zöldessárga lesz. Folytatólag CCl_4 -t adunk az elegyhez, összerázás után a CCl_4 színe:

- | | | |
|---|-----|---------------------|
| 1. ibolya | I | |
| 2. barna-sárga (magasabb konc.) | Br | (alacsonyabb konc.) |
| 3. színtelen (igen magas konc.) | Cl* | (alacsonyabb konc.) |

b) A rózsaszín — új szín megjelenése nélkül — egyszerűen eltűnik.

Új próbához 1—2 csepp FeCl_3 -oldatot adva:

I. színeződés keletkezik:

I. színeződés keletkezik:

a) vörös,

ibolya $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OH} \cdot \text{COO}'$
L. parallel oszlop I. c).

- mely híg ásványi sav hatására nem tűnik el SCN'
- eltűnik; új próbához kevés híg H_2SO_4 -at és 1—2 csepp KJ -oldatot és ke ményítőoldatot téve:

II. csapadék keletkezik:

fehér csapadék; új próbához kevés CuSO_4 és pár csepp H_2SO_4 -oldatot teszünk és az elegyet forrásig melegítjük:

kék színeződés NO_3'
semmi változás SO_3''''

b) kék $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$

vörös csapadék $\text{H}_3\text{PO}_3'$
semmi változás HPO_3''

c) ibolya

L. parallel oszlop II. b) 2.

- mely felmelegítve eltűnik $\text{S}_2\text{O}_3''$
- nem tűnik el $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OH} \cdot \text{COO}'$

II. csapadék keletkezik:

III. Semmi változás.

a) fekete csapadék . . . S''

b) fehér csapadék

Az osztályreakciót megismételjük és az elszíntelenedett elegyhez 1 csepp indigó-oldatot adunk:

új próbához kevés CuSO_4 -oldatot és pár csepp H_2SO_4 -oldatot adva:

a) az indigó színe eltűnik . Cl'

b) az indigó színe megmarad:

- fekete csapadék S''
- semmi változás, de az elegy forrásig melegítve:

új próbához ecetsavat és CaCl_2 oldatot adunk és az elegyet erősen össze-rázzuk:

vörös csapadék $\text{H}_3\text{PO}_3'$
semmi változás HPO_3''''

- fehér csapadék $\text{C}_2\text{O}_4''$
- csapadék nem keletkezik; új próbához $\frac{1}{20}$ tf. Deniges-kémszert és forralás után még 3—4 csepp KMnO_4 -oldatot adunk:

fehér csapadék $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7''''$
csapadék nem keletkezik . $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6'\dagger$

Ellenőrzés:

* 1—2 csepp KBr -oldattal folytatólag összerázva a CCl_4 színe sárga lesz a kiváló brómtól; KBr helyett indigó-oldatot használva, ennek 1—2 cseppjét elszínteleníti.

** Új próba fejlődő hidrogén hatásának kitéve (egy darabka Zn és híg H_2SO_4 hozzáadásával) kénkiválást és kénhidrogén-fejlődést eredményez, az utóbbi jelenlétét a kémcső falán tüvegbotról lecsúsztatott ólomacetát-csepp barna útja jelzi.

*** Új próba, továbbá híg HCl és HgCl_2 -oldatból álló elegy forralva fehér vagy szürke csapadékot eredményez.

† Új próbát semlegesítjük és néhány csepp AgNO_3 -oldatot, — ha csapadék képződik, annyit, amelytől már nem válik ki újabb csapadék, — majd pár csepp (illetőleg annyi, amennyi a csapadék feloldására szükséges) ammónia-oldatot adunk hozzá és az elegyet forraljuk; szürke vagy fémes bevonat a kémcső falán.

OXIDÁLÓ OSZTÁLY.

Az oldat 1—2 cm^3 -ét híg kénsavval megsavanyítjuk és hozzá pár csepp keményítő-oldatot, majd 1-2 csepp KJ oldatot cseppentünk és az elegyet összerázzuk:

KÖZÖMBÖS OSZTÁLY.

Az ismeretlen oldat 1—2 cm³-éhez néhány csepp *BaCl₂-oldatot* adva:

A) fehér csapadék, mely hig salétromsav hatására:

a) feloldódik, új próbához néhány csepp AgNO₃-oldatot adunk:

I. csapadék keletkezik, melynek színe:

1. kénsárga PO₄^{'''}

2. vöröses sárga SiO₃^{''}

3. barnás fekete OH[']

4. fehér; új próbához hig kén-

savat adunk:

pezsgés észlelhető CO₃^{''}

„ nem észlelhető BO₂[']

II. csapadék nem keletkezik . . . F^{*}

b) nem oldódik, új próbához (H₄N)OH-

oldatot adunk:

1. kocsonyás csapadék SiF₆^{''}

2. csapadék nem keletkezik . . . SO₄^{''}

Ellenőrzés:

* Új próba Pb(NO₃)₂-oldattal fehér csapadékot ad, mely forró vízben nem oldódik.

** Új próba semleges oldatban FeCl₃-oldattal vörös színeződést ad.

*** Új próbához hig kénsvavat adva, pezsgést észlelünk.

B) csapadék nem keletkezik:

Új próbához néhány csepp AgNO₃-oldatot adunk:

a) csapadék keletkezik, színe:

I. fehér

a) kristályos, mely forralva oldódik C₂H₃O₂^{'***}

b) túró, forraláskor nem oldódik; folytatólag hig salétromsavat adunk az elegyhez:

1. a csapadék oldódik . . . OCN^{'***}

2. a csapadék nem oldódik; de H₄N.OH hatására feloldódik; új próbához 1-2 csepp AgNO₃-oldatot adunk, fehér felhős csapadék, mely összerázza eltűnik CN[']

nem tűnik el: a nátronlúggal lúgossá tett új próbához 2—3 csepp FeSO₄-oldatot adunk, az elegyet felforraljuk, majd hig HCl-al megsavanyítjuk és pár csepp FeCl₃-oldatot adunk hozzá: kék (zöld) színeződés keletkezik CN[']
 „ „ „ „ Cl[']

II. csokoládébarna színű csapadék:

Új próbát hig sósavval megsavanyítjuk és kurkuma-papirozt mártunk bele, melyet láng fölött magasan tartva megszáritunk; a kurkuma-papír színe:

a) piros BO₃^{'''}

b) nem változik OH[']

β) csapadék nem keletkezik:

Új próbának hig sósavval savanyított oldatába kurkuma-papirozt mártunk és ezt láng felett magasan tartva megszáritjuk; a kurkuma-papír színe: piros lesz BO₃^{'''}

a kurkuma-papír színe nem változik C₂H₃O₂^{'***}

Ezen módszernek fontosabb előnyei a következők:

1. Minthogy az anionoknak — az őket alkotó reprezentáns elem jelleméből örökölt, vagy adott helyzetüknek megfelelő — természetes sajátosságai szabják meg az osztályokat, a kimutatás elsősorban a jellemen keresztül történik.

2. Az adott esetben a kimutatáshoz az oldatnak 3—4 cseppje is elegendő.

3. Az anion mennyiségi meghatározásának módjára már előre világosított. — A még hiányzó fontosabb anionoknak ezen osztályokba való beosztását, valamint az alapelvnek az összetett analizisben való alkalmazását későbbi dolgozataimban szándékozom megismertetni; addig is, míg ez megtörténik, szolgálhatja ez a rövid vázlat azt a célt, amelynek szánva volt, hogy a kezdő analitikus a vizes oldatban levő vegyület anionjának keresése közben ennek egy lényeges chemiai sajátosságát is megismerje.

Logaros alkoholtáblázat 15 és 20 C⁰-ra.

Irtá : *S. Pálinkás Gyula.*

Az alkoholtartalom pontos meghatározása végett a vizsgálandó folyadékot (bor, sör, pálinka, cefre, kivonat, stb.) ledesztilláljuk s ezután az extraktanyagtól mentes párlat fajsúlyából kiszámítjuk a szesztartalmat. Erre a célra empirikus úton megszerkesztett alkoholtáblázatok szolgálnak, melyekből a fajsúlyoknak megfelelő alkoholtartalmak egyszerűen kikereshetők.

A párlat fajsúlyát kiszámíthatjuk, ha a desztillátum súlyát elosztjuk az ugyanolyan térfogatú és hőmérsékletű tiszta víz súlyával, vagyis a piknométer úgynevezett vízsúlyával.

Ez az egyszerű számtani művelet azonban minden egyszerűsége mellett is igen időtrábló munka, mert az 5—6 számjegyből álló tagok között végzendő osztás legalább 4—5 percet igényel, sőt midőn a tévedések kiküszöbölése és a biztonság végett újra ellenőrizzük avagy téves számolás következtében újra számolunk, akkor egy-egy fajsúly kiszámítása kb. 8—10 percbe kerül. Ha naponta csak 25 ilyen számolást kell végeznünk, — az magábanvéve a legjobb esetben is 2 órát rabol el a laboratóriumi munkaidőből. Megrövidíthetjük a számolási műveletet, ha az osztást logarokkal végezzük, ilyenképpen csak felényi a munka, de még mindig kényelmetlen, azonkívül a logarkeresés és a numerus visszakeresése közben is könnyen tévedhetünk. (A logarok nagyon hasonlóak a fajsúlyszámokhoz s elvethetjük, a logart nézzük fajsúlynak.)

A hosszadalmas számolást azonban nagyon megegyszerűsíthetjük és megrövidíthetjük, ha a fajsúlyok helyett azok logarait illesztjük bele az alkoholtáblázatba s ilyenkor a logarhoz tartozó szám, mint fajsúly, visszakeresése egészen elmarad, mert nekünk a fajsúlyra többnyire semmi szükségünk sincs, mint elemzési adatra, — ez csak közbülső érték, hogy általa az alkohol %^o-ot megkaphassuk. Az alanti táblázattal $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ perc alatt kiszámíthatjuk az alkoholtartalmat, tehát az előbbi 25 számolás $2\frac{1}{2}$ órájával szemben csak 12—15 percet vesz igénybe a művelet, — tehát nagyon jelentős időmegtakarítást érhetünk el, azonkívül az eredmény mindenkor teljesen biztos.

Lássuk tehát a számítás menetét és a táblázat levezetését.

Egyszerű osztással :

$$\text{fajsúly} = \frac{\text{desztillátum súly}}{\text{vízsúly}} = \frac{49\cdot044 \text{ g}}{49\cdot887 \text{ g}} = 0\cdot98310$$

A 0·98310 fajsúlynak a Windisch-féle alkoholtáblázat szerint 13·16 térf. % alkoholtartalom felel meg.

Logarithmussal :

log. 49·044 : 49·887

1·690586

1·697987

0·992599 — 1 = Num. 0·98310 = 13·16 térf. %.

I. A desztillátum súlyának logarai.

Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
48·50	685 742	751	760	769	778	787	796	804	813	822	48·80	688 420	429	438	447	455	464	473	482	491	500
51	831	840	849	858	867	876	885	894	903	912	81	509	518	527	536	544	553	562	571	580	589
52	921	930	939	948	957	966	975	983	992	*001	82	598	607	616	625	633	642	651	660	669	678
53	686 010	019	028	037	046	055	064	073	082	091	83	687	696	705	713	*22	731	740	749	758	767
54	100	109	118	127	136	145	154	162	171	180	84	776	785	793	802	811	820	829	838	847	856
55	189	198	207	216	225	234	243	252	261	270	85	865	874	882	891	900	909	918	927	936	945
56	279	288	297	306	315	323	332	341	350	359	86	954	962	971	980	989	998	*007	*016	*025	*034
57	368	377	386	395	404	413	422	431	440	449	87	689 042	051	060	069	078	087	096	105	113	122
58	458	467	475	484	493	502	511	520	529	538	88	131	140	149	158	167	176	185	193	202	211
59	547	556	565	574	583	592	601	610	618	627	89	220	229	238	247	256	265	273	282	291	300
48·60	636	645	654	663	672	681	690	699	708	717	48·90	309	318	327	336	344	353	362	371	380	389
61	726	735	744	752	761	770	779	788	797	806	91	398	407	415	424	433	442	451	460	469	478
62	815	824	833	842	851	860	869	878	886	895	92	486	495	504	513	522	531	540	549	558	566
63	904	913	922	931	940	949	958	967	976	985	93	575	584	593	602	611	620	629	637	646	655
64	994	*003	*011	*020	*029	*038	*047	*056	*065	*074	94	664	673	682	691	700	708	717	726	735	744
65	687 083	092	101	110	119	128	136	145	154	163	95	753	762	770	779	788	797	806	815	824	833
66	172	181	190	199	208	217	226	235	244	252	96	841	850	859	868	877	886	895	904	912	921
67	261	270	279	288	297	306	315	324	333	342	97	930	939	948	957	966	974	983	992	*001	*010
68	351	360	368	377	386	395	404	413	422	431	98	690 019	028	037	045	054	063	072	081	090	099
69	440	449	458	467	476	484	493	502	511	520	99	107	116	125	134	143	152	161	170	178	187
48·70	529	538	547	556	565	574	583	591	600	609	49·00	196	205	214	223	232	240	249	258	267	276
71	618	627	636	645	654	663	672	681	690	698	01	285	294	302	311	320	329	338	347	356	364
72	707	716	725	734	743	752	761	770	779	788	02	373	382	391	400	409	418	427	435	444	453
73	796	805	814	823	832	841	850	859	868	877	03	462	471	480	489	497	506	515	524	533	542
74	886	894	903	912	921	930	939	948	957	966	04	551	559	568	577	586	595	604	612	621	630
75	975	984	992	*001	*010	*019	*028	*037	*046	*055	05	639	648	657	666	674	683	692	701	710	719
76	688 064	073	082	090	099	108	117	126	135	144	06	728	736	745	754	763	772	781	790	798	807
77	153	162	171	180	188	197	206	215	224	233	07	816	825	834	843	852	860	869	878	887	896
78	242	251	260	269	277	286	295	304	313	322	08	905	913	922	931	940	949	958	967	975	984
79	331	340	349	358	366	375	384	393	402	411	09	993	*002	*011	*020	*028	*037	*046	*055	*064	*073
Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
49-10	691 082	090	099	108	117	126	135	143	152	161	49-40	693 727	736	745	753	762	771	780	789	797	806
11	170	179	188	197	205	214	223	232	241	250	41	815	824	832	841	850	859	868	876	885	894
12	258	267	276	285	294	303	311	320	329	338	42	903	912	920	929	938	947	956	964	973	982
13	347	356	364	373	382	391	400	409	418	426	43	991	999	*008	*017	*026	*035	*043	*052	*061	*070
14	435	444	453	462	471	479	488	497	506	515	44	694 079	087	096	105	114	122	131	140	149	158
15	524	532	541	550	559	568	577	585	594	603	45	166	175	184	193	201	210	219	228	237	245
16	612	621	630	638	647	656	665	674	683	691	46	254	263	272	281	289	298	307	316	324	333
17	700	709	718	727	736	744	753	762	771	780	47	342	351	360	368	377	386	395	404	412	421
18	789	797	806	815	824	833	842	850	859	868	48	430	439	447	456	465	474	482	491	500	509
19	877	886	895	903	912	921	930	939	947	956	49	518	526	535	544	553	561	570	579	588	596
49-20	965	974	983	992	*000	*009	*018	*027	*036	*045	49-50	605	614	623	632	640	649	658	667	675	684
21	692 053	062	071	080	089	098	106	115	124	133	51	693	702	711	719	728	737	746	754	763	772
22	142	150	159	168	177	186	195	203	212	221	52	781	789	798	807	816	825	833	842	851	860
23	230	239	248	256	265	274	283	292	300	309	53	868	877	886	895	903	912	921	930	939	947
24	318	327	336	345	353	362	371	380	389	397	54	956	965	974	982	991	*000	*009	*017	*026	*035
25	406	415	424	433	442	450	459	468	477	486	55	695 044	052	061	070	079	088	096	105	114	123
26	494	503	512	521	530	539	547	556	565	574	56	131	140	149	158	166	175	184	193	201	210
27	583	591	600	609	618	627	635	644	653	662	57	219	228	236	245	254	263	272	280	289	298
28	671	680	688	697	706	715	724	732	741	750	58	807	315	324	333	342	350	359	368	377	385
29	759	768	776	785	794	803	812	821	829	838	59	394	403	412	420	429	438	447	455	464	473
49-30	847	856	865	873	882	891	900	909	917	926	49-60	482	490	499	508	517	526	534	543	552	561
31	935	944	953	961	970	979	988	997	*006	*014	61	569	578	587	596	604	613	622	631	639	648
32	693 023	032	041	050	058	067	076	085	094	102	62	657	666	674	683	692	701	709	718	727	736
33	111	120	129	138	146	155	164	173	182	190	63	744	753	762	771	779	788	797	806	814	823
34	199	208	217	226	234	243	252	261	270	278	64	832	841	849	858	867	876	884	893	902	911
35	287	296	305	314	322	331	340	349	358	366	65	918	928	937	946	954	963	972	981	989	998
36	375	384	393	402	410	419	428	437	446	454	66	696 007	016	024	033	042	050	059	068	077	085
37	463	472	481	490	498	507	516	525	534	542	67	094	103	112	120	129	138	147	155	164	173
38	551	560	569	578	586	595	604	613	621	630	68	182	190	199	208	217	225	234	243	252	260
39	639	648	657	665	674	683	692	701	709	718	69	269	278	287	295	304	313	321	330	339	348
Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
49-70	696	366	374	383	391	400	409	418	426	435
71	444	453	461	470	479	487	496	505	514	522
72	531	540	549	557	566	575	584	592	601	610
73	619	627	636	645	653	662	671	680	688	697
74	706	715	723	732	741	749	758	767	776	784
75	793	802	811	819	828	837	846	854	863	872
76	880	889	898	907	915	924	933	942	950	959
77	968	976	985	994	*003	*011	*020	*029	*037	*046
78	697	055	064	072	081	090	099	107	116	125
79	142	151	160	168	177	186	195	203	212	221
49-80	229	238	247	256	264	273	282	290	299	308
81	317	325	334	343	351	360	369	378	386	395
82	404	412	421	430	439	447	456	465	474	482
83	491	500	508	517	526	535	543	552	561	569
84	578	587	596	604	613	622	630	639	648	657
Gramm	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	665	674	683	691	700	709	717	726	735	744
	752	761	770	778	787	796	805	813	822	831
	839	848	857	866	874	883	892	900	909	918
	926	935	944	953	961	970	979	987	996	*005
	698	014	022	031	040	048	057	066	074	083
	101	109	118	127	135	144	153	162	170	179
	188	196	205	214	222	231	240	249	257	266
	275	283	292	301	309	318	327	336	344	353
	362	370	379	388	396	405	414	422	431	440
	449	457	466	475	483	492	501	509	518	527
	536	544	553	562	570	579	588	596	605	614
	622	631	640	649	657	666	675	683	692	701
	709	718	727	735	744	753	762	770	779	788
	796	805	814	822	831	840	848	857	866	874
	883	892	901	909	918	927	935	944	953	961

Megjegyzem, hogy 4-jegyű logarokkal dolgozva a logar-differenciák nagyfokú lekerekítése miatt eléggé jelentős eltérések mutatkoznak a valóságos értéktől s ez 0·1—0·15 térf. %, néha 0·2 térf. % alkohol is lehet. Az 5-jegyű logart használva az eltérések 0·03—0·05 térf. % alkohorra rúgnak, míg a 6-jegyű logarnál csak 0·00—0·01 térf. % lehet.

A számításoknál tehát legalább is 6-jegyű logarokkal kellene dolgoznunk, hogy az eredmény pontos legyen.

A táblázatok nagyrészt kiküszöbölik és egyszerűsítik a logarkeresést, míg a numerus visszakeresése elmarad. Az első táblázat tulajdonképpen 6-jegyű logartáblázat, mely az 5-jegyű számoknak közvetlenül megadja a logarát.

A „Gramm” rovatban 48·500—50·000-ig terjedő számok, numerusok vannak s ebbe belesik az 50 cm³-es piknométernél a piknométerek vízsúlyának g-száma, valamint 25 térf. %-ig minden desztillátumsúly g-száma is. A piknométerek vízsúlya állandó érték lévén, azt egyszerűsíteni kell a feljegyezzük a piknométerek üres- és vízsúlyához.

Ha 100 cm³-es piknométerrel dolgozunk, akkor a desztillátumsúlyt és a vízsúlyt megfelezzük s így a táblázatból már kikereshető.

A kiszámítások nem kell egyebet tennünk, mint a megkapott desztillátumsúlynak kikeressük az I. táblázatból a logarát s kivonjuk a piknométer vízsúlyának ismert értékét.

A táblázatban a karakterisztikára, tizedespontra stb. nem vagyunk tekintettel.

Mérés	83·417 g	8. sz. piknométer
Üres piknométer	34·373 g	víz súlya = 49,887 g
Deszt. súly	49·044 g	logara = 697,987
	<u>697,987</u>	
	992,599	

A negatív előjelű karakterisztikát szintén elhagyjuk, mert a táblázatban csak a számjegyek maguk szerepelnek, minden rendfokozat nélkül.

Most a II. táblázatban a 992,599-et keressük fel s találjuk a hozzá legközelebb eső számot, a 992,600-at, ennek pedig 13·16 térf. % alkohol felel meg.

A második táblázatban a logarok az 5-ik számjegynél különböznek 1-gyel, a 6-ik számjegynél tehát 10-el. Ha valamelyik logar közbül esik, akkor vagy az egyik, vagy a másik szám szerint le- vagy kikerekítjük, illetőleg a középértéket megtartjuk. Pl.:

992,600 = 13·16	992,598 = 992,600 = 13·16 térf. %
992,590 = 13·18	992,592 = 992,590 = 13·18 „
de 992,596 vagy	992,594 = 992,595 = 13·17 „

Igy tehát az alkohol %-ot 0·01 térf. % pontossággal tudjuk kikeresni. Szükséges megjegyezni, hogy az alkoholmeghatározásnál teljesen elegendő, ha 3 tizedesig mérünk, mert a desztillátum súlyában a 3-ik tizedesjegynél 1-gyel való eltérés csak 0·02 térf. % alkoholt jelent, tehát semmi értelme sincs, hogy a desztillátum súlyát 4 tizedes jegyig mérjük, mert az úgysem lesz pontosabb, hiszen többszörös próba alapján meggyőződtem róla, hogy a beköszörült dugós piknométerek 5 perc alatt 0·0004—0·0006 g-ot veszítenek súlyukból, tehát a tizedmilligrammig való méréskor a hosszabb lemerési idő alatt sem lehet pontosabb az érték, mintha csak gyorsabban egész milligrammokat mérünk. A gyakorlatban az alkoholmeghatározásnál 0·02 térf. % megegyezés még nagyon-nagyon kiváló eredmény s ha a hiba nagyobb, akkor nem a 3 tizedesen múlik a dolog. A Windisch-féle táblázatban a fajsúlyoknál a 4-ik tizedesben van 1—1 számegység különbség s ennek az alkoholtartalomban 0·07—0·11 térf. % különbség felel meg. Ha tehát a fajsúlyt 5 számjegyre számítjuk ki, akkor kényelmetlen a közbülső érték kikeresése, ha pedig 4 tizedesre le- vagy kikerekítünk, akkor 0·03—0·06 térf. % lesz magábanvéve az eltérés. A logaros alkoholtáblázat tehát ebből a szempontból is célszerűbb, mert az alkohol % sokkal kisebb közökben van megadva.

Egy másik fontos újítást is nyújt a logaros alkoholtáblázat, nevezetesen a logarok utáni első rovatban a 15 °C-on mért desztillátum alkoholtartalma kereshető ki 15 °C-ra vonatkozóan, a második rovatban a 20 °C-on mért desztillátum minden átszámítás és korrekció nélkül közvetlenül megadja a 15 °C-ra vonatkoztatott alkoholtartalmat. (A piknométert nem kell külön beállítani.) Ugyanis az alkoholtáblázatok szokás szerint a 15 °C-ú vízre, mint alapra vonatkoznak, tehát a desztillátum fajsúlyát is 15 °C-on kell mérniük. Ez azonban nyáron nagyon nehézkes, kényelmetlen, hosszadalmas, mert a hűtővíz jóval melegebb szokott lenni, tehát jéggel kell segítenünk. A jég állandó készenlétben való tartása a szórványos meghatározásoknál nagyon költséges.

Azonkívül a 15 °C-ra lehűtött piknométer a meleg, magas relatív páratartalmú laboratóriumi levegőben a szárazra törés után mindjárt harmatos

II. A desztillátum fajsúlyának logara és a hozzátartozó alkohol-térfogatszázalék.
15 C^o és 20 C^o-on.

Logar	15 C ^o	20 C ^o	Logar	15 C ^o	20 C ^o	Logar	15 C ^o	20 C ^o	Logar	15 C ^o	20 C ^o
1000,000	000	—	998,940	163	1:14	997,980	317	2:65	997,450	405	3:50
999,980	003	—	920	166	1:17	970	319	2:67	440	406	3:51
960	006	—	998,900	170	1:21	960	320	2:68	430	407	3:53
940	009	—	880	173	1:24	950	322	2:70	420	409	3:55
920	012	—	860	176	1:27	940	324	2:72	410	410	3:56
999,900	015	—	840	179	1:30	930	325	2:73	997,400	412	3:58
880	018	—	820	182	1:33	920	327	2:75	390	413	3:60
860	021	—	998,800	186	1:37	910	329	2:77	380	415	3:61
840	024	—	780	189	1:40	997,900	330	2:78	370	417	3:63
820	027	—	760	192	1:43	890	332	2:80	360	419	3:63
999,800	030	—	740	195	1:46	880	333	2:81	350	421	3:66
780	034	—	720	198	1:49	870	335	2:83	340	423	3:67
760	037	—	998,700	202	1:52	860	337	2:84	330	424	3:69
740	040	—	680	205	1:55	850	339	2:86	320	426	3:71
720	043	—	660	208	1:58	840	341	2:88	310	428	3:73
999,700	046	0:00	640	211	1:61	830	342	2:90	997,300	429	3:74
680	049	0:03	620	214	1:65	820	343	2:91	290	431	3:75
660	052	0:06	998,600	218	1:68	810	345	2:93	280	433	3:77
640	055	0:09	580	222	1:72	997,800	347	2:94	270	434	3:78
620	058	0:12	560	225	1:75	790	349	2:96	260	436	3:80
999,600	062	0:16	540	228	1:78	780	350	2:97	250	438	3:82
580	065	0:19	520	231	1:81	770	352	2:99	240	439	3:83
560	068	0:22	998,500	234	1:84	760	353	3:00	230	441	3:85
540	071	0:25	480	237	1:87	750	355	3:02	220	443	3:87
520	073	0:28	460	241	1:91	740	357	3:04	210	445	3:89
999,500	077	0:31	440	244	1:94	730	359	3:06	997,200	446	3:90
480	080	0:34	420	247	1:97	720	360	3:07	190	448	3:92
460	083	0:37	998,400	250	1:99	710	361	3:08	180	450	3:94
440	086	0:40	380	253	2:02	997,700	363	3:10	170	451	3:95
420	089	0:43	360	256	2:05	690	365	3:11	160	453	3:97
999,400	092	0:46	340	259	2:08	680	366	3:12	150	454	3:98
380	095	0:48	320	262	2:11	670	368	3:14	140	456	4:00
360	098	0:51	998,300	266	2:15	660	370	3:15	130	457	4:01
340	101	0:54	280	269	2:18	650	371	3:16	120	459	4:03
320	104	0:57	260	272	2:21	640	373	3:18	110	461	4:05
999,300	107	0:60	240	275	2:24	630	375	3:20	997,100	463	4:07
280	110	0:63	220	278	2:27	620	376	3:21	090	464	4:08
260	113	0:66	998,200	282	2:31	610	378	3:23	080	466	4:10
240	116	0:69	180	285	2:34	997,600	380	3:25	070	467	4:11
220	119	0:72	160	288	2:37	590	381	3:26	060	469	4:13
999,200	123	0:75	140	291	2:40	580	383	3:28	050	471	4:15
180	126	0:78	120	294	2:43	570	385	3:29	040	472	4:16
160	129	0:81	998,100	297	2:45	560	387	3:31	030	474	4:18
140	132	0:84	080	300	2:47	550	388	3:32	020	476	4:19
120	135	0:87	070	301	2:48	540	390	3:34	010	477	4:21
999,100	138	0:90	060	302	2:50	530	392	3:36	997,000	479	4:23
080	142	0:94	050	304	2:52	520	393	3:38	996,990	481	4:25
060	145	0:97	040	306	2:54	510	394	3:39	980	483	4:26
040	148	0:99	030	308	2:56	997,500	396	3:41	970	484	4:28
020	151	1:02	020	310	2:58	490	398	3:43	960	486	4:30
999,000	154	1:05	010	312	2:60	480	399	3:44	950	488	4:31
998,980	157	1:08	998,000	314	2:62	470	401	3:46	940	489	4:32
960	160	1:11	997,990	316	2:64	460	403	3:48	930	491	4:34

Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰
996,920	4.93	4.35	996,360	5.89	5.27	995,800	6.88	6.24	995,240	7.91	7.23
910	4.95	4.37	350	5.91	5.29	790	6.90	6.26	230	7.93	7.25
996,900	4.96	4.38	340	5.92	5.30	780	6.92	6.28	220	7.94	7.27
890	4.98	4.40	330	5.94	5.32	770	6.93	6.29	210	7.96	7.29
880	5.00	4.42	320	5.96	5.34	760	6.95	6.31	995,200	7.98	7.30
870	5.01	4.43	310	5.98	5.36	750	6.97	6.33	190	8.00	7.32
860	5.03	4.45	996,300	6.00	5.38	740	6.99	6.34	180	8.02	7.34
850	5.05	4.47	290	6.01	5.39	730	7.01	6.36	170	8.04	7.36
840	5.06	4.48	280	6.03	5.41	720	7.02	6.38	160	8.05	7.38
830	5.08	4.50	270	6.05	5.43	710	7.04	6.39	150	8.07	7.39
820	5.10	4.51	260	6.06	5.45	995,700	7.06	6.41	140	8.09	7.41
810	5.12	4.53	250	6.08	5.47	690	7.08	6.43	130	8.11	7.43
996,800	5.13	4.55	240	6.10	5.48	680	7.10	6.44	120	8.12	7.45
790	5.15	4.57	230	6.11	5.50	670	7.12	6.46	110	8.14	7.47
780	5.16	4.58	220	6.13	5.52	660	7.14	6.48	995,100	8.16	7.48
770	5.18	4.60	210	6.15	5.53	650	7.15	6.50	090	8.18	7.50
760	5.20	4.61	996,200	6.17	5.55	640	7.17	6.52	080	8.20	7.52
750	5.21	4.62	190	6.19	5.57	630	7.19	6.54	070	8.22	7.54
740	5.23	4.64	180	6.21	5.58	620	7.21	6.55	060	8.24	7.55
730	5.25	4.66	170	6.22	5.60	610	7.23	6.57	050	8.25	7.57
720	5.27	4.67	160	6.24	5.62	995,600	7.25	6.59	040	8.27	7.59
710	5.29	4.69	150	6.26	5.64	590	7.27	6.61	030	8.29	7.61
996,700	5.31	4.71	140	6.28	5.65	580	7.28	6.62	020	8.31	7.62
690	5.32	4.72	130	6.29	5.67	570	7.30	6.64	010	8.33	7.64
680	5.34	4.74	120	6.31	5.69	560	7.32	6.66	995,000	8.35	7.66
670	5.36	4.75	110	6.33	5.71	550	7.34	6.68	994,990	8.37	7.68
660	5.37	4.76	996,100	6.35	5.72	540	7.36	6.70	980	8.39	7.70
650	5.39	4.78	090	6.37	5.74	530	7.38	6.72	970	8.41	7.72
640	5.41	4.80	080	6.39	5.76	520	7.39	6.73	960	8.43	7.73
630	5.43	4.82	070	6.40	5.78	510	7.41	6.75	950	8.45	7.75
620	5.45	4.84	060	6.42	5.79	995,500	7.43	6.77	940	8.46	7.77
610	5.47	4.86	050	6.44	5.81	490	7.45	6.79	930	8.48	7.79
996,600	5.48	4.88	040	6.46	5.83	480	7.47	6.80	920	8.50	7.80
590	5.50	4.90	030	6.47	5.84	470	7.49	6.82	910	8.52	7.82
580	5.52	4.92	020	6.49	5.86	460	7.51	6.84	994,900	8.54	7.84
570	5.53	4.93	010	6.51	5.88	450	7.53	6.86	890	8.56	7.86
560	5.55	4.95	996,000	6.53	5.90	440	7.54	6.88	880	8.58	7.88
550	5.57	4.96	995,990	6.55	5.91	430	7.56	6.89	870	8.60	7.89
540	5.58	4.97	980	6.56	5.93	420	7.58	6.91	860	8.62	7.91
530	5.60	4.99	970	6.58	5.94	410	7.59	6.93	850	8.64	7.93
520	5.61	5.01	960	6.60	5.96	995,400	7.61	6.95	840	8.65	7.95
510	5.63	5.03	950	6.62	5.98	390	7.63	6.96	830	8.67	7.97
996,500	5.65	5.05	940	6.64	6.00	380	7.65	6.98	820	8.69	7.98
490	5.66	5.06	930	6.65	6.02	370	7.67	7.00	810	8.71	8.00
480	5.68	5.08	920	6.67	6.03	360	7.69	7.02	994,800	8.73	8.02
470	5.70	5.09	910	6.69	6.05	350	7.71	7.04	790	8.75	8.04
460	5.72	5.11	995,900	6.71	6.07	340	7.73	7.05	780	8.77	8.05
450	5.73	5.12	890	6.72	6.09	330	7.75	7.07	770	8.79	8.07
440	5.75	5.14	880	6.74	6.10	320	7.76	7.09	760	8.81	8.09
430	5.77	5.16	870	6.76	6.12	310	7.78	7.11	750	8.83	8.11
420	5.79	5.18	860	6.78	6.14	995,300	7.80	7.12	740	8.84	8.13
410	5.80	5.19	850	6.79	6.15	290	7.82	7.14	730	8.86	8.15
996,400	5.82	5.20	840	6.81	6.17	280	7.84	7.16	720	8.88	8.17
390	5.84	5.22	830	6.83	6.19	270	7.86	7.18	710	8.90	8.19
380	5.85	5.23	820	6.85	6.21	260	7.87	7.20	994,700	8.92	8.20
370	5.87	5.25	810	6.86	6.22	250	7.89	7.21	690	8.94	8.22

Logar	15 C ^o	20 C ^o	Logar	15 C ^o	20 C ^o	Logar	15 C ^o	20 C ^o	Logar	15 C ^o	20 C ^o
994,680	8-96	8-24	994,120	10-04	9-28	993,560	11-16	10-33	993,000	12-31	11-42
670	8-98	8-26	110	10-06	9-30	550	11-18	10-35	992,990	12-33	11-44
660	9-00	8-28	994,100	10-08	9-31	540	11-20	10-37	980	12-35	11-46
650	9-02	8-30	090	10-10	9-33	530	11-22	10-39	970	12-37	11-48
640	9-03	8-31	080	10-12	9-35	520	11-24	10-41	960	12-39	11-50
630	9-05	8-33	070	10-14	9-37	510	11-26	10-43	950	12-41	11-52
620	9-07	8-35	060	10-16	9-39	993,500	11-28	10-44	940	12-43	11-54
610	9-09	8-37	050	10-18	9-41	490	11-30	10-46	930	12-45	11-56
994,600	9-11	8-39	040	10-20	9-43	480	11-32	10-48	920	12-47	11-58
590	9-13	8-41	030	10-22	9-44	470	11-34	10-50	910	12-49	11-60
580	9-15	8-43	020	10-24	9-46	460	11-36	10-52	992,900	12-52	11-62
570	9-17	8-44	010	10-26	9-48	450	11-38	10-54	890	12-54	11-64
560	9-19	8-46	994,000	10-28	9-50	440	11-40	10-56	880	12-56	11-66
550	9-20	8-48	993,990	10-30	9-52	430	11-42	10-58	870	12-58	11-68
540	9-22	8-50	980	10-32	9-54	420	11-44	10-60	860	12-60	11-70
530	9-24	8-52	970	10-34	9-55	410	11-46	10-61	850	12-62	11-72
520	9-26	8-54	960	10-36	9-57	993,400	11-48	10-63	840	12-64	11-74
510	9-28	8-55	950	10-38	9-59	390	11-50	10-65	830	12-67	11-76
994,500	9-30	8-57	940	10-40	9-61	380	11-52	10-67	820	12-69	11-78
490	9-32	8-59	930	10-42	9-63	370	11-54	10-69	810	12-71	11-80
480	9-34	8-61	920	10-44	9-65	360	11-56	10-70	992,800	12-73	11-82
470	9-36	8-63	910	10-46	9-67	350	11-58	10-72	790	12-75	11-84
460	9-38	8-65	993,900	10-48	9-69	340	11-61	10-74	780	12-77	11-86
450	9-39	8-67	890	10-50	9-70	330	11-63	10-76	770	12-79	11-88
440	9-41	8-69	880	10-52	9-72	320	11-65	10-78	760	12-82	11-90
430	9-43	8-70	870	10-54	9-74	310	11-67	10-80	750	12-84	11-92
420	9-45	8-72	860	10-56	9-76	993,300	11-69	10-82	740	12-86	11-94
410	9-47	8-74	850	10-58	9-78	290	11-71	10-84	730	12-88	11-96
994,400	9-49	8-76	840	10-60	9-80	280	11-73	10-86	720	12-90	11-98
390	9-51	8-78	830	10-62	9-82	270	11-75	10-88	710	12-92	12-00
380	9-53	8-80	820	10-64	9-84	260	11-77	10-90	992,700	12-94	12-02
370	9-55	8-81	810	10-66	9-86	250	11-79	10-92	690	12-96	12-04
360	9-57	8-83	993,800	10-68	9-88	240	11-81	10-94	680	12-98	12-06
350	9-59	8-85	790	10-70	9-90	230	11-83	10-96	670	13-00	12-08
340	9-61	8-87	780	10-72	9-92	220	11-85	10-98	660	13-02	12-10
330	9-63	8-89	770	10-74	9-94	210	11-87	11-00	650	13-05	12-12
320	9-65	8-91	760	10-76	9-96	993,200	11-89	11-02	640	13-07	12-14
310	9-67	8-93	750	10-78	9-98	190	11-91	11-04	630	13-09	12-16
994,300	9-69	8-94	740	10-80	10-00	180	11-93	11-06	620	13-11	12-18
290	9-71	8-96	730	10-82	10-02	170	11-95	11-08	610	13-13	12-20
280	9-73	8-98	720	10-84	10-04	160	11-97	11-10	992,600	13-16	12-22
270	9-75	9-00	710	10-86	10-05	150	11-99	11-12	590	13-18	12-24
260	9-77	9-02	993,700	10-88	10-07	140	12-02	11-14	580	13-20	12-26
250	9-78	9-04	690	10-90	10-09	130	12-04	11-16	570	13-22	12-28
240	9-80	9-05	680	10-92	10-11	120	12-06	11-18	560	13-24	12-30
230	9-82	9-07	670	10-94	10-13	110	12-08	11-20	550	13-26	12-32
220	9-84	9-09	660	10-96	10-15	993,100	12-10	11-22	540	13-28	12-34
210	9-86	9-11	650	10-98	10-17	090	13-12	11-24	530	13-30	12-36
994,200	9-88	9-13	640	11-00	10-19	080	12-14	11-26	520	13-32	12-38
190	9-90	9-15	630	11-02	10-20	070	12-16	11-28	510	13-34	12-40
180	9-92	9-17	620	11-04	10-22	060	12-18	11-30	992,500	13-36	12-42
170	9-94	9-19	610	11-06	10-24	050	12-20	11-32	490	13-39	12-44
160	9-96	9-20	993,600	11-08	10-26	040	12-23	11-34	480	13-41	12-46
150	9-98	9-22	590	11-10	10-28	030	12-25	11-36	470	13-43	12-48
140	10-00	9-24	580	11-12	10-30	020	12-27	11-38	460	13-45	12-50
130	10-02	9-26	570	11-14	10-31	010	12-29	11-40	450	13-47	12-52

Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰
992,440	13.49	12.54	991,880	14.70	13.66	991,320	15.94	14.80	990,760	17.19	15.96
430	13.51	12.56	870	14.72	13.68	310	15.96	14.82	750	17.22	15.99
420	13.53	12.58	860	14.74	13.70	991,300	15.98	14.84	740	17.24	16.01
410	13.56	12.60	850	14.76	13.72	290	16.00	14.86	730	17.26	16.03
992,400	13.58	12.62	840	14.78	13.74	280	16.02	14.88	720	17.29	16.05
390	13.60	12.64	830	14.80	13.76	270	16.05	14.90	710	17.31	16.07
380	13.62	12.66	820	14.83	13.78	260	16.07	14.92	990,700	17.33	16.09
370	13.64	12.68	810	14.85	13.80	250	16.09	14.94	690	17.35	16.11
360	13.66	12.70	991,800	14.87	13.82	240	16.11	14.96	680	17.37	16.13
350	13.68	12.72	790	14.89	13.84	230	16.13	14.98	670	17.40	16.15
340	13.70	12.74	780	14.91	13.86	220	16.16	15.01	660	17.42	16.18
330	13.72	12.76	770	14.94	13.88	210	16.18	15.03	650	17.44	16.20
320	13.74	12.78	760	14.96	13.90	991,200	16.20	15.05	640	17.46	16.22
310	13.76	12.80	750	14.98	13.92	190	16.23	15.07	630	17.49	16.24
992,300	13.78	12.82	740	15.01	13.94	180	16.25	15.09	620	17.51	16.26
290	13.80	12.84	730	15.03	13.96	170	16.27	15.11	610	17.53	16.28
280	13.82	12.86	720	15.05	13.98	160	16.30	15.13	990,600	17.55	16.30
270	13.84	12.88	710	15.08	14.00	150	16.32	15.15	590	17.57	16.32
260	13.87	12.90	991,700	15.10	14.02	140	16.34	15.17	580	17.60	16.34
250	13.89	12.92	690	15.12	14.04	130	16.36	15.19	570	17.62	16.36
240	13.92	12.94	680	15.14	14.06	120	16.39	15.21	560	17.64	16.38
230	13.94	12.96	670	15.16	14.08	110	16.41	15.23	550	17.67	16.40
220	13.97	12.98	660	15.18	14.10	991,100	16.43	15.26	540	17.69	16.42
210	13.99	13.00	650	15.20	14.12	090	16.45	15.28	530	17.72	16.44
992,200	14.01	13.02	640	15.23	14.14	080	16.48	15.30	520	17.74	16.46
190	14.03	13.04	630	15.25	14.16	070	16.50	15.32	510	17.76	16.49
180	14.05	13.06	620	15.27	14.18	060	16.52	15.34	990,500	17.78	16.51
170	14.07	13.08	610	15.30	14.20	050	16.54	15.36	490	17.80	16.53
160	14.09	13.10	991,600	15.32	14.22	040	16.56	15.38	480	17.82	16.55
150	14.11	13.12	590	15.34	14.24	030	16.59	15.40	470	17.85	16.57
140	14.14	13.14	580	15.36	14.26	020	16.61	15.42	460	17.87	16.59
130	14.16	13.16	570	15.39	14.28	010	16.63	15.44	450	17.89	16.61
120	14.18	13.18	560	15.41	14.30	991,000	16.65	15.46	440	17.92	16.63
110	14.20	13.20	550	15.43	14.32	990,990	16.67	15.48	430	17.94	16.65
992,100	14.22	13.22	540	15.45	14.34	980	16.69	15.50	420	17.96	16.67
090	14.24	13.24	530	15.47	14.36	970	16.72	15.52	410	17.98	16.69
080	14.26	13.26	520	15.49	14.38	960	16.74	15.54	990,400	18.00	16.71
070	14.28	13.28	510	15.51	14.40	950	16.76	15.56	390	18.03	16.73
060	14.30	13.30	991,500	15.54	14.42	940	16.79	15.58	380	18.05	16.75
050	14.32	13.32	490	15.56	14.44	930	16.81	15.60	370	18.07	16.77
040	14.34	13.34	480	15.58	14.46	920	16.84	15.62	360	18.09	16.79
030	14.37	13.36	470	15.60	14.48	910	16.86	15.64	350	18.11	16.81
020	14.39	13.38	460	15.63	14.51	990,900	16.88	15.66	340	18.14	16.83
010	14.41	13.40	450	15.65	14.53	890	16.90	15.68	330	18.16	16.85
992,000	14.43	13.42	440	15.68	14.55	880	16.92	15.70	320	18.18	16.87
991,990	14.45	13.44	430	15.70	14.57	870	16.95	15.72	310	18.20	16.89
980	14.47	13.46	420	15.72	14.59	860	16.97	15.75	990,300	18.22	16.91
970	14.50	13.48	410	15.74	14.61	850	16.99	15.77	290	18.25	16.93
960	14.52	13.50	991,400	15.76	14.63	840	17.02	15.79	280	18.27	16.95
950	14.54	13.52	390	15.79	14.65	830	17.04	15.81	270	18.29	16.97
940	14.57	13.54	380	15.81	14.67	820	17.06	15.83	260	18.32	16.99
930	14.59	13.56	370	15.83	14.69	810	17.08	15.86	250	18.34	17.01
920	14.61	13.58	360	15.85	14.71	990,800	17.10	15.88	240	18.36	17.03
910	14.64	13.60	350	15.87	14.73	790	17.12	15.90	230	18.38	17.05
991,900	14.66	13.62	340	15.90	14.76	780	17.15	15.92	220	18.40	17.07
890	14.68	13.64	330	15.92	14.78	770	17.17	15.94	210	18.43	17.09

Logar	15 C°	20 C°	Logar	15 C°	20 C°	Logar	15 C°	20 C°	Logar	15 C°	20 C°
990,200	18:45	17:12	989,640	19:73	18:31	989,080	20:99	19:49	988,520	22:24	20:65
190	18:47	17:14	630	19:75	18:34	070	21:01	19:51	510	22:26	20:67
180	18:50	17:16	620	19:77	18:36	060	21:03	19:53	500	22:29	20:69
170	18:52	17:18	610	19:80	18:38	050	21:05	19:55	490	22:31	20:71
160	18:54	17:20	989,600	19:82	18:40	040	21:08	19:57	480	22:33	20:73
150	18:56	17:22	590	19:84	18:42	030	21:10	19:59	470	22:36	20:76
140	18:58	17:24	580	19:86	18:44	020	21:12	19:61	460	22:38	20:78
130	18:61	17:26	570	19:89	18:47	010	21:14	19:63	450	22:40	20:80
120	18:63	17:29	560	19:91	18:49	989,000	21:17	19:65	440	22:43	20:82
110	18:65	17:31	550	19:93	18:51	988,990	21:19	19:67	430	22:45	20:84
990,100	18:67	17:33	540	19:96	18:53	980	21:21	19:69	420	22:47	20:86
090	18:70	17:35	530	19:98	18:55	970	21:23	19:71	410	22:49	20:88
080	18:72	17:37	520	20:00	18:58	960	21:25	19:73	988,400	22:51	20:90
070	18:74	17:40	510	20:02	18:60	950	21:27	19:75	390	22:54	20:92
060	18:77	17:42	989,500	20:04	18:62	940	21:30	19:77	380	22:56	20:94
050	18:79	17:44	490	20:06	18:64	930	21:32	19:79	370	22:58	20:96
040	18:81	17:46	480	20:08	18:66	920	21:34	19:82	360	22:60	20:98
030	18:83	17:48	470	20:11	18:68	910	21:36	19:85	350	22:62	21:00
020	18:85	17:50	460	20:13	18:70	988,900	21:39	19:87	340	22:64	21:02
010	18:88	17:52	450	20:15	18:72	890	21:41	19:89	330	22:67	21:04
990,000	18:90	17:54	440	20:17	18:74	880	21:43	19:91	320	22:69	21:06
989,990	18:92	17:56	430	20:20	18:76	870	21:46	19:93	310	22:71	21:08
980	18:94	17:58	420	20:22	18:78	860	21:48	19:95	988,300	22:73	21:10
970	18:96	17:61	410	20:24	18:80	850	21:50	19:97	290	22:75	21:12
960	18:99	17:63	989,400	20:26	18:81	840	21:52	19:99	280	22:78	21:14
950	19:01	17:65	390	20:28	18:83	830	21:55	20:01	270	22:80	21:16
940	19:04	17:67	380	20:30	18:85	820	21:57	20:03	260	22:81	21:18
930	19:06	17:69	370	20:33	18:87	810	21:59	20:05	250	22:83	21:20
920	19:08	17:71	360	20:35	18:89	988,800	21:61	20:07	240	22:86	21:22
910	19:11	17:73	350	20:37	18:91	790	21:63	20:09	230	22:88	21:24
989,900	19:13	17:75	340	20:39	18:93	780	21:66	20:11	220	22:90	21:26
890	19:15	17:78	330	20:42	18:96	770	21:68	20:13	210	22:93	21:28
880	19:18	17:80	320	20:44	18:98	760	21:70	20:15	988,200	22:95	21:30
870	19:20	17:82	310	20:46	19:00	750	21:72	20:17	190	22:97	21:32
860	19:22	17:84	989,300	20:49	19:03	740	21:75	20:19	180	22:99	21:34
850	19:24	17:86	290	20:51	19:05	730	21:77	20:21	170	23:02	21:37
840	19:27	17:88	280	20:54	19:07	720	21:79	20:23	160	23:04	21:39
830	19:29	17:90	270	20:56	19:09	710	21:81	20:25	150	23:06	21:41
820	19:31	17:92	260	20:58	19:11	988,700	21:84	20:27	140	23:09	21:43
810	19:34	17:95	250	20:60	19:13	690	21:86	20:29	130	23:11	21:45
989,800	19:36	17:97	240	20:63	19:15	680	21:88	20:31	120	23:13	21:47
790	19:38	17:99	230	20:65	19:17	670	21:91	20:33	110	23:15	21:49
780	19:40	18:01	220	20:67	19:19	660	21:93	20:35	988,100	23:17	21:51
770	19:43	18:03	210	20:69	19:21	650	21:95	20:37	090	23:19	21:53
760	19:45	18:05	989,200	20:71	19:23	640	21:97	20:39	080	23:21	21:55
750	19:47	18:08	190	20:73	19:25	630	22:00	20:42	070	23:23	21:57
740	19:50	18:10	180	20:76	19:28	620	22:02	20:44	060	23:26	21:59
730	19:52	18:12	170	20:78	19:30	610	22:05	20:46	050	23:28	21:61
720	19:54	18:14	160	20:80	19:32	988,600	22:07	20:48	040	23:30	21:63
710	19:56	18:16	150	20:83	19:35	590	22:10	20:51	030	23:33	21:66
989,700	19:59	18:18	140	20:85	19:37	580	22:12	20:53	020	23:35	21:68
690	19:61	18:21	130	20:87	19:39	570	22:14	20:55	010	23:37	21:70
680	19:63	18:23	120	20:90	19:41	560	22:16	20:57	988,000	23:39	21:72
670	19:66	18:25	110	20:92	19:43	550	22:18	20:59	987,990	23:41	21:74
660	19:68	18:27	989,100	20:94	19:45	540	22:20	20:61	980	23:43	21:76
650	19:70	18:29	090	20:96	19:47	530	22:22	20:63	970	23:45	21:78

Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰	Logar	15 C ⁰	20 C ⁰
987,960	23.48	21.80	987,780	23.87	22.16	987,600	24.27	22.54	987,420	24.66	22.91
950	23.50	21.82	770	23.90	22.19	590	24.29	22.56	410	24.68	22.93
940	23.52	21.84	760	23.92	22.21	580	24.31	22.58	987,400	24.70	22.95
930	23.54	21.86	750	23.94	22.23	570	24.33	22.60	390	24.72	22.97
920	23.57	21.88	740	23.96	22.25	560	24.35	22.62	380	24.74	22.99
910	23.59	21.90	730	23.98	22.27	550	24.37	22.64	370	24.77	63.01
987,900	23.61	21.92	720	24.00	22.29	540	24.40	22.66	360	24.79	23.03
890	23.63	21.94	710	24.02	22.31	530	24.42	22.68	350	24.81	23.05
880	23.65	21.96	987,700	24.04	22.33	520	24.44	22.70	340	24.83	23.07
870	23.68	21.98	690	24.06	22.35	510	24.46	22.72	330	24.85	23.09
860	23.70	22.00	680	24.09	22.37	987,500	24.48	22.74	320	24.87	23.11
850	23.72	22.02	670	24.11	22.39	490	24.50	22.76	310	24.89	23.13
840	28.74	22.04	660	24.13	22.41	480	24.52	22.78	987,300	24.91	23.15
830	23.77	22.06	650	24.15	22.43	470	24.55	22.81	290	24.93	23.17
820	23.79	22.08	640	24.18	22.46	460	24.57	22.83	280	24.95	23.19
810	23.81	22.10	630	24.20	22.48	450	24.59	22.85	270	24.97	23.21
987,800	23.83	22.12	620	24.23	22.50	440	24.61	22.87	260	25.00	23.23
790	23.85	22.14	610	24.25	22.52	430	24.64	22.89			

lesz, — néha 2—3-szor is törölgetni kell mérés közben, — mert különben hibás eredményt kapunk, — míg 20 C⁰-nál az a kellemetlenség egészen elmarad. A táblázatot előbb grafikailag szerkesztettem meg az alkoholos oldatok kiterjedési együtthatói alapján, azután több ellenőrző meghatározással kipróbáltam, — tehát megbízható.

Aki sok alkoholmeghatározást végez, az tudja csak kellően méltányolni ezt a táblázatot, mert rendkívül nagy könnyebbséget okoz, — sok időt takarít meg, — biztosabb az eredmény. Ugyanilyen szellemben másnemű fajsúly- és %-táblázatokat is át lehet szerkeszteni logarosan, pl. extrakt-, cukor-, petroleum-, olaj-, só-, sav- stb. meghatározásoknál is, — s ahol csak a fajsúlyra van szükség, ott a logarnak megfelelően ezt írjuk fel. A számítás mindenképpen egyszerűbb és rövidebb, mint a közönséges osztással, tehát üzemi elemzéseknél, nagyszámú azonos meghatározásoknál a logaros táblázatoknak rendkívül nagy előnyük van.

A megszerkesztéskor nem szükséges minden egyes fajsúlynak a logarát kikereshnünk, hanem elegendő, ha a táblázat érzékenysége szerint kisebb vagy nagyobb közökben keressük ki a logart, azután a közbülső értékeket már könnyen interpolálhatjuk, mert így a logardifferenciák csak nagyon lényegtelenül különböznek, tehát a sorozat egészen szabályos lesz.

Desztillálás konyhasóval.

Irta: *S. Pálinkás Gyula.*

„A molekuláris forráspontcsökkenés sós-alkoholos oldatokban“ című közleményemben ismertettem, hogy az alkoholos-vizes oldatok forráspontja csökken, ha bennük valamilyen só is van feloldva. Ebből az alapelvből kiindulva gondoltam, — ha a forráspont csökken, illetőleg a gőzteniő nagyobbodik, — akkor a forráskor keletkező alkoholos gőzök összetételének is meg kell változniok, vagyis az alacsonyabb forráspontnak megfelelően a

gőznek magasabb alkoholtartalmúnak kell lennie, mintha maga az oldat is olyan alkohol-százalékú lenne, amilyen a csökkentett forráspontnak éppen megfelel. Például a 20 térf. $\%$ -os oldat 30 $\%$ konyhasóval olyan alacsony hőfokon forr, mint a 44 térf. $\%$ -os tisztán, tehát a gőze is ennek felel meg. Ha ez a feltevés helyes, akkor a vizes-alkoholos oldatokat egyrészt hamarabb lehetne lepárolni bizonyos mennyiségű só jelenlétében, azonkívül a párlatnak is töményebbnek kellene lennie, mint mikor az ugyanolyan alkoholtartalmú folyadékot só nélkül pároljuk le.

Ennek igazolásául 20 térf. $\%$ -os alkoholt pároltam le tisztán s ugyanilyent konyhasóval, amiből minden liter folyadékra 200 g-ot vettem. A konyhasót pedig azért választottam, mert a hivatkozott közlemény szerint a forráspontdepresszió annál nagyobb, mennél kisebb a kiszózó anyag molekulásúlya. A gyakorlatilag figyelembe vehető sók közül a konyhasónak aránylag nagyon alacsony a molekulásúlya, — 58·5, — tehát ebből a tekintetből nagyon jól megfelel, azonkívül olcsó, könnyen beszerezhető, — végül pedig a legtöbb esetben indifferens.

A desztillálásra mindkét esetben 4—4 liter folyadékot használtam és pontosan 200 cm³-es frakciókra bontottam szét a párlatot. Meghatároztam az egyes frakciók alkoholtartalmát térf. $\%$ -ban, — továbbá a mindenkori forráspontot és a lepárlás időtartamát. Az alábbi táblázat mutatja a párhuzamos kísérlet eredményeit:

Frakció	Só nélkül				Sóval		
	Alkohol térf. $\%$	Idő, perc	C ^o		Alkohol térf. $\%$	Idő, perc	C ^o
I.	66·3	6	87·4	→	78·1	5	83·2
II.	62·5	12	88·3	→	76·3	11	84·5
III.	58·9	18	89·1	→	73·6	17	86·0
IV.	53·6	26	90·2	→	68·0	23	88·2
V.	48·1	32	91·5	→	57·3	29	91·7
VI.	39·5	41	92·9	→	35·0	38	96·8
VII.	31·3	49	95·2	→	11·6	49	102·0
VIII.	22·3	58	96·5	→	0·3	64	104·9
IX.	12·6	71	98·1		—	—	—
X.	5·2	83	98·8		—	—	—
XI.	0·2	95	99·7		—	—	—
	400·5 × 2 = 801 cm ³ összes alkohol abs.				400·2 × 2 = 800·4 c m ³ összes alkohol abs.		

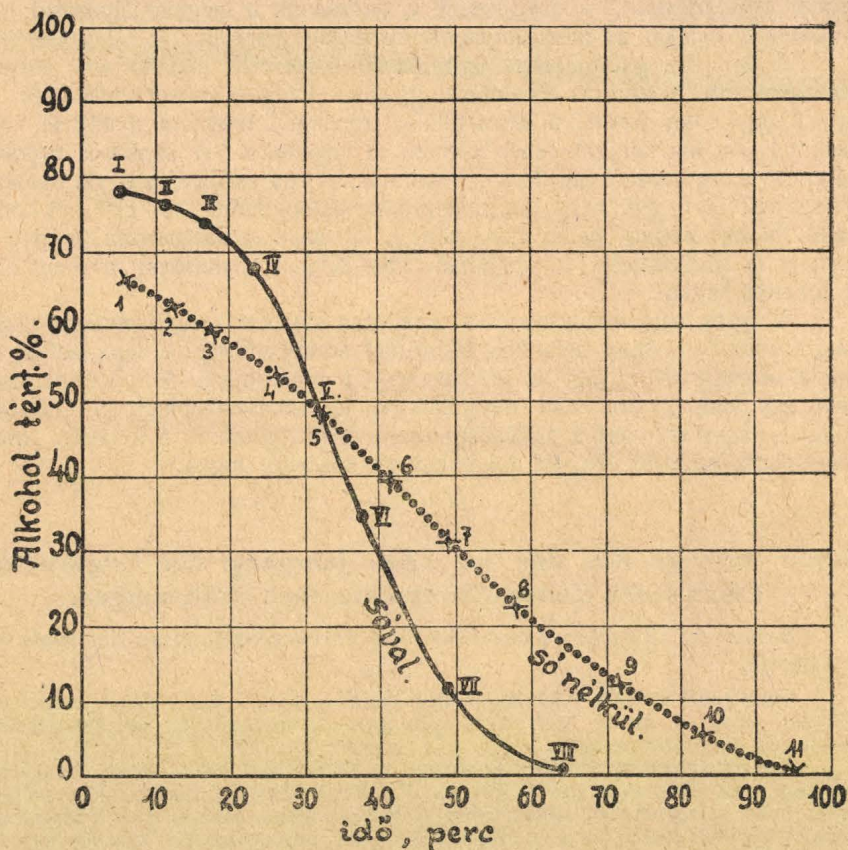
Látható ebből, hogy a kisózásnak nagyon szembeszökő eredménye van. Egyszerű lepárláskor csak a 11 frakció után párolódott le az összes alkohol, kisózva pedig nyolc frakcióval. Az első esetben 2200 cm³ volt a párlat, a másodikban csak 1600 cm³. Idő tekintetében is nagy a nyereség, mert só nélkül 95 percig, sóval csak 64 percig tartott a lepárlás. A frakcionálás sóval tehát sokkal tökéletesebb és gyorsabb is, ami nagyon jelentékeny előny s nemcsak laboratóriumi műveleteknél, hanem egyik-másik esetben az ipari üzemekben is talán hasznosítható lenne.

Sokkal szemléletesebb a folyamat, ha grafikus táblázatban adom meg. Az abszcissán a percek, az ordinátán a párlat szeszfoka van megjelölve az egyes frakciók szerint.

Más oldalról a párlat töménységét az alábbi összeállítás is feltünteti:

	Só nélkül	Sóval
Teljes párlat	I—XI. 36·6 térf. % 2200 cm ³	I—VIII. 50·5 térf. % 1600 cm ³
Utópárlat nélkül (0·2—0·3 elhagyva)	I—X. 40·1 térf. % 2000 cm ³	I—VII. 57·5 térf. % 1400 cm ³

Tehát a gazdaságosan kihasználható értékek között 17—18 térf. % különbség van. A frakciók töménységének különbsége annál nagyobb,



mennél több konyhasót veszünk a lepárláskor, — a maximális mennyiség literenkint körülbelül 350 g, mert ennél több a tiszta vízben sem oldódik fel. Azonkívül a frakcióerősség aránytalanul nagyobb a szeszesebb folyadékoknál, úgy hogy ismételt kisózásokat alkalmazva, 2—3 lepárlással ugyanazt érhetjük el, mint só nélkül 6—7 lepárlással.

A kisózás nemcsak az etilalkohol lepárlásakor alkalmazható, hanem a

többi alkoholoknál is. Így pl. a vizes propilalkohol gőzteniő-diagrammja a vége felé eléggé hirtelen lefelé görbül, ami azt jelenti, hogy egyszerű lepárlással 87%-osnál töményebbre nem készíthető, mert a végén nem a propilalkohol, hanem a víz megy át. Konyhasóval ellenben az aránylag híg oldatokból is tömény állapotban termelhető ki, mert a só a propilalkoholt nagyon kifejezetten sózza ki.

Hasonlóképpen nagyon intenzív a frakciótöménység pl. az acetondatoknál, mert a forráspontdepressziójuk feltűnően nagy. Általában mindazok az anyagok, amelyek illanók és vízben oldhatók, kisózással sokkal erőteljesebben frakcionálhatók.

* * *

A konyhasónak a frakcióintenzitáson kívül még más előnyét is tapasztaltam a lepárláskor, — nevezetesen a habzásnak a megakadályozását, ami a fehérjék, nyálka- és mézgaanyagok kisózásán alapszik.

A bor, sör, gabonacefre, gyümölcsle, borseprő, malátafőzet, növényi kivonatok stb. a lepárlás alkalmával gyakran nagyon erősen habzanak, átfutnak úgy, hogy ezáltal a ledesztillálás rendkívül hosszúra nyúlik el, mert csak nagyon kis lánggal lehet hevíteni a folyadékot. A szokásos csersav-adagolás a legtöbbször alig használ valamit, — egy esetben az egyik nyálkás-természetű bort csak négy óra alatt tudtam ledesztillálni (100 cm³-ből körülbelül 70 cm³ párlat), pedig üveggyöngy, horzsakő, parafamorzsa, faggyú és csersav is adagoltatott, — azonban 15—20% konyhasóval 45 perc alatt le lehetett hajtani.

A fogás nagyon egyszerű és számtalan esetben meggyőződtem róla a laboratóriumban, hogy nem kell állandóan szemmel tartani a lepárlást és ha sok a vizsgálandó anyag, az időnyereség is számottevő. A rendesen viselkedő bor átlag 1 óra alatt desztillálható le, sóval azonban 35—40 perc alatt, — egyrészt mert a forrásdepresszió miatt gyorsabb a lepárlás, másrészt pedig nagyobb lánggal dolgozhatunk kezdettől fogva.

Kurze Auszüge aus den im XXX. Jahrgang der Ungarischen Chemischen Zeitschrift erschienenen Mitteilungen.

Seite 1. Aladár Jendrassik: Eine Farbenreaktion zum Nachweis von B Vitamin.

Verf. weist auf die Wichtigkeit des Vitamingehaltes der Nahrungsmittel und bemerkt, dass es bisher noch nicht gelungen ist festzustellen welcher Art Verbindungen die Vitamine seien.

Zur Erleichterung weiterer Forschungen suchte Verf. nach einer chemischen Reaktion zum Nachweis von B Vitamin. Zu diesem Zwecke wurden aus, voneinander sehr verschiedenen, pflanzlichen Nahrungsmitteln (extrahierter Weizenkeim, Bohnen, Spinat, Rüben) mit B Vitamin lösenden Lösungsmitteln Auszüge bereitet. Durch Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln wurden die Lösungen gereinigt. Die Ausgangsmateriale wurden so gewählt, dass in den Lösungen möglichst verschiedene Verbindungen vorhanden seien und in sämtlichen nur B Vitamin gemeinsam sei. Zum Vergleiche wurden die Nahrungsmittel auch mit solchen Lösungsmitteln extrahiert, welche B Vitamin nicht lösen, ferner Lösungen aus solchen Nahrungsmitteln hergestellt, welche kein B Vitamin enthalten (gedörrtes Rindfleisch, weisses Mehl usw.). Die Lösungen wurden nach den bekannten Verfahren von Mc. Collum und Simmonds bereitet und gereinigt. Zwecks Feststellung des B-Vitamin-Gehaltes wurden die Lösungen und Präparate zur Fütterung junger

Ratten verwendet und erst wenn diese Versuche den Vitamingehalt anzeigten, zur chemischen Untersuchung verwendet.

Bei der chemischen Untersuchung wurde festgestellt, dass *B* Vitamin kein Phenol, prim., sec. oder tert. Amin, Pepton, Proteid, Aminosäure, Peptid sein kann, da die entsprechenden Reaktionen negativ blieben. Zucker konnte immer nachgewiesen werden; Föllin-Macallums Reagens auf Polyphenole gab immer positive Reaktionen, welche jedoch bei besser gereinigten Präparaten schwächer wurden. Paulis Diazo-Reagens ergab immer eine braun-rote Färbung. Mit Millons-Reagens entstand weisse Fällung. Die gereinigten Präparate in starker Schwefelsäure gelöst, färben dieselbe gelb, später rosa und nach längerem Stehen bildete sich ein brauner kristallinischer Niederschlag. Diese Reaktion gab jedes *B*. Vitamin enthaltende Präparat, jedoch auch solche, welche mit *B* Vitamin nicht lösenden Lösungsmitteln erzeugt wurden.

Die Versuche von Abderhalden und Hess brachten Verf. auf den Gedanken, die Präparate auf ihre Reduktionsfähigkeit zu untersuchen. Zu dieser Prüfung konnte wegen der Zusammensetzung der Präparate nur ein schwachsaures Reagens angewendet werden und es gelang mit einer aequimolekularen Lösung von Ferrichlorid und Ferricyankalium in essigsaurer Lösung immer eine Blaufärbung zu erzeugen wenn in der untersuchten Substanz *B* Vitamin vorhanden war. Im entgegengesetzten Falle blieb die Färbung aus.

Zur Ausführung der Reaktion ist die zu prüfende, möglichst konzentrierte Lösung mit Essigsäure, bis auf 2% Säuregehalt, zu versetzen und dann wird vom frisch bereiteten zehntel-molarem Reagens soviel zugefügt, bis die Farbe an Intensität nicht mehr zunimmt. Wenn die Färbung nicht ausgesprochen blau erscheint, ist die Reaktion als negativ zu betrachten.

Seite 9. Zoltán Földi: Beitrag zur Kenntnis der Arsinsäuresynthese mit Hilfe von Diazoniumsalzen.

(Mittlerweile erschienen in Berichte Dtsch. Chem. Ges. 56. 2489—98.)

Seite 16. Ernst Brummer: Das Jodcoulometer.

Von den älteren ähnlichen Konstruktionen wurde der Herroun'sche Apparat untersucht und mit einer Füllrichtung versehen, wodurch es möglich ist viel Messungen unmittelbar nacheinander auszuführen.

Die Anode besteht aus einem Platin-Iridium-Zylinder (Oberfläche 500 mm²) über diesem befindet sich eine Platinspirale als Katode. In den Anodenraum wird konzentrierte Jodkaliumlösung, mit einigen Tropfen starker Salzsäure angesäuert, eingefüllt und mit 2% Salzsäure bis zur Katode überschichtet. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0.01 n. Thiosulphatlösung gemessen.

Mit dieser Anordnung ist zwischen 0.0010—0.0028 Amp. eine 99.803% Pünktlichkeit erreichbar, welche bei genaueren Zeitbestimmungen noch gesteigert werden kann.

Seite 18. Eugen Pacsu: Über die Acetonverbindungen der Mercaptale einiger Monosaccharide.

(Mittlerweile erschienen in Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 849—53.)

Seite 26. Stefan von Náráy-Szabó: Schnellelektroanalytische Bestimmung des Nitrats.

Verf. verwendet als Katode eine C. I. Winkler'sche Kupferdrahtnetz-Elektrode, deren Oberfläche durch Oxydation in der Flamme des Bunsenbrenners und nachherige elektrolitische Reduktion mit einer Schicht schwammigen Kupfers überzogen wurde. Anode ist eine rotierende (400—600 pro Min.) Spatel. Stromdichte 2—3 Amp. pro qdm. Um ein Verspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden, wird die Lösung in ein hohes Becherglas gefüllt und mit einem durchbohrten und entzweigeschnittenen Uhrglase bedeckt.

Aus früheren Arbeiten (Vortmann) ist bekannt, dass die Reduktion nur bei gleichzeitiger Abscheidung von Kupfer quantitativ verläuft, deshalb gab Verf. zur Lösung einige Centigramm reines Kupferoxyd, welches sich auflöst, als Kupfer an der Katode abscheidet ohne dass die Azidität der Lösung beeinflusst würde.

Die Lösung wird mit bekannter Menge Schwefelsäure angesäuert und der Überschuss, nach der Reduktion zurücktitriert.

Durch kleine Mengen von Chlor leidet die Bestimmung nicht und ist mithin zur Nitratbestimmung im Wasser als auch zur Salpeteranalyse usw. anwendbar.

Seite 31. Elemér Schulek: Die Bestimmung von Sulfid-, Polysulfid- und Thiosulfat-Schwefel in Alkali- und Erdalkalipolysulfid-Lösungen. (Siehe Zschr. f. analyt. Chemie 65. 352. [1925.]

Seite 33. Ladislaus Zechmeister: Zur Kenntnis des optischen Drehungsvermögens von Zuckerarten in Salzsäure. (Siehe Zschr. f. phys. Ch. 103. 316–336.)

Seite 41. Julius S. Pálincás: Molekulare Siedepunktserhöhung bei Salz enthaltenden alkoholischen Lösungen.

Die bei Weinuntersuchungen verwendeten Ebulioskope zeigen meistens mehr oder weniger Alkohol an als in Wirklichkeit vorhanden ist. Die Ursache daran sind die verschiedenen gelösten Salze. Verf. hat mit seinen Versuchen nachgewiesen, dass einige Substanzen eine Siedepunktdepression, andere eine Elevation hervorrufen, u. zw. ist die Elevation weder von den physikalischen noch chemischen Eigenschaften der Substanzen, sondern lediglich vom Molekulargewichte derselben abhängig.

Seite 54. Josef Bicskei: Qualitativer Nachweis der Anionen.

Die jetzige Einteilung der Anionen zur qualitativen Analyse ist nicht besonders gut und hauptsächlich ist es für Anfänger schwer, die verschiedenen Anionen ausfindig zu machen.

Verf. teilt die Anionen deshalb in 3 Gruppen, u. zw. „Reduzierende-, Oxydierende- und Indifferente-Gruppe“.

In die „Reduzierende Gruppe“ sind diejenigen Anionen gereiht, welche eine schwach angesäuerte verdünnte Kaliumpermanganatlösung entfärben. Hieher gehören I' , Br' , Cl' , $Fe(CN)_6^{4-}$, SCN' , S' , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, NO_2' , H_2PO_2' , HPO_3^{2-} , $(C_6H_5)OH \cdot COO'$, $C_2O_4^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$.

Zur „Oxydierenden Gruppe“ werden diejenigen Anionen eingeteilt, welche in schwachsaurer Lösung aus einer Jodkalilösung Jod ausscheiden, sowie MnO_4' , OCl' , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_3' , BrO_3' , IO_3' , ClO_3' , $Fe(CN)_6^{3-}$, NO_3' . Endlich bilden die übrigen Anionen die „Indifferente Gruppe“, wo als Reagens Chlorbaryum und Silbernitrat verwendet wird.

Seite 61. Julius S. Pálincás: Logarithmische Alkoholtabelle für 15 und 20 C°.

Um Zeitersparnis zu erreichen und Rechenfehler zu beseitigen, hat Verf. logarithmische Tabellen zusammengestellt, in deren ersten Rubrik die Logarithme des spez. Gew. des Destillates angeführt ist. In der zweiten Reihe ist der dem sp. Gew. des Destillats entsprechende Alkoholgehalt angegeben für Bestimmungen bei 15°.

Nachdem die Bestimmung des spez. Gewichtes bei 15 C° besonders im Sommer sehr umständlich ist, hat Verf. die Windisch'sche Alkoholtabelle umgerechnet, so dass aus den bei 20° bestimmten spez. Gewichteten der Alkoholgehalt aus der dritten Reihe der Tabelle entnommen werden kann.

Seite 71. Julius Pálincás: Destillation mit Kochsalz.

Nach Beobachtungen des Verfs. siedet eine alkoholische Lösung nach Zugabe von Kochsalz bei niedrigerer Temperatur, mithin kann man aus wässrigen Lösungen stärkere Destillate und in kürzerer Zeit erhalten. Verf. empfiehlt bei Weindestillation (Analyse) 15–20% Kochsalz aufzulösen, wodurch das lästige Schäumen gänzlich ausbleibt und eine beträchtliche Zeitersparnis erreicht wird. (Dr. P. J.)

Vége a Magyar Chemiai Folyóirat XXX. évfolyamának.

