

2. A desztillátum másik részlegét ugyanolyan hígításra hozzuk, mint a piridinmentesített részleget és 256,5 m μ -nál mérjük.

$$\text{piridin g/l} = \frac{1}{k_p} h (E_{256,5,II} - E_{256,5,I})$$

Ha az oldat extinkciója 290 m μ -nál eltér az első oldat extinkciójától, akkor a piridinmeghatározás tárgyalásánál részletezett eljárással korrigálhatjuk ki a fenolkoncentráció csökkenése miatti hibát.

3. A gázvíz lepárlása után visszamaradt oldatban kellő hígítás után n/10 savas közeggé alakítva, lehetséges a difenoltartalom mérése is. A kapott eredmények csak közelítő pontosságúak.

Megemlítem még, hogy Murray¹ szerint a piridinmentesített gázvíz $\frac{E_{265}}{E_{290}}$ értékének mérésével a gázvíz tiofenoltartalma is becsülhető, mégpedig a gyakorlatnak megfelelő pontossággal.

Ez úton mondok őszinte köszönetet Kárpáthy Jenő tudományos munkatársnak a hathatós támogatásáért valamint a gázvizek fenoltartalmának kémiai módszerrel történő meghatározásáért.

Köszönetet mondok továbbá a Rákosi Mátyás Művek Központi Laboratóriuma vezetőségének a szükséges készüléknek ezen munkához való rendelkezésre bocsátásáért és támogatásukért, mellyel munkám elvégzését lehetővé tették.

Összefoglalás

A gázvizek fenoltartalmának valamint a jelenlévő piridinnek gyors spektrofotométeres meg-

határozására közölt módszer lényege az, hogy desztillációval külön kell választani a monofenolokat a piridin-szennyezéssel együtt a visszamaradó difenoloktól. A desztillátumból $\pm 3\%$ pontossággal határozható meg a monofenoltartalom és $\pm 10\%$ pontossággal a piridintartalom. A visszamaradt difenolokat pedig ipari célok kielégítő pontossággal lehet meghatározni. Részletesen ismerteti a cikk az eljárással kapcsolatos kalibrációs munkákat.

Ultraviolet spectrophotometric determination of phenols and pyridine in tar-water. 1. Trummer

A fast spectrophotometric determination of the phenol content of tar-water is published. The monophenols are separated together with pyridine occasionally being present as contamination from the diphenols by means of vapor distillation. The monophenol content can be determined at 290 m μ with an accuracy of 10 percent from the alkalic distillate by using the method generally applied to multicomponent systems. A more precise determination is obtainable by applying the method of measuring the differences of optical densities at each wave lengths; the measurements being taken before and after the removal of the pyridine contamination. This is effected by passing warm nitrogen gas through the alkalic solution.

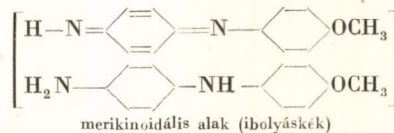
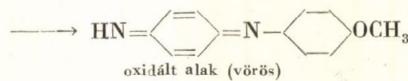
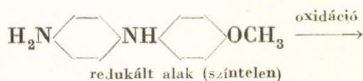
Budapest, Nehézségiipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1954. V. 6.

4-Amino-4'-metoxi-difenilamin mint kolorimetriás reagens I.

Vas(III)-ionok meghatározása

ERDEY LÁSZLÓ és SZABADVÁRY FERENC

A 4-amino-4'-metoxi-difenilamint a textilipar »Variaminkék bázis« néven színezékkomponensnek alkalmazza a Naphtol AS sorozatban. Azt a tulajdonságát, hogy a vas(III)-ionokkal mély kék színeződést ad, már régebben ismerték¹. E vegyületet az analitikai kémiában Erdey L. és Bodor E. alkalmazták először redoxi indikátorként². Az egyébként szintelen anyag ugyanis oxidálószer jelenlétében intenzív kékszínű terméké alakul. Ez a szín onnan ered, hogy az indikátor kinonimin szerkezetű vörösszínű oxidált származéka a még oxidálatlan bázissal merikinoidális szerkezetű molekulavegyületté áll össze:



Az indikátor színátcsapás $r_{\text{H}_2}^1 = 24,7 = \frac{E_o + 58,1 \text{ p}_\text{H}}{28,0}$ értéknél következik be, ami azt

jelenti, hogy ennél nagyobb r_{H} -értékű redoxi rendszerek hatására az indikátor először ibolyaszínűvé alakul, majd az oxidáló rendszer fölsége hatására vörösszínűvé válik. Mivel a sok indikátor jelenlétében, kevés oxidálószer hatására keletkező merikinoidális alak színnyelése az oxidálószer mennyiségével arányosnak bizonyult, úgy véltük, hogy a »Variaminkék bázis«-t oxidáló anyagok kolorimetriás meghatározására alkalmaz-

¹ Beilstein: Handbuch der org. Chemie, Springer Verlag Berlin, III. Auflage, 1899. IV. Bd. 584. old.

² Erdey L. és Bodor E.: M. T. A. Kém. Tud. Oszt. Közl., 3. 1953. 15.

hatjuk. Különböző komplexképző anyagok és fedő reakciók segítségével a reakció jellemzővé tehető bizonyos oxidáló tulajdonságú anyagokra, és így általánosan alkalmazhatónak látszott. Különös előnye az indikátornak az átcsapási redoxi potenciál illetve r_H -érték kedvező helyzete a gyakorlatilag fontos redoxi rendszerekhez képest. Az indikátort ugyanis a vas(III)-ionok és az elemi jód már igen kis mennyiségben is kék termékké oxidálják, és így a vas(III)—vas(II) és jód—jodid rendszereken keresztül számos oxidáló illetve redukáló rendszer kolorimetrálhatóvá válik. Hasonló színeződést észleltünk vanádium(V), mangán(IV), -(VI) és -(VII), halogének és hipohalogenitek hatására is. Ez oxidálószernek közül először a vas(III)-ionok kolorimetriás meghatározásának kísérleti körülményeit tisztázzuk.

Bár a vasnak elég sok kolorimetriás reagense ismeretes, ezek közül azonban savas közegben nem sok alkalmazható. Az ismertebbek közül az 1-10-fenantrolin³ és a különböző piridilek⁴ csak vas(II)-ionok meghatározására használhatók, ezek tehát előzetes redukciót igényelnek. A tioglikolsav⁵ kizárólag, a szulfoszalicilsav⁶ pedig jobban használható lúgos közegben. A szalicilsav,⁷ kojinsav,⁸ 7-jód-8-hidrokinolin⁹ és szalicilaldoxim¹⁰ igen pontos p_H -beállítást követel meg. A vas(III)-ionoknak erősebben savanyú közegben alkalmazható színreakciója a vasrodanid-reakció,¹¹ amely alapját képezi az egyik legrégebbi kolorimetriás eljárásnak. Ez a reakció azonban igen kényes, számtalan körülmény befolyásolja, és a vele foglalkozó sok közlemény ellenére sem mondható pontos módszernek. Ez utóbbi reakciót különösen, de az előző reakciókat is igen nagyszámú ion zavarja.

Mindezek alapján úgy látszott, hogy a variaminkékes vasmeghatározást gyakorlati szempontból is célszerű kidolgozni, annál is inkább, mert a »Variaminkék bázis« iparilag nagy mennyiségben előállított, könnyen hozzáférhető és olcsó termék.

³ Saywell, L. G. és Cumingham, B. B.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9. 1937. 67.

⁴ Fortune, W. B. és Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10. 1938. 60.

⁵ Blau, F.: Monatshefte, 19. 1898. 647.

⁶ Mehling, J. P.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 7. 1935. 27.
Moss, M. L. és Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14. 1942. 862.

⁷ Lyons, E.: J. Am. Chem. Soc. 49. 1927. 1916.
Svank, H. W. és Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10. 1938. 7.

⁸ Lorber, L.: Biochem. Z., 181. 1927. 391.

⁹ Gregory, A. W.: J. Chem. Soc. Trans., 93. 1908. 93.
Mehlig, J. P.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9. 1937. 162.; 10. 1938. 136.

¹⁰ Moss, M. L. és Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13. 1941. 612.

¹¹ Yoe, J. H.: J. Am. Chem. Soc., 54. 1932. 4139.
Yoe, J. H. és Hall, R. T.: J. Am. Chem. Soc., 59. 872. 1937.

Svank, H. W. és Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9. 1937. 406.

¹² Ephraim: Berichte, 64 B. 1930. 1215.

Howe, D. E. és Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12. 1940. 449.

¹³ Ossian: Pharm. Centr. 13. 1837. 205.

Woods, J. T. és Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13. 1941. 551.

Vegyszerek és eszközök

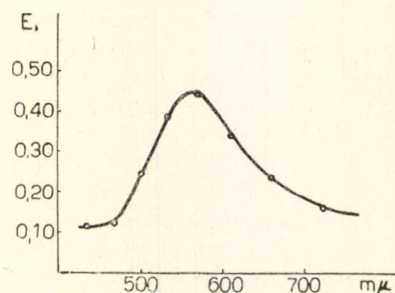
Vastartalmú törzsoldatunkat vas(II)-ammónium-szulfátból beméréssel készítettük úgy, hogy a törzsoldat 1 ml-e 10 μ g vasat tartalmazott. E célból bemértünk 0,7021 g kristályos vas(II)ammónium-szulfátot és kevés 2 n kénsavban oldottuk, majd 100 ml-es mérőlombikban desztillált vízzel jelíg töltöttük. Az így kapott oldatból 10 ml-t kis főzőpohárba pipettáztunk és néhány csepp 30%-os hidrogénperoxiddal oxidáltuk. Ezután a hidrogénperoxid fölöslegét forralással elbontottuk, 10 ml n sósavat adtunk hozzá, és 1000 ml-es normálombikba átöblítve desztillált vízzel jelíg töltöttük.

Kísérleteinket különböző származású 4-amino-4'-metoxidifenilamin készítményekkel végeztük. Az egyik egy külföldi, a másik saját intézetünkben különlegesen tisztított és a harmadik belföldi, textilfestékként »Variaminkék B bázis« néven forgalomba hozott gyártmány volt. Az utóbbi nem teljesen oldódott vízben, az oldhatatlan részt leszűrjük. A különböző termékek közül a sók egyforma, a bázis valamivel gyengébb színt adott. A bázissal előállított szín azonban a legszínállóbbnak bizonyult. Az oldatok a levegő hatására oxidálódnak és kékszínűekké válnak. Ez a folyamat a technikai terméknel a leggyorsabb. Ebből tehát oldatot nem célszerű tárolni, hanem naponta frissen kell készíteni. A szabad bázis 1%-os alkoholos oldatát valamint három különböző sósavas sójának 1%-os vizes oldatát alkalmaztuk kísérleteinkhez. Ez utóbbit úgy készítettük, hogy a »Variaminkék B bázis« 1 g-ját porcelánmozsárban, kevés vízzel eldörzsöltük, majd a kapott oldatot 100 ml-re hígítottuk és redős szűrőpapíron megszürtük.

A kísérleteinkhez legjobban megfelelő $p_H = 2,5$ — 3,5 értékeket olyan puffereleggyel állítottuk elő, melynek 100 millilitere 92,5 ml 0,1 n ecetsavat és 7,5 ml 0,1 n nátriumacetátot tartalmazott. (Citratos puffereket nem alkalmazhatunk, mert citrát jelenlétében komplexképződés miatt a szín nem jelenik meg.)

Nátriumcitrát-oldat: 2 g só 100 ml vízben oldottunk. Ez oldatot oxidáló ionok jelenlétében történő meghatározásokhoz használjuk a vas(III)-ionok komplexbe vitelére.

A Variaminkék merikinooidális szerkezetű, kékszínű oxidált termékének abszorpciós maximuma 570 μ -nál van (1. ábra). A mérést tehát sárga spektrálszűrővel, a szem számára érzékenység szempontjából legkedvezőbb hullámhossz-tarto-



1. ábra

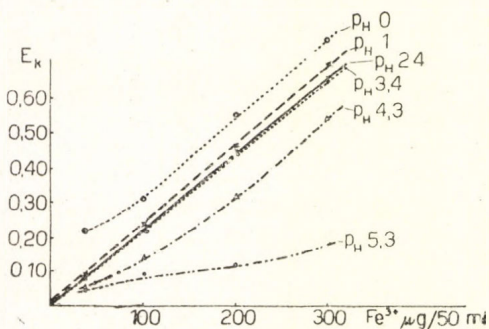
Vas(III)-4-amino-4'-metoxi-difenilamin abszorpciós görbéje

mányban végezhetjük. Méréseinknél Pulfrich-fotométert alkalmaztunk.

A színreakció kísérleti körülményeinek vizsgálata

A p_H befolyása a színnyelésre

Redoxi indikátorként a 4-amino-4'-metoxi-difenilamin 0—5,7 p_H között használható. Várható volt, hogy kolorimetriás reagensként is ugyanezen határok között alkalmazható. Kísérleteink eredményeiből megállapítható, hogy 4 p_H felett, nyilvánvalóan a vas(III)hidroxid részleges leválása miatt, az extinkció csökken (1. a 2. ábrát), 1 p_H -nál pedig még a 2,4 3,4 p_H -nál felvett egyenesekkel azonos lefutású egyenest nyerünk. Látható az ábrából, hogy 1, 2,4 és 3,4 p_H -nál felvett egyenesek gyakorlatilag összeesnek. Erősen savas közegben a színes vegyület gyorsan elroncsolódik, és ezért 0,1 n sósavas közegben a kolorimetralást azonnal kell végezni. Az ábrából kitűnik az is, hogy még 1 n savas közegben is jó linearitást kapunk, sőt az extinkciós értékek nagyobbak az előbbieknél, a szín azonban kevésbé tartós, ezért ezt a tartományt mérésre nem használtuk. Időállóság szempontjából 2,5—3,5 p_H közt van az optimum. A méréseket sósavas illetve ecetsav-acetátos pufferekben vé-



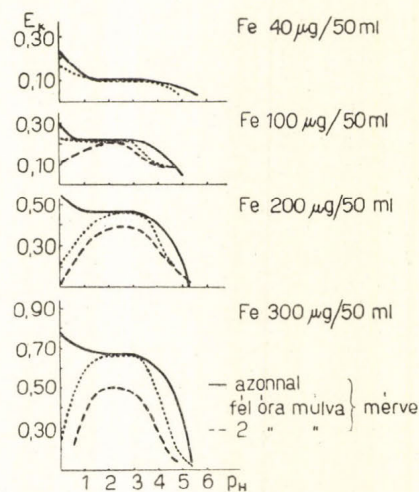
2. ábra
Extinkciós görbék különböző p_H -értékeknél

geztük. Az acetátos puffer a meghatározás pontosságát nem befolyásolja.

Az idő hatása a színállandóságra

A 4-amino-4'-metoxi-difenilamin vas(III)-ionok hatására előálló kék színe állás közben gyengül. A gyengülés mértékét három tényező befolyásolja: a reagens minősége, a p_H és a vas(III)-ionok koncentrációja. Megfigyeltük, hogy minél nagyobb a vas(III)-ionok koncentrációja, annál gyorsabban halványodik a szín. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy az oxidált 4-amino-4'-metoxi-difenilamin kék színe nemcsak szerkezeti átrendeződés eredménye,² hanem a reagens a vassal érzékeny komplexet is képez, melynek színe állás közben, bomlás miatt, gyengül. Kevés vas esetén a reagensfelesleg idővel a levegő oxigénjének hatására szintén megkékül, s ez a folyamat kompenzálhatja a színgyengülést. A 3. ábrán a p_H , az idő és a vas(III)-ionok koncentrációjának a színnyelésre gyakorolt együttes hatását tüntettük fel. Látható, hogy normál savas közegben még kevés vas (50 μg)

esetén is félóra alatt a színerősség kb. 50%-kal gyengül, 300 μg esetén ugyanezen idő alatt 75%-kal. 1 p_H -nál 100 μg vas esetén félóra múlva az extinkció értéke változatlan, de 300 μg esetén már 13%-kal csökkent. Ugyanakkor 2,4 és 3,4 p_H -nál félóra múlva az értékek mindenütt változatlanok, sőt 3,4 p_H és kevés vas esetén még két óra múlva is. Az ábrán a belföldi gyártmányú Variamin-kékkel elért eredményeket tüntettük fel, a másik két termékkel kapott eredmények közel azonosak voltak. Az eredmények szerint $p_H = 1$ esetében a mérést célszerű gyorsan elvégezni, míg 2—4 p_H



3. ábra
Extinkció összefüggése a p_H -val és idővel

között a színerősség minden mért vasmennyiség-nél félórán belül állandó.

A szín különben nem pillanatszerűen fejlődik ki. Általában 2—3 percet kell várni a reagens hozzáadása után. Nagyobb mennyiségű idegen fémion a színekifejlődést lassítja, ez esetben célszerű mérés előtt legalább 5 percnyit várakozni.

A reagens mennyiségének befolyása

A keletkezett szín erőssége kis mértékben növekszik növekvő reagensmennyiségek hatására (1. táblázat). Az állott reagensoldat vakértéke

1%-os reagens ml	E_k
1	0,26
2	0,27
5	0,30
10	0,35

szintén növeli az extinkciót. Ezt az értéket 5 cm-es küvettánál már tekintetbe kell venni, egyébként általában elhanyagolható, különösen akkor, ha úgyszólván hasonló egyenest veszünk fel azonos reagenssel. Nem célszerű azonban azonos mennyiségű reagenst tartalmazó desztillált vizet összehasonlító oldatként használni, mert az a levegő és fény

hatására gyorsan oxidálódik, ami — ha kis mértékben is — de befolyásolja a különböző időkben felvett értékeket. Egy meghatározáshoz 50 ml-es végtérfogatban, 20—600 μg Fe^{3+} között 1 ml 1%-os reagensoldatot használtunk.

A hőmérséklet kismérvű ingadozása nem befolyásolja az eredményeket.

A meghatározás módja

A vizsgálandó oldat mennyiségét úgy választjuk meg, hogy az a vizsgálandó térfogatra számítva 1—6 μg vas(III)-iont tartalmazzon. Ez esetben a meghatározás 1 cm-es küvettában végezhető el, és az extinkció 0,10—0,70 közötti értékeknek adódik.

Az 50—300 μg vasat tartalmazó gyengén savas, legfeljebb 25 ml térfogatú oldatot 50 ml-es mérőlombikba mérjük és 1 ml 1%-os Variaminkék reagensoldatot adunk hozzá, majd 3-as pH -jú acetát-pufferoldattal jelig töltjük. A lombik tartalmát elegyítjük, majd bedugaszolva öt percre félretesszük. A kialakult kékszínű oldat fényelnyelését ezután 1 cm-es küvettában Pulfrich-fotométeren az S 57-es szűrőnél mérjük. Összehasonlító oldatként desztillált vizet használunk.

Pontos meghatározásoknál vagy kevés vasat tartalmazó oldatok illetve állott reagensek használata esetén a reagensoldat vakértékét külön meghatározzuk: 1 ml Variaminkék reagensoldatot 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk, majd 3-as pH -jú acetát-pufferoldattal jelig töltjük. Az így kapott oldat extinkcióját ugyancsak S 57-es szűrőnél 5 cm-es küvettában desztillált vízzel szemben mérjük. Az eredmény ötödrészét az ismeretlenre kapott extinkció-értékből levonjuk.

A kiértékelő egyenest a már leírt módon vas(II)-ammóniumsulfát törzsoldat segítségével vesszük fel.

A módszer érzékenysége

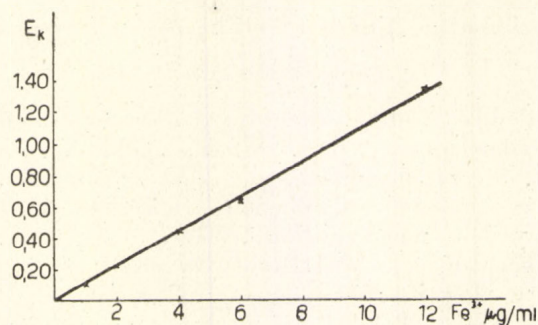
A módszerrel 0,2—12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ vas(III)-at határoztunk meg (2. táblázat illetve 4. ábra). Megállapításunk szerint a szín ezen határ alatt már nem arányos a koncentrációval. E. B. Sandell könyvében¹² a vas kolorimetralások érzékenységét azon Fe $\mu\text{g}/\text{ml}$ mennyiséggel szemlélteti, amelyik 0,001 extinkciót ad. Ezt esetünkre alkalmazva 4-amino-4'-metoxi-difenilamminnal 0,01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ -nek találjuk. Ha Sandell táblázatával összehasonlítjuk, megállapíthatjuk, hogy érzékenységekben csak az α - α' -

2. táblázat

Vas(III) $\mu\text{g}/\text{ml}$	E_k
0,2	0,020
0,4	0,045
1,0	0,11
2,0	0,23
4,0	0,46
6,0	0,64
12,0	1,34

¹² Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of traces of Metals. Interscience, New York, 1944. 262. old.

bipiridiles (0,007 $\mu\text{g}/\text{ml}$) és rodanidacetonos (0,004 $\mu\text{g}/\text{ml}$) módszer mülja felül.



4. ábra

Vas(III)-4-amino-4'-metoxi-difenilamin extinkciós görbéje

Idegen ionok hatása

Az idegen ionok közül, mint már említettük, az oxidáló anyagok ugyancsak kék színt adnak a 4-amino-4'-metoxidifenilamminnal. Ilyenek pl. a kromát-, permanganát-, mangán(IV)-, vanadát-, sőt az ezüst- és a higany(II)-ionok is. Ez utóbbi azonban sósav jelenlétében disszociálatlan HgCl_2 keletkezése miatt nem befolyásolja az extinkciót.

Az idegen ionok második zavaró csoportjába azon anionok tartoznak, amelyek a vasat komplexbe viszik és jelenlétükben a szín gyengül vagy eltűnik. Ilyenek a citrát-, tartarát-, pirofoszfát-, fluorid-, oxalát- és foszfát-ionok. 100 μg vas(III)-ion kolorimetralásakor, ha 100 μg citrát, oxalát, pirofoszfát vagy fluorid volt jelen, a szín teljesen eltűnt, de ugyanilyen mennyiségű foszfát és tartarát is jelentős extinkciósökkenést mutatott. Ezen ionok jelenlétében a módszer tehát nem alkalmazható.

A komplexképző anionok színsökkenető hatása azonban lehetőséget nyújtott a vas oxidáló ionok melletti meghatározására, ha azok a vassal azonos nagyságrendben fordulnak elő. Megállapítottuk, hogy két oxidáló anyag által előidézett szín extinkciója a két anyag külön-külön mért extinkciójának összegével azonos. Ha tehát a két anyag együttes extinkcióját megmérjük és utána egy párhuzamos próbában 1 ml 2%-os Na-citrátot adunk az oldathoz, az extinkciósökkenés a vas mennyiségével arányos.

A komplexképző ionok fedő hatására vonatkozó kísérleteinket jódt- és vas(III)-oldatokkal végeztük, majd kromát, vanadát és permanganát jelenlétében is alkalmaztuk. Citrát helyett fluoridot, oxalátot és foszfátot is használtunk. Mindenkör ügyelnünk kell a megfelelő 2—4 pH -tartomány betartására. Kényelmesebb a meghatározásokat ezzel a módszerrel ecetsav—acetát-puffer tartalmazó közegben végezni, amelynek pufferkapacitása eléggé nagy. Megvizsgáltuk a citrát-koncentráció hatását is a mérés pontosságára és úgy találtuk, hogy nagy feleslegben sem okoz hibát. A citrátot valamint a többi kioltó reagenst 2%-os oldatban használtuk. Ebből 100 μg vasra általában 1 ml elegendő. Vizsgálataink eredményeit a 3. táblázat foglalja össze.

Oxidáló ionok jelenlétében a meghatározást

3. táblázat

Fe ³⁺ μg	E _k Fe ³⁺ külön	Kísérő ion	E _k Kísérő ion külön	E _k együttes	E _k kioltás után	E _k Hiányzó = = Fe ³⁺	Kioltó szer
100	0,23	kb. 200 μg J ₂	0,23	0,45	0,22	0,23	1 ml 2%-os citrát
200	0,46	kb. 200 μg J ₂	0,23	0,65	0,20	0,45	3 ml 2%-os citrát
300	0,67	kb. 200 μg J ₂	0,23	0,89	0,20	0,69	3 ml 2%-os citrát
200	0,46	kb. 400 μg J ₂	0,45	0,84	0,40	0,44	10 ml 2%-os citrát
100	0,25	kb. 200 μg CrO ₄ ²⁻	?	0,62	0,37	0,25	3 ml 2%-os citrát
100	0,26	kb. 200 μg CrO ₄ ²⁻	?	0,62	0,35	0,27	3 ml 0,1 m Na ₂ HPO ₄
100	0,26	?	?	0,90	0,63	0,27	3 ml 2%-os ammóniumoxalát
100	0,26	?	?	0,51	0,27	0,24	3 ml 2%-os citrát
100	0,26	?	?	0,51	0,26	0,25	3 ml 2%-os ammóniumfluorid
100	0,26	?	?	0,45	0,21	0,24	3 ml 2%-os ammóniumoxalát
100	0,26	?	?	0,81	0,51	0,30	3 ml 2%-os citrát
100	0,26	kb. 100 μg NO ₂ ⁻	?	0,43	0,17	0,26	3 ml 2%-os citrát

tehát következőképpen végezzük: Az ismert térfogatra töltött meghatározandó oldatból egyenlő mennyiségeket (legfeljebb 25 ml-t) pipettázunk két 50 ml-es mérőlombikba. Az egyikhez 1 ml reagensoldatot adunk, majd az acetátpufferoldattal jelig töltjük. A másikhoz ezeken felül még 1 ml citrátoldatot is adunk és ugyancsak feltöltjük. Mindkét lombikban lévő oldat extinkcióját leolvassuk. A két extinkció különbsége megfelel a vas extinkciójának.

A 3. táblázatban feltüntettük a *nitrit*-ionok jelenlétében kapott eredményeinket is. Nitritek nagyobb mennyisége esetén a 4-amino-4'-metoxi-difenilamin vörösszínű lesz. 100 μg mennyiségig azonban citráttal elvégezhető mellette is a meghatározás.

A kationok közül az alábbiak befolyását vizsgáltuk:

Vas(II)-ion legfeljebb 1:1 súlyarányban fordulhat elő, tízszeres mennyiségben már jelentős (50%-os) extinkciócsökkenést okoz. A *cink*- és *kadmium-ion* százszoros mennyiségben kb. 10%-kal csökkenti a színerősséget. Lehetséges, hogy ezen ionok is valamilyen színtelen komplexet képeznek a 4-amino-4'-metoxi-difenilammal, mert ha nagyobb mennyiségű reagenst adunk ezen oldatokhoz, zavaró színcsökkenő hatásuk megszűnik. Tízszeres mennyiségben már szokásos reagensmennyiséggel dolgozva sem zavar. Csökkenti az extinkciót százszoros mennyiségben az *ólom-ion* még nagyobb reagensmennyiség esetén is. Tízszeres mennyiségben nem zavar. A *bizmut-ion* hidrolízise miatt azonos mennyiségben is zavar. Az *ón(II)-ion* redukálja a vasat, és még azonos mennyiségben is csökkenti az extinkciót.

Megvizsgáltuk a meghatározás pontosságát *nátrium*-, *magnézium*-, *ammónium*-, *kalcium*-, *bárium*-, *mangán(II)*-, *nikkel*-, *kobalt*-, *alumínium*-, *réz*- és *arzen(III)*-ionok jelenlétében is. Ezek egyike sem zavar.

Az anionok közül a már említetteken kívül az alábbiakat vizsgáltuk: *Cianid-ionok* tízszeres mennyiségben nem zavar, százszoros mennyiségben csökkentik az extinkciót. *Vas(III)cianid*- és *vas(II)-cianid-ion* minden mennyiségben zavar. *Borát*-ionok tízszeres mennyisége már zavar. Nem zavarunk a *klorid*-, *bromid*-, *jodid*-, *sulfát*-, *nitrát*- és természetesen az *acetát-ionok*.

Említettük, hogy a meghatározást még 0,1 n savas közegben is el lehet végezni, ha gyorsan dol-

gozunk. Megjegyezzük, hogy a szín változatlan sósavas és kénsavas közegben is, azonban már 0,01 n salétromsavas közegben kb. 20%-kal gyengébb a színeződés és 0,1 n HNO₃-as valamint 0,01 n foszforsavas közegben egészen eltűnik.

Nagyobb mennyiségű idegen ion jelenlétében a szín általában lassabban fejlődik ki, és feltétlenül be kell tartanunk az öt perc várakozási időt mérés előtt:

Módszerünket 1% mennyiségű cinket és nikkelt tartalmazó ón-, antimon-, ólomtösvet vas szennyezésének meghatározására alkalmaztuk: 5 g fémforgácsot 50 ml konc. sósavban melegítve oldottunk. Az oldatot 2 g KCl hozzáadása után szárazra pároltuk, majd 50 ml 1:1 hígítású sósavval felvettük a maradékot és felforraltuk. Csap alatt lehűtöttük és az ólomkloridot az oldatból kiszűrtük. A szűrletet felforraltuk, majd félóráig kénhidrogént vezetünk bele. A csapadékos oldatot szűrtük, a szűrlet alikvot részét felforraltuk, hidrogénperoxiddal oxidáltuk, majd kis térfogatra (10–20 ml) pároltuk. A maradékot azután 50 ml-es mérőlombikba öblítettük, 1 ml Variaminkék reagenst adunk hozzá és acetát-pufferoldattal feltöltve fotometráljuk. Eredményeinket a szulfoszalicilsavas módszerrel ellenőriztük, ahol a szulfidok szűrletéből a vasat még ammóniumhidroxiddal leválasztva tisztítottuk. Módszerünkkel a vastartalom 0,023 és 0,027%-nak, szulfoszalicilsavval 0,021 és 0,027%-nak adódott.

Összefoglalás

A 4-amino-4'-metoxi-difenilamin oxidáló ionok jelenlétében kékszínű terméké alakul. Ez a színreakció hasznosítható a vas(III)-ionok kolorimetriás meghatározására. A meghatározásra a textilsték céljaira gyártott olcsó technikai termék, az ú. n. Variaminkék B bázis is használható. A módszer 1–4 p_H között alkalmazható 0,2–12 μg/ml vas(III) meghatározására. Egyéb olyan oxidáló ionok jelenlétében, melyek a reagenssel kék színt adnak, az együttes extinkciót mérjük, majd Nacitráttal a vas(III)-ionok okozta extinkciót kioltjuk. A két mérés különbsége megfelel a vas(III)-ionok extinkciójának.

4-Amino-4'-methoxy-diphenilamin als kolorimetrisches Reagens I. Bestimmung von Eisen(III)-Ionen. L. Erdey und F. Szabadváry

Auf Einwirkung von oxydierenden Salzen umwandelt sich das 4-Amino-4'-methoxy-diphe-

nilamin in ein blaues Produkt. Diese Farbreaktion ist zur kolorimetrischen Bestimmung des dreiwertigen Eisens geeignet. Als Reagens kann der für die Textilindustrie erzeugte Farbstoff Variaminblau B Base auch benützt werden. Zwischen pH 1—4 kann man mit dem Verfahren 0,02—12 $\mu g/ml$ Eisen(III) bestimmen. Im Falle der Anwesenheit solcher Salze, die ebenfalls eine blaue Färbung des

Reagens hervorrufen, wird die gemeinsame Extinktion der beiden Salze gemessen und nach Zugabe von Natriumcitrat die Extinktion nochmals gemessen. Die Differenz der beiden Ergebnisse entspricht der Extinktion des Eisens.

Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1954. V. 22.

Az életmegnyilvánulás kezdeti formájának kérdéséről

A. SZ. KONIKOVA, M. G. KRICMAN*

Az élet keletkezésének kérdése egyike a természettudomány legnehezebb kérdéseinek. Ezért teljesen érthető, hogy ennek a kérdésnek a megoldása céljából a tudományos megismerés sokféle módszerét hívják segítségül és a tényeken alapuló adathalmaztól függően alakítják ki az általános elképzeléseket, feltevéseket és elméleteket.

Az élő anyag sajátosságaira vonatkozó különálló tények legjobb általánosításának a természettudomány története folyamán *F. Engels* végső következtetése mutatkozik; hogy t. i. az élet hordozója (szubsztrátuma) a fehérje, és hogy az életmegnyilvánulás, mint az anyag mozgásának különleges formája, nem más, mint a fehérje anyagcseréje.

Ez a megállapítás egy sereg összegyűlt tényt összegez; emellett igen nagy jelentőséget kapott az élő anyag elsődleges formájáról szóló ismeretek konkretizálásának valamint az elemi anyagcseremegnyilvánulás — mint a fehérjének az életre jellemző sajátossága — meghatározásának feladata.

Jelenleg különböző iratok uralkodnak az élet keletkezésének, az életmegnyilvánulás konkrét elsődleges formáinak kérdésében; ezek közül a legjobban elterjedtek *A. I. Oparin* akadémikus megállapításai. Ezen megállapítások kritikai elemzése *A. P. Sztukov*, *Sz. Ja. Jakusev* és *A. P. Szkabicevszkij* tanulmányaiban (»A fehérje, mint az élet hordozója« c. cikk a »Voproszi filozofii« c. folyóirat 1953. évi 2. számában, a 138. oldalon; »Az élet keletkezésének problémája a földön és *A. I. Oparin* akadémikus elmélete« c. cikk ugyanott, 150. oldalon) véleményünk szerint sok tekintetben helyesen irányul *A. I. Oparin* akadémikusnak az élet keletkezése értelmezéséről írt munkájában előforduló gyengébb helyek és hiányosságok ellen.

Engels úgy vélte, hogy az anyag fejlődésének folyamatában olyan kémiai vegyület — fehérje — keletkezik, amelynek átalakulása a kémiai és biológiai folyamatok egysége, amennyiben az élettelen anyagoknál előforduló vegyi bomlással ellentétben, a fehérje anyagcseréjének folyamán a környezettel történő kölcsönhatása révén megtartja ugyanolyan jellegét és ugyanakkor más is, vagyis magában hordja saját maga változtatásának és bonyolultabbá válásának lehetőségét.

A. I. Oparin felfogása szerint az élet legfőbb ismertetőjele a szerves anyag bonyolult rendszereiben lejátszódó folyamatok harmonikus összekapcsolódása.

Ezeket a bonyolult rendszereket — *A. I. Oparin* megfogalmazása szerint — megelőzte a fehérje valamint a növekvő és fejlődő koacervátumok képződése.

Ilyenformán *A. I. Oparin* »Az élet keletkezésének kérdéséhez« c. cikkében (»Voproszi filozofii« c. folyóirat 1953. évi 1. számának 138. oldalán) a fejlődő, növekedő és szaporodó fehérjéket és koacervátumokat az élettelen természethez sorolja mindaddig, míg csak rend, harmónia nem jelentkezik bennök. Ebben az elgondolásban logikai hézag mutatkozik abban, hogy az élő anyag keletkezésének értelmezésénél figyelmen kívül marad a folyamatos fejlődés elve, és nincs figyelembe véve az anyag kémiai mozgásának a biológiai mozgásformába való átmenete. Ehelyett — nem tudni, honnan — megjelenik a harmonia és rend, mint az élő anyag különleges tulajdonsága.

A. I. Oparin elgondolásának elméleti-logikai hiányosságai súlyosbodnak azon kísérleti anyag hiányosságai révén, amelynek igazolnia kellene, hogy reálisan léteznek az anyag általa feltételezett fokozatai, melyek a fehérjéből harmonikus, rendezett élő rendszerekké való fejlődést jellemzik.

A felállított tételek ennek következtében olyan dogmatikus posztulátum jelleget nyernek, ami akadályozza az élet keletkezésére vonatkozó kísérleti kutatást.

A dialektikus materializmus ilyen dogmatikus megállapításokkal ellentétben a kutatót a probléma alkotó megoldására irányítja, segítségére van az élet keletkezése törvényszerűségeinek megismeréséhez vezető utak kijelölésében, az élőlények elsődleges konkrét formáira jellemző sajátosságok meghatározásában. Minthogy a bonyolultabbá válás folyamatában létrejövő kémiai anyag — a fehérje — megjelenésének elsődleges formája a molekuláris fehérje volt, teljesen nyilvánvaló, hogy a kémiai mozgásformának a biológiába való átmenete, azaz az élet keletkezésének megismerése céljából — elsősorban a fehérjék ezen kezdetleges létformájának kemizmusát kell tanulmányozni.

A már rendelkezésre álló anyag alapján arra a következtetésre lehetett jutni, hogy az aminosavaknak (a fehérje szerkezeti egységei) radioaktív indikációja és egyéb korszerű kutatási módszerek

* Вопросы Философии, 1954. № 1. 210.