

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
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV BUGARSZKY ISTVÁN KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE VARGA JÓZSEF 'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XL. ÉVFOLYAM 1934.

BUDAPEST

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

1934

MAGYAR

CHEMIAI FOLYOIRAT

A KÖZLEMÉNYEK ÉS A KUTATÁSOK
TUDOMÁNYOS ÉS IPARI ÉRTÉKELÉSÉRE

ALAPÍTÓ FŐMUNKÁSKOR
FŐMUNKÁSKOR

1904

ELŐZŐ SZÁMOK TARTALMA
TARTALOM

ELŐZŐ SZÁMOK TARTALMA

TARTALOM

ELŐZŐ SZÁMOK TARTALMA
TARTALOM

TARTALOM

ELŐZŐ SZÁMOK TARTALMA

TARTALOM

ELŐZŐ SZÁMOK TARTALMA

BUZAROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XL. évfolyam 1934.

TARTALOM.

	Oldal
Bognár Aurél: A kén hatása a fenol és krezol hidrogénezésére	105
— Einfluss des Schwefels bei der Hydrierung von Phenol und Trikresol	112
Bolberitz Károly: Ivóvizek tömeges kémiai vizsgálata	114
— Serienanalyse von Trinkwässern	120
Bruckner Győző: Az asaron-pseudo-nitrosit és átalakulási termékei	47
— Über Asaron-pseudo-nitrosit und seine Umwandlungsprodukte	57
Cholnoky László: Kryptoxanthin előállítása paprikából	85
— Darstellung von Kryptoxanthin aus Paprika	89
Fridli Rezső és v. Raffay Béla: Barnaszénkátrányolajok kreozottartalmának (savanyúolaj) meghatározásáról	125
— Über die Bestimmung des Kreosots in Braunkohlenteeröl	134
Haraszti József: lásd Széki	
Helyreigazítás	120
Jelentés a szakosztály üléseiről	64, 120 168
Keresztes Zsuzsánna: Vizsgálatok az ovalbumin és a kazein tirozinkötéséről	1
— Untersuchungen über die Tyrosinbindung des Ovalbumins und des Kaseins	13
Kocsis J. Endre: Adatok a nikkelammin komplex vegyületek ismeretéhez IV.	147
— Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe IV.	150
— és Pollák Lili: Halogének titrálása savanyú közegben a Fajans-féle módszerrel	99
— Titration der Halogene im saurem Medium nach der Fajans'schen Methode	104
Koczkás Gyula: Adatok a Clyden-effektushoz	81
— Egyszerű módszer a fényabszorpció mérésére	82
Könyvismertetés	120
Kőszegi Dénes és Tomori Nándor: Új térfogatós eljárás a mercuri- és mercurjodid értékmeghatározásához	96
— Eine neue massanalytische Wertbestimmung des Mercuri- und Merkurjodids	99

	Oldal
Lengyel Béla: Az anyag vándorlása szilárd testekben ...	23
Mauthner Nándor: A vicinális resacetophenon szintézise	121
— Die Synthese des vicinalen Resacetophenons... ..	123
— Az acylgyök áthelyeződése a polyoxiphenoloknál II.	123
— Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxiphenolen II.	125
Müller Sándor: A tunicin állítólagos előfordulása a szépiák hátlemezében	112
— Über das vermutliche Vorkommen des Tunicins in den Rückenschulpen der Sepien	114
— Az oxianthrachinonok cukorfelvételeinek elmélete I. ...	135
— Die Theorie der Zuckeraufnahme bei den Oxyanthrachinonen I.	146
Plank Jenő: Kémszer kis mennyiségű hidrogénperoxid kimutatására	105
— Nachweis kleiner Mengen Wasserstoffsuperoxids... ..	105
Pollák Lili: lásd Kocsis.	
v. Raffay Béla: lásd Fridli	
Rosenblüh Erzsébet és Vavrincez Gábor: A réz jodometriás meghatározása cukrot és egyéb szerves anyagokat tartalmazó folyadékokban	89
— Jodometrische Kupferbestimmung in Zucker und andere organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten	95
Roth Edit Erzsébet: Káliumgőz és jódgőz reakciójának vizsgálata alacsony nyomásokon	65
— Hochverdünnte Flammen von K—J ₂	81
Széki Tibor és Haraszi József: Propenylláncú phenol-aetherek dimer módosulatainak szerkezetéről ...	13
— Beiträge zur Kenntnis der Struktur dimerer Modifikationen von Propenyl-phenol-aethern... ..	22
Tomori Nándor: lásd Kőszegi.	
Tuzson Pál: Néhány állati zsír lipochromjáról	162
— Über das Lipochrom einiger tierischer Fette	168
Vargha László: Vizsgálatok a cukoralkoholok köréből... ..	151
— Untersuchungen auf dem Gebiete der Zuckeralkohole	162
Vavrincez Gábor: lásd Rosenblüh.	
Worschitz Frigyes: Adatok a cellulóz szerkezetismere-téhez	60
— Angaben zur Strukturlehre der Zellulose	64
Zombory László: Adatok a hidrolizises csapadékos tit-rálási módszerhez	57
— Daten zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse	60

925. 10/1985. 404 Bib. 935 apr. 8

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
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV BUGARSZKY ISTVÁN KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE VARGA JÓZSEF 'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1934. JANUÁR—ÁPRILIS

XL. ÉVFOLYAM. 1—4. FÜZET

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

1934

TARTALOM.

	Oldal
<i>Keresztes Zsuzsanna</i> : Vizsgálatok az ovalbumin és a kazein tirozinkötéséről	1
— <i>Untersuchungen über die Tyrosinbindung des Ovalbumins und des Kaseins</i>	13
<i>Széki Tibor</i> és <i>Haraszi József</i> : Propenylláncú phenolaetherek dimer módosulatainak szerkezetéről	13
— <i>Beiträge zur Kenntnis der Struktur dimerer Modifikationen von Propenyl-phenolaethern</i>	22
<i>Lengyel Béla</i> : Az anyag vándorlása szilárd testekben	23
<i>Zsivny Viktor</i> : Az 1932 és 1933 években leírt új ásványok és ásványvarietások	43
<i>Bruckner Győző</i> : Az asaron-pseudo-nitrosit és átalakulási termékei	47
— <i>Über Asaron-pseudo-nitrosit und seine Umwandlungsprodukte</i>	57
<i>Zombory László</i> : Adatok a hidrolizises csapadékos titrálási módszerhez	57
— <i>Daten zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse</i>	60
<i>Worschitz Frigyes</i> : Adatok a cellulóz szerkezetismeretéhez	60
— <i>Angaben zur Strukturlehre der Zellulose</i>	64
Jelentés a szakosztály 266—269. üléseiről	64



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XL. KÖTET.

1934. JANUÁR—ÁPRILIS

1—4. FÜZET.

Vizsgálatok az ovalbumin és a kazein tirozinkötéséről.

Keresztes Zsuzsannától.

I. A fehérjekutatásnál korábban alkalmazott módszerek jelentékeny része együtt jár a fehérjemolekulák kisebb-nagyobb mérvű lerombolásával. Ha rokon fehérjék összehasonlításával kívánunk foglalkozni, nem célszerű az ilyen módszerek használata, mert ezeknek alkalmazásakor eltűnhetnek azok a finomabb különbségek, melyek az ép és sértetlen fehérjemolekulákra jellemzőek lehetnek. Ilyen esetben a fizikai módszereket, vagy olyan kémiai módszereket kell előtérbe helyezni, melyek a fehérjemolekulákat lehetőleg eredeti állapotukban meghagyják.

Ez a szempont vezetett akkor, mikor azt kíséreltem meg vizsgálat tárgyává tenni, miként hat valamely aminosav a természetes fehérjére.

II. Ilyenféle vizsgálatokkal az irodalomban nem találkozunk. Találkozunk azonban néhány olyan közleménnyel, melyeket a most fölvetett probléma szempontjából érdemesnek látszik megemlíteni.

*Frankel*¹ az aminosavak kölesönhatását vizsgálta vizes közegben. Ha az egyik aminosav lúgos, a másik pedig savanyú kémhatású volt, akkor az aminosavak egymással reakcióba léptek és vegyületeket alkottak. A kémiai változást úgy állapította meg, hogy mérte a fagyáspontcsökkenést és a törésmutatót. Az aminosavak elegyítése után a fagyáspontcsökkenés kisebb lett, ami asszociációra mutat, viszont a törésmutató gyorsabban nőtt, mint az aminosavak koncentrációja, ami vagy disszociáció, vagy kémiai változás esetén lehetséges. Miután a fagyáspontcsökkenés asszociációra mutatott, a törésmutató változásából következik, hogy az aminosavak közt kémiai reakció ment végbe. Ilyen vegyületepárokat szilárd állapotban is sikerült előállítania. Keletkezésüket mellékvegyértékeknek, vagy elektrosztatikus vonzóerőknek tulajdonította.

Smythe és *Schmidt*² kazein és zselatin vaskötését határozzák meg kolométeres eljárással. Másrészt pedig a fehérjékben levő aminosavak vaskötését vizsgálják, s a nyert adatokból számítják a fehérjék kötését. A számított és a kísérleti eredmények kazeinnél teljesen egyezők; zselatinnál a számított érték kisebb, viszont a zselatin analízise csak 92,4%-ot szolgáltat, s így valószínű, hogy a fennmaradt rész tartalmaz még vaskötő alkotórészeket.

¹ *Max Frankel*. Biochem. Z. 242. 67. 1931.

² *C. V. Smythe* és *Carl I. A. Schmidt*. Journ. of Biol. Chem. 88. 241. 1930.

Bancroft és *Barnett*³ szilárd fehérjék H_3N és HCl gáz megkötő-képességét vizsgálják. A gázfázis nyomás-koncentráció görbéjéből megállapítható, hogy adszorpció történt-e, vagy kémiai kötés jött létre. A vizsgált fehérjék (kazein, arachin, fibrin, gliadin és zein) H_3N -t csak adszorbeálnak, míg a HCl -val a zein kivételével jól definiált vegyületeket alkotnak.

*Belden*⁴ zselatin és hidrolizált zselatin H_3N és HCl gáz kötését hasonlítja össze, H_3N -t a zselatin is csak adszorbeál, míg a HCl -t kémiailag megköti. A hidrolizátum kémiailag köti az H_3N -t, amit a felszabadult aminosavaknak tulajdonít s nagyobb mértékben köti a HCl -t is.

Bancroft és *Ridgway*⁵ oldatban adják a bázist és savat a szilárd fehérjéhez. Olyan oldószert választanak, mely sem a fehérjét, sem a keletkezett terméket nem oldja. Az egyensúlyi állapotban titrálással állapítják meg a megkötött sav, illetőleg bázis mennyiségét. A vizsgált fehérjék közül a kazein HCl -t és $NaOH$ -t kémiailag köt és adszorbeál is, a zein csak adszorbeál, mert nincsenek szabad aminos csoportjai, gliadin HCl -t csak abszorbeál, $NaOH$ -t köt, edesztin HCl -t és $NaOH$ -t is köt.

*Büttner*⁶ hisztamint, illetőleg adrehalint adott zselatinhoz és kazeinhez és azt kutatta, hogy a vegyülés miként függ a koncentrációtól és a pH -tól. A szabad bázisokat ultraszűrővel távolította el az oldatból s ezek koncentrációcsökkenéséből következtetett a megkötött bázis mennyiségére. A koncentrációgörbék Freundlich-féle izotermékeknek feleltek meg. A pH -tól való függésben pedig úgy találta, hogy a fehérjék izoelektromos pontjánál minimális a kötés, savanyúbb, illetőleg lúgosabb oldatban a fehérje több bázist kötött.

*Jaitschnikow*⁷ nikotinoldatban old kazeint s a fölösleges nikotint kénsavval (*Kolthoff* szerint egysavú bázisnak) titrálta. Kísérleti eredményei szerint 1 Mol nikotin 2000 g kazeint köt meg. Ez tehát szerinte a kazein egyenértéksúlya

Ezzel szemben *Lissitsin*⁸ a kazeint különböző szerves bázisokkal titrálta s úgy találta, hogy azokkal stöchiometriás arányban egyesül s egyenértéksúlya 1227.

*Beth af Ugglas*⁹ fehérjéket egymással csap ki s úgy találja, hogy a csapadék állandó összetételű és a kicsapás módjától független. Így pl. ha kazeinnel csap ki hámoglobint, a csapadékban kazein : hámoglobin = 1 : 2.

*Bungenberg de Jong*¹⁰ gliadin és gluteninoldat elegyét vizsgálva, úgy találta, hogy a két fehérje az izoelektromos pontjaik közti pH területen vegyül egymással, mert itt a gliadin pozitív, a glutenin pedig negatív töltésű.

³ *Wilder D. Bancroft* és *C. E. Barnett*. J. phys. Chem. **34**. 449. 1930.

⁴ *Burton C. Belden*. J. phys. Chem. **35**. 2164. 1931.

⁵ *Wilder D. Bancroft* és *S. Louisa Ridgway*. J. phys. Chem. **36**. 1285. 1932.

⁶ *Gerhard Büttner*. Biochem. Z. **258**. 401. 1933.

⁷ *I. S. Jaitschnikow*. Biochem. Z. **259**. 381. 1933

⁸ *M. A. Lissitsin*. Biochem. Z. **266**. 25. 1933.

⁹ *Beth af Ugglas*. Biochem. Z. **61**. 469. 1914.

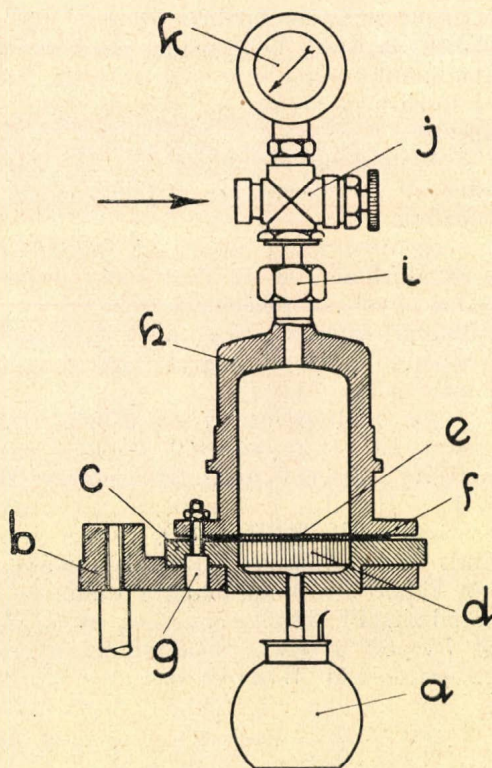
¹⁰ *H. L. Bungenberg de Jong*. Soc. of Chem. Ind. 1933. Vol. LII. No. 47. 391.

Przylecki és munkatársai is számos ezirányú eredményt közöltek. Kísérleteiket azonban gel állapotú fehérjékkel végezték. Az így kapott adatok a sol fehérjékkel kapott eredményekkel össze nem hasonlíthatók, mint az *Przylecki* és *Grynberg*¹¹ által közölt adatokból kitűnik. Ebben a dolgozatukban az ovalbumin sol és az ovalbumin gel által megkötött nukleotidákat hasonlítják össze. A forralással koagulált fehérjéhez oldatban adták a nukleotidákat s többórrai rázás után leszűrték. A szűrletben meghatározták a hozzáadott anyag koncentrációját s ebből következtettek a kötésre. Az oldatban levő fehérjéhez is oldatban adták hozzá a nukleotidát s a szabadon maradt részt ultraszűréssel távolították el. Sol állapotban lényegesen kevesebbet köt a fehérje, mint gel állapotban s a megkötött mennyiségek egymással nem arányosak. Mint kimutatták, ennek egyik oka az, hogy a sol csak ott kötött, ahol a komponensek különböző töltésűek voltak, míg a gel semleges vagy egyenlő töltésű részeket is megkötött. Utóbbira befolyással volt még a kicsapott fehérje diszperziófoka, felületének kialakulása stb., tehát a kötetést igen sok tényező befolyásolta.

III. Vizsgálataimhoz tehát célszerűnek láttam sol állapotú fehérjét használni, már csak azért is, mert a gel állapotú, kicsapott fehérje denaturálódik s így molekulái ellenőrizhetetlen változásokat szenvednek. Ehhez a fehérjeoldathoz adtam azután ugyancsak oldatban az aminosavat.

A végbement reakció után képződött fehérje-aminosav terméktől külön kellett választani a fennmaradt, szabad aminosavat. Az elválasztáshoz az ultraszűrés bizonyult a legcélszerűbb módszernek.

Az ultraszűrés céljára az I. alatt ábrázolt készüléket használtam. Az ónozott bronzból készült berendezés háromlábú állványon (b) nyugodott. Az alaprészben (c) perforált, súlyesztett szűrőlap (d) volt, melynek felső felülete egészen síma. Erre először három darab szűrőpapírt tettem, majd e fölé helyeztem a 9 cm átmérőjű membránszűrőt (e). A membránszűrőket a göttingai Membranfilter G. m. b. H.-tól sze-



I. ábra.

¹¹ *St. J. von Przylecki* és *M. Z. Grynberg*. *Biochem. Z.* 251. 248. 1932.

reztem be, mégpedig az „Eiweissdicht, Kongorotdicht“ jelzésűeket. A készülék felső része a 250 cm^3 befogadóképességű tartály (h), melyet csavarokkal (g) erősítettem az alaplaphoz. A készülék ezen két része közé tömitésül fiberkarikát (f) helyeztem el. A tartály felső részén levő nyíláson át töltöttem be a szűrendő oldatelegyet. Végül rácsavartam (i) a manométerrel (k) ellátott gázszelepet (j). A berendezés 125 atm. -ig terjedő nyomást bír el. Ezt a nyomást nitrogén-bombából engedtem a tartályba. Az alsó rész vékony csőben végződött, ezen át csöpögött le a szűrlet. Erre a csőre kétfuratú gumidugót húztam, melynek másik nyílásában kapilláris cső volt. A gumidugónak megfelelő nyílású lombikban (a) fogtam fel a szűrletet. Ezekkel az intézkedésekkel akadályoztam meg, hogy a hosszabb ideig tartó szűréseknél (kazeinnél átlagban $210'$ alatt, ovalbuminnál $60'$ alatt nyertem 20 cm^3 szűrletet) az oldat bepárologjon. A membrán-szűrőnek nem szabad kiszáradnia, ezért a készülékbe is nedvesen került. Hogy ez a nedvesség ne hígítsa fel a szűrletet, a leszűrt rész első cm^3 -ét külön fogtam fel s azt a meghatározáshoz nem használtam fel. Hogy a tartályban maradt oldat eloszlása egyenletes legyen, a szűrés tartama alatt állandóan kevertem az oldatot. Az ózozott lágyvas kavaró a tartály belsejében volt s a tartály körül motorral hajtott két elektromágnes tartotta állandó forgásban. Hogy a visszamaradt részben nagyobb koncentrációeltolódások ne támadjanak, a szűrendő oldat mennyiségét úgy választottam, hogy a meghatározáshoz szükséges leszűrt oldatrész az eredeti oldat térfogatának legfeljebb $\frac{1}{5}$ -ét képezze.

A módszer megállapítása után került sor az alkalmas fehérje és aminosav kiválasztására. Kísérleteimet ovalbuminnal és kazeinnel végeztem.

Az ovalbumin vízben jól oldódik, pufferoldatokkal tetszésszerinti pH -ra állítható be és *Soerensen*, valamint *The Svedberg* vizsgálatai szerint egységes fehérjének bizonyult. *Soerensen*¹² szerint ugyanis az ovalbumin reverzibilisen nem frakcionálható. *The Svedberg*¹³ pedig ultracentrifugálással úgy találta, hogy az ovalbumin homodiszperz, molekulásúlya 34400 .

Az ovalbumint *Hans Jessen Hansen*¹⁴ leírása szerint mindig magam állítottam elő. 60 friss tojás fehérjét különválasztottam a sárgájától. Egyenlő térfogatú telített $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ -tal való elegyítéskor levált a globulin, ezt szűréssel távolítottam el az oldatból. A szűrletben újabb telített $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ részlet és $n/5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ hozzáadására megindult az ovalbumin kikristályosodása. A háromszori átkristályosítás után kapott ovalbuminoldatot dializissal, majd *Pauli* rendszerű elektrodializissal¹⁵ tisztítottam meg az $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ -tól. Ily módon 60 tojásból 55 – 60 g tiszta ovalbumint nyertem. A kidializált fehérjeoldat koncentrációját *Winkler* szerint módosított mikro-*Kjeldahl*-módszerrel

¹² *S. P. L. Soerensen*. Kolloid Z. **53**. 102. 1930.

¹³ *The Svedberg*. Kolloid Z. **35**. 10. 1930.

¹⁴ *Hans Jessen Hansen*. *Abderhalden*: Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Teil **8**. Abt. I.

¹⁵ *Mona Spiegel Adolf-Wien*. *Abderhalden*: Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. III. B. 4.

határoztam meg, vagyis az ammóniát bórsavoldatban fogtam fel. Olyan indikátort alkalmaztam (0,125 g metilvörös, 0,0825 g metilénkék 100 cm³ 90%-os alkoholban),¹⁶ mely a bórsavat nem jelzi s ilyen módon egyenesen az ammóniát titráltam n/70 kénsavval.

A kazein nem bizonyult megfelelőnek. Ennek bizonyára az az oka, hogy a kazeinnek nevezett fehérje, mint azt az intézetben más irányban folyó munkák időközben igazolták, több fehérjéből áll s ennek megfelelően kísérleteim folyamán nem viselkedett egységes módon. Hátránya a kazeinnek az is, hogy oldhatósága csak lúgos közegre korlátozódik, savanyú közegben a kazein kicsapódik.

Az aminosav megválasztásánál ismét tekintettel kellett lennem arra, hogy savanyú és lúgos közegben jól oldódjék. Másrészt pedig olyan aminosavat kellett kiválasztanom, amelynek kvantitatív meghatározására érzékeny és pontos módszer áll rendelkezésemre. Ezen feltételeknek megfelelt a tirozin. Oldékonysága savanyú és lúgos közegben is kielégítő s a meghatározására szolgáló *Folin* és *Marenzi*¹⁷ féle koloriméteres eljárás pedig még 4 mg/100 cm³-es oldatnál is 1—2%-ig pontos volt. Ez az eljárás tulajdonképpen fehérjék hidrolizátumában tirozin és triptofán meghatározására szolgál. Miután az én meghatározásaimnál csak tirozin volt az oldatban, fenti eljárásból csak azt a részt használtam fel, amelyik a tirozinmeghatározásnál az összehasonlítóoldat készítésére vonatkozik.

IV. Kísérleteim tehát a következőképpen folytak le: Ovalbumin-, illetőleg kazein- és tirozinoldatokból megfelelő koncentrációjú oldatot elegyítettem. Ezt az oldatot elegyítés után azonnal szűrtem. Kísérleteim ugyanis azt bizonyították, hogy a fehérje és az aminosav közti reakció azonnal végbemegy. Közvetlenül az elegyítés után szűrt oldatokból ugyanazt az értéket kaptam, mint az oldat félretett és egy, két, illetőleg három napi állás után szűrt részleteiből. A szűrletben *Folin* és *Marenzi* szerint meghatároztam a tirozin koncentrációját. Az eredeti oldat és a szűrlet tirozinkoncentrációja közti különbségből adódott a fehérje által megkötött tirozin mennyisége.

A szűrletet minden egyes alkalommal CCl₃COOH-val megvizsgáltam fehérjére, annak ellenőrzése céljából, hogy a membránszűrő valóban nem enged-e át fehérjét. Ellenőriztem továbbá azt is, hogy a tiszta, tirozinmentes, fehérjeoldat szűrlete nem ad-e tirozinreakciót. Végül a membránszűrő okozta esetleges hibák elkerülésére minden egyes szűrés előtt ugyanolyan koncentrációjú, tiszta, fehérjenélküli tirozinoldatot szűrtem, mint a tényleges kísérletben. A szűrletben meghatároztam, hogy a tirozinkoncentráció egyezik-e az eredeti oldattal és csak megfelelő eredmény esetén végeztem el a tényleges kísérletet.

V. Az ovalbuminnal végzett kísérletek folyamán a szürendő oldat 100 cm³-e 1 g ovalbumint és változó mennyiségű tirozint tartalmazott. Felhasználva azt a körülményt, hogy az ovalbumin tetszés szerinti p_H-ra állítható be, a tirozinkötés koncentrációfüggvényét különböző p_H-k mellett vettem fel. Mégpedig p_H = 4,7 (az ovalbumin

¹⁶ Norman M. Stover és Reuben B. Sandin. Ind. engin. Chem. Anal. Ed. 3. 240. 1931.

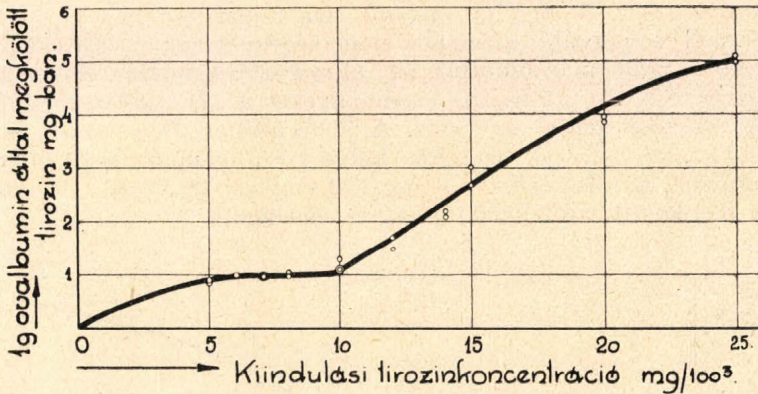
¹⁷ O. Folin és D. Marenzi. Journ. Biol. Chem. 83. 89. 1929.

izelektromos pontja), $p_H = 3,8$, $p_H = 8,2$ és $p_H = 9,8$ -nál. A megfelelő p_H beállítására a szűrendő oldat még pufferoldatot is tartalmazott. A 4,7-es p_H -hoz 100 cm^3 oldatban volt 10 cm^3 1/1 arányú acetát-puffer, melyhez $n/2$ ecetsavból, illetőleg nátriumacetátból indultam ki. A 3,8-as p_H -hoz 10 cm^3 $n/2$ ecetsav : $n/2$ nátriumacetát = 16 : 1 arányú pufferelegyet használtam. A lúgos p_H -kat borátpufferral állítottam be.

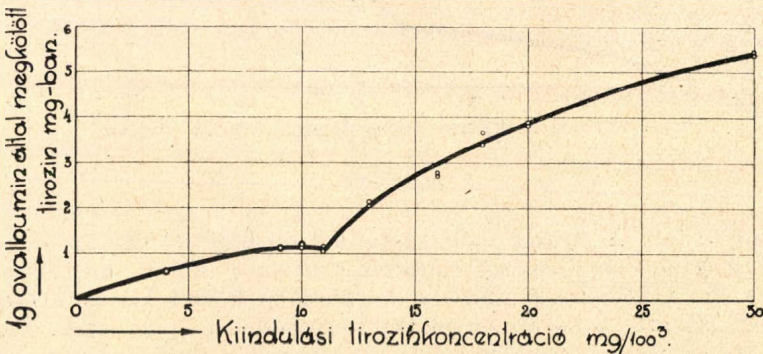
I. táblázat.		II. táblázat.		III. táblázat.	
1 g ovalbumintól megkötött tirozin.					
$p_H = 4,7$		$p_H = 3,8$		$p_H = 8,2$	
Tirozin-koncentráció mg/100 cm^3	Kötés mg-ban	Tirozin-koncentráció mg/100 cm^3	Kötés mg-ban	Tirozin-koncentráció mg/100 cm^3	Kötés mg-ban
5	0,91	4	0,61	4	0,61
5	0,87	4	0,60	4	0,67
6	0,99	9	1,11	7	0,89
7	0,94	9	1,15	7	0,98
7	0,96	10	1,20	10	1,15
8	0,99	10	1,17	10	1,17
8	1,02	10	1,13	13	1,33
10	1,13	11	1,04	13	1,44
10	1,13	11	1,17	15	2,17
10	1,29	13	2,17	15	2,45
12	1,45	13	2,02	17	2,94
12	1,67	16	2,70	17	2,95
14	2,06	16	2,76	20	4,16
14	2,17	18	3,67	20	3,86
15	3,03	18	3,40	25	4,91
15	2,74	20	3,84	25	4,75
20	3,93	20	3,88	30	5,41
20	3,90	30	5,43	30	5,60
22	4,61	30	5,46		
22	4,70				
25	4,95				
25	5,03				

$p_H = 8,2$ -nél 100 cm^3 szürendő oldat 10 cm^3 nátriumborát : $\text{HCl} = 3 : 1$ arányú puffert tartalmazott. Végül a $9,8$ -as p_H -jú oldatokban 25 térfogat % nátriumborát : $\text{NaOH} = 1 : 1$ arányú pufferelegy volt. A borát pufferelegy készítéséhez $0,1 \text{ n}$ oldatokat használtam.

A szürendő oldatok p_H -ját állandóan ellenőriztem. A p_H -t kompenzációs módszerrel mértem, hidrogénelektrodul *Michaelis*-féle U-elektrodót használtam.



II. ábra.



III. ábra.

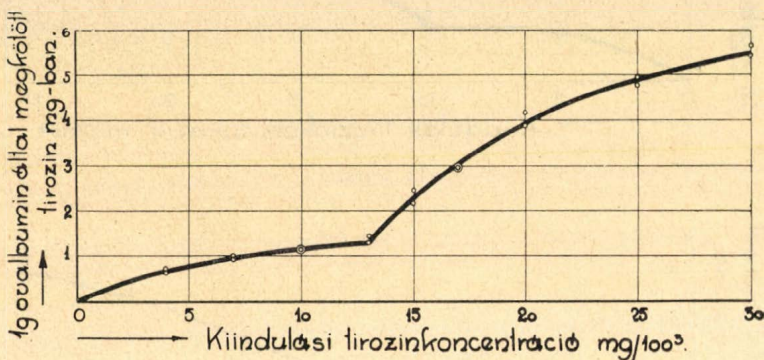
$p_H = 4,7$. A kísérleti adatokat az I. táblázatban és a II. ábrában közlöm. Abscissa az eredeti tirozinkoncentráció $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$ -ben, ordinátá az 1 g ovalbumin által megkötött tirozin mg -ban. A kötés folyamatát ábrázoló görbe két részből tevődik össze. Az első résznél a kiindulási tirozinkoncentráció növelésével a kötés nagysága előbb emelkedik, majd a koncentrációtól függetlenül állandó értéket vesz fel. A koncentráció további emelésével azonban a kötés ezt az állandó értéket nem tartja meg, hanem ugrásszerűen nagyobb értéket vesz fel. Evvel megkezdődik a görbe második szakasza, melynél az előbbi folyamat ismétlődik. A kötés meredeken emelkedik a koncentrációval, majd tovább menve a görbe kezd ellaposodni. Itt azonban a vízszin-

tes részig már nem sikerült eljutnom, mert a tirozin csak 25 mg/100 cm³-ig oldódott. Az első rész határértéke 1,1 mg kötés, az ugrás 10 mg/100 cm³ tirozinkoncentrációnál következik be.

p_H = 3,8. Kísérleti adataimat a II. táblázat, illetőleg a III. ábra tünteti fel. A koncentrációgörbe menete teljesen megegyezik az előbbivel. Csak az első rész határa tolódik el 11 mg/100 cm³-es tirozinkoncentrációig, de a kötés nagysága változatlanul 1,1 mg marad. Lévéen ez savanyúbb közeg, a tirozin is jobban oldódott, de a második rész az elért 30 mg/100 cm³-nél sem fejeződött be.

Ennél savanyúbb közegben nem végezhettem kísérleteket, mert savasabb oldatok már oldották az ultraszűrőberendezés ónbevonatát.

p_H = 8,2. Az itt kapott eredményeket a III. táblázatban, illetőleg IV. ábrában foglaltam össze. A koncentrációgörbe ismét egyezik az előbbi kettővel, csak az ugrás helye körül vannak ismét eltérések, amennyiben az első rész 13 mg/100 cm³-nél ér véget. Itt azonban már a megkötött tirozin is 1,4 mg-ra emelkedik.



IV. ábra.

p_H = 9,8. A tirozin ennél a p_H-nál 60 mg/100 cm³-ig oldódik s ennek megfelelően hosszabb darabon tudtam a kötés meghatározni. Mint a IV. táblázatban, illetőleg V. ábrában közölt kísérleti eredményekből látható, a körülmények itt lényegesen megváltoztak. A görbe négy, az előbbiekkal analóg lefolyású szakaszból tevődik össze. Az első rész itt is 11 mg/100 cm³-es tirozinkoncentrációnál ér véget, de a megkötött tirozin 2,25 mg-ra, az előző sorozatokban észlelteknél kb. kétszeresére emelkedik. A második rész 21 mg/100 cm³-ig tart, a kötés itt 5,5 mg. Ennek analogonja már nem található fel az előző görbékben. A harmadik rész határa 36 mg/100 cm³ 10,8 mg megkötött tirozinnal. A negyedik rész a mért koncentrációnál még nem érte el a határértéket.

Ennél lúgosabb közegben már nem tudtam meghatározásokat végezni, mert lúgosabb oldat a membránszűrőt oldotta.

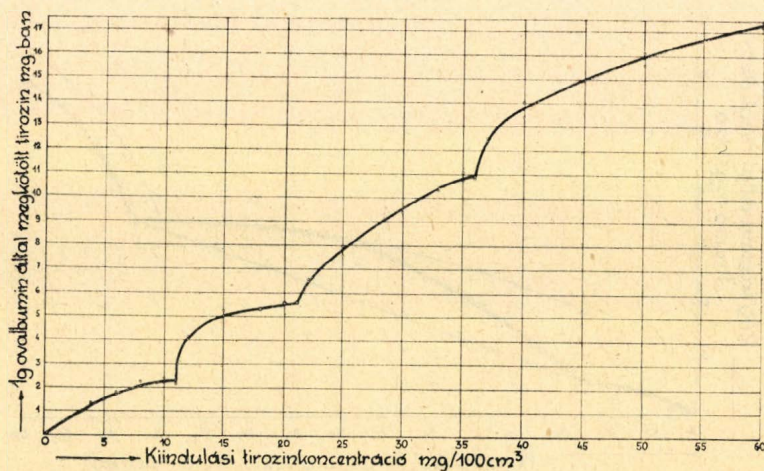
VI. A kazeinnel végzett kísérletek folyamán mindvégig ugyanazt a kazeint használtam. Az oldatelegyet a kazein és tirozinoldatokból úgy készítettem, hogy a szürendő oldat 100 cm³-ében, 2,5 g kazein szárazanyag és változó mennyiségű tirozin legyen. Oldószernek

IV. táblázat.

1 g ovalbumintól megkötött tirozin.

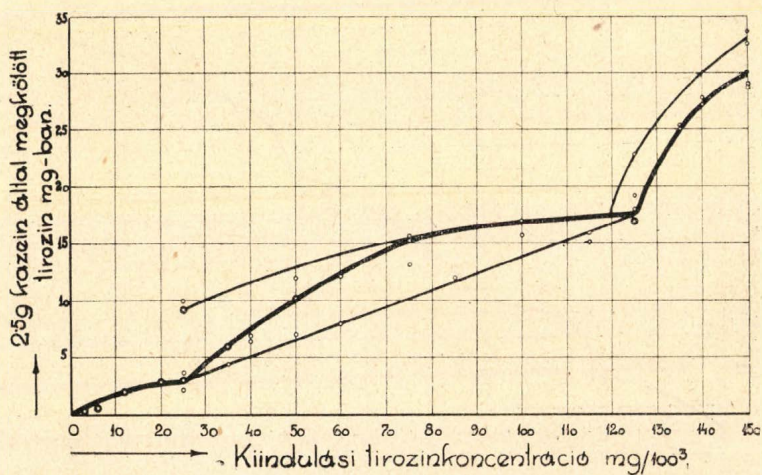
pH = 9,8

Tirozin-koncentráció mg/100 cm ³	Kötés mg-ban	Tirozin-koncentráció mg/100 cm ³	Kötés mg-ban	Tirozin-koncentráció mg/100 cm ³	Kötés mg-ban
4	1,31	18	5,28	35	10,74
4	1,26	18	5,29	35	11,09
6	1,73	20	5,55	36	10,88
6	1,76	20	5,55	36	10,81
8	2,22	21	5,55	37	12,41
8	2,08	21	5,57	37	12,49
10	2,18	22	6,44	40	13,39
10	2,40	22	6,56	40	14,03
11	2,17	25	7,91	50	15,61
11	2,31	25	7,55	50	16,12
12	4,02	30	9,96	60	17,51
12	4,12	30	9,38	60	17,23
15	5,22	33	10,42	60	17,16
15	5,00	33	10,26		



V. ábra.

V. táblázat.					
2,5 g kazeintól megkötött tirozin.					
Oldószer 0,02 n NaOH; $pH = 8,3$					
Tirozin-koncentráció mg/100 cm ³	Kötés mg-ban	Tirozin-koncentráció mg/100 cm ³	Kötés mg-ban	Tirozin-koncentráció mg/100 cm ³	Kötés mg-ban
3	0,23	35	4,30	115	15,17
3	0,25	35	5,94	115	15,95
		35	5,93		
6	0,53			125	17,13
6	0,49	40	6,41	125	22,75
		40	6,71	125	16,90
12	1,93			125	16,90
12	2,02	50	10,16	125	19,20
		50	11,91	125	18,00
20	2,92	50	7,08		
20	2,99	50	10,32	135	25,40
				135	23,90
25	2,19	60	7,98		
25	2,95	60	12,21	140	27,70
25	3,00			140	27,10
25	3,06	75	13,22		
25	3,78	75	15,71	150	30,00
25	9,29	75	15,31	150	23,90
25	9,00			150	28,46
25	9,94	85	11,91	150	32,53
25	7,12			150	33,60
		100	16,88		
		100	15,83		



VI. ábra.

0,02 n NaOH-t használtam s ily módon a szürendő elegy p_{H} -ja 8,3-ra állt be, amit minden egyes alkalommal az ovalbuminnál leírt módon ellenőriztem. A kísérletek folyamán a kiindulási tirozinkoncentrációt változtattam, a kazeinkoncentrációt pedig változatlanul hagytam.

A kísérleti adatokat az V. táblázatban és a VI. ábrában közlöm. Abscisza az eredeti tirozinkoncentráció mg/100 cm^3 -ben, ordináta a 2,5 g kazein által megkötött tirozinmennyiség mg-ban. Az itt felvett görbe 3 mg/100 cm^3 -tól 150 mg/100 cm^3 tirozinkoncentrációig terjed. A kötés folyamatát ábrázoló görbe három részből tevődik össze. A görbe első részének határértéke 3 mg megkötött tirozinnak felel meg, ezt 25 mg/100 cm^3 tirozinkoncentrációig tartotta meg. A második rész vizsgálata folyamán nyert eredmények nem voltak teljesen reprodukálhatók. Egy részük a görbe első szakaszával analóg menetet szolgáltat. Ez a rész kb. 17 mg tirozinkötéssel 125 mg/100 cm^3 kiindulási tirozinkoncentrációval ér véget. Ennek a menetébe esik a meghatározások legnagyobb része. Az eredmények másik csoportja a két törési pontot egy egyenessel hidalja át. Végül az eredmények harmadik csoportja szerint a tirozinkötés már 25 mg/100 cm^3 kiindulási tirozinkoncentrációnál 9–10 mg, de folytatása egybeesik a középső görbemenettel. A harmadik résznek csak az első, meredeken emelkedő részét sikerült meghatároznom, de az előbbiekhöz hasonlóan az eredmények egy része ismét nagyobb tirozinkötésű görbe mentén fekszik.

A kötési folyamat a kazeinnél tehát nem ment végbe egységesen, mint az különösen a görbe középső szakaszából kitűnik. Ezt annak tulajdonítottam, hogy a kazein nem egységes voltával összefüggő, általam egyelőre ki nem derített tényezők befolyásolják a kötés nagyságát.

VII. Kísérleteket végeztem annak megállapítására is, hogy az ovalbumin tirozinkötése megfordítható, vagy nem megfordítható folyamat-e. Ezt a következő kísérletsorozattal döntöttem el: 1. Meghatároztam a tirozinkötés nagyságát olyan oldatban, mely 100 cm^3 -enként 1 g ovalbumint és 21 mg tirozint tartalmazott. 2. Ezután megállapítottam a tirozinkötés nagyságát olyan oldatban, melynek 100 cm^3 -ben 0,5 g ovalbumin és 10,5 mg tirozin volt. 3. Végül az 1. oldattal egyenlő összetételű oldatot kétszeresére hígítottam s az így a 2. oldattal megegyező töménységű oldatban ismét meghatároztam a tirozinkötés nagyságát.

Mint az a VI. táblázatban közölt eredményekből kitűnik, a 2. és 3. oldatban azonos volt a tirozinkötés nagysága, tehát az ovalbumin tirozinkötése teljesen megfordítható folyamat.

Végül kísérleteket végeztem arra vonatkozólag is, hogy amint a tirozin belép a fehérjemolekulába, nem szorít-e ki ugyanakkor egy, illetőleg a lépcsőzetes kötésnek megfelelő módon, esetleg több aminosavat. Ennek megállapítására a következőképen jártam el: Ovalbumin és tirozin elegyéből ezúttal nagyobb mennyiséget szűrtem ki az ultraszűrővel, hogy a mikro-Kjeldahl-módszerrel való meghatározáshoz elegendő legyen a szűrlet nitrogéntartalma. Azután a szűrlet egyik részletében meghatároztam a tirozinkoncentrációt a szokásos koloriméteres eljárással, a másik részletben pedig mikro-Kjeldahl-módszerrel

az összes nitrogéntartalmat. Miután ez utóbbi éppen a talált tirozin-mennyiség nitrogéntartalmának felelt meg, meggyőződtem arról, hogy a tirozin nem szorít ki nitrogéntartalmú részt a fehérjéből.

VI. táblázat.			
	Ovalbumin- koncentráció %-ban	Tirozin- koncentráció mg/100 cm ³ -ben	Kötés 100 cm ³ -ként mg-ban
1. mérés	1	21	5,55
	1	21	5,57
2. mérés	0,5	10,5	1,85
	0,5	10,5	1,79
3. mérés	0,5	10,5	1,83
	0,5	10,5	1,81

VIII. Fennmaradt tehát még a kérdés, hogy mikép magyarázható a fehérje tirozinmegkötésének ugrásszerű lefolyása és hogy mennyiben járul ez a folyamat ahhoz, hogy a fehérjemolekuláról tisztább képet nyerjünk.

A több részletben végbemenő kötésnek minden valószínűség szerint az az oka, hogy a fehérjemolekula különböző rendű vegyértékekkel rendelkezik. Amint növekszik a tirozinkoncentráció, megkötésére újabb és újabb vegyértékcsoportok lépnek akcióba. Analóg módon végbemenő folyamatot észlelt *Erdey-Grúz* és *Volmer*¹⁸ fémek elektrolízis leválasztásánál. Azt tapasztalták ugyanis, hogy a leválási gócek az elektród legaktívabb helyein képződnek s csak magasabb potenciálnál képződtek ugrásszerűen új gócek. Az elektródok aktív pontjainak megfelelnek a fehérje vegyértékei.

Az egyes részfolyamatok hasonlóak a kristályosodásnál az új hálózati síkok keletkezéséhez. *Stranski*,¹⁹ valamint *Volmer*²⁰ szerint a már lezárt hálózati síkon csak viszonylagosan erős túltelítettségnél indul meg a kristályosodás. Ez a góc azután már könnyen növekszik újból lezárt hálózati síkká, melyen megint megismétlődhetik az előbbi folyamat. A fehérje tirozinkötése is csak akkor indul meg, ha a kiindulási tirozinkoncentráció bizonyos értéket elért. Ettől kezdve a kötés meredeken emelkedik, amíg a fehérjének ez a része nem telítődik tirozinnal. Ez a görbék meredek részeinek megfelelő folyamat. Amint a telítettséget eléri, a tirozinkötés nagysága mindaddig nem változik a tirozinkoncentráció emelésével, amíg az el nem érte a túltelítettségnek azt a fokát, amelynél a következő vegyértékcsoport

¹⁸ *T. Erdey-Grúz és M. Volmer. Z. phys. Chem. 157. 182. 1931.*

¹⁹ *Ivan N. Stranski. Z. phys. Chem. 136. 259. 1929.*

²⁰ *H. Brandes és M. Volmer. Z. phys. Chem. 155. 466. 1931.*

akcióba tud lépni. Ez megfelel a vízszintes részeknek, illetve az utánuk ugrásszerűen bekövetkező emelkedéseknek.

Lúgos oldatban a fehérje enolizálódik, ez összeegyeztethető a kísérleti eredménnyel, amennyiben 9,8-as p_H -nál a kötési folyamat nagymérvű változásokat mutatott.

Számításokat végeztem arra vonatkozólag, hogy az egyes telítettségi fokokon hány Mol ovalbumin felel meg 1 Mol tirozinnak, ha az ovalbumin molekulásúlya 34400 s közelítőleg egész számokhoz jutottam. $p_H = 4,7$ és $p_H = 3,8$ -nál 1 Mol tirozinnak megfelel 4,8 Mol ovalbumin, $p_H = 8,2$ -nél 4,0 Mol ovalbumin. A 9,8-as p_H három fokán 1 Mol tirozinnak megfelel 2,3, 0,95 és 0,48 Mol ovalbumin.

Kísérleteimet a magy. kir. Allatorvosi Főiskola vegytani intézetében végeztem. Ezúttal is hálás köszönetet mondok dr. Gróh Gyula főiskolai ny. r. tanár úrnak, az intézet igazgatójának, aki munkámat kezdeményezte és azt annak folyamán értékes útbaigazításaival és állandó szíves érdeklődésével támogatta.

Kísérleteimet az Országos Természettudományi Tanács és a Széchenyi Tudományos Társaság anyagi támogatásával beszerzett eszközökkel végeztem.

Untersuchungen über die Tyrosinbindung des Ovalbumins und des Kaseins.

Verfasserin studierte die Tyrosinbindung in Lösungen der genannten Eiweisskörper bei verschiedenem p_H . Die Trennung der Reaktionsprodukte von der freien Aminosäure geschah mittels Ultrafiltration.

Die Bindungskurven wurden in Abhängigkeit der Ausgangs-Tyrosinkonzentration aufgenommen. Die Kurven zeigen Knickpunkte auf, daraus schliesst Verfasserin, dass die Bindung schrittweise vor sich geht.

Die Arbeit wird bald in einer deutschen Zeitschrift erscheinen.

Zs. Keresztes.

Propenylláncú phenolaetherek dimer módosulatainak szerkezetéről.

A di-iso Eugenol, di-iso Eugenol-methylaether és di-asaron új szintézise.

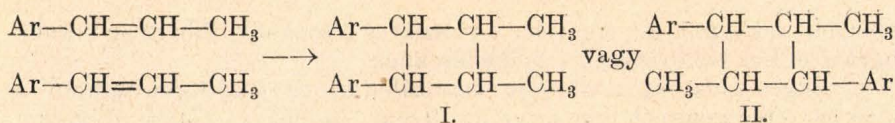
Széki Tibor és Haraszti József-től.

— A M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem I. sz. Chemiai Intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1933. XI. 16.

Régóta ismeretes, hogy a propenylláncú aromás vegyületek ásványi savak hatására dimer módosulatba mennek át. E dimer módosulatok szerkezetére vonatkozólag a különböző kutatóknak sokáig csak annyit sikerült megállapítaniok, hogy telített vegyületek s hogy mérsékelt oxidációs behatásokra változást nem szenvednek. E két tényből arra következtettek, hogy e dimer módosulatok valószínűen ciklobutan-származékok.¹ A dimerizációs folyamat tehát a következőképen fogható fel:

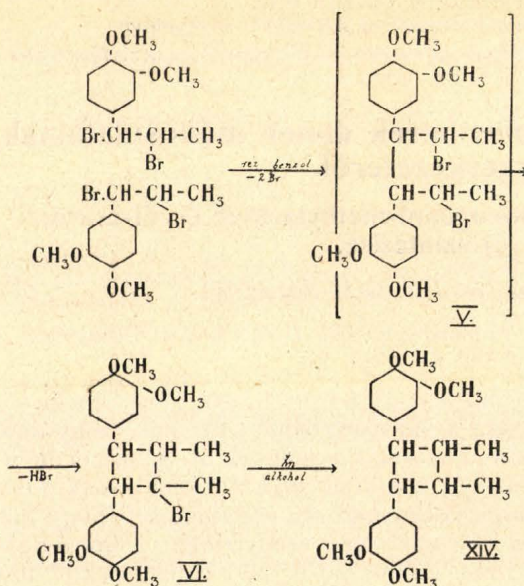
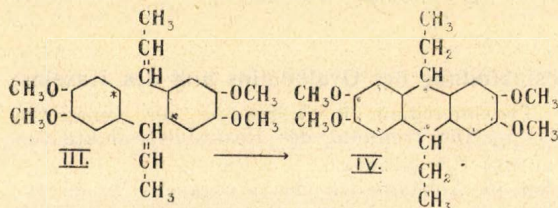
¹ E. Puxeddu és E. Marica, Gazz. Chim. Ital. 46, 169, 177 (1916).



Azt a tényt, hogy az I. formulájú ciklobutan-származéknak 6, a II. formulájúnak pedig 5 stereoizomér módosulata lehetséges, egyelőre figyelmen kívül hagyták és pusztán csak a ciklobutan-váz lehetőségét hangsúlyozták.

A ciklobutan-szerkezet felvétele voltaképpen nem alapult döntő kísérleti bizonyítékokon, hanem tényleg csak feltevés maradt, melyet kísérleti adatokkal mindeztideig sem cáfolni, sem kétséget kizáróan megerősíteni nem sikerült.

A dimer propenylláncú aromás vegyületek szerkezetének felderítését, illetőleg igazolását újabban *Haworth* és *Mavin*² kísérelték meg a di-isoeugenol-methylaetherrel³ végzett kísérleteik kapcsán. Szerintük a dimer isoeugenol-methylaether anthracenvázis vegyület és pedig 2.3.6.7-tetramethoxy-9.10-diaethyl-9.10-dihydro-anthracen (IV). Fel-



tevésüket arra a kísérleti tényre alapítják, hogy a dimer isoeugenol-methylaetherből jégecetes oldatban krómsavval való oxidáció alkalmával, kis mennyiségben 2.3.6.7-tetra-methoxy-anthrachinon keletkezik. E végtermék mellett még 2.3.6.7-tetramethoxy-9-ethyl-anthront — mint közbülső terméket — is sikerült izolálniok. *Haworth* és *Mavin* ezek alapján a dimer-képződést a következőképpen magyarázzák: Ásványi savak hatására a *-gal jelzett (III), úgynevezett reaktív hidrogen atomok az alifás oldalláncba vándorolnának; az így szabadá váló vegyértékek révén gyűrűs záródás következne be s ezáltal az anthracen-váz (IV) képződne ki.

² J. chem. Soc. **13**, 1363 (1931).

³ *Széki*, Ber. **39**, 2422 (1906); *Francesconi* és *Puxeddu*, Gazz. Chim. Ital. **39**, I. 206 (1909).

Bár a fent említett oxidatív lebontás eredménye látszólag jelentős bizonyítékot szolgáltat az anthracen-szerkezet mellett, az általunk újabban tapasztalt s alább ismertetett kísérleti tények mégis erősen kétségessé teszik az oxidatív lebontás eredményének döntő érvényét. Sikerült ugyanis propenylláncú phenolaetherek (isoeugenol, isoeugenol-methylaether és asaron) dimer módosulatait, jól izolálható közbülső terméken át, egy a maga reakciómenetében teljesen áttekinthető, oly szintézissel előállítanunk, mely — miként alant látni fogjuk — csakis a ciklobutan-váz feltételezésével hozható összhangba.

A megfelelő *propenylláncú phenolaether α, β -dibromidját* abs. benzolos oldatban finom eloszlású rézporral kezeltük. A rézpor és benzol eltávolítása után, a reakció ezen első fázisában olyan közbülső terméket sikerült izolálnunk, mely *egy bróm atomot tartalmaz, telített karakterű, dimer vegyület*. Ez a közbülső termék vizes alkoholos oldatban cinkporral főzve, kvantitatív termeléssel, halogenmentes dimer vegyületet ad, mely azonos az alkoholos,⁴ ill. éteres oldatban⁵ sósavgázzal előállított megfelelő dimer vegyülettel. Az asaronból a közbülső terméken keresztül nyert diasaron azonos a sósavas eljárással alkoholos oldatban előállított diasaronnal, de nem azonos az éteres oldatban sósavgázzal előállított diasaronnal. Nyilvánvaló, hogy ez esetben stereocizómér módosulatokkal állunk szemben.

A közbülső monobrom-, telített-, dimer-származék keletkezése rávilágít a vicinális dihalogén-származékok egy új reakciótípusára. Az eddigi tapasztalatok szerint ugyanis a vicinális dihalogén-származékból cink-, vagy rézpor hatására regenerálódik a telítetlen kötés⁶. Ezzel az általános tapasztalattal szemben lényegesen más lefolyást mutat a propenylláncú phenol-éterekből nyert vicinális (α, β) dibromid rézpor hatására végbemenő reakciója. Mint említettük, itt a telítetlen kötés már nem alakul vissza, hanem telített vegyület keletkezik, ami önkéntelenül is egy dimerizációs folyamat lehetőségére hívja fel a figyelmet. Hogy az ilyen típusú vicinális dibromidok nem követik az általános reakciómenetet, annak elméleti indokolása a két bróm atom reakcióképességében mutatkozó számottevő különbségben adható meg. Az α -helyzetű bróm atom sokkal reakcióképesebb mint a β -helyzetű.⁷

Ezek előrebocsájtása után kézenfekvő az a feltevés, hogy abs. benzolos oldatban rézpor hatására először is az igen reakcióképes α -helyzetű bróm atomok lépnek ki, a felszabaduló affinitási erők helyén a két molekula összekapcsolódik — a Wurtz-féle szintézis menete szerint. — Minthogy a reakció e fázisában elkülönített közbülső termék molekulájában csak egy bróm atom van, a reakció folyamán még egy bróm atom hasad le és pedig HBr alakjában, ami csak úgy lehetséges, hogy zárul a ciklus s kiképződik a ciklobutan-váz. Csakis így magyarázható, hogy telített karakterű, asszimetriás monobrom-, dimer-származék keletkezik. (VI). Ha ugyanis a HBr egy és ugyanazon láncról hasadna le (v. ö. V) telítetlen származéknak kellene keletkeznie.

⁴ Francesconi és Puxeddu, l. c.

⁵ Széki, l. c.

⁶ Zelinsky és Schlesinger, Ber. 41, 2429 (1908).

⁷ V. ö.: K. Auwers és O. Müller, Ber. 35, 115 (1902).

A dimer isoeugenol-methylaether keletkezése ezek szerint következőképpen fogható fel: isoeugenol-methylaether-dibromid $\rightarrow V \rightarrow VI \rightarrow XIV$.

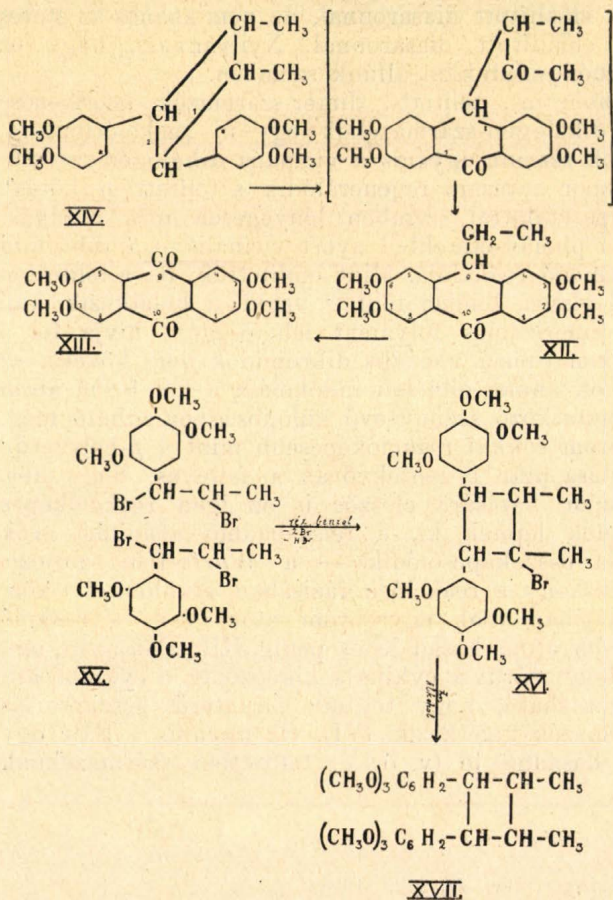
Teljesen analog módon vezethető le a di-isoeugenol és diasaron képződése is.

A közbülső monobrom termék (VI) molekulájában a bróm atom nem az aromás maghoz van kapcsolva, hanem alifás kötésű. Bizonyítja ezt az a kísérleti tény, hogy alkoholos káliúggal halogenmentes, telítetlen terméket szolgáltat.

Nyilvánvaló, hogy ezek a kísérleti eredmények a dimer módosulat — *Haworth* és *Mavin* által felvett — anthracenvázis szerkezetével nehezen hozhatók összhangba. Az anthracenváz kiképződését a dibromidból kiinduló dimer-előállítással kapcsolatban csak úgy lehetne kétséget kizáró módon megmagyarázni, hogy a finom eloszlású rézpor abs. benzolos oldatban kivonja az összes brómatomokat s az így regenerálódott propenylláncú alapvegyület *in statu nascendi* a *Haworth* és *Mavin* által feltételezett módon dimer módosulatba menne át (III, IV). E feltevés azonban nem állhatja meg a helyét,

mert a dimerizációs reakció első fázisában, mint láttuk, egy egységes, telített karakterű, egy brómatomot tartalmazó közbülső termék izolálható 65–70%-os kitermeléssel.

Az anthracenváz kiképződését lehetne oly módon is magyarázni, hogy a reaktív hidrogen atomok révén rézpor hatására két molekula HBr hasad le a dibromid két molekulájából (VII \rightarrow VIII). Ily módon azonban telített, két brómatomot tartalmazó közbülső termékhez jutnánk el. Mint-hogy a reakció e fázisa abs. benzolos közegben játszódik le, még egy atom bróm lehasadása — ha a továbbmenő Wurtz-reakciót ki



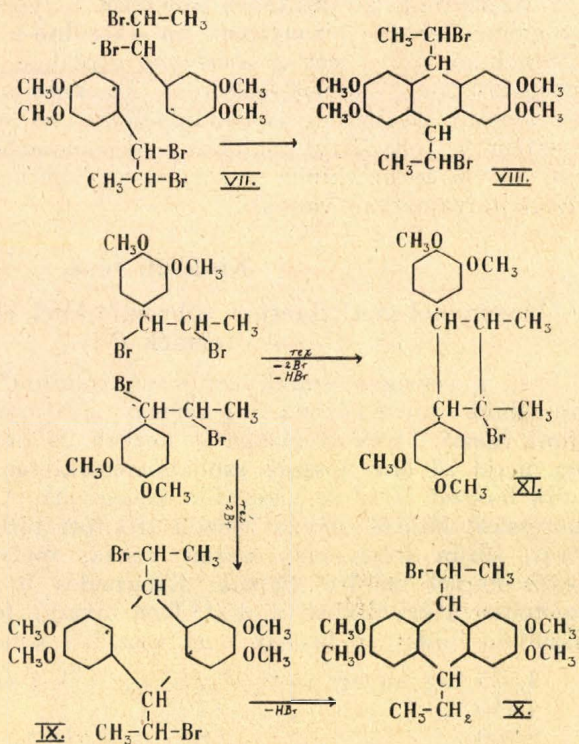
akarjuk zárni — csak HBr alakjában képzelhető el. E folyamat azonban telítetlen vegyülethez vezetne, ami kísérleti eredményeinkkel ellentétben áll.

Az anthracen váz kiképződésének harmadik lehetősége volna, hogy a dibromidból a reakció első fázisában rézpor hatására szabad gyök keletkezik (IX).⁸ Két ilyen feltételezett gyök a reaktív hidrogen atomok révén anthracen-vázazs vegyületté kapcsolódik össze. A felszabadult hidrogen atomok egyike egy bróm atomot HBr alakjában kihalás, másika pedig a kiszakított bróm helyébe lép. Így valóban telített karakterű, monobróm anthracen-származékhoz jutnánk el (X), melynek tapasztalati képlete azonos az általunk elkülönített közbülső termék összetételével.

Ha a közbülső termék ezen anthracen-vázazs (X) szerkezetét összehasonlítjuk az általunk felvett ciklobutanszerkezettel (XI), kitűnik, hogy a bróm atom helyzetének felderítése kétséget kizáróan feleletet ad arra vonatkozólag, hogy a két szerkezeti lehetőség közül melyik felel meg a szintézisünkönél elkülönített közbülső terméknek s egyúttal a végtermék — halogénmentes dimer vegyület — szerkezetére is értékes támpontot nyújt.

A V. Mayer-féle reakció *tercier* kötésű bróm, ill. nitrocsoporra enged következtetni. A bróm atomnak hidroxil csoporttal való kicserélése útján pedig *tercier* alkohol állítható elő. Mindkét kísérleti tény a XI. képlet valószínűsége mellett szól.

Ezek után önként felmerül a kérdés, hogy az oxidatív lebontás eredménye mennyiben enged megbízhatóan következtetni az anthracen szerkezet helyességére. Szerintünk ez a kísérleti eredmény még nem zárja ki a ciklobutan szerkezet lehetőségét. A forró jégecet oldatban végzett krómsavas oxidáció ugyanis oly erős behatás, mely a vegyület alapvázában is mélyreható változást idézhet elő. Erre enged következtetni az a kísérleti tény is, hogy



⁸ H. Wieland professzor levélbelileg közölt feltevése.

5 g dimer isoeugenol-methylaetherből mindössze csak 0,3—0,5 g tetramethoxy-anthrachinon nyerhető a *Haworth* és *Mavin* által megadott eljárás szerint.

Könnyen elképzelhető, hogy erélyes oxidatív behatásra közbülső termékeken át mindenekelőtt a 2.3.6.7-tetramethoxy-9-aetyl-anthron keletkezik (XII), mely az oxidatív folyamat végső fázisában 2.3.6.7-tetra-methoxy-anthrachinonná (XIII) oxidálódik. Az oxidációs folyamatot ez esetben is a reaktív hidrogén atomok reakciója — eloxidálódása — vezetné be.

A dimer szerkezet végleges kísérleti igazolása céljából — az anthracen-váz kiképződésének lehetőségét eleve ki akarván zárni — propenyl-mesitylent igyekeztünk az ismert módszerek segítségével dimer módosulatba átvinni: egyrészt a régi sósavas eljárással, másrészt a mi módszerünkkel. Erre vonatkozó kísérleteink negatív eredménnyel végződtek, ami látszólag *Haworth* és *Mavin* feltevésének helyessége mellett szól. A propenyl-mesitylenben ugyanis a propenyl-lánchoz o-helyzetű szénatomokon a reaktív hidrogén atomok methyl csoportokkal vannak helyettesítve s ezért az anthracen-váz kialakulására nincs meg a lehetőség. Könnyen lehetséges azonban, hogy a propenyl-mesitylen dimerizációja nem a reaktív hidrogén atomok hiánya, hanem sterikus akadályok miatt nem következik be.

Szerintünk az anthracen szerkezet helyességét kétséget kizáróan oly módon lehetne bizonyítani, ha sikerülne a 2.3.6.7-tetra-methoxy-anthrachinonból — esetleg a *Grignard*-reakció segítségével — a dimer isoeugenol-methylaethert felépíteni. Az oxidatív eljárás kritikáját pedig úgy lehetne kísérletileg is alátámasztani, ha sikerülne valamely szerkezetileg igazolt diaryl-cyklobutan származékból krómsavas oxidáció segítségével anthrachinon-származékhoz eljutni. Erre vonatkozó kísérleteink folyamatban vannak.

Kísérleti rész.

Isoeugenol-methylaether dibromidjából előállított közbülső termék (VI).

11 g isoeugenol-methylaether-dibromidot⁹ 150 cm³ abs. benzolban oldunk s hűtés közben 15 g rézport („Naturkupfer C“ — Kahlbaum) adunk hozzá. Gyakori rázogatas közben 24 óra hosszat jégszekrényben, majd 24 óra hosszat szobahőmérsékleten állni hagyjuk, végül 1 óra hosszat 60 C^o-os vízfürdőn melegítjük. A benzolos oldat kékesen fluoreszkál. Szűrés után a benzolt ritkított térben lepároljuk. Sárgás-vörös, sűrűn folyó olaj marad vissza, mely hűtésre megdermed. Kevés éterrel szűrőre vesszük. Kitermelés 5 g, (70 %). Alkoholból ismételtlen átkristályosítva, 153 C^o-on olvadó fehér, puha tük. Széndiszulfidos oldatban brómot nem vesz fel. Analízise:

4,575 mg anyag	adott	10,217 mg CO ₂ -t	és	2,595 mg H ₂ O-t.
4,410	"	"	"	9,793
8,950	"	"	"	3,825
				" AgBr-t.

⁹ *Ciamician* és *Silber*, Ber. 23, 1165 (1890); *Hell* és *Portmann*, Ber. 28, 2090 (1895).

0,2712 g anyag 13,756 g benzolban $\Delta = 0,125$ C°.
 $C_{22}H_{27}O_4Br$. Számított: 60,67 % C 6,25 % H 18,37 % Br
 Talált: 60,91 60,57 % C 6,35 6,18 % H 18,19 % Br
 Számított: M = 435. Talált: M = 421.

Annak igazolására, hogy e közbülső termékben a bróm atom alifás kötésű, 5 g anyagot 50 cm³ 6 %-os metanolos káliúgban oldunk s vízfürdön egy óra hosszat melegítjük. Lehűlés után az oldathoz kevés vizet adunk, majd híg sósavval megsavanyítjuk. A kicsapódott anyagot szűrjük. Kitermelés: 4:1 g. Metanolból többször átkristályosítva fehér, apró prizmák. Olvadáspont 122 C°. *Beilstein*-próba: negatív. Éteres oldatban mohón vesz fel brómot. Acetonos káliumpermanganat-oldatot azonnal elszíntelenít. Analízise:

5,200 mg anyag adott 14,205 mg CO₂-t és 3,450 mg H₂O-t.
 0,1654 g anyag 14,525 g benzolban: $\Delta = 0,085$ C°.
 $C_{22}H_{26}O_4$. Számított: 74,53 % C, 7,40 % H, M = 354.
 Talált: 74,50 „ 7,42 „ „ 357.

A közbülső termék átalakítása alkohollá, ill. nitrovegyületté.

8 g közbülső terméket (VI) 200 cm³ jégecetben oldunk, hozzá adunk 10 g ezüstacetátot s gyakori rázogatas közben 24 óráig szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd 1 óráig 60 C°-os vízfürdön tartjuk. A keletkezett ezüsbromidtól, valamint a felesleges ezüstacetáttól megsűrjük s a szüredéket sok vízbe öntjük. A kicsapódott anyagot kiéterezzük s az éteres oldatot bepárolgatjuk. A visszamaradt acetoxy-vegyületet 150 cm³ 2 % sósavgázt tartalmazó metanolban oldjuk s 1 óráig vízfürdön enyhén forraljuk. Kihűlés után az oldatot kb. 100 cm³ vízzel hígítjuk s a kicsapódott anyagot szűrjük. Kitermelés 6 g. Benzol-benzin elegyből kristályosított anyag 133 C°-on olvad. Fehér, sugaras tűk. Analízise:

4,115 mg anyag adott 10,724 mg CO₂-t és 2,970 mg H₂O-t.
 $C_{22}H_{28}O_5$. Számított: 70,92 % C, 7,58 % H
 Talált: 71,08 „ 8,08 „

Az így előállított alkoholféleség xylos oldatban fém nátriummal alkoholátot ad. Denigès-reagenssel tercier alkoholokra jellemző színreakciót ad: 0,2 g anyagot 2—3 cm³ Denigès-reagenssel 1—2 percig forralunk. A kezdetben rózsaszínű oldatból a forralás hatására sárga csapadék válik ki.

A *V. Mayer*-reakciót közvetlenül a közbülső brómtermékkel (VI) hajtottuk végre: 2 g anyagot alkoholban oldottunk s az oldatot 5 g ezüstnitrit bevittele után 2 óráig 50—60 C°-on tartottuk. A meleg szüredékből kihűlés alkalmával kivált a nitrovegyület, míg az izomér salétromossavas eszter oldatban maradt. A nitrovegyület alkoholból jól kristályosítható. Olvadáspont: 128 C°. Analízise:

4,358 mg anyag adott 10,567 mg CO₂-t és 2,835 mg H₂O-t.
 $C_{22}H_{27}O_6N$. Számított: 65,80 % C, 6,78 % H
 Talált: 66,12 „ 7,28 „

Ha a nitrovegyület alkoholos oldatát, nátriumnitrit tartalmú káliulúggal való elegyítés után híg kénsavval megsavanyítjuk, színeződést nem észlelhetünk. Ez a viselkedés tercier kötésű nitrocsoportha vall.

Di-isoeugenol-methylaether (XIV).

4 g közbülső terméket (VI) 100 cm³ 90 %-os alkoholban oldunk s az oldatot 10 g cinkporral 1 óráig forraljuk. A szüredék bepárlása után sárgás-vörös olaj marad vissza, mely lehűléskor megdermed. Alkoholból kristályosítva 106 C⁰-on olvadó fehér kristályokat kapunk. *Beilstein*-próba negatív. Az anyag más úton előállított¹⁰ di-isoeugenol-methylaetherrel (olvadáspont: 105,5 C⁰) olvadáspont-depressziót nem mutat. Analízise:

5,186 mg anyag adott 14,160 mg CO₂-t és 3,610 mg H₂O-t.
 4,600 mg anyag 56,50 mg kámforban: $\Delta = 9,2$ C⁰.
 C₂₂H₂₈O₄. Számított: 74,11 % C, 7,92 % H, M = 356.
 Talált: 74,47 „ 7,79 „ „ 354.

Isoeugenol dibromidjából előállított közbülső termék.

10 g isoeugenol-dibromidot¹¹ abs. benzolos oldatban 8 g rézporral az isoeugenol-methylaether-dibromidjánál leírt módon kezelünk. A bepárolt szüredék olajos maradéka hűtésre megdermed. Éterrel mosott termék: 5,8 g. Rendkívül rosszul kristályosítható szénhidrogénekből (benzol, benzin); alkoholból kristályosítva pedig már változást szenved. Benzinből fehér kristályok, melyek — előzetes bomlás után — 198 C⁰-on olvadnak; az olvadék színe rubinvörös. Brómaddíció: negatív. Az anyag bomlékonysága miatt az analízis nem vezetett teljesen kielégítő értékekhez:

5,768 mg anyag adott 12,731 mg CO₂-t és 3,044 mg H₂O-t
 4,645 mg anyag adott 2,124 mg AgBr-t
 0,1906 g anyag 14,51 g benzolban: $\Delta = 0,090$ C⁰.
 C₂₀H₂₃O₄Br. Számított: 58,95 % C, 5,69 % H, 19,63 % Br, M = 407
 Talált: 60,19 „ 5,91 „ 19,46 „ „ 390

Di-isoeugenol.

Az előbbi kísérletnél képződött brómtartalmú közbülső terméket 90 %-os alkoholban oldjuk s az oldathoz cinkport adva 1 óra hosszat forraljuk. A szüredék bepárlása után visszamaradt sárgás olaj alkoholból kristályosítható. Kitermelés csaknem kvantitatív. A fehér kristályok olvadáspontja: 181 C⁰. Halogénreakció: negatív. Brómot nem addicionál. Más eljárás móddal¹² nyert di-isoeugenollal olvadáspont-depressziót nem mutat. Analízise:

5,473 mg anyag adott 14,660 mg CO₂-t és 3,510 mg H₂O-t
 5,1 mg anyag 53,6 mg kámforban: $\Delta = 11,8$ C⁰.
 C₂₀H₂₄O₄. Számított: 73,13 % C, 7,37 % H, M = 328
 Talált: 73,05 „ 7,18 „ „ 323

¹⁰ Széki, l. c.

¹¹ Auwers és Müller, Ber. 35, 121 (1902).

¹² Francesconi és Puxeddu, Gazz. Chim. Ital. 39, I. 136, 205 (1909).

Asaron-dibromid (XV).¹³

Módosított, jobb kitermeléshez vezető, új eljárásmodunk a következő: 2 mm-es vákuumban desztillált (forrpont 125 C°) 10,4 g asaront 25 cm³ abs. éterben oldunk s a -20 C°-ra lehűtött oldathoz, folytonos rázogatás közben, 8 g bróm 10 cm³ széndiszulfidos oldatát csepegtetjük. Az esetleges brómfelesleget széndiszulfidban oldott asaronnal tüntetjük el. A reakció végén kristálykása alakjában válik ki az asaron-dibromid, melyről az éter és széndiszulfid főrészt szobahőmérsékleten, vákuumban elszívjuk. A visszamaradt kristálytömeget üveg-szűrőn hűtött ligroinnal jól átmoszuk. Termelése 17,5 g (95 %) sárgás-fehér színű, tiszta anyag. Olvadáspont: 86 C°.

Asaron-dibromidból előállított közbülső termék (XVI).

10 g asaron-dibromidot 300 cm³ abs. benzolban oldunk s az oldatot 20 g rézpor hozzáadása után úgy kezeljük, mint az isoeugenoldibromidnál már leírtuk. A visszamaradt sárgászöld olajat benzinben oldjuk s szükség esetén az oldatot csontszénnel derítjük. A benzes szűredéket a lehűléskor eleinte kivált olajos részről leöntjük, majd jégszekrényben 24 óra hosszat állni hagyjuk. A kivált sárgásfehér kristályokat (3,5 g) benzinből ismételtelen kristályosítjuk. Fehér, zömök prizmák, olvadáspontjuk 123 C°. Analízis:

5,489 mg anyag adott 11,730 mg CO₂-t és 3,118 mg H₂O-t
 5,157 " " " " 2,000 mg AgBr-t
 0,2608 g anyag 15,00 g benzolban: $\Delta = 0,090$ C°.
 C₂₄H₃₁O₆Br. Számított: 58,16 % C, 6,30 % H, 16,14 % Br, M = 495
 Talált: 58,28 " 6,36 " 16,50 " " 515

A széndiszulfidban oldott anyag nem vesz fel brómot. Annak igazolására, hogy a brómatom alifás kötésű, 1 g közbülső terméket 25 cm³ 10 %-os metanolos kálilúgban oldunk s az oldatot 10 óráig forraljuk. Lehűlés után 25 cm³ vízzel hígítunk, majd híg sósavval savanyítunk. A kicsapódott anyagot kiéterezzük. Az éter elpárologtatása után visszamaradt sárgás, olajszerű anyagot benzinből többször átkristályosítjuk. Fehérszínű tük, melyek 101 C°-on olvadnak. Halogénreakció: negatív. Széndiszulfidos oldatban mohón vesz fel brómot.¹⁴ Acetonos káliumpermanganát-oldatot hidegen azonnal elszíntelenít. Kitermelés 75 %. Analízis:

4,217 mg anyag adott 10,731 mg CO₂-t és 2,772 mg H₂O-t
 6,8 mg anyag 66,6 mg kámforban: $\Delta = 9,6$ C°.
 C₂₄H₃₀O₆. Számított: 69,52 % C, 7,30 % H, M = 414.
 Talált: 69,40 " 7,36 " " 425.

Diasaron (XVII).

1,5 g közbülső monobrom-terméket 50 cm³ 90 %-os alkoholban oldunk s az oldatot cinkpor hozzáadása után 2 óra hosszat forraljuk. A szűredéket térfogatának felére bepároljuk. A lehűlés után kivált

¹³ Széki, Ber. 39, 2420 (1906).

¹⁴ Az addíciós brómterméket bomlékonysága miatt tisztán előállítani nem tudtuk.

terméket alkoholból átkristályosítjuk. Termelés: 1,1 g. Fehér, apró prizmák. Olvadáspont 102 C°. Halogénreakció: negatív. Széndiszulfidos oldatban brómot nem vesz fel.

Asaronból éteres oldatban sósvagázzal készített diasaronnal¹⁵ (olvadáspont: 98 C°) számottevő olvadáspont-depressziót ad. Alkoholos oldatban sósvagázzal előállított diasaronnal (olvadáspont: 101,5 C°) olvadáspont-depressziót nem mutat. Analízise:

3,970 mg anyag adott 10,087 mg CO₂-t és 2,830 mg H₂O-t
 4,2 mg anyag 58,8 mg kámforban: $\Delta = 7,9$ C°.
 C₂₄H₃₂O₆. Számított: 69,19 % C, 7,75 % H, M = 416
 Talált: 69,29 " 7,97 " " 405

Asaronból közvetlenül előállított diasaron.

6 g asaront 100 cm³ 20 %-os HCl-es methylalkoholban oldunk s az oldatot 2 óra hosszat enyhén melegítjük. Lehülés után a reakcióelegyet jeges vízbe öntjük s a kicsapódott anyagot kiétezzük. Az éter elpárologtatása után visszamaradt sárgás olajat alkoholból kristályosítjuk. Fehérszínű, apró prizmák, melyek 101,5 C°-on olvadnak. Széndiszulfidos oldatban brómot nem vesz fel. Analízise:

3,857 mg anyag adott 9,746 mg CO₂-t és 2,703 mg H₂O-t
 0,375 mg anyag 7,878 mg kámforban: $\Delta = 4,6$ C°.
 C₂₄H₃₂O₆. Számított: 69,19 % C, 7,75 % H, M = 416
 Talált: 68,91 " 7,84 " " 414

* * *

E helyen is hálás köszönetet mondunk a „Rockefeller Alapítványnak“ a nyújtott anyagi támogatásért.

Beiträge zur Kenntnis der Struktur dimerer Modifikationen von Propenyl-phenolaethern.

T. Széki und J. Haraszi.

Die Richtigkeit der bis vor kurzem allgemein angenommenen Cyklobutanstruktur dimerer Modifikationen von Propenyl-phenolaethern wurde unlängst von *Haworth* u. *Mavin* (*J. chem. Soc.* **13**, 136 1931) in Zweifel gestellt. Da der oxydative Abbau des Di-isoegenol-methyl-aethers über 2.3.6.7-Tetra-methoxy-9-aethyl-anthron zu 2.3.6.7-Tetra-methoxy-anthracinon führte, schrieben genannte Forscher dem dimeren Produkt eine Anthracenstruktur (2.3.6.7-Tetra-methoxy-9.10-diaethyl-dihydro-anthracen) zu.

Verfassern gelang es nun Di-isoegenol, Di-isoegenol-methylaether und Di-asaron aus den entsprechenden $\alpha\beta$ -Dibromiden der monomeren Verbindungen durch Einwirkung von Kupferbronz und Zinkstaub — über ein gesättigtes, gut fassbares Monobrom-Zwischenprodukt — darzustellen. Der Reaktionsverlauf dieser Synthese und die Zusammensetzung des Zwischenproduktes widersprechen ganz entschieden der Anthracenstruktur und können nur mit einer Cyklobutanstruktur des dimeren Endproduktes gut vereinbart werden. Somit wurde gleichzeitig der bisher erste sichere Stützpunkt für die Annahme einer Cyklobutanstruktur dimerer Modifikationen von Propenyl-phenolaethern geliefert. Der Experimentalbefund von *Haworth* u. *Mavin* muss auf die *äußerst* energische oxydative Einwirkung, die selbst schon im Grundgerüst der Verbindung weitgehende Veränderungen hervorrufen kann, zurückgeführt werden. Übrigens steht

¹⁵ *Széki*, l. c.

die Cyklobutanstruktur mit dem Versuchsergebnis des oxydativen Abbaues keinesfalls in Widerspruch.

Es wurden folgende Praeparate dargestellt: Zwischenprodukt aus Isoeugenol-methylaether-dibromid ($C_{22}H_{27}O_4Br$): weisse Nadeln, Schmp. $153\text{ }^\circ\text{C}$ — Di-iso Eugenol-methylaether: weisse Mikroprismen, Schmp. $106\text{ }^\circ\text{C}$. Identisch mit dem von Széki (Ber. **39**, 2422 [1906]) und Puxeddu u. Francesconi (Gazz. chim. Ital. **39**, I. 206 [1909]) auf anderem Wege dargestelltem dimeren Produkt. — Zwischenprodukt aus Isoeugenol-dibromid. ($C_{20}H_{23}O_4Br$): weisse, kleine Prismen, Schmp. $198\text{ }^\circ\text{C}$. — Di-iso Eugenol: weisse Mikrokrystalle, Schmp. $181\text{ }^\circ\text{C}$. Identisch mit dem durch Francesconi u. Puxeddu (Gazz. chim. Ital. **39**, I. 136, 205 [1909]) dargestelltem dimeren Produkt. — Zwischenprodukt aus Asaron-dibromid: ($C_{24}H_{31}O_8Br$): weisse Prismen, Schmp. $123\text{ }^\circ\text{C}$. Di-asaron (aus Zwischenprodukt mittels Zinkpulver und unmittelbar aus Asaron in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Salzsäuregas): weisse, kleine Prismen, Schmp. $101\text{ }^\circ\text{C}$. Nicht identisch mit dem von Széki (l. c.) in aetherischer Lösung aus Asaron unmittelbar gewonnenen dimeren Produkt.

Näheres vgl. Liebigs Annalen d. Chem. **503**, 294 (1933) und **507**, 197 (1933).

Az anyag vándorlása szilárd testekben.

Lengyel Bélá-tól.

Összefoglaló ismertetés. Bevezetés. Az anyagvándorlási jelenségek szerkezetérzékenysége szükségessé teszi, hogy az anyagot két csoportra osszuk és a nem szerkezetérzékeny eseteket külön tárgyaljuk. **I. Az anyagvándorlás, mint nem szerkezetérzékeny tulajdonság. Kísérleti módszerek és eredmények.** 1. A vezetőképesség jelenségei, a vezetés természetének és az átviteli számoknak kísérleti meghatározási módja. Az *Ohm*-féle törvény érvényessége. Az anyagok csoportosítása a vezetés faja szerint. 2. A diffúzió jelenségei, az öndiffúziós állandó és meghatározásának módjai. A *Fick*-féle törvény érvényessége és annak határai. A fajlagos vezetőképesség és diffúziós-állandó összefüggése. A vezetőképesség és diffúziós-állandó temperaturakoefficiense. **Az anyagvándorlás elmélete.** 3. A vezetőképességi formula rácseleméleti szempontból (*Hevesy*). Termikus fellazulás, fellazulási hő. 4. A diffúziós-állandó összekapcsolása a rácállandóval és az olvadásponttal. A fellazulási hő analízise, a kristálykémiail állandók és a polarizációs tulajdonságok befolyása. **II. Az anyagvándorlás jelenségei szigetelőkben.** 5. A szerkezetérzékenység természetete, az anyagvándorlás függése a szennyezésektől, szemcsenyagságtól, a kristály előéletétől. Érvényes-e az *Ohm*-féle törvény? „Kezdeti“ és „állandó“ vezetőképesség, belső polarizációs terek. 6. Az anyagvándorlás *Smekal*-féle „lazaion“ elmélete és annak nehézségei. A *Wagner*-féle elmélet (Fehlordnungstheorie) és egybevetése néhány kísérleti eredménnyel.

Bevezetés.

Az a kutatási terület, amely a szilárd testekben végbemenő anyagvándorlás jelenségeit öleli fel, rövid, de termékeny multra tekinthet vissza. Az anyaggyűjtés munkája jóformán csak az utolsó tíz esztendőben öltött nagyobb arányokat és tart ma is; ez a fáradságos munka azonban nem hozta meg a várt eredményt. Kiderült ugyanis, hogy a sok oldalról összehordott nagyszámu kísérleti adat és megfigyelés jórészt alkalmatlan arra, hogy az anyagvándorlászt kielégítően magyarázó, egységes elmélet alapjául szolgáljon.

E sikertelenség oka abban keresendő, hogy az anyagvándorlás nagymértékben „szerkezetérzékeny“ kristálytulajdonság,¹ vagyis nem-

¹ V. ö. A *Smekal* Z. Phys. **55**, 289, 1929.

csak az anyagi minőségtől és a kristályalkattól függ, hanem a kristály előléte, keletkezési módja, a benne nyomokban előforduló szennyezések stb. sokszor döntő befolyást gyakorolnak. Ennek következtében anyagvándorlásról, mint anyagi tulajdonságról beszélnünk nem is lehet, hanem a megfigyeléseket csupán a vizsgált kristályegyedhez kapcsolhatjuk és így világos, hogy bármily általánosítás csak félreértésekre vezethet.

Hogy ennek ellenére mégis lehet néhány eredményről számot adnunk, az arra vezethető vissza, hogy magasabb hőmérsékleteken (az olvadáspont közelében), de alacsonyabb hőmérsékleten is, jól vezető (ionvezető) testekben a szerkezetérzékenység vagy teljesen eltűnik, vagy csak halványan jelentkezik. A vándorlásnak, mint jellemző anyagi tulajdonságnak tárgyalása tehát lehetséges. Szemben áll ezekkel a szigetelő kristályok tömege, amelyeknél a szerkezetérzékenységből folyó nehézségek teljes mértékben fennállanak és amelyek elméleti értelmezése körül egyelőre csak zürzavart lehet tapasztalni.

A tárgykör e természetes szétkülönülése alapján jelen ismertetés első részében a nem szerkezetérzékeny, a másodikban a szerkezetérzékeny esetekkel foglalkozom még pedig oly módon, hogy ismertetem a rendelkezésre álló kísérleti anyagot és azután a belőle lezűrhető elméleti megállapításokat.

I. Az anyagvándorlás, mint nem szerkezetérzékeny tulajdonság.

Kísérleti módszerek és eredmények. Az anyagvándorlás kísérleti tanulmányozására két lehetőség kínálkozik: Vagy az elektromos vezetőképesség, vagy a diffúzió jelenségeinek megfigyelése. E vizsgálati módszerek természete egyúttal megszabja azok alkalmazásának módját is, mert világos, hogy pl. a vezetőképesség csak akkor hozható az anyagvándorlással kapcsolatba, az elektromos töltések mozgása anyagi elmozduláshoz van kötve, vagyis másodrendű vezetők esetében. Ezzel szemben a diffúziós módszer minden esetben, tehát elektronvezetőkre (fémekre) is alkalmazható, hátránya azonban, hogy kísérletileg sok nehézséggel jár.

1. Szilárd, sószerű vegyületek vezetőképessége már régóta tárgya a kísérleti vizsgálatoknak. A kísérlettől mindenekelőtt arra a kérdésre kell feleletet várnunk, hogy vajjon az *Ohm*-féle törvény érvényes-e, vagyis lehet-e a térerősségtől független specifikus vezetőképességről beszélnünk, amely a szóbanforgó test többi anyagi állandói közé sorozható be. E kérdés sok vita tárgya volt, különösen régebben, amikor a szerkezetérzékenység fontosságát még nem ismerték fel. Ma azt mondhatjuk, hogy minden olyan esetben, amikor az anyagvándorlás szerkezetérzéketlennek mutatkozik, — tehát jólvezető sókban, vagy szigetelőkben, de magas, az olvadásponthoz közeleső hőmérsékleten, — az *Ohm*-féle törvény igaz; szobahőmérsékletű szigetelőknél a kérdés nincs határozottan eldöntve, ezzel majd a második részben foglalkozom.

Mivel az első esetben a specifikus vezetőképesség meghatározott értéket ad, joggal tekinthetjük anyagi állandónak. Nehezebb kísérleti feladat annak eldöntése, hogy a vezetés elektrolitos vagy elektronos természetű-e. Erre több módszer áll rendelkezésünkre. Gyakran jó

szolgáltatokat tesz az áram-feszültség-görbe felvétele.¹ Míg a görbe fémes vezetés esetén a legkisebb feszültségektől kezdve egyenes, addig az elektrolitos vezetés az egyenes megtörésében mutatkozik, a töréspont a bomlásfeszültségnek felel meg. Egy másik mód a megszilárduláskor mutakozó ellenállásváltozás megfigyelése. *Hevesy*² mutatott rá arra, hogy az ionvezetők vezetőképessége fagyás közben rendszerint ugrásszerűen csökken, a fémes vezetőké ellenben alig, de az ellenkező értelemben változik. E módszer használhatóságának korlátot szab az a körülmény, hogy a vezetőképesség ugrásának elmaradása nem feltétlenül bizonyítja az elektronvezetést így pl. az ionvezető

CuJ -ra $\frac{\%_{foly.}}{\%_{szil.}} = 1, 1$, sőt az AgJ , $CuBr$ és más sók esetében a vezetőképesség változásának előjele is a fémes vezetésnek felel meg, jóllehet mindezen sók tiszta ionvezetők.

Tájékozódást nyújthat még a vezetőképesség abszolút értéke,³ temperaturakoefficiense,⁴ az öndiffúziós sebesség,⁵ a *Hall* effektus és más jelenségek, mindezek azonban nem teljes biztonságú módszerek, sőt a vegyes vezetés eseteiben egészen fel is mondhatják a szolgáltatot.

Megbízható eredményre kizárólag a *Faraday*-féle törvény kísérleti igazolása vezethet. Nagy nehézséget okoz azonban, hogy a kristály (vagy pasztilla) elektrolizisekor rendszerint nem síma rétegben válik ki a katodon a fém, hanem dendritesen átnövi a kristályt és az anódot elérve rövidzárlatot okoz.⁶ Ezt a rendkívül zavaró körülményt *Tubandt*⁷ igen szellemes módon küszöbölte ki. Vannak ugyanis olyan sók, melyekből a fém szépen válik le (*a-AgJ*, *NaF*, *BaCl₂*, Kuprohalogenidek). Ha ezekből a „védőelektrolitekből“ készült pasztillát iktatunk a katód és a vizsgálandó só közé, akkor a dendritképződés tökéletesen kiküszöbölhető és az elektrolizis termékeinek analízise valamint az átment árammennyiség figyelembevételével 1⁰/₀₀-nél kisebb hibával beigazolható a *Faraday*-féle törvény érvényessége. A *Tubandt*-féle módszernek köszönhető, hogy ma már egész sereg anyag vezetőképességének természete ismeretes, ezek az anyagok az 1. táblázatban vannak csoportosítva. Általában véve a tipikus sók ionvezetők, így az alkali, földalkalifémek, továbbá egyes könnyen ionizálható nehézfémek halogenidjei, nitrátjai, szulfátjai; ezzel szemben a legtöbb nehézfémnek és részben a földalkaliáknak oxidjai, szulfidjai, szele-
nidjei stb. valószínűleg elektronvezetők.⁸

Régi tapasztalat, hogy a ionvezető kristályok az áramot gyakran unipolárisan vezetik, vagyis csak az egyik ionfajta mozgékony.⁹ Ezzel

¹ *E. Friedrich* und *W. Meyer*, *Z. Elektrochem.* **32**, 566, 1926.

² *G. v. Hevesy*, *Dansk. Vidensk. Selkab. Medd.* **3**, 13, 1921.

³ *G. v. Hevesy*, loc. cit.

⁴ *W. Blitz*, *Z. anorg. Chem.* **133**, 306, 312, 1924.

⁵ *G. v. Hevesy*, *Ber. Wien*, **129**, 549, 1920.

⁶ A dendritképződés másodlagos átalakulások vagy a zavaró melléreakciók (*C. Tubandt*, *Z. anorg. Chem.* **115**, 123, 1921) következménye is lehet.

⁷ *C. Tubandt* und *S. Eggert*, *Z. anorg. Chem.* **110**, 196, 1920. *C. Tubandt*, *E. Rindtorff* und *W. Jost*, *Z. anorg. Chem.* **165**, 195, 1927. *C. Tubandt*, *H. Reinhold* und *G. Liebold*, *Z. anorg. Chem.* **197**, 225, 1931.

⁸ *E. Friedrich* und *L. Sittig*, *Z. anorg. Chem.* **145**, 127, 1925. *Z. Elektrochem.* **32**, 566, 576, 1926. *G. C. Schmidt*, *Ann. Phys.* **82**, 664, 1927.

⁹ *V. ö. E. Warburg*, *Wied. Ann.* **21**, 622, 1884.

kapcsolatban felmerül az átviteli szám kérdése. Az átviteli szám meghatározása a *Tubandt*-féle módszerrel kissé módosított elrendezésben történhetik. Kellő számú és fajta pasztilla alkalmas kombinációjával és az elektroliziskor beállott súlyváltozások meghatározásával, valamint kémiai analizissel komplikáltabb esetekben is eredményhez juthatunk.

1. Táblázat.

Ionvezetők:

LiH, NaF, NaCl, KCl, α - és β -CuBr, α - és β -CuJ, α -Cu₂S, AgCl, AgBr, α - és β -AgJ, AgNO₃, α -Ag₂S, 3Ag₂S. Sb₂S₃, Ag₂S. Sb₂S₃, 3Ag₂S. As₂S₃, α -Ag₂Se, α -Ag₂Te, Üvegek, szilikáttartalmú kvarc, SrCl₂, BaF₂, BaCl₂, BaBr₂, BaJ₂, PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂, SnCl₂

Vegyes vezetők:

β -Ag₂S, β -Ag₂Se, β -Ag₂Te, CuCl, γ -CuBr, γ -CuJ

Elektronvezetők:

CuS, PbS, CdS, MoS₂, Sb₂S₃, SnS

Ha az átviteli számok viszonya ezernél nagyobb, sikerrel alkalmazhatjuk *Braune* eljárását,¹ aki a kis átviteli számmal bíró ion vezetőképességét a diffúziósállandóból számítja ki.

Mivel: $\kappa = \kappa_A + \kappa_K$ 1.

(κ_A és κ_K az egyes ionfajtáknak megfelelő részvezetőképesség) az átviteli számok:

$$n_A = \frac{\kappa_A}{\kappa} \quad n_K = \frac{\kappa_K}{\kappa} \quad 2.$$

Ha pl. κ_A -t a később ismertető módon diffúziósmérésekből határoztuk meg, a specifikus vezetőképesség ismerete alapján (κ) az átviteli számhoz (n_A) juthatunk. Ily módon rendkívül kis átviteli számot is lehet mérni; *Braune* az α -Ag₂S-ben az *S* ion átviteli számát 179^o-on $9 \cdot 10^{-9}$ -nek, *Hevesy* és *Seith*² az *Pb* ion átviteli számát *PbCl*₂-ben 90^o-on kb. 10^{-10} -nek találták.

2. Táblázat.

Kationvezetők:

AgCl, AgBr, α -AgJ, β -AgJ, α -Ag₂S, β -Ag₂S, α -Ag₂Se, α -Ag₂Te, CuCl, β -CuBr, γ -CuBr, α -CuJ, β -CuJ, γ -CuJ, α -Cu₂S

Aniónvezetők:

PbF₂, PbCl₂, PbBr₂, BaF₂, BaCl₂, BaBr₂

Vegyes vezetők:

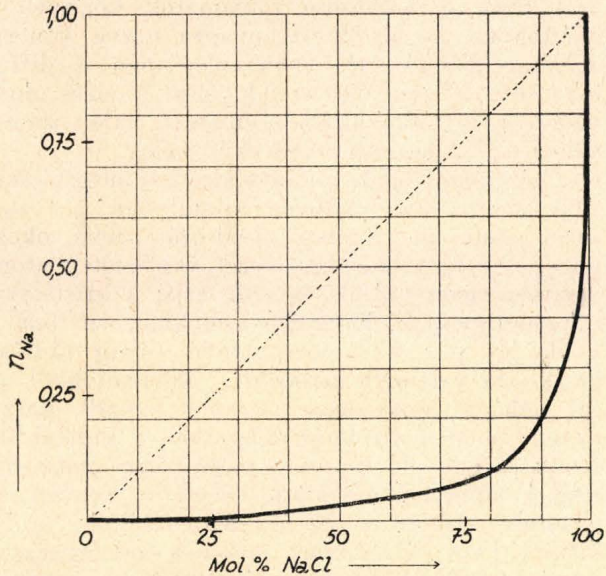
PbJ₂, NaF, NaCl, KCl

¹ H. Braune, Z. Elektrochem. 31, 576, 1925.

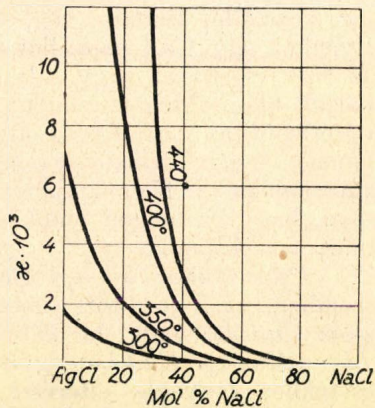
² G. v. Hevesy, und W. Seith, Z. Phys. 56, 790, 1929.

Az eddig megvizsgált sók a vezetési polaritása szempontjából a 2. táblázatban vannak csoportosítva. Mint látjuk, többségük csakugyan unipoláris vezetőknek bizonyul. Jóval bonyolultabbak a viszonyok a kettősókban és elegykristályokban, amelyekben az átviteli számok legtöbbszörre nem a keverési szabály szerint változnak, hanem attól lényeges eltérések mutatkoznak (1. ábra). Ugyanez áll a vezetőképességi izotermákra is jeléül annak, hogy az ionmozgékonyságok¹ egymástól távolról sem függetlenek (2. ábra). Az ionmozgékonyságnak az elegykristály összetételétől való függését elméletileg értelmezni csupán minőségileg lehetséges.

2. Míg a vezetőképességi módszerben az anyagelmozdulást a hozzákapcsolt töltés elmozdulása jelzi, addig a diffúziós módszer az anyagvándorlást közvetlenül állapítja meg. A vándorlás mértéke a diffúziósállandóban nyer kifejezést. Homogén testek diffúziós állandója, az öndiffúziósállandó (Platzwechselkonstante), amely a közönséges értelemben vett diffúziósállandóhoz hasonló módon van definiálva, az atomok között bekövetkező helycserék gyakoriságával arányos mennyiség.²



1. ábra. A Na^+ átviteli száma $AgCl-NaCl$ elegykristályokban 280° -on Tubandt szerint. A szakadozott vonal a keverési szabálynak megfelelő görbét jelenti.



2. ábra. $AgCl-NaCl$ elegykristályok vezetőképességi izotermái Tubandt és Abramowitsch szerint.

¹ Mivel a szilárd, heteropoláris vegyületekben valamennyi azonos fajta iont egyenrangúnak kell tekintenünk, a vezetőképességi formulában szereplő ionkoncentrációt a stöchiometriai ionkoncentrációval szokás azonosnak venni, tehát pl.: $\kappa_{NaCl} = c_{Na^+} + c_{Cl^-}$, ahol c az 1 cm^3 $NaCl$ -ban levő Na (illetve Cl) mólok száma, l pedig a szokásos értelemben vett (átlagos) mozgékonyság.

² Az öndiffúzió ugyanis felfogható, mint a kristály felépítő atomok (vagy ionok) közötti lejátszódó „önreakció.” Ezen elkeveredési reakció sebességi állandója az öndiffúziós állandóval azonos.

Ezek a helycsere folyamatok könnyen kimutathatók pl. vizes oldatokban, ha az oldott anyagra nézve koncentráció esés áll fenn. A koncentráció esés azonban csupán a diffúzió kimutatását teszi lehetővé, de nem oka annak. Mert a vizes oldatban is mindig bekövetkezik a molekulák egymással való szünetnélküli kicserélődése, akkor is, ha nincs koncentráció esés.

Az öndiffúziós állandó kísérleti meghatározása nem könnyű feladat, mert egy homogén kristályban, pl. ezüstkristályban az öndiffúzió semmi megfogható elváltozást nem okoz és nincs mód arra, hogy egy adott keresztmetszet vagy réteg atomjait egy adott időpillanatban megjelöljük és ezek útját a kristályszerkezeten keresztül megfigyeljük. Kivételes esetekben azonban ez mégis lehetségessé válik, így pl.: ha a vizsgálandó anyag rádióaktív izotoppal rendelkezik. Ha valamely rádióaktív ólomizotópból pasztillát készítünk és ezt néhány közönséges ólomból készült pasztillával összepréseljük, akkor ebben a diffúziós hengerben a rádióaktív ólom lassacskán szétoszlik és egy idő múlva a pasztillákat szétszedve rádióaktív módszerekkel könnyen megállapíthatjuk a koncentrációeloszlást, amelynek ismerete alapján a *Stefan-Kawalki*-féle táblázatok segítségével D kiszámítható. E módszer, melynek kidolgozása *Hevesy*-től származik,¹ minden esetben sikerrel alkalmazható, amikor valamely rádióaktív elemről, vagy annak vegyületéről van szó.²

Ha a rádióaktív indikáció nem lehetséges, akkor a diffúzió lefolyását csak úgy kísérhetjük figyelemmel, ha a vizsgálandó anyagba valamely idegen, az anyag saját atomjaihoz (vagy ionjaihoz) lehetőleg közelálló atomot (vagy iont) diffundáltatunk, pl.: AgJ -ba Cu -t. Ilyenkor egy CuJ pasztillát és több AgJ pasztillát préselünk össze; az Cu^+ eloszlását vagy súlymérésből, vagy kémiai analízissel állapíthatjuk meg. Világos azonban, hogy ez az „indikátor” módszer³ nem föltétlenül az öndiffúziós állandót adja, mert hiszen nem öndiffúzió, hanem idegen diffúzió (Fremddiffusion) játszódik le, jöllehet az indikátorionnak a főszó ionjához való rokonsága legtöbbször valószínűvé teszi, hogy az idegen ionok a kristály rácsában éppúgy mozognak, mint a sajátionok.

Csak akkor kétségtelen, hogy az öndiffúziós állandóval állunk szemben, ha a fordított irányú diffúzió (az előbbi példában Ag^+ diffúziója CuJ -ba) vagy, ha különböző indikátorion használata (pl. Ag^+ és Li^+ diffúziója CuJ -ba) ugyanarra a diffúziósállandóra vezet. Egyes esetekben lényeges eltérések mutatkozhatnak. Míg a Cu^+ diffúziós állandója $AgCl$ -ben 238° -on $2,1 \cdot 10^{-2}$, addig Cu^+ helyett Na^+ -t alkalmazva $D = 3,5 \cdot 10^{-6}$ -nek adódik, az öndiffúziós állandó értékét tehát

¹ *G. v. Hevesy*, Z. Elektrochem. 26, 363, 1920. *J. Gróh* und *G. v. Hevesy*, Ann. Phys. 63, 85, 1920, 65, 216, 1921.

² Igen kis öndiffúziós állandó esetén e módszer egy módosított alakját célszerű alkalmazni (Rückstossmethode), amelynek az a lényege, hogy a Pb kristály felületére lecsapott igen kevés rádióaktív izotop (ThB) aktivitása csökken, amint az atomok felületéről a kristály belsejébe vándorolnak. Az aktivitásnak az időben való csökkenéséből D kiszámítható. *G. v. Hevesy* und *W. Seith*, Z. Phys. 56, 790, 1929.

³ *C. Tubandt*, *H. Reinhold* und *W. Jost*, Z. phys. Chem. 129, 69, 1927. Z. anorg. Chem. 177, 253, 1928.

még csak megközelítőleg sem tudjuk eldönteni. Azonban — legalább is ha unipoláris elektrolitos vezetőkéről van szó — ilyenkor is eredményre jutunk a specifikus ionmozgékonyosság fogalmának bevezetésével. E mennyiség definíciója *Tubandt*¹ szerint

$$\kappa_1' = \frac{n \kappa_x}{x} ; \kappa_2' = \frac{(1-n) \kappa_x}{1-x} \quad 3.$$

ahol n és x a diffúziókor keletkező elegykristály egyik mozgékony ionjának átviteli számát és moltörtjét, κ_x pedig az elegykristály specifikus vezetőképességét jelenti. A specifikus ionmozgékonyosság tehát nem egyéb, mint az a specifikus vezetőképesség, melyet az illető elegykristálykomponens mutatna, ha az elegykristályban mutatkozó mozgékonyssággal tiszta állapotban volna jelen. Mivel a specifikus vezetőképesség, mint majd látni fogjuk, D -vel arányos, fennáll a következő összefüggés

$$\frac{D_0}{D} = \frac{\kappa_0}{\kappa'} = \frac{(1-x)}{(1-n)} \cdot \frac{\kappa_0}{\kappa_x} \quad 4.$$

ha D_0 -al az öndiffúziós állandót, D -vel az indikátorion diffúziós állandóját a fősóban, κ_0 -al a fősó specifikus vezetőképességét, κ_x -vel pedig az indikátorion specifikus mozgékonyosságát jelöljük. A 4. egyenletből pl. az Ag^- öndiffúziós állandója az $AgCl$ -ben $9 \cdot 10^{-6}$ -nek adódik, ha Na^- indikátort használtunk, ha Cu^+ volt az indikátor, akkor $21 \cdot 10^{-5}$ -t kaptunk, a két kísérleti adat között mutatkozó nagy különbség tehát eltűnik.

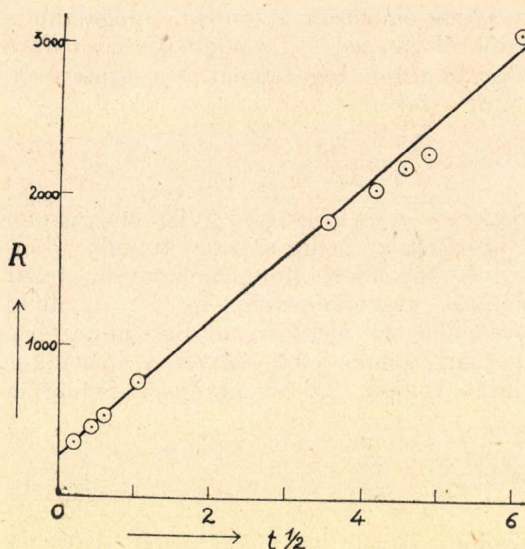
A közölt módszerek lehetővé teszik, hogy az öndiffúziós állandó értékét biztossággal megállapíthassuk. A kísérlet egyúttal feleletet ad arra a kérdésre is, hogy szilárd fázisokra a *Fick*-féle diffúziós egyenletek alkalmazhatók-e. Mert minden olyan esetben, amikor a koncentrációeloszlásból vizes oldatok módjára számított diffúziós állandó a különböző diffúziós rétegekben (pasztillákban) ugyanakkorának adódik, a *Fick*-féle törvénynek érvényesnek kell lennie. A kísérletek azt mutatják, hogy homogén fázisokban az öndiffúzió valóban a *Fick*-féle törvény szerint játszódik le.¹

Ugyanez mutatkozik az „idegendiffúzió“ (indikátormódszer) némely esetében is, ha t. i. az indikátor részecske a főtest részecskéihez kémiaiilag igen hasonló, vagy ha különböző ugyan, de igen kis koncentrációban alkalmazzuk (az első pasztilla nem tiszta indikátoranyag, hanem ennek és a főanyagának híg elegykristálya).²

Általában véve azonban az idegendiffúzióra a *Fick*-féle törvény érvénye nem várható, hanem D értéke függ a diffúziós zóna összetételétől, mert az indikátorrészecske a kristály rácsát anyagi minőségétől és koncentrációjától függően deformálja. Érdekes kivételt képvisel az az eset, amikor nátronüvegbe olvasztott sóból K^+ -t diffundáltatunk. Jóllehet a K^+ kötéserőssége az üvegben sókkal nagyobb, mint a Na^+ -é (a K-üveg vezetőképessége sokkal kisebb) és koncentrációja is tekintélyes (a sóval érintkező üvegfelületben az eredeti

¹ G. v. Hevesy und W. Seith, Z. Phys. 56, 790, 1929.

² Ilyenkor azonban a mért diffúziós állandó sohasem az öndiffúziós állandó.



3. ábra. A káliumionok diffúziója üvegben Lengyel szerint.

ziós módszereknek egymással való ellenőrzését. Ezt az összefüggést, amely az ionmozgékonyosság, illetve vezetőképesség és a diffúziós állandó között áll fenn, *Nernst* vizes elektrolitoldatokra már fél évszázaddal ezelőtt levezette és később *Einstein* egyszerűbb módon is igazolta. *Nernst-Einstein*-féle egyenlet unipoláris vezetőkire alkalmazva a következő:

$$\kappa = c l = \frac{c n e F}{300} \cdot \frac{N}{RT} \cdot D \quad 5.$$

ahol κ a specifikus vezetőképesség, c az 1 cm^3 anyagban levő mozgékony ion stöchiometriai koncentrációja, l az 1 V/cm télerősségekben mért átlagos mozgékonyosság, n a mozgékony ion vegyértéke, e az elemi elektromos töltés, F *Faraday*-féle szám, N *Loschmid*-féle szám, R az univerzális gázállandó, T az abszolút hőmérséklet és végül D az öndiffúziós állandó. Az 5. egyenlet érvénye szilárd sókra több esetben volt kísérletileg igazolható.

Az anyagvándorlás elmélete. 3. Az eddig ismertetett metodikai és kísérleti anyag megadja a módot arra, hogy az anyagvándorlás mechanizmusának kérdését olyan egyszerű testeken tanulmányozzuk, amelyekben a szerkezetérzékenység ki van zárva. Az elméletnek két kérdésre kell feleletet adni: egyrészt a vezetőképesség (illetve diffúziósállandó) abszolút értékét, másrészt temperaturakoefficiensét kell kielégítően magyaráznia.

Az ionvezetőképességet illetőleg feltűnő, hogy míg az összes sószerű vegyületek olvadt állapotban kb. egyformán jól vezetnek ($\kappa \cong 1 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$), addig a szilárd fázisok vezetőképessége között nagy

¹ *B. v. Lengyel*, *Z. physikal. Chem.* **167**, 295, 1934.

² *Lengyel B.*, *Magy. Chem. Folyóirat*, **39**, 73, 1933.

üveg Na^+ koncentrációjával egyező), a *Fick*-féle törvény mégis alkalmazható,¹ e kivételes viselkedés valószínűleg az üveg szerkezeti tulajdonságaival függ össze.² A K^+ -diffúziója az üvegben egyszerű módon indikálható. Ki lehet ugyanis mutatni, hogy a *Fick*-féle törvény alkalmazásakor az üveg ellenállásváltozásának a diffúziós idő négyzetgyökével arányosnak kell lennie; ezt a követelményt kísérletileg is sikerült igazolni (3. ábra).

Még egy összefüggésről kell említést tennünk, amely lehetővé teszi a vezetőképességi és diffu-

különbségek mutatkozhatnak. Ez a különbség a megszilárduláskor is jellegzetesen mutatkozik, a közvetlenül az olvadáspont alatt és felett mért vezetőképességek hányadosa igen különböző lehet. E hányados, melyet *Hevesy* „fellazulási foknak“ (Auflockerungsgrad) nevezett el,¹ arra utal, hogy a szilárd testben az ionok szabad mozgása milyen mértékben van akadályozva. (3. táblázat). Mivel azonban az ionok *effektiv* mozgékonyságában ily nagy különbségek valószínűtlennek látszanak, közelfekvő a gondolat, hogy megszilárduláskor a rácsszerkezetbe való tömörülés az ionok egy részét megfosztja szabad mozgásától és a szilárd fázisban az összes (stöchiometriai) ionok többékevésbé csekély hányada van mozgásképes („disszociált“) állapotban. A fellazulási fokban mutatkozó nagy különbségek tehát nem annyira a mozgási mechanizmusban jelentkező különbségekre, mint inkább a mozgékony ionok számának nagy változatosságára lennének visszavezethetők.

3. Táblázat.

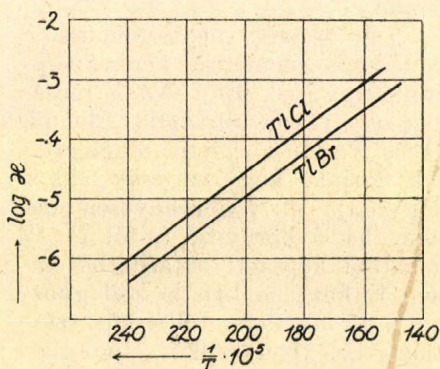
A fellazulás foka *Hevesy* szerint:

	<i>CuBr</i>	<i>AgJ</i>	<i>CuJ</i>	<i>AgBr</i>	<i>AgCl</i>	<i>TlJ</i>	<i>TlBr</i>	<i>TlCl</i>
$\frac{\%_{szil.}}{\%_{olv.}}$	1,43	1,11	0,9	0,2	0,03	0,01	0,008	0,006
	<i>CdCl₂</i>	<i>NaCl</i>	<i>SnCl₂</i>	<i>PbCl₂</i>	<i>KCl</i>	<i>TlNO₃</i>	<i>KNO₃</i>	<i>NaNO₃</i>
$\frac{\%_{szil.}}{\%_{olv.}}$	0,005	0,0003	0,00025	0,0002	0,00011	0,00010	0,00005	0,00005

E felfogás mellett bizonyít a nagy temperaturakoefficiens is. A vezetőképesség és diffúziós-állandó temperaturakoefficiensei általában véve követik a *Rasch-Hinrichsen*-féle törvényt,² vagyis $\log R$ és $1/T$ lineárisan függenek össze (4. és 5. ábra), ami a használt empirikus formulák alakjában is kifejezésre jut.

$$\kappa = A e^{-\frac{B}{T}}, \quad D = A' e^{-\frac{B'}{T}} \quad 6.$$

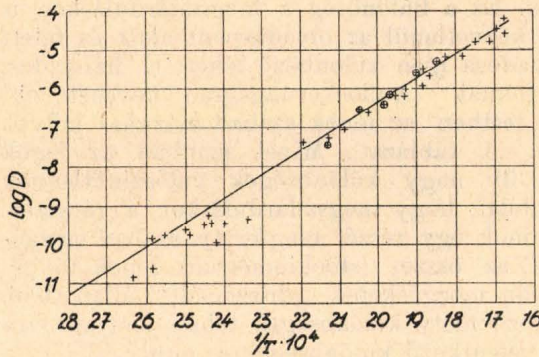
A vezetőképességnek (diffúzió-
nak) a hőmérséklettől való füg-



4. ábra. *TlCl* és *TlBr* hőmérsékletvezetőképességi görbéi *Phipps* és *Partridge* szerint.

¹ *G. v. Hevesy*, Z. physikal. Chem. **101**, 337, 1922.

² *E. Rasch* und *F. W. Hinrichsen*, Z. Elektrochem. **14**, 41. 1908,



5. ábra. Az ólom öndiffúziós állandójának függése a hőmérséklettől *Hevesy, Seith* és *Keil* szerint,

$$D = 5,76 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{14025}{T}}$$

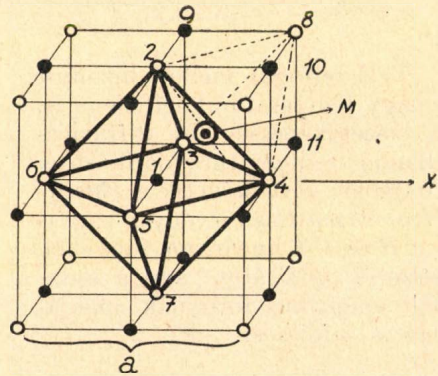
nyugalmi helyzettől. Sőt, ha termikus energiájuk elegendő, akkor le is győzhetik a környező, ellenkező töltésű ionok hatásából származó erőket, melyek őket a nyugalmi helyzethez láncolni igyekeznek kiléptetnek, az őket körülvevő „ionburokból” és okáivá válhatnak a vezetési, illetve diffúziós jelenségeknek.

Ezen kvalitatív képből kiindulva egyszerűbb rácsú kristályokra kvantitatív számításokat is lehet végezni. A *NaCl* esetében *Braunbeck*-nek² sikerült a vezetőképességet a hőmérséklettel összekapcsoló formulát tisztán rácselméleti alapon levezetni. A számítás megkönnyítése céljából *Braunbeck* csupán a *Na* ionok mozgását veszi tekintetbe és a *Cl* ionokat fix módon a rácspontokhoz kötve gondolja,³ továbbá a *Na* ionokat lineáris oszcillátoroknak tekinti, vagyis csak egy egyesben történő rezgést vesz figyelembe.

A vezetés mechanizmusa a következő geometriai képhez kapcsolható. A 6. ábra *NaCl* rácsának egy részét ábrázolja. Ha pl. az (1) *Na* ion helyzetét megfigyeljük, látjuk, hogy ez csak akkor hagyhatja el végérvényesen helyét, ha a környező (2-től 7) *Cl* ionokból képezett oktaéderből kilép. Ehhez azonban le kell győznie a *Cl* oktaéder töltésétől származó elektrosztatikus energiát,

gése olyan nagymértékű, hogy azt csak a mozgékony ionok koncentrációjának változásával értelmezhetjük.

Az anyagvándorlás szemléletét rácselméleti alapon először *Hevesy* adta.¹ E szint a rácspontokat elfoglaló ionok, amelyek a hőenergiájuk következtében nincsenek nyugalomban, hanem a rácspont, mint nyugalmi helyzet körül rezgéseket végeznek, növekedő hőmérséklettel egyre jobban eltávolodhatnak a



6. ábra. A *NaCl* kristályrács a = rácscsélhossz, $0 = Na^+$, $o = Cl^-$.

¹ *G. v. Hevesy*, Z. physikal. Chem. **101**, 337, 1922. továbbá Z. Elektrochem. **34**, 463, 1928.

² *Braunbeck*, Z. Phys. **44**, 684, 1927.

³ Ezen utóbbi feltevést az a kísérletileg biztosan igazolt tény teszi jogossá, hogy a *NaCl* kation vezető (kivéve az olvadáspont körüli hőmérsékletet).

melynek értéke az oktaéderlapok középpontján átmenő irányban (M) minimum. A tekintetbevett Na ion tehát előszeretettel fogja útját ebben az irányban venni. Ha termikus energiája ezt a „küszöb“-energiát meghaladja, akkor az oktaéderlapon átlépve a 2-3-4-8 tetraéder térbe jut, ahonnan könnyen mehet tovább a szomszédos 9, 10, 11 rácspontok valamelyikére.

Az oktaéderből való kilépés természetesen bármely oktaéderlapon át történhetik; az összes kilépő, „disszociált“ ionok hányadát, a „disszociációfokot“ könnyen kiszámíthatjuk, ha a *Maxwell-Boltzmann*-féle energiaeloszlási törvényt a rezgő Na ionokra alkalmazzuk.

Ha a kristály valamely külső, mondjuk az x irányban ható elektromos tér hatása alá kerül, akkor a „disszociált“ ionok kilépési iránya már nem lesz tetszőleges; a tér irányában fekvő lapokon több ion fog kilépni, mint az ellenkező fekvésűeken, a tér igyekszik az oktaéderből „kihúzni“ az ionokat. Egységnyi, a térirányra merőlegesen fekvő keresztmetszetben tehát több ion ugrik a tér irányában, mint az ellenkező irányban. A térirányban ugró ionfölösleget szintén ki lehet számítani és ha ezt az iontöltéssel szorozzuk, az áramsűrűséghez (2) jutunk, amiből a vezetőképesség a következőnek adódik:

$$\alpha = A c \frac{-E}{RT} \quad 7.$$

ahol E a küszöbpotenciál. *Braunbeck* az A állandó számértékét is kiszámította a benne előforduló többnyire rácseleméleti mennyiségekből, mivel azonban ez a számítás kissé önkényes, nem is ismertetjük annál is inkább, mert azok a kísérleti adatok, melyekkel *Braunbeck* számításait igazolta,¹ nem az egyedüliek, hanem a $NaCl$ szerkezetérzékenysége miatt attól lényegesen eltérő irodalmi adatokkal is találkozunk.

Az anyagvándorlásnak ez a modellje tehát konkrét, számszerű egyezésre nem vezet és különben sem nélkülöz minden nehézséget,² azonban kétségtelen, hogy az empirikus vezetőképességi formulát legalább kvalitatíve értelmezi és az exponens állandójának fizikai tartalmat ad.

4. Hasonló gondolatmenettel lehet az öndiffúziós állandót értelmezni, mely a következő módon fejezhető ki:

$$D = K a^2 \quad 8.$$

ha a az a távolság, amely az egymással kicserélődő rácsrcszecskéket elválasztja és K annak a valószínűsége, hogy egy részecske átugrása 1 sec. alatt az a távolságban levő rétegbe bekövetkezik-e.³ Ez a K állandó *Langmuir* és *Dushman* szerint⁴

$$K = \frac{E}{N_h} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad 9.$$

¹ *D. v. Seelen*, *Z. Phys.* **29**, 125, 1924.

² Ilyen nehézség pl. az ugráskor bekövetkező sűrűsödésekből és ritkulásokból keletkezik, *A. Smekal*, *Z. Phys.* **45**, 869, 1927.

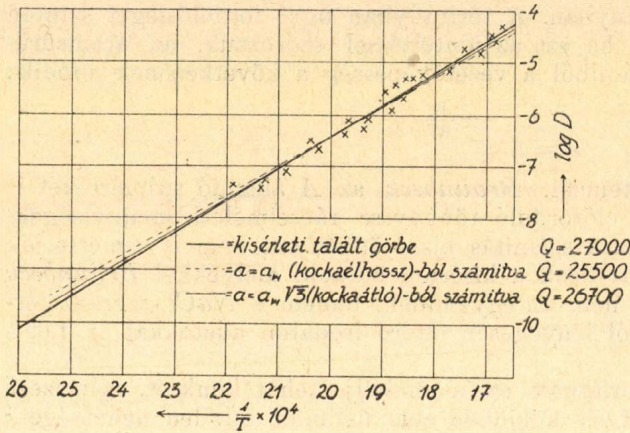
³ *V. ö. H. Braune*, *Z. physikal. Chem.* **110**, 147, 1924.

⁴ *S. Dushman* und *J. Langmuir*, *Phys. Rev.* **20**, 113, 1922.

ahol E a küszöbpotenciál, vagy fellazulási hő,¹ N a *Loschmid*-féle szám, h pedig a *Planck*-féle állandó. A (8. és 9.) egyenletet kombinálva a következő összefüggéshez jutunk:

$$D = \frac{E}{N} \frac{a^2}{h} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad 10.$$

amely azért rendkívül hasznos, mert a D kísérletileg meghatározott temperaturakoefficienséből a kiszámítható, vagy fordítva egyetlen kísérleti D -ből és a -ból (melyet a rácsállandóval vehetünk azonosnak) a diffúziós görbe egész menete megállapítható. A 7. ábrában az ólom öndiffúziós görbéje van feltüntetve. Látjuk, hogy a -t a rácsponatok távolságával egyenlőnek véve a kísérleti számított görbék jól egyeznek; ez annak fontos bizonyítéka, hogy az öndiffúzió valóban rácsfolyamat² és az ön-diffúziós állandó joggal tekinthető anyagi állandónak.



7. ábra. Öndiffúzió ólomban *Hevesy* szerint.

analizisében fontos támpontot nyújt az a kísérleti tény, hogy az öndiffúziós állandó értéke rendszerint annál kisebb, minél magasabb az olvadáspont (5. táblázat). Ez az összefüggés érthetővé válik, ha *Braune*³ szerint feltételezzük, hogy az eloldási munkának éppúgy megfelel egy jellemző amplitudo, mint ahogy az olvadásponton felvett termikus energiának az olvadás *Lindemann*-féle elméletében.⁴ Ekkor ugyanis E és az olvadási pont (T_s) között a következő kapcsolat áll fenn: $E = 3 b^2 RT_s$, amiből:

$$D = A e^{-\frac{3 b^2 T_s}{T}} \quad 11.$$

¹ E -t még eloldási munkának, aktiválási hőnek, aktiválási energiának is szokás nevezni.

² Ez a megállapítás azért lényeges, mert az anyagvándorlás „lazaion” elmélete éppen ezt vonta kétségbe (lásd a II. részt).

³ *H. Braune*, loc. cit.

⁴ *F. A. Lindemann*, *Phys. Z.* 11, 609, 1910.

A fordított eljárás szintén sok esetben vezet egyezésre, vagyis a 10.-ből a mozgékony atomok (ionok) rács-távolságának és egyetlen diffúziós értéknek igénybevételével számított E a kísérletivel nagyjából megegyezik. (4. táblázat.) Sokszor azonban eltérések mutatkoznak, aminek okaira itt nem térhetünk ki.

A fellazulási hő

Ebben az egyenletben szereplő b nem egyéb, mint az E -hez és az olvadáspont rezgési energiájához tartozó amplitudók viszonya; értéke nem nagyon variál és a legtöbb esetben 2 körül mozog, az olvadáspont szerepe tehát nyilvánvaló.

4. Táblázat.

Rendszer	$E_{szám}$	$E_{talált}$
Pb <i>ólomban</i>	26000	28000
Ag^+ <i>AgCl-ben</i>	19300	23000
Ag^+ <i>AgBr-ban</i>	21000	19000
Ag^+ <i>α-AgJ-ban</i>	10000	2260
Na^+ <i>NaCl-ban</i>	35000	11800
Cl^- <i>NaCl-ban</i>	38600	47200
Pb^{++} <i>$PbCl_2$-ban</i>	34500	38100
Cl^- <i>$PbCl_2$-ban</i>	18000	11000
Pb^{++} <i>PbJ_2-ban</i>	29000	30000
J^- <i>PbJ_2-ban</i>	4900	23000

5. Táblázat.

Elem	Olv. pont	D_{180} cm^2/nap^{-1}
Pb	327 ⁰	$2,2 \cdot 10^{-15}$
Ag	961 ⁰	$9,6 \cdot 10^{-20}$
W	3400 ⁰	$4,3 \cdot 10^{-59}$

Hogy melyek azok a tényezők, amelyek E abszolút értékét megszabják, azt inkább csak kvalitatíve lehet megadni. Lehetséges az is, hogy E összetett mennyiség és csak egy része felel meg az eddigi értelemben vett eloldási munkának, másik része pedig az effektív mozgékonyság temperaturakoefficienséből származik.¹

Magát a fellazulási hő kristálykémiai mennyiségek, az ionok relativ száma, töltése, nagysága, a kristályszerkezet stb. határozzák meg. Nagy szerep jut továbbá az ionok polarizációs tulajdonságainak;²

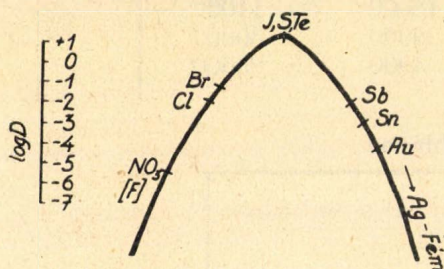
¹ A. Joffé, Ann. Phys. 72, 461, 1923, J. Frenkel, Z. Phys. 35, 652, 1926. C. Wagner, Ann. Phys. 3, 629, 1929. Ezt a feltevést, hogy E valójában összetett, újabb időben kísérletileg is igazolták. Eleykristályokon mért Ludwig-Soret effektusból (H. Reinhold, Z. Elektrochem. 39, 555, 1933) ugyanis ki lehet számítani a mozgékony ionok elemi átviteli hőinek különbségét. (C. Wagner, loc. cit.) Másrészt az ugyanazon eleykristályon mért átviteli szám temperaturakoefficienséből a leoldási munkák különbségéhez jutunk (E. Reinhold und E. Schulz, Z. physikal. Chem. A. 164, 241, 1933). A kísérletek szerint ez a két különbség megegyezik. Ha azonban az átviteli hő abszolút értékét számítjuk ki a homogén termoeffektus segítségével Wagner szerint, akkor kiderül, hogy ez E -vel korántsem egyezik, hanem annak kb. csak a fele, amiből az következik, hogy E komplex mennyiség.

² A Reis, Z. Phys. 44, 353, 1927, K. Fajans, Z. Elektrochem. 34, 505, 1928.

könnyű polarizálhatóság és a vele járó deformáció az ionok kötési-erősségét megnöveli, amivel karöltve a polarizáló ionok mozgékony-sága nagyobbodik. Mindezen tényezők összességét *Hevesy* a rács reverzibilis (termikus) fellazulásának nevezi.

Mivel a fellazulási hő a vezetőképesség (diffúzió) értékében az *e* hatvány kitevőjében fordul elő, hatása a vezetőképességre túlnyomó; ezért már kis különbségek *E*-ben a vezetőképességet unipolárisrá tehetik, ami a tapasztalással összhangban van, mert a legtöbb ionvezető só valóban unipoláris. Mivel az anionok polarizálhatósága nagyobb, mint a hasonló kationoké, az egyszerű egy-egy értékű sók kationvezetők. Egy-két értékű sókban a többértékűség által képviselt nagyobb kötési-erősség dönti el a vezetőképesség természetét: a $PbCl_2$ anionvezető, jöllehet a Cl^- könnyen polározható, viszont az Ag_2S tiszta kationvezető.

Szépen látjuk a polarizálhatóság befolyását, ha egy iont, pl. Ag^+ -t *Hevesy* szerint rendszeresen különböző anionokkal kombináljuk (8. ábra). A kevésbé deformálható F^- vagy NO_3^- -al az ezüst erősen heteropoláris vegyületeket ad, melyekben az Ag^+ mozgékony-sága és



8. ábra. Az Ag^+ elfajulása *Hevesy* szerint.

ezzel öndiffúziósebessége csekély. Ha az előbbi anionokat a könnyebben deformálható Cl^- , Br^- , vagy J^- -okkal helyettesítjük, ekkor ezeknek könnyebb polarizálhatósága következtében a heteropoláris karakter egyre gyengül és az Ag öndiffúziós sebessége növekedik. Ha tovább megyünk, az $\alpha-Ag_2S$, $\alpha-Ag_2Se$ és $\alpha-Ag_2Te$ rácsa a halogenidekhez képest nem mutat lényeges to-

vábbi fellazulást; e vegyületekben az Ag „elfajulása“ olyan mértékű, hogy már inkább Ag atomról kell beszélnünk. Az Ag^+ ugyanis az igen könnyen deformálható anionból oly mértékben húzza magához annak vegyértékelektronjait, hogy már inkább felel meg egy deformált, „tökéletlen“ atomnak.

Tovább haladva a fellazulás mértéke ismét csökkenni kezd, amint az $AgSb_3$, Ag_4Sn , $AgAu$ vegyületekben a tökéletlen Ag atom egyre tökéletesedik (8. ábra, csökkenő ág) míg végre a tiszta ezüstben a mozgékony-ság minimummá válik.

Összefoglalva az eddigieket arra a megállapításra juthatunk, hogy azokban az esetekben, amelyekben az anyagvándorlás szerkezet-érzékeny természete kísérletileg megállapítható, lehetséges elméleti úton olyan vándorlási mechanizmust konstruálni, amely a kísérleti észleléseket kvalitatíve, némely vonatkozásban kvantatíve is igazolja.

II. Az anyagvándorlás jelenségei szigetelőkben.

Szigetelő kristályok¹ anyagvándorlási jelenségei sokkal bonyolultabbak, mint az eddigi tárgyalt eseteké. A nehézséget, mint már

¹ Szigetelőknak szokás általában azokat a testeket tekinteni, melyek specifikus ellenállása nagyobb mint $10^{10} \Omega \text{ cm}$. Ilyen a legtöbb sószzerű vagy szilárd test szobahőmérsékleten.

említettük, a szerkezetérzékenység okozza, ami lehetetlenné teszi, hogy a sok fáradsággal összeszedett kísérleti anyagból biztos elméleti következtetésekhez jussunk.

Már a legelső kérdésben, a specifikus vezetőképesség kérdésében is súlyos nehézségekkel találkozunk. A vezetőképesség ugyanis olyan mértékben függ a kristály szennyezéseitől és előéletétől, hogy szabatos számértékekhez jutni nem lehet. A szennyezéseknek a vezetőképességet növelő hatása azokban az esetekben is ismeretes, amikor a tiszta anyag szerkezetérzéketlennek mutatkozik. A $PbCl_2$ vezetőképességét 0,1% KCl hozzáadása 275°-on kb. 47-szeresére növeli, jóllehet maga a KCl a vezetésben nem vesz részt, hanem csupán a Cl^- -okat teszi mozgékonyabbá.¹ Máskor viszont a hozzáadott só is résztvesz a vezetésben, még pedig sokkal nagyobb mértékben, mint a tiszta anyag ionmozgékonyságának megfelel; példa erre a kis mennyiségben $NaCl$ -t tartalmazó $AgCl$, amelyben a Na^+ -k mozgékonyága a tiszta $NaCl$ -ben észlelt mozgékonyóság sokszorososa.²

A vezetőképességnövelő hatás valószínűleg a szemcsenagyságnak a szennyezés következtében beálló csökkenésére vezethető vissza, a szabad kristályfelületen ugyanis a mozgékonyág nagyobb (mert a leoldási munka kisebb, az ion csak egyoldalról van megkötve) és a szemcsenagyság csökkenésével a szabad kristályfelület növekedik. Ezt bizonyítja az is, hogy a kristályos anyag vezetőképessége mindig nagyobb, mint az egykristályé és hogy ez a különbség az olvadáspont közelében (a rekrisztallizáció miatt) megszűnik.³

A szennyezések szerepe szigetelőkben fokozott mértékben érvényesül. Analitikailag gyakran ki sem mutatható idegen anyagok a vezetőképességet nagyságrendekkel megnövelhetik, sőt a vezetés jellemét is megváltoztatják. Ez azonban elvi nehézséget még nem okozna, mert nagyszámú átkristályosítás útján mégis elérhető lenne, hogy az anyag szennyezéseket ne tartalmazzon. Ezt az utat követte *Joffé*⁴, aki ammoniumtimsó és rézgalic egykristályokat nagy gondnal mindaddig kristályosított át, amíg a vezetőképesség az átkristályosítás után már nem változott és így nyert adatokat tekintette a specifikus vezetőképességnek.

Azonban ez az eljárás sem vezet megnyugtató eredményre, mert kiderült, hogy a legtisztább egykristályok vezetőképessége között is van különbség aszerint, hogy milyenek voltak a kristályosodási feltételek. Vizes oldatból előállított $NaCl$ egykristály vezetőképességét *Smekal* és *Quittner*⁵ $\kappa_{900} \sim 10^{-16}$ -nak találták, míg az olvadékból előállított kristályé $\kappa_{900} \sim 10^{-14}$ -nek adódott; hasonló eredményre jutott *Gingold*, aki legtisztább természetes és olvadékból készült $NaCl$ egykristályok vezetőképességét hasonlította össze.⁶ Ha ehhez hozzávesszük, hogy a vezetőképesség nyomásra, vagy egyéb plasztikus defor-

¹ C. Tubandt und H. Reinhold, Z. Elektrochem. 29, 313, 1923.

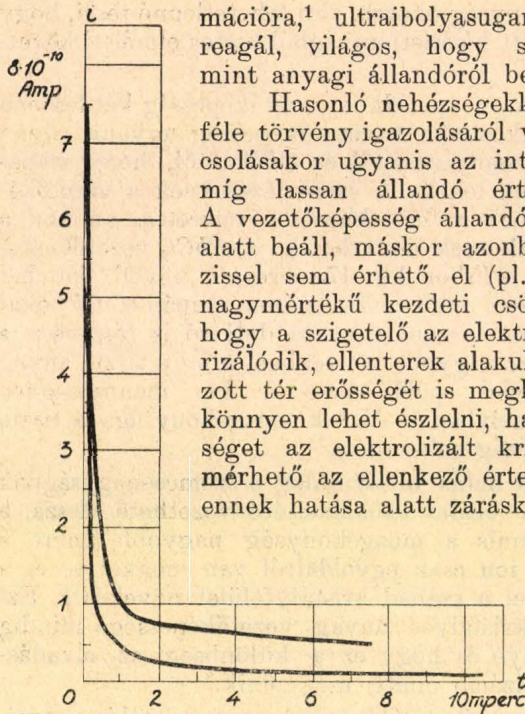
² C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. anorg. Chem.

³ V. ö. G. Tammann und G. Vészti, Z. anorg. Chem. 150, 355, 1926.

⁴ A. Joffé, Ann. Phys. 72, 461, 1923.

⁵ A. Smekal, Z. Phys. 55, 289, 1929.

⁶ J. Gingold, Z. Phys. 50, 633, 1928.



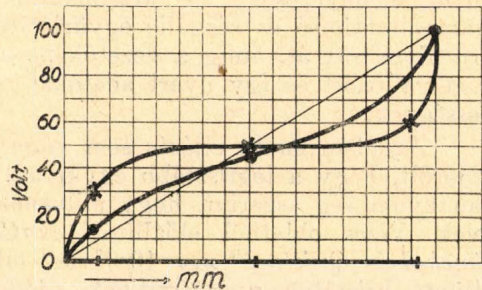
9. ábra. A potenciáeloszlás időbeli változása kvarcban Joffé szerint, 150° -on; 3 szonda.

két elektród közé közbülső elektródokat, amelyeknek segítségével meg tudták állapítani azt, hogy a kristályra adott feszültség elektrolízis közben helyről-helyre hogy változik. A potenciáeloszlás általában nem mutatkozott lineárisnak (10. ábra). Smekal⁵ mutatott rá arra, hogy ez a jelenség a kristály szennyezéseire vezethető vissza; ha a kvarcot alapos „elektrolízises tisztításnak” vetjük alá,⁶ a térelosz-

mációra,¹ ultraibolyasugarak behatására² érzékenyen reagál, világos, hogy specifikus vezetőképességről, mint anyagi állandóról beszélünk illuzorius.

Hasonló nehézségekkel találkozunk, ha az Ohm-féle törvény igazolásáról van szó. A feszültség bekapcsolásakor ugyanis az intenzitás rohamosan csökken, míg lassan állandó értékhez közeledik (9. ábra). A vezetőképesség állandósága gyakran másodpercek alatt beáll, máskor azonban napokig tartó elektrolízissel sem érhető el (pl. kvarc).³ A vezetőképesség nagymértékű kezdeti csökkenése azzal függ össze, hogy a szigetelő az elektromos erőter hatására polarizálódik, ellenterek alakulnak ki, melyek az alkalmazott tér erősségét is megközelíthetik. Ezt kísérletileg könnyen lehet észlelni, ha ugyanis levesszük a feszültséget az elektrolizált kristályról, akkor közvetlenül mérhető az ellenkező értelmű polarizációs feszültség; ennek hatása alatt záraskor polarizációs áram is indul, melynek intenzitása kezdetben gyorsan, később lassabban csökken.

Hogy ez a tekintélyes polarizációs tér a kristály mely részében van lokalizálva, az sok vitára adott alkalmat. Joffé és munkatársai⁴ úgy jártak el, hogy a „szondákat” alkalmaztak,



10. ábra. A gipsz és kősz vezetőképességének függése az időtől Salessky szerint; felső görbe.

¹ Z. Gyulai und D. Hartly, Z. Phys. 51, 378, 1928; F. Quittner, Z. Phys. 68, 796, 1931.

² A. Smekal, Phys. Z. 33, 209, 1932.

³ A. D. Goldhammer, Z. Phys. 52, 708, 1929.

⁴ A. Joffé, Ann. Phys. 72, 461, 1923.

⁵ A. Smekal, Z. Phys. 56, 579, 1929.

⁶ Az elektrolízises tisztítás abban áll, hogy a kristályt hosszú ideig elektrolizáljuk, miközben a szennyező ionok lassacskán kivándorolnak.

lás inhomogenitása megszűnik, vagyis a lineáris téreloszlás látszik normálisnak.

A polarizációs tér kialakulása szigetelőkre annyira jellemző, hogy a „kezdeti“ és az „állandó“ vezetőképességet külön szokás tárgyalni. Az *Ohm*-féle törvény igazolásával kapcsolatban felmerül az a kérdés, hogy vajjon a kezdeti, vagy az állandó vezetőképességet kell-e alapul venni, vagyis melyik az „igazi“ vezetőképesség?

Kísérletileg az állandó vezetőképesség meghatározása az egyszerűbb. Erről azonban már régóta ismeretes, hogy az *Ohm*-féle törvénynek nem engedelmeskedik, hanem függ az alkalmazott térerősségtől, még pedig *Poole*¹ szerint exponenciális módon:

$$\kappa = a \cdot e^{bX} \quad 12.$$

ahol X a térerősség, a és b állandók, κ pedig a feszültségből és az állandó vezetőképességnek megfelelő intenzitásból az *Ohm*-féle törvény szerint számított specifikus vezetőképesség.

A kezdeti vezetőképesség meghatározására nézve két mód kínálkozik. Vagy megmérjük *Joffé* szerint az állandó vezetőképességet és az alkalmazott feszültségből levonjuk a (kísérletileg meghatározott)

polarizációs feszültséget $\left(R = \frac{E - E_{\text{pol}}}{J} \right)$ vagy pedig felvesszük az intenzitás-időgörbét és ebből az intenzitást a $t=0$ időre extrapoláljuk

$\left(R = \frac{E}{J_{\text{extr.}}} \right)$ Az első eljárás szerint *Joffé*-nek sikerült számos mészpát és kvarckristályon nem nagy térerősségeig olyan jellemző ellenállás értékekhez jutnia, melyek sem a kristály méreteitől, sem a térerősségtől nem függöttek.

A másik módszert tökéletesített alakjában *Beran* és *Quittner*² alkalmazták, akik a feszültség bekapcsolásától számított 10^{-6} mp-re már tudtak észlelni és így az extrapoláció biztonságát megjavították. Szerintük azonban az *Ohm*-féle törvény nem bizonyul érvényesnek (11. ábra), ami *Joffé* észleléseinek jelentőségét — figyelembe véve módszerének hibáit — csökkenti.

Ha a vezetőképesség nő (magasabb hőmérsékleten mérünk) a polarizációs terek kialakulása egyre gyengül s egyidejűleg az állandó vezetőképesség a kezdetihez jobban és jobban közeledik, míg végre a polarizáció megszűntével azzal teljesen megegyezik és innen kezdve az *Ohm* törvény is teljesítve van. „Igazi“ vezetőképességnek tehát a kezdeti vezetőképességet kell tekintenünk, amelyről azonban egyelőre semmit sem lehet elméletileg mondanunk, mert sem számértéke, sem a térerősségtől való függése (*Ohm* törvény) kísérletileg szabatosan meg nem határozható.

Még egy lényeges különbség mutatkozik szigetelőknél a vezető anyagokhoz képest és ez a vezetőképesség-temperaturagörbe alakja. Ez a görbe ugyanis törést mutat (12. ábra) és ennek megfelelően csak kéttagú van *Hoff*-féle egyenlettel fejezhető ki:

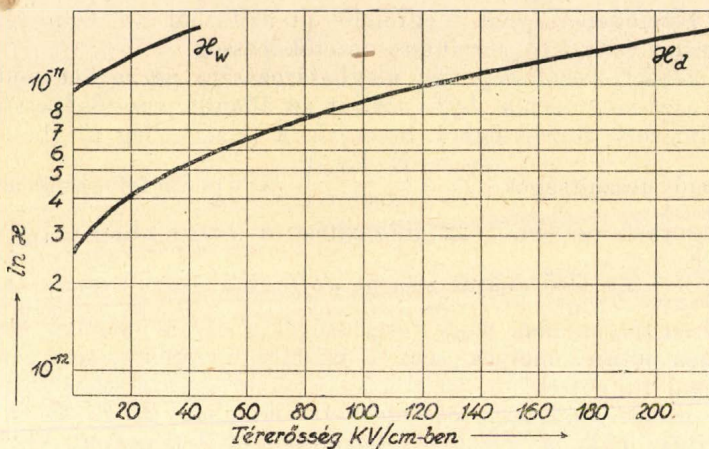
¹ *Beran* und *Quittner*, Z. Phys. 64, 760, 1930.

² *H. H. Poole*, Phil. Mag. 42, 488, 1921.

$$\alpha = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad 13.$$

Az egyenlet csak úgy értelmezhető, ha feltételezzük, hogy a kitevőben szereplő E -k két különbözően kötött ionfajta kötéseerősségének felelnek meg. Közelfekvő gondolat, hogy ezt a jelenséget a bipoláris vezetés kialakulására vezessük vissza. Sok esetben kiderült, hogy unipolárisnak hitt vezetők, melyek vezetőképessége csak kéttagú van *t Hoff*-féle formulával volt kifejezhető, gondosan végzett átviteli-szám meghatározás alapján bizonyos temperatura intervallumban csakugyan bipoláris vezetőknek bizonyultak.¹

A görbe alakja ezen az úton azonban sokszor nem magyarázható. Gyakran mutatkozik ugyanis törés olyan helyen, amelyen a vezetés biztosan unipoláris, így pl. a kationvezető $AgCl$ görbájén



11. ábra. A kősó kezdeti (κ_w) és állandó (κ_d) vezetőképességének függése a térerősségtől *Beran* és *Quittner* szerint.

180°-on, az anionvezető $PbCl_2$ görbájén pedig 60°-on.² Másrészt az is előfordul, hogy bipoláris vezetők görbájének visszaadására az átviteli számok felhasználásával nem elégséges a kéttagú formula, hanem négy tag bevezetéséhez kell folyamodnunk, így pl. a $NaCl$ esetében a 12. ábrában feltüntetett görbe egyenlete *Smekal* szerint³

$$\alpha = 0,8 \cdot e^{-\frac{20400}{RT}} + 1,4 \cdot 10^6 e^{-\frac{45500}{RT}} + 1 \cdot e^{-\frac{27800}{RT}} + 5 \cdot 10^6 e^{-\frac{49500}{RT}} \quad 14.$$

Az eddig felsorolt nehézségek elméleti értelmezésére *Smekal* tett kísérletet a „lazaion“-elmélet felállításával.⁴ *Smekal* a rácselméletileg levezethető kristályszerkezetet olyan ideális határesetnek tekinti, amely a valóságban sohasincs teljesítve. A „reális“ kristályok elvileg

¹ *W. Seith*, Freiburg. Ber. 30, 1, 1930. *A. Smekal*, Z. Phys. 58, 322, 1929.

² *W. Lehfeldt*, Z. Phys. 85, 725, 1933.

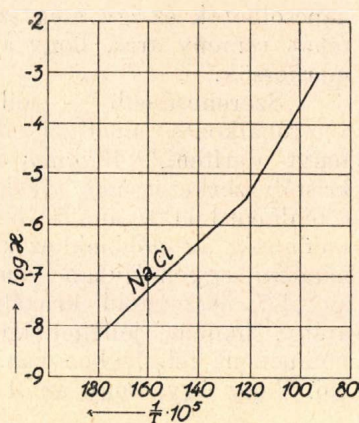
³ *A. Smekal*, Z. phys. Chem. B. 5, 63, 1929.

⁴ *A. Smekal*, Z. techn. Phys. 8, 561, 1927. Z. Elektrochem, 34, 472, 1928.

mindig tartalmaznak olyan rendellenesen kiképződött helyeket „hibákat,” amelyek a kristályképződés feltételeitől függően és teljesen esetlegesen keletkeznek. A kristály hibás helyeit *Smekal* lazahelyeknek nevezte el és az anyagvándorlás mechanizmusát e lazahelyekhez kapcsolta. Ezen amikroszkópos üregecskék és csatornácskák mentén fekvő ionokat a termikus energia könnyebben oldja el, mint az ép rács ionjait, mert az előbbieket csak egy oldalról vannak a szomszédos ionokhoz kötve. A lazaionok könnyebben is mozoghatnak mint a rácsionok, mert mozgásuk éppen a lazahelyeken történik. E felfogásból következik, hogy a termikus energia kezdetben csak a lazaionokat helyezi mozgásképes állapotba, amelyek sokkal kisebb számban vannak jelen, mint a rácsionok, de viszont sokkal mozgékonyabbak. Növekedő hőmérséklettel azután lassacskán a rácsionok is eloldódnak és (túlnyomó többségüknél fogva) átveszik a lazaionok szerepét. Kétféle vezetés van tehát, alacsony hőmérsékleten a lazaionvezetés, amely magas hőmérsékleten a rácsvezetésbe megy át; a kétféle kötésérésnek megfelelően kéttagú vezetőképességi formulához kell jutnunk. A lazaionvezetés nagysága nagy mértékben függ a lazahelyek számától, ami viszont a kristályosodás feltételeiből és a kristály fizikai állapotából adódik ki, amely tényezők összességét szemben a reverzibilis (termikus) fellazulással irreverzibilis fellazulásnak nevezhetünk.

Smekal elméletének igazolására elsősorban a kéttagú vezetőképességi formulát használja fel. A 13. egyenletben előforduló állandók viszonya a legkülönbözőbb esetekben a következő: $A_1 : A_2 \sim 10^{-6} = E_1 : E_2 \sim 0,5$. Mivel a kisebb E -hez kb. 10^6 -szor kisebb A tartozik és mivel továbbá az A állandók a vezetésben résztvevő részecskék számával vehetők arányosnak, az egyenlet alakja a várakozásnak megfelel. Hozzájárul még ehhez, hogy A_1 nagy mértékben, E_1 kevésbé, de gyakran szerkezetérzékeny, ami valószínűvé teszi, hogy az első tagot valóban a lazavezetés rovására kell írunk.

Mindezek a körülmények — legalább kvalitatíve — kedveznek a *Smekal*-féle elméletnek, amely azonban mégsem tudott általános érvényre jutni. Súlyos nehézséget jelentenek az elmélet számára a jól vezetők, így elsősorban az AgJ , mely esetben a lazaionelmélet alkalmazása fénybességgel mozgó Ag ionok feltételezésére és más abszurdumokra vezetett.¹ Baj az is, hogy más fizikai kristálysajátságok, pl. szilárdsági sajátságok vizsgálatánál az elmélet legalább is feleslegesnek mutatkozik. Az elmélet rovábbi kiépítésének fő akadály az, hogy a *Smekal*-féle pórások az ép kristályrácsához semmiképp sem

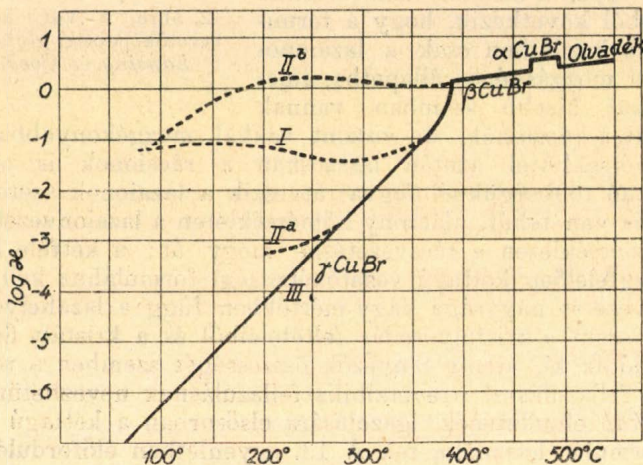


12. ábra. A $NaCl$ hőmérséklet-vezetőképességi görbéje Phipps, Lansing és Cooke szerint.

¹ A. *Smekal*, Z. physikal. Chem. B 6, 103, 1930. W. *Jost*, Z. physikal. Chem. B 6, 88, 1930.

kapcsolhatók és így még szabatos definiálásuk sem lehetséges, nincs tehát remény arra, hogy a reálkristályszerkezetet ezen az úton felismerhessük.

Szerencsésebb — jóllehet egyelőre csupán csak formális — az a próbálkozás, amellyel *Wagner* igyekszik a vezetési problémákra fényt deríteni.¹ *Wagner* is abból a feltevésből indul ki, hogy a kristályszerkezet nem tökéletes, hanem rendelkezik bizonyos hibákkal („fehlgeordnet“), amely hibás helyek azonban — és ez a lényeges különbség az előbbiekhöz képest — a kristály ép részeivel termodinamikai egyensúlyban vannak. A rendellenességet az okozza, hogy az *AB* összetételű kristályban sohasem tökéletes a stöchiometriai arány, hanem, jóllehet igen csekély mértékben, egyik vagy másik komponens feleslegben van. E felesleg mármest többféleképpen állhat elő. Vagy úgy, hogy az *A* komponens feleslege az ép kristály közötti,



13. ábra. A *CuBr* hőmérséklet-vezetőképességi görbéje *Tubandt* és *Geiler* szerint.

„rácsközi“ helyeket szállja meg (*Zwischengitterplatz-Typus*), vagy az ellenkező komponens *B* megfelelő számú rácshelye üres maradt (*Leerstellen-Typus*), végül, hogy egyes helyeken a *A* komponens *B*-t egyszerűen helyettesíti (*Substitutionstypus*). Ez az utóbbi eset heteropoláris vegyületekben nem jöhet tekintetbe.

A továbbiakban *Wagner* sorra veszi, hogy e hibalehetőségeket a kristályt felépítő ionok sajátjaival kombinálva a vezetés természetét illetően milyen következtetésekhez lehet jutni és ezt a rendelkezésre álló anyagon igyekszik igazolni.

Az elmélet igazolására főként a halogenidok, oxidok és szulfidok viselkedése látszik alkalmasnak. Ismeretes, hogy ezen anyagok alacsony hőmérsékleten állandó módosulatainak vezetőképessége halogén-, oxi-

¹ *C. Wagner* und *W. Schottky*, *Z. physikal. Chem. B.* **11**, 163, 1930. *C. Wagner*, *Z. physikal. Chem.*, *Bodenstein* Festband, 177, 1931. *Z. physikal. Chem. B.* **22**, 181, 1933. *Z. Elektrochem.* **39**, 453, 1933.

gén-, illetve kén-nyomok felvételével gyökeresen megváltozik vagy pozitív, vagy negatív irányban. Ennek klasszikus példája a γ -CuBr (13. ábra), amely magaszvákumban előállítva és állandóan abban tartva a III-al jelzett van *t'Hoff*-féle egyenest adja, ha azonban csak nyomokban is halogén van jelen, vagy ha az esetleg keletkező halogént nem szívjuk azonnal le, az I és II-vel jelzett görbék adódnak és a vezetés elektronossá válik.¹

A jelenség *Wagner* elméletével úgy magyarázható, hogy a halogén feleslege rácsközi helyekre épül be, nagy elektronaffinitásánál fogva a Cu^+ -t Cu^{++} -vá oxidálja, aminek következtében ezen és a szomszédos, normális Cu^+ között a következő elektronátmenet megy végbe $Cu^{++} + Cu^+ \rightleftharpoons Cu^+ + Cu^{++}$, ami azután az egész kristályon keresztül megismétlődik; az eredetileg tiszta ionvezető tehát a klórfelesleg következtében elektronvezetővé alakult át („Elektronendefekt-leitung“).

Hasonló megfontolások segítségével sok esetben sikerült a vezetés természetét és az abban beállott változásokat értelmezni. Igaz ugyan, hogy ezek a megfontolások egyelőre kvalitatív jellegűek, de tekintettel az elmélet termodinamikai megalapozására, további kiépítésének elvi akadályai nincsen.

Végeredményben azt mondhatjuk tehát, hogy a szerkezetérzékeny esetekben a vándorlási mechanizmus elméleti tisztázása még nem sikerült, ellenben kilátás van arra, hogy az eddigi részeredményeket a jövő munkája általánosabb érvényűvé fejlessze ki.

Az 1932 és 1933 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások.*

Közli: *Dr. Zsivny Viktor.*

Érk. 1934. III. 9.

Alleghanyit; $5MnO \cdot 2SiO_2$; Bald Knob, É.-Carolina és San Jose, California; C. S. Ross, P. F. Kerr; *Americ. Min.*, 17, 7—13, 1932, ref.: *Min. Abstr.*, 5, 50—51.

Alkanasul; $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2Al_2(SO_4)_3 \cdot 6Al(OH)_3 \cdot 6H_2O$; Salamanca, Chile; J. Westman; *Bol. Minero, Soc. Nac. Minera*, 47, 433—434, 1931, ref.: *Americ. Min.*, 17, 495, 1932, *Min. Abstr.*, 5, 200.

Alumo-Chalcosiderit; $CuAl_2Fe_4(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O$; Schneckenstein i. Vogtland; A. Jahn; *Mitt. Vogtländischen Gesell. Naturf.*, 8, 1, 1933, ref.: *Americ. Min.*, 19, 36, 1934, *Min. Abstr.*, 5, 391.

Amarillit; $4SO_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 12H_2O$ vagy $NaFe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; Tierra Amarilla, Chile; H. Ungemach; *Compt. R.*, 197, 1133, 1933, ref.: *Min. Abstr.*, 5, 390.

¹ *C. Tubandt*. *Z. anorg. Chem.* 110, 234, 1920. *C. Tubandt* *E. Rindtorff* und *W. Jost*, *Z. anorg. Chem.* 165, 195, 1927.

* Az új fajok **vastagabb**, az új varietások **kurzív** szedéssel. Az új szinonimák és elnevezések nincsenek felvéve. Az 1930 és 1931 évi jegyzék *M. Chem. F.* 38-ban 79—81. oldalán.

Ardealit; $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; Csoklovina (Hunyad m.); J. Schadler; *Centralbl. f. Min. etc.*, A. 40—41, 1932, ref.: *Americ. Min.*, 17, 251, 1932, *Min. Abstr.*, 5, 49—50.

Aschcroftin; $\text{NaK}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Narsarsuk, Grönland; M. H. Hey, F. A. Bannister; *Min. Magazine*, 23, 305—308, 1933, ref.: *Americ. Min.*, 18, 358—359, 1933. (S. G. Gordon 1924-ben kálithomsonitnek vélte.)

Ashtonit; $9\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{RO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (RO = főleg CaO); Penticton, British Columbia; E. Poitevin; *Americ. Min.*, 17, 120, 1932, ref.: *Min. Abstr.* 5, 50.

Egy új *Bárium-plagioklász* (egy *bárium-„anemousit“* vagy találobban egy *bárium-anorthit*); Broken Hill, Ausztrália; S. R. Nockolds, E. G. Zies; *Min. Magazine*, 23, 448—457, 1933, ref.: *Amer. Min.* 18, 420, 1933.

Braggit; (Pt, Pd, Ni)S; Transvaal; F. A. Bannister; *Min. Magazine*, 23, 198—201, 1932, ref.: *Americ. Min.*, 18, 79, 1933.

Brickerit; Zn-Ca-arsenát; Lomitos-bánya, Chijmuni mellett, Bolivia; F. Ahlfeld-Barrande-Hesse; *N. Jahrb. Min.*, A. Beilage Bd. 66, 41—46, 1932, ref.: *Min. Abstracts*, 5, 200.

Bultfonteinit; $2\text{Ca}(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot \text{SiO}_2$ vagy $11\text{Ca}(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot 5\text{SiO}_2$; Bultfontein- és Dutoitspan-bánya, Kimberley; Jagersfontein-bánya, Orange River Colony; J. Parry, A. F. Williams, F. E. Wright; *Min. Magazine*, 23, 145—162, 1932, ref.: *Americ. Min.* 18, 32, 1933.

Cesiumbiotit; Custer County, Dél Dakota, U. S. A.; F. L. Hess, J. J. Fahey; *Americ. Min.*, 17, 173—176, 1932, ref.: *Min. Abstr.*, 5, 192.

Clinoptilolit; $10\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Wyoming; W. T. Schaller; *Americ. Min.*, 17, 128—134, 1932, ref.: *Min. Abstr.*, 5, 147.

(Colusit); $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Sn})_4(\text{S}, \text{As}, \text{Te})_{3-4}$; Butte, Montana; R. E. Landon; *Americ. Min.*, 18, 114, 1933; R. E. Landon, A. H. Mogilnor, illetve W. H. Zachariasen; *Americ. Min.*, 18, 528—533, illetve 534—537, 1933, ref.: *Min. Abstr.*, 5, 388.)

Corvusit; $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; utah-coloradói carnotit régió; E. P. Henderson, F. L. Hess; *Americ. Min.*, 18, 195—202, 1933, ref.: *Min. Abstr.*, 5, 293.

Cuprosklovskit; víztartalmú rézuránszilikát; Kalongwe, Katanga; J. P. Vaes; *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 56, (1932—33-ra), Bull. B 331-B 332, 1933, ref.: *Min. Abstr.*, 5, 389.

Duparcit; Ca-Al-hidroszilikát (rokon az idokrásszal); Azégour, Marokkó; S. E. Nicolet; *Schw. Min. Petr. Mitt.*, 12, 543—545, 1932, ref.: *Americ. Min.*, 18, 180, 1933, *Min. Abstr.*, 5, 292.

(Dutoitspanit (A. F. Williams, *The genesis of the diamond*, 171—172, 1932, London) a Bultfonteinit (lásd e jegyzékben) eredeti elnevezése (lásd *Min. Abstr.*, 5, 97).)

Enalit; $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (az uranotit új varietása); Naegi, Ena prefektúra, Gifu district, Japán; K. Kimura, Y. Miyake; *Journ. Chem. Soc. Japan*, 53, 93—100, 1932, ref.: *Americ. Min.*, 18, 223, 1933, *Min. Abstr.*, 5, 293—294.

* Már néhány év előtt fedezték föl és nevezték el, de eddig csak nagyon hiányosan ismerték sajátságait.

Ferrucit; NaBF_4 ; Vezúv; G. Carobbi; Periodico di Min., 4, 410—422, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 390.

Galaxit; $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (= mangánspinell, Krenner); Bald Knob, É.-Carolina; C. S. Ross, P. F. Kerr; Americ. Min., 17, 15—16, 1932, ref.: Min. Abstr., 5, 51.

(*Girnarit*,* új amfiból-féleség; Mount Girnár, Kathiawar, India; K. K. Mathur, A. G. Jhingran; Quart. Journ. Geol. Min. Metal. Soc. India, 3, N° 3, 93—101, 1931, ref.: Americ. Min., 18, 512, 1933, Min. Abstr., 5, 391.)

Glaukokerinit; $\text{Zn}_{13}\text{Al}_5\text{Cu}_7(\text{SO}_4)_2\text{O}_{30} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$; Laurion; E. Dittler R. Koechlin; Centralbl. f. Min. etc., A. 13—17, 1932, ref.: Americ. Min., 17, 495, 1932, Min. Abstr. 5, 49.

Graebelit; valósz. *a* graebelit ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ vagy $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_8$) és *b* graebelit keveréke; Ólsnitz, Szászország; A. Treibs, H. Steinmetz; Liebig's Ann. Chem., 506, 171—195, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 391—392.

Gumucionit; As tartalmú sphalerit; Llalagua, Bolivia; R. Herzenberg; Rev. Minera, Soc. Argentina Minería y Geol., 4, 65—66, 1932, ref.: Americ. Min., 18, 359, 1933, Min. Abstr., 5, 199—200.

(β -**Halit**; NaCl ; U. Panichi; Period. di Mineral., 4, 25—33, 1933, ref.: N. Jahrb. Min. etc., Referate I, 577, 1933.)

Harbortit; $6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; Maranhao, É.-Brazilia; F. Brandt; Chemie der Erde, 7, 383—425, 1932, ref.: Americ. Min., 18, 222—223, 1933, Min. Abstr., 5, 200—201.

Hydoromeit; $2—3\text{CaO} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6—8\text{H}_2\text{O}$; Higuera és Villafrañca, Spanyolország; G. Natta, M. Baccaredda; Zeitschr. f. Krist., A. 85, 271—296, 1933, ref.: Americ. Min., 19, 35, 1934, Min. Abstr., 5, 294.

Jarlit; $\text{NaSr}_3\text{Al}_3\text{F}_{16}$; Ivigtut, Grönland; R. Bögvad; Meddelelser om Grönland, 92, N° 8, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 387—388.

Johannsenit; $\text{MnO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$; Bohemia distr., nyugati Oregon és Schio-Vicentin, Olaszország; W. T. Schaller; Americ. Min., 18, 113—114, 1933.

Juanit; $4\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{SiO}_2$; San Juan M^{ts}, Colorado; E. S. Larsen, E. A. Goranson; Americ. Min., 17, 354—355, 1932, ref. Min. Abstr., 5, 146.

Kolbeckin; Sn_2S_3 ; Huari, Bolivia; R. Herzenberg; Revista Minera, Soc. Argentina Minería y Geol., 4, 33—35, 1932, Centralbl. f. Min. etc., A. 354—355, 1932, ref.: Americ. Min., 18, 223, 1933, Min. Abstr., 5, 199. (Kétes).

Lapparentit; $2\text{SO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Tierra Amarilla, Chile; H. Ungemach; Compt. R., 197, 1133—1134, 1933, ref.: Min., Abstr., 5, 390.

Legrandit; $\text{Zn}_{14}(\text{AsO}_4)_9\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Flor de Peña bányá, Lampazos, Nuevo Leon, Mexico; J. Drugman, M. H. Hey, F. A. Bannister; Min. Magazine, 23, 175—178, 1932, ref.: Americ. Min., 18, 79, 1933.

Letovicit; valósz. $\text{H}(\text{NH}_4)_3(\text{SO}_4)_2$; Letovice, Morvaország; J. Sekanina; Zeitschr. f. Krist., 83, 117—122, 1932, ref.: Americ. Min., 18, 180, 1933, Min. Abstr., 5, 145.

Leucoglaucit; $4\text{SO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Tierra Amarilla, Chile; H. Ungemach; Comt., R., 197, 1134, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 390.

* Pótlás az 1930—1931 évi listához.

Leucophosphit; $K_2(Fe,Al)_7(OH)_{11}(PO_4)_4 \cdot 6H_2O$; E. S. Simpson; Journ. Roy. Soc. W. Australia; 18, 69—74, 1931—32, ref.: Americ. Min., 17, 495, 1932, Min. Abstr., 5, 148.

Mágneses platina; Potgietersrust, Transvaal; F. A. Bannister; Min. Magazine, 23, 202—203, 1932.

Magnésiosussevit; $2(Mg,Mn)O \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$; Gogebic range, Michigan; J. W. Gruner; Americ. Min., 17, 509—513, 1932, ref.: Min. Abstr., 5, 201.

Metajarlit; mint a jarlit (lásd e jegyzékben), de több Ca-ot és Mg-t tartalmaz; Ivigtut, Grönland; R. Bøgvad; Meddelelser om Grönland, 92, N° 8, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 387—388.

Minyulit; $KAl_2(OH,F)(PO_4)_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$; Minyulo Well, Dandara-gan, Ny.-Ausztrália; E. S. Simpson, C. R. Le Mesurier; Journ. Roy. Soc. Western Australia, 19, (1932—33 évf.), 13—16, 1933, ref.: Amer. Min., 18, 512, 1933, Min. Abstr., 5, 293.

(Parryit; közelebről le nem írt ásvány; A. F. Williams; The genesis of the diamond 1932, London, ref.: Min. Abstr., 5, 97.)

Portlandit; $Ca(OH)_2$; Scawt Hill, Co. Antrim, Írország; C. E. Tilley; Min. Magazine, 23, 419—420, 1933, ref.: Americ. Min. 18, 419, 1933.

Rilandit; $SiO_2 \cdot 3R_2O_3 \cdot 5 \cdot 3H_2O$ ($R = Cr_2O_3, Al_2O_3$); coloradó-utahi carnotit régió; E. P. Henderson, F. L. Hess; Americ. Min., 18, 202—205, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 293.

(Rosickyit; * γ -kén; Havírna, Morvaország; J. Sekanina; Zeitschr. f. Krist., 80, 174—189, 1930, ref.: Americ. Min., 17, 251, 1932, Min. Abstr., 5, 49.)

Saléit; $MgO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$; Shinkolobwe, Katanga; J. Thoreau, J. F. Vaes; Bull. Soc. Belge Géol., 42, 96—99, 1932, ref.: Americ. Min., 19, 36, 1933, Min. Abstr., 5, 292—293.

Sanbornit; $BaSi_2O_5$; Mariposa County, California; A. F. Rogers; Americ. Min., 17, 117, 161—172, 1932, ref.: Min. Abstr., 5, 145.

(Scawtit; * $6CaO \cdot 4SiO_2 \cdot 3CO_2$ (vagy talán $2CaCO_3 \cdot Ca_2Si_2O_8$); Scawt Hill, Larne mellett, Co. Antrim, Írország; C. E. Tilley; Min. Magazine, 22 (1929—1931. évekre), 222—224, 1930. [Bemutatására vonatk. ref.: Nature, 124, 896, 1929, London, Americ. Min., 15, 82, 1930.]

Stewartit; a bort mágneses félesége; A. F. Williams; The genesis of the diamond, vol. 2, 471, 1932 (London), ref.: Americ. Min., 18, 224, 1933.

(β -Sylvit; KCl ; U. Panichi; Perid. di Mineral., 4, 25—33, 1933, ref.: N. Jahrb. Min. etc., Referate I, 577, 1933.)

Thoreaulit; talán $Ta_2O_5 \cdot SnO_2$; Manono, Katanga; H. Buttgenbach; Ann. Soc. Géol. Belgique, 56, Bull. B328—B331, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 389.

Tilleyit; talán $3CaO \cdot SiO_2 \cdot CO_2$; Crestmore, California; E. S. Larsen, K. C. Dunham; Americ. Min., 18, 469—473, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 387.

Tuhualit; amfiból-féleség; Tuhua vagy Mayor sziget, Új Zéland; P. Marshall; N. Z. Journ. Sci. Tech., 13, 202, 1932, ref.: Americ. Min., 18, 180, 1933, Min. Abstr., 5, 295.

* Pótlás az 1930—1931 évi listához.

(Új Uránásvány;* Wölsendorf, Bajorország; A. Schoep, A. Scholz; Bull. Soc. Belge Géol., 41, 75, 1931, ref.: Min. Abstr., 5, 51—52.)

Uranolepidit; $\text{CuO} \cdot \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Shinkolobwe, Katanga; J. Thoreau; Ann. Soc. Géol. Belgique, 55, Publ. Congo Belge, C 3—C 5, 1931—32 (megj. 1933), ref.: Min. Abstr., 5, 389. L. J. Spencer szerint (Min. Abstr., loc. cit.) azonos a vandenbrandeittel.

Vandenbrandeit; $2\text{UO}_3 \cdot 2\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Kalongwe, Katanga; A. Schoep; Ann. d. Musée du Congo Belge, A, Sér. I, Tome I, Fasc. 3, 23—31, 1932, ref.: Americ. Min., 18, 179—180, 1933, Min. Abstr., 5, 292.

Az asaron-pseudo-nitrosit és átalakulási termékei.

íj. Bruckner Győző-től.

Közlemény a M. Kir. Ferenc József-Tudományegyetem I. sz. Chemiai Intézetéből Szeged. — Igazgató: Dr. Széki Tibor.

Érk. 1934. I. 12.

Guthrie¹ észlelte először (1860), hogy telítetlen szénláncú vegyületek nitrogentetroxidot képesek addicionálni. A nitrogentrioxid első analog típusú addíciós vegyületéhez 1878-ban Tönnies² jutott el oly módon, hogy anethol jégecetes oldatához apránként vizes natriumnitrit-oldatot adott. E szilárd, jól elkülöníthető addíciós termékek szerkezetét illetően sokáig egymástól erősen eltérő nézeteket vallottak a különböző kutatók, ami nagyrészt annak tulajdonítható, hogy eltérő típusú, lényeges szerkezetbeli különbségeket mutató telítetlen vegyületek nitrogenoxidos (N_2O_3 és N_2O_4) addíciós termékeit tették vizsgálat tárgyává. A szerkezet felderítésénél főleg Tönnies,³ Wallach,⁴ Angeli,⁵ J. Schmidt⁶ és különösen Wieland⁷ szereztek érdemeket.⁸

A szerkezetre vonatkozó első általánosabban elfogadott megállapítások Wallach-tól⁹ erednek, ki a terpensorhoz tartozó N_2O_3 -os addíciós vegyületekre az 1., a N_2O_4 -os addíciós vegyületekre pedig a 2. formulát vezeti be. Az 1. típusú vegyületeket *nitrositek*-nek, a 2. típusú vegyületeket *nitrosatok*-nak nevezte el.

* Pótlás az 1930—1931. évi listához.

¹ O. Wallach, Ann. d. Chem. 332, 305 (1904).

² Ber. d. D. Chem. Ges. 11, 1511 (1878).

³ L. c., továbbá Ber. d. D. Chem. Ges. 13, 1845 (1880) és 20, 2982 (1887).

⁴ Ann. d. Chem. 332, 305 (1904) és O. Wallach: „Terpene u. Kampfer“ 2. kiad. 1914, 77. old.

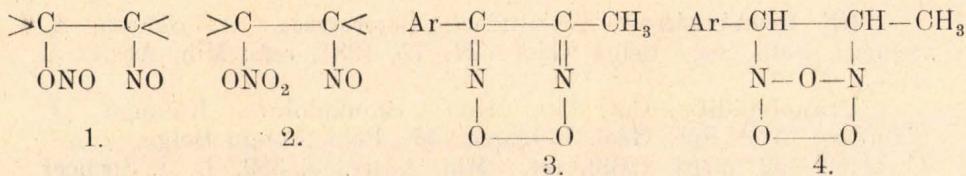
⁵ Gazz. chim. Ital. 2, 125 (1893), 2, 188 (1895), Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 3994 (1891), 26, 527 (1893).

⁶ Ber. d. D. Chem. Ges. 34, 623, 627, 3536 (1901); 35, 2323, 2336, 3737 (1902); 36, 1765 (1903).

⁷ Ber. d. D. Chem. Ges. 36, 2558, 3020 (1903); 40, 4828 (1907), Ann. d. Chem. 329, 225 (1903), 328, 154 (1903), 340, 63 (1905), 360, 299 (1908), 424, 71 (1921).

⁸ L. még: A. Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 2978, 4120 (1902). K. Ssidorenko, Chem. Zentrbl. 1907. I. 399. N. J. Demjanow, Ber. d. D. Chem. Ges. 40, 245 (1907). E. Rimini, Gazz. chim. Ital. 34, II. 281 (1904). L. Monti, Gazz. chim. Ital. 60, 787 (1930).

⁹ Ann. d. Chem. 245, 242 (1888).



A következőkben kizárólag a nitrositekkal kívánok röviden foglalkozni és pedig olyan mértékben, amilyen az asaron-pseudonitrosit átalakulási reakcióinak megértéséhez éppen szükséges.

A nitrositek *Wallach*-féle szerkezete a propenyl- és allylláncu phenoléterek nitrositjeinek reakcióival nem volt összhangzásba hozható, mert ezek a vegyületek már aránylag igen enyhe behatásokra *glyoxim-peroxideket* (3) szolgáltatnak, tehát olyan vegyületeket, melyekben mindkét nitrogenatom közvetlenül szénatomokhoz kapcsolódik. Ebből a tényből *Angeli*¹⁰ arra következtetett, hogy a fenti típusú nitrositekben is a nitrogenatomok közvetlenül szénatomokhoz kapcsolódnak. Ennek alapján a propenylláncu phenolatherek nitrositjaira olyan formulát vesz fel (4), mely nemcsak a nitrogenatomok más kapcsolásmódjával vet számot, hanem egyúttal már a peroxidkötést is figyelembe veszi. *Wieland* a telítetlen oldalláncu phenoléterek N_2O_3 -os vegyületeit — megkülönböztetésül a valódi nitrositektől — *pseudo-nitrositek*-nek nevezte el.

Az *Angeli*-féle formula helyességét csak rövid ideig ismerték el. Éppen *Wieland*¹¹ mutatott rá legelőször arra, hogy a peroxidkötés — amint a glyoximperoxid viselkedéséből erre jogosan következtetni lehet — túlságosan állandó ahhoz, semhogy a pseudo-nitrositek számos reakcióját (1. később) e kötési rendszer fennállása mellett értelmezni tudnók. Különösképpen annak az izomér átalakulásnak a felfedezése pecsételte meg végleg a peroxid-formula sorsát, melyet a pseudo-nitrositek alkohol hatására szenvednek s mely a szerkezetileg kétségtelenül igazolt *nitro-oxim* (5) képződéséhez vezet. Minthogy e reakció igen enyhe behatásra megy végbe, *Wieland* teljesen kizártanak tartja a peroxidkötés jelenlétét és arra a ma általánosan elfogadott álláspontra helyezkedik, hogy a pseudo-nitrositekben a szénlánc-hoz számzédos helyzetben egy-egy nitroso és nitro csoport kapcsolódik (6).

Kérdés most már, hogyan lehet a *Wieland*-féle formulával a glyoxim-peroxid képződését összhangzásba hozni. Erre vonatkozólag felvilágosítást nyújt a nitro-oxim (5) egy további izomérizációs reakciója, mely alkoholos kálilúg hatására megy végbe. Ha u. i. a nitro-oximet alkoholos kálilúg hatásának tesszük ki, már hidegen oldatba vihető. Az oldódási folyamatban a másodrendű nitro-csoport nyilvánvalóan a tautomér aci-formulával (7) vesz részt. Savanyításra az oldatból nem a változatlan nitro-oxim regenerálódik, hanem glyoxim-peroxid válik ki, ami intramolekulás vízlehasadással magyarázható.

¹⁰ l. c.

¹¹ Ann. d. Chem. 329, 225 (1903).

csoporthoz erős dimérikációs hajlama következtében úgy a nitrositok, mint a pseudo-nitrositok képződésük pillanatában állandóbb dimer kristályos módosulataikba mennek át.¹⁵ Labilis monomér módosulataik leginkább csak oldatban ismeretes s rendkívül nagy reakcióképességükkel tűnik ki. A dimer módosulatok oldószerekben aránylag már enyhe hőhatásra monomér termékekké esnek szét. A dimérikációs kötést a nitroso-csoportnál kell keresnünk és pedig nem teljes affinitási egységekben (mert így állandó kötési rendszerhez jutnánk), hanem részleges kötésekben, a *Thiele*-féle felfogásnak megfelelően (8). Az előbb mondottak alapján az asaron-pseudonitrosit szerkezetét a 9. formulával kell kifejeznünk.

Az asaron (10) pseudonitrositját mindeztideig még nem állították elő, habár *Angeli*¹⁶ előállítását, továbbá sajátosságainak és reakcióinak leírását még 1891-ben kilátásba helyezte. Az asaron rendelkezésemre állván, tanulmányozása annál is inkább célszerűnek látszott, mivel várható volt, hogy a pozitív jellegű methoxyl-csoportok halmozódása egyrészt a pseudonitrosit képződésénél, másrészt annak reakcióinál különleges, az eddig tanulmányozott eseteknél nem észlelt, befolyást gyakorolhat.

Valójában már az asaronnak nitrózuŕ gázokkal való reakciójánál is bizonyos rendellenesség tapasztalható. Ha u. i. az asaront éteres vagy ligroinos oldatban nitrózuŕ gázok hatásának tesszük ki,¹⁷ — a többi eddig tanulmányozott propenyl-láncu phenoléterek viselkedésétől eltérően — addíciós termék nem képződik. Igen erélyes hűtés (—24 C°) esetén is oxidáció, illetve nitrálódás megy végbe, mely erős gyantásodástól kísérve 2.4.5-trimethoxy-nitrobenzol (11) képződéséhez vezet. Ez a reakció az asaron különleges érzékenységevel magyarázható, mely viszont a methoxyl-csoportok és a propenyl-lánc egymáshoz viszonyított különleges helyzetére vezethető vissza. Hogy a három methoxyl-csoportnak az asaronnál elfoglalt különleges helyzete (2. 4. 5) az 1. helyen kapcsolt negyedik szubsztituens helyzetét bizonytalanná teszi, azt többek között *Fabinyi* és *Széki*¹⁸ megfigyelése is alátámasztja, mely szerint asaronsavból (2. 4. 5-trimethoxy-benzoosav) jégecetes oldatban 81%-os salétromsav hatására a carboxil-csoport lehasad s — helyét nitro-gyök foglalván el — szintén 2.4.5-trimethoxy-nitrobenzol képződik.

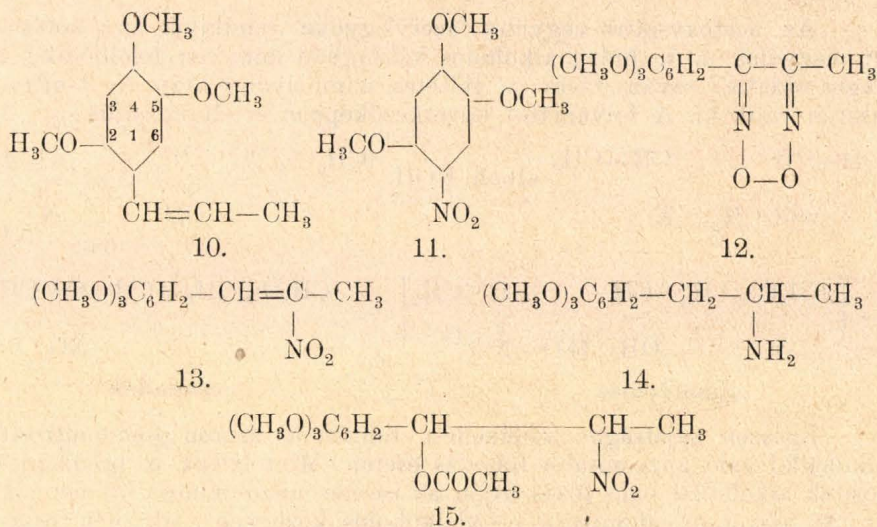
Az asaron-pseudonitrosithez (9) csakis oly módon juthatunk el, ha az asaron éteres oldatát híg savval apránként savanyított vizes natriumnitrit-oldatra rétegezzük. Bizonyos (a kísérleti részben részletezett) eljárás mód szerint eljárva feltűnően jó termeléssel képződik az asaron-pseudonitrosit, míg a 2.4.5-trimethoxy-nitrobenzol csak alárendelt mennyiségű melléktermékként jelenik meg.

¹⁵ V. ö. *H. Wieland*, Ber. d. D. Chem. Ges. 36, 2558 (1903).

¹⁶ *A. Angeli*, Ber. d. D. Chem. Ges. 24, 3994 (1891).

¹⁷ V. ö.: *J. Schmidt*, Ber. d. D. Chem. Ges. 34, 623 (1901); 35, 2323 (1902). *K. Ssidorenko*, Chem. Zentrbl. 1907, I. 399. *H. Wieland*, Ann. d. Chem. 328, 154 (1903).

¹⁸ Ber. d. D. Chem. Ges. 39, 3681 (1906).



Ha az asaron langyos jégecetes oldatához apránként natrium-nitritet adagolunk, glyoxim-peroxid féleséghez (12) jutunk. A reakciót úgy kell értelmeznünk, hogy az elsődlegesen képződött monomér pseueo-nitrosit a jégecet hatására izomérizálódik. A halmozott methoxyl-csoportok az izomérizált termék hidroxil-gyökeket syn-állásba irányítván, azonnal bekövetkezik a glyoxim-peroxidhoz vezető intramolekulás vízlehasadás. Míg az egy methoxil-csoportot tartalmazó anetholnál e folyamathoz energikusabb behatás szükséges s a szabad amphidioxim is izolálható,¹⁹ addig a három methoxil-csoportos asaronnál a methoxilcsoportok halmozódása folytán jóval enyhébb behatásra is végbemegy a folyamat. A fokozott syn-irányító hatásnak tulajdonítható az is, hogy szabad amphidioxim az asaronnál nem izolálható. Feltételezhető ugyanis, hogy a nitroso-nitro-vegyület mellett képződött α,β -di-nitroso-vegyület elsődleges izomérizált terméke, az amphidioxim, az asaronnál syn-konfigurációt vesz fel s így a nitrózus gázok oxidatív behatására azonnal glyoxim-peroxiddá alakul át.

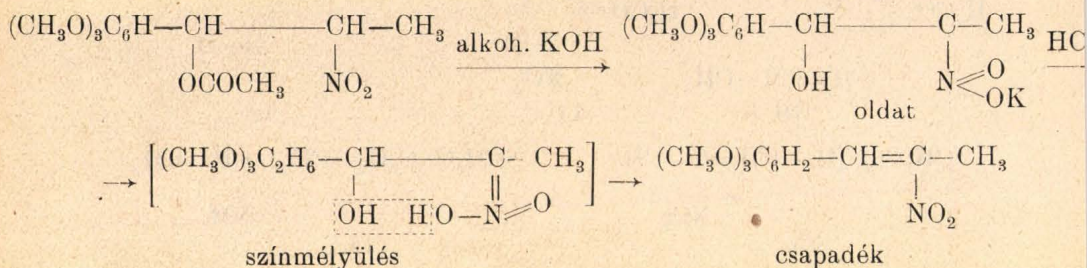
Az asaron-pseudonitrosit egyébként nagyjából a propenyl-láncu phenol-éterek pseudo nitrositjeinek tulajdonságaival bír. Dimér jellegét igazolja kloroformos oldatának viselkedése, mely kétségtelenül hőokoza disszociációra enged következtetni; melegítésre zöld színbe csap át (szabad nitroso-csoport), kihűléskor pedig újra elszíntelenedik. Különösképpen simán folyik le az alkoholos kálilúg hatására végbemenő reakció, mely kevés asarylaldehyd (2.4.5-trimethoxy-benzaldehyd) mellett β -nitro-asaronhoz (13) vezet.²⁰ Sikerült a β -nitro-asaront β -aminodihidro-asaronná (14) redukálnom; ez az aminobázis gyenge adrenalinhatást mutat. Ecetsavanhidriddel a pseudo-nitrosit kevésbé simán reagál. A várt²¹ α -acetoxy- β -nitro-dihidro-asaron (15) csak rendkívül nehezen volt izolálható.

¹⁹ H. Wieland, Ber. d. D. Chem. Ges. 36, 3020 (1903).

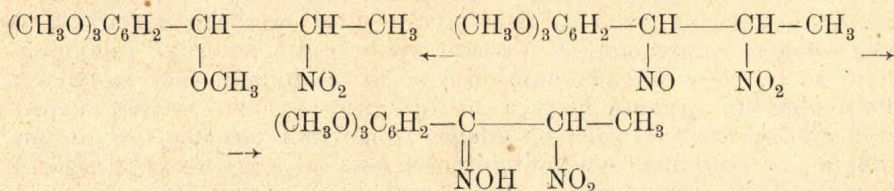
²⁰ V. ö.: H. Wieland, Ann. d. Chem. 329, 225 (1903).

²¹ V. ö.: H. Wieland, l. c.

Az acetoxy-nitro-vegyület acetyl-gyöke rendkívül laza kötésű. A vegyület u. i. hideg alkoholos kálilúgban könnyen feloldódik; a lúgos oldatból savanyításra — előzetes színmélyülés után — β -nitro-asaron válik ki. A folyamatot következőképpen értelmezhetjük:



Egészen sajátosságos viselkedést tanúsít az asaron-pseudonitrosit alkohollal való huzamosabb forralás esetén. Mint láttuk a pseudonitrositek alkohollal való főzés útján az isomer nitro-oximbe (5) mennek át. Az asaron-pseudonitrosit ethylalkoholos közegben csak igen rossz-termeléssel szolgáltat nitro-oximet (mely különbömben — mint ilyen — kristályosan nem is különíthető el), legnagyobb része az aethanol forráspontján a hosszú reakciótartam miatt elgyantásodik. Ezért az alacsonyabb forráspontú methanollal kísértem meg az izomérizációs folyamatot levezetni. Vizsgálataim tanulsága szerint a methanolos főzésnél sajátzerű módon két különböző irányú reakció játszódik le egymás mellett, melyek mindenkét a dimér pseudo-nitrosit hőközta disszociációja vezeti be. A két irányú reakciót alábbi séma adja vissza:



Az izomérizációs reakció terméke, a nitro-oxim, nem kristályosítható; képződését azonban kétségtelenül igazolja az a kísérleti tény, hogy a methanol vakuumban való teljes lepárlása után visszamaradó krislálytartalmú olaj vizes lúggal a kristályok mellől kioldható. A lúgos oldat a 7. formulával kifejezett típusú izomérizált asaron-pseudonitrosit-származékot tartalmazza, mely az oldat savanyítása után az diketo-dihidro-asaron glyoxim-peroxidjébe (12) megy át s mint ilyen kicsapódik. A hideg vizes lúgban oldhatatlan, illetve nagyon lassan és nehezen oldódó kristályok α -methoxy- β -nitro-dihydro-asaronból állnak (16).

Sajátzerű módon kevés sósav jelenléte az izomérizációs folyamatot teljesen hátrébe szorítja s gyakorlatilag teljesen a methoxy-nitro-vegyület képződésének irányában tolja el a reakciót, holott *Wieland*²² megállapításai szerint a pseudo-nitrositek izomérizációs

²² Ann. d. Chem. 329, 225 (1903).

folyamatának savak általában kedveznek. Figyelemre méltó, hogy a methoxy-nitro-vegyület képződése nemcsak vízmentes methanolos sósav hatására megy végbe, hanem vizes-methanolos híg sósav is ilyen irányú vegyülethez vezet. Ebből pedig nyilvánvalóan következik, hogy az izomerizáció közbülső folyamatként nem szerepelhet, mert hiszen a nitro-oxim híg sósavas főzésre (víz jelenlétében) nitro-ketonba menne át. Tehát kétségtelenül két különböző irányú reakcióval kell számolnunk, melyek közül a sósav a methoxy-nitro-vegyület irányában lefolyó reakciónak kedvez.

A methoxy-nitro-vegyület képződése a pseudo-nitrositek eddig nem ismert reakcióját képviseli. E reakció nem különleges reakciója az asaron-pseudonitrositnek, mert más propenylláncu phenoléterekkel is sikerült végrehajtanom.²³

Kísérleti rész.

Asaron-pseudonitrosit (9) 40 g nátriumnitrit telített vizes oldatára kapillárisan elzárt golyós hűtővel felszerelt lombikban 10 g 2 mm-es vakuumban frissen desztillált²⁴ asaron 10%-os éteres oldatát rétegezzük és cseppentő tölcserén át 4–5 óra alatt 75 cm³ 20%-os kénsavat viszünk be. A pseudonitrosit kiválása kb. 12 óra múlva fejeződik be. A kivált kristályos anyagot vízzel, alkohollal, majd éterrel szűrőn jól átmoszuk, végül vakuumban szobahőmérsékleten szárítjuk. Sárga kristálypor, mely a levegőn lassan elbomlik. Kitermelés 80%. A termék a használatos szerves oldószerekben hidegen egyáltalában nem oldódik, melegen csak előzetes bomlás (nitrozus gázok!) után. Langyos kloroformban oldódik (hőokozta disszociáció miatt kékes-zöld oldat) s oldatából négyszeres térfogatú éterrel rendkívül finom, sárgás tükben való kiválásra készíthető. Az ily módon nyert anyag azonban halogentartalmú s további tisztítással nem halogenmentesíthető. Egyébként az átkristályosíthatatlan anyag jól átmosott és friss állapotában analízis-tiszta. Op: 130 C° bomlással.

4.720 mg anyag:	8.721 mg CO ₂ ,	2.345 mg H ₂ O
(C ₁₂ H ₁₆ O ₆ N ₂) ₂	Számított %:	C 50.68 H 5.67.
	Talált %:	„ 50.39 „ 5.56.

Az éteres anyalúgból az éter elpárologtatása után feketés-barna szurokszerű tömeg marad vissza, mely aethanolból — csontszénnel való derítés után — sárgás-zöld, vattaállományú tükben kristályosodó *2.4.5-trimethoxy-nitrobenzolt* szolgáltat. Op.: 130 C°. Más eredetű²⁵, 130 C°-on olvadó *2.4.5-trimethoxy-nitrobenzollal* készített keveréke nem mutat olvadáspont-depressziót.

3.920 mg anyag:	7.263 mg CO ₂ ,	1.804 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₁ O ₅ N	Számított %:	C 50.68 H 5.20.
	Talált %:	„ 50.53 „ 5.15.

α - β -Diketo-dihidro-asaron-glyoxim-peroxid (12). 5 g p. anal. asaront 30 cm³ jégcetben oldunk. A kb. 50 C°-on tartott oldathoz

²³ Erre vonatkozó vizsgálataimról más közleményben fogok beszámolni.

²⁴ Bruckner és Széki, Journ. f. prakt. Chem. 134, 134 (1932).

²⁵ Fabinyi és Széki, l. c.

3 órán belül apránként 30 cm³ telített vizes nátriumnitrit-oldatot adunk. A reakcióelegyből 12 órai állás után kivált kristályokat jég-hideg vizes alkohollal (1:1) mossuk, majd methanoltól többször átkristályosítjuk. Az ily módon nyert glyoxim-peroxid nehezen hozható analízishez tiszta állapotba. Methanoltól, majd aethanolból való tiszteres kristályosítás után is még zöldes árnyalattal bír s olvadáspontja 149 C⁰-nál feljebb nem emelkedik. (A teljesen tiszta termék hófehér, olvadáspontja 155 C⁰. L. aethanolos és methanolos reakciót.) Alkáliákban nem oldódik.

5·687 mg anyag:	11·36 mg CO ₂ ,	2·741 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₄ O ₅ N ₂	Számított %:	C 54·11 H 5·30
	Talált %:	„ 54·48 „ 5·39

β-Nitro-asaron (13) 10 g finomra porított asaron-pseudonitrositet rázogatással s egészen enyhe melegítéssel (legfeljebb 30 C⁰-ra) 60 cm³ 8%-os alkoholos kálilúgban oldunk. Az oldatot kb. 150 g jég bevittele után 100 cm³ híg sósavval megsavanyítjuk, majd jég között 1/2 óráig állni hagyjuk. A kivált, vízzel mosott s vakuumban szobahőfokon klórkalcium felett szárított okkersárga termék súlya 7·2 g. Ha meleg kálilúggal végezzük a reakciót, melléktermékként számottevő mennyiségű *asarylaldehidet* kapunk²⁶ és pedig annál többet, minél magasabb volt a hőmérséklet s minél hosszabb ideig tartott a kálilúg behatása. Így pl. a forrás hőmérsékletén 10 g pseudo-nitrositből 3·5 g β-nitro-asaron és 3 g asarylaldehid keletkezik; utóbbi az oldat vízzel való hígítása után hűtésre kiválik. (Vizes alkoholból fehér, finom tűk. Op.: 113 C⁰. Más úton nyert²⁷ 113 C⁰ op-ú asarylaldehiddel készített keveréke nem mutat olvadáspont-depressziót.)

A β-nitro-asaron aethanolból, vagy methanolból könnyen kristályosítható. Kiemelendő sajátága, hogy kétféle módosulatban jelenik meg: az oldat töménységétől és a kiválási sebességtől függően vagy kromátsárga, vagy pedig bikromátvörös apró prizmákhoz jutunk. Gyakran a kétféle módosulat egymás mellett jelenik meg. Mindkét féleség 101 C⁰-nál olvad, de jellemző, hogy a vörös módosulat megolvadás előtt (90 C⁰ fölött) a sárga módosulatba megy át. Keverékük ezért természetesen nem mutat olvadáspont-depressziót.²⁸

4·290 mg anyag (vörös),	5·363 mg anyag (sárga),	8·942, 11·21
mg CO ₂ ,	2·203, 2·866 mg H ₂ O.	
C ₁₂ H ₁₅ O ₅ N	Számított %:	C 56·89 H 5·97.
	Talált %:	„ 56·85, 57·01 „ 5·75, 5·98.

A β-nitro-asaron széndisulfidos oldatban bromot nem adicionál, amit az erősen negatív nitro-csoport okozta sterikus akadállyal magyarázhatunk. Telítetlenségét azonban igazolja az, hogy acetonos oldatban kaliumpermanganátot már hidegen azonnal elszíntelenít.

β-Amino-dihidro-asaron (14) nyerhető a β-nitro-asaronból: vagy vízmentes közegben 3 atm. túlnyomásnál vezetett katalizises reduk-

²⁶ V. ö.: *H. Wieland*, Ann. d. Chem. 329, 225 (1903).

²⁷ *Fabinyi és Széki*, Ber. d. Chem. Ges. 39, 1211, 3679 (1906).

²⁸ Hogy itt stereoisomer módosulatok (cis-trans) megjelenéséről van e szó, vagy pusztán külső morfológiai különbségről, vagy esetleg a kettőről együtt, arra vonatkozólag egyelőre nem végeztem vizsgálatokat.

cióval,²⁹ vagy elektrolizises redukcióval. Mint egyszerűbbet, csak az utóbbi eljárásmodot írom le. 4 g β -nitro-asaront 150 cm³ alkohol, 50 cm⁰ jégecet és 10 cm³ konc. sósavból álló elegyben oldunk. Ennek a katolitnak felvétele megfelelő méretű agyagdiafragma szolgál. Katod: hengeresre hajlított, sűrűn átyukasztott, 1 mm vastag ólomlemez. Anod: ólomlemez. Anolit: 20%-os kénsav. Külső jeges hűtés és a katolit erős kavarása közben 0.07 Amp/cm²-katodfelület áram-sűrűséggel az oldat tökéletes elszintelenedéséig elektrolizálunk. A vakuumban 20 cm³-nyire bepárolt katolitet meglúgosítás után kiétezzük s az így nyert oldatot vízzel való mosás és ezt követő szárítás után bepároljuk. Sárgásfehér szilárd nyerstermék marad vissza igen jó kitermeléssel. Áramkihasználás csaknem kvantitatív. A szabad bázis methanolban és kloroformban könnyen, éterben valamivel nehezebben oldódik. Analizishez megfelelő tiszta állapotba csak klórhidrátja volt hozható. E célból 10 cm³ n. sósavban oldjuk s a szűrt oldatot vakuumban szirupsűrűségűre bepároljuk. Kihűléskor bőséges kristálykiválás indul meg. A kristályokat hideg acetonnal mossuk s kevés aethylalkoholt tartalmazó aethylacetatból átkristályosítjuk. Fehér, fényes tűk. A klórhidrát hideg éterben és acetonban csaknem oldhatatlan, könnyen oldódik alkoholban és vízben. Op.: 187 C⁰.

4.464, 4.235 mg anyag: 9.033, 8.557 mg CO₂, 3.093, 2.997 mg H₂O
 C₁₂H₁₉O₃N.HCl Számított %: C 55.04 H 7.70
 Talált %: „ 55.19, 55.11 „ 7.75, 7.91.

α -Acetoxy- β -nitro-dihydro-asaron (15) 3 g asaron-pseudonitrositet 10 cm³ langyos ecetsavanhidridben szuszpendálunk és a reakcióelegybe 1 csepp konc. kénsavat cseppentünk. A heves gázfejlődés megszűntével (anyag teljesen feloldódik) az oldatot 25 cm³ alkohol hozzáadása után 12 óráig állni hagyjuk. Választótölcsérben vízzel hígítunk s aethylacetattal extrahálunk. Az aethylacetatos oldatot vízzel, utána 8%-os szódaoldattal, majd újból vízzel mossuk, végül vízmentes nátriumszulfáttal szárítjuk. Az oldatnak vakuumban való bepárlása után sárga kristálylepeny marad vissza. Vizes methanolból (1:2) sokszor kristályosítva aranysárga, pikkelyszerű kristályokhoz jutunk. Op.: 141 C⁰. Kitermelés gyenge.

3.821 mg anyag: 7.523 mg CO₂, 2.062 mg H₂O
 C₁₄H₁₉O₇N Számított %: C 53.65 H 6.11
 Talált %: „ 53.69 „ 6.04

Ha a pseudo-nitrosit ecetsavanhidrides bontását jeges hűtés közben végezzük, számottevő mennyiségű kristályos nyersanyag keletkezik (9 g pseudo-nitrositból 7.5 g termék), mely az acetoxy-nitro-vegyület mellett látszólag még két másik komponenst is tartalmaz. Utóbbi kettőt tisztán kiválasztani nem sikerült. Az acetoxy-nitro-vegyület e két másik komponensnél nehezebben oldódik s így frakcionált kristályosítással (de csak nagy időbeli és anyag-veszteség árán) tisztán kinyerhető volt. Ugyanehhez az eredményhez jutunk, ha az asaron-pseudonitrositet forró jégecet hatásának tesszük ki.

²⁹ V. ö.: *Skita und Keil*, Ber. d. D. Chem. Ges. 65, 425 (1932).

Az acetoxy-nitro-vegvület viselkedését alkoholos kálilúggal szemben a bevezető részben már leírtam. A lúgos oldat savanyítása után kivált termék metanolból kristályosodva sárga prizmákat képez. Op.: 101 C°. Keverékpróbája más úton nyert 101 C° op-u β -nitro-asaronnal nem ad olvadáspontdepressziót.

Asaron-pseudo-nitrosit reakciója aethanollal és methanollal.

50 cm³ forrásban levő abs. aethanolhoz 3 g asaron-pseudo-nitrositet 8 részletben úgy viszünk be, hogy minden egyes részlet tökéletes feloldódása után ($\frac{3}{4}$ — $\frac{5}{4}$ óra) visszük csak be a következő adagot. Az oldatot vakuumban bepároljuk. A visszamaradt vörösbarna olaj kristályosításra nem bírható. Híg vizes lúgban kis része oldódik. Az oldat savanyításakor kivált sárgás pelyhes anyagot (glyoximperoxid) metanolból többször kristályosítjuk. Fehér, csillogó tűk. Op.: 155 C°. 149 C°-on olvadó, más úton nyert glyoximperoxiddal alkotott keveréke 149 C°-nál kezd olvadni, tehát nem mutat olvadáspont-depressziót.

3·653, 5·314 mg anyag: 7·27, 10·599 mg CO₂, 1·844, 2·624 mg H₂O
 C₁₂H₁₄O₅N₂ Számított %: C 54·11 H 5·30
 Talált %: „ 54·28, 54·39 „ 5·65, 5·53

150 cm³ forrásban levő abs. methanolhoz a fent leírt módon apró részletekben 5 g finom porított asaron-pseudo-nitrositet adunk. A tökéletes oldódás beállta után az oldószert vakuumban lepároljuk. A visszamaradt vöröses-barna sűrű olaj jégsekrényben való 3—4 napi állás után kevés kristálykiválást mutat. Az olajjal végzett kristályosítási kísérletek nem vezettek eredményhez. Ezért az olajat hideg vizes lúggal átgyurtam s a lúgos részt szűrőn át mindaddig dekantáltam, míg a lúg láthatólag már semmi anyagot nem oldott ki. Eközben az olaj lúgban oldhatatlan része szilárd állapotba megy át. A lúgos oldatból savanyításra sárgás pelyhes alakban glyoximperoxid válik ki (tehát lúgban a kicsapódott anyag újból nem oldható), mely metanolból többször kristályosítva (csontszenes derítés) fehér, fényes, hosszú tűket képez. Op.: 155 C°. Az aethanolos reakciónál nyert glyoxim-peroxiddal olvadáspont-depressziót nem mutat.

4·603 mg anyag: 9·16 mg CO₂, 2·211 mg H₂O
 C₁₂H₁₄O₅N₂ Számított %: C 54·11 H 5·30
 Talált %: „ 54·32 „ 5·38

A lúgban nem oldódó alkatrész és az olajos nyersanyagból huzamosabb hűtésre kivált anyag azonosan *α -methoxy- β -nitro-dihidro-asaron*-ból áll. Vizes alkoholból, majd metanolból többször átkristályosítva 118 C°on olvadó lapos, fehér, fényes tűk.

4·415 mg anyag: 8·87 mg CO₂, 2·661 mg H₂O.

5·543 mg anyag: 0·230 ccm N, 748 mm, 21·2 C°.

5·190 mg anyag: 13·15 ccm n/30 n/30 Na₂S₂O₃ oldat.

C₁₃H₁₈O₆N Számított %: C 54·71 H 6·72 N 4·92 CH₃O 43·67
 Talált %: „ 54·79 „ 6·74 „ 4·75 „ 43·69

α -Methoxy- β -nitro-dihidro-asaron (16) (*Asaron-pseudonitrosit reakciója sósavas methanollal.*) 4 g asaron-pseudo-nitrositet 30 cm³ methanol és 15 cm³ konc. sósav elegyében szuszpendálva vízfürdőn 65 C°-on addig melegítünk, míg a gázfejlődés megszűnik s az anyag

tökéletesen oldatba megy (néhány perc). Kihűléskor az oldatból színtelen, gyémántfényű prizmákban kiválik a methoxy-nitro-vegyület, mely kétszeres vizes metanolból való kristályosítás után analizisztizta. Ugyanilyen eredménnyhez jutunk, ha a pseudo-nitrositet abs. methanolos sósavval reagáltatjuk. Op.: 118 C°. Más úton nyert 118 C° op-ú methoxy-nitro-vegyülettel készített keveréke nem mutat olvadáspont-depressziót.

E helyen is hálás köszönetet mondok főnökömmnek, *Dr. Széki Tibor* egyetemi nyilv. r. tanár úrnak, ki saját gyűjteményéből a rendkívül értékes asaront rendelkezésemre bocsájtotta s ezáltal lehetővé tette vizsgálataim elvégzését. — Hálásan köszönöm továbbá *Dr. Kovács-Oskolás Margit* kollega kisasszony szives közreműködését, ki pontos mikroanalízisek elvégzésével támogatott munkámban. — A vizsgálatokhoz szükséges műszerek a „*Rockefeller Alap*“ anyagi támogatásával szereztek be.

Über Asaronpseudo-nitrosit und seine Umwandlungsprodukte.

Es wird eine kurze Zusammenfassung der bisherigen Kenntnisse über die Konstitution der Pseudo-nitrosite propenylhaltiger Phenolaether gegeben und gezeigt dass bei der Darstellung des Asaron-pseudonitrosits die besondere Sensibilität des Asarons in Rechenschaft gezogen werden muss. Die Bildung des Pseudo-nitrosits (9.) wird stets von der Bildung des 2. 4. 5-Trimethoxy-nitrobenzols (11.) begleitet. Besonders leicht erfolgt in Eisessiglösung die Bildung des entsprechenden Glyoxim-peroxyds (12.), ferner die alkalische Zersetzung des Pseudo-nitrosits zu β -Nitro-asaron (13.). Letzteres konnte zu β -Amino-dihydro-asaron (14.) reduziert werden. Weniger glatt verlief die Umwandlungsreaktion mittels Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, so dass das erwartete α -Acetoxy- β -nitro-dihydro-asaron (15.) nur schwer rein isoliert werden konnte. Man kann die Acetoxy-nitroverbindung mit alkoholischer Kalilauge leicht in das β -Nitro-asaron überführen; diese Reaktion findet in der äusserst leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe ihre Erklärung. Es wurde gezeigt, dass das dimere Pseudo-nitrosit durch Einwirkung siedendem Methanols nicht *blos* einem Monomerisierungsvorgang unterliegt und somit das entsprechende Nitro-oxim liefert, sondern auch eine zweite Reaktion stattfindet, die in einem Austausch der monomeren Nitrosogruppe gegen eine Methoxygruppe besteht. Durch methanolische Salzsäure konnte die Reaktion gänzlich in letztere Richtung verschoben werden und liess sich somit zur rationellen Darstellung des α -Methoxy- β -nitro-dihydro-asarons (16.) auswerten. Diesbezügliche Versuche mit den Pseudo-nitrositen anderer propenylhaltiger Phenolaether wurden in Begriff genommen. (Näheres siehe: Journ. f. prakt. Chem. 138, 268 (1933).)

V. Bruckner.

Adatok a hidrolizises csapadékos titrálási módszerhez.*

Zombory László-tól.

Érk. 1934. II. 28.

K. Jellinek és munkatársai néhány évvel ezelőtt közzétett dolgozataikban¹ egy új térfogatós meghatározási módszert vezettek be s ismertették annak elméleti alapjait. Ezen „hidrolizises csapadékos titrálás“ mechanizmusa röviden a következő:

* Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1934. január 30-án tartott ülésén.

¹ K. Jellinek u. J. Czerwinsky. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 130 1923. 253. u. w.

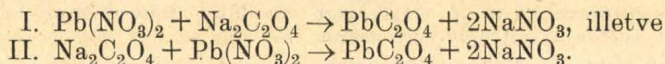
A módszer gyenge savak és erős bázisok, illetve erős savak és gyenge bázisokból alkotott sók hidrolízisén alapszik. Ha p. o. egy vízben jól oldódó fémsó (BaCl_2) oldatához egy gyenge sav alkáli-sójának (K_2CrO_4) oldatát adjuk, amelynek savmaradéka a fémmel oldhatatlan csapadékot képez (BaCrO_4), mialatt az alkáli fém a kivá-lott fém savmaradékával közömbös-sót alkot (KCl), egy megfelelő indikátorral (methylvörös) jelezhetjük a H^+ -ill. OH^- -ionok koncentrá-ciójának változását, amely mennyiségi meghatározás alapjául szolgál-hat. Mindaddig u. i., amíg fémsó van az oldatban, ennek savanyú fémhatását jelzi az indikátor; ha a fémsó oldathatatlan csapadék alakjában tökéletesen kivá-lott, a feleslegben lévő, lúgosan hidrolizáló mérőfolyadék egy cseppje lúgos reakciót idéz elő s megváltoztatja az indikátor színét.

Fenti megfontolások alapján kísérleteket végeztem és találtam néhány olyan reakciót és indikátort, amelyek hidrolizises csapadékos titrálásokra alkalmasoknak bizonyultak.

Ilyen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ meghatározása $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -tal, továbbá CdSO_4 titrá-lása Na_2HPO_4 -oldattal. Indikátor mindkét meghatározásnál klórfenol-vörös volt, amelyet más reakcióval kapcsolatban mint adszorpciós indikátort is használtam.²

A) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, illetve $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ meghatározása. Fenti vegyfolya-mattal H. A. J. Pieters³ továbbá Pollák L.⁴ foglalkozott a Fajans-féle adszorpciós titrálási elmélet szempontjából.

A két komponens között oldatban a következő folyamat megy végbe:



Az ólomoxalát oldhatatlan, fehér csapadék alakjában válik ki. A klórfenolvörös $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldatában *sárga*, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldatában *vörös* szint mutat. Ha tehát az I. egyenlet szerint titrálunk, az oldat *sárga* színe, az ólomoxalát teljes kiválása után, *vörösbe* fog átmenni; ha a II. egyenlet szerint dolgozunk, úgy — a $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kicsapása után — *vörösből sárgába* lesz a színváltozás. A kísérleti eredmények igazol-ták e feltevés helyességét.

Kísérleteimhez a következő oldatokat használtam:

0,1 n. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldat, p. a. sóból beméréssel készítve és súlysze-rinti elemzéssel ellenőrizve;

0,1 n. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oldat, Sörensen-féle p. a. sóból készítve, beállí-tása KMnO_4 -al való titrálással történt.

Indikátor 0,5%-os klórfenolvörös oldat volt (20%-os alkoholban), amelyből egy meghatározáshoz 5—10 cseppet vettem.

A titrálásokat részint titráló pohárban, részint fehér porcellántál-ban végeztem. Az oldatokat bürettából mértem le s hozzáadva az indi-kátort színváltozásig titráltam. Az ólomoxalát gyorsan ülepedő csapa-dék alakjában válik ki, a fölötte levő oldat mutatja a színváltozást.

A kísérleti eredmények az I. táblázatban vannak összefoglalva.

² Magy. Chem. Folyóirat. XXXIX. 1933. 123.

³ Chemisch Weekblad 26. 1929. 6.

⁴ Bölcsészetdoktori értekezés. 1931. Szeged.

I. Táblázat.

A) *Mérőfolyadék Na₂C₂O₄-oldat.*

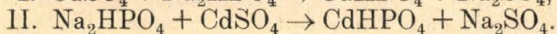
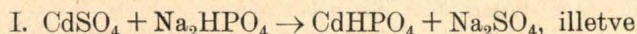
Lemért 0·1 n Pb(NO ₃) ₂ -old. cm ³	Elhasznált 0·1 n. Na ₂ C ₂ O ₄ -old. cm ³	k. é.
5·00	5·05	
7·00	6·97	
10·00	10·00	10 cm ³ 0·1 n Pb(NO ₃) ₂ -old. =
12·00	12·09	= 10·03 cm ³ 0·1 n Na ₂ C ₂ O ₄ -old.
15·00	15·08	
20·00	20·07	

B) *Mérőfolyadék Pb(NO₃)₂-oldat.*

Lemért 0·1 n. Na ₂ C ₂ O ₄ -old. cm ³	Elhasznált 0·1 n. Pb(NO ₃) ₂ -old. cm ³	k. é.
5·00	4·97	
7·00	6·95	
10·00	10·05	10 cm ³ 0·1 n Na ₂ C ₂ O ₄ -old =
12·00	12·01	= 9·99 cm ³ 0·1 n Pb(NO ₃) ₂ -old.
15·00	14·98	
20·00	20·03	

B) **CdSO₄, illetve Na₂HPO₄ meghatározása.** E folyamatot *Pollák L.*⁵ tanulmányozta ugyancsak a Fajans-féle elmélet szempontjából.

A meghatározások az előbbi reakciónál tárgyaltakkal analóg jelenségeken alapszanak. Az oldatban végbemenő vegyfolyamatok:



Klórfenolvörös CdSO₄ oldatában *sárga*, Na₂HPO₄ oldatában (lúgos kémhatás!) *vörös* színt mutat.

Kísérleteimhez itt is 0,1n. oldatokat használtam, amelyeket p. a. sókból készítettem és a töménységüket ellenőriztem.

A titrálásokat az előbbieket szerint végeztem. Színátmenet az I. vegyfolyamat szerint dolgozva *sárgából vörös*, a II. szerint titrálva *vörösből sárga*. A CdHPO₄ színes, kocsonyás csapadék alakjában válik ki, a festék azonban a csapadékon nincs adszorbeálva s abból könnyen kimosható.

A kísérleti eredmények a II. táblázatban vannak összefoglalva.

II. Táblázat.

A) *Mérőfolyadék Na₂HPO₄-oldat.*

Lemért 0·1 n CdSO ₄ -old. cm ³	Elhasznált 0·1 n Na ₂ HPO ₄ -old. cm ³	k. é.
5·00	5·04	
7·00	7·05	
10·00	10·08	10 cm ³ 0·1 n CdSO ₄ -oldat =
12·00	12·03	= 10·05 cm ³ 0·1 n Na ₂ HPO ₄ -oldat
15·00	15·07	
20·00	20·06	

⁵ l. c.

B) *Mérőfolyadék CdSO₄-oldat.*

Lemért 0·1 n. Na ₂ HPO ₄ -oldat cm ³	Elhasznált 0·1 n. CdSO ₄ -oldat cm ³	k. é.
5·00	4·97	
7·00	6·99	
10·00	9·99	10 cm ³ 0·1 n Na ₂ HPO ₄ -oldat ==
12·00	12·01	== 9·98 cm ³ 0·1 CdSO ₄ -oldat
15·00	15·01	
20·00	19·97	

Amint a fenti adatokból látható, a meghatározások⁶ jó eredményeket adnak.⁷

Itt említem meg, hogy klórfenolvörös, továbbá brómkresolbíbor és brómfenolkék, mint korábbi dolgozataimban beszámoltam, adszorpciós indikátorok gyanánt is használhatók. Ez esetben az oldatuk p. o. NaBr-oldatban *sárga* színű és Hg₂(NO₃)₂ hatására a kivált Hg₂Br₂ csapadékon éles *kékeslila* színnel adszorbeálódnak. Ha ellenben Na₂C₂O₄ oldatot titrálunk Hg₂(NO₃)₂ oldattal ugyanezen indikátorok jelenlétében, a színváltozás, a hidrolízisnek megfelelően, *vörösből sárga* lesz; az egyúttal fellépő adszorpciós jelenségek (a Hg₂C₂O₄ csapadék kimosás után is rózsaszínű) a mennyiségi meghatározást zavarják.

További kísérletek folyamatban vannak.

Daten zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse.

Es wurde bestätigt, dass die massanalytische Bestimmung von Pb^{II} und C₂O₄^{··} bzw. Cd^{II} und HPO^{··} Ionen, unter Verwendung einer 0·5%-iger Chlorphenollösung, als Indikator, gute Werte liefert. Der Farbumschlag ist — entsprechend der Hydrolyse — von *gelb in rot* (Massflüssigkeit Na₂C₂O₄ — bzw. Na₂HPO₄ — Lösung) oder von *rot in gelb* (Massflüssigkeit Pb(NO₃)₂ — bzw. CdSO₄ — Lösung).

L. v. Zombory.

⁶ Az összes meghatározásokat napfény mellett végeztem.

⁷ A kísérleti eredményeket dr. Pollák Lili kasszony ellenőrizte, szives közreműködéséért e helyen is köszönetemet fejezem ki.

Adatok a cellulóz szerkezetismeretéhez. (Rostdiagramm-rendellenességek.)¹

Worschitz Frigyes-től.

Érk. 1934. II. 21.

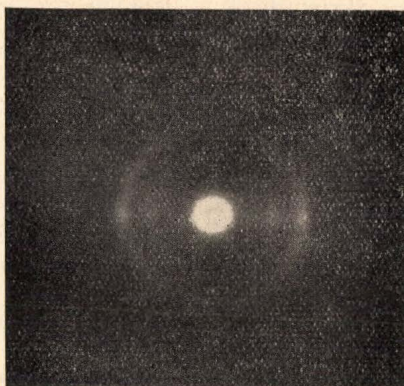
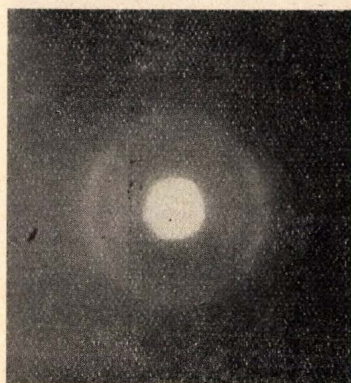
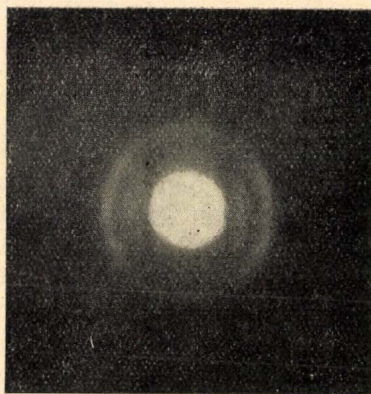
A növényi rostképletek „finomszerkezetének“ röntgenteknikai felkutatásával kapcsolatban felvett közel másfélszáz rostdiagramm mindenkor a vizsgált fajok szövettani-, sejtfal- és fibrillaszerkezetének jellege szerint alakult. Kivételt képezett a *nyár* és a *cupressinae*-khez tartozó exotikus *pe-mou* (Fokiana Hodgensii A. Henry.) rostképe, mert bármilyen módon történt is a besugárzás vagy beállítás, a

¹ Előzetes közlemény a m. kir. József Műegyetem Fizikai Intézetének röntgenlaboratóriumából. Igazgató: Dr. Pogány Béla, műegyetemi nyilv. r. tanár. A *Széchenyi Tudományos Társaság* anyagi támogatásával készült munka.

diagrammeltérés mindig mutatkozott, s valamennyi más reflexiós renddel szemben jelentkezett, melynek okát azonban sem szöveti jellemzőkkel, sem pedig beállítási körülményekkel, melyek minden felvételnél különben is a leggondosabban azonosak voltak, meg nem magyarázhattuk. Mivel a vizsgálat alá vett rostkötegek a fatest őszi pásztaájából kerültek ki, melyben a libriformrostok és a közel vastagodás nélküli, vagy csak tengelyirányú vastagodási relieffel kitüntetett sejtek, tracheidák, stb., illetve azok falsorai voltak a túlnyomók, ezen reflexiós eltérések a cellulózkristallitok szerkezetének mindenkori képét jelzik.

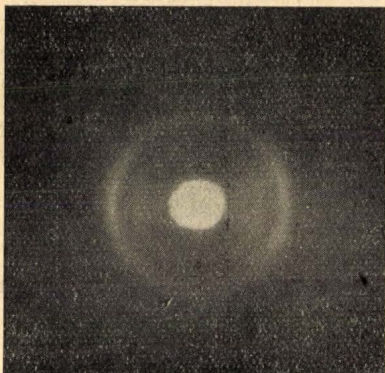
Ezek előrebocsátásával, az alanti *a* és *b* fővételek a kanadai nyár és pe-mou cellulózkristallitjainak irányítottságát jelzik, és pedig az elsőben rost-tengelyszerint irányítottam, a másodikban pedig az alább részletesebben ismertetett rendellenességek mellett.

Érdekesebbek az alant közölt *c* és *d* feltételek a reflexiós, rendek látszólagos asszimetriája miatt, mely a beeső röntgensugárnyaláb nor-

*a**b**c**d*

mális iránya dacára a rostdiagrammban, a primér folt körül keletkezik. A *c* felvételnél ezen asszimmetria, mely a diagramm függőleges és vízszintes tengelyéhez képest a reflexiókban megnyilvánul, az utóbbin fellépő körívfedte pontnak *ikersáv*os ellenpárjában-, a *d*-nél pedig az ezen tengely felezte közel *negyedköríves* effektussal szemben fellépő *hároms pontrendben* jelentkezik.

Az ezen fajokból, illetve rostkötegekből kikészített delignizált, tehát ligninmentesített tiszta cellulóz kötegek rostdiagrammja egyformán körívfedte *sáv*os effektust (gyűrűs diagrammot) képezett le, mely ezen macerált rostok mesterséges kötegelése, tehát tökéletlenül párhuzamos sodrása miatt, a szövettani elemekben beállott ziláltság folytán lépett fel. (A rostdiagramm pontszerű és „rétegvonalas“ kialakulása egyedül a szövettani rostelemek, tehát a sejtfalak, lamellák és fibrillák tengelyirányú beállása esetén, tehát a „rostszerkezet“ mellett



e

biztosított, ha a fibrillákon belül, az azokat felépítő végső alakelemek, a cellulózkristallitok is, azokban tengelyirányban, tehát a fibrillák tengelyével párhuzamosan állnak be. (Lásd *e* felvételt.)

A diagramrendellenességek közül sorrendben az első a *b* felvétel reflexiók rendje: Kristálytani értelmezése kétséges. A kétszeresen szimmetrikus folteffektus *Weissenberg* sztereometriája alapján¹ csavaros kristallit irányítottságnak felelne meg. A reflexiók kiértékelése azonban olyan hajlásszögre utal (kb. 38°), melynek megfelelő mesterséges sodrás mellett a növényi rostok, úgy ahogyan azt *Polányi*

igazolta, az *e* felvételhez hasonló sávok gyűrűt eredményeznének. Valószínűtlené teszi a csavaros irányítottságot még azon tény is, hogy a rost forgatásával járó diagrammállandóság, mely ezen irányítottság esetén szükségszerűen kell fönnálljon, esetünkben meg nem figyelhető, s ha azt tekintjük, hogy ugyanazon kanadai nyár és *pe-mou* rostok diagrammjaikat aszerint változtatják az *a* és *b* felvétel kialakulás mellett, hogy azokat a besugárzás irányával szemben hogyan állítottuk be, úgy éppen ennek ellenkezőjét tapasztaljuk. A diagramm vízszintes tengelyén fellépő foltok hiánya a refflektáló kristallitelemek tengelyirányú paratrópiáinak teljes hiányára, s következésképpen olyan kristallithalmaz jelenlétére utal, melyben az irányítottság meg van ugyan, a zárt Debye-Scherrer-gyűrűk kétszeresen szimmetrikus intenzitási adottságai folytán, de sem a *c*-, sem pedig az *a*- vagy *b*-tengely irányában.²

A *d* felvétel (*Pe-mou*, radiális besugárzás).|

¹ Zeitschrift f. Physlk. 8, 1922.

² A paratrópiák jelzett hiánya rost-tengely szerinti irányítottságot, bármilyen értelmű legyen is, kizárja.

A rostosodás irányában mért azonos pontok távolsága, tehát az irányított tengely kimérhető abszolút nagysága Polányi összefüggése alapján:

$$J = \frac{\text{tg } \mu}{n \lambda} = 16,11 \text{ \AA} \cdot e$$

Mivel ezen érték a diagramm vízszintes tengelyén fellépő paratópiákon átmenő, ú. n. főspektrum tengelyéhez párhuzamos rétegvonalakból vezethető le kétségtelen, hogy ezen mért távolság, mely Herzog, Jancke, Polányi, Weissenberg, Andress s mások számításai alapján a cellulóz kristallitok a -tengelyének felel meg, olyan cellulóz kristallit halmazra utal, melyben az irányítottság nem a c -, de az a -tengely irányában állott be. Az a -tengely irányában beállott ezen rostozottság felkutatása, illetve felismerése a cellulóz szerkezetének meghatározásához egy igen jelentékeny lépéssel visz közelebb.¹ Amíg eddig csak a c -tengelyt sikerült Polányi fent jelzett összefüggése alapján közvetlenül meghatározni, s a másik két reá merőleges (rombos) vagy a b -re vonatkozólag közel merőleges (monoklin) két másik tengely, az a és b , csak a Laue-féle négyzetes összefüggés segít-

$$\sin^2 \delta / 2 = f(b, k, l)$$

ségével volt kiszámítható, ezen anyagunk, illetve diagrammunk révén módunk van a két, exakt mérésekkel meg nem közelíthető másik tengely egyikét, még pedig a nagyobbikat, az a -t közvetlenül is megmérni. A Laue-féle képletből a harmadik tengelynek, a b -nek levezetése evvel kétségtelenebb és biztosabb.

A diagramm spektrumain átfektetendő rétegvonalak (Schichtlinie) kitűzése a nyert felvételeken, a reflexiók fokozott összeolvadása miatt, mely a nagyobb azonossági periódusoknál természetesen be kell álljon, kétségtelenül tökéletlen, következésképpen a kiértékelés számszerűségében a kitűzés ezen pontatlansága is érezhető volt. A $\sin^2 \delta / 2$ értéke az első rendben: 0,0057, második rendben pedig 0,0221.

A c felvétel, mely diagramm-szimmetriája miatt a c -tengely mentén „rostozott“ cellulózkristallit-halmaz diagrammja, az a -, valamint a feljebb ismertetett d felvétel között középpolyt foglal el, c a rostdiagrammról tudottakkal sem mint „ferde“-¹, sem pedig mint „reális“ rostdiagramm meg nem magyarázható. Az első esetben a hármas pont, vagy sávrend szimmetriája a diagramm függőleges tengelye mentén kellene fönnálljon, hiszen „ferde“, tehát az elemző röntgensugárhoz 90° -tól eltérő szög alatt hajló rostköteg esetén a pontösszeolvadás egyedül a függőleges tengelyen állhat be, mert csak a sugár és rostszál egyazon függőleges síkban való helyzete mellett léphetnek fel az interferenciák maguk is. „Reális“ rostozottság mellett is állhat be pontösszeolvadás, és pedig ezúttal a vízszintes diagrammtengelyen, csak hogy azon sztereometriai föltétel, mely ilyen összeolvadásnak magyarázatot adhat,² hogy t. i. a reális rostozottsággal

¹ Herzog: „Würde es nun Pflanzenobjekte mit Faserstruktur geben, bei denen einen andere als die c -Achse in der Faserrichtung liegt, so wäre dass für röntgenographische Erforschung der Cellulose ein grosser Fortschritt.“ Zschr. f. phys. Chem. Haber-Band, 1928, Pp. 245.

² Polányi, Zeitschrift f. Physik. 7, Pp. 173, 1921.

kapcsolatban fellépő $\Delta\delta$ a δ reflexiók főkört nem metszi, ilyen asszimmetrikus összeolvadást meg nem magyarázhat.

Ezen jelzett körülmények betudása a diagrammkialakulásnak sztereometriai okait másirányban, vagy értelemben tűzi ki. Az erre vonatkozó további kutatások érdekében kívánom ezen diagramrendellenességeket felemlíteni és ismertetni.

Angaben zur Strukturlehre der Zellulose.

(Faserdiagramm-Atypen.) (Vorläufige Mitteilung.) Verfasser wiedergibt und behandelt eine Reihe von Faserdiagrammen, die auf Kanadischer-Pappel und Pe-mou (Fokiana Hodgensii. A. Henry.) eingeholt wurden, und deren Reflexionsordnungen von den bekannten Zellulosedigramme abweichen. Das interessanteste Bild ist jenes, welches auf eine Zellulosekristallorientierung im Sinne der a-Achse hinweist.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1934. évi január hó 30-án, február hó 27-én, március hó 20-án és április hó 24-én tartott 266., 267., 268. és 269. ülése.

A 266. ülésen *Zemplén Géza* elnök melegen üdvözölte a megjelenteket, majd felkérésére *Jendrassik Aladár* a „Módszer a napfény biológiai hatásának méréséhez“ című előadásában ismertette készülékét, melyben ergosterin oldatokon, különböző évszakokban végzett méréseket. Utána *Worschitz Frigyes* különféle fák és növények cellulozóján röntgensugarakkal végzett szerkezet vizsgálatairól tartott előadást. *Buzágh Aladár* és *Zemplén Géza* hozzászólása után *Zombory László* „Térfogatos meghatározások adszorpciós indikátorokkal“ című előadását tartotta meg.

A 267. ülésen *Endrédy Endre* „A krómsav-borsav komplexeiről“ tartott előadást. *Putnok László* és *Lányi Béla* hozzászólása után az ülés véget ért.

A 268. ülést a szakosztály a Mezőgazdasági szakosztállyal együtt tartotta meg. *Zemplén Géza* örömmel üdvözölte a nagy számban megjelent érdeklődőket, azután felkérte *Fári Lászlót* „A gyümölcsfa-karbolíneum kérdés“ című előadásának megtartására. A mindvégig nagy érdeklődéssel kísért előadásban a gyümölcsfa-karbolíneumnak a növényvédelemben való alkalmazásának történeti fejlődése után azokról a feltételekről szolt, melyek a növényvédelmiszer alkalmazhatóságához szükségesek, majd azokról a vizsgálatokról, melyeknek célja a minőség megítélésénél az empiriákról a meghatározott összetételre való áttérés. Utána *Keresztes Zsuzsanna* „Vizsgálatok az ovalbumin és kazein tirozinkötéséről“ című előadását tartotta meg. *Zemplén Géza* hozzászólása és az előadó válasza után az ülés véget ért.

269. ülésen *Lengyel Béla* „Az üvegelektrod viselkedésének függése az üveg kémia összetételétől“ című előadásban *Blum Erzsébet*tel közösen készített dolgot ismertette. *Buzágh Aladár* hozzászólása után *Herzog Alfréd* „Hämato-prosthetin és vérfesték“ című előadását tartotta meg. *Zemplén Géza* és az előadó között lefolyt vita után az ülés véget ért.



Munkatársainkhoz!

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

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.

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

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

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

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

109
Elk. 935. apr. 8

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
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV **BUGARSZKY ISTVÁN** **KARLOVSZKY GEYZA**
SZARVASY IMRE **VARGA JÓZSEF** **'SIGMOND ELEK**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1934. MÁJUS—AUGUSZTUS

XL. ÉVFOLYAM. 5—8. FÜZET

BUDAPEST

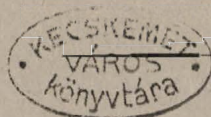
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

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

1934

TARTALOM.

	Oldal
<i>Roth Edit Erzsébet</i> : Káliumgőz és jódgőz reakciójának vizsgálata alacsony nyomásokon	65
— Hochverdünnte Flammen von K—J ₂	81
<i>Dr. Koczás Gyula</i> : Adatok a Clyden-effektushoz	81
— Egyszerű módszer a fényabszorpció mérésére	82
<i>Vitéz Cholnoky László</i> : Kryptoxanthin előállítása paprikából	85
— Darstellung von Kryptoxanthin aus Paprika	89
<i>Dr. Rosenblüh Erzsébet és Vavríneckz Gábor</i> : A réz jodometriás meghatározása cukrot és egyéb szerves anyagot tartalmazó folyadékokban	89
— Jodometrische Kupferbestimmung in Zucker und andere organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten	95
<i>Dr. Kőszegi Dénes és dr. Tomori Nándor</i> : Új térfogatós eljárás a mercuri- és mercurojodid érték meghatározására	96
— Eine neue massanalytische Wertbestimmung des Mercuri- und des Merkurojodids	99
<i>Kocsis J. Endre és Pollák Lili</i> : Halogének titrálása savanyú közegben a Fajans-féle módszerrel	99
— Titration der Halogene in saurem Medium nach der Fajans'schen Methode	104
<i>Dr. Plank Jenő</i> : Kémszer kis mennyiségű hidrogénperoxid kimutatására	105
— Nachweis kleiner Mengen Wasserstoffsperoxyds	105
<i>Bognár Aurél</i> : A kén hatása a fenol és krezol hidrogénezésére	105
— Einfluss des Schwefels bei der Hydrierung von Phenol und Trikresol	112
<i>Müller Sándor</i> : A tunicin állítólagos előfordulása a szépiák hátlemezében	112
— Über das vermutliche Vorkommen des Tunicins in den Rückenschulpen der Sepien	114
<i>Dr. Bolberitz Károly</i> : Ivóvizek tömeges kémiai vizsgálata	114
— Serienanalyse von Trinkwässern	120
Könyvismertetés — Jelentés a szakosztály 270. üléséről — Helyreigazítás	120



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XL. KÖTET.

1934. MÁJUS—AUGUSZTUS

5—8. FÜZET.

Káliumgőz és jódgőz reakciójának vizsgálata alacsony nyomásokon.

Roth Edit Erzsébet-től.

Bevezetés.

A nagyhigítású lángok módszerével, melyet *Polányi* és munkatársai¹ dolgoztak ki, olyan gázreakciók vizsgálhatók, melyek egyrészt igen gyors lefolyásúak, másrészt jól észlelhető fényjelenséggel járnak. A módszert az jellemzi, hogy a reakció részesei igen alacsony nyomáson (néhányszor 10^{-3} Hg mm) két egymásba behatoló gázáram alakjában reagálnak egymással, ami stacionárius reakciózóna kialakulására vezet. Az alacsony nyomásnak megfelelően a gázmolekulák szabad úthossza néhány cm és így a leggyorsabb reakcióknál is, melyeknél a molekuláknak minden ütközése reakcióra vezet, a reakció részesei több cm-re behatolnak egymásba, vagyis a reakciózóna több cm hosszú. Minél több ütközés szükséges a reakció létrejöttéhez, vagyis minél lassúbb a reakció, annál mélyebben hatolnak be egymásba a reagáló gázok, annál hosszabb a reakciózóna. Ezen az alapon a láng hosszából meg lehet határozni a reakció sebességét.

A lángok hossza kétféleképpen határozható meg: 1. ha a reakció folyamán szilárd termékek keletkeznek, akkor ezek keletkezésük helyén lecsapódnak a reakciócső falára, a keletkezett verődék kimérése szolgáltatja a láng hosszát; 2. ha a láng világít, akkor kiterjedése a fényjelenség kiterjedéséből határozható meg. A fényjelenség útján lehet arról is meggyőződni, hogy a reakció valóban a gáztérben folyik-e le és nem falreakcióval van-e dolgunk; a falon keletkezett verődék épúgy lehet fali reakció, mint homogén gázreakció terméke.

A nagyhigítású lángok „hideg” lángok, ami azt jelenti, hogy a lángban nem következik be nagyobb mértékű hőfejlődés és így a láng hőmérséklete nem lényegesen magasabb a reagáló gázok hőmérsékleténél. Ez épen a nagy higítás következménye, mert még a legerősebb exothermás reakcióknál is a térfogategységben felszabaduló energia túl kicsi ahhoz, hogy lényeges felmelegedést idézzon elő.² Az alacsony hőmérsékletnek megfelelően a lángok világítása nem lehet hőmérséklet-sugárzás, hanem chemiluminescentiának kell tekintenünk,

¹ *Beutler és Polányi*, Zs. f. Phys. **47** (1928) 379; *Bogdándy és Polányi*, Zs. f. phys. Chem. (B) **1** (1928) 21; *Polányi és Schay*, Zs. f. phys. Chem. (B) **1** (1928) 30.

² Erre nézve számításokat végeztek *Beutler és Polányi*, Zs. f. Phys. **47** (1928) 379.

vagyis a reakcióban felszabaduló energia a keletkező molekulában felhalmozódik és valamilyen molekulát vagy atomot emisszióra gerjeszt, még mielőtt hőmozgássá alakult volna.

Az eddig vizsgált reakciók Na- és K-gőz reakciói halogénnel és illó halogénvegyületekkel. Mindezek a reakciók nem egyszerűek, hanem több elemi folyamatból tevődnek össze. A lángok szélességének és az emittált fény összetételének és erősségének különböző nyomásokon és hőmérsékleteken való vizsgálata lehetővé teszi a reakcióknak elemi folyamatokra való bontását és az egyes elemi folyamatok állandóinak meghatározását.

Jelen dolgozat tárgya kálium- és jódgőz reakciójának vizsgálata a nagyhigítású lángok módszere szerint. A hasonló típusú reakciók közül eddig a következőket vizsgálták meg tüzetesen: nátriumgőz reakciója klórral, brómmal és jóddal, kálium-gőz reakciója klórral és brómmal.³ A következőkben az ezeken nyert eredményeket ismeretemen röviden, amennyire azokra a továbbiakban szükségünk lesz.

A lángokat általában kétféle módon állították elő: 1. a reakció részesei egy hosszú reakciócső két vége felől áramlanak a közepe felé és ott találkoznak, mikor is az ott kialakuló stacionárius reakciózónában (lángban) teljesen felemésztik egymást; 2. a szélesebb reakciócsőbe csak az alkálifémgőz áramlik és ennek a gőzáramnak a közepébe keskeny csővön vezetjük be a halogént úgy, hogy az alkálifémgőz többszörös feleslegben legyen. *Bogdándy és Polányi*⁴ utaltak először arra, hogy az utóbbi módon előállított lángok fényemissziója sokkal nagyobb az első fajtánál, majd *Polányi és Schay*⁵ kimutatták, hogy ezeknek a lángoknak a gázkinetikai tárgyalása lényegesen egyszerűbben és tökéletesebben vihető keresztül, mint az egyszerű csőben égetett lángoké. Ezért csak bevezetőcsöves lángokat állítottam elő és így ezeknek a tárgyalására szorítkozom.

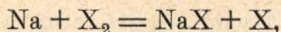
A nátrium-halogén lángoknak legfőbb közös jellemző vonásai a következők: a lángok fényemissziója csaknem kizárólag nátrium D-dublettéből áll; úgy a fényerősség, mint a csapadéksűrűség eloszlása a reakciócső hosszában egy-egy harangalakú görbét ad, melynek maximuma a halogén bevezető-cső nyílásához esik; a fénygörbe mindig szélesebb a csapadék görbéjénél; a fényerősség a reakciózóna hőmérsékletének emelésekor logaritmikusan csökken; a specifikus fénytermelés ($= \frac{100 L}{U}$, ahol L jelenti a láng által 1 mp alatt emittált D-kvantumok számát, U pedig az ugyanezen idő alatt keletkezett nátriumhaloid molekulákét) a nátrium-gőz parciális nyomásával közel négyzetes arányban nő.

A kémiai reakció és a fénytermelés mechanizmusának a fenti megfigyelések alapján történő magyarázatánál *Polányi és Schay* abból indulnak ki, hogy csak bimolekulás elemi folyamatok jöhetnek tekintetbe, mert a kísérleteknél betartott alacsony nyomásokon elhanyagolhatóan csekély kettőnél több molekula egyidejű ütközése. Ezért a reakció csak fokozatokban folyhat le. Az első fokozat

³ *Krocsák és Schay*, Zs. f. phys. Chem. (B) **19** (1932) 344.

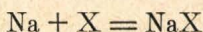
⁴ *Bogdándy és Polányi*, Naturw. **14** (1926) 164.

⁵ *Polányi és Schay*, Zs. f. phys. Chem. (B) **1** (1928) 30.

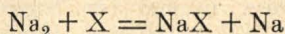


ahol X általában halogént jelent. Ez a reakció a gáztérben folyik le, maximális sebességgel: minden ütközés egy Na és X₂ molekula között átalakulást eredményez. Ez a reakció nem lehet a D-vonalak emissziójának oka, mert egyik halogén esetében sem szabadul fel annyi energia, amennyi egy D-kvantum gerjesztéséhez szükséges. Már pedig a világitás aránylag nagy erősségből szükségképen következik, hogy egy D-kvantum gerjesztése egyetlen elemi folyamatától származik.

A második fokozat az elsőben keletkezett X-atomok reakciója Na-gőzzel. Ez a reakció kétféle úton következik be:



reakció mint falreakció megy végbe igen nagy sebességgel az X-atomok és a reakciócső falán adszorbeált Na-gőz között. Ez a folyamat sem lehet a fényttermelés oka, mert a fény szemmel láthatólag a gáztérben keletkezik és így homogén gázreakciótól kell származnia. Az X-atomok azonban a gáztérben is tudnak reagálni bimolekulás folyamatban, de csak a Na-gőz molekuláris részével:



egyenlet szerint. Ebben a reakcióban mindegyik halogén esetében felszabadul a D-kvantum gerjesztéséhez szükséges energia, úgyhogy ez a reakció az, amely a fényt gerjeszti, még pedig olyan módon, hogy a reakcióban keletkező NaX molekula a felszabaduló energiát magával viszi és ha egy Na-atommal ütközik, azt gerjeszti. A Na₂-molekuláknak a fényttermelésben való lényeges részvétele abban mutatkozik, hogy a specifikus fényttermelés állandó hőmérsékleten a Na-gőz nyomásával négyzetesen nő, a hőmérséklet emelésekor pedig logaritmikusan csökken.

A kálium-halogén lángok közül eddig részletesen megvizsgált K + Cl₂, ill. Br₂ reakciók kémiai mechanizmusa azonos a megfelelő Na-lángokéval, fényttermelésük ellenben lényegesen bonyolultabb. Az ezen lángoktól emittált fény ugyanis lényegében három részből áll, ú. m. a kálium főszeriesének első (7665/99), második (4044/47) dublettjéből és egy, a kálium ívspektrumát gyakran kísérő kontinumból, mely nagyjából az egész látható spektrumra kiterjed, lapos maximummal a zöldes-kékben. A három fényrésznek a kálium-gőz nyomásától és a reakciózóna hőmérsékletétől való függése egymástól különbözik és így mindegyik külön vizsgálat tárgyát képezte.

A vörös dublett viselkedése röviden a következő: a specifikus fényttermelésnek a kálium gőznyomásától való függése meredeken induló, azután ellaposodó görbét ad, mely hasonló a Na + HgCl₂ — lángok fényttermelési görbéjéhez, attól azonban annyiban különbözik, hogy nem tart állandó határértékhez, hanem mindvégig emelkedik. A magasabb K-nyomásoknál tehát a nátrium-halogén lángokhoz hasonló a viselkedés. A szublimátlángok fényttermelési görbéjének az alakját Ootuka és Schay⁶ azzal magyarázták, hogy itt a fényttermelő reakció a Na-gőznek nem molekuláris, hanem atomos részével megy

⁶ Ootuka és Schay, Zs. f. phys. Chem. (B) 1 (1928) 68.

végbe, tehát a nyomástól való függés nem négyzetes arányú. Ezenkívül a hőmérséklet emelésével nem változik a fényerősség, ami ugyancsak azt bizonyítja, hogy a Na_2 -molekuláknak a fény létrejöttében nincs lényeges szerepük. A kálium-halogén lángoktól emittált vörös fény viselkedése mindkét reakció-típus vonásait mutatja, amit *Krocsák és Schay* úgy magyaráztak, hogy a fény egy része az első, másik része pedig a második ($\text{K}_2 + \text{X} = \text{KX} + \text{K}$) reakció-fokozattól származik. A két résznek egymáshoz való viszonyát is sikerült meghatározni és így a fénytermelési görbét egy primér és egy szekundér részre felbontani, melyek mindegyike az illető reakció-típusra jellemző lefolyást mutatja.

Az ibolya-dublett fénytermelési görbéje teljesen hasonló a nátrium-halogén lángokéhoz, ami arra mutat, hogy az ibolya-dublett a K_2 -molekulák és X-atomok gázreakciójától származik. Az energia-viszonyok is megfelelnek ennek a feltevésnek. A fényerősségnek a hőmérséklettől való függése azonban azt mutatja, hogy az ibolya-fénynek csak egy része származhatik ettől a reakciótól, míg egy másik része más módon, esetleg kettős gerjesztések útján keletkezik.

A folytonos fényrész intenzitása független a hőmérséklettől, tehát gerjesztésében a K_2 -molekulák nem játszhatnak szerepet. Nagyobb nyomásokon ez a fény a csőfalak közelébe szorul, ami arra mutat, hogy valamilyen falreakciótól származik. A fénytermelési görbe viszont a kálium-gőz nyomásával arányosan emelkedik, tehát a fény létrejöttében a K-gőznek is részt kell vennie. A fénygerjesztés valószínű mechanizmusát *Krocsák és Schay* a következőképpen adják meg: a $\text{K} + \text{X} = \text{KX}$ falreakcióban felszabaduló energia a falon adszorbeált káliumot ionizálja, a falról tehát K-ionok és elektronok jutnak a gáztérbe. Ezek ott rekombinálnak K-atommá, először igen magasan gerjesztett állapotban, melyből csak fokozatosan juthatnak az alapállapotba. A rekombinációs energia (= a K-atom ionizációs energiája) teljes kisugárzása elég lassan megy végbe ahhoz, hogy ezalatt az idő alatt egy másik, nem gerjesztett K-atommal ütközés következhesse be. Egy ilyen ütközési komplexum az egész fölös energiát egy aktusban sugározhatja ki, mint amellyel *Winans és Stückelberg*⁷ a H_2 ultraibolya kontinuumának létrejöttét magyarázták. Az energia-viszonyok szerint a K esetében ilyen módon kisugárzott kontinuumnak a spektrum épen abba a részébe kell esnie, ahol a lángoknál a kontinuum megfigyelhető.

Az épen leírt mechanizmus arra támaszkodik, hogy a falreakció ionizációt idéz elő. Ezt az ionizációt bizonyítja a lángok feltűnően nagy elektromos vezetőképessége, melynek részletesebb megfigyelése arra mutat, hogy a falon keletkező elektronoktól származik. Ezek az elektronok pedig csak a falon adszorbeált K-gőz ionizációjakor keletkezhetnek.

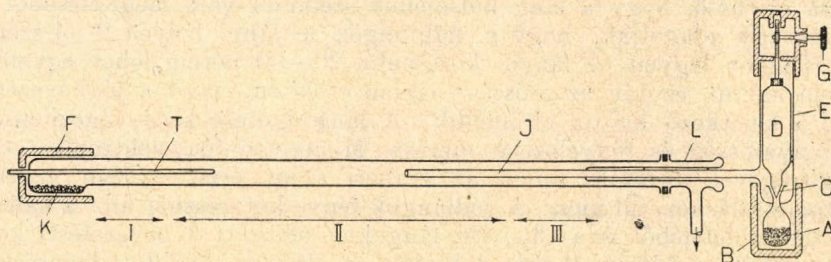
Jelen dolgozat célja annak a megállapítása, hogy a harmadik halogén, a jód, reakciója kálium-gőzzel ugyanolyan analog sorozatot alkot-e a klór- és bróm-lángokkal, mint a három halogénnek a nátrium-gőzzel való reakciói.

⁷ *Winans és Stückelberg*, Proc. Nat. Acad. Washington 14 (1928) 867.

Kísérleti berendezés.

A jódlángok előállításánál használt kísérleti berendezésem hasonló volt ahhoz, amellyel az egyéb nagy higitású lángokat is, elsősorban a $K + Cl_2$ -, ill. Br_2 -lángokat vizsgálták.

A reakció-cső egy kb. 80 cm hosszú és 28 mm belvilágú jeni üvegcső, mely egyik végén zárt és a K befogadására szolgáló (K) táskával van ellátva (1. ábra). A csőnek ezen a végén (T) keskeny zárt cső nyúlik a reakciótérbe, melybe Ag—Ni thermoelem dugható, a reakció-cső hőmérsékletének a mérésére. A csőnek a káliumot tartalmazó ez a vége ráhúzott (F) elektromos kályhával, míg a többi része I, II, III szakaszokban közvetlenül rátekerceselt Cr—Ni szalaggal fűthető. A cső nyitott vége, piceinnel ragasztva (L) kupakban folytatódik, mely a szivattyúhoz (Mac-Leod manométer és fagyasztó edény közbeiktatásával) vezet. A kupakon keresztül az ábrán látható módon nyúlik be kb. a reakció-cső közepéig a 6 mm belvilágú (J) jódbevezetőcső, melynek a reakciócső fűtési szakaszain kívül eső része külön fűtőtekerccsel van ellátva. Erre azért van szükség, mert a



1. ábra.

J_2 -nak szobahőmérsékleten nincsen akkora tenziója, mint amennyi a lángok égetéséhez kell. Ez a körülmény teszi szükségessé a J_2 -adagoló szelepnek is egészen más kiképzését, mint amilyent a Cl_2 és Br_2 -nál lehetett használni. Az ábrán látható fűthető szelep működésének lényege a következő: (A) üvegedény, mely (B) ráhúzott kályhával fűthető, tartalmazza a szublimálással tisztított szilárd jódot; ez az edény (C) csiszolattal zárható, amely csiszolatot a (D) henger alakú üvegtest hordja; az üvegtest lehetőleg pontosan beleillik a jódelvezető csövet viselő (E) üvegeköpenybe, mely Cr—Ni tekerccseléssel fűthető; ez a köpeny felső hideg végén piceinnel van beillesztve a fém zárótokba, amely a csiszolatot hordó üvegtest fel és lemozgatására szolgáló csavarszerkezetet tartalmazza; ez a szerkezet kívülről, zsírozott vakuumcsiszolaton át benyúló (G) tengely forgatásával mozgatható.

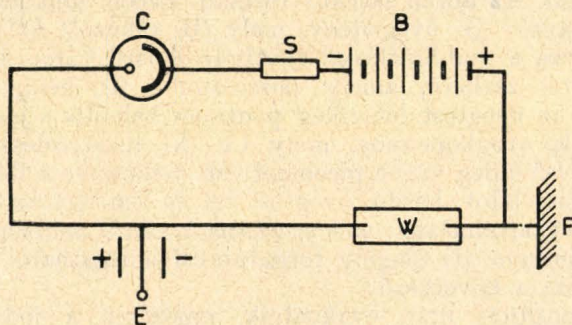
Egy kísérlet menete a következő:

A készüléket összeállítás után evakuáljuk, miközben a jódot tartalmazó edény is nyitva van. Eközben a jódot hűtőkeverékben tartjuk, hogy az (A) edényből ki ne szublimáljon. A reakciócsőnek I—III szakaszait időközben fűtjük, hogy az üvegen tapadó nedvességet eltávolítsuk. Ha a Mac-Leodon mért nyomás néhányszor 10^{-4} Hg mm-re csökkent, a kigázosítást befejezettnek tekintjük. A cső I részé-

nek fűtését kikapcsolva, a jód-szelepet elzárjuk, a káliumot tartalmazó csővégre felhúzzuk a kályhát és oly magas hőmérsékletre fűtjük, hogy a kálium erősen desztilláljon a cső hideg részeire. A káliumból ezalatt nagymennyiségű H_2 -gáz szabadul fel, amelyet leszívunk. Amikor már csak annyi a H_2 -gáz, hogy a nyomás 10^{-3} Hg mm-nél nem nagyobb, a desztillálást beszüntetjük a kályha lehűzésével és az I—III szakaszok fűtésével a káliumot visszadesztilláljuk a cső végébe. Ezután következik a készülék különböző részeiben a kísérlethez szükséges hőmérsékletek beállítása. A kálium hőmérséklete a megkívánt gőznyomás szerint $230-250^\circ C$, amely hőmérsékleti határok között a kálium tenziója $2,81-6,91 \cdot 10^{-2}$ Hg mm. Magát a reakciócsövet legalább $260^\circ C$ -ra kell fűteni, hogy a K-gőz a reakciónában (II. szakasz) ki ne csapódjék. A jód-vezeték fűtését is bekapcsolva a jód-kályhát $40-60^\circ C$ közötti hőmérsékletre fűtjük, mely határok között a jódgőz nyomása $1,115-4,191$ Hg mm.⁸

Ha a hőmérsékletek mindenütt állandóak, a jódszelep megfelelő nyitásával a lángot gyújtjuk. Először a bevezetőcsőben látható élénk ibolya-vörös láng fokozatosan kilép a reakciócsőbe. Némi tapasztalat után elérhető, hogy a láng külsejének szemmel való megítéléséből a jódot úgy adagoljuk, hogy a káliumgőz a láng helyén 2—4-szeres feleslegben legyen. A lángot körülbelül 20—30 percig lehet egyenletesen égetni, ezután az erőssége lassan csökken, mert a jódbevezetőcső a keletkező KJ-tól eltömődik. A láng égetése alatt végezhető el a fényerősség és fényeloszlás mérése. Mindkettő fényelektromos cella segítségével történik, mivel az emberi szem érzékenysége vizuális fotometrálushoz túl kicsi. A jódlángok fénye két részből áll: a kálium vörös dublettjéből és a Cl_2 -, Br_2 -lángoknál említett (I. bevezetést) kontinuumból; a kálium ibolya dublettje az általam előállított legerősebb lángoknál sem volt észlelhető. A vörös fény mérése „Eveready“ gáztöltésű caesiumos cellával történt, eléiktatott Schott RG. 6 jelzésű vörös üvegszűrővel, az egyéb fényrészek kiszűrésére. A kontinuumot Pressler-féle gáztöltésű hydrált kálium-cellával mértem, amely előtt nikkelaacetát vizes oldatát alkalmaztam fény-szűrőül. A fotoáramok

mérése az általuk egy nagy, 10^9 ohm nagyságrendű, ellenálláson keresztül létesített feszültség-esésnek elektrométerrel való meghatározása útján történt. A kapcsolás vázlat a 2. ábrán látható. A fotocellák vízűtéses köpenyben voltak elhelyezve, mely a fűtött reakciócső sugárzásától nyújtott védelmet.



2. ábra.

^B = battéria, ^S = silit ellenállás, ^C = fotocella, ^E = elektrométer, ^F = föld, ^W = folyadékellenállás.

⁸ Landolt: Zweiter Ergänzungsband II. 1292.

A fényeloszlás kimérésére a fotocellák a reakciócsővel párhuzamos sínen tölthető kocsira voltak szerelve, ezenkívül hűtőköpenyükre kb. 10 cm hosszú, 5 diafragmával ellátott tubus volt erősítve. A diafragmákon 1 cm széles nyílások voltak, melyeknek egymásután következő sorozata ugyanilyen széles párhuzamos fénynyalábot bocsájt keresztül. Így a lángnak egyszerre csak 1 cm széles zónájából jut fény a fotocellára.

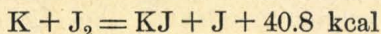
A fénymérések elvégzése után a szelep csukásával a lángot eloltjuk és a III. fűtési szakaszt kikapcsolva, hideg levegőáram ráfűtésével mért ideig kifagyasztjuk ezen a szakaszon az oda desztilláló káliumgőzt, melyet a készülék szétszedése után megtitrálunk. A reakciócsövön az időegység alatt átáramló káliumgőznek ilyen módon meghatározott mennyiségéből Knudsen elmélete szerint kiszámítható a kálium gőznyomása a reakciócsőnek bármely részén.⁹ Minthogy a reakciózóna rövid az egész csőhosszhoz képest, a nyomás gradiense benne kicsi és így elhanyagolható hibát követünk csak el, ha az egész reakciózónára állandó átlagértéket veszünk mérvadónak. Ezen átlagértékül a káliumgőznek a jódbevezetőcső nyílásánál uralkodó nyomását vesszük.

A készülék kihűlése, szétszedése és a kifagyasztott kálium megtitrálása után meghatározzuk a csőben keletkezett csapadék eloszlását. Ez a meghatározás a csőbe axiálisan bevezetett pontlámpa és szelén fényelem segítségével, a fény áteresztő-képességnek helyről-helyre való kimérésével történt. Schay régebbi mérései azt mutatták, hogy a lángokban keletkező alkali-halogén csapadékok strukturája olyan, hogy a csőnek egy helyén lerakódott csapadékmennyiség és a fényáteresztő-képesség fordítva arányosak. Ezen az alapon a különböző szakaszokon keletkezett relatív csapadék-mennyiségek könnyen kiszámíthatók.

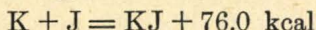
A csapadékeloszlás meghatározása után a csapadékot a csőből kimossuk és Volhard szerint megtitráljuk. A csapadék mennyiségét a láng égésének idejével osztva, megkapjuk az időegység alatt keletkezett kálium-jodidot, melyre az elméleti számításoknál ugyancsak szükségünk van.

A kísérleti eredmények és értelmezésük.

A $K + J_2$ -lángok mechanizmusáról feltehető, hogy hasonlóan csatlakozik a $K + Cl_2$ ill. Br_2 -lángokéhoz, mint ahogy a Na-lángok esetében a három halogén reakciója egységesen viselkedik. Ennek megfelelően itt is biztosra vehető, hogy a reakció két fokozatban megy végbe, melyek közül az első a



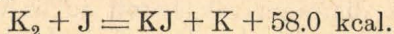
homogén gázreakció. A második fokozat, a J-atomok további reakciója, két úton történik: egyrészt a falon



egyenlet szerint, másrészt a gáztérben, hasonlóan, mint az összes

⁹ Lásd pl. Schay: Hochverdünnte Flammen, Berlin 1930.

többi halogén lángoknál, ahol a J-atomok csak a kálium-gőz molekuláris részével reagálhatnak



A reakció egyenletekhez írt reakcióhő-értékekből látható,¹⁰ hogy az első fokozat itt is, ugyanúgy mint a $K + Cl_2$ és Br_2 -nál, elegendő energiát termel a kálium vörös-dublettjének a gerjesztéséhez (37 kcal). Várható tehát, hogy ez a reakció valóban gerjeszti is ezeket a vonalakat. A másodlagos gázreakció azonban 58 kcal energia-termeléssel semmiesetre sem gerjesztheti az ibolya-dublettet, mert ehhez 70.6 kcal szükséges. Itt tehát lényeges eltérésnek kell mutatkoznia a másik két halogénhez képest, amennyiben a jód-lángok spektrumában nem várható az ibolya-dublett fellépése. Mint azt már említettem is az előzőekben, a tapasztalat megfelel ennek a várakozásnak, amennyiben az általam előállított legerősebb jódlángoknál sem lehetett az ibolya vonalakat észlelni. Még erősebb lángoknál az ibolya vonalpár jelentkezhettek, de akkor ez csak kettős gerjesztésekre vezethető vissza.¹¹ Várható ellenben, hogy a szekundér gázreakció közvetlenül gerjeszti a vörös-dublettet épúgy, mint a másik két halogén esetében. Ezek szerint tehát a vörös-dublettnak hasonlóan kell viselkednie, mint a Cl_2 és Br_2 -lángoknál.

A szekundér falreakcióról előre nem lehet semmit mondani, mert nem lehet tudni, hogy a benne felszabaduló energia elegendő-e arra, hogy a falon adszorbeált kálium-gőzben ionizációt idézzon elő úgy, mint a másik két halogénnél. Ha igen, ennek a lángok nagy vezetőképességében és folytonos fénykisugárzásában kell mutatkoznia. Mindkét jelenség valóban megfigyelhető.

Ezek után lássuk, hogy a jódlángokon végzett megfigyelések hogyan illeszkednek bele az épen elmondott mechanizmusba.

1. A csapadékeloszlás görbéje a reakciózóna mentén keskenyebb, mint a másik két halogén esetében. A nagyhigitású lángok elmélete szerint ez azt jelentené, hogy itt nagyobb a reakció-sebesség. Ez az eredmény annyiban meglepő, mert hiszen a mért csapadék mindkét reakció-fokozattól származik, szélessége tehát az átlagsebességnek felel meg. A Na-lángok analógiájára az egyes fokozatok sebességére az volna várható, hogy az első fokozat nagyjából ugyanolyan sebességű mindhárom halogénre, a szekundér falreakció ellenben a jód esetében lényegesen lassúbb. Az átlagos sebességnek tehát kisebbnek kellene adódnia a jódnál, mint a másik két halogénnél, vagyis épen fordítva, mint a tapasztalat mutatja. Az ellentmondás magyarázata minden valószínűség szerint abban keresendő, hogy a KJ lényegesen illékonyabb, mint a többi alkáli-halogén és ennek megfelelően a csőnek csak azokon a helyein kondenzál, ahol egyszerre sok keletkezik belőle, vagyis a bevezetőcső közvetlen közelében. A „széthúzott“

¹⁰ A gázalakú KJ képződés-hőjét $t = 0^\circ C$ -on 76 kcal-nak vesszük *Beutler és Lévi*, Zs. f. phys. Chem. (B) **24** (1934) 263. nyomán, a K_2 molekulák disszociáció-hőjét pedig 18 kcal-nak *Crane és Cristy* Phys. Rev. **36** (1930) 421 szerint, a régebben használt 14 kcal helyett.

¹¹ Az ibolya-dublettet állítólag megfigyelték *Ljalikov és Terenin*, Zs. f. Phys. **40** (1926) 107, de közelebbi részleteket nem közölnek.

másodlagos falreakció egy helyen csak kevés csapadékot termel, amely úgy látszik legnagyobb részében ott csapódik le, ahol már jó kristályosodási göcöket talál, vagyis a primér reakció zónájában, a bevezető cső közelében. A felfűtési kísérleteknél, ahol a reakció-cső hőmérséklete mintegy 100° -al magasabb, mint ezeknél a méréseknél, meg lehet figyelni, hogy a csapadék-eloszlás egészen más jellegű lesz, amennyiben igen széles és lapos maximummal bíró görbét ad, melynek két szára csaknem függőlegesen esik le: vagy sok csapadékot lehet találni, vagy pedig gyakorlatilag semmit. Ez a megfigyelés erős támasza az előbbi feltevésnek. Ezek alapján tehát arra a következtetésre jutunk, hogy a $K + J_2$ -lángok esetében a csapadék-eloszlás görbéje lényegében a primér reakció eloszlását tükrözi vissza és a szekundér falreakció itt is lényegesen lassúbb lehet ugyanúgy, mint a $Na + J_2$ -lángoknál.

A csapadékeloszlás szélességéből a nagyhigítású lángok elmélete szerint kiszámíthatjuk az első reakció-fokozat sebességét. Legegyszerűbb az eloszlási görbe félérték-szélességével számolni, vagyis azzal a hosszal, amelyen a csapadéksűrűség a felére csökken. Ha ezt az értéket B -vel jelöljük, akkor a k sebességi állandót a

$$k = \frac{(\ln 2)^2}{K \cdot q \cdot p_K \cdot B^2}$$

képlet adja meg, ahol K a reakciócsőnek *Knudsen* szerint kiszámítható áramlási ellenállása a J_2 -molekulákra, q a cső keresztmetszete, p_K a kálium nyomása a reakció-zónában barokban. A formula a reakció-sebességi-állandót mólokban adja meg cm^3 -enként, ha a reagáló anyagok parciális nyomása 1 bar. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat.

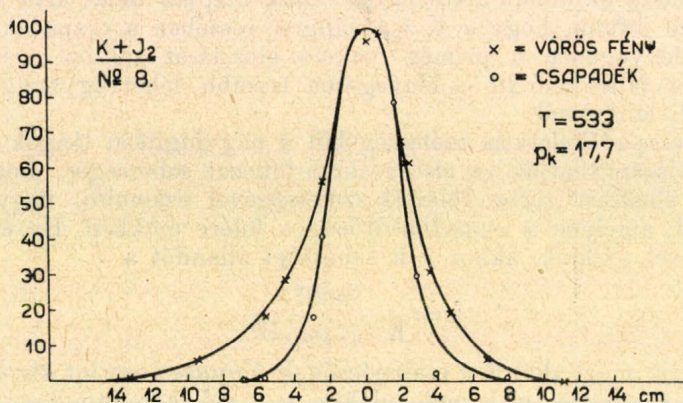
No.	T	p_K	B	k	$B_{\text{fény}}$
17	533 $^{\circ}\text{C}$	7.2 bar	2.2 cm	5.5×10^{-8}	3.6 cm
19	544 "	14.4 "	2.0 "	3.3×10^{-8}	3.8 "
8	533 "	17.7 "	2.1 "	2.5×10^{-8}	3.8 "
18	544 "	26.8 "	2.6 "	1.0×10^{-8}	4.6 "

A sebességi állandóra kapott értékek valóban ugyanakkorák, mint amilyenek a Cl_2 és Br_2 -nál adódtak az első reakció-fokozatra úgy, hogy ez is igazolja azt a feltevést, hogy a csapadék-eloszlás lényegében csak az első reakciófokozatot tükrözi vissza. Mint minden más esetben, itt is, a csapadék szóródása miatt a számított sebességi állandók csak alsó határoknak tekintendők, melyeknél a valódi értékek lényegesen nagyobbak.

2. A vörös fény eloszlásának görbéje szélesebb a csapadék-eloszlás görbéjénél. Ez kitűnik a félérték-szélességekből, melyek az 1. táblázat utolsó oszlopából olvashatók ki. Egy teljes fény- és csapadék-eloszlási görbét pedig a 3. ábra mutat.

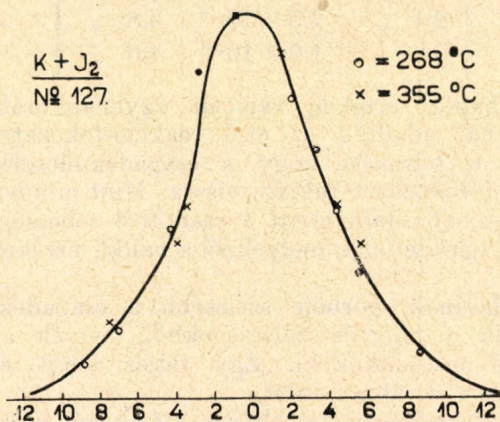
A vörös fénynek ez a viselkedése ismét eltér a másik két halogén esetében tapasztalttól. Ott ugyanis a fényeloszlás jóval keskenyebb,

mint a csapadék. A különbség részben az előbbi pontban elmondottakra vezethető vissza, vagyis arra, hogy a csapadék jóval keskenyebb, mint a Cl_2 és Br_2 esetében, részben avval is függhet össze, hogy a szekundér falreakció itt is lassúbb épűgy, mint a $\text{Na} + \text{J}_2$ esetében. Mindenesetre abból a tényből, hogy a fényeloszlás szélesebb, mint a csapadék, feltétlenül következik, hogy a vörös fény legalább egy részének a szekundér reakciótól kell származnia, összhangban előzetes feltevésünkkel. Közvetett bizonyítékokat erre a továbbiak fognak szolgáltatni.



3. ábra.

A reakció-zóna hőmérsékletének emelésekor a vörös fény eloszlása észrevehetően nem változik, mint azt a 4. ábra mutatja. A jódlángok ebben is különböznek a klór- és bróm-lángoktól, mert ott némi keskenyedés mutatkozott. Ez a körülmény amellet szól, hogy a szekundér falreakció itt csakugyan lassabban megy végbe, mint a másik két halogénnél. A továbbiakban ugyanis látni fogjuk, hogy a szekundér reakció fénytermelési görbéjéből arra kell következtetnünk,



4. ábra.

hogy a reakciócső fala a K-gőzre az alacsonyabb hőmérsékleteken sincs adszorptíve telítve, a magasabb hőmérsékleteken tehát még kevésbé. Minthogy a falreakció egyik részese az adszorbeált K-gőz, következik, hogy a falreakciónak, mely a teljes szekundér reakció kiterjedését megszabja, a magasabb hőmérsékleten lassúbbnak kell lennie. Így a szekundér reakcióból származó fény eloszlási görbéje kiszélesedik. Ez a fényrész azonban

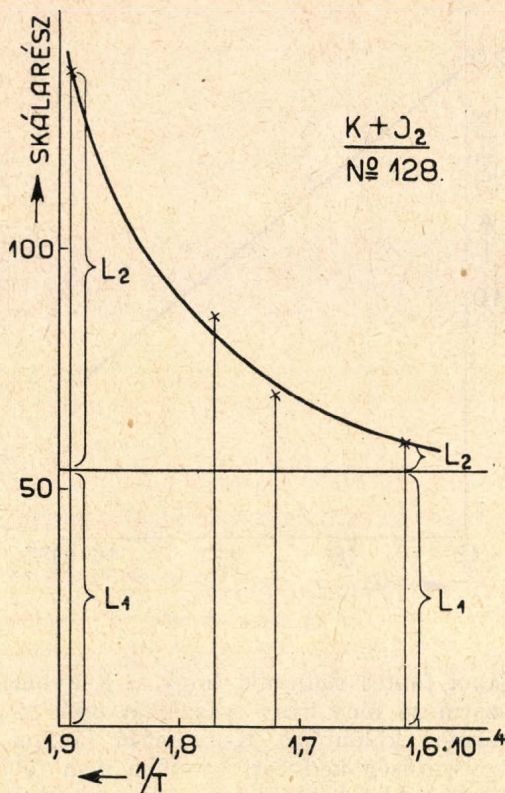
erősségében csökken a felfűtéskor és így ez a körülmény magában az összefény eloszlási görbéjének keskenyedését vonná maga után. A két ellentétes hatás a jó d esetében úgy látszik épen kiegyenlíti egymást úgy, hogy a fényeloszlás épen nem változik. A másik két halogénnél, ahol a szekundér falreakció gyorsabb, a felfűtés okozta kiszélesedés kisebb, a fénycsökkenés kb. ugyanakkora, végeredményben ezért a teljes fényeloszlás valamivel keskenyedek.

3. A reakció-zóna hőmérsékletének fokozatos emelésekor a fényerősség folytonosan csökken, amint az az 5. ábrán látható. Ezen az ábrán az ordináták a fotoáram okozta elektrométer-kitérések, melyek a láng fényerősségével arányosak, abszcisszául pedig az abszolút hőmérséklet reciprokja van felvive. Az ábrán

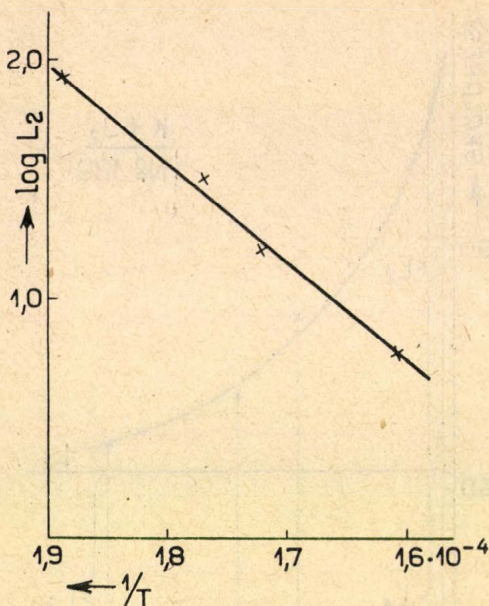
54 elektrométer-kitérésnél húzott vízszintes egyenessel a kitérések és ezzel a különböző hőfokokhoz tartozó fényerősségek felbonthatók két részre, egy olyanra, mely a hőmérséklettől független és egy másikra, mely az abszolút hőmérséklet reciprokjával exponenciálisan nő. Ez a felbontás megfelel annak, hogy a vörös fény egy része az első reakciófokozattól származik és így a hőmérséklettől független, míg a másik része a szekundér reakciótól ered ($K_2 + J$) és így a halogén lángokra általában jellemző fénycsökkenést mutatja, mely az alkáli-fém molekuláknak a hőmérséklettel exponenciálisan változó koncentrációjával függ össze. A szekundér fényrésznek a hőmérséklettől való függését tehát egyszerű van't Hoff-féle formula adja meg:

$$\frac{\partial \ln L_2}{\partial T} = - \frac{Q}{RT^2}$$

ahol L_2 jelenti a fényerősséget (ill. az ezzel arányos elektrométer kitérést), Q pedig a K_2 -molekulák disszociáció-hőjét. Ez utóbbi a kísérleteknél szóba jövő kis hőmérséklet-közben állandónak vehető és így egyenletünk lineáris összefüggést ad a fényerősség logaritmusai és az abszolút hőmérséklet reciprokja között. Az ennek megfelelő egyenest mutatja a 6. ábra, amelyen az ordináták logaritmusai az



5. ábra



6. ábra.

5. ábrán látható kitérések azon részei, melyek az elválasztó egyenes fölé esnek. A 6. ábrán kihúzott egyenes hajlásszögének tangense nem egyéb, mint $\frac{Q}{R}$ és így belőle Q , a K_2 -molekulák disszociáció-hője kiszámítható. Az így nyert Q -érték 18.7 kcal igen jól egyezik a legújabb spektroszkópiai értékkel, mely 18.6 kcal.¹² A meg egyezésnek ilyen foka természetesen inkább véletlennek tekintendő, mert hiszen a fényintenzitások mérése sokkal pontatlanabb. Annyit azonban bizonyítottnak lehet venni, hogy a fénynek itt adott felbontása a két reakciófokozatnak megfelelő részre, fedi a valóságot.

A továbbiak szempontjából fontos tudnunk, hogy a K -nyomásokon a szekundér reakciótól származó fény hány százalékát teszi az egész vörös fénynek. Evégből számos különböző K -nyomású lángon végeztem felfűtési kísérletet, egyszerűség kedvéért azonban nem több fokozatban, hanem csak két hőmérséklet beállításával. A van't Hoff-formula segítségével, ha Q -t ismertnek vesszük fel, az így mérhető két fényerősségből ki lehet számítani, hogy a szekundér fény hány százalékát teszi ki az összes fénynek.¹³ Az így nyert adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat.

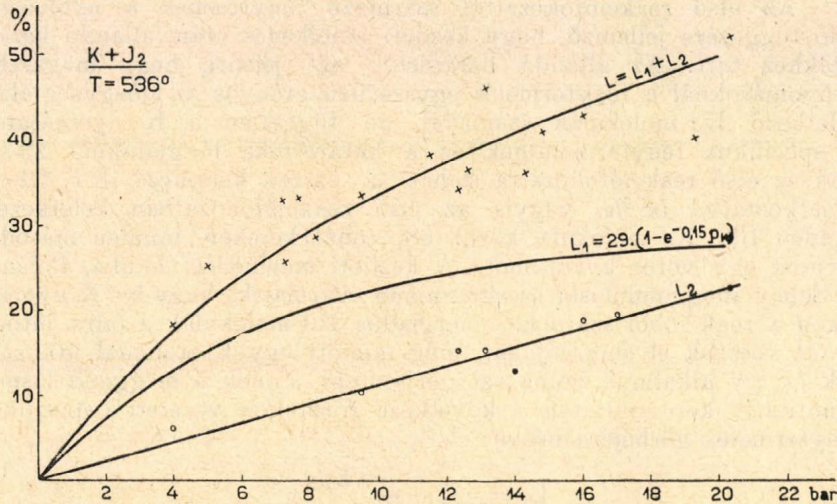
No.	p_K	T_1	T_2	L	$L_2^0/\%$
23	4.0	524	582	15.0	33.8
25	9.5	527	575	33.4	31.0
18	12.3	528	586	34.0	44.5
11	13.1	528	582	46.1	40.1
19	14.0	528	582	55.6	36.0
24	16.0	532	582	42.6	43.4
21	17.0	533	576	56.2	43.0
10	20.3	528	582	51.6	44.4

Mint látható, a szekundér fény százaléka meglehetősen független a K -nyomástól, legfeljebb némi emelkedés tapasztalható.

¹² Crane és Cristy, Phys. Rev. 36 (1930) 421.

¹³ Krocsák és Schay, loc. cit.

4. A specifikus fényttermelésnek a kálium nyomásától való függése hasonló alakú görbét ad, mint a másik két halogén esetében. Ez a görbe a 7. ábrán látható, a mérési adatokat a 3. táblázat tartalmazza. A fényttermelés értékei százalékban vannak megadva, tehát azt jelentik, hogy 100 keletkezett KJ-molekulára hány kvantum vörös fényt termelődik. Ezeknek a százalék-számoknak a megadásához természetesen szükségünk van a lángok által emittált fényt abszolút intenzitására.



7. ábra.

3. táblázat.

No.	p_K	L
7	4.0	18.1
2	5.0	25.3
5	7.2	32.8
20	7.3	25.7
8	7.7	33.2
15	8.2	28.5
25	9.5	33.4
6	11.5	38.2
18	12.3	34.0
3	12.6	36.3
11	13.1	46.1
17	14.3	36.0
16	14.8	40.6
24	16.0	42.6
13	19.3	39.7
10	20.3	51.6

nak az ismeretére. Ezt az adatot úgy kaptam, hogy kiindulva abból, hogy a fényttermelési görbe alakja ugyanolyan, mint a bróm-lángoknál, néhány bróm-láng fényttermelését is meghatároztam a fotometráló berendezésnek ugyanolyan érzékenysége mellett, mint amilyent egyébként is használtam. A bróm-lángok abszolút fényerejét, mint a nyomás függvényét, régebben meghatározta *Krocsák M.* és így az ő adatainak felhasználásával tehát saját méréseimről is meg lehetett állapítani, hogy milyen elektrométer-kitérés mekkora fényerősségnek felel meg. Az összehasonlítás eredménye az, hogy ugyanolyan K-nyomásnál égetett jód- és bróm-lángnak a mérési hibák határán belül ugyanakkora a fényerőssége.

A görbe menetére jellemző, hogy meredekebben indul, azután mindjobban ellaposodik, egyenesbe megy át, amely azonban nem párhuzamos az abszcissza-tengellyel, hanem állandóan emelkedik. Ha a második táblázat adatai szerint a mérési pontokon

átfektetett kiegyenlített görbét két részre bontjuk, vagyis felvisszük a megfelelő K-nyomásokon a teljes fénytermelésnek azokat a törtrészeit, melyeket a második táblázat megad és az így nyert pontokon keresztül görbét fektetünk, azután az eredeti és az új görbének differenciagörbéjét is felrajzoljuk, akkor megkapjuk külön-külön az első és a második reakciófokozat fénytermelési görbéjét. Ez a két görbe a 7. ábrán L_1 és L_2 -vel jelölve látható.

Az első reakciófokozattól származó fényrésznek a nyomástól való függésére jellemző, hogy kezdeti emelkedés után állandó határértékhez tart. Az állandó határérték azt jelenti, hogy magasabb K-nyomásoknál a fénytermelés egyszerűen arányos az időegység alatt keletkező KJ-molekulák számával, de független a K nyomásától. A specifikus fénytermelésnek ez a határértéke lángjainknál 29 %, csak az első reakciófokozatra (tehát az összes keletkező KJ felére) vonatkoztatva 58 %, vagyis az első reakciófokozatban keletkezett minden 100 KJ-molekula közül 58, tehát kereken minden második gerjeszt egy vörös kvantumot. A kezdeti emelkedés Ootuka, Polányi és Schay meg gondolásai szerint onnan származik, hogy kis K-nyomásokon a reakcióból származó energiadús KJ-molekulák a falra jutnak és ott veszítik el energiájukat, még mielőtt egy K-atommal ütköznek és így alkalmuk volna azt gerjeszteni. Ennek a meg gondolásnak kvantitatív keresztülvitele a következő formulára vezetett a specifikus fénytermelés görbéjére nézve:

$$L_1 = c(1 - e^{-k p_K}),$$

ahol c a specifikus fénytermelés határértéke nagy K-nyomásokra, k pedig a reakciócső sugarának viszonya az energiadús KJ-molekulák és a K-atomok közötti ütközésekre mérhető szabad úthosszhoz. A k értéke jelen esetben 0.15-nek adódik, ami megfelel 10 cm szabad úthossznak. Ez az érték kb. megfelel a lángok nyomásánál a normális gázkinetikus szabad úthossznak, vagyis a KJ-molekulák és K-atomok energia-átadására mérhető ütközési keresztmetszet kb. egyenlő a normális gázkinetikus keresztmetszettel.

A második reakciófokozattól származó specifikus fénytermelési görbe, mint az az ábrából, látható, gyakorlatilag egyenes. Itt ismét eltérés mutatkozik tehát az egyéb halogén lángoktól, amennyiben azoknál a szekundér reakció specifikus fénytermelése a kálium gőz-nyomásával a lineárisnál erősebben emelkedik. Ezt a körülményt valószínűleg szintén a szekundér falreakció eltérő magatartásával kell magyaráznunk. A szekundér fénytermelésre u. i. Polányi és Schay a következő egyenletet vezették le:

$$\log \frac{L_2}{c - L_2} = \text{konst.} + (2 - \omega) \cdot \log p_K,$$

ahol c a szekundér fénytermelés maximális értéke igen nagy K-nyomásokra, ω pedig megadja, hogy a szekundér falreakció a kálium-nyomásnak hányadik hatványával arányos. A c itt is, mint általában, jóval nagyobbak vehető, mint a kísérletekben mért L_2 specifikus fénytermelések, az egyenlet baloldalán a nevező tehát elég jó

közelítéssel konstansnak tekinthető. Az előbbi egyenlet tehát közelítően a következő alakba írható:

$$L_2 = \text{konst.} \times p_K^{(2-\omega)}$$

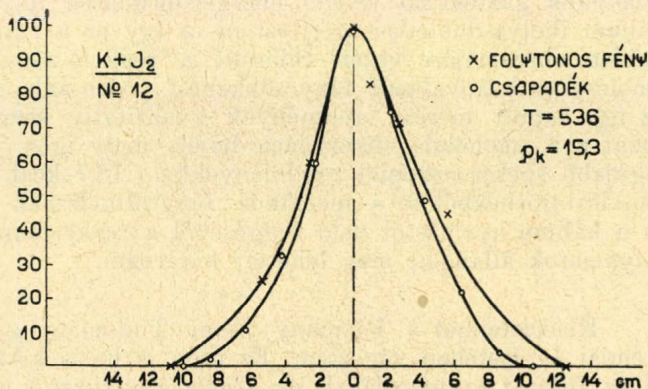
Az egyenletnek ebből az alakjából kitűnik, hogy a lángjainknál tapasztalt gyakorlatilag lineáris összefüggés a specifikus fénytermelés és p_K között egyértelmű $\omega = 1$ egyenlőséggel. Ezek szerint a szekundér falreakció sebessége arányos a K-nyomással. Minthogy ez a reakció a falon adszorbeált K-gőzzel megy végbe, ez az eredmény azt jelenti, hogy azoknál a nyomásoknál, melyeken ezeket a lángokat mértem, mindvégig a K-gőz adszorpciós izotermájának első, lineárisnak vehető részén vagyunk. Mint már említettem, ez a körülmény fontos útmutatással szolgál a vörös fény eloszlási görbéjének magyarázatánál (l. 10. old.).

5. Hasonlóan a káliumnak a másik két halogénnal végbemenő reakciójához, a $K + J_2$ -lángok is feltűnően nagy elektromos vezetőképeességet mutatnak. A vezetőképesség részletesebb vizsgálata megerősíti a teljes analógiát. Nevezetesen az elektródoknak csak igen kis mértékben is asszimetriás elhelyezése esetén már feszültség ráadása nélkül is a láng gyújtása áramot eredményez; feszültség ráadására telítési áramot nem lehet elérni, mert már előbb ütközési ionizáció következik be; az elektródokra adott 10 volt feszültségnél az áramerősség 10^{-6} mol/sec erősségű lángnál 1.10^{-6} amp. Ez a vezetőképesség ugyanakkora, mint a megfelelő klór- és bróm-lángoké. Ugyanolyan erősségű $Na + J_2$ -láng vezetőképessége azonos körülmények között csak $3 \cdot 10^{-8}$ amp. Minthogy az analógia a többi halogénlángokhoz teljes, a vezetőképességet itt is ugyanúgy kell magyaráznunk, hogy a szekundér falreakcióban felszabaduló energia a falon adszorbeált káliumot ionizálja és a falról elektronok és káliumionok jutnak a gáztérbe.

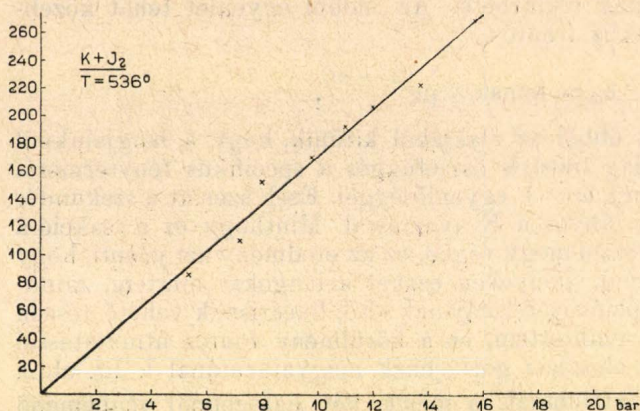
6. Mint már az előzőekben említettük, a $K + J_2$ lángok is emittálják ugyanazt a kontinuumot, mint a többi kálium-láng. Ez a kontinuum a látható spektrum legnagyobb részére kiterjed, erőssége legnagyobb a kékes-zöldben. Ennek a fénynek is épúgy, mint a vörösnek, kimértem az eloszlását a reakciózóna mentén, továbbá a hőmérséklettől és a kálium nyomásától való függését.

A fényeloszlás görbéje valamivel szélesebb, mint a csapadékeloszlásé ugyanúgy, mint a $K + Cl_2$ -, illetve Br_2 -lángoknál (8. ábra).

A reakciózóna hőmérsékletének emelése-



8. ábra.



9. ábra.

tározni. Szemmel való becslésre a specifikus fénytermelések néhány % nagyságrendűek lehetnek. A fénytermelési görbe egy, a 0-pontból kiinduló egyenes ugyanúgy, mint a Cl_2 -, ill. Br_2 -lángoknál. Méréseim ezt a lineáris összefüggést a specifikus fénytermelés és a K-gőz nyomása között élesebben mutatják, mint a régebbi mérések.

Mint hogy a fentiek szerint a kontinuum minden tekintetben ugyanúgy viselkedik, mint a másik két halogén esetében, keletkezésének magyarázatára is ugyanazzal a feltevessel élhetünk, hogy t. i. a szekundér falreakció következtében az előző pont szerint keletkező K-ionok a gáztérben elektronokkal rekombinálnak és ha a rekombinációs energia elvesztése előtt egy K-atommal találkoznak, akkor ezzel kölcsönhatásba lépve fölös energiájukat kontinuuusan kisugározhatják.

Összefoglalás.

A $\text{K} + \text{J}_2$ -lángok lényegében ugyanúgy viselkednek, mint a $\text{K} + \text{Cl}_2$ ill. Br_2 -lángok. Fontosabb eltérés abban mutatkozik, hogy a szekundér gázreakció kisebb energia-termelése folytán nem képes a kálium ibolya-dublettjét gerjeszteni és így ez a reakció csak a vörös-dublett emissziójára vezet. Sikertült a reakció-zóna hőmérsékletének emelésekor bekövetkező fénycsökkenést pontosabban megvizsgálni és az így kapott mérési eredmények kvantitatív elemzésével meghatározni a K_2 -molekula disszociáció-hőjét, mely igen jó összhangban a legújabb spektroszkópiai eredményekkel, 18.7 kcal.-nak adódott. Az eloszlási-görbékből és a specifikus fénytermelésnek a hőmérséklettől és a kálium-nyomástól való függéséből a reakcióban előforduló elemi folyamatok állandóit meg lehetett határozni.

Kísérleteimet a Pázmány Péter Tudományegyetem III. számú Kémiai Intézetében végeztem. Ez úton is hálás köszönetemet fejezem ki az Intézet igazgatójának, *dr. Buchböck Gusztáv* egy. nyilv. r. tanár úrnak, hogy kísérleteimet a vezetése alatt álló intézetben elvégez-

hettem és hogy munkámat állandó szives érdeklődésével kísérte. Hálás köszönetemet fejezem ki továbbá *dr. Schay Géza* egy. m. tanár úrnak, aki értékes tanácsaival és jóakarató segítségével fáradhatatlanul támogatta munkámat és annak elvégzését lehetővé tette. Kedves kötelességem köszönetet mondani még *dr. Krocsák Magdának*, aki értékes tanácsaival mindenkor segítségemre volt. Hálásan köszönöm a *Vatea Rt.* igazgatójának, *dr. Patai Imrének* és az *Egyesült Izzó Rt.-nak*, különösen *dr. Selényi Pál* úrnak, hogy értékes műszerek rendelkezésemre bocsátásával kísérleteim elvégzését elősegítették.

Hochverdünnte Flammen von K—J.

Die K—J₂ Flammen verhalten sich im wesentlichen ähnlich den K—Cl₂ bzw. Br₂ Flammen. Eine der wichtigsten Abweichungen besteht darin, dass hier secundäre Gasreaktion infolge zu kleiner Wärmetönung zur Anregung des violetten K-Dubletts nicht genügend Energie liefert, so dass diese Reaktion nur das rote Dublett anregt. Durch die genauere Analyse der Abnahme der Lichtstärke bei Überhitzung der Reaktionszone ist es gelungen die Dissociationswärme der K₂-Moleküle zu berechnen: in sehr guter Übereinstimmung mit neuesten spektroskopischen Daten ergibt sich 187-kcal. Aus den Verteilungskurven und der Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Temperatur und dem K-Druck konnten die Konstanten der zur Reaktion beitragenden Elementarprozesse bestimmt werden.

E. Roth.

Adatok a Clyden-effektushoz.

Dr. Koczkás Gyulától.

Érk. 1934. II. 5.

Az *Ardenne*-féle katód-oszcillográffal való kísérletezés közben, midőn az 50 periódusú városi váltóáramot mozgófilmet fotografáltam, észrevettem, hogy — ha a fotografálást abba hagytam s ekkor a film diffúz fényt kapott — s azután ismét fotografáltam, akkor előhívás után ott, ahol először érte a filmet a váltóáram által kitérített katódsugárnyaláb fluoreszkáló képe s csak azután következett be a diffúz megvilágítás, a kép megfordult s a váltó-áram képe sötét alapon fehéren rajzolódott ki, míg azon a helyen, ahol a diffúz megvilágítás érte előbb a filmet s csak azután a váltóáram képe, ott ez a megfordulási jelenség nem lépett fel. (Lásd az 1. ábrát.)*

Ezt az érdekes megfordulási jelenséget *Clyden*¹ fedezte fel 1899-ben, aki villámok fotografálásánál észrevette, hogy a villám egyes oldalágai a fényképező lemezen fekete helyett fehéren rajzolódtak ki. *R. W. Wood*² akkor is észlelte ezt a *Clyden*-féle effektust, ha elektromos kisüléseket igen rövid ideig (1/50000 másodperc) exponált s az ilyen rövid ideig megvilágított lemezt pár pillanatra diffúz fénynek tette ki. Ekkor az elektromos szikra képe is a lemezen fekete alapon fehéren rajzolódott ki.



1. ábra.

* Az ábrák a felvételtől készült másolat (pozitív) képét tüntetik fel.

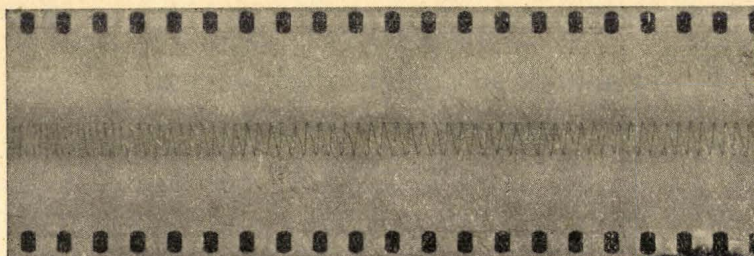
¹ Eders Jahrb. 1900. 532. l.

² Eders Jahrb. 1901. 610. l.

Altalánosságban a *Clyden* effektus fellépésére vonatkozólag döntő tényezők:³ 1. hogy intenzív fényforrásunk legyen; 2. hogy a megvilágítás rendkívül rövid legyen és 3. hogy a lemezek egy diffuz utánvilágítása következék be.

Tapasztalatom szerint, ha a diffuz utánvilágítás igen rövid ideig tart, úgy, hogy csak igen kis fény mennyiség esik a lemezre, akkor a kép megfordulása nem következik be. Viszont, ha a diffuz megvilágítás igen nagy, akkor — mint azt először *Walter*⁴ tapasztalta — ez a diffuz utánvilágítás teljesen eltörli a képet.

Hogy szükséges feltétel-e a *Clyden* effektusnál az igen rövid expozíciós idő, arra vonatkozólag csak annyit jegyezek meg, hogy *Wood*⁵ azt a legkisebb expozíciós időt, melynél még fellép a megfordulási jelenség 1/10000 másodpercben jelöli meg, viszont a katódoszcillográffal való felvételeimnél, mint az a 2. ábrából is látható, hosszabb expozícióval is megkaphatjuk az effektust. (Az expozíciós időt megkaphatjuk, ha ismerjük a fluoreszkáló folt nagyságát és a fotografált görbe hosszúságát és azt az időt, amely alatt a fotografált görbe leíródott. Kísérleteimben az expozíciós idő 1/2000 másodperc körül volt.)



2. ábra.

A katódoszcillográffal, a *Clyden* effektus előállításálya folytán, közvetlenül pozitív képeket is nyerhetünk (2. ábra).

A kísérleteket folytatjuk.

Egyszerű módszer a fényabszorpció mérésére.

Dr. Koczkás Gyulá-tól.

A pécsi m. kir. Erzsébet Tudományegyetem Fizikai Intézetében készült dolgozat.
Igazgató: *Dr. Rhorer László* egyetemi nyilv. r. tanár.

Érk. 1934. IV. 20.

Az ultraibolya sugarak abszorpciójának kvantitatív mérése főként fotometrállással történik. Az alábbiakban leírandó módszer is ezen az elven alapszik.

³ Lüppo-Cramer: Die grundlagen der photographischen Negativverfahren. 3. Aufl. 1927. 609. l.

⁴ Ann. d. Physik, Vierte Folge, Bd. XXII. 1908. 93. l.

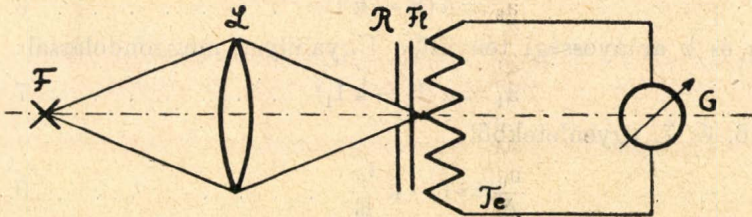
⁵ The Astrophysical Journal Bd. XVII. 1903. 361. l.

Egy lemezre azonos expozíciós idővel lefényképezzük egyrészt a teljes (vonalas, pl. Hígany) szinképet, másrészt az abszorpciós szinképet. Mivel az abszorpció-koefficiens meghatározása a

$$K = \frac{1}{c \cdot x} \ln \frac{I_0}{I_1} \dots \dots \dots 1.$$

egyenlet alapján történik, hol K az abszorpció-koefficiens, c az abszorbeáló oldat koncentrációja, x az abszorbeáló réteg vastagsága, I_0 a beeső, I_1 az áteső fény intenzitása, tehát k meghatározásához a koncentráció és rétegvastagság ismeretén kívül szükségünk van az I_0/I_1 hányados ismeretére.

Hogy az I_0/I_1 hányados értékét meghatározhassuk, állítsuk össze az 1. ábrán vázolt berendezést, hol F fényforrást (Nernst-égő, elektromos izzólámpa), L gyújtólencsét jelent. Az L lencse az F fényforrás fényét az R résre koncentrálja. Közvetlenül a rés mögé helyezzük el az Fl fényképező-lemezt, melyre a két (teljes és abszorpciós) spektrum van lefotografálva. A fényképező-lemez mögött nyer elhelyezést a Te termoelem, mely egy G galvanométerrel van összekötve. (A termoelem helyébe fotoelektromos cellát is tehetünk.)



1. ábra.

A mérés menete már most a következő. Meg kell határozni a teljes és az abszorpciós szinkép különböző hullámhosszú vonalainak feketedését.

Ezt úgy vesszük végbe, hogy a fényképező-lemezt a rés és a termoelem közé tesszük, úgyhogy a termoelem elé előbb a teljes s utána az abszorpciós szinkép különböző hullámhosszú vonalai jussanak egymás után. Az R rés szélességét az egyes vonalak szélességének megfelelően természetesen újból és újból be kell állítani minden egyes szinképvonalnál. A teljes szinkép egyes vonalainak megfelelően a galvanométerkitérések: $a_0, a_0', a_0'', a_0''', \dots$; az abszorpciós szinkép megfelelő vonalainál a galvanométerkitérések: $a_1, a_1', a_1'', a_1''', \dots$

Minden egyes résszélesség mellett leolvassuk még a galvanométer kitérését akkor is, ha a rés és a termoelem között a lemeznek sugaraktól nem ért része van. Az így kapott galvanométerkitérések: A, A', A'', A''', \dots

Ha már most az F fényforrás intenzitását E-vel jelöljük, akkor írhatjuk, hogy:

$$A = a \cdot E \dots \dots \dots 2.$$

ahol a a lemez és a fényforrás minőségétől függő anyagi állandó.

A 2. egyenlet alapján a teljes színekép vonalai okozta galvanométerkitérés kifejezhető a következőképen:

$$a_0 = \alpha (E - \Delta E) \dots \dots \dots 3.$$

ahol ΔE az I_0 intenzitású színeképvonalnak a lemezen előidézett feketedésétől függ, tehát:

$$\Delta E = \beta \cdot S_0 \dots \dots \dots 4.$$

ahol S_0 a feketedés mértékét jelenti.

A feketedés mértéke a *Schwarzschild*-féle formula¹ alapján kifejezhető a következő egyenlettel:

$$S = \log k \cdot I \cdot t^n \dots \dots \dots 5.$$

ahol S a feketedés mértékét jelenti, I a lemez feketedését előidéző sugár intenzitása, t az expozíciós idő, k és n a lemez anyagi minőségétől függő állandók.

Az ezen összefüggést ábrázoló logaritmus görbe elég hosszú darabon egyenesnek tekinthető, azaz az ennek megfelelő expozíciós időkre vonatkozólag a feketedés egyenesen arányos az intenzitással. Ekkor tehát a 3. egyenlet így is írható:

$$a_0 = \alpha (E - k I_0) \dots \dots \dots 6.$$

ahol α és k arányossági tényezők. Ugyanilyen megfontolással:

$$a_1 = \alpha (E - k I_1) \dots \dots \dots 7.$$

A 2., 6. és 7. egyenletekből:

$$\frac{a_0}{A} = 1 - k \frac{I_0}{E} \dots \dots \dots 8.$$

és

$$\frac{a_1}{A} = 1 - k \frac{I_1}{E} \dots \dots \dots 9.$$

A két utolsó egyenletből egyszerű számítással adódik, hogy

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{A - a_0}{A - a_1} \dots \dots \dots 10.$$

Tehát az I_0/I_1 hányados értékét minden egyes hullámhosszúságra három galvanométer kitérés leolvasásából a 10. egyenlet alapján ki tudjuk számítani.

A módszer pontosságát úgy ellenőriztem, hogy *Halban* és *Siedentopf*,² *Rössler*,³ valamint a szerző⁴ által többféle módszerrel meghatározott 0,0001 mólus K_2CrO_4 -nek, 0,5 normál KOH-hoz, mint oldószerhez viszonyított abszorpcióját a fent leírt módszerrel is meghatároztam.⁵

¹ Jahr. f. Photogr. 14. 161. 1900 és Stark: Ann. d. Phys. 35. 461. 1911.

² Zs. f. phys. Chem. 100. 208. 1922.

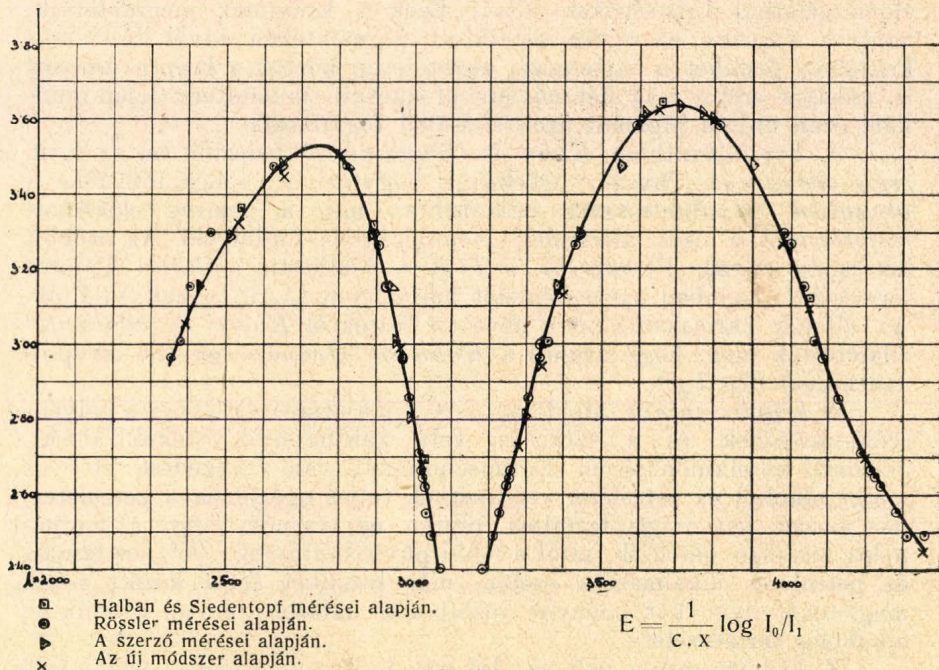
³ Ber. d. dtsh. chem. Ges. 59. 2608. 1926.

⁴ Zs. f. Physik 50. 274. 1930.

⁵ Fényforrásul Heraeus-féle kvarc-amalgám lámpát használtam; spektográfom Carl Zeiss B**-típusú kvarc-spektográf, melynek résszélessége 0,02 mm volt. A spektrumfelvételeket Agfa-extrarapid lemezre készítettem.

A 2. ábrán az egyes szerzők által nyert extinkció-koefficiens-értékek vannak feltüntetve.

A módszer használhatóságára természetesen csak azon intézeteknél számíthat, ahol az abszorpciós-koefficiens meghatározására megfelelőbb eszközök nem állnak rendelkezésre.



2. ábra.

Kryptoxanthin előállítása paprikából.

vitéz Cholnoky László-tól.

A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat.

Érk. 1934 IV. 6.

Elméleti rész.

A paprikából (*Capsicum annum* L.) előállított nyers capsanthin adszorpciós feldolgozásánál kitűnt, hogy chromatogramja egész sereg ismeretlen festéket is jelez.¹ Mivel a nyers capsanthin előállításáig végzett műveletek közben, esetleg egyes festékek elveszhetnek, a dróg kivonatának elszappanosítása után, kristályosítással nem különítettem el egy festéket sem, hanem magát ezt az elszappanosított kivonatot dolgoztam fel adszorpciós-analízis útján. Így a kristályosítás közben nem veszhetett el mellékfesték.

¹ Cholnoky: A capsicum annum festékeinek vizsgálata adszorptiós módszerekkel. Magy. Gyógysz. Tud. Ért. 9, 400, (1933).

A mellékfestékek utáni kutatást úgy végeztem, hogy minden jelentékenyebb színes réteg festékeinek kioldása után, megmértem a spektrumát és azután megvizsgáltam, hogy kristályos anyag marad-e vissza az oldószer lepárlásakor. A továbbiakban csak azokat a festék-rétegeket vettem munkába, amelyeknek éles spektrumuk van és az elővizsgálatnál kristályokat adtak. Ezek a kísérletek megmutatták, hogy a paprika az eddig előállított pigmenteken kívül, több más kristályos festéket is tartalmaz; nevezetesen köztük a *kryptoxanthin* is, amelyet eddig csak két növényből sikerült elkülöníteni. Jelen munkám ezen utóbbi pigment azonosításával foglalkozik.

A *kryptoxanthin* *Kuhn* és *Grundmann*² fedezték fel az ú. n. *zsidó-cseresznye* (*Physalis Alkekengi*) bogójában; ennek főfestéke a *physalien* (dipalmitinsavas zeaxanthin), míg a nemrég előállított *kryptoxanthin* csak alárendelt mennyiségben fordul elő. Az utóbbit két japán szerző, *Yamamoto* és *Tin*³ is előállította a *Carica Papaya* terméséből, azonban összegképletét helytelenül $C_{40}H_{56}O_2$ -nak találták. Az általuk caricaxanthinnak nevezett festékről *Karrer* és *Schlienz*⁴ állapították meg, hogy azonos a *Kuhn* és *Grundmann*-féle *kryptoxanthin*nal ($C_{40}H_{56}O$).

A *kryptoxanthin* tulajdonságai alapján átmenetet képez a polyen-szénhidrogének és a szorosan vett xanthophyll-festékek között. Jellemző az elkülönülésnél (Entmischungnál) való viselkedése: 90%-os metylalkohol és petroléter rendszernél teljes egészében a petroléterben marad, bár oxigén-tartalma folytán azt várnók, hogy a metanolos fázisban oldódjék, mint a többi phytoxanthinok; 95%-os faszesz és petroléter alkalmazása esetén, már mindkét fázis között oszlik meg, tehát ilyen körülmények között már határozottabban kitűnik az alkoholos természeté.

A *kryptoxanthin* volt az első egy hydroxyl-csoportot tartalmazó polyen; szerkezetileg a β -carotin monohydroxidja. Ma már ismeretes a vele izomer *rubixanthin*⁵ is, amely a γ -carotinból származtatható le. A két izomer megkülönböztetése spektrumaik, olvadáspontjuk és kristály-formáik alapján nem ütközik nehézségbe.

A paprikából előállított $C_{41}H_{56}O$ összetételű vegyület, minden kétséget kizáróan, azonos a *kryptoxanthin*nal.

Ezzel az érett paprikában előforduló A-vitamin-hatású vegyületek száma háromra emelkedett: β -carotin,⁶ némi α -carotin⁷ és *kryptoxanthin*. *Kuhn* vizsgálatai szerint ugyanis a *kryptoxanthin*nak A-vitamin-hatása van és pedig patkányonként napi 20 γ adagolása mellett. A vitaminhatást a *Kuhn* által felállított szerkezeti képlete is megmagyarázza.⁸

Feltűnő, hogy a paprika a β -polyen-szerkezetű vegyületeket tartalmazza nagyobb mennyiségben. Ide tartoznak a β -carotin, zeaxan-

² *Kuhn* és *Grundmann*: Ber. d. d. chem. Ges. 66, 1746, (1933).

³ *Yamamoto* és *Tin*: Bull. Inst. phys. chem. res. 12, 5, (1933).

⁴ *Karrer* és *Schlienz*: Helv. chim. Acta 17, 55, (1934).

⁵ *Kuhn* és *Grundmann*: Ber. d. d. chem. Ges. 67, 339, (1934).

⁶ *Zechmeister* és *Cholnoky*: Magy. Chem. Folyóirat 32, 97, (1926).

⁷ *Karrer* és *Schlienz*: Helv. chim. Acta 17, 7, (1934).

⁸ Lásd a 2. jegyzetet.

thin és kryptoxanthin, míg az α -typusú vegyületek csak alárendelt mennyiségben fordulnak elő benne: α -carotint csak nyomokban tartalmaz, luteint pedig csak egyes paprika-fajtákban találunk.

Kísérletek.

Előállítás: 200 g magházmentes pericarpiumot 40 C⁰-on megszáritottam, majd lisztfinomságra megőröltem és petroléterrel (Fp. 50—60 C⁰) perkolálással kioldottam. Az oldószer elpárologtatása után, a maradékot éterben oldottam és 30⁰/o-os methylalkoholos-kálival, egy éjjelen át nitrogén-atmoszférában, szobahőmérsékleten elszappanosítottam. A lúg kimosása és az éteres oldat vízmentes nátriumsulfát felett való megszáritása után, az oldószert lepároltam és a nagyrészt kristályokból álló maradékot 1000 cm³ szénkénegben oldottam. Most következett a szénkéneges oldat adszorpciója kalciumkarbonat keveréken (Calcium carbonic. puriss. Merck és levissimum aránya 10:1) 10 részletben, 55 × 160 mm méretű oszlopokon.

Chromatogramm:

a	5	mm	barna
b	20	"	vörösbarna
c	0·2	"	sárga
d	5	"	sötétibolya
e	5	"	kanárisárga
f	20	"	ibolya
g	1	"	sárga
h	1	"	barna
i	1	"	sárga
j	1	"	barnászörös
k	3	"	sárga
l	5	"	narancssárga
m	0·2	"	ibolya
	20	"	festékmentes réteg
n	10	"	narancssárga.

A festékek egy része ilyen körülmények között, nem adszorbeálódik, hanem az oszlopon átszalad: ez a rész carotinok keverékének bizonyult.

Az azonos rétegeket összegyűjtöttem mind a tíz kísérletből (a g-k rétegeket együtt), festéktartalmukat alkohollal kioldottam, átvittem éterbe és az oldószer lepárlása után megismételtem mind egyik festék adszorpcióját szénkénegből. Ezen második adszorpciónál a festék-rétegek szélei nem dolgoztattak fel. A most következő kristályosításoknál csak d, f, l és n-rétegből sikerült kristályokat elkülöníteni. A g-k rétegek valamelyike szintén kristályosodik, mert az oldószer elpárologtatásakor a maradék egy része kristályos szerkezetű.

Az *a,b,c-réteg* festékeinek nincs határozott spektruma.

A *d-réteg* festéke szénkénegből vagy benzinből lapokban kristályosodik (a capsanthin ilyenkor tús szerkezetet mutat). Capsanthinnal együtt adszorbeáltatva, attól éles rétegben különválik, tehát capsan-

thin nem lehet, bár az összes tulajdonságai ezen festékekhez nagymértékben hasonlítanak. „Entmischungnál“ az alkoholos fázisban oldódik. Optikai súlypontjai:

szénkénegben	I 541	II 503	III 469	$\mu\mu$
benzolban	I 521	II 487	III 456	$\mu\mu$
benzinben	I 508	II 474	III 444	$\mu\mu$
alkoholban	a spektrum nem mérhető (elmosódott).			

Pyridines oldatban acetylkloriddal eszterifikálható; a képződött eszter spektruma azonos a szabad alkoholéval.

Az *e-réteg* festékét nem sikerült kristályosítanom. Szénkénegben feltűnően éles spektrumot ad (I 508 II 477 $\mu\mu$). Éteres oldatban tömény sósavval kék, majd rózsaszínű lesz, pár perc múlva a szín eltűnik.

f-réteg: capsanthin. Termelés 150 mg. Op. 175 C° (korr.). Spektrum szénkénegben: I 544 II 504 $\mu\mu$.

A *g-k-réteg* kristályos festékét nem sikerült elkülönítenem.

l-réteg: zeaxanthin. Termelés 18 mg. Op. 206 C° (korr.). Spektrum szénkénegben: I 517·5 II 483.

n-réteg. A *kryptoxanthin elkülönítése és azonosítása*. A festék benzintől kalciumkarbonáton való adszorpciónál egyetlen narancssárga réteget adott. A kioldás methylalkohol-tartalmú benzollal történt. Az alkoholt vízzel teljesen kimostam; a benzolos oldatot vízmentes natriumszulfát felett megszáritottam és vákuumban 20 cm³-re bepároltam: 10 cm³ abszolút methanol hozzáadására megindult a kryptoxanthin kristályosodása. Egy napig 0°-on állni hagytam, majd leszűrtem. Termelés: 20 mg 200 g drógból. Op. 168 C° (korr.)

Makroszkopikusan világosabb a β -carotinnál, csillogó lapokból áll. Mikroszkopiai képe is a β -carotinéra emlékeztet, bár a lapokból álló kristály-csoportosulások mellett, apró tűszerű kristályok is megfigyelhetők. Mindenben követi a fent leírt „Entmischung“-próbát. Zeaxanthintól, vagy β -carotintól kalciumkarbonáton való adszorpciókor, élesen külön rétegben kapaszkodik meg. Benzolos oldatban optikai forgatása nem mérhető ($c=0\cdot06$, 4 dm hosszú cső, C-vörösfény mellett). Spektruma szintén megegyezik *Kuhn* adataival (rácspektroszkóp, 5 mg festék 1 liter oldószerben, 10 mm rétegvastagság):

szénkénegben	I 518·5	II 483·5	III 451	$\mu\mu$
kloroformban	I 498	II 464	III (433)	$\mu\mu$
benzinben	I 486	II 452	III (425)	$\mu\mu$
alkoholban	I 486	II 452	III (425)	$\mu\mu$

Szén- és hidrogén-tartalmának meghatározása a következő eredménnyel járt (száritás 110°-on 45 percig 0·1 mm nyomásnál):

3·197 mg anyag adott: 10·103 mg CO₂ és 2·992 mg H₂O-t.

C₄₀H₅₆O. Számított: C 86·89%, H 10·22%.

Talált: C 86·18%, H 10·47%.

Kuhn szén- és hidrogén-meghatározásainak középértéke C 86·17 és H 10·04%; a kryptoxanthin ugyanis kristály-methylalkoholt tar-

talmaz, amelyet a fent közölt magas hőmérsékleten és légritkított térben való szárítás mellett sem ad le. A methylalkohol mennyiségét anyaghiány miatt nem határozhattam meg.

Darstellung von Kryptoxanthin aus Paprika.

Die Isolierung des von Kuhn und Grundmann im *Physalis* aufgefundenen Kryptoxanthins $C_{40}H_{56}O$ wurde mit Hilfe der Chromatographie durchgeführt. Aus 200 g Pericarpium der reifen Frucht beträgt die Ausbeute 20 mg. Einige andere Nebenfarbstoffe werden beobachtet. Es sei auch auf die folgende, in deutscher Sprache erschienene Arbeit hingewiesen: L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Liebigs Annalen 509, 268 (1934).

L. v. Cholnoky.

A réz jodometriás meghatározása cukrot és egyéb szerves anyagokat tartalmazó folyadékokban.

Dr. Rosenblüh Erzsébet és Vavrincez Gábor-tól.

Érk. 1934. VII. 30.

A cukorrépa oldható alkotórészeit tartalmazó folyadékokban vagy Fehling-módszernél a Cu_2O -ról lefolyó szűrletben az oldatban lévő réz gyors, de pontos meghatározására kerestünk eljárást. Ilyen réztartalmú oldatok különböző nitrogénvegyületek elválasztásánál ill. redukáló cukrok meghatározásánál keletkeznek és minthogy réztartalmuk az elválasztandó ill. meghatározandó testek mennyiségével okozati összefüggésben van, tömegvizsgálatoknál nagyon megkönnyítené a feladatot, sőt kiterjedtebb kutatásokra nyitna lehetőséget, ha a hosszadalmas roncsolási avagy szűrési műveleteket egy rövid titrálással lehetne helyettesíteni.

Ilyen oldatok nem-redukáló cukron és a redukáló cukrok bomlás-termékein kívül mindenféle növényi savakat (vagy legalább is sok borkősavat), nitrogénvegyületet, pektinanyagokat stb. tartalmaznak, ezek pedig a kénhidrogénnel vagy nátriumtioszulfáttal való részleválasztást rendkívül megnehezítik. A keletkező kuproszulfid ugyanis rendkívül finom eloszlású, ezért tetemes része átmegy a szűrőn és ismételt visszaöntéssel sem lehet tökéletesen felfogni (mint az V. táblázatból ki is tűnik). Viszont az oldat bepárologatása és a maradék elhamvasztása által a szerves anyagot elroncsolni megint annyira hosszadalmas, hogy ettől el kellett tekinteni. Ezért a térfogatos eljárások között kellett választani.

A cianid-eljárás igen kényelmes és gyors, de mint *Treadwell*¹ és *Classen*² kézikönyvei is hangsúlyozzák, nem pontos, mert a hőmérséklet, továbbá a réz, ammóniák és az ammoniumsók koncentrációja erősen befolyásolja a reakció lefolyását. A mi esetünkben pedig még egyéb anyagok is vannak jelen, amelyek az eredményt még bizonytalanabbá teszik.

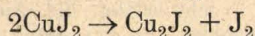
A rhodánammóniumos titrálás és a jodometriás titrálás közül az utóbbi látszott legegyszerűbbnek, mert csupán egy műveletet igényel:

¹ Treadwell: Kurzes Lehrb. d. anal. Chemie, VII. Aufl. (1917) II. 627.

² Classen: Ausgew. Methoden d. anal. Chemie, (1901) I. 81.

a reagens hozzáadását és közvetlenül utána titrálhatunk, míg a rhodánammionios módszernél főzés, redukálás kénessavval, titrálás, lehűtés, feltöltés, újabb pipettázás és visszatitrálás következik egymásután.

A jodometriás eljárást Low³ ércekre és ötvözetekre dolgozta ki, azért az ő előírását nem lehet minden további nélkül a legkülönbözőbb szerves vegyületek tekintélyes mennyiségével szennyezett oldatokra alkalmazni. Előkísérletekből kitűnt, hogy a



folyamat közömbös oldatban a KJ bizonyos tekintélyes fölöslege nélkül nem teljes, kiegyenlítő anyagok jelenlétében pedig igen lassú. Az első megállapítás ellenkezik Classen⁴ közlésével, sőt még Treadwell⁵ sem írja elő, hogy az oldatnak savanyúnak kell lennie, csupán azt közlik, hogy Gooch és Heath⁶ az oldat legnagyobb megengedhető savtartalmát megállapította. Arról, hogy a jódkáliumból mekkora fölösleget kell használni, az idézett kézikönyvek nem tesznek említést. Gooch és Heath kimutatták, hogy a reakció teljes és gyors lefolyásához, tetemes fölösleg kell a jódkáliumból, amely annál nagyobb, minél kevesebb réz van jelen.

I. táblázat.

Az oldat savtartalmának befolyása.

	Alkalmazott		Elhasznált n 50 Na ₂ S ₂ O ₃	Cu			Ph
	s a v	KJ		bemért	talált	%	
1	—	1 g	19,00 cm ³	12,20 mg	12,08 mg	99,0	4,5
2	—	5 "	19,13 "	" "	12,16 "	99,7	4,5
3	0,1 cm ³ n/100 HCl	1 "	18,92 "	" "	12,03 "	98,6	4,3
4	1,0 "	1 "	19,05 "	" "	12,11 "	99,2	3,7
5	10 "	1 "	19,11 "	" "	12,15 "	99,6	2,7
6	0,1 " 1n.	1 "	19,15 "	" "	12,17 "	99,7	2,4
7	1,0 "	1 "	19,20 "	" "	12,21 "	100,1	<2
8	5 "	1 "	19,19 "	" "	12,20 "	100,0	—
9	10 "	1 "	19,20 "	" "	12,21 "	100,1	—
10	0,1 " 2n. ecetsav	1 "	19,20 "	" "	12,21 "	100,1	3,3
11	1,0 "	1 "	19,31 "	" "	12,27 "	100,6	2,8

Az I. táblázat szerint szerves anyagoktól és idegen sóktól mentes oldatban is szükség van egy minimális savtartalomra, ha a káliumjodidból nem akarunk ötszörös fölösleget elhasználni. Máskülönb a reakció nem teljes. Hozzá kell itt tennünk, hogy a közömbös oldatban való titrálás után még egy-két napi állás után sem válik ki jód, azaz a reakció egyáltalán nem folyik le teljes mértékben. Viszont a túlerősen megsavanyított oldat 15—60 perc alatt, a gyengén megsava-

³ Low: Technical Methods of ore analysis (1905) 77.

⁴ Classen, i. m. 83.

⁵ Treadwell, i. m. 579.

⁶ Gooch és Heath: Z. anorg. Chem. 55 (1907) 129.

nyitott oldatok 1—2 nap alatt megkékülnek a levegő oxigénje által felszabadított jódtól. Ez a kísérletsorozat Gooch és Heath megállapítását is igazolja, hogy t. i. a folyamat tökéletes végbemenetelét nemcsak savanyítással, hanem jódkálium igen nagy fölöslegével is elő lehet segíteni. A táblázat 4. rovata a jódkálium fölöslegét mutatja; ebből láthatjuk, hogy mekkora tömegeket kell ebből a kémszerből alkalmazni, ha nem adunk kevés szabad savat a titrálendő folyadékhoz.

II. táblázat.

Szaccharóz befolyása különböző savtartalom mellett.

	Alkalmazott			n 50 Na ₂ S ₂ O ₃	Cu		
	cukor	s a v	KJ		bemért	talált	%
1	—	—	0,75 g	30—31 cm ³	46,14 mg	38—40 mg	83—87
2	—	—	1,5 „	31—35 „	„ „	40—45 „	87—98
3	—	1 cm ³ jégecet	0,75 „	36,30 „	„ „	46,15 „	100,0
4	—	1 „ „	1,5 „	36,25 „	„ „	46,09 „	99,9
5	—	5 „ „	0,75 „	36,25 „	„ „	46,09 „	99,9
6	—	5 „ „	1,5 „	36,30 „	„ „	46,15 „	100,0
7	—	0,5 cm ³ konc. HCl	0,75 „	36,23 „	„ „	46,06 „	99,8
8	—	0,5 „ „	1,5 „	36,40 „	„ „	46,28 „	100,3
9	0,5 g	1 cm ³ jégecet	0,75 „	36,10 „	„ „	45,90 „	99,5
10	„	5 „ „	0,75 „	36,15 „	„ „	45,96 „	99,6
11	„	5 „ „	1,5 „	36,35 „	„ „	46,21 „	100,2
12	„	0,4 cm ³ konc. HCl	0,75 „	36,25 „	„ „	46,09 „	99,9
13	„	0,4 „ „	1,5 „	36,25 „	„ „	46,09 „	99,9

leregőn gyorsan oxidálódik

A második kísérletsorozatban nádcukor befolyását tettük vizsgálat tárgyává (II. táblázat) és megállapítottuk, hogy ez a reakció sebességét gyakorlati értelemben nem csökkenti.

Különböző előkísérletek úgy mutatták, hogy gyenge savak sóinak jelenléte a titrálást megnehezíti, amennyiben egyrészt a reakció sebessége igen kicsi, másrészt a keményítő színváltozása, azaz érzékenysége a szabad jód iránt nagyon csökken. Ez utóbbi tény különösen akkor jelentkezik zavarólag, amikor többféle és jelentékenyebb mennyiségű idegen anyag van jelen. Föltehető, hogy ezek a keményítő-részecskékre adszorbeálódnak és ezáltal megnehezítik a keményítő + + jodid + jód adszorpciós-komplexum képződését. Ha ez a föltevés helyes, akkor e jelenség kiküszöböléséhez a *jodid*-ión koncentrációját kell növelni, ezáltal az idegen anyagok adszorpciója megnehezül s a titrálás vége felé jelenlévő kevés szabad jód *mind* elhelyezkedést találhat a keményítő-részecskéken. A jódkálium-adagolás növelésével a színváltozás tényleg megint éles; míg enélkül a keményítő elszíntelenedése 1 cm³-nyi n/50 tioszulfát oldat hozzáadása alatt ment végbe fokozatosan, addig kellő mennyiségű kémszer jelenlétében 3—5 csepp hozzáadása közben tűnt el a sötétkék szineződés.

Erős savak sói és amint láttuk, a nem-elektrolit cukor jelenléte nem befolyásolja a reakciót sem teljességében, sem sebességében.

Másként áll azonban a dolog, gyöngye savak sóinak jelenlétében, amelyek már primaer cuprijodid keletkezését is erősen megnehezítik (az oldat kék színe csak igen nagy KJ fölösleggel tűnik el). Figyelemmel kísérve a titrálendő oldat hidrogénionkoncentrációját⁷ megállapítottuk, hogy a reakció optimuma ásványi savak és ecetsav esetében $P_h = 3,3$ és $2,0$ között van. Ha a reakciószám $3,3$ -nál nagyobb, akkor többszörös KJ-fölöslegek szükségesek, viszont ha 2 -nél kisebb, akkor a jódhidrogénsav észrevehetően oxidálódik a levegőn, jódkiválás és az oldat megkékülése közben. A különböző savhozadások mellett beálló optimális reakciószámok a III. táblázatban vannak összeállítva. Ebből kitűnik, hogy kiegyenlítő-anyagok jelenlétében egyrészt a folyamat tökéletes és gyors lefolyása, másrészt a keményítő érzékenységének érdekében legalább 20 – 40 -szeres jódkálium-fölösleget kell alkalmaznunk az optimális savanyúság mellett. Ha pedig elállunk a savanyítástól, akkor nyolcvanszoros fölösleget használva sem kapunk megbízható eredményt, különösen nagyobb mennyiségű kiegyenlítő-anyag jelenlétében.

III. táblázat.
Gyenge sav sóinak befolyása.

	A l k a l m a z o t t			P_h	Talált Cu %
	kiegyenlítő anyag	s a v	KJ		
1	—	—	1 g	4,5	98—99
2	—	—	4 „	4,5	99,7
3	—	10 cm ³ n/100 HCl	1 „	2,7	99,6
4	—	0,1 „ n. HCl	1 „	2,4	99,8
5	—	0,1 „ 2n. ecetsav	1 „	3,3	100,1
6	—	0,1 „ 2n. borkósav	1 „	2,7	99,8
7	—	1—1,5 cm ³ n. HCl	1 „	2,7—3,0	95,4
8	1—1,5 g	1—1,5 „ „ „	2 „	2,7—3,0	99,8—100,1
9	Na-tartarát	5,0 „ „ „	1 „	2,0	100,1
10	vagy	0,3 „ jégecet	3 „	3,7	99,5
11	Seignettsó	1,5 „ „	2 „	3,25	100,1
12	—	15,0 „ 2n. borkósav	2 „	2,25	89,5

A III. táblázatból is kitűnik az a tény, hogy a P_h nem változik olyan mértékben, amennyire azt a hozzáadott, vagy más savak által felszabadított borkósavnak meg kellene változtatnia. De ha fokozottabb savadagolással be is állítjuk a kívánt savanyúságot $P_h = 3,3$ és $2,0$ közé, akkor sem mindegy a jódtitrálás szempontjából, hogy milyen savat adtunk az oldathoz. Borkósav alkalmazása pl. kiegyenlítő anyagok mellett $2,25$ reakciószám elérésekor, ami pedig már erősen savanyú reakció, sem segíti elő a jódkiválási folyamat

⁷ A H-ionkoncentráció méréséhez *di Gleria* rendszerű, közvetlen P_h -leolvasású műszert használtunk, chinhydrón elektróddal. Ez az új magyar műszer mind P_h , mind vezetőképesség meghatározására használható; egyszerű és gyors kezelése miatt tömegvizsgálatokra is igen alkalmas.

kellő sebességű lefolyását. Ez a jelenség azért érdekes, mert a borkő-sav erősebben disszociáló sav, mint az ecetsav (amit az egyenlő normalitású oldatok reakciószáma is mutat), mégsem képes kiegyenlítő anyagok jelenlétében ugyanazt a hatást előidézni a szóbanforgó folyamatra, mint emez.

Fehling-oldatban a redukátlanul maradt rézmennyiség meghatározása a fentiek után következőleg hajtható végre: a redukálást 200 cm³-es mérőlombikban végezzük, ebbe pipettázzuk a vizsgálandó folyadékot és 25—25 cm³-t a Fehling-féle oldatokból. Az előírt ideig tartó főzés után azonnal 100 cm³ hideg vizet öntünk az elegyhez és a lombikot lehűtjük. Teljes lehűlés után feltöltjük a jelig, össze-rázzuk és száraz ráncos szűrőn megsűrjük. A szűrlet első részleteit félreöntjük, a többiből pedig 20—40 cm³-t pipettával kiveszünk és 13—26 cm³ normál sósav, majd 2 g KJ hozzáadása után megtitraljuk.

Ellenőrző kísérlet: 25 cm³ Fehling I. tisztán 200 cm³-re hígítva; ebből 20 cm³-ben van **42,7** mg Cu.

25 + 25 cm ³ Fehling I + II, invert-cukorral főzve, a szűrlet 20 cm ³ -ben van	8,9 mg Cu
a kimosott csapadékot HNO ₃ -ban oldva és 200 cm ³ -re hígítva 20 cm ³ -ben Low szerint találtatott . . .	33,9 mg Cu
	42,8 mg Cu

A levált Cu₂O mennyiséget Cu-ban kifejezve a Fehling-oldat titere (42,7) és a szűrletben talált rézmennyiség közti különbségből 338 mg-nak kapjuk. Az egyezés a talált (339 mg) rézzel teljesen kielégítő, ha figyelembe vesszük, hogy a Fehling-féle eljárásnak magának is ennél nagyobb a hibája.

Sokkal bonyolultabb azonban az eset répaleveknél a sokféle idegen anyag miatt. Ezek hatásának előzetes kipuhatólása céljából először mesterséges répalevet használtunk, melyet a következő anyagokból állítottunk össze:

30 g nádcukor	0,5 g asparagin
0,5 „ KH ₂ PO ₄	0,5 „ asparaginsav
1,0 „ Seignettsó	0,5 „ glutaminsav-chlorhydrát
1,0 „ NH ₄ -acetát	1,7 „ pepton (Witte)
1,0 „ NH ₄ -citrát	1,0 „ betainhydrát

200 cm³ vízvezetéki vízben oldva és néhány csepp sósavval derítve. Elismerjük, hogy ezen alkotórészek kiválasztása és kölcsönös aránya nem felel meg teljesen a természetes cukorrépale átlagos összetételének; hogy azonban a „nemcukor-anyagok“ esetleges hatása a reakcióra feltűnőbb legyen, alkalmaztuk ezeknek nagyobb mennyiségeit, tekintetbe véve azt is, hogy a melegített répale, különösen lúgok jelenlétében melegítve, ammoniumsókat is tartalmaz. Ezt a mesterséges „répalevet“ 100 cm³ 6 0/0-os CuSO₄ · 5H₂O-oldattal elegyítettük és mintegy 600 cm³-re hígítottuk; ebben a hígításban közelítette meg az elegy leginkább a *Stutzer*-féle fehérje-leválasztásnál

kapott szűrlet közepes összetételét, illetőleg maximális réz- és közepes cukortartalmát.

IV. táblázat.

Kísérletek mesterséges répalével.

	A d a g o l t		Talált Cu (%)	M e g j e g y z é s e k
	s a v	KJ		
1	—	1 g	—	nem titrálható
2	1 cm ³ jégecet	1 „	100,7	színváltozás nem éles
3	5 „ „	1 „	100,7	„ „ „
4	0,5 „ konc. HCl	1 „	100,3	„ „ „
5	—	1,5 „	97	reakció nem teljes
6	1 „ jégecet	1,5 „	99,8	színváltozás elég éles
7	5 „ „	1,5 „	100,1	„ „ „
az oldat fölforralásával a szaccharózt invertcukorrá alakítottuk (titrálás előtt):				
8	—	1 g	90	azonnal titrálva
9	—	1 „	90	5 perc múlva titrálva
10	5 cm ³ jégecet	0,5 „	94,2	színváltozás igen lassú
11	5 „ „	1 „	96,8	„ lassú
12	5 „ „	1,5 „	100,0	„ élesebb
13	5 „ „	2 „	99,8	„ gyors
14	5 „ n. HCl	0,5 „	97	színváltozás renyhe, reakció lassú
15	5 „ „ „	1 „	99,6	színváltozás nem éles
16	5 „ „ „	1,5 „	100,4	„ élesebb
17	5 „ „ „	2 „	99,9	„ éles, érzékeny

A titrálás eredményeit a IV. táblázat tartalmazza; ebből megállapíthatjuk: 1. a reakció teljes lefolyásához a szokásos KJ-fölösleg szükségességét, 2. hogy a keményítő színváltozásának érzékenységéhez még nagyobb KJ-fölöslegre van szükség, 3. hogy invertcukor épp úgy nem befolyásolja a meghatározás pontosságát, sem a körülményeit, mint a nádcukor, 4. hogy a többi jelenlevő vegyület sem befolyásolja a reakciót és az eredményt.

Répalével végzett kísérleteinket következőképen végeztük el: 100 g répakását 400 cm³-es bőszájú mérőlombikba (Stift-lombik) mértünk és ezt 200 cm³ vízzel fél óráig 80 C⁰-os vízfürdőben áztattuk. Ezután 40 cm³ 6%-os CuSO₄·5H₂O-oldatot és 40 cm³ 1,25%-os NaOH-oldatot adva hozzá újból fél órára a vízfürdőbe helyeztük. Lehűtés és feltöltés után száraz ráncos szűrőn megszürtük. A szűrlet első részleteit visszaöntöttük, míg tiszta fényes oldatot nem kaptunk.

Az így nyert oldatban a réz mennyiségét négyféleképen határoztuk meg, még pedig a változatlan folyadékban jodometrián és súly szerint (Na₂S₂O₃-tal leválasztva és mint CuO mérve) s a bepárolgatott és kiűzített próbában is ugyanezen módszerek szerint (itt természetesen a jodometriás mérés Low előírása szerint történ-

hetett). Az eredményeket a V. táblázat tünteti fel. A jodometriás eljárások mindegyike és a szerves anyagoktól megtisztított oldatból való súlyszerinti meghatározás kielégítően egyező eredményekre vezetett, ami az előzőkben kipuhatolt körülmények betartása esetén nyert titrálási eredmények használhatóságát, megbízhatóságát igazolja.

V. táblázat.

Réz meghatározás természetes répaléből készült oldatban.

M ó d s z e r	60 cm ³ -ben talált Cu (mg)	
	változtalan oldatban	beszárítás és izítás után
jodometriásan (10 cm ³ jégecet + 2 g KJ)	24,4 } 24,5 } 24,45	24,9 } 24,6 } 24,75
súlyszerint (Na ₂ S ₂ O ₃ -tal leválasztva és mint CuO mérve)	23,3 } 22,6 } 22,95	24,1 } 25,9 } 25,00

A jodometriás réz meghatározást cukorrépában és Fehling-oldatban előforduló szerves vegyületek (kiegyenlítő anyagok) jelenlétében tehát következőképpen végezzük: a vizsgálandó oldatot, ha lúgos volna, (kipipettázás után) jégecettel vagy normál sósavval közömbösítjük (indikátor gyanánt a rézvegyületek színváltozása szolgál), azután jégecettel vagy n. sósavval annyira megsavanyítjuk, hogy a reakciószám (P_n) 3 vagy ennél valamivel kisebb legyen (ezt lekönnyebben methylorange mutatja meg, amely 3,1-nél lesz teljesen piros). Ezután az oldat minden 10 cm³-ére 1 g jódkáliumot adunk, óvatosan össze-rázzuk és azonnal megtitráljuk n/50 nátriumtioszulfáttal.⁸ Keményítőt csak a titrálás vége felé adunk az elegyhez és színváltozásának figyelésekor tekintetbe vesszük azt, hogy az esetleg kiváló Cu₂J₂ sok idegen anyag jelenlétében többnyire nem tiszta fehér, hanem igen halvány hűsvörös árnyalatú.

Jodometrische Kupferbestimmung in Zucker und andere organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten.

In Flüssigkeiten, welche Bestandteile des Rübensaftes oder der Fehlingschen Lösungen enthalten, kann das Kupfer jodometrisch sehr rasch und zufriedenstellend genau bestimmt werden, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung P_n = 2 — 3 beträgt. Zu diesem Zwecke kann Eisessig oder verd. Mineralsäure angewendet werden, nicht aber z. B. Weinsäure. Gewisser Überfluss an Jodkalium ist unbedingt notwendig, einerseits zum quantitativen Verlauf der Reaktion, andererseits um eine gewisse Empfindlichkeit des Farbenwechsels der Stärke erreichen zu können.

Dr. E. Rosenblüh, G. Vavrincez.

⁸ Ilyen híg tioszulfát oldatok konzerválására az amylalkohol nem elég hatásos, mint azt a következő adatok mutatják:

konzerváló szer	semmi	amylalkohol	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
friss oldat faktora	1,0545	1,0540	1,0567	1,0607
30 nap múlva	0,9876	0,9942	1,0432	1,0327
50 " "	0,9245	0,9645	1,0195	1,0262
a titer csökkenése összesen	12,3%	8,5%	3,5%	3,3%

Uj térfogatos eljárás a mercuri- és mercuriodid érték meghatározására.

Dr. Kőszegi Dénes és dr. Tomori Nándor-tól.

M. kir. Ferenc József Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézete Szeged.
Igazgató: *Dr. Széki Tibor* egyetemi nyilv. r. tanár.

Érk. 1934. IX. 1.

Ha átvizsgáljuk a különböző államok gyógyszerkönyveit, azt tapasztaljuk, hogy a mercuriodid vizsgálatánál csaknem mindegyik megelégszik a minőségi tisztasági és azonossági vizsgálattal. Csupán a Pharmacopoeia of the United States (U. S. P. X.) alkalmaz mennyiségi módszert a készítmény higanytartalmának megállapítására, elektrolízises úton határozva meg a higanyt. A mercuriodidnál az elektrolízises higany meghatározás nem megbízható, mert gyakran megtörténik, hogy fölös fém higany van a készítményben, egyébként pedig szennyezve van valamilyen közömbös anyaggal s ekkor a higany-mennyiség alapján megfelelőnek minősíthető a készítmény. Általános elv lévén az analitikában, hogy valamely vegyület érték meghatározásánál lehetőleg a legértékesebb alkatrészt kell meghatározni, az U. S. P. módszere ebből a szempontból csak jobb híjján kielégítő. Nyilvánvalóan szükség van tehát egy olyan módszerre, mellyel a jódtartalom határozható meg, mégpedig térfogatos úton, hogy az egyszerűség és gyorsaság követelményeit is kielégítse.

Bizonyára történtek már eddig is kísérletek erre vonatkozólag s hogy mindezekig mégsem látott napvilágot megfelelő eljárás, annak az lehet az oka, hogy a kézenfekvő elgondolások keresztülvitelét igen megnehezíti a higanynak és jódnak egyidejű jelenléte, az oldáskor beálló komplex-ion képződés miatt. Magunk is többféle módon kíséreltük meg a jódot a higany mellett meghatározni. E kísérletek eredménye végül is az a megállapítás volt, hogy a higanyt a jód mellől feltétlenül el kell távolítani. Legcélszerűbbnek bizonyult a higanyt lúgos közegben fémmé redukálni és a jódot — amely ilyen körülmények közt alkáliodiddá alakult — térfogatosan meghatározni. A redukció gyorsan és tökéletesen végbemegy, ha a mercuriodidot alkáli-hidroxiddal szuszpendálva formaldehiddel forraljuk. Ilyenkor a mercuriodid csakhamar megszürkülve fémhigannyá alakul, a jód pedig mint alkáliodid feloldódik. A keletkezett alkáliodidot most már a higanytól leszűrve akár csapadékos titrálással, akár pedig jodáttá oxidálva jodometrián, esetleg $n/10$ KBrO_3 -al JBr -má alakítva¹ meghatározhatjuk.

Az eljárás gyorsítása céljából, hogy a csapadék mosását elkerüljük, a redukciót mérőlombokban célszerű végezni, amelynek tartalmából, miután a műveletet befejeztük és lehűtés után a jelleg kiegészítettük, meghatározott leszűrt mennyiséget kipipettáztunk és ezt titráljuk.

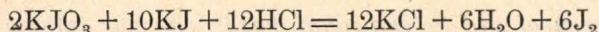
Ha a titrálást jodometrián hajtuk végre, a mérőlombból kivett részletet, ecetsavval történő megsavanyítás után az ismert módon klórvízzel oxidáljuk. Sósavval nem célszerű savanyítani, mert ebben az esetben magasabb eredményeket kapunk.

¹ Z. f. analyt. Chem. 87. 116. (1932); P_H. H. IV. 201.

Ha a titrálás $n/10$ AgNO_3 -al történik, a kipipettázott részletet előbb phenolphtalein indikátor alkalmazása mellett $n/10$ HNO_3 -al pontosan semlegesíteni kell s ezután titrálunk káliumkromát jelenlétében.

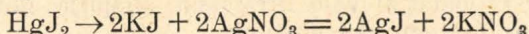
A mennyiségi összefüggések a következők:

Ha a meghatározást jodometriásan végezzük, az 1 g molekulásúlynyi HgJ_2 -ből keletkező 2KJ a klórral való oxidáció folyamán 2KJO_3 -at szolgáltat, ami a



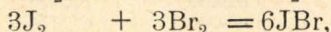
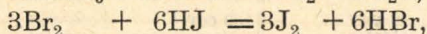
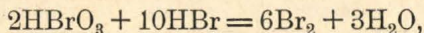
egyenlet szerint 12 egyenértékű súlynyi jódot szabadít fel s e szerint a HgJ_2 (=454,47 g) 12 l n jódot szolgáltat. $n/10$ oldatra vonatkoztatott faktora tehát: 0,00378.

A $n/10$ AgNO_3 -al történő meghatározás esetére a



összefüggésből a $n/10$ AgNO_3 oldatra vonatkoztatott faktor: 0,02272.

Ami a $n/10$ KBrO_3 -tal történő titrálást illeti, a következő egyenletekből



kitűnik, hogy 2KBrO_3 (12 egyenérték) alakít 6J'-ot 6JBr-má, ebben a vonatkozásban tehát $1/2$ mol. jódion egyenértékű 1 liter n. KBrO_3 -al. 1 g molekulásúlynyi HgJ_2 - (454,47 g)-nak e szerint 4 l n KBrO_3 -oldat felel meg, amiből a $n/10$ KBrO_3 -ra vonatkoztatott faktor: 0,01136.

A meghatározás gyakorlati kivitele:

Célszerű a HgJ_2 -ből 1 g körüli mennyiséget bemérni, hogy a csapadékos és jodometriás meghatározást párhuzamosan el lehessen végezni (40 cm^3 $n/10$ AgNO_3 -nak 0,90892 g HgJ_2 felel meg). A lemért anyagot kis ecset segítségével egy 200 cm^3 -es mérőlombikba seperjük, majd 10 cm^3 kb. 2 n. káliulúggal és 3 cm^3 40%-os formeldehyddel elegyítve 1—2 percig forraljuk. Lehűtés után a lombikot dest. vízzel a jelig feltöltve, kis idei állás után — mialatt a fémhigany nagyryrészt a lombik alján gyűlik össze — száraz szűrőn száraz edénybe szűrjük.

E szüredékből a jodometriás meghatározás céljára 10 cm^3 -t pipettázunk ki s phenolphtalein indikálása mellett ecetsavval gyengén megsavanyítjuk. Most 20—30 cm^3 frissen készült klórvízzel oxidáljuk s a fölös klór elűzése végett 20 percig forraljuk. Lehűtés után 0,5 g KJ-ot és 10—15 cm^3 híg sósavat adva hozzá, a felszabadult jódot $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -al titráljuk. $\text{HgJ}_2\% = \frac{c \cdot f \cdot 100}{a}$, ahol $c = a/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

cm^3 -einek húszszorososa, $f = 0,003787$, $a = a$ bemért anyag súlya.

A $n/10$ AgNO_3 -al történő titráláshoz 100 cm^3 -t pipettázunk ki a szüredékből s pár csepp phenolphtalein jelenlétében $n/10$ HNO_3 -al pontosan semlegesítve, K_2CrO_4 -ot alkalmazva jelző gyanánt, $n/10$

AgNO_3 -al titráljuk. $\text{HgJ}_2\% = \frac{c \cdot f \cdot 100}{a}$, hol $c = a$ az elhasznált $n/10$

AgNO_3 -oldat cm^3 -einek a kétszerese, $f = 0,02272$, $a = a$ bemért anyag súlya.

A n/10 KBrO_3 -tal történő titrálás esetén a szüredékből 50 cm^3 -t pipettázunk ki és 25 cm^3 konc. HCl hozzáadása után 5 g KBr és 5 cm^3 CCl_4 jelenlétében titráljuk, míg összerázás után a CCl_4 halvány ametist színt ölt.² $\text{HgJ}_2\%$ $= \frac{c \cdot f \cdot 100}{a}$, ahol c = az elhasznált n/10 KBrO_3 -oldat cm^3 -einek négyszerese, $f = 0,01136$, a = a bemért anyag súlya.

A *mercurojodid érték meghatározására* már találunk tényleges módszert az Amerikai Egyesült Államok gyógyszerkönyvében,³ amely arra alapítja eljárását, hogy a Hg_2J_2 jódoldat hatására HgJ_2 -dá oxidálódik. Fölös n/10 jódoldatot és KJ -ot ad a lemerített anyaghoz s feloldódásig rázogattja. A változatlanul maradt n/10 jódoldat mennyiségét n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal való titrálással állapítja meg. A módszer hátrányára már fentebb rámutattunk.

Vizsgált anyag	Bemért anyag g	Jodometriás módszer		Csapadékos eljárás		KBrO_3 -os módszer		Megjegyzés
		10 cm^3 oldatra elhaszn. n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cm^3	%	100 cm^3 oldatra elhaszn. n/10 AgNO_3 cm^3	%	50 cm^3 oldatra elhaszn. n/10 KBrO_3 cm^3	%	
Mercurijodid I	0,9640	12,75	100,2	21,2	99,93	21,2	99,94	Kereskedésből beszerzett.
Mercurijodid II	0,9220	12,15	99,80	20,3	100,0	20,2	99,57	Gyógyszertárból beszerzett.
Mercurijodid III	0,9090	12,00	100,00	20,0	100,0	20,0	100,0	Saját készítmény
Mercurojodid I	1,3728	12,5	99,41	20,9	99,72	20,6	98,32	Kereskedésből beszerzett.
Mercurojodid II	1,3230	12,0	99,03	20,02	100,0	20,0	99,02	Gyógyszertárból beszerzett.
Mercurojodid III	1,3100	12,0	100,0	20,0	100,0	20,0	100,0	Saját készítm. Leccapással előállítva
Mercurojodid IV	1,3100	11,65	97,09	19,4	97,0	19,4	97,0	Saját készítm. Ph. H. II. szerint.*

² Pharm. Zentralh. 73. 324 (1932).

³ U. S. P. X. 189.

* A Ph. H. II. előírása: *Rp.* Hydrargyri puri grammata sedecim (16), Jodi puri grammata decem (10). Nedvesítsd meg mindkettőt 90%-os borszesszel és dörzsöld üvegmózsárban mindaddig, míg a higanyrészecskék egészen eltűntek és a por teljesen egynemű zöldessárga színt ölt. Gondoskodjál azonban arról, hogy dörzsölés közben a tömeg mindig nedves maradjon. Végül mosd ki forró borszesszel, szárítsd meg sötét hűvös helyen és tedd el olyan fekete edénybe, amelyen a fény nem hat keresztül.

Módszerünkkel az érték meghatározás teljesen azonos módon történhetik, mint a Hg_2J_2 esetében. A jodometriás meghatározás esetén a $n/10$ oldatra vonatkoztatott faktor a Hg_2J_2 (655,04 g) = 2KJ öszjefüggésből: 0,005459, az $n/10$ AgNO_3 -ra vonatkoztatott faktor: 0,03275, az $n/10$ KBrO_3 -ra vonatkoztatott faktor pedig: 0,016377. A meghatározáshoz 1,3 g körüli mennyiséget mérünk be (1,308 g Hg_2J_2 megfelel 40 cm^3 $n/10$ AgNO_3 -nak).

Az eljárás helyességét részben kereskedésből és gyógyszer-tárból beszerzett, részben pedig magunk készítette készítményeken igazoltuk s erre vonatkozó adataink a 98. oldalon levő táblázatban találhatók.

Eine neue massanalytische Wertbestimmung des Merkurs und des Merkurjodids.

Das Merkurs-, bzw. Merkurjodid wird in wässrigem Alkali suspendiert und in Gegenwart von Formaldehyd einige Minuten gekocht, wodurch metallisches Quecksilber zur Abscheidung gelangt und das Jod als Alkalijodid gebunden wird. Durchführt man diese Reduktion in einem Messkolben und ergänzt nach beendeter Reaktion mit Wasser bis zur Marke, so kann die Menge des entstandenen Alkalijodids im aliquoten Teil des Filtrats massanalytisch bestimmt werden. Verfasser führten diese Bestimmung dreierlei Art aus: durch Fällungsmassanalyse (Messlösung: $n/10$ AgNO_3), auf jodometrischen Wege (Oxydation zu Jodat) und schliesslich mit Hilfe einer $n/10$ KBrO_3 -Messlösung. (Näheres siehe: Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland 75, 529 (1934).

D. Kőszegi und N. Tomori.

Halogének titrálása savanyú közegben a Fajans-féle módszerrel.

Kocsis J. Endre és Pollák Lili-től.

Készült a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem II. számú Vegytani Intézetében (Szeged). Igazgató: Dr. Kiss Árpád egyetemi nyilv. r. tanár.

Érk. 1934. IX. 12.

Fajans-féle titrálásokat,¹ mint pl. a halogénekét, általában semleges közegben végezzük. K. Fajans és K. Wolff² azonban a bromid iont rhodamin 6G jelenlétében gyengén savanyú oldatban is titrálták. A szerzők megállapították, hogy a festék-indikátorok savanyú közegben való használhatósága függ a festék adszorpció képességétől, a savanyításra alkalmas sav erősségétől és a festéknek savval szembeni oldékonyságától. Ugyanis vannak festékek, melyek jelenlétében keletkezett ezüsthalogén csapadékok színe már igen gyenge ásványi sav hatására eltűnik, vagy éppen nem is keletkezik. Ezt a jelenséget azzal magyarázzák, hogy a festék gyengén adszorbeálódott anionja ezüsthalogén csapadék jelenlétében is könnyen egyesül a savas oldat hidrogénjével, miáltal megtörténhet, hogy színváltozás fel sem lép. Egyben megállapították az általuk használt festékre vonatkozólag azt a hidrogénion-koncentráció-határt, melynél még jó eredményt kaptak. A megállapított határnál töményebb oldatban gyors koaguláció miatt színváltozás nem történik.

¹ Ztschr. f. Elektrohem. 29. 495. 1923.

² Ztschr. f. anorg. Chem. 137. 221. 1924.

1. sz. táblázat.

0·1 n. NaCl cm ³	CH ₃ ·COOH n. konc.	Indikátor :	Elhasznált 0·1 n. AgNO ₃ cm ³	Eltérés ‰-ban
10	0·20-ig	Formylviolett,	10·00	+ 0·00
10	0·30 "	2—3 csepp,	10·02	+ 0·19
20	0·30 "	liláskék-zöld-liláskék	20·00	+ 0·00
20	0·40 "		20·05	+ 0·24
10	0·02 "	Kongóvörös,	10·00	+ 0·00
10	0·10 "	2—3 csepp,	10·02	+ 0·19
10	0·20-tól	liláskék-kék-rózsa	változás nem észlelhető	
20	0·10-ig		20·00	+ 0·00
20	0·20-tól		a színváltozás nem éles	
HNO ₃ n. konc.				
10	0·002-ig	Tropäolin 00,	10·00	+ 0·00
10	0·003 "	2—3 csepp,	10·02	+ 0·19
20	0·0025 "	sárga-rózsa	20·00	+ 0·00
20	0·003 "		20·02	+ 0·14
20	0·004-tól		a színváltozás nem éles	
10	0·001-ig	Alizarinsulfosavas-	10·01	+ 0·09
10	0·002 "	nátrium,	10·05	+ 0·49
20	0·002 "	4—6 csepp,	20·00	+ 0·00
20	0·003 "	zöldessárga-testszín	20·02	+ 0·14
20	0·004-tól		a színváltozás nem éles	
10	0·001-ig	Bromphenolkék,	10·00	+ 0·00
10	0·002 "	4—6 csepp,	10·01	+ 0·09
10	0·003-tól	sárga-kék	a színváltozás nem éles	
20	0·002-ig		20·00	+ 0·00
20	0·003 "		20·01	+ 0·05
20	0·004-tól		a színváltozás nem éles	
10	0·001-ig	Kongóvörös,	10·01	+ 0·09
10	0·002 "	2—3 csepp,	10·02	+ 0·19
20	0·002 "	liláskék-rózsa	20·00	+ 0·00
20	0·003 "		20·02	+ 0·14
H ₂ SO ₄ n. konc.				
10	0·0008-ig	Tropäolin 00,	10·00	+ 0·00
10	0·001 "	2—3 csepp	10·02	+ 0·19
10	0·002-től	sárga-rózsa	a színváltozás nem éles	
20	0·0008-ig		20·00	+ 0·00
20	0·001 "		20·01	+ 0·05
20	0·002-től		a színváltozás nem éles	
10	0·0015-ig	Alizarinsulfosavas-	10·00	+ 0·00
10	0·002 "	nátrium,	10·02	+ 0·19
20	0·0015 "	4—6 csepp,	20·00	+ 0·00
20	0·002 "	sárga-testszín	20·02	+ 0·14
20	0·003-tól		a színváltozás nem éles	
10	0·0006-ig	Bromphenolkék,	10·00	+ 0·00
10	0·0008 "	4—6 csepp,	10·02	+ 0·19
20	0·0008 "	sárga-kék	20·01	+ 0·05
20	0·001-től		a színváltozás nem éles	
10	0·001-ig	Kongóvörös	10·00	+ 0·00
10	0·002 "	2—3 csepp,	10·02	+ 0·19
20	0·0015 "	liláskék-rózsa	20·00	+ 0·00
20	0·002 "		30·01	+ 0·05
20	0·003-tól		a színváltozás nem éles	
0·1 n. HCl cm ³				
10	— — —	Formylviolett,	10·01	+ 0·09
10	— — —	2—3 csepp,	10·02	+ 0·19
20	— — —	zöld-liláskék	20·01	+ 0·05
20	— — —		20·02	+ 0·14

2. sz. táblázat.

0·1 n KBr cm ³	CH ₃ ·COOH n. konc.	Indikátor :	Elhasznált 0·1 n. AgNO ₃ cm ³	Eltérés %-ban	
10	0·05-ig	Bromphenolkék, 4—6 csepp, sárga-kék	10·00	+ 0·00	
10	0·08 „		10·02	+ 0·19	
20	0·10 „		20·00	+ 0·00	
20	0·20 „		20·02	+ 0·14	
10	0·10 „	Kongovörös, 2—3 csepp, liláskék-lilarózsa	10·00	+ 0·00	
10	0·20 „		10·02	+ 0·19	
20	0·15 „		20·00	+ 0·00	
20	0·20 „		20·01	+ 0·05	
10	0·0015-ig	Tropäolin 00, 2—3 csepp, sárga-testszín	10·00	+ 0·00	
10	0·002 „		10·02	+ 0·19	
20	0·002 „		20·00	+ 0·00	
20	0·003 „		20·02	+ 0·14	
10	HNO ₃ n. konc.	Alizarinsulfosavas- nátrium, 4—6 csepp, sárga-testszín	10·00	+ 0·00	
10			0·002-ig	10·02	+ 0·19
20			0·003 „	20·00	+ 0·00
20			0·004 „	20·01	+ 0·05
20			0·006-től	a színváltozás nem éles	
10	0·0015 „	Bromphenolkék, 4—6 csepp, sárga-kék	10·00	+ 0·00	
10	0·002 „		10·02	+ 0·19	
20	0·002 „		20·00	+ 0·00	
20	0·003 „		20·02	+ 0·14	
10	0·0005 „	Formylviolett, 2—3 csepp, liláskék-zöld-lila- rózsa	10·00	+ 0·00	
10	0·001 „		10·02	+ 0·19	
20	0·0008 „		20·00	+ 0·00	
20	0·001 „		20·01	+ 0·05	
20	0·01 „		20·05	+ 0·24	
10	0·002 „	Kongovörös, 2—3 csepp, liláskék-lilarózsa	10·00	+ 0·00	
10	0·003 „		10·02	+ 0·19	
20	0·0025 „		20·00	+ 0·00	
20	0·0035 „		20·02	+ 0·14	
10	H ₂ SO ₄ n. konc.	Tropäolin 00, 2—3 csepp, sárga-testszín	10·00	+ 0·00	
10			0·0005 „	10·02	+ 0·19
20			0·0008 „	20·00	+ 0·00
20			0·0015 „	20·02	+ 0·14
10	0·0006 „	Alizarinsulfosavas- nátrium, 4—6 csepp, sárga testszín	10·00	+ 0·00	
10	0·0008 „		10·02	+ 0·19	
20	0·0008 „		20·00	+ 0·00	
20	0·001 „		20·02	+ 0·14	
10	0·0006 „	Bromphenolkék, 4—6 csepp, sárga-kék	10·00	+ 0·00	
10	0·0008 „		10·02	+ 0·19	
20	0·0008 „		20·00	+ 0·00	
20	0·001 „		20·02	+ 0·14	
10	0·001 „	Kongóvörös, 2—3 csepp, liláskék-lilarózsa	10·00	+ 0·00	
10	0·002 „		10·02	+ 0·19	
20	0·0015 „		20·00	+ 0·00	
20	0·0025 „		20·02	+ 0·14	

Hasonló irányú kísérleteket végzett *J. M. Kolthoff*³ is, aki azt találta, hogy az alizarinsulfosavsnátrium, methanilsárga és bromphenolkék különösen alkalmas a klorid és jodid ionnak ecetsavas közegben való meghatározására. Megemlíti még mint e célra alkalmas festéket a tropäolin 00-t is, amely a methanilsárgával azonos módon viselkedik. Kolthoff a felsorolt indikátorok jelenlétében olyan titrálásokat is végzett, amelyeknél ecetsavas közegben ismeretes mennyiségű egy-egy neutrális só is jelen volt. Kísérleti adatai minden esetben jó eredményt mutatnak.

Mivel úgy látszott, hogy a Fajans-féle titrálások bizonyos indikátorok jelenlétében savanyú közegben is végrehajthatók, nem látszott érdektelennek e kérdéssel foglalkozni. Mivel Kolthoff az említett indikátorokat csak ecetsav jelenlétében vizsgálta, nyílt kérdésnek látszott, hogy az általa használt indikátorok ásványi savak jelenlétében alkalmasak-e halogének titrálására. Éppen ezért vizsgálatainkat ebben az irányban is kiterjesztettük. Itt említjük meg, hogy Kolthoff nyomán a methanilsárga helyett a tropäolin 00-t használtuk.

A titrálásra használt 0.1 n. ezüstnitrát oldatunkat, valamint a titrálendő halogéneket a szokásos módon térfogatos, illetőleg súlyszertinti elemzéssel ellenőriztük. A titrálásokhoz a festékek 0.1%-os vizes oldatából a megfelelő helyen feltüntetett mennyiséget használtuk. Savanyításra 1.0 n. ecetsav, 0.1 n. salétromsav és kénsav minden esetben ismert mennyiségét használtuk. Kivétel nélkül nappali világítás mellett titráltunk. Az eredményeket helykímélés céljából táblázatos összeállításban közöljük.

I. Klorid-ion titrálása.

A klorid-ion titrálását 0.1 n. NaCl és HCl oldatokban ecetsav, salétromsav és kénsav jelenlétében végeztük. Indikátorként használtuk a tropäolin 00, alizarinsulfosavsnátriumot, bromphenolkéket, formylviolettet és kongovöröst.

Az egyenérték pontnál fellépő színváltozás az alizarinsulfosavsnátrium kivételével valamennyi indikátornál határozott és éles. Az alizarinsulfosavsnátriumnál ugyanis a sárga és a testszín közötti színkülönbséget, bár kifogástalanul észlelhetjük, mégis erősen kell figyelni. Ilyenkor a csapadék az egyenérték pontnál rózsaszínnel adszorbeálja a festéket, azonban a nem adszorbeálódott festék sárga színe nem tűnik el. Az átmeneti testszint a nem adszorbeálódott festék sárga színe és az elegyben levő rózsaszínű csapadék elegyedése okozza.

II. Bromid-ion titrálása.

A bromid-ion titrálását 0.1 n. KBr oldatban ecetsav, salétromsav és kénsav jelenlétében végeztük. Indikátorként használtuk a tropäolin 00, alizarinsulfosavsnátriumot, bromphenolkéket, formylviolettet és kongovöröst.

Az egyenérték pontnál fellépő színváltozás az alizarinsulfosavsnátrium kivételével valamennyi indikátornál határozott és éles. Legfeltűnőbb a színváltozás a nagy színkülönbség miatt a bromphenolkéknél, miért is a bromidok titrálásánál ez az indikátor a legmegfelelőbb.

³ Ztschr. f. anal. Cham. 71. 235. 1927.

III. Jodid-ion titrálása.

A jodid-ion titrálását 0.1 n. KJ oldatban ecetsav, salétromsav és kénsav jelenlétében végeztük. Indikátorként használtuk a bromphenolkéket, formylviolettet és kongovöröst.

3. sz. táblázat.

0.1 n. KJ cm ³	CH ₃ . COOH n. konc.	Indikátor :	Elhasznált 0.1 n. AgNO ₃ cm ³	Eltérés %-ban
10	0.15-ig	Formylviolett,	10.00	± 0.00
10	0.20 "	2—3 csepp,	10.02	+ 0.19
20	0.20 "	liláskék-zöld-kék	20.00	± 0.00
20	0.30 "		20.02	+ 0.14
10	0.17 "	Kongovörös,	10.00	± 0.00
10	0.20 "	2—3 csepp,	10.02	+ 0.19
20	0.20 "	liláskék-rózsa	20.00	± 0.00
20	0.30 "		20.02	+ 0.14
	HNO ₃ n. konc.			
10	0.005 "	Bromphenolkék,	10.00	± 0.00
10	0.01 "	4—6 csepp,	10.02	+ 0.19
20	0.01 "	sárga-kék	20.00	± 0.00
20	0.02 "		20.02	+ 0.14
10	0.01 "	Formylviolett,	10.00	± 0.00
10	0.02 "	2—3 csepp,	10.02	+ 0.19
20	0.02 "	kék-zöldessárga-kék	20.00	± 0.00
20	0.03 "		20.02	+ 0.14
10	0.003 "	Kongovörös,	10.00	± 0.00
10	0.004 "	2—3 csepp,	10.02	+ 0.19
20	0.004 "	liláskék-rózsa	20.00	± 0.00
20	0.005 "		20.02	+ 0.14
	H ₂ SO ₄ n. konc.			
10	0.001 "	Bromphenolkék	10.00	± 0.00
10	0.0015 "	4—6 csepp,	10.02	+ 0.19
20	0.0015 "	zöldessárga-kékeszöld	20.00	± 0.00
20	0.002 "		20.02	+ 0.14
10	0.002 "	Kongovörös,	10.00	± 0.00
10	0.003 "	2—3 csepp,	10.02	+ 0.19
20	0.0025 "	liláskék-rózsa	20.00	± 0.00
20	0.003 "		20.02	+ 0.14
20	0.004 "			

színváltozás nincs.

Az egyenérték pontnál fellépő színváltozás valamennyi indikátornál határozott és éles. A színváltozás legszembeütőbb a bromphenolkéknél, ezért a jodidok savanyú közegben való titrálásánál ez az indikátor a legmegfelelőbb.

* * *

Amint az eredmények mutatják a feltüntetett indikátorokkal a klorid, a bromid és a jodid-ion savanyú közegben bizonyos savkoncentráció határán belül jól titrálható. A titrálást minden esetben úgy végeztük, hogy a lemért titrálendő folyadékot és savat kb. 50 cm³-re hígítottuk. Még kifogástalanul megy a titrálás 0.3 n ecetsav jelenlétében. A jodid-ion még 0.03 n. salétromsav jelenlétében is titrálható, míg kénsav jelenlétében alig 0.002 n. savkoncentrációig

titrálhattunk. Kénsav jelenlétében egyedül a jodid-ion titrálásánál értünk el 0.003 n. savkoncentrációt. Mindezek szembetűnően bizonyítják azt, hogy Kolthoff által ecetsavas közegben használt indikátorok bizonyos mennyiségű ásványi savak jelenlétében is jól használhatók. Használhatóság szempontjából az általunk bevezetett két indikátor a formylviolett és a kongovörös, Kolthoff indikátoraival azonos értékű.

Az oldatoknak titrálás előtti felhígítását azért kell elvégezni, mert a megadott savkoncentráción felül, ezenkívül töményebb haloid oldatban a gyors koaguláció és a festék esetleges kicsapódása miatt a színváltozás nem következik be, vagy ha bekövetkezik is, az egyenérték pont bizonytalanul észlelhető. A festék kicsapódását a legfeljebbnek találtuk a kongovörösnél.

A felsorolt indikátorokon kívül még számos más festéket is megvizsgáltunk, azonban ezekkel kielégítő eredményt nem kaptunk. Helykímélés céljából ezek felsorolásától eltekintünk.

Említésre érdemes a sósav klorid tartalmának titrálása (lásd 1. sz. táblázat) Fajans-féle módszerrel. Amint az eredmények mutatják a sósav klorid tartalmát ezüstnitrát oldattal formylviolett jelenlétében a megadott koncentrációs határig közvetlenül és pontosan titrálhatjuk.

Végül megemlítjük, hogy Kolthoff nyomán ecetsavas közegben az általa is használt nátriumacetát, cinkszulfát, magánszulfát, kálium-aluminiumsulfát és rézszulfát jelenlétében is végeztünk titrálásokat. Kísérleteink Kolthoff vizsgálataival megegyező eredményt mutattak, miert is ezek közlését mellőzzük. Mindössze annyit említünk meg, hogy rézszulfát jelenlétében színváltozást egyik esetben sem észleltünk, egyébként a többi só, a nátriumacetát kivételével, mely 0.2 n. koncentrációban sem zavar, a klorid és a bromid ion titrálásánál k. b. 0.01 n. koncentrációig zavart nem okoz. A jodid ion titrálásánál, a nátriumacetát kivételével, a kérdéses sók jelenlétében színváltozás nem következik be.

* * *

Itt is köszönetet mondunk *dr. Kiss Árpád* professor úrnak, aki szives érdeklődésével buzdította munkánkat, valamint azon lekötöző szivességéért, mellyel rendelkezésünkre bocsátotta a Rockefeller-alap támogatásával beszerzett anyagokat.

Titration der Halogene in saurem Medium nach der Fajans'schen Methode.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität, Szeged.

Vorstand: Prof. Dr. A. v. Kiss.

Es wurde NaCl, HCl, KBr und KJ bezw. das Chlorid-, Bromid- und Jodidion in Gegenwart von Essig-, Salpeter- und Schwefelsäure titriert. Als Indikatoren wurden Tropäolin 00, Alizarinsulfosauresnatrium, Bromphenolblau, Formylviolett und Kongorot verwendet.

E. A. Kocsis und L. Pollák.



Kémszer kis mennyiségű hidrogénperoxid kimutatására.

Dr. Plank Jenő-től.

Érk. 1934. VI. 18.

A hidrogénperoxid kimutatására alkalmas reakciók közül *F. Feigl* és *E. Fränkel*¹ közölték azokat, melyek kis mennyiségek kimutatására a legalkalmasabbak. Nem kevésbé érzékeny reagenshez jutunk, ha valamilyen cerovegyület vizes oldatát tömény káliumkarbonát oldattal elegyítjük feleslegben. Így az eleinte keletkező cerokarbonáteszapadék feloldódik és káliumcerokarbonátot tartalmazó tiszta oldatot kapunk. Ha ezt az oldatot hidrogénperoxiddal elegyítjük, annak mennyisége szerint, az oldat sárga-, sőt sötétbarna színűre változik, mert káliumpercerikarbonát keletkezik. *Job*,² sőt előtte már *Lecoq de Boisbaudron*³ a cerium kimutatására a hidrogénperoxidot ajánlották ammoniás oldatban, amikor azonban vas jelenléte zavar.

A fenti folyamat nagyon jól használható kis mennyiségű hidrogénperoxid kimutatására. E célból ceroszulfátoldatot (kb. 0.1 mólos) annyi tömény káliumkarbonátoldattal elegyítünk, míg a keletkezett csapadék megint feloldódik és a kémszer egy-két cseppjét porcelláncsészében vagy cseppentőlemez mélyedésében elegyítjük a vizsgálandó oldat egy-két cseppjével. Hidrogénperoxid jelenlétében sárga, ill. barna szín jelzi annak jelenlétét. Ily módon még 0.1 γ hidrogénperoxid mutatható ki 1:160,000 hígításban.

A kémszer a levegő oxigénjétől is megsárgul, ezért mindig frissen készítendő cerosó és káliumkarbonát oldatainak elegyítésével. Ha nagyon kevés a hidrogénperoxidtartalom, célszerű vakpróbát is csinálni.

Nachweis kleiner Mengen Wasserstoffsperoxyds.

Die Mischung einer Cerosulfat und überschüssiger, konzentrierter Kaliumcarbonat-Lösung ist ein empfindliches Reagens auf Wasserstoffsperoxyd. Je nach der Menge, tritt gelb bis braun Färbung auf. Erfassungsgrenze 0.1 γ , Grenzkonzentration 1:160.000.

J. Plank.

A kén hatása a fenol és krezol hidrogénezésére.

— Dolgozat a kir. József-műegyetem chemiai technologiai laboratóriumából. —

Bognár Aurél-től.

Érk. 1934. X. 5.

Az utolsó évtizedek energiaszolgáltatásában nagy szerepet játszó cseppfolyós tüzelőanyagok közismert előnyeiknél fogva egyes területeken, mint versenyen kívül álló energiaforrások szerepelnek.

Régebben a különböző célokra felhasználható cseppfolyós tüzelőanyagok egyedüli nyersanyaga az ásványolaj volt. Ma már az e téren elvégzett tudományos kutatások eredményeként több többé-kevésbé gazdaságos eljárást ismerünk ásványolajat pótló, vagy vele teljesen egyenértékű anyagok előállítására.

¹ Mikrochemie 12. 303.

² Compt. rend. 126. 246.

³ Compt. rend. 100. 605.

Ezeknek az eljárásoknak egyike a nagy nyomáson dolgozó katalitikus hidrogénezés. Katalyzátorai a periodusos rendszer VI. csoportjába tartozó fémek oxidjai és szulfidjai, amelyek mellett a kén illetve kénhidrogén a reakcióegyensúlyok kedvező irányban való eltolásával nagy szerepet játszik. A kénnek e hatásával *dr. Varga József* műegyetemi tanár szabadalmi leírásában találkozunk először. *Szeszich és Huppe*¹ utalnak erre a *Varga* által talált hatásra és különböző kátrányok és szenek hidrogénezésekor elismerik a szabadalmi leírásokkal egyezően, hogy a benzin-hozam anyagonként különböző, de ugyanazon anyagnál egy meghatározott kémennyiség jelenlétében éri el a legjobb kitermelést. A nyersanyag 1—15%-ának megfelelő kémennyiségnél van ez az optimum.

Munkám folyamán a fenol és krezol nagy nyomáson végzett hidrogénezésénél különböző kén mennyiségek hatását vizsgáltam MoO_3 katalyzátor jelenlétében.

A fenol és a krezolok egyrészt akadályozzák egyes kátrányolajok gazdaságos értékesítését, másrészt a technikai alkalmazás elé gördítenek akadályt. Hidrogénezéssel azonban átalakíthatók semleges olajokká. Célom nem az volt, hogy a teljes átalakulás optimális körülményeit, hanem különböző kén mennyiségeknek az átalakulásra gyakorolt hatását állapítsam meg.

A kísérleteket 3,3, illetve 3,6 literes gázzal fűthető manganacélból készült forgó autoklávban végeztem. Az autokláv manométerrel és a pyrométer befogadására szolgáló, az autokláv belsejébe nyúló acélcsővel volt felszerelve. A nyomást közvetlenül a manométeren, a hőmérsékletet pedig az acélcsőben szigetelten elhelyezett Pt—Pt, Au thermoelemhez kapcsolt millivoltmérőn olvastam le. A nagy nyomású hidrogént acél palackból, vagy kompresszoron keresztül bocsájtottam a reakciótérbe.

Fenol hidrogénezése.

Merck-féle fenolt 0,0, 2,0, 4,0, 8,0, 16,0% kén jelenlétében 480 C°-on hidrogéneztem. Ezt a hőmérsékletet egyenletes fűtéssel egy óra harmincöt-negyven perc alatt értem el. Egy percre 480 C°-on tartva a hőmérsékletet a fűtést megszüntettem és az autoklávot forgás közben kihűlni hagytam.

100 g fenolra bemért hidrogén mennyiség:

	0,0	2,0	4,0	8,0	16,0% S hozzáadásnál
	9,03	8,27	8,27	8,20	8,27 gramm
	101,2	92,5	92,5	92,1	92,5 liter.
A H_2 nyomása	92,0	92,5	92,5	92,1	92,5 atm. 0° 760 mm.

A bemért hidrogén mennyiségek között látható ingadozások a különböző úrtartalmú autoklávok és a változó barométerállás következményei. A nyomásra vonatkozó adatok a kísérlet megkezdése előtti nyomást jelentik normál atmoszférákban. Különböző autoklávok használata azért volt szükséges, mert a kén megtámadja az autokláv falát, szulfidokat képez. Az ilyen autokláv csak nagyon hosszadalmas

¹ „Brennstoff Chemie“ 1933. 211—23. oldal.

és körülményes tisztítás után válik alkalmassá kén-adagolás nélküli kísérletek végzésére.

A kísérlet végrehajtására az autoklávban, ürtartalmának megfelelő mennyiségű fenolt és katalizátort helyeztem el. Lezárva az autoklávot, a szeleppel ellátott manométercsövön keresztül addig bocsájtottam be a hidrogént, míg a manométer 100 atmoszférát mutatott. A nyomás a hőmérséklettel arányosan, a gáztörvényeknek megfelelően csak addig emelkedett, míg a fenol tenziója a bent uralkodó nagy nyomáson elhanyagolható volt. A maximális nyomást nem a legnagyobb hőmérsékleten értük el, mert egy bizonyos hőmérséklet felett a reakcióba lépő hidrogén mennyiség folytán beállott nyomáscsökkenés nagyobb, mint a hőmérséklet okozta nyomásnövekedés. 480 C°-on a nyomás 205 és 222 atm. között váltakozott a kén hozzáadással arányosan.

A hidrogénezés termékei gáz és folyékony halmazállapotúak. A változatlanul maradt fenolt mindig a folyadékban találtam meg oldott állapotban. A víz és olajból álló folyadékban a fenol hidroxil csoportjából keletkezett víz csak a kitermelés szempontjából érdekelt, míg az olaj és a gázban lévő szénhidrogének minősége és mennyisége a reakciók lefolyásáról nyújtott felvilágosítást.

Az autokláv lehűlése után az állandóan egyenletes sebességgel kibocsájtott gázból átlagmintát vettem. A reakció folytán keletkezett gázokból és a változatlanul megmaradt hidrogénből összetevődő gáz keveréket gázórával megmértem és a manométer állásából számítással ellenőriztem. A gázelemzés Jäger szerint történt. A kénhidrogén elnyeletése után, kvarcsőben különböző hőmérsékleten égettem el rézoxiddal a hidrogént, majd a telített szénhidrogéneket. Telítetlen szénhidrogént a gázban nem találtam.

100 g fenolból keletkezett szénhidrogén:

	0,0	2,0	4,0	8,0	16,0% S hozzáadásánál
	2,40	3,44	3,88	5,40	7,53 liter
	4,12	4,67	5,90	8,21	11,61 gramm.
Szénszám	2,6	2,2	2,3	2,3	2,4.

A szénszám a gázban lévő szénhidrogén molekulák szén tartalmának középértéke. Az égetésnél mutatkozó térfogatnövekedésből számítható ki.

A kén hatására több kisebb szénszámú C_nH_{2n+2} összetételű szénhidrogén keletkezett. A kisebb szénszám az erélyesebb hidrogénezés következménye, a kén hidrogénben dúsabb, kis molekulásúlyú termékek keletkezését segítette elő. A kén mennyiségének növelésével a magasabb methánhomológok mennyisége egy kissé nagyobbodik, ami a nagy hidrogén fogyasztás következtében lecsökkent parciális hidrogén nyomás következménye. 16,0% kén hozzáadásánál a hidrogénnek közel 72%-a elfogy. Ennél a kén mennyiségnél nagyon szembetűnő a kén erélyesebb roncsoló és hidrogénező hatása, mivel 11,6% szénhidrogén keletkezés mellett is még alacsonyabb a szénszám, mint a kén nélkül végzett kísérletnél.

A kén hatására a metánszénhidrogének mennyiségének megnagyobbodásával nagyobb hidrogénfogyasztás is jár.

100 g fenolra eső hidrogén fogyasztás:

0,0	2,0	4,0	8,0	16,0% kénnél
4,89	4,87	4,96	5,38	5,93 gramm.

A metánszénhidrogének szaporodásának ellenére a hidrogén fogyasztás a 2,0% kén hozzáadásánál némi csökkenést mutat. Itt a kénnek egy másik hatását ismerjük meg és pedig azt, hogy ugyanolyan mérvű hidrogénezést kisebb mennyiségű hidrogénnel tud végrehajtani. A nagyipar szempontjából a kén hatás alkalmazásának egyik legfontosabb oka ez.

Az olaj vizsgálati adatai a következők:

Kén hozzáadás	0,0	2,0	4,0	8,0	16,0%.
Hidroaromás + paraffin szénhidrogének	42,2	39,7	43,5	44,5	45,6%.
Fenol	1,5	2,5	5,0	7,5	15,0%.
Fajsúly	0,818	0,833	0,838	0,840	0,852.

Desztilláció:

kezdődik	62	57	55	49	44 C ^o -on
80 ^o -ig forr	83,0	66,0	59,0	55,0	50,0 térf. %
90 ^o -ig	91,0	84,0	79,0	76,0	66,0
110 ^o -ig	93,6	89,0	85,0	83,5	73,5
180 ^o -ig	95,2	93,5	91,0	90,0	87,5
200 ^o -ig	95,8	98,0	96,0	befagy befagy.	

A hidroaromás + paraffin szénhidrogének mennyiségét 100%-os kénsavval való erélyes összerázás után visszamaradó részből állapítottam meg. A fenolt 14%-os nátronlúggal oldottam ki az olajos részből és ennek térfogatsökkenéséből számítottam ki. A desztilláció Engler szerint történt.

A hidroaromás és paraffin szénhidrogének, valamint a fenol mennyisége és a fajsúly értékei a növekvő kén tartalommal nagyobbodnak. A hidroaromás és paraffin szénhidrogének mennyiségének növekedése egyező a gáznál már tapasztalt szénhidrogén mennyiség szaporodással. Ezeknek a vegyületeknek a forráspontja okozza azt, hogy a desztilláció kezdete az átlagos forráspont (K_z) emelkedésének ellenére is alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik.

A 8,0 és a 16,0% kén adagolás mellett elvégzett kísérleteknél a desztillációt nem hajthattuk teljesen végre, mert a hűtőben a 180 C^o-on forró fenol kikristályosodott és eltömte a hűtőt.

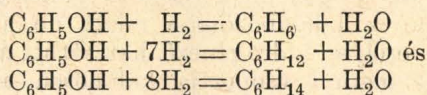
A fajsúly fokozatos növekedése a változatlanul maradt fenol mennyiségével és a magasabb forráspontú termékek keletkezésével függ össze.

A desztillációs görbe összehasonlítása alapján a következő törvényszerűségeket állapíthatjuk meg. A paraffin és hidroaromás termékek nagy részének a 80–90^o-ig terjedő párlatban kell lenni, mert ha a magasabb frakciókban, vagy egyenletesen lennének elosztva, akkor mennyiségüknek a görbék adataival arányosan csökkenni kellene. A hidroaromás részek vizsgálatánál sikerült megállapítani, hogy azok főrésze ciklohexán metyleiklopentánnal. A paraffinok

között kevés 100 C⁰ felett forró részt is találtam. Az aromás részek vizsgálatánál kiderült, hogy a kén nélkül végzett kísérletnél kapott olaj aromás része túlnyomó részben csak benzolt és toluolt tartalmaz. 2⁰/o kén az aromás részek keletkezését segíti elő, aminek hatását a hidrogén fogyasztásban már láttuk. Ez, vagy még kevesebb kén mennyiség lenne tehát az optimum abban az esetben, ha benzint nyerés szempontjából akarnók hidrogénezeni a fenolt. A kén mentes és kevés ként tartalmazó kísérletek desztillációs görbéjére jellemző, hogy 110⁰-tól 180⁰-ig kevés desztillál át. Több kénél már magasabb forráspontú termékek is keletkeznek, ezek a nagy hidrogén fogyasztás következtében lecsökkent nyomású reakciótér másodlagos termékei.

A kén hatás tehát a kén mennyiségével arányosan fokozódó roncsolás, amely elég hidrogén jelenlétében erősödő hidrogéneződésnek felel meg. Ha nincs elég hidrogén felesleg, akkor polimerizálódás történik és változatlanul marad a kiindulási anyag egy része. A növekvő kén adagolással arányosan át nem alakult fenol tehát nem azt jelenti, hogy sok kén az átalakulást megakadályozza, hanem csak azt, hogy kevés hidrogén jelenlétében nem tudja kifejteni a hatását.

Mivel a reakció nem egységes, nem csak a



folyamatok, hanem számtalan egyéb reakció is játszódik le egymás mellett, tehát az elméleti kitermelést nem tudjuk kiszámítani. A nyert termékeket a fogyasztott hidrogén mennyiség és a bemért fenol összegére vonatkoztatjuk.

Az összes terméket (folyadék + gáz + átalakulatlan fenol) számításba véve a kitermelés a következő:

0,0	2,0	4,0	8,0	16,0 % kén hozzáadásánál
95,33	94,82	94,66	95,32	96,70 súly %.

A veszteségek a ki nem küszöbölhető kísérleti hibákból származnak. Az autokláv kiürítése sohasem tökéletes, mert a falakhoz mindig tapad kevés folyadék. Ugyancsak hibát okoz a kiöntéskor a folyadék párolgása, amit az elnyelt gázok felszabadulása elősegít. Az autoklávban visszamaradó gáz szintén olyan veszteség, amit nem tudunk meghatározni.

Másként alakul a kitermelés, ha csak az olaj és víz összegére számítjuk ki.

0,0	2,0	4,0	8,0	16,0 % kénél
91,39	90,05	89,07	87,54	85,43 súly %.

ha csak az olajat vesszük tekintetbe

74,86	74,16	73,19	71,73	69,70 súly %.
-------	-------	-------	-------	---------------

A kén adagolás növelésével emelkedik a gáz alakú termékek mennyisége, ami a már említett kisebb molekulásúlyú szénhidrogének keletkezésével függ össze. A keletkezett víz mennyisége az olajhoz hasonlóan kis csökkenést mutat. A kitermelésben mutatózó nagy is

aránytalanul elosztott veszteségek zavarják a pontos megállapításokat. Krezolnál ezekből az adatokból sokkal tisztábban látni.

A kénvirág alakjában a fenol mellé adagolt kén a reakció folyamán kénhidrogénné alakult. Nagy kén mennyiségeknél ez az átalakulás erősen hozzájárul a hidrogén fogyasztáshoz, aminek szintén szerepe van a magasabb forráspontú termékek keletkezésének elősegítésében.

Krezol hidrogénezése.

A kísérletekhez 1,038 fajsúlyú 190—202 C^o között forró technikai „trikrezolt“ használtam. A hidrogénezést a fenolhoz teljesen hasonló körülmények között végeztem.

100 g krezolra bemért hidrogén

0,0	2,0	4,0	8,0	16,0 % kén hozzáadásánál
9,09	8,28	8,21	8,22	8,24 gramm.

A kén hatása itt is közel ugyanaz mint a fenolnál. A hidrogénezett folyós termék és gáz mennyisége és minősége azonban eltérnek a kiindulási anyagok különbözősége miatt, de a változások hasonló irányúak. A kén erélyes hidrogénező hatását itt még határozottabban látjuk. A krezol methyl csoportja különösen alkalmas arra, hogy metánná alakuljon. Az itt keletkezett gázalakú szénhidrogének mennyisége több mint a fenolnál, de a szénszám a sok methán miatt erősen lecsökken.

100 g krezolból keletkezett gázalakú szénhidrogén

	0,0	2,0	4,0	8,0	16,0 % kén hozzáadásánál
	8,29	6,87	9,97	11,54	11,83 gramm.
Szénszám	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0.

A fenolnál a kénhatás a gázalakú szénhidrogének szénszámának csökkenésében nyilvánult meg, itt ennek az ellenkezőjét látjuk: kénnel a szénszám nagyobb, mint a kénmentes kísérleteknél. Fenolnál gázalakú szénhidrogének csak a benzolgyűrű szétroncsolása folytán keletkezhetnek. Erélyesebb roncsolást tehát kisebb szénszám jellemez. Itt azonban kis szénszámú gázalakú termék keletkezhet a mag szétroncsolódása nélkül is, a methyl csoportnak methánná alakulásával. Ha a krezolnál 1,0-nél nagyobb szénszámú termékeket találunk, akkor az annyit jelent, hogy a mag is roncsolódott; minél nagyobb a szénszám annál erősebb volt a roncsolás, és annál több a magból származó magas szénatomú szénhidrogén a gázban, ami ugyanazon metán mennyiséghez hozzáadva szénszám növekedést idéz elő. Ha a roncsolás folyamán a metán mennyisége is növekedett és a szénszám mégis emelkedik, akkor a roncsolás még erélyesebb.

A fogyasztott hidrogén mennyiség majdnem teljesen megegyezik a fenolnál végzett kísérletek megfelelő adataival.

0,0	2,0	4,0	8,0	16,0 % kén hozzáadásánál
5,43	4,64	4,98	5,24	5,65 gramm.

A keletkezett gáz több, tehát a hidrogén fogyasztásból több esik a gázalakú termékekre. Ezért nem keletkezhetett itt olyan sok alacsony forráspontú folyadék.

A reakció folyamán keletkezett olaj adataiban észlelhető változások iránya egyezést mutat a fenol megfelelő adataival, a minőségben azonban nagyobb eltérések vannak.

Kén hozzáadás	0,0	2,0	4,0	8,0	16,0%.
Hidroaromás + paraffin szénhidrogének	39,6	34,0	38,1	44,4	41,2%.
Krezol	2,0	2,5	3,0	3,5	7,0%.
Fajsúly	0,813	0,821	0,814	0,815	0,815.

Desztilláció:

kezdődik	57	60	54	52	50 C ⁰ -on
80 ⁰ -ig forr	4,0	3,5	4,5	5,0	6,0
90 ⁰ -ig	14,5	10,5	14,0	15,0	15,0
110 ⁰ -ig	70,0	66,0	68,0	64,0	59,0
120 ⁰ -ig	85,0	82,0	83,5	78,5	73,5
150 ⁰ -ig	95,0	94,8	94,0	92,0	88,5
200 ⁰ -ig	97,0	98,0	97,0	96,0	95,0%

A hidroaromás és paraffin szénhidrogének mennyisége csak nagy kénmennyiségeknél mutat növekedést a kén nélkül végzett kísérletekhez viszonyítva. A forráspont kezdete a 2,0% kén hozzáadással végzett kísérlet kivételével alacsonyabb és a kén hozzáadással arányosan csökken. A paraffin és hidroaromás szénhidrogének a fenollal ellentétben itt a magasabb forráspontú párlatokban is szerepet játszanak, ami a nagyobb molekulású kiindulási termék következménye. A desztillációs görbe a fenolhoz hasonlóan a kén adagolással arányosan a magasabb forráspontú részek felé tolódik el.

Az eltolódás azonban nem olyan nagy mint a fenolnál, ami arra mutat, hogy a krezol könnyebben hidrogénezhető és a keletkező termékek nem hajlamosak annyira a polimerizálódásra.

A könnyű hidrogéneződés mellett szól még az is, hogy a változatlanul maradt krezol, azonkívül a 150 C⁰ felett forró párlatok mennyisége minden esetben kisebb, a krezol magasabb forráspontjának ellenére is, a fenol megfelelő adatánál.

A keletkezett aromás termékek között fő szerepet a toluol játszik. Az olajra számított kitermelés

0,0	2,0	4,0	8,0	16,0% kén hozzáadásnál
73,25	75,06	73,67	73,41	69,15%.

A kitermelés adatai itt teljesen megbízhatók, mert a kevés alacsonyan forró folyadék párolgása révén kevés a kísérleti hibából származó veszteség. Ami veszteség van az a termékek hasonlósága révén egyező.

Krezolnál tehát a kén hatására nemcsak a hidrogén fogyasztás előnyös csökkenését, hanem a kitermelés határozott javulását is észlelhetjük.

Röviden összefoglalva a kén hatását, a következők állapíthatók meg:

A kén főhatása elég hidrogén jelenlétében az erélyes roncsoló hidrogénezés. A keletkezett termékek között fő szerepet játszanak az alacsony forráspontú telített szénhidrogének. A katalizátor mellé adott sok kén a cseppfolyós termékben több hidroaromás és paraffin szénhidrogén képződését segíti elő. Ha nincs elég hidrogén, a hőmérséklet magas és sok a kén, akkor polimerizáció is mutatkozik. A kitermelésre a kis kén mennyiségek kedvezőbbek.

Hálás köszönetet mondok *dr. Varga József* műegyetemi tanár úrnak, munkám végzése alatti szíves támogatásáért.

Einfluss des Schwefels bei der Hydrierung von Phenol und Trikresol.

Es wurde der Einfluss von ansteigenden Schwefelmengen bei der Hochdruckhydrierung des Phenols und Trikresols in Gegenwart von MoO_3 untersucht. Die Versuche wurden bei 100 Atm. Anfangsdruck durchgeführt. Die Wirkung des Schwefels wurde aus den entstandenen gasförmigen und flüssigen Produkten ermittelt.

Der Katalysator wirkt in Gegenwart von Schwefel energischer; es bilden sich niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe in grösserer Menge. Wird mehr Schwefel verwendet, so entstehen viel hydroaromatische und gesättigte Kohlenwasserstoffe. Ist weniger Schwefel zugegen, wird die Ausbeute vorteilhaft beeinflusst.

Triresol wird leichter hydriert als Phenol; die vorteilhafte Wirkung des Schwefels ist an den Produkten am besten sichtbar.

A. Bognár.

A tunicin állítólagos előfordulása a szépiák hátlemezében.*

Müller Sándor-tól.

Érk. 1934. IX. 17.

A tunicin előfordulása egyes állatrendekben a növényvilággal való phylogenetikai összefüggésre mutat. Általában elterjedt nézet, hogy az alacsonyabb állatformáknak magasabbrendűvé fejlődésével párhuzamosan a támasztó vázat alkotó tiszta szénhidrátokat nitrogéntartalmú szénhidrátok, ezeket pedig fehérjék váltják fel.¹ Ha áttekintjük a különböző állatrendek támasztó vázának anyagait, ez a nézet nem állja meg helyét. Míg a tunicin a legalacsonyabb állatcsoportoknál alig, a legtöbbször (szivacsok, cölenteráták, echinodermáták, férgek, izeltlábuak, molluskák, bryozoák, brachiopodák) egyáltalán nem mutatatható ki, addig az aránylag igen magas fejlettségű tunicáták vázáinak ez a szénhidrát a főeleme.

Ezért feltűnést keltő *Ambrogn*-nak² azon régebbi megállapítása, hogy a klorcinkjódreakcióval a chitin mellett tunicin jelenléte más állatcsoportokban is kimutatható, így a molluscáknál és az arthropodáknál. A színreakciót adó anyagot rézoxidammoniókkal extrahálta

* A nápolyi Stazione Zoologica biochemiai laboratóriumában és a tihanyi Magyar Biológiai Kutatóintézet 2. osztályán, az Orsz. Ösztöndíjtanács támogatásával készült dolgozat.

¹ v. ö. *R. Neumeister*, *Lehrb. d. Physiol. Chem.* 1896. 461. old.

² *B. Ambrogn*, *Mittheil. Zoolog. Stat. Neapel*, 2. 475. (1890).

és elkülönítette, de tekintettel arra, hogy csak kis mennyiség állott rendelkezésére, közelebbi vizsgálatokat nem közölt róla. Ezzel szemben *Fr. N. Schulz*³ a kérdéses anyagot albuminszerű terméknek tartja, mely oldódik rézoxidammoniakban. *Ambrohn* megfigyelését tévesnek minősíti. Kíváncsnak látszott tehát a tényállás közelebbi megvizsgálása, annál is inkább, mert a tunicin kimutatása acetolysissal egyszerű feladat.⁴

Kísérleteimhez a közönséges tintahal (*Sepia vulgaris*) hátlemezeit használtam, melyekből *Ambrohn* szerint a legcélszerűbben lehet az általa említett terméket vizsgálatra alkalmas mennyiségben előállítani. A gondosan lemosott és megtisztított hátlemezek híg klorcinkjódoldattal élénk, vöröses-ibolya színeződést adnak. A reakciót megkapjuk nemcsak a lemezek felületén (ahol esetleg növényi szennyezésre, algákra stb. lehetne gondolni), hanem a lemezek belső részéből készült metszeteken is, melyeknek mikroszkópos képe azt mutatja, hogy a színeződő anyag egyenletesen, hálószerűen van eloszolva a mészkristályok között.

Ismeretes ellenben, hogy a tiszta celluloze klorcinkjóddal sötét-kék színreakciót ad és így az ibolyásvörös színeződést nem lehet kétségtelen bizonyítéknak tekinteni. Régebbi megfigyelések szerint a chitin ezzel a reagenssel nem színeződik, viszont későbbi vizsgálatok kiderítették, hogy a vékony és főleg fiatalkorú chitin ibolyás színeződést mutat, ha a klorcinkjódoldat nem túlságosan tömény. *Krawkow*⁵ a különböző eredetű chitinpróbák eltérő viselkedése alapján feltételezi, hogy az állatvilágban különféle chitinvegyületek fordulnak elő. Ezzel szemben *Zander*,⁶ kritikailag megvizsgálva a chitin klorcinkjódreakcióját megállapította, hogy a chitin, megfelelő kísérleti feltételek betartásával, mindig ibolyásvörös színeződést ad. Saját kísérleteim *langusták* páncéljából készített tiszta chitinnel ugyanerre az eredményre vezettek.

Mint hogy a chitin rézoxidammoniakban nem oldódik, szükségesnek mutatkozott az *Ambrohn*-féle anyag előállítása és megvizsgálása. Háromszáz darab megtisztított és a napon kiszáritott hátlemezt finom porrá őrölve, híg sósavval mésztelenítettem. Az így nyert anyagot aszbesztiszűrőn leszűrtem, vízzel kimostam, majd 10⁰/o-os nátronlúggal 6 óra hosszat 80⁰-ra melegítettem. Az ismételten kimosott, szürkés színű terméket 1,5 liter normál-rézoxidammoniakkal rázattam 6 órán át, majd üvegszűrőn leszivattam és a szüredéket, erős hűtés közben, 10⁰/o-os sósavval megsavanyítottam. Finom, pelyhes, alig színezett csapadék vált le, melyet centrifugálással elkülönítettem a folyadéktól és négyszer vízzel, háromszor 96⁰/o-os alkohollal és végül acetonnal kimostam. A kapott terméket rézoxidammoniakban oldva az előbbi eljárást megismételtem. Az így nyert, vacuumban szobahőmérsékleten szárított anyag világosbarna színű, száraz agyagra emlékeztető por. Kitermelés: 12,2 g, azaz lemezekként kb. 40 mg. Vízen és szerves oldószerekben nem oldódik.

³ *Fr. N. Schulz*, Ztschr. Physiol. Chem. 29. 124. (1900).

⁴ *E. Abderhalden, G. Zemplén*, Ztschr. Physiol. Chem. 72. 58. (1911).

⁵ *N. P. Krawkow*, Ztschr. Physiol. Chem. 29. 177. (1893).

⁶ *E. Zander*, Pflügers Arch. ges. Physiol. 85. 545. (1897).

Ennek a terméknek vizsgálata a következő eredményre vezetett: (a) 2 atm.-nyomás alatt 100⁰-on 10⁰/o-os sósavval 2 óra hosszat melegítve csak kis mennyiség ment oldatba és a szűrlet a Fehling-oldatot csak nyomokban redukálja. (b) 0.2726 g anyag elhamvasztva izzító kemencében 0.0032 g szilárd maradékot ad, mely megfelel az eredeti anyag 1.17⁰/o-ának. (c) A termék nagy mennyiségű nitrogént tartalmaz: 0.2268, 0.3580 g anyagra fogy 21.83, 35.02 cm³ 0.1-n H₂SO₄ (Kjeldahl), megfelelően 13.49, illetve 13.70⁰/o nitrogénnek. (d) Kísérletek a terméket a celluloze vizsgálatánál szokásos módon acetylsissal lebontani és az elegyből oktaacetylcellobiosét elkülöníteni, negatív eredményre vezettek. Az anyag több heti állás után sem ment oldatba és a felette levő folyadékot leszűrve és vízbeöntve sem sikerült oktaacetylcellobiosét előállítani. A magas hőmérsékleten (100⁰) végzett kísérleteknél az anyag egy része oldatba ment és lehűléskor olajos cseppekben vált ki. Oktaacetylcellobiose itt sem keletkezett.

Ez tehát kizárja azt, hogy a kérdéses anyag celluloze, illetve tunicin legyen és a magas nitrogéntartalom valószínűvé teszi, hogy *Ambrohn* „tunicin“-ja, hasonlóan a jelen kísérletekben nyert anyaghoz, denaturálódott és nehezen hidrolizálódó fehérjebomlástermékek (albuminátok) elegye, melyek rézoxidammoniakban komplex rézsók képzése közben feloldódnak és savval ismét kicsaphatók. Ez tehát igazolja *Schulz* nézetét.

Ennélfogva *Ambrohn* megállapítása, mely szerint a tunicin a tunicátákon kívül a molluscáknál is előfordul, tévedésen alapszik: a sepiák hátlemezében tunicin nem mutatható ki.

Über das vermutliche Vorkommen des Tunicins in den Rückenschulpen der Sepien.

*H. Ambrohn*² stellt in einer älteren Abhandlung fest, dass die Gegenwart von Tunicin, mittels der Chlorzinkjod-Reaktion, ausser bei den Tunicaten auch in anderen Tierklassen, so bei den Mollusken und Arthropoden, nachweisbar ist. Diese Angabe wurde von *Fr. N. Schulz*³ als Irrtum dahingestellt und das von *Ambrohn* isolierte Produkt als ein Albuminat angesehen. In Hinblick auf die Wichtigkeit der Verbreitung des Tunicins im Tierreich, wurde die von *Ambrohn* hergestellte Substanz näherer Untersuchung unterzogen. Es konnte jedoch, in Übereinstimmung mit *Fr. N. Schulz* festgestellt werden, dass dieses Produkt kein Tunicin enthält, sondern ein hoch stickstoffhaltiges Gemenge denaturierter Eiweissabbauprodukte darstellt.

S. Müller.

Ivóvizek tömeges kémiai vizsgálata.

Dr. Bolberitz Károly-tól.

— Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézetből. —

Érk. 1934. X. 15.

Az Országos Közegészségügyi Intézetben az ivóvizek higiéniai szempontból való megítélése céljából végzett nagyszámú vizsgálat (1933. évben több mint 3000 vízminta vizsgáltatott meg) szükségessé tette, hogy az ilyen tömeges elemzésekhez a laboratóriumi munka egyszerűsítésére és mechanizálására nyújtott lehetőségek a legteljesebb mértékben megvalósíttassanak. Tömeges kémiai vizsgálatok elvég-

zése számos problémát vet fel, mely egyes vizsgálatnál fel sem tűnik, itt azonban igen nagy jelentőséget nyer. Ezek a problémák az analitikustól talán távolabb fekszenek, foglalkozni azonban kell velük, mert tömeges vizsgálatok a gyakorlatban sűrűn fordulnak elő (üzemellenőrzés) és mert a laboratóriumi munka határfokát és az elért teljesítményt igen nagy mértékben befolyásolják. Csak egy példával kívánok rámutatni ennek a jelentőségére. Tegyük fel, hogy — vízvizsgálatokról lévén szó a következőkben — egy víz vizsgálatánál csupán egy pernyi időmegtakarítást tudunk elérni bizonyos eszközök alkalmazásával, ez évi 3000 vizsgálat esetén 50 óra, azaz 7—8 nap időmegtakarítást jelent, ami már nem elhanyagolható jelentőségű.

A következőkben arról kívánok beszámolni, hogy miképpen történik az Orsz. Közegészségügyi Intézetben a tömeges vízvizsgálatok elvégzése és milyen eszközökkel igyekeztünk a lehetővé vált egyszerűsítéseket és mechanizálást megvalósítani.

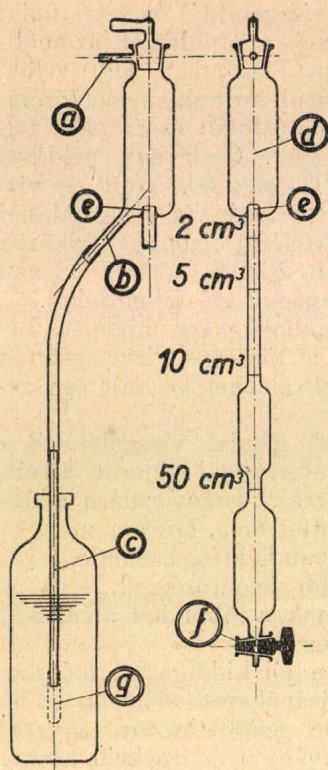
Ivóvizek higiéniai szempontból történő kémiai vizsgálatánál a következő alkatrészek meghatározása bir fontossággal: klorid, nitrát, nitrit, ammónia, szulfát, vas, oxigénfogyasztás, összes szilárd alkatrész, lúgosság és összes keménység. Tekintettel arra, hogy a nitrit és ammónia jelenléte legtöbbször már nyomokban is kifogásolandó, a vas és szulfát pedig rendszerint nem bir nagyobb jelentőséggel, ezek az alkatrészek csak minőségi vizsgálatot kívánnak, a többi hat alkatrészrel szemben mennyiségileg kell meghatározni.

A felsorolt alkatrészek meghatározására jól kidolgozott módszerek állanak rendelkezésre, melyek kiválasztásánál szem előtt tartandó, hogy a módszer egyszerű legyen (közvetlen meghatározás, egy-két jól tartható reagens), gyors legyen (ne kívánjon a reakció hosszú időt, mert ez az időbeosztást nagyon megnehezíti) és lehetőleg pontos legyen. E szempontok szerint legalkalmasabbak a térfogatos, kis mennyiségek esetén pedig a koloriméteres eljárások, míg a gravimetriás, vagy gazometriás eljárások mindenképen kerülendők.

Az ivóvizek higiénés vizsgálata a legtöbb laboratóriumban tömegesen történik és az alkalmazott módszereket a fenti szempontok szerint választották ki. Így ezek kisebb eltérésektől eltekintve általánosan elfogadottaknak tekinthetők.

Röviden vázolva az általunk használt módszereket: az összes szilárd alkatrész meghatározása bepárlással, 120° C-on való szárítással gravimetriás uton történik, a klórid meghatározás Mohr szerint, ammónia és nitrit Nessler oldattal, illetőleg jódcinkkeményítővel kvalitatíve, nitrát egy Jendrassik A. által kidolgozott és általam tökéletesített brucin-kénsavas kloriméteres eljárással, oxigénfogyasztás melegen, lúgos eljárással, lúgosság és összes keménység Wartha-Pfeiffer eljárása szerint történik, a szulfátot az összes szilárd alkatrészből, a vasat pedig káliumszulfocianiddal határozzuk meg.

Mindezen alkatrészek meghatározása jelentős munkát igényel. Magától értetődik, hogy tömeges vizsgálatnál nem célszerű minden egyes vizet külön végigvizsgálni az összes alkatrészekre, hanem több vízből határozzuk meg egyszerre ugyanazon alkatrészt, mert ezáltal megtakarítjuk, hogy minden víznél minden reagenst külön kelljen kézbevenni, kevesebb edényt piszkítunk stb. A másik oldalról viszont



1. ábra.

határt szab a túlnagy csoportok létesítésének, hogy ez esetben igen nagy felszerelésre és sok helyre van szükség, úgyszintén, hogy összeállítás, tévedés könnyebben fordulhat elő. A tapasztalatok szerint legalkalmasabb volt a vizeket huszas csoportokban vizsgálni. Ez az a csoportnagyság, melynél a fenti tényezők a legkedvezőbb eredőt adták.

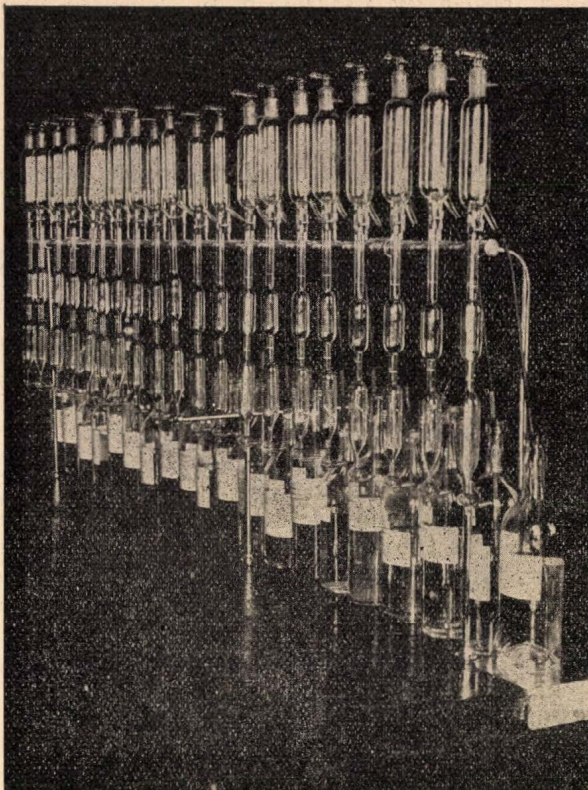
Másik probléma a vizsgálathoz szükséges anyag lemérése. Tekintettel arra, hogy folyadékról van szó, ez pipettákkal viszonylag gyorsan és egyszerűen történhetik. Mégis jelentőséget nyer ez a kérdés, midőn húszt vizet vizsgálunk egyszerre, mert ez esetben egyszeri pipettázás 25–30 percet, sok pipetta felhasználását és meglehetősen fárasztó munkát jelent. Minthogy egy vizsgálatnál 8–9 ízben kell ugyanabból a vízből különböző mennyiségeket pipettázni, kézenfekvőnek látszott e célra automatikus pipettákat szerkeszteni.

Az 1. ábrán látható az automatikus pipetta vázlatja, melyet a szükséges különböző vízmennyiségek lemérésére szerkesztettem. A pipettával a nálunk használt metódusokhoz szükséges 2, 5, 10, 50 és 100 cm³-es mintákat tudunk lemérni. Működése a következő: az „a” csappal elzárható kivezető csövet vákuumvezetékekkel kötjük össze, a „b”

kivezetőcsőhöz gumicső segítségével „c” üvegcsövet erősítünk, mely a mintaüvegbe merül. Ha a szívást megindítjuk, úgy a vákuum a vizsgálandó vizet a mintaüvegből lassan és egyenletesen felszívja a „d” tartályba, melyből a víz lassan megtölti a pipetta alsó, kalibrált részét. A szívást úgy kell beállítani, hogy a vizet ne szívjuk gyorsabban a pipetta felső részébe, mint amilyen gyorsan az az alsó kalibrált részt megtölteni képes. Midőn az alsó rész már megtelt vízzel és a felső szélesebb edényben is emelkedni kezd a víznívó, a szívást elzárjuk és a pipettába levegőt engedünk. A felső részben lévő víz ekkor visszafolyik a mintaüvegbe és a null-pont a pipetta beforrasztott csövén (e) beáll. E cső vége élesre van köszörülve, ami a null-ponton beálló vízfelület azonosságának biztosítására szolgál.

A pipetta úgy van készítve, hogy a null-ponttól az alsó csapig (f) 100 cm³ tartalmú. Ilymódon a vizsgálatokhoz leggyakrabban szükséges 100 cm³ lemérésénél csupán az alsó csapot kell kinyitni és a pipettában lévő vizet teljesen kiengedni. Ha más mennyiségre, 2, 5, 10, 50 cm³-ra van szükségünk, úgy a vizet a pipettából csak a megfelelő jelig engedjük le. Minden pipettázás előtt a készüléket újra kell tölteni, mert az egyes térfogatokat mutató jelek a megtöltéskor beálló null-pontra vannak vonatkoztatva.

Ezeket a pipettákat megfelelő számban (a mi esetünkben 20-at) egy, a munkasztal fölé mintegy félméter magasan felerősített közös vákuumvezetékekkel kötjük össze, mely egyúttal a pipettákat tartó állványt is képezi (2. ábra). A mintaüvegek a vezeték alatt állnak. A beléjük merülő üvegcsöveket ezüstözött rézből készült 0,5 mm nyílásokkal bíró háló védi (g). A megszívás a vezeték két megtámasztási pontján át történik, egy háromágú csap közbeiktatásával, mely egyik állásában a szívást a vezetékbe kapcsolja, másik állásában a vezetékkel a szabad levegővel köti össze. Ily módon a húsz pipettát egyszerre tölthetjük meg és amennyiben 100 cm^3 -t kell



2. ábra.

kiengednünk, úgy a lemérendő vizet a pipetták alá állított edényekbe egyszerre engedhetjük ki. Az egész művelet nem tart tovább 3 percnél, míg külön-külön pipetázva a vizeket ez a munka kb. 25–30 percet venne igénybe. Ha a vizsgálat folyamán egyes vizeket nem kívánunk tovább vizsgálni, úgy a megfelelő pipetták felső csapjának elzárásával, ezek minden további nélkül kiiktathatók.

Hasonlóan egyszerű és gyors a pipetták kimosása is. A pipettasor mögött lévő mintaüvegekbe merülő üvegcsöveket ötösével egyegy közös, deszt. vízzel telt edénybe merítjük és a szívást megindítva a pipettákat deszt. vízzel töltjük meg. A mosóvizet egy a pipetták alá helyezhető vályú segítségével a kiöntőbe vezetjük. A mérések szerint a pipettákban visszamaradó folyadék $0,1\text{--}0,2\text{ cm}^3$, úgyhogy tömegvizsgálatoknál az egyszeri átöblítés elegendő. Ha azonban az egymásután vizsgálatra kerülő mintákban az azonos alkatrészek között oly nagy eltérések adódhatnak, hogy az egyszeri átöblítés nem látszik elegendőnek, az esetben a pipettákat kétszer öblítjük át, vagy helyesebben eljárva a másodszori átöblítést már a következő vizsgálati anyaggal végezzük. Ez esetben minden hibát kiküszöböltünk. Ha a pipetták valamely oknál fogva alaposabb tisztogatásra szorulnának,

ez a felső nagy átmérőjű csap kiemelése után könnyen elvégezhető.

A méréseknél a pipetta okozta hiba $0,1 \text{ cm}^3$ -nél kisebb, ami csak a kisebb mennyiségek mérésénél (2 cm^3 , 5 cm^3) okozhat zavart. Ezek nálunk csak koloriméteres eljáráshoz szükségesek, melynél a módszer viszonylag nagy hibahatára pontosabb lemerést feleslegessé tesz.

Az automatikus pipetta előnye, hogy tömeges pipettázás vele igen gyorsan, minden fáradtság nélkül végezhető. A különböző nagyságú pipetták helyett, csak egy pipettát használunk. Az átöblítés szintén alig vesz időt igénybe. Tekintettel arra, hogy a pipettákat sem mérés, sem mosás alkalmával nem kell kézbe venni, a törési lehetőség a minimumra csökken. Hátránya ezzel szemben, hogy pontossága bizonyos határon túl nem fokozható.

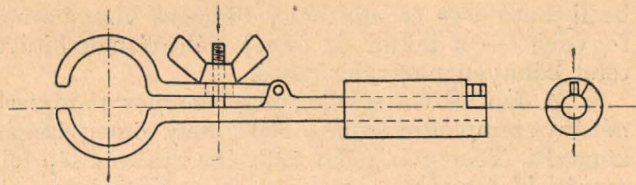
Maga a vízvizsgálat, mint említettem, gravimetriás, térfogatos, vagy koloriméteres eljárással történik. A koloriméteres eljárás egyszerű és gyors, úgy hogy minden szempontból megfelel, amennyiben pontossága a követelményeket kielégíti.

Sokkal kevésbé alkalmasak tömeges vizsgálatok végzésére a gravimetriás eljárások. Hátrányuk, hogy a meghatározás több hosszadalmas műveletből áll (lecsapás, szűrés, szárítás, izzítás), minek folytán az anyagot többször kell kézbevenni és így a tömeges vizsgálat semmi könnyítést sem adhat. Egyik legnagyobb hátrányuk a mérés hosszadalmassága. Amennyiben a gravimetriás eljárás mással nem pótolható, mint a vízvizsgálatnál az összes szilárd alkotórész meghatározásánál, úgy igen jó szolgálatot tesznek az automatikus légfékes mérlegek. Ezek az automatikus súlyráhelyezés a kívánalmaknak minden tekintetben megfelel, a lengések fékezése és a kitérés leolvasása pedig lehetővé teszi, hogy nem kell a lovassal bajlódni. Így sok időt, takaríthatunk meg, mert míg egy analitikai mérlegen való mérés — a mérendő tárgy súlyát közelítőleg ismerve — kb. 5 percet vesz igénybe, addig ugyanily esetben automatikus légfékes mérlegen a mérés 1 percet alig halad meg. Előnye tehát e mérlegnek a mérés gyorsasága, kényelmessége, hogy a hibás súlyleolvasás lehetősége teljesen ki van küszöbölve.

Mint már megállapítottuk a tömegvizsgálatok szempontjából legalkalmasabbak a térfogatos eljárások. Az egyszerűbb titrálási eljárások elvégzéséhez szükséges időnek ugyanis csekély hányada fordítatik a tényleges meghatározásra (titrálás), míg a nagyobbik részt a szükséges mellékmunkák (faktor ellenőrzés, buretta megtöltése stb.) képezik. Sorozatos vizsgálatnál a mellékmunkákra fordított idő a nagyszámú titráláshoz képest elenyésző, miáltal nagy időmegtakarítás adódik.

Még nagyobb mértékben egyszerűsíthetjük a munkát automatikus buretta alkalmazásával. Lényegük abban áll, hogy feltöltés után a nullpont automatikusan beáll. Ily céllal különböző szerkezetű burettákat készítettek. Legjobban bevált közülük a Winkler-féle ú. n. tökös buretta. A nullpont viszonylag pontosan áll be, töltése egyszerű, nincsenek komplikált vezetékek rajta és a buretta nincs helyhez kötve. Az automatikus buretta lehetővé teszi, hogy a normáloadatokat a burettákban mindig készenlétben tartsuk, tehát a buretták állandó töltöttese és kimosása megtakarítható. Még nagyobb időmegtakarítás áll elő azáltal, hogy a buretta megdöntése révén a folyadék a nullpontra

egyszerűen beállítható. Ez lehetővé teszi, hogy a titrálás eredményét egy leolvással, minden kivonás nélkül megkapjuk.



3. ábra.

Egyedüli hátránya, hogy a null-

pont beállításához a bürettát az állvánnyal együtt előre kell dönteni, ami a használatát kellemetlenné teszi. Ennek elkerülésére a bürettához egy egyszerű fogót szerkesztettem (3. ábra), melynél a bürettát tartó fogó rúdja egy az állványhoz erősített gyűrűben van elhelyezve, ami lehetővé teszi, hogy a bürettát a gyűrűben nyugvó tengely körül elfordítsuk, azaz feltöltsük. A gyűrű átmérője akkora, hogy egy ú. n. dióba épen beleillik. A tengely mozgását egy a tengelybe csavart pecek szabályozza, mely a gyűrű bevágásában mozogva csak annyira engedi ezt elfordulni, amennyire az a büretta megtöltéséhez szükséges, visszarendelve pedig a büretta függőleges állását biztosítja.

Sokkal szűkebb az alkalmazási lehetőségük a kémszerek adagolására szolgáló automatikus pipettáknak. Pontosságuk rendszerint nem kielégítő, másrészt pedig, minthogy a kémszerek legtöbbszörre meglehetősen tömény oldatok, a sókiválás használatukat nagyon megnéhezíti. Az elérhető időmegtakarítás csekély, úgy hogy alkalmazásuk csak akkor indokolt, ha maró, vagy kellemetlen szagú folyadékot kell pipettázni.

A laboratóriumi munka utolsó fázisa az eredmény kiszámítása. Ez a művelet rendszerint aránylag csak kevés időt igényel. Másképpen áll a helyzet tömegvizsgálatoknál. Midőn a kísérleti rész megfelelő egyszerűsítések révén megrövidül, az eredmény kiszámítása viszonylag tekintélyes munkát jelent. Hogy a számítás egyszerűbb legyen, úgy szokás eljárni, hogy az egyes vizsgálandó anyagoknak mindig ugyanazon mennyiségét, rendszerint kerek hányadát vizsgáljuk, miáltal a százalékszámítás fejben elvégezhető. Így is azonban, még az egyszerűbb esetekben is, legalább két szorzás, vagy egy kivonás és szorzás műveletét kell elvégezni, ami nagyszámú vizsgálatnál igen nagy munkát jelent, még logaritmustábla, vagy számológép használata esetén is. Ez a munka a minimumra redukálható azáltal, ha a számítások elvégzésére táblázatokat készítünk, melyeknek egyik oszlopában gravimetriás eljárás esetén a lemért súlyt, titrálásnál a fogyott köbciméterek számát, koloriméteres meghatározásnál a koloriméter skálarészt tüntetjük fel az eljárás pontosságának megfelelő fokozatokban, a második oszlopba pedig a keresett alkatrész megfelelő mennyiségét írjuk be. Amennyiben egyforma anyagmennyiségeket vizsgálunk, úgy a táblázat mindjárt a százalékos, végleges eredményt adja. Csupán a térfogati meghatározásoknál adódnak nehézségek, minthogy itt csak akkor alkalmazhatunk táblázatokat, ha pontosan normál oldatokat használunk, mert egyébként minden faktorhoz külön táblázat lenne szükséges. A normál oldatok faktora azonban többnyire minden nehézség nélkül

beállítható 1-re és minthogy tömeges vizsgálatnál az adatok gyorsan fogynak — a faktor ez okból változásnak kitéve nincs — ez a fel-tétel könnyen megvalósítható.

A fentiekben igyekeztem bizonyos rendszerbe foglalva felsorolni néhány szempontot és megoldást, mely tömegvizsgálatok elvégzését megkönnyíti. Tömegvizsgálat szüksége gyakran lép fel, de csak ritkán nyer megfelelő formában alkalmazást, pedig mint az előadott példa mutatja a legtöbb esetben igen egyszerűen és könnyen megvalósítható.

Serienanalyse von Trinkwässern.

Einfache Verfahren die bei einzelnen Untersuchungen keine bedeutende Rolle spielen erwachsen bei Serienanalysen oft zu Problemen. Die Gesichtspunkte die bei der Lösung solcher Probleme massgebend sind, werden an einem Beispiel, an Trinkwasseranalysen, besprochen. Es werden verschiedene Hilfsmittel und Einrichtungen angegeben, in erster Linie eine automatische Pipette, welche — bei Wasseruntersuchungen, oder im Falle von anderen flüssigen Materialien — es ermöglicht aus dem Untersuchungsmaterial verschiedene Mengen zu entnehmen. Durch Einschaltung von mehreren Pipetten in dieselbe Saugleitung erreicht man eine ansehnliche Zeitersparnis, da das Entnehmen der gewünschten Flüssigkeitsmengen aus den verschiedenen Untersuchungsmaterialien gleichzeitig ausführbar ist.

K. Bolberitz.

Könyvismertetés.

Fizikai-kémiai praktikum. Írták *dr. Prosz János* és *dr. Erdey-Grúz Tibor* X+230 lap, 96 ábrával, 6 táblázattal és 8 grafikus táblával. (Kiadta a M. Kir. József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Bánya-, Kohó- és Erdő-mérnöki Kara könyvkiadó alapja, 1934.) Ara 6 pengő.

A munka sok évi tapasztalat alapján összeválogatott fizikai-kémiai mérési feladatok gyűjteménye. Célja egyrészt az egyetemi tanulmányok folyamán kötelező gyakorlat könnyebb elvégzéséhez, pontos utasításokat adni, másrészt segíteni azokon, akik munkájuk közben kénytelenek egyszer-mászor fizikai-kémiai méréseket elvégezni. Ezért minden fejezet elején rövid elméleti összefoglalás után a szükséges eszközök ismertetése, majd a mérés kivitelének leírása következik.

A mérések különböző féleségeit (tömeg-, térfogat-, hőmérséklet-, sűrűség-, optikai-, elektromos-mérések, kalorimetria stb.) 57 példán mutatják be a szerzők a kivitelre vonatkozó legrészletesebb utasításokkal.

A szerzők a könyv megírásával nagyon hasznos munkát végeztek, mert a leggyakrabban előforduló fizikai-kémiai méréseket könnyen érthető módon leírva, sok embernek könnyítették meg munkáját.

P. J.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1934. évi május hó 29-én tartott 270. ülése.

Az ülés tárgya a Hutter és Lever r. t rákospalotai gyártelepének megtekintése volt. A vállalat nevében *Beyer Ferenc* igazgató úr fogadta a szakosztályt. Ezután az olaj, ételzsír, mosópor stb. gyártás megismerésére került sor *Bolgár Miklós* üzemvezető-vegyésszmérnök kalauzolása mellett, aki szakszerű előadással még érdekesebbé tette a látottakat. A szakosztály nevében *Zemplén Géza* elnök mondott köszönetet az igazgatóságnak.

Helyreigazítás.

A január-áprilisi füzetben, a 44. lapon lévő lábjegyzet a „Colusit“-ra vonatkozik.

E füzetben a 63. lapon alulról a 15. sorban: „sugározhatja ki, mint amellyel“ helyett „sugározhatja ki hasonlóan ahhoz a menchanizmushoz, mint amellyel“, a 72. lapon a lábjegyzet első sorában: „t = OC^o-on“ helyett „T = O^o“ olvasandó.

A 73. lapon az 1. táblázat 2. oszlopában megadott hőmérséklet nem C^o hanem abszolút temperatura. A 76. lapon a 2. sorban felülről: „részei“ helyett „részeinek“, ugyanott felülről a 23. sorban: „K-nyomásokon“ helyett „a különböző K-nyomásokon“ olvasandó.

Munkatársainkhoz!

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

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

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

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

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

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

404 *Orto. 935 apr. 8*

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
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV **BUGARSZKY ISTVÁN** **KARLOVSZKY GEYZA**
SZARVASY IMRE **VARGA JÓZSEF** **'SIGMOND ELEK**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1934. SZEPTEMBER—DECEMBER

XL. ÉVFOLYAM. 9—12. FÜZET

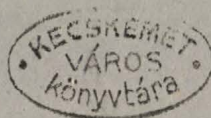
BUDAPEST

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

1934

TARTALOM.

	Oldal
<i>Mauthner Nándor</i> : A vicinális resacetophenon szintézise	121
— Die Synthese des vicinalen Resacetophenons	123
<i>Mauthner Nándor</i> : Az acylgyök áthelyeződése a polyoxyphenoloknál II.	123
— Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen (II.)	125
<i>Fridli Rezső dr. és vitéz Raffay Béla</i> : Barnaszénkátrányolajok kreozot-tartalmának (savanyúolaj) meghatározásáról	125
— Über die Bestimmung des Kreosots in Braunkohlenteeröl	134
<i>Müller Sándor</i> : Az oxianthrachinonok cukorfelvételének elmélete . . .	135
— Die Theorie der Zuckeraufnahme bei den Oxyanthrachinonen	146
<i>Kocsis J. Endre</i> : Adatok a nikkellammin komplexvegyületek ismeretéhez	147
— Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe	150
<i>Vargha László</i> : Vizsgálatok a cukoralkoholok köréből	151
— Untersuchungen auf dem Gebiete der Zuckeralkohole	162
<i>Tuzson Pál</i> : Néhány állati zsír lipochromjáról	162
— Über das Lipochrom einiger tierischer Fette	168
Jelentés a szakosztály 271. és 272. üléseiről	168



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XL. KÖTET.

1934. SZEPTEMBER—DECEMBER

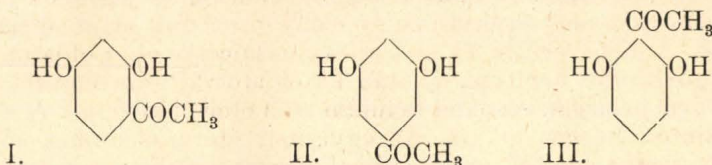
9—12. FÜZET.

A vicinális resacetophenon szintézise.¹

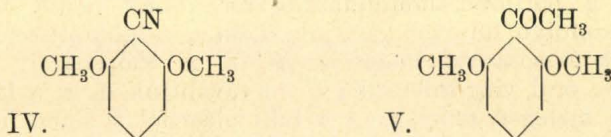
Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1934. XI. 29.

A resorcinból elméletileg három monomethylketon származtatható le, melyek közül eddig csak két vegyület ismeretes. A legrégebben ismeretes a *Nencki* és *Sieber*² által resorcinból jégcettel és zink-kloriddal előállított asszimetriás (I.) vegyület. Egynéhány év előtt



ismerttettem a szimmetriás (II.) vegyület³ szintézisét. Szintúgy több évvel ezelőtt kimutattam,⁴ hogy a *Claus* és *Huth*⁵ által resorcin-dimethylaetherből és acetyl-kloridból a *Friedel* és *Crafts*-féle szintézis útján előállított isoresacetophenont szerkezetileg tévesen ismertették, mint monoacetoresorcint, mert a vegyület diacetoresorcin, tekintve, hogy dioximet képez. Ennélfogva eddig ismeretlen még a vicinális vegyület. E vegyület előállítása nagy érdekléssel bír a rotenoncsoporthoz tartozó természetes anyagok szerkezetbeli összefüggése miatt és ezért megkíséreltem a szintézisét. Különböző eredménytelen kísérlet után sikerült e vegyület szintézisét létesítenem 2.6-dimethoxybenzonitrilből¹ magnesiummethyljodid segítségével a *Blaise*-féle² reakció szerint. Jó termeléssel e reakciót csak magasabb hőmérsékleten sikerül végezni és e reakciónál a 2.6-dimethoxybenzonitrilből (IV.) a 2.6-dimethoxy-acetophenon (V.) képződött.



¹ A Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Journ. für prakt. Chemie [2] 23, 147, 537 (1881).

³ Journ. für prakt. Chemie [2] 115, 274 (1927); Math. és Term. Értesítő (1928).

⁴ Journ. für prakt. Chemie [2] 119, 311 (1928); Math. és Term. Értesítő (1929).

⁵ Journ. für prakt. Chemie 53, 39.

¹ Math. és Term. Értesítő 1929; Journ. für prakt. Chemie [2] 121, 261 (1929).

² Comptes rendus 133, 299 (1901).

A metylgyökök lehasítását kényelmesen végezhetjük az általam több évvel ezelőtt¹ megadott eljárás szerint, ha az aether klórbenzolos oldatára aluminiumkloridot hagyunk hatni, amidőn jó termeléssel a vicinális resacetophenon (III.) képződött. E vegyületből a két ortho-állásban levő gyök térbeli akadályozása folytán nem sikerült hidrazont előállítani.

Kísérleti rész.

36 g jódmethylből 6—6 g magnesiumból és 200 cm³ éterből ismert módon methylmagnesiumjodidoldatot állítunk elő. Ezen oldathoz erős rázás közben 8 perc alatt 12·4 g 2·6-dimethoxybenzonitril meleg toluolos (150 cm³) oldatát egy csepegtető tölcser segélyével hozzácsepegtetjük. Ezután a reakcióelegyet egynegyedóráig vízfürdőn melegítjük és az étert lepároljuk, amíg a folyadék hőmérséklete 70 C^o-ig nem emelkedik. Most a vízfürdőt olajfürdővel cseréljük fel és addig desztillálunk, amíg tiszta toluol át nem megy. Ezután 100 cm³ toluolt adunk a reakcióelegyhez és 3 óra hosszat visszafolyóhűtővel olajfürdőben hevítjük. A reakcióelegyet lehűtjük és jégre öntjük. Az oldatot sósavval megsavanyítjuk és előbb benzollal, majd éterrel jól kimossuk. A fölös benzol és éter eltávolítása céljából az oldatot 1/2 óra hosszat gőzfürdőn hevítjük. Ezután az oldatot 2 1/2 óra hosszat visszafolyóhűtővel hevítjük. Az oldat lehűlése után éterrel kivonjuk és a kivált olajat szintén éterben oldjuk. Az egyesített éteres oldatokat előbb híg nátriumkarbonátoldattal, majd vízzel rázzuk, az oldatot nátriumszulfáttal szárítjuk és az étert lepároljuk. A visszamaradó termék hamar megdermed. Termelés 10·5 g. A ketont további tisztítás céljából ligroinból kristálosítjuk át, miközben csontszénnel színtelenítünk.

4·148 mg anyag adott: 10·120 mg CO₂-t és 2·541 mg H₂O-t.

A C₁₀H₁₂O₃ képlet alapján a számított értékek: C = 66·66^o%, H = 6·66^o%.

Kísérletileg talált értékek: C = 66·51^o%, H = 6·72^o%.

A vegyület színtelen tükben kristályosodik, 73—74 C^o-on olvad, könnyen oldódik alkoholban és éterben, hideg ligroinban nehezen, melegben könnyen oldódik.

2·6-dioxyacetophenon.

A metylgyökök lehasítását előző adataim szerint végezzük:

3 g 2·6-dimethoxyacetophenont 30 cm³ száraz klórbenzolban oldunk, 10 g porított aluminiumkloridot adunk hozzá és egy óra hosszat visszafolyó hűtővel hevítjük. Ezután a lehűtött reakcióelegyet jégre öntjük és sósavval megsavanyítjuk. A klórbenzolt a reakcióelegyből 1 1/2 órai vízgőzdesztillációval távolítjuk el és a lombik tartalmát még melegen szűrjük. A kihűlt oldatból a keton legnagyobb-részt kiválik; további tisztítás céljából meleg vízből kristálosítjuk át, miközben csontszénnel színtelenítünk. Termelés 1·5 g.

4·068 mg anyag adott: 9·511 mg CO₂-t és 1·867 mg H₂O-t.

A C₈H₈O₃ képlet alapján a számított értékek: C = 63·15^o%, H = 5·20^o%.

Kísérletileg talált értékek: C = 63·03^o%, H = 5·09^o%

¹ Math. és Term. Értesítő 1928; Journ. für. prakt. Chemie [2] 115, 139 (1927).

A 2.6-dioxyacetophenon hosszú tűkben kristályosodik, amelyek 157—158 C⁰-on olvadnak. Az oxyketon alkoholos oldata vaskloriddal kék színreakciót ad. A keton p-nitrophenylhydrazinnel nem létesít hidrazont.

E vizsgálatot folytatom és az új oxyketont flavonok szintézisére fogom használni.

Die Synthese des vicinalen Resacetophenons.

Vom Resorcin leiten sich theoretisch drei isomere Monomethylketone ab von denen bis jetzt nur zwei bekannt sind. Das längst bekannte von *Nencki* und *Sieber* entdeckte, aus Resorcin durch Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink entstehende, ist die asymmetrische Verbindung. Vor einigen Jahren beschrieb ich die Synthese der symmetrischen Verbindung. Des gleichen zeigte ich vor mehreren Jahren, dass in der Literatur von *Claus* und *Huth* aus Resorcindimethyläther und Acetylchlorid nach der *Friedel* und *Crafts*'schen Synthese dargestellte Isoresacetophenon irrtümlicherweise als Monoacetoresorcin beschrieben ist und dass der Verbindung tatsächlich die Konstitution eines Diacetoresorcins zukommt, da es ein Dioxim bildet. Unbekannt ist hiernach noch die vicinale Verbindung. Des grossen Interesses halber, das diese Verbindung wegen seiner Beziehungen zu verschiedenen Naturstoffen der Rotenongruppe besitzt, habe ich seine Synthese versucht. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang mir die Synthese dieser Verbindung aus dem 2,6-Dimethoxybenzonnitril durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid nach der Reaktion von *Blaise*. Eine ergiebige Ausbeute lieferte diese Reaktion nur bei höherer Temperatur und lieferte das 2,6-Dimethoxyacetophenon. Die Abspaltung der Methylgruppen gelingt sehr glatt nach der von mir vor einigen Jahren angegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Aluminiumchlorid des in Chlorbenzol gelösten Aethers; dabei entstand in sehr guter Ausbeute das vicinale Resacetophenon. Aus dieser Verbindung konnte infolge der sterischen Behinderung durch die zwei orthoständigen Hydroxyle kein Hydrazon dargestellt werden. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie [2] 139, 290 (1934).)

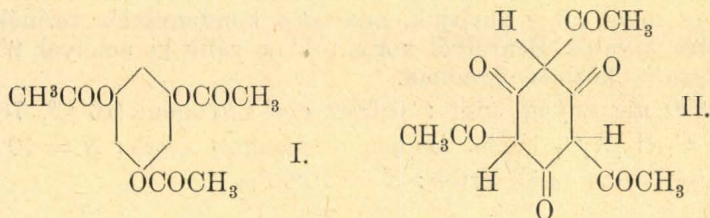
F. Mauthner.

Az acylgyök áthelyeződése a polyoxyphenoloknál II.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1934. XI. 29.

Nemrégem tettem közzé² egy rendszeres vizsgálatot az acylgyök áthelyeződéséről a polyoxyphenoloknál. E vizsgálataim folytatásaképpen újabban a triacetylphloroglucinnál fellépő atomáthelyeződést is tanulmányoztam és igen érdekes eredményhez jutottam. Ha triacetylphloroglucint (I.) nitrobenzolban oldunk és közönséges hőmérsékleten alumíniumkloridot hagyunk hatni rá, akkor triacetotriketohexamethylén (II.)



¹ A Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Math. és Termtud. Értesítő 1933; Magy. Chem. Folyóirat 39, 156; Journ. für prakt. Chemie [2] 136, 205 (1933).

képződik. E vegyületet első ízben *Heller G.*¹ állította elő néhány év előtt zinkkloridnak triacetylphloroglucinre való hatása útján 130 C^o hőmérsékleten. Ugyanezen kutató is több sikertelen kísérletet végzett már oly célból, hogy más kísérleti körülmények között is e reakciót létesítse. A véletlen így azon kísérleti körülmények felleléséhez vezetett, amelyeknél ezen atomáthelyezkedést közönséges hőmérsékletnél is létesíthetjük.

Röviddel ezelőtt ismertettem a triacetyloxihiydrochinonnál² felépő atomáthelyezkedést. A képződő termék szerkezetét oly módon sikerült megállapítanom, hogy a reakcióterméket dimethylszulfáttal való teljes metilezés útján trimethyloxyhydrochinonná változtattam át, amely vegyület szerkezetét előzőleg már *Tambor* és *Reigrodski*³ megállapították mint 2,4,5-trimethoxyacetophenont és így az új keton szerkezete a 2,4,5-trioxyacetophenonnak felel meg.

Kísérleti rész.

Triacetyl-triketo-hexamethylen.

A fenti vegyület előállításához szükséges triacetylphloroglucint phloroglucinból és acetylkloridból vízfürdőn állítjuk elő és további tisztítás céljából alkoholból kristályosítjuk át. 19.5 g triacetylphloroglucint 100 g szárított nitrobenzolban oldunk és ehhez jéggel való hűtés közben, félóra alatt kis részletekben 12 g porított aluminiumkloridot adagolunk. A reakcióelegyet 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a lombik tartalmát jégre öntjük, sósavval megsavanyítjuk és félóra hosszat vízfürdőn hevítjük. A reakcióelegyet 3½ óra hosszat vízgőzzel desztilláljuk, miközben 0.1 g vízgőzzel illó anyag megy át. Lehűléskor fehér kristálytömeg válik ki, amelyet agyagtányéron szárítunk. Termelés 3.7 g.

4.712 mg anyag adott: 9.901 mg CO₂-t és 2.007 mg H₂O-t.

A C₁₂H₁₂O₆ képlet alapján a számított értékek: C = 57.14%, H = 5.76%.

Kísérletileg talált értékek: C = 57.21%, H = 4.72%.

A vegyületet és az ebből előállított oximet (olvadásp. 187 C^o) összes tulajdonságaiban azonosnak találtam a *Heller G.* által ismertett triacetyl-triketo-hexamethylennel.

A vegyület jellemzésére igen alkalmas a p-nitrophenylhydrazon. E vegyület előállítására a két komponens alkoholos oldatát összeöntjük és rövid ideig hevítjük, miáltal a kondenzációs termék rövid idő múlva kiválik. Benzolból vörös tűkben válik ki, amelyek 258—259 C^o-on bomlás közben olvadnak.

4.850 mg anyag adott: 0.4802 cm³ nitrogént (16 C^o, 705 mm).

A C₁₈H₁₇N₃O₇ képlet alapján a számított érték: N = 10.85%.

Kísérletileg talált érték: N = 10.63%.

¹ Ber. 42, 2736 (1909).

² Math. és Termtud. Értesítő 1933. évf.; Journ. für prakt. Chemie [2] 136, 213 (1933).

³ Ber. 43, 1965 (1910).

Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen (II).

Vor kurzem teilte ich eine systematische Untersuchung über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen mit. Als Fortsetzung dieser Arbeit untersuchte ich auch das Verhalten des Triacetylphloroglucins, welches zu interessanten Resultaten führte. Löst man Triacetylphloroglucin in Nitrobenzol und lässt Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken so erfolgt die Bildung des Triaceto-triketo-hexamethylens. Diese Verbindung wurde zuerst vor mehreren Jahren von *G. Heller* durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Triacetylphloroglucin bei 130° erhalten. Derselbe Forscher machte schon Versuche, um die Umlagerung bei anderen Versuchsbedingungen zu bewerkstelligen. Der Zufall führte mich zur Auffindung obiger Versuchsbedingungen, wobei die Umlagerung auch bei gewöhnlicher Temperatur durchführbar ist.

Vor kurzem beschrieb ich die Umlagerung des Triacetyloxyhydrochinons in nitrobenzolischer Lösung durch Aluminiumchlorid. Die Konstitution des Umlagerungsproduktes konnte ich dadurch feststellen, dass ich das Produkt durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat in das Trimethyloxyhydrochinon von *Tambor* und *Reigrodski* übergeführt habe. Da die Konstitution dieser Verbindung als 2,4,5-Trimethoxyacetophenon festgestellt ist, so muss das Umlagerungsprodukt des Triacetyloxyhydrochinons die Konstitution des 2,4,5-Trioxyacetophenons haben.

(Erschienen im Journ. für prakt. Chemie [2] 139, 293 (1934).)

F. Mauthner.

Barnaszénkátrányolajok kreozottartalmának (savanyúolaj) meghatározásáról.

Fridli Rezső dr. és vitéz Raffay Bélá-tól.

Érk. 1934. XII. 17.

A barnaszénkátrányok savanyúolaj-tartalmának, gyakorlati céloknak megfelelő meghatározására, a külföldi irodalom annak nátronlúggal való összerázással történő kioldást ajánlja. E tekintetben azonban egységes és általánosan elfogadott módszer még nem alakult ki, mert a különböző szerzők e meghatározáshoz különböző töménységű és a vizsgálandó olaj mennyiségéhez viszonyítva különböző mennyiségű lúgot alkalmaznak. Az egységes módszer kialakulását megnehezíti azon körülmény is, hogy egyes szerzők a tömény-, mások pedig a híg lúggal kivonható anyagok összességét értik savanyúolaj-tartalom alatt. *Ullmann* szerint a kreozot fogalma alá tartoznak mindazon vegyületek, melyek a kátránydesztillátumokból tömény lúggal kivonhatók. *Graefe* e célra szintén tömény lúgot ír elő, habár kiemeli, hogy tömény lúg alkalmazása esetén a képződött kreosot-nátriumréteg semleges olajat old. E hibát azzal igyekszik kiküszöbölni, hogy kreosotdús olajoknál a meghatározáshoz híg lúgot alkalmaz, mely kreosotnátrium réteget nem képezvén, semleges olajat nem old. Ez eljárás azonban ellenkezik *Ullmann* felfogásával, mert híg lúg alkalmazása esetén a kreosot-tartalomnak csak egy része megy oldatba. Ezért *Ullmann* a tömény lúggal eszközölt kioldás után az elegyet vízzel hígíttatja, hogy a kreosotnátriumtól oldott semleges olaj a hígítás révén kiváljon. Ugyane felfogást osztja *Erdmann-Dolch* is. *Holde* is azt állítja, hogy tömény lúg alkalmazása esetén tekintélyes mennyiségű semleges olaj jut a kreosotnátriumba.

A meghatározást az összes szerzők cm^3 -ekre osztott keskeny rázócsőben eszközlik oly módon, hogy az előírt mennyiségű és

töménységű lúgot a megszabott mennyiségű olajjal rázogatják, majd az elegyet $\frac{1}{2}$ —1 órai időtartamra forró vízbe állítják és végül lehűlés után észlelik a térfogatváltozásokat. Kreosotszegény olajok esetén, tömény lúgot alkalmazva, a csőben 3 réteg képződik, alul a vizes lúgfelleg, felette a kreosotnátrium- és legfelül a semleges-olaj rétege helyezkedik el. *Graefe* és *Ullmann* szerint a kreosotnátrium-réteg térfogatának fele nagyjából a kreosot-tartalom. E meghatározáshoz úgy *Graefe*, mint *Ullmann* és *Edermann-Dolch* is 20 — 30 cm³ 32.5%-os nátronlúgot és 50 cm³ vizsgálandó olajat használnak, míg *Holde* 10 cm³ olajhoz a 30 — 32.5 %-os lúgból 10 cm³-nyit használ.

Kreosotdús olajok esetén a meghatározásokhoz *Graefe*, *Ullmann* és *Erdmann-Dolch* 10 — 15 %-os lúgot alkalmaznak, míg *Holde* a lúgon kívül még az olaj oldása céljából, az olajjal egyenlő térfogatú benzolt is használ. E módszernél azonban a vizes-lúgos rész és a kreosotnátrium-réteg nem válik szét, csak 2 réteg keletkezik és pedig alul a lúgos kreosotnátriumot tartalmazó — és felül a semleges-olaj réteg, így a felső olajréteg térfogatcsökkenése adja a kreosottartalmat. (Differenzmethode.) *Erdmann-Dolch* azonban megjegyzi, hogy kreosotdús-olaj esetén is célszerűbb a tömény lúggal való meghatározás, azzal a váltóztatással, hogy a rázás után a lúg töménységét utólagos vízzel való hígítással 10 %-ra csökkentjük. Ezáltal elérjük a savanyúolaj-tartalom teljes oldását, viszont a hígításkor a kreosotnátrium-réteg megszűnté következtében a benne oldódott semleges-olaj újra kiválik.

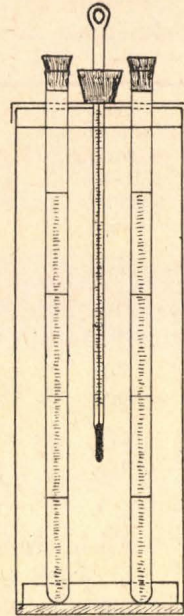
Az ismertetett és csak gyakorlati célokat szolgáló módszereken kívül az összes szerzők megemlítik, hogy pontos eredmények csak súlyszerinti meghatározás révén érhetők el. E gravimetriás eljárás lényege az, hogy a vizsgálandó olajat híg lúggal ismételtlen összerázzák. Az egyesített lúgos oldatokat, a belejutott semleges-olajtól éterral való ismételt összerázással mentesítik. A semlegesolaj-mentes lúgos oldatból, annak híg savval való savanyítása után, a kreosot éterral többször kivonják, végül az egyesített éteres oldatokat málasztott nátriumsulfáttal víztelenítik és az étert elpárologtatva a kreosot súlyát megállapítják. E módszer, kissé hosszadalmas voltánál fogva, a gyakorlatban nem igen nyer alkalmazást. Hogy a kreosot-tartalom pontos meghatározására ezideig nagyobb súlyt nem fektettek, magyarázható azzal is, hogy a barnaszénkátrány-párlatokban lévő savanyúolaj-tartalom azok ipari felhasználhatóságát csak károsan befolyásolja, így nem annyira a pontos meghatározása, hanem inkább a desztillátumokból való teljes eltávolítása volt a cél. E célra pedig a közelítő meghatározása is elegendő. A kreosot-tartalom pontosabb ismerete csak azóta vált szükségessé, mióta e párlatokat fa telítési célokra is kezdték alkalmazni és megszabott savanyúolaj tartalmat kívántak meg.

Nemcsak nálunk, de külföldön sem alakult ki egységes meghatározási módszer úgy, hogy adott esetben a magyarországi barnaszénből készült és talpfatelítési célokra szállított barnaszénkátrány-olaj kreosot tartalmának meghatározását különböző laboratóriumokban más-más töménységű lúggal végezték, minek következtében az egy és ugyanazon olajjal végzett meghatározások nagyon eltérő eredményekre vezettek. Az óbudai gázgyártól rendelkezésünkre bocsájtott

barnaszénkátrány-olajjal, az említett esetben használt módszereket alkalmazva, meghatározásokat végeztünk és az eredmények 41.5—67.5% között ingadoztak. Az említett kísérleti eredmények ingadozása készítettett bennünket a módszer tanulmányozására.

Kísérleteink megkezdésekor tapasztaltuk, hogy az árubeli rázóhengerek e célra nem megfelelőek, mert szélesek, beosztásuk nem megbízható úgy, hogy a párhuzamos kísérleteinknél 10%-os különbségek is mutatkoztak. Megállapítottuk azt is, hogy a rázogató utáni $\frac{1}{2}$ —1 órai melegítés nem elégséges a folyadék rétegek különválására, még akkor sem, ha a meleg elegyet nem hűtjük le, hanem bevárjuk, míg az magától szobahőmérsékletre hűl. A térfogatok kellő idő előtti leolvasása nagy hibának lehet a forrása, mert pl. 40%-os lúggal történt kioldás esetén, mikor az elegy 3 rétegre különült, a 3 órai 70 C°-os vízfürdőben való állás után a legalsó réteg térfogata 2 cm³ volt és e térfogat másnap délelőttig 3.5 cm³-re szaporodott. Hogy a kísérleti hibákat a lehető legkisebbre csökkentsük nem a közönséges árubeli rázóhengereket használtuk, hanem oly csöveket készítettünk, melyek 50 cm³ térfogatra vannak beosztva és a beosztás felett még mintegy 10 cm³-nyi üres tér is van. A csövek beosztása $\frac{1}{2}$ cm³-es és az egyes jelzések egymástól 4 mm távolságban vannak. A csövek térfogatait kalibrálással ellenőriztük. A csövek zárására oly puhított parafadugókat használtunk, melyeket előzőleg a vizsgálandó olajban áztattunk, majd szárazra töröltünk. Hogy a rétegek különválása tökéletes legyen a bedugott csöveket bádogból készült oly 60—70 C°-os vízfürdőbe állítottuk, melyből a csövek csak 1—2 cm-nyire álltak ki. A csöveknek a bádog fenekéhez való ütődését a fürdő fenekére helyeztett 2—3 mm vastag kartonlappal gátoltuk meg, melyre a fürdő tetejét borító bádogfedő kerek nyílásainak megfelelően szintén lyukakkal bíró bádoghidat helyeztünk. A csövek tartalmuknak rázogatója után, a vízfürdőben 3 óra hosszat állottak, majd a lángot alóla eltávolítva magára hagytuk, hogy a lehűlés lassú legyen, minek következtében a rétegek különválása tökéletes lett. A térfogatok leolvasását csak másnap délelőtt eszközöltük. Célszerű a csövekbe bemért anyagot a rázogató előtt, előmelegítés céljából, 5 percere a fürdőbe állítani. A rázogatót a hossztengety irányában 5 percnyi ideig eszközöltük. Az anyagok bemérését 5/100 cm³-ekre beosztott keskeny bürettákkal végezve különös gondot fordítottunk a csepegtetés lassúságára, nehogy a sűrű folyadék tapadása révén a bemérések pontatlanok legyenek. Dacára a legnagyobb körültekintéssel végzett eljárásnak, a kísérleti hiba még így is 1—2%.

Hogy a lúg és olaj bensőbb érintkezését előmozdítsuk, az olajat előzőleg benzolban oldottuk, de kísérletsorozatot eszközöltünk benzol alkalmazása nélkül is. A bemérés sorrendje a következő: 1. az olaj, 2. a benzol és 3. a lúg. Töményebb lúgokkal végzett kísérleteinknél



1. ábra.

kipróbáltuk az Ullmann által ajánlott utólagos hígítást is. A kísérleti eredmények középértékeit az alanti táblázatban tüntetjük fel:

Az alkalmazott nátronlúg töménysége %/o	10 cm ³ olaj				Töményséből utólagos hígítás után
	10 cm ³ lúg			15 cm ³ lúg	
	Benzol nélkül	5 cm ³ benzol	10 cm ³ benzol	5 cm ³ benzol	
		savanyúolaj-tartalom térfogat %/o-ban			
40	57.7	61.7	61.8	62.9	
35	54.0	58.0	58.0	58.2	
30	53.2	55.3	55.3	54.2	
25	48.8	50.3	49.0	50.8	52.5
20	46.8	45.8	47.8	47.0	49.5
15	44.2	43.8	43.5	44.5	46.7
10	35.2	35.7	35.0	emulgált	

Az eredmények számértékeiből következik, hogy:

1. Minél töményebb a lúg, annál magasabb az eredmény, tehát helyes eredményt csak egy bizonyos töménységű lúg alkalmazásától várhatunk.

2. A benzol alkalmazása, ha a lúg 20 %/o-os vagy ennél hígabb, az eredményekre befolyással nincs, ha a lúg 20 %/o-osnál töményebb, úgy az értékek emelkednek és pedig a lúg töménységével arányosan.

3. Az olajjal egyenlő, vagy felényi-térfogatú benzol alkalmazása nincs befolyással az értékekre. Hasonlóképp nem befolyásolja az eredményeket az olajjal egyenlő, vagy másfélszeres-térfogatú lúg használata sem.

4. Teljesen egyenlő értékeket kapunk az esetben, ha a 30,35 és 40 %/o-os lúggal való összerázás után, a táblázatban feltüntetett bármely változatban, a lúgot vízzel 15,20 vagy 25 %/o-osra hígítjuk. Pl. ha a 40 %/o-os lúgos és benzol-nélküli elegyet 20 %/o-osra hígítjuk, az eredmény 49.5. Ugyanezen eredményt kapjuk ha pl. a 30 %/o-os lúgot és 10 cm³ benzolt tartalmazó elegyet hígítjuk 20 %/o-osra.

Az utólagos hígítással kapott eredmények azonban kivétel nélkül magasabbak, mint a megfelelő híg-lúggal közvetlenül elérték. E körülményt azzal magyarázhatjuk, hogy az oldott semleges-olaj egész mennyisége, dacára a hígításnak, utólag nem válik ki.

Annak megállapítása céljából, hogy a víztartalom mennyire befolyásolja az eredményeket, szintén végeztünk kísérleteket. Azt tapasztaltuk, hogy 1—2 %/o víztartalom az eredményeket észrevehetően nem befolyásolja, mert a lúg eredeti töménységét alig csökkenti. Ily esetben tehát a megállapított savanyúolaj térfogatából a víznek megfelelő térfogatot levonjuk. Nagyobb víztartalom esetén a vizsgálandó anyagot előzőleg málasztott nátriumsulfáttal vízteleníteni kell, mert máskülönben a lúg ezúton való hígulása révén kisebb eredményeket kapunk, pl. 10 %/o-os víztartalom mellett, ha a víz okozta többletet levonásba vesszük, az eredmény 4—5 %/o-al alacsonyabb az

előzőleg víztelenített olajnál, mert a víztartalom az alkalmazott lúg töménységét lényegesen csökkentette.

Hogy a kreosotnátriumba, illetőleg a lúgos kreosotnátrium-oldatba jutott semlegesolaj mekkora hibát okozhat, szintén végeztünk kísérleteket. E kísérletekhez az olajból elkülönített, tiszta és vízmentes semleges olajnak és Schering—Kahlbaum-féle trikresolnak egyenlő térfogataiból készült elegyet használtuk. A kísérleteket 5 cm³ benzolban oldott 10 cm³-nyi semlegesolaj + trikresol elegyével és 10 cm³-nyi lúggal végeztük. A különböző töménységű lúgokkal nyert savanyúolaj-tartalmakat az alanti táblázat tünteti fel térfogatszázalékban.

Az alkalmazott lúg töménysége %	10	15	20	25	30	35	40
Észlelt trikresol térfogat %-ban	41.5	51.5	54.0	54.5	55.5	56.0	57.5

A számértékekből látható, hogy a 10%-os lúg elégtelen az alkalmazott trikresol megkötéséhez, viszont a töményebb lúgokkal elért eredmények mind magasabbak a valódinál. A többletet tehát az átjutott semlegesolaj okozza és a semlegesolaj okozta többlet a lúg töménységével arányosan növekszik. Az eredményekből következik, hogy ismeretlen kreosottartalmú olajnak kreosot tartalma nem határozható meg egy szabványos töménységű lúggal, hanem a lúgnak igazodnia kell a savanyúolaj tartalomhoz. Ha a lúg a szükségesnél hígabb az eredmény csak részleges, ha töményebb úgy a valószínűságnál magasabb.

Annak eldöntésére, hogy a különböző kreosottartalmakhoz mily töménységű lúgok szükségesek, a valót legjobban megközelítő eredmények eléréséhez, pontosan ismert kreosot-tartalmú olajokat készítettünk.

A tiszta semlegesolaj és kreosot nyerése céljából az olajat előbb egyenlő térfogatú 40%-os nátronlúggal melegen összeráztuk és másnap a semleges olajat óvatosan leszívtuk. Az így különválasztott semlegesolajat mindaddig mostuk melegvízzel, míg a mosóvíz már semleges volt, majd málasztott nátriumsulfáttal víztelenítettük és szűrtük.

A semlegesolaj leszívása után visszamaradt lúgos résznek felső rétegét elvetve, a semlegesolajat is tartalmazó lúgos kreosotnátrium-oldatból a semlegesolajat, annak éterrel való ismételt összerázása révén eltávolítottuk. Az éteres kioldást mindaddig ismételtük, míg az éter színe már csak alig észrevehetően lett sárgás. A semlegesolajtól mentes oldatból a kreosotot híg kénsavval szabadítottuk fel, majd melegvízzel mindaddig mostuk, míg a mosóvíz szabad kénsavat már nem tartalmazott. Hogy a kreosot a mosóvíztől különváljon, szükséges az utóbbinak fajsúlyát az által növelni, hogy benne megfelelő mennyiségű Glauber-sót oldunk. A tiszta kreosotot málasztott nátriumsulfáttal víztelenítettük, majd szűrtük.

Az ismertetett módon készült semleges- és savanyú-olajból különböző, de pontosan ismert térfogatszázalékos elegyeket készítettünk. A helyes értékeket adó lúgtöménységet a következő eljárással kerestük meg: Megközelítő pontossággal bemértük a rázócsövekbe 20—20 cm³ vizsgálandó olajat és 20—20 cm³ egymástól 5%-al eltérő töménységű lúgot. A kioldást a már ismertetett módon eszközölve, a felső rétegeket másnap óvatosan leszívattuk és azokat 40%-os lúggal újból összeráztuk. Ha a

A) a 40%-os lúg a különválás után teljesen szintelen maradt, tehát már nem oldott ki semmit, úgy az eredetileg alkalmazott hígabb lúg vagy éppen megfelelő töménységű volt, vagy a szükségesnél már töményebb.

B) ha a 40%-os lúg megsárgult és térfogatában növekedett úgy az eredeti hígabb lúg még nem volt megfelelő töménységű.

Ha pl. a 10%-os lúg alkalmazása esetén a B)-vel jelzett körülmény, a 15%-os lúg alkalmazása esetén pedig már az A)-val jelzett körülmény észlelhető, a szükséges és helyes eredményre vezető lúgtöménység 10—15% között kell hogy legyen. Ezt megállapítandó a kísérleteket megismételtük oly lúgokkal, melyek töménysége 11—14% között 1%-onként változott. Azzal a töménységű lúggal, melynek alkalmazása után a 40%-os már szintelen maradt, de amelynél 1%-al hígabb után még megsárgult, pontos újabb bemérésekkel 3 párhuzamos kísérletet végeztünk, melyek középértékét vettük. Az ismertetett módon eljárva kísérleteink a következő eredményeket adták:

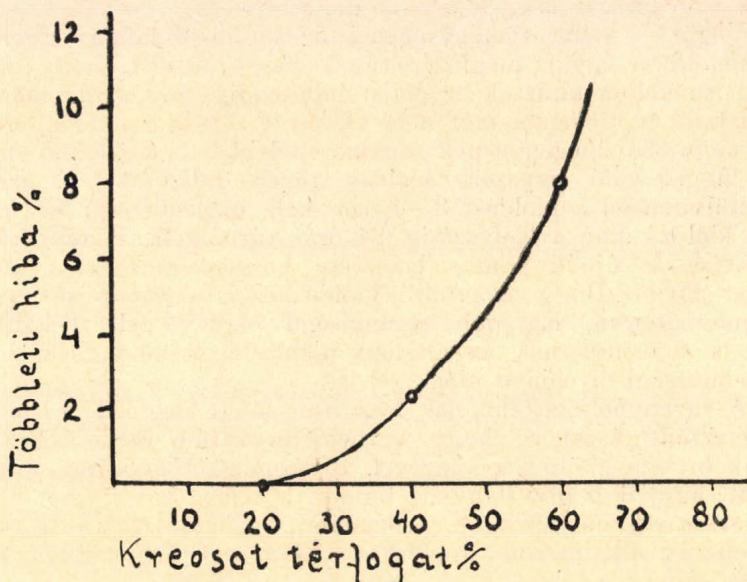
Bemért kreosot-tartalom tf. %	Helyes lúgtöménység %	Észlelt kreosot tart. tf. %	Eltérés
5	5.5	5.6	0.6
10	9.0	10.0	—
20	12.0	20.0	—
40	16.0	42.3	2.3
60	18.0	68.0	8.0

Az eredményekből látható, hogy alacsony kreosot tartalom esetén, ha a meghatározást a megfelelő lúggal végezzük, az értékek gyakorlati céloknak megfelelőek, viszont magasabb kreosot tartalom esetén, dacára a kikeresett lúgtöménységnek, az eredmények a semleges olaj oldódása következtében mindjobban eltérnek a valótól. Magasabb kreosot tartalom esetén tehát helyes eredményeket csak akkor érhetünk el, ha az olajat a belőle készített tiszta és vízmentes semleges olajjal annyira hígítjuk, hogy a kreosot tartalma 40 tf. % alá csökkenjen.

A 2. ábra görbéje mutatja, hogy a hiba 60% kreosot tartalom felül már annyira növekszik, hogy kreosotdús olaj esetén a közvetlen meghatározás elfogadható értékekre nem vezethet.

Az eredeti víztelenített olajmintánk kreosottartalmának meghatározása ezek után a következőképen történt: Miután megállapí-

tottuk, hogy a 10 %-os lóg után a 40 %-os még tetemes mennyiséget old (33.3 tf. % után még 36.5 tf. %-ot) a 15 %-os lóg után pedig a 40 %-os már szintelen maradt, az összerázást megismételtük 11,12,13 és 14 %-os lúggal. Ekkor azt tapasztaltuk, hogy a 11 %-os lógtól kioldott 36.4 % után a 40 %-os lóg még 17.3 tf. %-ot old, a 12 és 13 %-os lóg után a 40 %-os már csak 2–3 % térfogatváltozást mutat s gyengén megsárgul, míg a 14 %-os lóg után már sem térfogatváltozás sem szineződés nincs. E megfelelőnek talált 14 %-os lúggal 3 parallel meghatározást végezve, az olaj kreosot tartalma 41.5 %-nak adódott.



2. ábra.

Miután a szerzők kreosot-szegény olajok esetén a tömény-lúgos összerázást ajánlják, kísérleteket végeztünk, hogy az ezen eljárással elért eredmények megfelelőek-e. A szerzők feltételezik, hogy ezen eljárással képződött középső kreosotnátrium-réteg térfogatának fele kreosotból áll. Kiindultunk 10 cm³ 5 %-os olajból, melyet 10 cm³ 40 %-os lúggal ráztunk. A képződött rétegek térfogatai a következők lettek:

- | | |
|-----------------------------------|----------------------|
| a) a felső semlegesolaj réteg | 8.76 cm ³ |
| b) a középső kreosotnátrium-réteg | 1.56 „ és |
| c) az alsó lóg-réteg | 9.68 „ |

Ha a kreosotnátriumréteg térfogatának fele adná a savanyúolaj tartalmát, úgy jelen esetben 7.8 % lenne az. Miután az alkalmazott lúgból 0.32 cm³, az alkalmazott eredeti olajból pedig 1.24 cm³ hiányzik, melyek együttesen adják a középső réteget, világosan igazolja, hogy a fentebbi feltevés helytelen. A helyes térfogatszázalékot nem számíthatjuk ki természetesen az eredeti olaj térfogatcsökkenéséből

sem, mely jelen esetben 12.4%, mert a szükségesnél sokszorta töményebb lúgot alkalmazván, tetemes mennyiségű semleges olaj is jutott a középső rétegbe. E körülmény is igazolja azon megállapításunkat, hogy a savanyúolaj meghatározását kreosotszegény olaj esetén is az előkísérletekkel kikeresett megfelelő töménységű lúggal kell végezni. Még szembetűnőbben igazolja, hogy savanyúolajban szegény vizsgálati anyag esetén nem lehet tömény lúgot alkalmazni, a megfelelő lúg kikeresésére ismertetett eljárásunk azon adata midőn a 10%-os lúggal való kioldás után az olajban már csak legfeljebb 6–7% kreosot maradhatott és ennek dacára az utána alkalmazott 40%-os lúggal való kirázás még 36.5%-ot mutatott.

Végül — a lúg töménységének kissé hosszadalmas kikeresését elkerülendő — úgy is megkíséreltük a meghatározást, hogy 10%-os lúggal ismételtén kiráztuk az olajat mindaddig, míg a lúg már szinten maradt és térfogata már nem változott. Az ezúton elért eredmények nagyjából megegyeznek azokkal, melyeket a megfelelő töménységű lúggal való egyszeri kioldás révén találtunk. E módszer keresztülvitelénél a kioldást 3–4-szer kell megismételni és minden egyes kioldás után a leolvasásig 24 órát várni kell. A felső rétegek leszívata és újbóli pontos bemérése hosszadalmas és a kísérleti hibákat növeli. Hogy az utolsó kioldáshoz is elegendő mennyiségű anyagunk legyen, nagyobb mennyiségű olajból kell kiindulnunk, miért is e módszernek az általunk ajánlottal szemben sem időbeli sem pontosságbeli előnye nincs.

A savanyúolajtartalomnak fent ismertetett meghatározásán kívül kísérleteztünk azzal is, hogy az nem hozható-e összefüggésbe az olajnak brómmegkötő képességével. Brom-megkötőképesség alatt értjük azt, hogy 1 g olaj hány cg bromot köt meg és e számot röviden *brom-számnak* nevezzük. A bromszám meghatározására nagyjában azon eljárást alkalmaztuk, melyet a „Magyar Gyógyszerkönyv“ IV. kiadása előír.

A kísérlet leírása röviden a következő: Jól záró 200 cm³-es üvegdugós palackba bemérünk 100 cm³ 1/10 n. káliumbromát oldatot. A vizsgálandó olajat a csepegtető üvegbe helyezve, abból 30–60 cg-nyit mérünk a káliumbromát oldatba (savanyúolaj-dusból 30–40, a szegényebből 40–60 cg-nyit.) Majd 1 g kaliumbromidot szórunk bele és 10 cm³-nyi széntetrakloridot végül pedig 10 cm³ 20%-os sósavat adunk hozzá. A sósav hozzáelegyítése után az előre nedvesített dugóval a palackot bedugva, azt egy kerek és jól záró fedéllel ellátott kartondobozba téve 5 percnyi ideig hevesen rázzuk majd sötétre helyezzük. A savanyítás után félóra múltán az elegybe 1 g kaliumjodidot szórva, heves rázogatás közben a brom feleslegét a kiválasztott jódnak 1/10 n. nátriumthioszulfáttal való mérése révén megállapítjuk. A vizes rész nem lesz színtelen, hanem kissé sárgásbarna miért is ha jódnak mennyisége már csekély az elegyhez 10 cm³ keményítő oldatot öntünk.

A kreosotdús olajokból képződött brómszármazék egy része szilárd és ragacos sötétszínű rögök alakjában kiválik. E rögök bromot is zárnak magukba, minek következtében a belőlük csak lassan kiszabaduló brom a már készre titrált oldatot megkékíti. Helyes értékek-

hez tehát csak úgy juthatunk, ha a látszólag már jódmentes elegybe 0,5 g-nyi kaliumbikarbonátot szórva azt jól összerázzuk, félretesszük és a mérést csak másnap fejezzük be.

A kreosotban dús olajok, ha azokat a száraz rázópalackokba mérjük, az üveg falához tapadnak és onnan sem a széntetraklorid sem a káliumbromátoldat hozzáelegyítésével sem távolíthatók el, ezért kell az olajat a káliumbromát oldatába csepegtetni midőn az említett jelenség nem következik be.

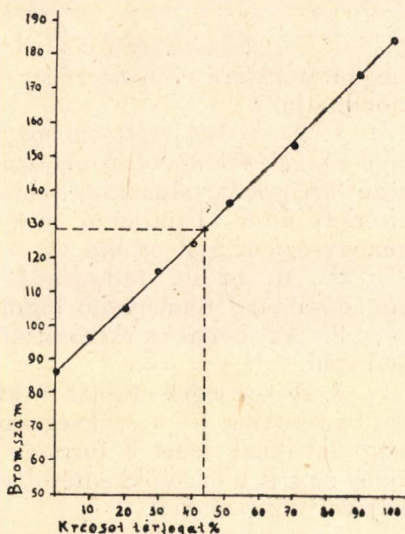
Hogy helyes eredményekhez juthassunk szükséges, hogy 1. a brom kellő feleslegben maradjon, 2. az elegy az egész brómozási idő alatt sötétben álljon, 3. az 5 percnyi heves rázás és a $\frac{1}{2}$ órás brómozási időnek legalább percnyi pontossággal való betartása.

A most leírt módon megállapítottuk az értekezés elején megadott módon előállított tiszta és vízmentes semleges olaj brómszámát, mely 85,8-nak, a savanyúolajé pedig 183,4-nek bizonyult.

Ennek megállapítása után az általunk készített semleges-olaj és kreosot keveréknek brómszámát állapítottuk meg és az értékek a kísérleti hibák határain belül egyezők voltak. A mellékelt grafikon tünteti fel, hogy a különböző térfogatszázalékos savanyúolajtartalomnak mily brómszám felel meg.

A keverékek brómszámának megállapítása után az eredeti víz-telenített olajunk brómszámát megállapítva azt 128,6-nek találtuk ami a grafikon szerint 44 térfogatszázalék kreosot tartalomnak felel meg. Lúgos módszerünkkel 41,5 tf. %-ot állapítottunk meg, a mutatkozó kis többlet oka a legnagyobb valószínűség szerint az, hogy az eredeti olajban a semleges olajon és kreosoton kívül van még kis mennyiségben oly természetű más anyag is, mely lúggal nem köthető meg, de brómot fogyaszt.

A dolog természetéből következik, hogy a megadott brómszámok csakis az általunk vizsgált olajra vonatkozhatnak. A brómszám attól függően, hogy az olaj mily előfordulású barnaszénből előállított kátrányból készült, változhatik, de egy és ugyanazon barnaszénfeleségből azonos módon készült olajoknál a legnagyobb valószínűség szerint állandó. Ennek megállapítására, miután megfelelő megbízható anyagok beszerezhetők nem voltak, kísérleteket nem végezhattünk. Ismeretlen barnaszénkátrányolaj kreosot tartalmának megállapítása a brómszám segélyével csak úgy eszközölhető, ha az elkülönített tiszta és vízmentes semleges- valamint savanyú-olajának brómszámát előzőleg megállapítjuk, ennek grafikonját felrajzoljuk és az eredeti vízmentesített olaj brómszámának kreosottartalmát leolvassuk.



3. ábra.

Összefoglalás.

A barnaszénkátrányokból készült olajok kreosot tartalmának meghatározására vonatkozólag kísérleteink alapján a következőket mondhatjuk:

1. A kreosot tartalom meghatározása egy és ugyanazon töménységű lúggal a különböző olajoknál nem eszközölhető, hanem a különböző kreosot-tartalmaknak más-más lúgtöménység felel meg, mely kísérleti úton állapítandó meg. Helyes eredmény csakis a megfelelő töménységű lúggal érhető el.

2. Az eddigi felfogással ellenkezőleg kreosot-szegény olajnál híg, dúsabbnál töményebb lúgra van szükség.

3. Az olajat a kreosottartalom meghatározása előtt vízteleníteni kell.

4. A semleges olajnak a kreosotnátriumba való átjutása, különösen az esetben, ha a szükségesnél töményebb lúggal dolgozunk, igen nagy hibáknak lehet a forrása. Ha a savanyúolaj-tartalom 40 tf. %-nál több, úgy a hiba csökkentése céljából az eredeti olajat saját semleges olajával hígítani kell.

5. A kreosotnátriumréteg térfogatából a savanyúolaj tartalomra következtetni nem lehet, hanem az csakis az eredeti olaj térfogatcsökkenéséből számítható ki.

6. Gyakorlati céloknak megfelelő eljárásnak ígérkezik a savanyúolaj-tartalom meghatározása a brómszám révén is. Miután e tekintetben különböző eredetű barnaszénkátrányokra, illetőleg olajokra volna szükségünk, hogy a módszer használhatóságáról véleményt alkothassunk, nagy köszönettel vennénk ha a barnaszénkátrányok és olajok előállításával foglalkozó üzemek vizsgálati anyagokat bocsájtanának rendelkezésünkre.

Irodalom.

Ullmann: Encyklopedie der technischen Chemie 1932. — Holde: Kohlenwasserstoffe und Fette. 1933. — Graefe: Lehrbuch für die Braunkohlenteerindustrie. 1923. — Erdmann—Dolch: Die Chemie der Holzkonservierung. — Graefe: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie. 1908.

Über die Bestimmung des Kreosots in Braunkohlenteeröl.

Verfasser besprechen zuerst die Verfahren, welche aus der Literatur als gut brauchbar bekannt sind. Sie stellen fest, dass die empfohlenen Verfahren sich besonders dadurch unterscheiden, dass das Kreosot, je nach der Vorschrift, mit Laugen von verschiedener Stärke ausgeschüttelt wird. Die Untersuchungsergebnisse lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Braunkohlenteeröle von verschiedenem Kreosotgehalt dürfen nicht mit Lauge derselben Konzentration ausgeschüttelt werden. Die geeigneteste Konzentration der Lauge muss bei einem jeden Öl experimentell bestimmt werden. Brauchbare Resultate können nur in dem Falle erreicht werden.

2. Im Gegensatz zur heutigen Auffassung bedürfen die kreosotärmeren Öle verdünntere, die kreosotreichen Öle dagegen konzentriertere Laugen zur Ausschüttelung.

3. Die Öle müssen vor der Ausschüttelung entwässert werden.

4. Arbeitet man mit zu starken Laugen, so bekommt man wegen des Überganges von Neutralöl in das Kreosotnatrium zu hohe Resultate. Wenn das Braunkohlenteeröl mehr als 40 Volum % Kreosot enthält, so muss das Öl, um genaue Resultate zu erhalten, vor der Bestimmung mit seinem Neutralöl verdünnt werden.

5. Der Kreosotgehalt kann nur aus der Volumverminderung des untersuchten Öles berechnet werden.

Verfasser besprechen weiter das Problem der Bromaddition der Braunkohlenteeröle. Sie bestimmen zuerst die Bromzahl des Neutralöls, sowie des Kreosots, dann wird die Bromzahl des entwässerten Braunkohlenteeröls experimentell ermittelt. Der Kreosotgehalt kann aus diesen Daten ermittelt werden. Über den Zusammenhang zwischen Bromzahl des Teeröls und Kreosotgehalt des selben sind weitere Versuche im Gange. *Dr. R. Fridli und B. v. Raffay.*

Az oxianthrachinonok cukorfelvételének elmélete.*

Müller Sándor-tól.

Érk. 1934. XI. 8.

Az alizarin anyavegyülete a növényben a rubierythrinsav. Ez a vegyület hidrolízis alkalmával egy molekula alizarinra és két molekula szőlőcukorra bomlik.¹ Hogy a két szőlőcukor egymáshoz van kapcsolódva a rubierythrinsavban, azaz egy bioegyököt képez, azt a határozott savi tulajdonságok mutatják, vagyis az alizarinnak egy phenolos hidroxilja szabadon maradt. Néhány évvel ezelőtt, amikor sikerült az alizarin cukorvegyületeinek előállítását kielégítő módon megoldani, *Zemplén* professzorral közösen megpróbáltam az alizarin-al biosékat, cellobiosét, gentiobiosét és maltosét összekapcsolni és ezen ez úton eldönteni, hogy a rubierythrinsavban melyik biose van képviselve.² A direkt meghatározást u. i. az nehezíti meg, hogy a rubierythrinsav csak különleges úton nyert krapp-mintákból állítható elő és a vizsgált próbákból az előállítása nem sikerült. Más intézetek szintén nem tudtak rubierythrinsavat rendelkezésre bocsájtani. A fentebb említett biosék közül a cellobiose és a gentiobiose szépen kristályosodó alizarin-biosidokat adott, míg a maltosid csak amorf alakban volt elkülöníthető. Ez utóbbit később *A. Robertson*-nak sikerült, a mi eljárásunkat használva, kristályosan előállítani.³ Ezen 3 biosid közül azonban, amennyire a rendelkezésre álló kevés irodalmi adatból látszik, egyik sem volt azonos a természetes rubierythrinsavval, úgy, hogy a kérdés egyelőre nyitott maradt. Fennáll ugyan még az a lehetőség, hogy a régi megállapítás, hogy a savban előforduló 2 cukormolekula szőlőcukor, az akkori, a maihoz képest fejletlenebb technikai eljárás folytán, talán téves és 1 molekula szőlőcukor mellett a másik molekula esetleg pentose. Legalább is ezt a lehetőséget vetik fel *Robertson* legújabb vizsgálatai. *Robertson* u. i. a *Schunck*-féle hagyatékból szerzett pár milligrammnyi eredeti rubierythrinsav hidrolízise után pozitív pentose-reakciót talált. Az általa előállított xylo-glucosido-alizarin azonban szintén nem azonos a természetes savval és így még esetleg az isomer arabino-glucosido-alizarin előállításában van remény a kérdés tisztázására. Annyi azonban egészen bizonyos *Robertson* kísérle-

* Dolgozat a tihanyi Magyar Biológiai Kutatóintézet 2. osztályából.

Szerző előadta a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai-ásványtani szakosztályának 1934. okt. 30-án tartott ülésén.

¹ C. Gräbe, C. Liebermann, Liebigs Annalen, Suppl. 7, 296 (1870); C. Liebermann, O. Bergami, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 2247 (1887).

² G. Zemplén, A. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2104 (1929).

³ A. Robertson, Journ. chem. Soc. London, 1930, 1136.

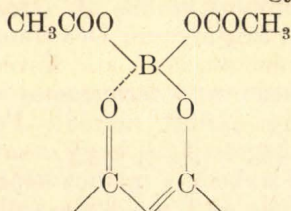
teiből,⁴ hogy a természetes rubierythrinsav emulsinnal bontható, tehát az alizarin β -kötésben glucoséhoz van kapcsolva. A másik lehetőség az, hogy a két szőlőcukor mint glucose- α -glucosid van egymáshoz kapcsolva. Ilyen cukrot a természetben eddig még nem találtak és előállítása szintetikus úton is csak néhány évvel ezelőtt sikerült *Zemplén Gézá*-nak.

Bár ezek a megállapítások még nem zárják ki, hogy a rubierythrinsav egy biosid, megkísérletem az alizarin diglucosidját is előállítani, hogy ez a látszólag mellékes kérdés ne zavarja a kísérleti elgondolást. Az ezirányú kísérletek azonban negatív eredménnyel végződtek és ez vezetett az itt közölt vizsgálatsorozathoz.

A kérdés az volt, hogy miért nem lehet az alizarin α -hidroxil csoportját cukorral lekötni?

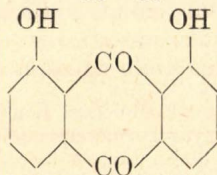
Az régen ismert tény, hogy az oxianthrachinonok α -hidroxiljai nehezebben reagálnak, mint a β -hidroxilok. Pl. *Roemer*⁵ már 1881-ben kimutatta, hogy az alizarin α -hidroxilja különösképpen nehezen alkylezhető és dimethyléterét csak úgy tudta előállítani, hogy az α -hidroxil melletti carbonyl-csoportot előbb redukálta, ami által az α -hidroxil visszanyerte reakcióképességét és methylezhető lett. Alkylezés után a kapott dimethoxianthront újra oxidálta.

*Dimroth*⁶ az 1920-as években igen szép kísérletekkel bizonyította, hogy a keton-csoportok melletti α -hidroxilok tulajdonságai a β -hidroxilokétól lényegesen különböznek és kísérleti alapra helyezte azt az addig csak empirikus tény, hogy az ortho- és perioxiketonok hidroxiljainak reakcióképessége a β -hidroxilokéval szemben csökkent. *Dimroth* különböző oxinaphtochinonokat és oxianthrachinonokat pyroboracetattal kezelt és azt találta, hogy míg a β -helyzetű hydroxylok a reakció folyamán csupán acetyleződnek, az α -hydroxylok a boracetyl-gyököt, élénk vörös színeződés kíséretében, megkötik. Az így kapott vegyületek általános szerkezete így lenne felírható:



azaz a bór a negyedik koordinatív vegyértékkel a szomszédos carbonyl oxigénjéhez kapcsolódik.

Érdekes az a megállapítás, hogy a chryszazinnál, melyben a carbonyl mindkét oldalán van egy-egy hidroxil,

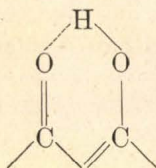


⁴ C. T. Jones, A. Robertson, Journ. chem. Soc. London, 1933, 1167.

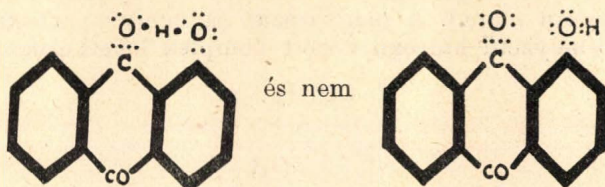
⁵ H. Roemer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 1260 (1881.)

⁶ O. Dimroth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 3026 (1921).

csak az egyik α -hidroxil viselkedett tényleg α -hidroxil módjára, azaz kötötte meg a bóracetylgyököt, a másik ellenben csupán acetyleződött. Ez tehát arra mutat, hogy a carbonyl oxigénjének „mellékegyértékei” (nevezzük ezt egyelőre így) csupán egy hidroxilt képesek lekötni. U. i. ha a bóracetátos reakciót egyszerű hidrogén-szubsztitúciónak fogjuk fel, akkor egy α -hidroxil a közvetkező, a fentebbivel analóg kötésben van:

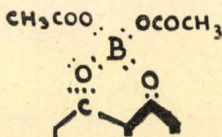


Ez a magyarázat egyszerűbb, ha az elektronképleteket vesszük alapul. Egy α -helyzetű hidroxil hidrogénjének vegyérték elektronja a carbonylcsoporthoz oxigénje solitair elektronpárjainak erőmezejében van. Ennélfogva ez az elektron mintegy megoszlik az α -hidroxil oxigénjének és a carbonyl-csoport oxigénjének elektronpárjai között:

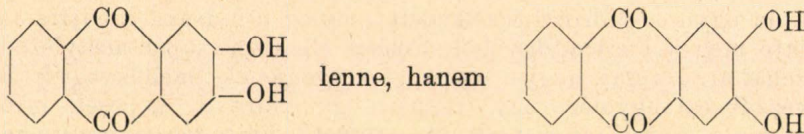


Erre mutatnak az α -oxiketonoknál oly gyakori tautomériák, melyek az oxianthrachinonoknál is nagy szerepet játszanak.

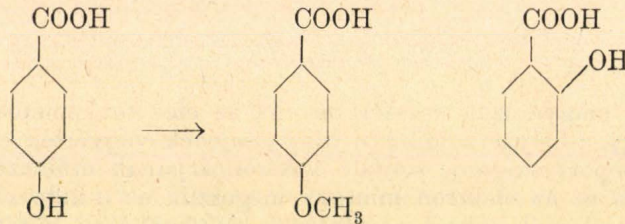
Ha tehát a pyroboracetátos reakció alkalmával a bóratom az α -hidroxilra kerül, akkor a bór, elektronoktettjének kiegészítésére, hozzákapszolódik a szomszédos carbonyl oxigénjéhez és így még szorosabb intramolekuláris gyűrűt alkot a carbonyl és az α -hidroxil között, mint volt a hidroxil és a carbonyl között:



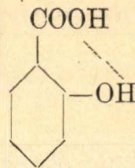
A β -hidroxilok közelében nincsenek solitair elektronpárok és így a bóratom nem tud stabil kötésbe lépni ilyen hidroxilokkal. A szomszédos hidroxilok oxigénjainak elektronpárjai nem jöhetnek számításba a bór lekötése szempontjából, mert mint a dipol-momentumok vizsgálatából tudjuk, az aromás gyűrűben levő azonos jellemű gyökök azonos elektromos jellegük folytán taszítják egymást, tehát térbelileg nincsenek elég közel egymáshoz ahhoz, hogy intramolekuláris komplex keletkezhessek. Így pl. a 2.3-dioxianthrachinonnak, a hystazarinnak a tényleges képe nem



Az már régi tapasztalat, hogy a komplex-képződés az ionizációs tevékenységet csökkenti. A térbeli akadályozásnak is legtöbbször ez a magyarázata. Hogy csak egy egyszerű példát említsek: míg a p-oxibenzoosav könnyen átalakítható a megfelelő methyléterre dimethyl-sulfáttal

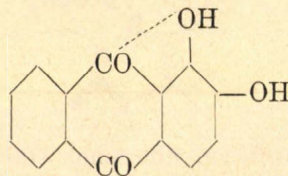


addig a megfelelő ortho-vegyület, a salicylsav ugyanezen reakció folyamán változatlan marad. A magyarázat az, hogy a carboxil carbonylja és az ortho-helyzetű hidroxil között komplex keletkezik



mely az ionizációs képességet lecsökkenti.

Az alizarinnál a helyzet hasonló. Itt a carbonyl és az α -hidroxil közötti komplex képződése és az α -hidroxil ionizációs képességének csökkenésében nyilvánul és így mindazon reakciók, melyek ionizációt tételeznek fel, elmaradnak vagy lassulnak. Ennélfogva az alizarin képletét, hogy a tapasztalati tényeknek jobban megfeleljen, így is írhatjuk:

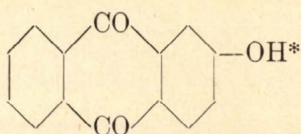


Ez tehát részben megmagyarázza, hogy az alizarinmolekulában miért nehezebb az α -hidroxil glukosylezése, de a magyarázat ebben a formájában még nem teljes. Amint a kísérletek mutatták, a carbonyl- α -hidroxil-komplex nem erős és megfelelő körülmények között könnyen megbontható, azaz az α -hidroxil reakcióba vihető. Minthogy viszont az alizarin (és pl. a chryszazin) α -hidroxilja alig bírható reakcióra, fel kell tételeznünk, hogy a carbonyl- α -hidroxil-komplex stabi-

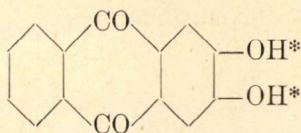
litása vagy labilitása más tényezőktől is függ. Ezek tárgyalása előtt azonban az idevonatkozó kísérleteket kell ismertetnem.⁷

Ezek alapja, mint említettem, az a tény volt, hogy az alizarin csak egy molekula cukorral reagál az összes vizsgált kísérleti körülmények között. A β -hidroxilban alkylezett alizarinvegyületek acetobromcukrokkal egyáltalán nem reagálnak. Hogy miért, arra válasz csak úgy volt remélhető, ha megvizsgáljuk, hogy milyen helyzetben kell lenniök a hidroxiloknak az anthrachinonmagban, hogy cukorral összekapcsolhatóak legyenek. Nem volt kizárva az a lehetőség, hogy bárminő helyzet mellett egyetlen hidroxilnak cukorral való lekötése annyira kimeríti az oxianthrachinon-molekula reakcióképességét, hogy egy második hidroxil nem hajlandó reakcióba lépni.

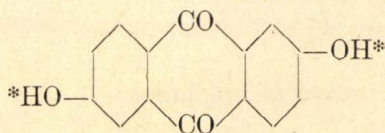
Elsősorban tehát olyan oxianthrachinonokat választottam, melyek csak β -hidroxilokat tartalmaznak. Ezek voltak:



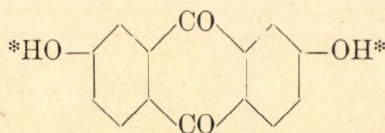
2-oxianthrachinon,



hystazarin, 2.3-dioxianthrachinon,



anthraflavinsav, 2.6-dioxianthra-
chinon



isoanthraflavinsav, 2.7-dioxi-
anthrachinon

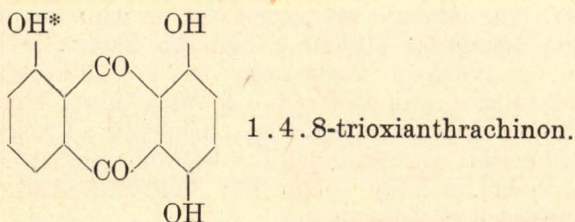
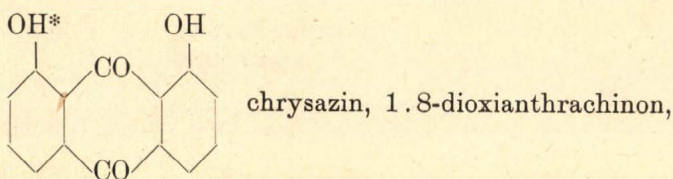
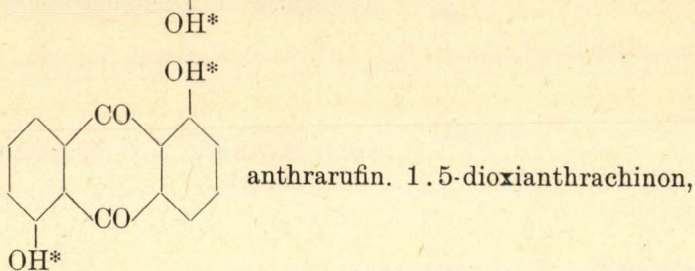
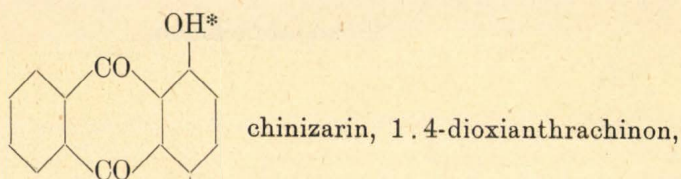
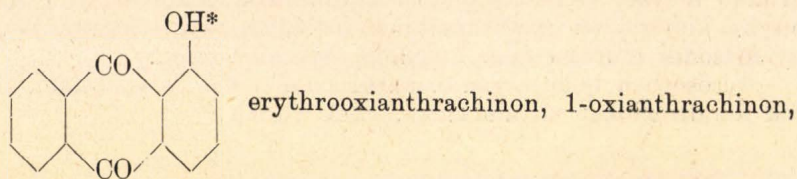
(Azok a hidroxilok, melyek glukosyleződnek, *-gal vannak jelezve.)

A cukor rákapcsolása úgy történik, hogy az oxianthrachinont az acetobromcukorral chinolinban elkeverjük és ezüstoxidot adunk hozzá, mire a reakció melegedés közben, a chinolin katalizáló hatása alatt, brómhidrogén lehasításával végbemegy és a keletkezett oxianthrachinonglukosidacetat a reakcióelegyből kiválasztható. Minthogy a szabad oxianthrachinon lúgokkal jellegzetes színeződést ad (sóképzés), mely a keletkezett glucosid színreakciójától a legtöbb esetben különbözik, egy kivett próbából, néhány csepp lúg hozzáadásával, ellenőrizhetjük, hogy a reakció végbement-e.

⁷ A. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2793 (1929); 64. 1057 (1931); Magy. Biol. Kut. Int. Munkái, 5. 224 (1932).

A felsorolt β -oxianthrachinonok keletkezett glucosidjait elkülönítve az tünt ki, hogy minden hidroxil glucosyleződött, tehát a mono-oxianthrachinon egy, a di-oxianthrachinonok két molekula acetobrómcukorral reagáltak. Ezek szerint tehát *egy glucosylezett hidroxil jelenléte magában még nem akadály arra, hogy egy másik jelenlevő hidroxil is ne reagáljon*. Még abban az esetben sem, ha a két hidroxil közvetlenül egymás mellett van.

Ezek után olyan oxianthrachinonokat vettem kísérlet alá, melyek csak α -hidroxilokat tartalmaztak. Ezek voltak:

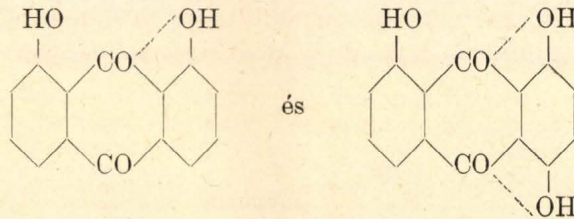


Ha a komplex a carbonyl és az α -hidroxil között elég erős, akkor nem volt kizárva, hogy ezek a vegyületek α -hidroxiljai éppen úgy nem

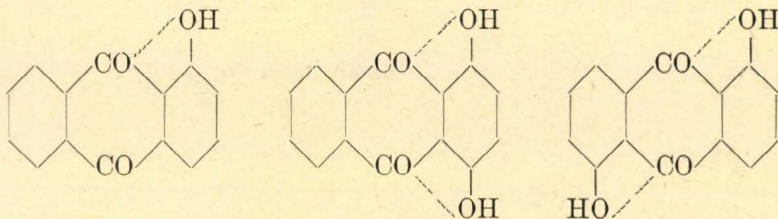
reagálnak acetobrómcukorral, mint az alizarin α -hidroxilja. A kísérlet azonban azt mutatta, hogy az első három anthrachinon a cukrot simán felvette, tehát az első egy, a második és harmadik pedig két-két molekulával reagált. Eszerint az a reakcióakadály, mely a carbonyl- α -hidroxil-komplex jelenléte folytán várható és amely az alizarin α -hidroxilját inaktíválja, itt hiányzik és így a *Dimroth* által leírt belső komplexek, melyeket *Dimroth*-féle gyűrűknek neveztem el,⁸ nem tekinthetők a cukorfelvétel gátolójának.

Feltűnő azonban, hogy a chryszazin és az 1.4.8-trioxianthrachinon csak egy-egy molekula cukorral reagálnak, jóllehet a chryszazinban két, az 1.4.8-trioxyanthrachinonban pedig három hidroxil van. Minthogy a chryszazin nemcsak a glucosylezésnél, hanem az alkylezésnél is az alizarinhoz hasonlóan viselkedik, feltehető volt, hogy mindkét vegyület viselkedése azonos okokra vezethető vissza, azaz itt az egyik hidroxil oly erős komplexkötésben van a carbonyllal, hogy ionizációs képessége a minimumra csökken. A trioxianthrachinon viselkedése hasonlóan magyarázható.

Az α -oxianthrachinon-reakciósorozat egyelőre tehát azt bizonyítja, hogy az a tény magában, hogy egy hidroxil komplex kötésben van a mellette levő carbonyllal, még nem okozza az ionizáció teljes lecsökkenését, kivéve az 1.8 (és az 1.4.8)-helyzetet. Ez utóbbi megállapítás látszólag teljes összhangzásban van a *Dimroth* elméletével, amely szerint ezen két utóbbi oxianthrachinonnak a tapasztalatnak megfelelő képlete:



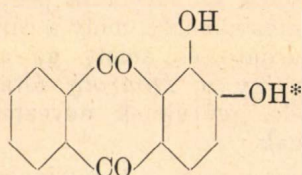
ami megmagyarázná, hogy egy hidroxil szabadon ionizálódik. De ha ez lenne a tényleges ok, akkor miért reagálnak a többi α -oxianthrachinonok éppen ilyen simán, mikor ott a hidroxilok mind komplexkötésben állanak az elmélet szerint:



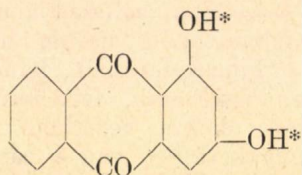
A kérdésre csak úgy lehetett válaszolni, ha előbb megvizsgáljuk oly oxianthrachinonok viselkedését a glucosylezésnél, melyek egymás-

* Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1057 (1931).

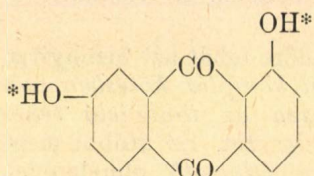
mellett α - és β -hidroxilokat tartalmaznak. Összesen 11 ilyen anthrachinont vizsgáltam meg. Ezek közül 3 volt dioxyanthrachinon:



alizarin, 1.2



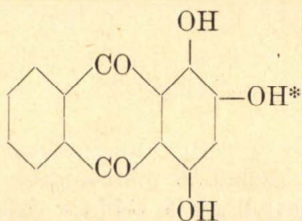
xanthopurpurin, 1.3



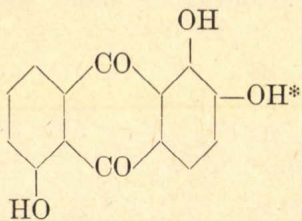
m-benzdioxianthrachinon, 1.7

Itt az alizarin kivételével a másik két vegyület úgy az α -, mint a β -hidroxiljával reagált. Ezek szerint az 1.2-konfiguráció az, mely az α -hidroxilnak a reakcióképességét sajátos módon befolyásolja.

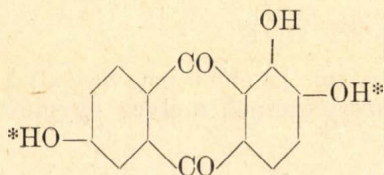
A trioxianthrachinonoknál a következő izomereket vizsgáltam:



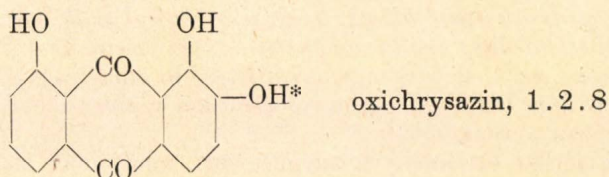
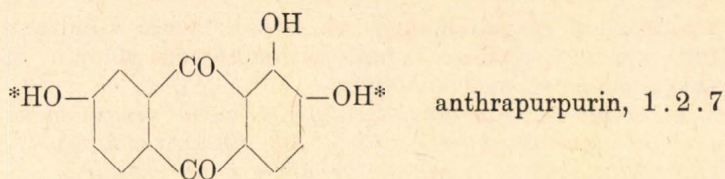
purpurin, 1.2.4



oxianthrarufin, 1.2.5



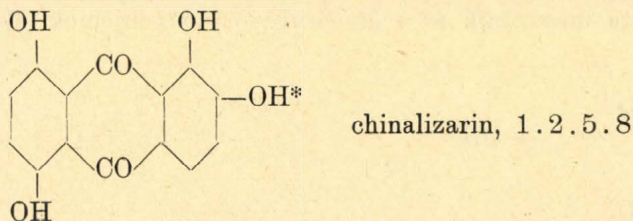
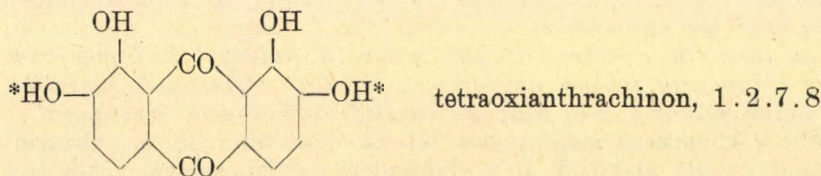
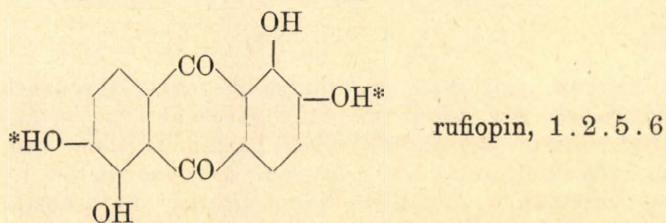
flavopurpurin, 1.2.6



Itt a helyzet komplikálódik. Csak a β -hidroxilok reagálnak (és pedig ezek közül annyi, amennyi a molekulában rendelkezésre áll); az α -hidroxilok nem vesznek részt a reakcióban. Feltűnő azonban, hogy a 2. helyzetű hidroxil mindenütt jelen van és simán reagál, viszont a szintén jelenlevő 1. helyzetű hidroxil, éppen úgy, mint az alizarinnál, kimarad a reakcióból. Itt tehát a komplexkötések látszólag erősek.

Ha β -hidroxil nem áll egyik α -hidroxil mellett, akkor, mint láttuk fentebb a xanthopurpurin és a m-benzdioxianthrachinon esetében, az α -hidroxil reagál β -hidroxilok jelenlétében is. Az eddig levonható szabályszerűség tehát az, hogy az α -hidroxilok reakcióképessége elvesz, ha *egyetlen* α -hidroxil mellé a molekulában egy β - vagy akár egy másik α -hidroxil kerül. (A legegyszerűbb és legtipikusabb példa erre a két eshetőségre az alizarin és a chryszazin.)

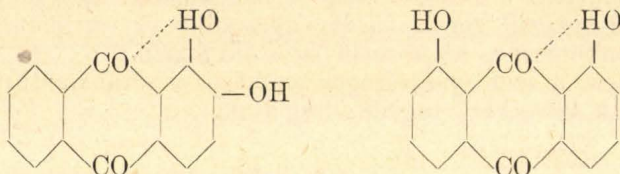
Ugyanezt a szabályszerűséget mutatják a tetraoxianthrachinonok is, melyeknek következő tagjait vizsgáltam:



Itt is csak a β -hidroxilok reagáltak, mert az 1-es helyzetű α -hidroxil mellett mindenütt van egy β -hidroxil, ami a fentebbiek alapján az α -hidroxilok reakcióbalépését megakadályozza.

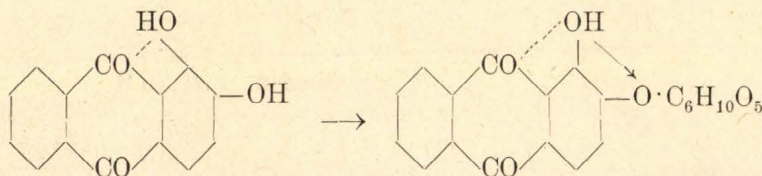
Ezek szerint tehát a Dimroth-féle elmélet nem magyarázza meg azt, hogy miért vannak egyes α -hidroxilok oly szoros komplexkötésben a carbonylhoz kötve, hogy reakcióképességük csaknem teljesen elvesz. Ugyancsak nem áll az, hogy a carbonyl csak egy hidroxilt képes komplexképződés útján megkötni, mert, mint az 1.2.8-trioxianthrachinonnál, az 1.2.7.8-tetraoxianthrachinonnál és a chinalizarinnál láttuk, a 9-es helyzetű carbonyl mindkét mellette levő hidroxilt megakadályozza a reakcióban.

A kapott kísérleti eredmények megértésére tehát más magyarázatot kell keresnünk. Ez természetesen elvitathatatlan és kísérletileg igazolt tény, hogy a Dimroth által bizonyított carbonyl- α -hidroxilkomplex létezik és hogy az ilyen kötésben levő α -hidroxil sajátosságai a β -hidroxilokétól sok esetben eltér. A jelen kísérleti anyagban azonban új az, hogy ez a komplex minden olyan esetben labilisnak mutatkozik, amikor a komplex-kötésben levő α -hidroxil mellett más hidroxilok, akár a 2-es, akár a 8-as helyzetben, nincsenek. Ha azonban ilyen hidroxilok jelen vannak, azaz a carbonyl- α -hidroxilkomplex mellé akár a carbonyl, akár az α -hidroxil mellé egy új hidroxil lép be, az α -hidroxil komplexkötése megerősödik. Mint legegyszerűbb példákat, ismét az alizarint és a chryszaint hozom fel:



A kérdés az, hogyan változhat az α -hidroxil reakcióképessége az új hidroxil belépésével. Az α -hidroxil hidrogénjének vegyértékelektronja a carbonyl solitair elektronpárjainak hatásmezéjében van, de ebből pl. glucosylezéssel aránylag könnyen kiszabadítható. Új hidroxil belépésekor azonban a komplex túlstabilisnak mutatkozik. A dipolmomentumok ismeretéből tudjuk, hogy az azonos jellegű gyökök taszítják egymást és így egyszerűnek látszik az a feltevés, hogy az alizarin esetében az 1-es helyzetű hidroxil hidrogénjének poláris súlypontja jobban áttolódik a solitair elektronok mezéjébe, mint akkor, mikor a 2-es hidroxil taszító hatása nem érvényesül.

Ezt a következő megfigyelés látszik igazolni: ha az alizarint alizarin-glucosiddá alakítjuk át, a glucosylcsoport bevitelével a β -hidroxil taszítóhatása megszűnik és a glucosylgyök oxigénjeinek elektron-

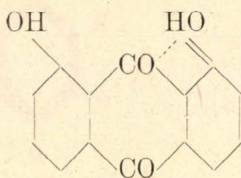


párjai az α -hidroxilra kismértékű vonzást gyakorolnak. Ennek révén a carbonyl- α -hidroxil-komplex stabilitásának csökkenése lenne várható.

A kísérlet azt bizonyítja, hogy a csökkenés tényleg beáll. A glucosid sói lényegesen állandóbbak, mint a szabad dioxianthra-chinoné, sőt még az α -hidroxil alkylezése is simán keresztülvihető. Hogy ellenben az ionizációs képesség még mindig nem tért teljesen vissza, azt az mutatja, hogy a már alkylezhető hidroxil cukorgyök felvételére még nem képes.

Hogy az α -hidroxil tényleg a β -hidroxilba bevitt cukorcsoport hatása alatt nyerte vissza reakcióképességét, az abból következik, hogy az alizarinnak sem a 2-benzylétere, sem a 2-alkylétere az 1-es hidroxilban nem alkylezhető.

A helyzet a chryszazinnál teljesen analog, amennyiben az egyik hidroxilnak a carbonylhez való húzódása a másikat ettől ellöki.



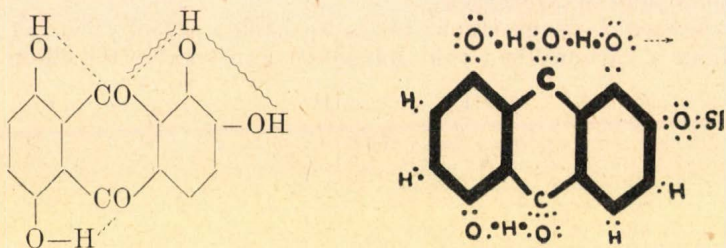
ami által ez a hidroxil teljes ionizációra válik képessé.

Hogy ezek a feltevések nem tisztán elméletiek, hanem kísérletileg is bizonyíthatók, azt mutatja az, hogy oly esetekben, amikor okunk van az 1.8- és az 1.2-helyzetű hidroxilok és a 9-es helyzetű carbonyl között kölcsönhatást feltételezni, az ú. n. aktiválódott hidroxil stabil sóképzésén és alkylezhetőségén kívül a carbonyl tulajdonságainak megváltozását is ki lehet mutatni, amennyiben ez a csoport ammóniákkal, kondenzáció révén, carboimin-csoporttá alakítható. Erről az érdekes reakcióról egy más alkalommal fogok beszámolni.

Befejezésül még csak egy fontos tényre kell rámutatnom. Amint az 1.4.8-trioxianthraquinon, a purpurin, az oxianthrarufin, az 1.4.8-trioxianthraquinon, az 1.2.7.8-tetraoxianthraquinon és a chinalizarin esetében látjuk, vannak α -hidroxilok, melyek nem reagálnak cukorral, jóllehet nincsen sem a carbonyl, sem az α -hidroxil mellett más hidroxil. Ennek szoros magyarázatát a kísérletek eddigi állása mellett még nem lehet megadni, de valószínű az, hogy 1.8—9 és 1.2—9 komplexek jelenléte esetén a molekula részleges deformációt szenved, ami úgy a klasszikus vegyértékelmélet, mint az elektrontheoria alapján elképzelhető. Ez viszont az elektronegyensúlyi viszonyokat megváltoztatja, mint azt *Lapworth*, *Thorpe* és *Ingold* számos esetben kimutatták. A deformáció a jelen esetben arra vezet, hogy a *Dimroth*-féle komplex-kötések stabilizálódnak és az α -hidroxilok elvesztik reakcióképességüket.

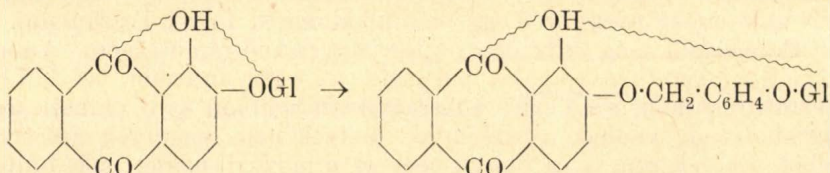
Ha ez igaz, akkor a chinalizarinnál az 5-ös és 8-as hidroxilok reakcióképessége nem lehet egyforma, mert, mint a chryszazin képletéből láttuk, az egyik hidroxil ebben az esetben teljes ionizációs képességgel bírt. Minthogy a fentebbiek értelmében az 1.2—9 komplex jelenléte stabilizálja a carbonyl- α -hidroxil komplexeket, logikusan következik, hogy a 8-as hidroxil is összeköttetésbe kerül a carbonyllyal.

És pedig oly módon, hogy a 2-es hidroxilnak cukorral való lekötése részben aktiválja az 1-es hidroxilt, mely a cukorgyök vonzóhatása révén kevésbé veszi igénybe a carbonyl elektronjainak energiáját. Így a carbonyl képessé válik arra, hogy a még fennmaradt solitair elektrópárral befolyása alatt tartsa a 8-as hidroxilt, annál is inkább, mert az 1-es hidroxil tasztítóhatása a cukorgyök hatása alatt gyengült. De természetesen a 8-as hidroxil ionizációs képessége még így is nagyobb, mint egy közönséges α -hidroxilé. Ennélfogva várható, hogy alkylezéssel ez a hidroxil is reagáljon, vagyis hogy a chinalizarin-glucosidnak 3 hidroxilja közül 2 alkylezhető legyen, a fennmaradó harmadik pedig nem:



A kísérlet igazolta ezt a feltevést és methylezéssel a chinalizarin-2-glucosidacetatból chinalizarin-2-glucosidacetat-dimethyléter keletkezik.

Érdekes volt ezek után megállapítani, hogy mi történik akkor, ha a glucosylcsoportot nem közvetlenül, hanem egy ortho-benzyllánccon keresztül kapcsoljuk az oxianthrachinonok hidroxiljaihoz, melyekben az 1.2—9 és 1.8—9 hidroxil-komplexek megvannak, azaz az alizarinra vonatkozólag a következő feltételt valósítjuk meg:



Itt azt találtam, hogy a cukorcsoport hatása az 1-hidroxilra meggyengült ugyan, de nem szűnt meg.⁹ Viszont az alizarin-2-benzyléter 1-hidroxilja teljesen inaktív: sói nem állandóak és nem alkylezhető.

Mindezek azt mutatják, hogy a tárgyalt jelenségek elektronelméleti magyarázata messzemenőleg megadja az alapot arra, hogy az oxianthrachinonok különböző helyzetű hidroxiljainak reakcióképességét egységes szempontok szerint tudjuk megítélni.

Die Theorie der Zuckeraufnahme bei den Oxyanthrachinonen. I.

Es wird versucht die Reaktionsträgheit einzelner Hydroxyle in der Oxyanthrachinongruppe an Hand der Glukosylierungsreaktionen theoretisch zu erklären. Das Valenzelektron des Wasserstoffs der α -Hydroxyle ist bei den α -Oxyketonen durch die Nähe der einsamen Elektronpaare des benachbarten Carbonyls in seiner

⁹ A. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 329 (1932).

freien Ionisierungsfähigkeit behindert und die beiden Gruppen treten auf dieser Weise in einen lockeren intramolekularen Komplex zusammen: Dimroth'scher Ring. Diese Ringe sind an sich leicht aufspaltbar. Tritt aber ein weiteres Hydroxyl in die unmittelbare Nähe des Komplexes, so erhöht sich die Ringfestigkeit, denn die abstossende Wirkung eines solchen Hydroxyls drängt das α -Hydroxyl noch weiter in das Kraftfeld der Carbonylelektronen. So ist es verständlich, dass wenn einem 1. ständigen Hydroxyl ein weiteres Hydroxyl in der 2. oder 8. Stelle hinzutritt, die Reaktionsfähigkeit des 1. Hydroxyls äusserst herabgemindert wird. Diese Minderung ist weniger erheblich, wenn das neue Hydroxyl glukosyliert wird.

A. Müller.

Adatok a nikkellammin komplexvegyületek ismeretéhez.*

IV. Egyszerű kristályvíz tartalmú nikkellammin és tetrammin vegyületekről.

Kocsis J. Endré-től.

Érk. 1934. XI. 30.

Korábban már beszámoltam¹ néhány új kristályvíz tartalmú nikkellammin vegyület előállítás módjáról és tulajdonságairól. A kérdést tovább tanulmányozva ismét néhány új nikkellammin, illetőleg tetrammin vegyületet állítottam elő, melyeket az alábbiakban közlök.

A vegyületeket minden esetben az anyagokat egyenértékű mennyiségben tartalmazó kb. 10%-os vizes oldatból a korábbi dolgozatomban ismertetett módon NH_3 -gázzal való telítéssel állítottam elő. A vegyületek összetételét az általánosan ismert súlyszerinti, illetőleg térfogatos módszerekkel ellenőriztem.

Az előállított vegyületek a következők:

1. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \cdot] (\text{ClO}_3)_2$.

Nikkelnitrát és nátriumklorát aequivalens vizes oldatából ammóniagázzal való telítéskor a meleg oldatból kristályosodás nem történt. Amikor az oldat csaknem szobahőmérsékletre hült le, indul meg, nagy rosszul fejlett sötétkék oktaederek alakjában a kristályosodás. A vegyület levegőn nagyon lassan ammoniát veszít. Vízben szétesve, híg savakban jól oldódik.

A vegyület összetétele:

	Ni%	NH_3 %	ClO_3 %
számított:	17.90	31.18	50.92
talált :	17.46	31.27	51.27

2. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \cdot] \text{MoO}_4$.

Nikkellorid és ammoniummolybdaenát egyenértékű, ammoniával telített oldatából 2 nap múlva sem indult meg a kristályosodás. Éppen ezért az oldathoz kb. kétszer annyi mennyiségű alkoholt adtam, melynek hatására vöröseslila színű kristályos por alakjában kicsapó-

* Készült a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem, II. sz. Vegytani Intézetében (Szeged). Igazgató: Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár.

¹ Magy. Chem. Folyóirat 34. 33. 1928.

dott a vegyület. A kristályok nagyon apró volta miatt a kristályalakot meghatározni nem tudtam. A vegyület a levegőn lassan ammoniát veszít. Vízben, valamint híg savakban szétesve, míg ammoniumhydroxydban kék színnel oldódik.

A vegyület összetétele:

	Ni%	NH ₃ %	MoO ₄ %
számított:	18.29	31.85	49.86
talált :	18.28	31.61	50.11

3. [Ni(NH₃)₆](ClO₄)₂ · 2H₂O.

Nikkelhidroxidot éppen elegendő kb. 21%-os perklorsavban oldottam. A liláskék színű vegyület rosszul fejlett oktaéderek alakjában még a meleg oldatból kikristályosodott. E vegyületnél a kihasználás szokatlan nagy, kb. 75%, míg a többi nikkellammin vegyület kihasználási viszonya általában 30% körül ingadozik. A vegyület levegőn lassan ammoniát veszít. Vízben szétesve, híg savakban jól oldódik.

A vegyület összetétele:

	Ni%	NH ₃ %	ClO ₄ %	H ₂ O%
számított:	14.83	25.82	50.25	9.10
talált :	14.90	25.78	50.18	9.14

4. [Ni(NH₃)₆]S₂O₃ · 2H₂O.

A nikkellamminthiosulfát előállításával *C. Rammelsberg*,² *F. Ephraim*,³ *Ungváry Gy.*⁴ és *L. Le Boucher*⁵ foglalkoztak. Valamennyien nikkelsulfát és nátriumthiosulfát vizes oldatát telítették ammoniával, amikor *F. Ephraim* vízmentes, *Ungváry Gy.* 4 molekula vizet tartalmazó pentammin, míg a két másik szerző 6 molekula vizet tartalmazó tetrammin vegyületet kapott. Ezek után igen valószínűnek látszott, hogy a hexammin vegyülete is előállítható.

A nikkellamminhexamminthiosulfát dihidrátot nikkelnitrát és nátriumthiosulfát aequivalens vizes oldatából állítottam elő. A kékeslila színű nagyon apró de jól fejlett oktaeder alakú kristályok az ammoniával telített oldatból csak akkor kristályosodik ki, amikor az oldat szobahőmérsékletre hűlt. A vegyület nagyon gyorsan ammoniát veszít. Vízben jól oldódik, de igen gyorsan szétesik, a vizes oldat megzavarosodik. Híg savakban szintén jól oldódik, de már rövid állás után a savas oldat a kiváló kéntől opálösszé válik.

A vegyület összetétele:

	Ni%	NH ₃ %	S ₂ O ₃ %	H ₂ O%
számított:	18.99	33.06	36.28	11.66
talált :	18.94	33.13	36.34	11.59

Annak ellenére, hogy az említett szerzőkkel megegyező módszer szerint dolgoztam, mégis ahányszor előállítottam a kérdéses

² Pogg. Ann. 56. 306. 1834.

³ Ber. 46. 3103. 1913. C. 1913. II, 2097.

⁴ Bölcsészeti dokt. ért. 1927. Szeged.

⁵ C. 1930. II. 3728.

vegyületet, mindannyiszor a feltüntetett hexamminsót nyertem. A különbség magyarázatát abban kereshetjük, hogy ez a vegyület levegőn rendkívül gyorsan bomlik. Erről oly módon győződtem meg, hogy a kérdéses vegyület ammonia tartalmát 1 órai levegőn való állás után ismét meghatároztam. Ilyenkor az ammonia molekulák számát 4 felett, de csaknem minden esetben 5 alatt találtam. Valószínűleg a nevezett szerzők a vegyületet éppen a gyors bomlékonysága miatt nem szárították ki kellő módon, miért is az elemzés eredménye az ammoniára csökkenve, míg a vízre nézve erősen eltolódva jelentkezett. F. Ephraim pedig valószínűleg hosszabb ideig szárította a vegyületet, mint arra szükség lett volna. Ilyen rendkívül bomlékony vegyületeknél ajánlatos, mint ahogy én is tettem az ammonia atmoszférában való kiszáritás. Ammonia atmoszférában való szárításnál az esetlegesen fellépő ammoniaokkludáció sokkal kisebb analitikai hibát okozhat, mint a vegyületnek ki nem szárítása, vagy esetleg túlságosan erős szárítása.

5. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

*Ungváry Gy.*⁶ a nikkeldithionát tömény oldatának ammonia gázzal való telítése útján a nikkelpentamindithionát heptahidrátot állította elő.

A nikelhexamindithionát dihidrát nikkeldithionát vizes oldatból liláskék színű rosszul fejlett oktaéderek alakjában az ammonia gázzal való telítéskor a meleg oldatból kristályosodott ki. A vegyület levegőn elég gyorsan ammoniát veszít. Vízen és híg savakban szétesve oldódik.

A vegyület összetétele:

	Ni%	NH ₃ %	S ₂ O ₆ %	H ₂ O%
számított:	16.43	28.62	44.86	10.09
talált :	16.41	28.46	44.92	10.21

6. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A frissen készített nikelcyanid ammoniagáz bevezetésekor feloldódott. Az ammoniával telített oldatból szürkéslila színű csillag alakúlag összenőtt vékony tűk alakjában csak másodnapra kristályosodott ki a vegyület. Kristályalakját a kristályok kicsinyisége miatt meghatározni nem tudtam. A vegyület levegőn elég gyorsan ammoniát veszít. Sem vízben sem pedig híg savakban nem oldódik. Híg savak hatására mindössze csak világoskék színűre változik a kristályok felülete. A kihasználás kb. 50%.

A vegyület összetétele:

	Ni%	NH ₃ %	CN%	H ₂ O%
számított:	27.31	31.71	24.21	16.77
talált :	27.27	31.49	24.23	17.01

⁶ l. c. 4.

7. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A nikkeltetramminrhodanid előállításával *L. Meitzendorff*,⁷ *H. Grossmann*,⁸ *H. Gró*⁹ és *W. Peters*¹⁰ foglalkoztak, akik részben vizesoldatból, részben pedig ammonia addicionáltatás útján vízmentes tetrammin vegyületet állítottak elő. Előállítási módszereik alig különböznek egymástól.

A nikkeltetramminrhodanid dihidrát nikkelnitrát és ammoniumrhodanid egyenértékű vizes oldatából az ammonia gázzal való telítés útján nyolcadik napra nagy darabokban összenőtt oszlopszerű sötétkék kristályok alakjában kristályosodott ki. A vegyület levegőn nagyon lassan ammoniát veszít. Vízben szétesve, híg savakban pedig nehezen oldódik.

A vegyület összetétele:

	Ni%	NH ₃ %	SCN%	H ₂ O%
számított:	21.03	24.42	41.65	12.90
talált :	21.14	24.61	41.13	13.12

Amint a kísérleti adatok mutatják az előző közleményem eredményeivel egybehangzóan kb. 10⁰/o-os oldatból dihidrátok keletkeztek. Kivételt csak a klorát és a molybdaenát képez. A két tetrammin vegyület szintén 2 molekula vízzel kristályosodott.

Levegőn leglassabban veszítenek ammoniát a vízmentes vegyületek és a víztartalmú tetramminrhodanid vegyület, míg a többi igen gyorsan bomlik. Vízben, illetőleg híg savakban való oldáskor csaknem egyformán viselkednek. Kivételt csak a cyanid képez, amely sem vízben sem pedig savban nem oldódik. Valamennyi hexammin vegyület oktaederben kristályosodik, míg a tetrammin vegyületek oszlopszerű kristályalakkal bírnak.

A további kísérletek folyamatban vannak.

*

Itt is köszönetet mondok Dr. Kiss Árpád professzor úrnak szíves érdeklődéséiért, valamint azon lekötelező szívességéért, mellyel rendelkezésemre bocsátotta a Rockefeller-Alap támogatásával beszerzett anyagokat.

Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe.

IV. Über Krystallwasserhaltige Nickelhexammin- und tetrammin-Verbindungen.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität, Szeged.

Vorstand: Prof. Dr. Á. v. Kiss.

Es wurden die oben angegebenen Nickelammin-bzw. Nickettetramminkomplexe dargestellt, und ihre Eigenschaften und Bildungsweisen studiert. Die untersuchten Verbindungen waren folgende: Nickelhexamminchlorat, Perchlorat, Thio-sulfat, Dithionat, Molybdaenat, weiters Nickeltrammincyanid und Rhodanid. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

E. A. Kocsis.

⁷ Pogg. Ann. 56. 63. 1843.

⁸ Ber. 37. 565. 1904.

⁹ Ztschr. f. anorg. Chem. 58. 270. 1908.

¹⁰ Ber. 41. 3180. 1908.

Vizsgálatok a cukoralkoholok köréből.

Vargha László-tól.

Közlemény a M. Kir. Ferenc József Tudományegyetem I. sz. Chemiai Intézetéből, Szeged. — Igazgató: Dr. Széki Tibor.

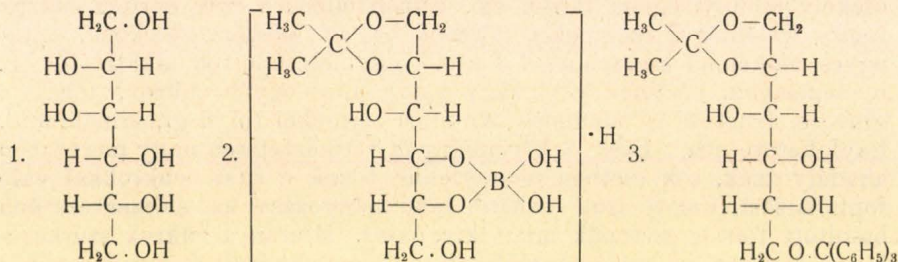
Érk. 1934. XII. 11.

Míg a monosacharidok egy csoportja növényi és állati szervezetekben szabadon vagy pedig polisacharid és glicosid kötésben nagy tömegekben található, addig más részük emezekhez viszonyítva elenyésző csekély mennyiségben fordul elő. Ennek ellenére ezek a ritka cukrok fontos különleges szerepeket töltenek be az élőszervezetekben, mint egyes biokémiai szempontból fontos vegyületcsoportok alkotórészei (pl. nucleinsavak, pectinek stb.) vagy pedig mint egyéb cukrok, tehát a glucose, fructose és mannose lebontási termékei (pl. d-glicerinaldehid, l-xyloketose stb.). Ezek a körülmények természetesen nagy mértékben akadályozzák, sok esetben lehetetlenné teszik e ritka cukrokkal való foglalkozást, holott azok beható tanulmányozása az élőszervezetben betöltött fontos szerepük miatt kívánatos. Miután a cukrok szerkezetének felderítését célzó vizsgálatok most már lezárultak, egyik további feladata a kutatásnak abban áll, hogy eljárásokat dolgozzon ki, melyek a cukrok egymásba való átalakítását mesterségesen lehetővé tegyék, utánozva azokat a folyamatokat, melyek a természetben önként végbemennek.

Ilyen szintétikus célokra alkalmas kiindulóanyagok egyes cukoralkoholok, melyek a természetben elég nagy mennyiségben található, vagy pedig a gyakori cukrok redukciója útján könnyen előállíthatók. Ezek közül is elsősorban két hat-értékű alkohol, a d-mannit (1.) és a d-sorbit (7.) jöhetnek tekintetbe. Ha azonban egy ilyen hat-értékű alkoholt kémiai behatásoknak vetünk alá, nem várhatunk egységes termékeket, mert a reakciót nem tudjuk a molekula egy meghatározott pontjára korlátozni. Szükséges tehát oly származékokból kiindulni, melyekben a molekula egy része megfelelő helyettesítéssel a behatás ellen védve van, amely substituens azonban a kívánt reakció kivitele után könnyen eltávolítható. Ilyen származékok a cukoralkoholoknak aldehidekkel és ketonokkal, főleg benzaldehyddel és acetonnal képezett ciklikus acetátjai, még pedig a részlegesen acetonozott és benzalozott származékok, melyek közömbös és lúgos közegben állandó vegyületek, savak jelenlétében azonban összetevőikre hidrolizálhatók.

Azokban részlegesen acetonozott cukoralkoholok előállítása kísérleti nehézségekbe ütközik, mert a cukoralkohol-molekula valamennyi hidroxil csoportja reagál az acetonnal pl. a mannit esetében triacetonmannit képződése közben, mely további szintézisre természetesen nem alkalmas. Ezért új módszert kellett találni, mely ilyen részlegesen acetonozott termékek előállítását lehetővé tenné. E célt sikerült oly módon elérni, hogy az acetonozást egy mól orthobórsav jelenlétében hajtottam végre. Ily módon a d-mannitból egy kristályos bórsavas eszter keletkezik ($C_9H_{19}O_8B$), melynek összetétele azt mutatja, hogy egy mól mannit egy mól acetonnal és egy mól orthobórsavval lépett reakcióba két mól víz kilépése közben. A következő feladatot

annak a kérdésnek az eldöntése képezte, hogy a d-mannit mely hidroxiljaihoz kapcsolódik az isopropilidén gyök és melyekhez a bórsavmaradék. Az ilyen bórsavas eszterek a bórsavmaradékot laza ciklikus kötésben tartalmazzák, melyek már vízben vagy alkoholban való oldáskor komponenseikre hidrolizálódnak. Az isopropilidén gyök helyzetének meghatározása végett tehát methilalkohollal való bepárlással eltávolítottam a bórsavmaradékot, mely bórsavas methileszter alakjában az alkohollal együtt ledesztillálható. A visszamaradt kristályos termék egy monoaceton-mannit; szerkezetére vonatkozólag a következő kísérleti adatok szolgáltak felvilágosítással.



Az új monoaceton-mannit nem azonos az *Irvine* és *Patterson*¹ által leírt monoaceton-mannittal. Ez utóbbi vegyület szerkezetét *Brigl* és *Grüner*² vizsgálták és bebizonyították, hogy az a 3,4-monoaceton-d-mannit. További felvilágosítással szolgált az a tény, hogy az új monoaceton mannit fölös mennyiségű triphenyl-klórmethánnal nem di-, hanem csak monotrityl származékot képez. Mivel a triphenyl-klórmethan (tritiklorid) primér hidroxilok specifikus kémszere, a fenti kísérletből következik, hogy az új monoaceton-mannitban a mannit egyik primér hidroxilja az isopropilidén gyök kötésében résztvesz. Már most abból a további megfigyelésből, hogy a monoaceton-mannit további acetonozése tömény kénsav jelenlétében az ismert triaceton-mannit képződéséhez vezet, nyilvánvaló, hogy benne az isopropilidén gyök szomszédos hidroxilokhoz van kapcsolódva. Tehát a vegyület az 1,2- vagy az 5,6-monoaceton-d-mannit, melyek azonban a mannit molekula szimmetrikus felépítése miatt azonosak. (4.)

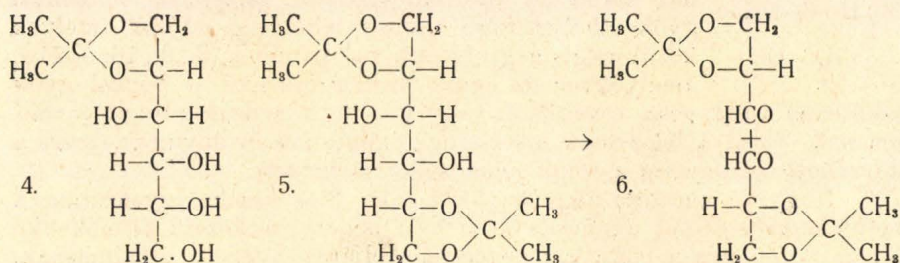
A bórsavtartalmú anyag (2.) szerkezetére vonatkozólag a tritilezés szolgáltatott adatokat. Ugyanis három mól tritikloriddal abszolút piridines oldatban, utólagos vízzel való kezelés után a bórsavmaradék lehasadása közben a 6-tritil-monoaceton-mannit (3.) keletkezik, tehát a bórsavmaradék csak a 3. és 4., vagy pedig a 4. és 5. hidroxilokkal léphetett reakcióba. A két lehetőség közül az utóbbi a valószínűbb, mert az első esetben az acetonozásnál a két szomszédos szabad hidroxilnak még egy isopropilidén gyököt, vagy pedig egy második bórsavmaradékot kellett volna felvennie. Ezt a feltevést igazolja az a kísérleti megfigyelés is, hogy a mannitból két mól orthobórsav jelenlétében mannit-dibórsaveszter képződik, melynek benzoilezése az *Einhorn* és *Hollandt* által előállított 1,6-dibenzoil-mannit-hoz vezet.³ Tehát a

¹ *Irvine* és *Patterson*, Journ. chem. Soc. London 105, 898 (1914).

² *P. Brigl* és *H. Grüner*, Ber. 66, 931 (1933).

³ *P. Brigl* és *H. Grüner*, Ber. 65, 641 (1932).

dibórsaveszterben az egyik bórsavmaradék szintén a 4. és 5. hidroxilokhoz van kapcsolódva. Abból a tényből pedig, hogy a tritilezésnél legalább három mól tritilklorid szükséges az 1,2-monoaceton-6-tritil-mannit (3.) keletkezéséhez, az következik, hogy a monoaceton-d-mannit-4,5-bórsaveszter (2.) hasonlóan komplex vegyület, mint az 1,2-monoaceton-glucose-3,5-monobórsaveszter <1,4>, melynek szerkezetét egy előbbi munkámban bizonyítottam be.⁴ Ennélfogva az 1,2-monoaceton-d-mannit-4,5-monobórsaveszter szerkezetét a 2. képlet segítségével fejezhetjük ki, melynek bórsavkomplexében a két hidroxil jelenléte értetendővé teszi, hogy miért kell az 1,2-monoaceton-6-tritil-d-mannit (3.) előállításához legalább három mól tritylkloridot alkalmazni.



Az 1,2-monoaceton-d-mannit (4) további szintézisekhez szolgált kiindulóanyagul. Ha ugyanis ezt a vegyületet vízmentes részszulfát jelenlétében óvatosan acetonozzuk, akkor egy diaceton-d-mannit keletkezik, mely azonosnak bizonyult az *E. Fischer* és *Ch. Rund*⁵ által elkülönített β -diaceton-mannittal. A szintézis menetéből, továbbá abból a körülményből, hogy a β -diaceton-mannit primér hidroxilsoportot nem tartalmaz, levezethető a β -diaceton-mannit szerkezete is, mely az 5. képlet alapján 1,2,5,6-diaceton-d-mannit. Az új előállítási mód következtében e diaceton-mannit aránylag könnyen hozzáférhető, úgyhogy kiindulóanyagul szolgálhatott további szintézisekhez. *H. O. L. Fischer* és *E. Baer*⁶ ugyanis azt találták, hogy az 1,2,5,6-diaceton-mannit *Criegee*⁷ szerint benzoloz közegben ólomtetracetáttal oxidálva két mól monoaceton-d-gliceraldehidet (6.) szolgáltat. E monoaceton-d-gliceraldehidből pedig savakkal való hidrolizissal könnyen előállítható maga a d-gliceraldehid, mely három szénatomos cukor. Ennek foszforsavesztere *Meyerhof* és *Lohmann* újabb vizsgálatai⁸ szerint erjedéses és glucolitikus folyamatoknál — mint közbeeső termék — fontos szerepet játszik. Így tehát a d-mannittal végzett vizsgálataim végeredményben egy biokémiai szempontból fontos cukorféleség, a d-gliceraldehid szintéziséhez vezettek.

További munkáim folyamán az ismertett módszert igyekeztem a másik fontos cukoralkoholra — a d-sorbitra (7.) — is kiterjeszteni. A d-sorbit esetében azonban a bórsavas módszer sem vezetett eredményhez, mert a reakcióelegyből nem sikerült egységes terméket

⁴ *L. v. Vargha*, Ber. 66, 704 (1933).

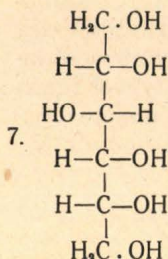
⁵ *E. Fischer* és *Ch. Rund*, Ber. 49, 91 (1916).

⁶ *H. O. L. Fischer* és *E. Baer*, Helv. chim. Acta, 17, 622 (1934).

⁷ *R. Criegee*, *L. Kraft* és *B. Rank*, Ann. d. Chem. 507, 159 (1933).

⁸ *Meyerhof* és *Lohmann*, Naturwissenschaften, 134, 61 (1934).

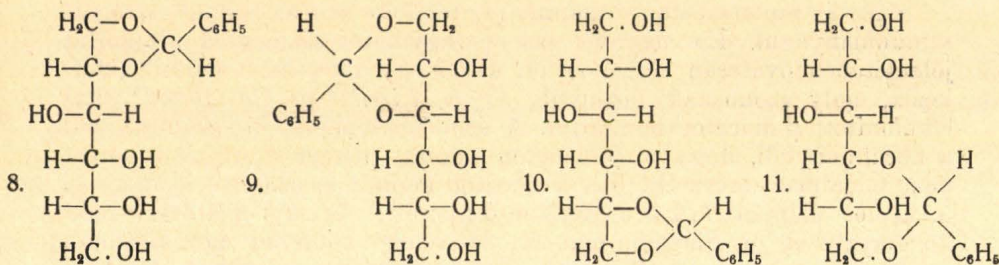
elkülönítenem. E két cukoralkohol különböző viselkedésének oka térbeli viszonyaikban keresendő. A szakirodalomban azonban régóta ismeretes a sorbitnak egy mól benzaldehiddel képezett kristályos acetálja, a monobenzal-d-sorbit, melyet *Meunier*⁹ francia kémikus



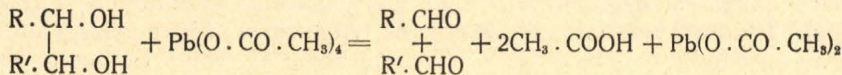
állított elő 1890-ben, szerkezete azonban mindezideig ismeretlen maradt. Ez az anyag könnyen előállítható egységes termék, — az acetilezésnél négy acetilcsoportot vesz fel egységes tetraacetil-benzál-sorbit képződése közben — úgyhogy szintetikus célokra alkalmas kiindulóanyagának látszott. Az első feladatot ismét a szerkezet felderítése képezte. Mivel a sorbit (7.) hat alkoholos hidroxilcsoportot tartalmaz, a benzál gyök elhelyezésére számos lehetőség adódik, melyek közül mégis négy látszik valószínűnek (8., 9., 10. és 11.), amelyekben az egyik primér hidroxil a benzál gyök

kötésében részt vesz, továbbá öt vagy hat tagú gyűrűrendszert tartalmaznak. Ezek a feltevések kísérletileg helyesnek bizonyultak, mert a következő bizonyítás a többi lehetőséget is kizárja.

Hogy az említett négy képlet között dönthessek, igyekeztem a monobenzál-sorbit oxidációs úton már ismert szerkezetű termékekkel átalakítani. Erre a célra a Criegee-féle eljárás látszott alkalmasnak.



Criegee ugyanis azt találta, hogy olyan glycolok, melyek a hidroxilgyököket szomszédos helyzetben tartalmazzák, jégecetes vagy benzolos közegben ólomtetraacetáttal a molekula kettészakadása közben aldehidekké vagy ketonokká oxidálhatók a következő egyenlet szerint:

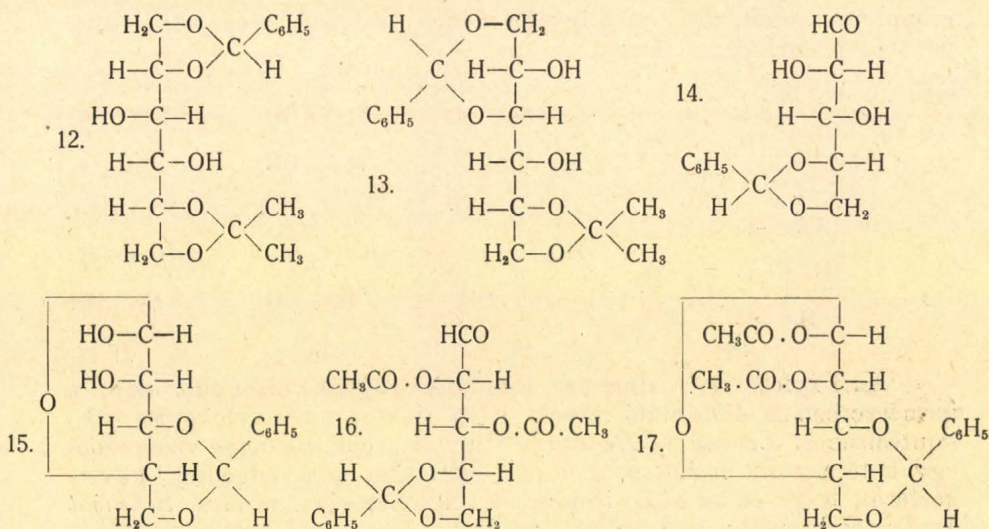


Ez a folyamat oly egyenletesen megy végbe, hogy a reakció menetét jodometriásan követni lehet. E módszert a monobenzál-sorbitra alkalmazva, az elemzési eredményekből az derül ki, hogy az anyag már egy órán belül elfogyaszt egy mól ólomtetraacetátot, ekkor azonban a reakciósebesség rendkívül lecsökken. Most már nagyobb mennyiségű anyaggal, de csak egy mól ólomtetraacetát jelenlétében ismételtém meg a kísérletet. A reakcióelegyből elkülönített termék, mely kristályos alakban is előállítható, még tartalmazza a benzál gyököt és a cukrok jellemző sajátságait mutatja. Így pl. phenyl-

⁹ *J. Meunier*, Compt. rend. Acad. Sciences, 110, 577 (1890).

hydrazinnal egy jól kristályosodó hydrazont képez, mely hydrazon a vegyület jellemzésére különösen alkalmas. A benzál csoport ecetsavval való hidrolizissal könnyen eltávolítható, ily módon sikerült magát a szabad cukrot kristályos állapotban előállítanom. E cukor minden sajátságában azonosnak bizonyult az l-xyloseval (19.), melyet *E. Fischer* és *O. Ruff*¹⁰ állítottak elő szintétikusan az l-gulonsavlakton hidrogénperoxiddal való lebontása útján. Tetraacetátja szintén egyező sajátságokat mutat a már ismert d-xylose-tetraacetáttal,¹¹ kivéve a fajlagos forgatóképességet, melynek értéke ugyanakkora, de ellenkező előjelű. Az l-xylose a monobenzál-sorbitból mintegy 70% termelési hányaddal nyerhető, úgyhogy ez az eddig nehezen hozzáférhető cukor most már egyszerű eljárással könnyen előállítható.

A vázolt kísérleti eredményekből következik, hogy a monobenzál-sorbit szerkezetére felállított négy képlet közül csak 8. és 9. jöhetnek tekintetbe, mert a másik két esetben az ólomtetraacetáttal való oxidációnál nem l-xylose, hanem d-arabinose származékok keletkezése várható. További adatokat szolgáltatott a szerkezetre vonatkozólag a monobenzál-sorbit acetone származékainak vizsgálata. A monobenzál-sorbit rézszulfát jelenlétében való óvatos acetonozásánál keletkezik egy acetone származék, mely a benzoilezésnél két benzoil gyököt, erélyesebb acetonozásnál még egy isopropilidén csoportot vesz fel, tritylkloriddal pedig nem reagál. Tehát e monoacetone-monobenzál-sorbitnak a 12. vagy 13. szerkezeti képlet felelhet meg. A 12. képletnek megfelelő vegyület hasonló szerkezettel bír, mint az 1,2,5,6-diacetonmannit, mert mindkét vegyület két trans helyzetű szomszédos hidroxilt tartalmaz. Tehát Criegee szerint ólomtetraacetáttal oxidálva egy mól monoacetone-d-glicerinaldehid és egy mól benzál-l-glicerinaldehid keletkezése közben egy mól ólomtetraacetátnak kellene elhasználnodni,



¹⁰ *E. Fischer* és *O. Ruff*, Ber. 33, 2145 (1900).

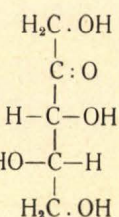
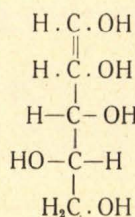
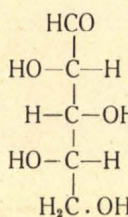
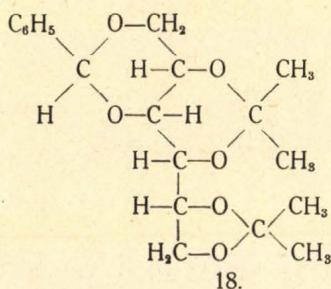
¹¹ *W. E. Stone*, Amer. chem. Journ. 15, 653 (1895).

míg a 13. képlet esetében oxidáció nem várható, mert a vegyületben nincsenek szomszédos hidroxil csoportok. A kísérlet a 13. képletet igazolja, amiből következik, hogy a monobenzál-d-sorbitnak a 9. (1,3-monobenzál-d-sorbit), a belőle oxidációval nyert monobenzál-l-xylosenek pedig a 15. képlet (3,5-monobenzál-l-xylo-furanose) felelhet meg.

Ezeket az eredményeket igyekeztem más úton is alátámasztani. Az l-benzál-xylose számára, szintézise következtében a 14. és 15. képletek jöhetnek tekintetbe. Acetilezésnél mindkét képlet alapján diacetyl-benzál-l-xylosenek kell keletkezni (16. és 17.). Mivel propilén-oxidgyűrűt tartalmazó cukorszármazékok nem ismeretesek, kell, hogy 16. szabad aldehid csoportot tartalmazzon. Ezzel szemben 17. furán származék, tehát aldehid sajátságokat nem mutathat. A kísérlet ismét az előbbi megállapításokat igazolja, mert a nyert acetát semmi jelét sem adja aldehid csoport jelenlétének: phenylhydrazinnal nem képez hidrazont és a fuchsin-kénessav oldatot nem pirosítja meg. Ez utóbbi aldehid reakciót maga a benzál-l-xylose sem adja, amely körülmény szintén a 15. képlet mellett bizonyít.

E tapasztalati úton nyert eredményeket modell kísérletekkel lehet szemléltetni. Ugyanis ha a d-sorbit molekula modelljét elkészítjük, jól látható, hogy az 1. és 3., illetőleg a 2. és 4. hidroxil csoportok közel vannak egymáshoz, úgyhogy benzaldehyddel vagy acetonnal hat tagú gyűrűk képződése közben könnyen reakcióba léphetnek. A térbeli viszonyok síkban való ábrázolása pl. az 1,3-benzál-2,4,5,6-diaceton-d-sorbit esetében a 18. szerkezeti képlethez vezet.

A benzál-sorbit (9.) oxidációjával kapcsolatban még arra szeretnék rámutatni, hogy ez az oxidáció legalább is túlnyomólag az 5. és 6. hidroxilokon megy végbe annak ellenére, hogy a molekula 4. és 5. szénatomjain szintén cis helyzetű hidroxilok foglalnak helyet. Úgy látszik tehát, hogy az ólomtetraacetát elsősorban a primér hidroxil csoporttal reagál, mely megfigyelés némely esetben preparatív szempontból jelentőséggel bírhat.



Az l-xylose (19.) alkalmas kiindulóanyagnak bizonyult egy, a természetben is előforduló másik ritka cukor, az l-xyloketose (21.) szintéziséhez. *Levene* és *La Forge*¹² ugyanis cukorbetegék vizeletéből egy ketopentosét izoláltak, melynek sajátságai arra engedtek következtetni, hogy az az eddig ismeretlen l-xyloketoséval azonos. *Schmidt* és *Treiber*¹³ pedig újabban azt találták, hogy a d-xylose piridines

¹² P. A. *Levene* és *La Forge*, Journ. biol. Chem. 18, 319 (1914).

¹³ O. Th. *Schmidt* és R. *Treiber*, Ber. 66, 1765 (1933).

oldatban való melegítéssel a közös enol (20.) alakon keresztül részben d-xyloketosévé alakítható át, ami által ők a Levene és La Forge által izolált cukor optikai antipodjához jutottak. A piridines metódust az l-xyloséra alkalmazva — amely cukor most már a monobenzál-sorbitból elegendő mennyiségben nyerhető — sikerült a természetes l-xiloketost szintétikusan előállítani. A szintétikus cukor, illetőleg az izolált l-xyloketose-p-bromphenylhydrazon sajátosságai teljesen azonosak a Levene és La Forge által izolált anyagéival, úgyhogy az l-xyloketose szerkezete ezek után teljesen bebizonyítottnak tekinthető.

Kísérleti rész.

1,2-monoaceton-d-mannit-4,5-monobórsaveszter (2).

50 g mannitot és 15,4 g (1 mól) orthobórsavat egy óra hosszat rázunk 1000 cm³ acetonnal 10 cm³ tömény kénsav jelenlétében. Ezután az oldatot vízmentes nátriumkarbonáttal közömbösítjük, leszűrjük és az acetont vákuumban ledesztilláljuk. E műveletek alatt ügyelni kell arra, hogy az oldat a levegőből ne vegyen fel nedvességet. A desztilláció után visszamaradó szirupot először 300 cm³, majd kétszer 100—100 cm³ abs. éterrel extraháljuk. Az éteres oldatból jégszekrényben való állás közben a bórsaveszter fehér tűkben kikristályosodik. A kristályokat leszűrjük és abs. éterrel mossuk. Az így nyert anyagot nem sikerült átkristályosítani, de a további műveletekhez így is elég tiszta. Termelés 12 g. Az éteres anyalúg triaceton-mannitot tartalmaz, mely az oldószer lepárlása után kinyerhető. Az 1,2-monoaceton-d-mannit-4,5-bórsaveszter jól oldódik piridinben, kevésbé acetonban, kloroformban és benzinben. Víztől és alkoholtól bórsav lehasadása közben elbomlik. Olvadáspontja kevésbé jól definiált: 75—90°.

$[\alpha]_D^{20} = + 15,1^{\circ}$ (piridin, $c = 3,50$).

4,010 mg anyag: 5,842 mg CO₂, 2,678 mg H₂O.

C₉H₁₉O₈B. Számított %: C 40,60, H 7,20.

Talált %: C 39,73,¹⁴ H 7,47.

Acetonmeghatározás *H. Elsner*¹⁵ szerint:

0,0984 g anyag elhasznált 21,6 cm³ n/10 jóoldatot.

Számított aceton %: 21,82. Talált: 21,30.

Bórsavmeghatározás: 0,1073 g anyag elhasznált 4,04 cm³ n/10 nátriumhidroxidot. Számított B(OH)₃ %: 23,24. Talált: 23,28.

1,2-monoaceton-d-mannit (4).

10 g 1,2-monoaceton-mannit-4,5-monobórsavesztert 100—100 cm³ methylalkohollal csökkentett nyomáson kétszer szárazra párolunk és a maradékot forró aethylalkoholból átkristályosítjuk. Az anyag színtelen prizmákban kristályosodik, melyek vízben és piridinben könnyen, alkoholban, acetonban és eceteszterben nehezen, benzolban, benzinben pedig nem oldhatók. Olvadáspontja 167°. Termelés 7,5 g. A fajlagos forgatóképesség meghatározásához az anyagot abs. alkoholból négyszer átkristályosítottam.

¹⁴ A szénérték nehezen égethető bórcarbidok képződése miatt alacsony.

¹⁵ *H. Elsner*, Ber. 61, 2364 (1928).

$[\alpha]_D^{20} = (+0,15^\circ \times 1,0190) : (1 \times 0,0430 \times 1,027) = +3,48^\circ$ (vízben).
 4,475 mg anyag: 7,980 mg CO₂, 3,308 mg H₂O.
 C₉H₁₈O₆. Számított %: C 48,61, H 8,17.
 Talált %: C 48,64, H 8,27.

1,2-monoaceton-6-trityl-d-mannit (3).

1. 1,1 g 1,2-monoaceton-mannitot és 1,3 g (1 mól) tritylkloridot oldunk 5 cm³ abs. piridinben. Az oldatot 24 órai állás után 4—5-szörös térfogatú jeges vízbe öntjük. A kivált szirupot éterben oldjuk, az éterréteget vízmentes nátriumsulfáttal megszáritjuk és bepároljuk. A visszamaradó szirup benzolból petroléter hozzáadására lassanként kikristályosodik. Olvadáspont 45—55°.

$[\alpha]_D^{20} = (+0,14^\circ \times 1,5138) : (1 \times 0,0444 \times 1,457) = +3,29^\circ$ (kloroform)
 4,614 mg anyag: 12,266 mg CO₂, 3,079 mg H₂O.
 C₂₈H₃₂O₆. Számított %: C 72,36, H 6,95.
 Talált %: C 72,50, H 7,47.

2. 2,66 g 1-2-monoaceton-4,5-monobórsavésztert és 8,4 g (3 mól) tritylkloridot oldunk 16 cm³ piridinben és az oldatot 24 óráig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Ekkor a terméket 5-szörös mennyiségű jeges vízbe öntjük és a kivált olajat kiétekezzük. Az éter elpárologatása után visszamaradó szirupot kevés forró metanolban feloldjuk, melyből lehüléskor 5,5 g triphenylcarbinol kikristályosodik. Ekkor az anyalúgot beszárítjuk, a maradékot kevés benzolban oldjuk és az oldathoz kezdődő zavarosodásig petrolétert csepegtetünk. A kivált olajos termékről az oldatot leöntjük, melyből petroléter további hozzáadására lassanként kristályok válnak ki, melyek az előbbi 1,2-monoaceton-6-trityl-mannittal azonos anyagnak bizonyultak.

1,2,5,6-diaceton-d-mannit (5).

5 g 1,2-monoaceton-mannitot 100 cm³ acetonnal és 10 g vízmentes rézszulfáttal rázunk 24 órán keresztül. Ekkor a rézsót leszűrjük és az oldatot bepároljuk. A maradékot forró benzínből átkristályosítjuk. Hosszú, színtelen tűket nyerünk, melyek 122°-on olvadnak. Termelés 5 g. A kapott anyag azonos az *E. Fischer* és *Ch. Rund* által más úton előállított β-diaceton-mannittal. $[\alpha]_D^{20} = +1,2^\circ$ (víz, c = 3,26), míg Fischer és Rund az anyagot gyengén balra forgatónak találták.

Az 1,2-monoaceton-mannit már savnyomok jelenlétében triaceton-mannittá acetonozódik, míg maga a mannit vízmentes rézszulfáttal nem acetonozható.

1,3-monobenzál-d-sorbit (9).

Az anyagot elvileg *Meunier* szerint a következő módon állítjuk elő: 25 g sorbitot oldunk 25 cm³ vízben, az oldatot 2,5 cm³ tömény sósavval megsavanyítjuk és 13,5 g (1 mól) benzaldehyd hozzáadása után rázógépen 6—7 órán keresztül erélyesen rázatjuk. Ez idő alatt a benzaldehyd lassanként eltűnik, míg a monobenzál-sorbit sűrű kristálypép alakjában kiválik. A reakció befejeződése után az elegyet a kristályosodás elősegítése végett jégsekreánybe tesszük, majd a

kivált monobenzál-sorbitot leszűrjük, kevés hideg vízzel kimossuk és forró alkoholból átkristályosítjuk. A lehülés közben kivált kristályokat leszűrjük mielőtt még amorph dibenzál-sorbit kezdene kicsapódni. Az anyagot kétszeri átkristályosítás után teljesen tisztán nyerjük. Szintelen tűk, melyek 172—173°-on olvadnak. Termelési hányad 50%-a a számítottnak. Az anyag kevésbé oldódik hideg vízben, még kevésbé alkoholban, jól oldódik piridinben.

$$[\alpha]_D^{20} = + 5,6 \text{ (víz, } c = 0,53\text{)}.$$

1,3-monobenzál-2,4,5,6-tetraacetyl-d-sorbit.

5 g monobenzál-sorbitot 25 cm³ piridinben oldunk és az oldathoz hűtés közben 10 cm³ ecetsavanhidridet adunk. A reakcióelegyet 24 órai állás után jeges vízbe öntjük és a kivált anyagot 40%-os alkoholból átkristályosítjuk. Szintelen tűcskék, melyek könnyen oldódnak a szokásos organikus oldószerekben, vízben oldhatatlanok. Termelés közel kvantitatív. Olvadáspont 87—88°.

$$[\alpha]_D^{20} = - 6,72^\circ \text{ (kloroform, } c = 2,23\text{)}.$$

5,340 mg anyag: 11,223 mg CO₂, 2,905 mg H₂O.

C₂₁H₂₆O₁₀. Számított %: C 57,51, H 5,98.

Talált %: C 57,32, H 6,09.

1,3-monobenzál-5,6-monoacetyl-d-sorbit (13).

10 g monobenzál-sorbitot 200 cm³ acetonban 12—20 órán át rázatunk 20 g vízmentes rézszulfát jelenlétében. Ekkor a leszűrt oldatot bepároljuk és a maradékot forró benzolból kétszer átkristályosítjuk. Ily módon a monobenzál-monoacetyl-sorbitot szintelen, finom tűk alakjában nyerjük. Olv. p. 179°. Termelés 3 g. Az anyag piridines oldatban tritilkloriddal nem lép reakcióba.

$$[\alpha]_D^{20} = + 19,0^\circ \text{ (kloroform, } c = 2,47\text{)}.$$

4,593 mg anyag: 10,435 mg CO₂, 3,055 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O₆. Számított %: C 61,90, H 7,15.

Talált %: C 61,97, H 7,44.

1,3-monobenzál-2,4-dibenzoyl-5,6-monoacetyl-d-sorbit.

1 g monobenzál-monoacetyl-sorbitot 8 cm³ piridinben oldunk és az oldathoz hűtés közben 1 g benzoylchloridot csepegtetünk. A reakcióelegyet másnap jeges vízbe öntjük és a kivált anyagot 80%-os alkoholból átkristályosítjuk. Szintelen lapocskák, melyek a használatos organikus oldószerekben jól oldódnak, nagyon kevésbé oldhatók petroléterben és vízben. Olv. p. 118—119°. Termelés közel kvantitatív.

4,580 mg anyag: 11,715 mg CO₂, 2,435 mg H₂O.

C₃₀H₃₀O₈. Számított %: C 69,47, H 5,83.

Talált %: C 69,74, H 5,55.

1,3-monobenzál-2,4,5,6-diacetyl-d-sorbit (18).

2 g monobenzál-sorbitot vagy monobenzál-monoacetyl-sorbitot és 4 g vízmentes rézszulfátot 48 óráig rázatunk 40 cm³ acetonban. A megsűrt oldat bepárlása után nyert maradékot 40%-os alkoholból átkristályosítjuk. Az anyag szintelen, hosszú tűk alakjában kristáyo-

sodik; jól oldódik a használatos oldószerekben, vízben oldhatatlan. Olv. p. 131—132°. Termelés majdnem kvantitatív.

$$[\alpha]_D^{20} = +26,7^\circ \text{ (kloroform, } c = 2,43\text{)}.$$

5,305 mg anyag: 12,630 mg CO₂, 3,665 mg H₂O.

C₁₉H₂₆O₆. Számított %: C 65,10, H 7,48.

Talált %: C 64, 93, H 7,73.

3,5-monobenzál-l-xylo-furanose (15).

13,5 g finoman porított monobenzál-sorbit és 22,5 g (1 mól) ólomtetraacetát 135 cm³ jégecetben való szuszpenzióját egy óráig rázogattuk, mely idő alatt az összes ólomtetraacetát elhasználdik. Ekkor az oldatot vákuumban 40° fürdőhőmérsékleten bepároljuk és a nyert szirupsűrűségű maradékot 50 cm³ hideg vízzel és 150 cm³ aethylacetáttal oldatba visszük. Az eceteszter réteget 50 cm³ vízzel összerázva kioldjuk, majd vákuumban bepároljuk. Így 11—12 g sűrű szirupot kapunk, mely exszikkátorban való állás közben (kénsav és szilárd nátronlúg felett) lassanként porítható lesz. Az így nyert anyag a további szintézisek céljaira teljesen megfelel. E monobenzál-l-xylosét kristályos formában is előállíthatjuk, ez a művelet azonban jelentékeny veszteségekkel jár. A szirupot oldjuk lehetőleg kevés alkoholban, az oldathoz egyenlő térfogat vizet adunk és a kicsapódott amorf anyagról leszűrjük. A szüredékből jég szekrényben való állás közben lassanként hosszú, finom tűkben kikristályosodik a 3-5-monobenzál-l-xylo-furanose, melyet hígított alkoholból átkristályosítunk. Az anyag fél molekula kristályvizet tartalmaz, melytől foszforpentoxiddal töltött vákuumpisztolyban 100°-on megszabadítható. Az olvadáspont nem éles: 184° bomlás közben. Az anyag könnyen oldódik alkoholban, eceteszterben és piridinben, kevésbé oldható vízben, éterben és benzolban. A Fehling-oldatot redukálja, a fuchsin-kénessav oldatot azonban nem pirosítja meg. Mutarotációt nem mutat.

$$[\alpha]_D^{20} = +36,5^\circ \text{ (alkohol, } c = 1,15\text{)}.$$

5,500 mg anyag: 12,163 mg CO₂, 3,012 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₅. Számított %: C 60,48, H 5,92.

Talált %: C 60,31, H 6,13.

3,5-monobenzál-l-xylose-phenylhydrazon.

1 g benzál-l-xylosét feloldunk 10 cm³ 50%-os alkoholban és hozzáadjuk 0,6 g phenylhydrazin 5 cm³ 20%-os ecetsavban való oldatát. A hydrazon azonnal kicsapódik olaj alakjában, mely üvegbottal való dörzsölésre gyorsan kristályossá válik. Tisztítás végett feloldjuk meleg alkoholban és az oldathoz egyenlő térfogat vizet adunk. Lehűléskor kissé sárga, csaknem szintelen tűk alakjában kristályosodik ki a hydrazon, mely jól oldódik acetonban és eceteszterben, kevésbé kloroformban, éterben, míg vízben és petroléterben oldhatatlan. Oldatai, melyek kezdetben majdnem színtelenek, állás közben gyorsan intenzív sárga színt vesznek fel. Olv. p. 185°.

$$[\alpha]_D^{20} = +28,0^\circ \text{ (methanol, } c = 1,04\text{)}.$$

4,060 mg anyag: 9,775 mg CO₂, 2,322 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₄N₂. Számított %: C 65,82, H 6,14.

Talált %: C 65,66, H 6,40.

1,2-diacetil-3,5-monobenzál-1-xylose (17).

2 g teljesen vízmentes benzál-1-xylosét feloldunk 10 cm³ piridinben, hozzáadunk 2 cm³ ecetsavanhidridet és az oldatot szobahőmérsékleten másnapig állni hagyjuk. Ekkor jeges vízbe öntjük, mire az acetát kicsapódik. A leszűrt anyagot tisztítás végett alkoholból vízzel kétszer kiválasztjuk. A nyert diacetyl-benzál-1-xylose fehér amorf por, mely a szokásos organikus oldószerekben könnyen oldódik, míg vízben és petroléterben oldhatatlan. Olv. p. nem éles, 90°-on kezd összeesni. Phenylhidrazinnal nem reagál és a fuchsin-kénessav oldatot sem pirosítja meg.

$$[\alpha]_D^{20} = +20,6^{\circ} \text{ (kloroform, } c = 2,62\text{)}.$$

3,395 mg anyag: 7,388 mg CO₂, 1,810 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₇. Számított %: C 59,61, H 5,63.

Talált %: C 59,35, H 5,97.

α-1-xylose (19).

10 g monobenzál-1-xylosét feloldunk 100 cm³ 10%-os forró ecetsavban és az oldatot visszafolyós hűtővel ellátott lombikban vízfürdőn melegítjük. Egy órai melegítés után az oldószert és a képződött benzaldehydet vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot kevés vízben oldva megsűrjük, vákuumban még egyszer bepároljuk, majd a visszamaradt szirupot kevés forró alkohollal oldatba visszük és megsűrjük. Az alkoholból rövidesen megindul a kristályosodás, melyet éter hozzáadása által elősegítünk. Színtelen prizmák, olv. p. 145°. Termelési hányad — monobenzál-sorbitra számítva — 70%. Az 1-xylose vizes oldatban csökkenő mutarotációt mutat, mely már egy óra alatt befejeződik, tehát a α-formában kristályosodik.

Kezdeti forgatóképesség: $[\alpha]_D^{20} = -79,3^{\circ}$, az egyensúlyállapotnak megfelelő forgatóképesség: $[\alpha]_D^{20} = -18,6^{\circ}$ (víz, $c = 2,52$).

4,135 mg anyag: 6,080 mg CO₂, 2,535 H₂O.

C₅H₁₀O₅. Számított %: C 39,98, H 6,72.

Talált %: C 40,10, H 6,86.

β-tetraacetyl-1-xylose.

1 g 1-xylosét egy órán át melegítünk vízfürdőn 5 cm³ ecetsavanhidriddel és 0,5 g vízmentes nátriumacetáttal. Ekkor a reakcióelegyet jeges vízbe öntjük, mire a tetraacetát kristályos alakban kiválik. A leszűrt terméket 60%-os alkoholból való átkristályosítás után színtelen tűkben nyerjük. Olv. p. 126°. $[\alpha]_D^{20} = +25,7^{\circ}$ (kloroform, $c = 2,02$). A β-tetraacetyl-d-xylose Stone szerint 126°-on olvad és forgatóképessége: $[\alpha]_D^{20} = -25,2^{\circ}$.

3,850 mg anyag: 6,931 mg CO₂, 2,075 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₉. Számított %: C 49,03, H 5,70.

Talált %: C 49,10, H 6,03.

1-xyloketose-p-bromphenylhydrazon.

30 g 1-xylose és 300 cm³ abszolút piridin elegyét főzzük visszafolyós hűtővel ellátott lombikban; gyakori rázogatás közben az

l-xylose hamarosan oldatba megy. Öt órai főzés után a piridint vákuumban ledesztilláljuk és a maradékot 50 cm³ forró alkoholban oldjuk, csontszénnel színtelenítjük és leszűrjük. Rövid idő múlva kezd a változatlan l-xylose kikristályosodni, ekkor az oldatot jégsekénybe tesszük és éter fokozatos hozzáadása által a kristályosodást elősegítjük. 4—5 napi állás, mely idő alatt 50 cm³ étert adtunk hozzá, az l-xyloset leszűrjük; a változatlanul visszamaradt cukor 22 g-t tesz ki. Most az anyalúgot bepároljuk, a maradékot pedig — mely nagyrészt l-xyloketoséból áll — 10 cm³ vízben feloldjuk. Ez oldatot 5 g p-bromphenylhydrazinnak 25 cm³ alkoholban való oldatával elegyítjük és vákuumban bepároljuk. A nyert szirup állás közben lassanként kristályosodik. A hydrazont tisztítás végett alkoholból vízzel átesapjuk, majd aethylacetátból átkristályosítjuk. Az l-xyloketose-p-bromphenylhydrazon jól oldódik alkoholban, piridinben, kevésbé oldható vízben, benzolban és benzinben. Olv. p. 128°. A hydrazon mutarotációt mutat. Kezdeti forgatóképesség: $[\alpha]_D^{20} = -25,8^\circ$, az egyensúlyi állapotnak megfelelő forgatóképesség: $[\alpha]_D^{20} = +31,5^\circ$ (piridin, c = 2,16). Az anyag fizikai állandói azonosak a Levene és La Forge által az l-xyloketose-p-bromphenylhydrazonra megállapított értékekkel.

* * *

E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki *dr. Széki Tibor* egyetemi nyilv. r. tanár úrnak, amiért szíves támogatásával e munkák elkészítését intézetében lehetővé tette. Ugyancsak köszönettel tartozom a „Rockefeller-alap“-nak a nyújtott anyagi támogatásért.

Untersuchungen auf dem Gebiete der Zuckeralkohole.

Die hier Mitgeteilten stellen eine Zusammenfassung in der Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft erschienenen zwei Veröffentlichungen dar: [Ber. 66, 1394. (1933.) et Ber. 68, 18 (1935).]

Als neue Substanzen werden beschrieben der 1,3-Monobenzal-2,4,5,6-tetraacetyl-d-sorbit und der 1,3-Monobenzal-2,4-dibenzoyl-5,6-monoaceton-d-sorbit.

L. v. Vargha.

Néhány állati zsír lipochromjáról.

Tuzson Pál-tól.

— A pécsi egyetem chemiai intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1934. XI. 26.

Elméleti rész.

Lipochromoknak, carotinoideknak, vagy polyeneknek nevezzük a zsírnemű anyagokkal közösen előforduló sárga és vörös festékeket, melyek a legkülönbözőbb növényi és állati szövetek, valamint a belőlük kivont zsírok és olajok színét okozzák. Vízben (a crocetin glucosidjától: a crocin-tól eltekintve) legfeljebb kolloidosan oldva, esetleg fehérjéhez kötve fordulnak elő, pl. a vérszérumban. A magasabbrendű állatok (emlősök, madarak) szöveteiben fellépő lipochromokat régente „luteinek“-nek is nezték, az újabb kutatások szerint azonban bebizonyosodott, hogy itt nem sajátos állati festékekről van szó,

hanem a növényi táplálékkal felvett és változatlanul elraktározott carotinoidokról.

Fokozottabban fordult az érdeklődés a magasabbrendű állatok zsírfestéke felé, mióta a carotinról ismertté vált, hogy az állati szervezet belőle állít elő egy növekedési faktort, az A-vitamint. Az ide tartozó munkák legnagyobb része azonban nem követi a festék azonosításánál egyedül döntő praeparatív irányt és legtöbb esetben kevésbé jellemző színreakciók és a spektrum alapján végzi megállapításait. Ezen az uton azonban nem lehet eldönteni, szenvedett-e a polyen valamely kémiai változást az állati szervezetben. Így pl. spektrum alapján a carotinoidoknál könnyen fellépő autoxidációt nem lehet mindig észrevenni, még kevésbé nyerhetünk képet a kémiai összetételről.

Az első alapvető dolgozat a tojássárga pigmentjére vonatkozik, melyet *R. Willstätter* és *H. H. Escher*¹ állított elő, luteinnek nevezve a már ismert xanthophyll ($C_{40}H_{56}O_2$) ezen izomerjét. *H. H. Escher*² a tehát corpus luteumból carotint ($C_{40}H_{56}$) különített el kristályos állapotban. A legtöbb hasonló munka azonban az állati szervezet festékdús szöveteire korlátozódik³; így pl. *O. Bailly* és *R. Netter*⁴ 1 kg mellékveséből 0,3 g carotint nyert. Ezzel szemben az állat elraktározott zsírszövege igen pigment-szegény és a vizsgált esetekben pl. 200.000 s. r. lipoidra esik 1 s. r. lipochrom. Ez is csak a feldolgozásra alkalmas, aránylag erősen színezett zsírokra vonatkozik. Különösen színerős a tavasszal vágott marhák zsírja, ami a zöld takarmány carotinoid-bőségében leli magyarázatát. Azonkívül általában színesebb az öreg állatok zsírja. Azonban az egyes állatfajok is igen nagy különbségeket mutatnak a pigment-főhalmozó képesség szempontjából, pl. a disznó polyenben gazdag táplálék (kukorica) ellenére szintelen szalonnát raktároz fel.

A leghatásosabb kísérleti segédeszköz az *M. Tswett*-féle⁵ chromatografikus adszopciós analysis. Ezzel a nagyon érzékeny módszerrel mutatta ki *R. Kuhn*, *A. Winterstein* és *E. Lederer*,⁶ hogy a tojássárga pigmentje tulajdonképpen két izomér keveréke, melyet a *Kuhn* által „lutein“-nek elnevezett elterjedt xanthophyll-fajta és a zeaxanthin alkot.

Az elszappanosíthatatlan rész festék/nemfesték (cholesterin, stb.) aránya azonban a zsíroknál oly kedvezőtlen (marhafaggyú esetében pl. kb. = 1:300), hogy a különben kiváló módszer első alkalmazásánál a festék meg sem tapadt az oszlopon és csak ismételt adszorpcióval lehetett a kristályosításhoz szükséges tisztasági fokot elérni.

¹ Zeitschr. f. physiol. Chem. 76, 214 (1912).

² U. o. 83, 198 (1913).

³ Összefoglalás: *P. Karrer*, *H. Wehrli*, 25 Jahre Vitamin-A-Forschung. Nova acta Leopoldina (Halle a. S.) Neue Folge 1, 175—275 (1933). — *L. Zechmeister*, Carotinoide. Berlin: Julius Springer (1934).

⁴ C. r. Acad. Sci. Paris 193, 961 (1931).

⁵ Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt. Varsó (1910). Orosz. — *A. Winterstein*, *G. Stein*, Zeitschr. f. Physiol. Chem. 220, 247, 263, (1933). — *Winterstein*: *G. Kleins* Handbuch der Pflanzenanalyse 4, 1403—1437. Berlin, Julius Springer (1933).

⁶ Zeitschr. f. Physiol. Chem. 197, 141 (1931).

Annak eldöntésére, hogy a tyúkszír xanthophyllja milyen arányban van eszterifikálva, a zsír benzines oldatából alumíniumoxyddal való rázással az összes festék kivonása után az eluált pigment került — a színtelen lipoidoktól most már majdnem teljesen megszabadítva — további vizsgálat alá.

A lent közölt kísérletek eredménye:

1. *Marhafaggyú*. Csaknem kizárólag carotint tartalmaz és pedig kg-onként 11 mg-ot (0,001%). 0,9 kg vesetájékról származó zsírból 2 mg tiszta β -carotint sikerült kinyerni, vagyis a pigment 20%-át.

2. *Lózsír*. 1 kg-ban kereken 6 mg polyen volt (0,0006%), xanthophyll-nyomok mellett tiszta β -carotin (kevés a). Hozam 2 kg-ból: 3 mg tiszta festék (= 25%).

3. *Tyúkszír* (kiolvasztva). 5 mg lipochrom kg-onként, főleg lutein (carotin itt csak nyomokban fordul elő). 2 kg zsírból 4 mg tiszta lutein (xanthophyll), a termelés = 40%.

A vizsgálatok tehát praeparatív úton is megerősítik *L. S. Palmer* és munkatársai,⁷ valamint *H. v. d. Bergh*, *P. Muller* és *J. Broekmeyer*⁸ megállapítását, mely szerint a magasabbrendű állatfajok kifejezetten szelektív módon halmozzák fel a különféle carotinoidekat. Az emlősök általában a polyen-szénhidrogéneket, a madarak ezzel szemben az alkohol-típusú lipochromokat részesítik előnyben. Beigazolást nyert továbbá a vizsgált esetekben, hogy a növényi táplálékból származó carotinoidekat minden kémiai változás nélkül, eredeti állapotban rakározza fel az állati szervezet.

A polyeneknek ez a fajonkénti, szelektív felhalmozása biológiai szempontból különösnek mondható, tekintettel a carotin A-provitamin szerepére, amivel szemben a xanthophyll madarakra is hatástalan, mint azt *P. Karrer*, *H. v. Euler* és *M. Rydbom*,⁹ továbbá *H. v. Euler*, *P. Karrer* és *M. Rydbom*,¹⁰ valamint *R. Kuhn* és *H. Brockmann*¹¹ vizsgálatai mutatják. Nehezen magyarázható tehát *H. v. Euler* és *E. Klussmann*¹² megfigyelése, mely szerint már az 1–2 napos csirkék mája is carotin-mentes, ellenben xanthophyllt tartalmaz.

A ló és a marha esetében a xanthophyll játszik egészen alárendelt szerepet és ezen állatok eddig vizsgált szerveiben, a vér-szérumban is,¹³ carotint találunk. A táplálékkal felvett xanthophyll nagy része változatlanul távozik a meg nem emésztett táplálékkal.¹⁴

⁷ J. of. biol. Chem. 23, 261 (1915); 27, 27 (1916). — *L. S. Palmer* — *C. Eckles*. J of. biol. Chem. 17, 191, 211, 223, 237, 245 (1914). — *L. S. Palmer* — *H. L. Kempster*, J. of. biol. Chem. 39, 331 (1919). — V. ö.: *L. S. Palmer*: Carotenoids and related pigments. New-York: The Chemical catalog Comp. (1922).

⁸ Biochem. Z. 108, 279 (1920).

⁹ Helvet. chim. Acta 13, 1059 (1930).

¹⁰ U. o. 14, 1428 (1931).

¹¹ Zeitschr. f. physiol. Chem. 221, 129 (1933).

¹² Biochem. Z. 256, 11 (1932); v. ö.: *E. Virgin* — *E. Klussmann*, Zeitschr. f. physiol. Chem. 213, 16 (1932).

¹³ L. S. sz. jegyz.; *Ch. L. Connor*, f. of. biol. Chem. 77, 619 (1928); *H. v. Euler* — *E. Virgin*, Biochem. Z. 245, 252 (1932).

¹⁴ *P. Karrer* — *A. Helfenstein*, Helvet. chim. Acta 13, 86 (1930); *L. Zechmeister* — *P. Tuzson*, Zeitschr. f. physiol. Chem. 226, 255 (1934).

Kísérleti rész.

1. **Marhafaggyú.** Nyersanyagul öreg, novemberben vágott tehén vesetájékáról származó zsír szolgált (husos részekről megtisztítva 0,9 kg). A húsörlogépen megdarált faggyú 2 l 10%-os aethylalkoholos (96%-os) káلیلúgban 40^o-on fél óra alatt oldatba ment, csak papírvékony rostos kötőszövet maradt vissza. Egy napi állás után a megfagyott szappan-gélt 2 l éterrel keverve, sok vizet adtam hozzá. A festék a szétvált folyadék felső rétegébe kerül, halvány szalmasárgára szinezve az étert. A nagymennyiségű szappan a vizes-alkoholos alsó rétegbe megy át, melyet elkülönítve, éterrel még egyszer átráztam. Az egyesített éteres oldatokat a szappantól nagyjában kimostam és a hidrolízis teljessé tétele céljából tömény methyalkoholos káلیلúggal aláretegezve, nitrogén-atmoszférában további elszappanosításnak vettem alá. Másnap a lúgtól teljesen kimosva, nátrium-szulfáttal szárítva, bepároltam. A szénkénegeben mért spektrum súlypontjai 513,5 és 482 $\mu\mu$ -nél vannak.

A párlatmaradék petroléteres oldatát 90%-os methanollal rázva, az alkohol semmi festéket sem old. Xanthophyllok teljes hiányára mutat a chromatografikus adszorpció is. Az anyag szénkénege oldata CaCO_3 -oszlopon (calc. carbon. pur. *Merck* és calc. carb. laevis. egyenlő súlyarányú keveréke)¹⁵ ismételt adszorpciónál is minden színes anyag hátrahagyása nélkül halad át. A szintelen anyagok egy részétől ellenben ezáltal megszabadul.

Az erősen bepárolt oldat kevés abs. alkohollal szintelen, könnyű csapadékot adott, melyet azonnal eltávolítottam. Jégsezekrényben, éjjelen át sok szintelen anyag mellett vörös, zöldes fényel csillogó rhomboederek váltak ki. A leszűrt keveréket, aethylalkohollal való enyhe melegítéssel, majd methanollal többször kiforralva, a kísérő anyagoktól egészen lényegtelen festékvesztés mellett lehetett megszabadítani. Mikroszkóp alatt most már teljesen egységes volt a kép. Benzol + methanoltól átkristályosítva, a termelés 2 mg. Olv. p. 182^o (*Berl*-féle tömb, rövid hőmérő). Fényabszorpciós-maximumok: 517 és 484,5 $\mu\mu$ (szénkénege, rács-spektroszkóp, rézoxydammónia-szűrő).

Az elemzésre szánt anyag szárítása magas vákuumban, 0,1 mm nyomás alatt történt.

1,351 mg anyag: 4,437 mg CO_2 , 1,315 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Számított: 89,48% C és 10,52% H.

Talált: 89,57% C és 10,89% H.

Az anyalúg mélyvörös, kenőcs-szerű maradékot hagyott vissza. Ennek benzines oldatát $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -oszlopon¹⁶ chromatografáltam. Jelentéktelen mellék-zónáktól, pl. egy cérnavekony vörös vonaltól eltekintve, a festék főtömege egyetlen gyűrűt képezett. Methanol-tartalmú aetherrel kioldva 518 és 483 $\mu\mu$ abszorpciós maximumot mutatott és kristályosításnál további 0,5 mg festéket eredményezett, melynek minden tulajdonsága megegyezett a leírt termékekkel.

¹⁵ Liebig's Ann. 509, 269 (1934).

¹⁶ P. Karrer — O. Walker, Helv. chim. Acta 16, 641 (1933).

A feldolgozott marhazsír lipochromja tehát lényegében carotinból áll; a spektrum alapján α - és β -izomer keverékére lehet következtetni.

2. **Lózsír.** 2 kg darált nyersanyag 500 g káliumhidroxid 3 l (96 %-os) alkoholos oldatában 50°-on $\frac{1}{4}$ óra alatt oldatba ment. A lipochrom kivonására 8 l éter volt szükséges. A második elszappanosítás után az éteres oldat szilárd párlatmaradékot hagyott vissza, mely főtömegében vörösre festett cholesterolin-kristályokból állott. Könnyű petroléter és 90 %-os metanol közti megosztásnál a festék $\frac{9}{10}$ része a felső rétegben maradt.

A methylalkoholos oldat, melynek színereje kb. 1,5 mg xanthophyllnak felelt meg, teljesen elmosódott spektrumot mutatott és csupán 455 $\mu\mu$ -nál lehetett valamivel határozottabb abszorpciós maximumot leolvasni (CS_2). Benzinnél kalciumhidroxidon nyert chromot azt bizonyította, hogy a pigment ezen részébe főleg autoxidációs termékek kerülnek és az oszlop legfelső rétegében adszorbeálódtak. Egyedül egy cérnavekony gyűrű, mely csupán spektroszkópos mérésre volt elég, mutatott a xanthophylléhoz közelálló optikai súlypontokat (505 és 473 $\mu\mu$, CS_2 -ben).

A lipochromnak petroléterben maradt főtömege már nyers állapotban is carotin-spektrumot adott, a két csik azonban meglehetősen elmosott volt (517 és 484 $\mu\mu$, CS_2 -ben). A benzín-kalciumhidroxidos adszorpciónál a nagytömegű szintelen kísérő-anyag az oszlop felső felében akadt meg, míg a festék utánmosásnál lassan levándorolt és már a cső közepe tájától kezdve két gyűrűre bomlott. A 10 mm vastag, erősen narancssárga felső rétegből kimosódott egy kb. fele olyan széles, halvány citromsárga zóna. Szénkénegeben mért spektroszkópos adataik:

Felső réteg: 518, 484 $\mu\mu$; főtömegében tehát β -carotinból áll.

Alsó réteg: 511, 479 $\mu\mu$; „ „ α -carotinból áll.

A festéket metanol-tartalmú éterrel kioldva, alapos kimosás és szárítás után szárazra pároltam. A szilárd, vörös maradék most már sterintől mentes. 0,3 cm³ benzol és 4–5 cm³ metanolban oldva, 0°-on 3 mg kristályos carotint adott; átkristályosítás után szabad szemmel látható, nagy, fémfényű kristályok váltak ki, a β -carotin minden tulajdonságával. Termelés tisztán: 2 mg. Olvadás- és keverékolvadáspont: 181–182° (korr., olajfürdő). A spektrum éles és a maximumok 519,5 ill. 485 $\mu\mu$ -nál vannak (CS_2).

Analízis előtt az anyag P_2O_5 felett, vákuumban pár órán át száradt.

1,810 mg anyag: 5,938 mg CO_2 , 1,677 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Számított: 89,48 % C és 10,52 % H.

Talált: 89,47 % C és 10,37 % H.

Az első kristályosítás anyalúgában nagyrészt α -carotin maradt vissza. Az oldat bár gyengén, de észrevehetően forog és a spektrum is sok α -carotint jelez: 513 és 479,5 $\mu\mu$ (CS_2).

3. **Tyúkszír.** A 2 kg kiolvasztott, félig folyós zsír elszappanosítása teljesen a 2. szakasz szerint történt. A második, tömény metha-

nyolcos kálilúggal való elszappanosítás után nyert éteres oldat kenőcsös, vörös maradékot hagy vissza. Spektruma éles, jól leolvasható: 505, 473 $\mu\mu$ (CS_2). A petroléteres oldatot vizes methanollal ismételtelen kioldva, a festék 90%-a itt az alsó rétegbe vándorol, sőt a petroléterben sem polyen-szénhidrogén, hanem némi nehezen hidrolizálható festékviasz marad vissza, mely újabb elszappanosítás után már tiszta hypophasisos viselkedést mutatott. A chromatografikus analízis szerint a jelenlévő carotin mennyisége elhanyagolható, spektroszkópos méréshez is alig elegendő: 518, 483 $\mu\mu$ (CS_2).

A methanolból éterbe átvitt festéket szárítás után bepároltam. A maradékot 20 cm^3 szénkénegben oldva, calc. carbon. pur. Merck és calc. carbon. laevis. egyenlő arányú keverékén adszorbeáltattam. A sok cholesterolin és egyéb kiséőanyag azonban akadályozza a festék megtapadását. Azért, mihelyt a színes gyűrű megközelítette az oszlop alját, megszakítottam a kísérletet és kioldás, az alkohol kimosása stb. után megismételtem az adszorpciót. A festék/nemfesték-arány most már sokkal kedvezőbb volt és a szénkéneggel való erősebb utánmosást is megengedte, anélkül, hogy polyen lejutott volna a szivópalackba. A harmadik kísérletnél már teljesen rendes kép alakult ki, dacára annak, hogy ez alkalommal kevésbé erős adszorpciós tulajdonsággal bíró CaCO_3 -keveréket használtam (finom: szemcsés = 1:8); jelentéktelen csiktól eltekintve, egy igen vékony felső és egy sokkal szélesebb alsó zónát lehetett megkülönböztetni.

Az első xanthophyllok ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$) mellett violaxanthint ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4$) is tartalmaz; erre vall szénkénegben mért spektruma: 502, ill. 472 $\mu\mu$, valamint a 25%-os HCl-lel adott sötétkek színreakció. Kristályosításhoz e frakció nem volt elég.

A főfesték optikai súlypontjai: 508, ill. 476 $\mu\mu$ (CS_2). Methanolos éterrel eluáltam. Kimosás és szárítás után a párlatmaradékot pár csepp kloroformban fölveve, könnyű petroléter hozzáadására mikroszkopikusan egységes, finom tűk alakjában kivált a festék. Második átcsapás után a súlya 4 mg volt és minden tulajdonsága megegyezett a xanthophylléval (lutein). Olv. p. 189° (korr., olajfürdő); keverék-olvadáspont napraforgósziromból nyert luteinnel nem adott depressziót. Sósavpróba negatív. Abszorpciósmaximumok: mint fent.

3,592 mg anyag: 11,090 mg CO_2 , 3,225 mg H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Számított: 84,45% C és 9,92% H.

Talált: 84,20% C és 10,04% H.

Annak a kérdésnek az eldöntésére, vajjon a lutein eszterifikált állapotban, mint festékviasz van-e jelen a tyúkzsírban, 240 g kiolvasztatlan zsír oldatát 1 l könnyű benzinben, kétszer 50—50 g aluminiumoxiddal (für Adsorptionszwecke, Merck, standardisiert nach H. Brockmann) ráztam, ami által az oldat majdnem tökéletesen elszintelenedett. A leszűrt és benzinnel alaposan kimosott oxidból szokott módon eluálva a festéket, petroléter- és 90%-os methanol közt elvégeztem a szokásos megosztást („Entmischung“):

felső réteg: tartalmazza a pigment $\frac{3}{4}$ részét; opt. súlypontok: 505; 475 $\mu\mu$,
alsó „ „ „ „ $\frac{1}{4}$ „ „ „ 506; 475,5 $\mu\mu$.

A xanthophyll-típusú festék nagy része tehát eszter-alakban, mint festékviasz van felhalmozva a szintelen lipidban és methanolos lúggal való elszappanosítás után a megosztási próbánál teljesen hypophasisosan viselkedik, anélkül, hogy a spektrum eltolódást mutatna.

Über das Lipochrom einiger tierischer Fette.

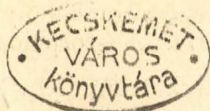
Das Fettpigment einiger Tierarten wurde mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse in kristallisiertem Zustande isoliert, usw. ist Carotin ($C_{40}H_{56}$) aus Kuh- bzw. Pferdefett und ferner Xanthophyll (Lutein $C_{40}H_{56}O_2$) aus Hühnerfett dargestellt und analysiert worden. Vgl. die in deutscher Sprache veröffentlichten Aufsätze: *L. Zechmeister* und *P. Tuzson*, Ber. d. d. chem. Ges. 67, 154 (1934); Zeitschr. f. physiol. Chem. 225, 189 (1934).

P. Tuzson.

A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1934. évi október hó 30-án és november hó 27-én tartott 271. és 272. ülése.

A 271. ülésen *Müller Sándor* tartott előadást „Az oxianthrachinonok cukorfelvételeinek elméletéről“ (Lásd e füzetben a 136. oldalon.) *Zemplén Géza* elnök hozzászólása és zárószavaival végződött az ülés.

A 272. ülésen *Mauthner Nándor* „A vicinális resacetophenon szintézise“ és „Az acylgyök áthelyeződése polyoxiphenoloknál“ címen tartott két előadást, utána *Zemplén Géza* „Egy rhamnosido-glukoz szintézisé“-t ismertette. *Weisz Rezső*, *Hoffmann Sándor* és *Lakner Antal* hozzászólása után *Zemplén Géza* elnök az ülést berekesztette.



Munkatársainkhoz!

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

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegenyelvű kivonat.

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

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

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

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

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

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

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

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

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

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

1961 MÁJ 2

1971 AUG 7

2

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.