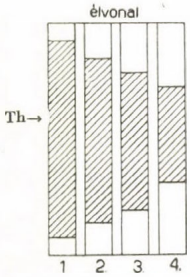
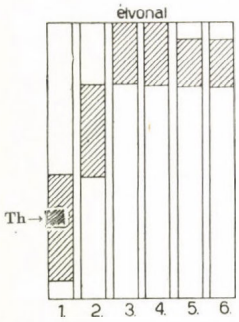
melyek közül a felhasznált organikus fázis a megoszlási egyensúlynak megfelelő mennyiségű salétromsavat és vizet tartalmazott. Ezt a műveletet 100 ml 6—8—10—12 és 14 n



2. ábra
Oldószerek összetétele: 1. 87,5 ml éter + 12,5 ml konc. HNO_3 + 0 ml víz, 2. 86,5 ml éter + 12,5 ml konc. HNO_3 + 1 ml víz, 3. 85,5 ml éter + 12,5 ml konc. HNO_3 + 2 ml víz, 4. 84,5 ml éter + 12,5 ml konc HNO_3 + 3 ml víz

salétromsavval is megismételtük, és így növekvő salétromsav- és víztartalmú oldószerekhez jutottunk, melyeket egyenként felhasználtunk a tórium papírkromatográfiás vándoroltatásához. Eredményeinket a 3. ábra tartalmazza.



3. ábra
Oldószerek összetétele: 1. 100 ml 4 n HNO_3 + 100 ml éter, éteres fázis használandó, 2. 100 ml 6 n HNO_3 + 100 ml éter, éteres fázis használandó, 3. 100 ml 8 n HNO_3 + 100 ml éter, éteres fázis használandó, 4. 100 ml 10 n HNO_3 + 100 ml éter, éteres fázis használandó, 5. 100 ml 12 n HNO_3 + 100 ml éter, éteres fázis használandó, 6. 100 ml 14 n HNO_3 + 100 ml éter, éteres fázis használandó

Az ábra alapján a víztartalom növekedtével a tórium foltja valóban tömörül. A víztartalom növekedtével a savtartalom is nő, ami szintén tömöríti a foltot, sőt a tórium R_f értékét is megnöveli olyannyira, hogy a tórium foltja a 3. oldószernél már az oldószerfronttal együtt halad. A 3. oldószerrel 30 fémion R_f értékét vizsgáltuk meg és ezek az R_f értékek a legtöbb fémion esetén nullának adódtak. Vagyis a tórium elválasztása a legtöbb fémiontól az említett oldószerrel sikerrel elvégezhető.

Ezután a *Kember* által javasolt oldószert a tórium cellulóz oszlopon történő elválasztására alkalmaztuk. A vizsgálatokhoz UX_1-et alkalmaztunk nyomjelzőként, mellyel kimutattuk, hogy a tórium utolsó részletei igen nehezen távolíthatók el az oszlopból. Ez azt jelenti, hogy a tórium teljes eluálásához igen nagy oldószermennyiség szükséges. *Kember* 600 ml oldószertérfogatot ír elő az elucióhoz. Ez az oldószertérfogat lényegesen csökkenthető az oldószer savés víztartalmának növelésével, vagyis ugyanazokat az oldószereket alkalmaztuk itt is, mint a papírkromatográfiás vizsgálatoknál.

Olyan esetekben, amikor az oldószerben csupán a víztartalmat növeltük, nem értünk el jobb eredményt, mint a vízmentes oldószernél, ami lényegében jó egyezést mutat a papírkromatográfiás eredményekkel. Jobb eluciót eredményeztek azok az oldószerek, amelyekben nemcsak a víz, hanem a salétromsavtartalmat is növeltük (1. táblázat).

Az 1. táblázatból megállapítható, hogy az oldószer víz- és savtartalmának növelésével az elucióhoz szükséges oldószertérfogat csökken, és a 3. oldószernél kb. 200 mg tóriumdioxid kioldása 100 ml oldószerrel már kvantitatív.

Ennek alapján az új oldószert nemcsak papírkromatográfiás vizsgálatokban, hanem tóriumtartalmú ércminták kvantitatív meghatározására is alkalmazni tudtuk.

1. táblázat

Felfogott oldószertérfogat, ml	1.	2.	3.	4.
	oldószerek, ThO_2-tartalom g			
30	0,0693	0,1320	0,1504	0,1132
30	0,0606	0,0734	0,0707	0,0845
40	0,0438	0,0196	0.0073	0,0199
50	0,0300	0,0020	∅	0,0042
50	0,0063	∅	∅	0,0006
Összesen	0,2100	0,2270	0,2284	0,2224

Az oszlopra vitt anyagmennyiség: 0,2288 g ThO_2.
Az oldószerek összetétele és száma megegyezik a 3. ábrán feltüntetett oldószerekével.

Gy. Almássy, M. Ördögh und *B. Hadobás*: **Daten zur Chromatographie des Thoriums**

Wir untersuchten die Versuchsbedingungen der Trennung des Thoriums an Zellulosesäule und an Papier und haben die Mangelhaftigkeiten des wasserfreien Äther—Salpetersäure-Lösungsmittel angedeutet. Mit empirischen Gleichungen bewiesen wir unsere Vermutung, dass die Diskontinuität des Fleckes bzw. des Streifens, hervorgerufen durch wasserfreies Lösungsmittel, auf eine Isotherme vom Freundlich'schen Typ zurückzuleiten ist.

Zur Trennung haben wir eine optimale Lösungsmittelzusammensetzung festgestellt. Das Lösungsmittel stellt man folgendermassen her: man schüttelt 10 Minuten lang 100 ml 8 n Salpetersäure mit 100 ml Äther; nach der Trennung der zwei Phasen benutzt man die obere, organische Phase.

Vollführt man die Elution mit diesem Lösungsmittel, so ergibt sich der papierchromatographische R_f Wert des Thoriums als 0,9; zur Trennung an der Säule sind vom Lösungsmittel insgesamt nur 100 ml nötig.

Schulek Elemér és *Burger Kálmán* (Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete): **Brómklór mérőoldat alkalmazása az analitikában**

Schulek és munkatársai már hosszú ideje foglalkoznak az interhalogén-vegyületek (a pszeudohalogéneket is beleértve) kémiájával és analitikájával. E vizsgálatok során sikerrel megoldottak számos olyan bonyolult analitikai problémát, melyek a régi eljárásokkal alig voltak megközelíthetők. Pl. mikromennyiségű bromid meghatározása sok klorid mellett, poliszulfidkén meghatározása szulfidokban, cianid és rodanid mérése halogenidek mellett stb. Az új analitikai eljárások lehetőséget nyújtottak több elméleti szervetlen kémiai kérdés megoldására is.

Az interhalogén vegyületek hidrolízisének és a cianiddal szembeni reakcióinak vizsgálata során *Schulek* és *Pungor* ismerték fel a következő összefüggést: Az interhalogének halogenid képződésével járó reakcióiban mindig az elektronegatívabb komponensből lesz a halogenid-ion. Pl. a brómklór esetében hipobromit- és klorid-ion, illetve brómcián és klorid-ion lesz.

Vizsgálat tárgyává tettük, hogy fenti törvényszerűség mennyiben érvényes az interhalogének — elsősorban a brómklór — és aromás vegyületek között lezajló reakciókban.

Megvizsgáltuk ezért a brómklór és néhány aromás vegyület (antipirin, fenol, szalicilsav, krezolok, nitrofenolok, fluoreszcein stb.) között vizes közegben lezajló reakciót. A reakciótermékeket kipreparáltuk, analizáltuk és a következőket tapasztaltuk:

Az antipirin és brómklór reakciója során 4-brómantipirin és klorid-ion, a fenol esetében tribrómfenol és klorid-ion (illetve brómklór-felesleg alkalmazása esetén tribrómfenolbróm és klorid-ion) képződött. A fluoreszcein brómklór hatására eozinná alakult át, a vizes oldatban klorid-ionok voltak kimutathatók. Az előzőkhöz hasonlóan a szalicilsav, p-oxibenzoesav, a krezolok, nitrofenolok stb. vizes oldatban

brómklórral történő reakciója során mindig brómszármazék és klorid-ion képződött. Klórtermék vagy bromid-ion egyáltalán nem volt kimutatható.

Számos kísérlet eredménye alapján megállapítható volt tehát, hogy a brómklór vizes oldatban szubsztituciós reakciókban egyértelműen reagál — csak brómoz.

Fenti törvényszerűség felismerése után célul tűztük ki analitikai mérőoldatnak is alkalmas, lehetőleg állandó titerű brómklór-oldat előállítását.

Gengrinovics és munkatársai vezették be a sósavtartalmú jódklór mérőoldatot az analitikába. A jodát- és jodid-ionból sósavas közegben előállított mérőoldatok titere állandó volt.

Kísérleteket végeztünk — a jódklór előállításának mintájára — brómklór mérőoldat készítésére. Ezért megvizsgáltuk a bromát- és bromid-ion között sósavas közegben lezajló reakciót. Gondos analitikai és fizikai-kémiai vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy sósavfelesleg jelenlétében a bromát- és bromid-ionok kvantitatíve brómklór képződése közben reagálnak, ha azokat az alábbi egyenlet szerint ekvivalens mennyiségben adagoltuk:

$$BrO_3^- + 2\,Br^- + 3\,Cl^- + 6\,H^+ = 3\,BrCl + 3\,H_2O$$

(Bromátfelesleg alkalmazása esetén a mérőoldat elemi klórral, bromidfelesleg esetén elemi brómmal szennyezett.)

A fenti módon előállított mérőoldat titere néhány hónap alatt is legfeljebb 3—5%-kal változott. (Az oldat sósavtartalma kb. 7% volt.)

A mérőoldat viszonylag állandó titerét a kloridfelesleg jelenlétében kialakuló brómklór klorid-komplexével magyaráztuk. A komplex jelenlétét a brómklór vizes, kénsavas, sósavas, és klorid-tartalmú oldatai ultraibolya abszorpciós görbéinek felvételével igazoltuk. Megállapítottuk, hogy a brómklór kloridtartalmú oldatának 343 mμ hullámhossznál jellegzetes abszorpciós maximuma van. Ez a jellegzetes maximum olyan brómklór-oldat abszorpciós görbéjén nem mutatkozik, mely nem tartalmaz kloridion-felesleget.

Vizsgálat tárgyává tettük a sósavas brómklór-oldat redoxpotenciáljának a klorid-koncentrációtól való függését. Az összefüggés ismeretében sikerült az alábbi képletet levezetnünk, amelynek segítségével kiszámítottuk a brómklór klorid-komplexének stabilitási állandóját és a koordinációs számot:

$$E - k = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[BrCl_{bemért}]}{[Cl^-] + K\,[Cl^-]^x}$$

ahol E = a mért redoxpotenciál
k = a kloridfelesleget nem tartalmazó brómklór-oldat redoxpotenciálja 2,21 p_H-nál, amikor a brómklór 50%-ban disszociált
$[BrCl_{bemért}]$ = a brómklór koncentrációja
$[Cl]$ = az oldat klorid aktivitása
K = a stabilitási állandó
x = a koordinációs szám

A mérési adatok alapján számított koordinációs szám = = 6, a stabilitási állandó $(2{,}6 \pm 1{,}0) \cdot 10^2$.

A brómklór klorid-komplexének vizsgálatára használt eljárásunk helyességét a jól ismert trijodid-komplex vizsgálatával ellenőriztük.

Ismerve a brómklór és aromás vegyületek között lejátszódó reakciók egyértelműségét és a brómklór képződésének körülményeit, rátérhettünk a brómklór analitikai alkalmazásának kidolgozására.

Vizsgálatainkhoz kétféle brómklór-oldatot használtunk attól függően, hogy a brómozást feleslegben alkalmazott brómozó szerrel hajtottuk végre (I.), vagy pedig a brómozó szert közvetlen oxidálószerül alkalmaztuk (II.). Az első esetben a korlátlan ideig eltartható bromát—bromid elegyet használtuk, s a reakcióelegyet utólag savanyítottuk sósavval, amikoris a leírt reakcióegyenlet szerint — a reakcióelegyben — mintegy „ex tempore" készítettük el a brómklór-oldatot. A második esetben már az előre elkészített brómklór-oldattal oxidáltunk.

I. *A brómklór-oldat mint brómozószer*

Megvizsgáltuk egyes fenolok brómklórral történő brómozását. A reakció kvantitatív lefolyásához szükséges körülmények tisztázása után alkalmaztuk azt a fenolok analitikai meghatározására.

Mérőoldatként egy olyan 0,1 n bromát-oldatot használtunk, mely az előzőkben ismertetett reakcióegyenlet értelmében ekvivalens mennyiségű bromidot tartalmazott. Az analitikai pontossággal a brómozó lombikba mért meghatározandó anyaghoz a mérőoldatot feleslegben adtuk. A sósavas savanyítás hatására brómklór keletkezett, és ez reagált a meghatározandó anyaggal. A brómklór feleslegét jodometriásan mértük vissza. A később ismertetendő eljárások pontossága $\pm 0{,}5\%$.

Számos vizsgálat alapján megállapítottuk, hogy a brómklór alkalmazása a brómozható vegyületek számát nem növeli ugyan, de a brómozás sebességét jelentősen meggyorsítja. (Pl. a szalicilsav kvantitatív brómozásához szükséges 60 perces brómozási időt 2 percre csökkenti.) A brómklóros eljárás segítségével a fenol, p-oxibenzoesav, m-nitrofenol és m-krezol 1 perces, az o- és p-nitrofenol 0,5 perces, a szalicilsav 2 perces és a p-krezol 3 perces brómozási idő megtartása mellett határozható meg.

Az eljárás hibája, hogy az egyes vegyületeknél szükséges a megadott brómozási idők pontos betartása. A brómklórfelesleg ugyanis a brómozási termékeket is oxidálja. Így a szükségesnél hosszabb brómozási idő alkalmazása esetén magasabb eredményeket kapunk.

A brómklórral történő brómozás nagy reakciósebességének ismeretében eljárást dolgoztunk ki a szalicilsav meghatározására acetilszalicilsav mellett.

Az acetilszalicilsav ugyanis sem brómmal, sem brómklórral közvetlenül nem brómozható. Ha azonban a szalicilsavat az acetilszalicilsav mellett Koppeschaar szerint akarjuk meghatározni, a szükséges egy órás brómozási idő alatt az acetilszalicilsav egy része is elhidrolizál és a keletkező szalicilsav is brómozódik.

A brómklór alkalmazása a brómozási időt 2 percre csökkenti. Ennyi idő alatt az acetilszalicilsav nem hidrolizál, és így nem keletkezik belőle szabad szalicilsav, mely maga is brómozódna.

Az eljárás még százszoros mennyiségű acetilszalicilsav esetén is $\pm 0{,}5\%$ pontossággal végrehajtható.

A módszer alkalmas az acetilszalicilsavas sók bomlásának vizsgálatára.

II. *A brómklór-oldat mint oxidálószer*

Az előzőkben ismertetett egyenlet értelmében bromát- és bromid-ionokból olyan 0,1 n brómklór mérőoldatot készítettünk, mely sósavra nézve kb. 2 n.

Ezt az oldatot használtuk fel a hidrazin és származékai (fenilhidrazin, szemikarbazid és izonikotinsavhidrazid) közvetlen titrálására. Indikátornak p-etoxikrizoidin 0,2%-os alkoholos oldatát alkalmaztuk.

Megállapítottuk, hogy ellentétben a régi bromatometriás eljárásokkal a savanyítás mértéke és az, hogy milyen erős savval savanyítottunk a mérési eredményeket nem befolyásolta.

A hidrazinszulfát fenti módszerrel olyan nagy pontossággal határozható meg, hogy figyelembe véve a vegyület egyéb előnyös tulajdonságait is (jó tisztíthatóság, stabilitás stb.) a brómklór-mérőoldat faktorának beállítására titeralapanyagnak javasoltuk. (A brómklór-oldat faktorát jodometriásan is meghatározhatjuk.)

A hidrazin meghatározására kidolgozott brómklóros eljárás segítségével értelmezni tudtuk a Kurtenacker-féle bromatometriás eljárás elvét. *Kurtenacker* szerint 20%-os sósavas közegben titráljuk bromáttal a hidrazint. A brómklóros eljárásnál egyáltalán nincs szükség sósavas savanyításra. Fentiekből felismerhető, hogy a bromatometriás eljárásnál azért van szükség a nagy sósavkoncentrációra, hogy a hidraxin oxidációját a bromát és sósav egymásrahatása során keletkező brómklór irányítsa.

Telítetlen szerves vegyületek brómklór addiciójával kapcsolatos vizsgálataink és a brómklórnak egyéb oxidációs reakciókban való felhasználása folyamatban van. Az eredmények ismertetésére más alkalommal kerül sor.

Eddigi vizsgálatainkból annyi máris nagy valószínűséggel megállapítható, hogy a vizes oldatban végrehajtott addició során keletkezett vegyes halogén-származékok halogénjeinek halogenid alakjában való leválási sorrendje az elektronaffinitás sorrendjében halad, ami azt jelenti, hogy pl. a brómklór-származékokból vizes oldatokban akár autogén hidrogénhalogenid leválásnál, akár hidrolízis vagy

lúggal való elszappanosítás során bekövetkező halogenid-ion keletkezéséről van szó, sorrendben először az elektronegatívabb halogén, esetünkben a klór negatív töltésű kloridionja jelenik meg.

Ez úton is köszönetet kívánunk mondani *Pungor Ernő* docensnek, a brómklór-klorid-komplex fizikai-kémiai állandói kiszámítása terén nyújtott értékes segítségéért.

E. Schulek und *K. Burger*: **Anwendung der Bromchlor-Masslösung in der chemischen Analyse**

Es wurde von uns im Laufe der Untersuchung des chemischen Verhaltens der Interhalogene ein neues Gebiet ihrer Anwendung in der analytischen Chemie ausgearbeitet.

Wir fanden, dass sich Bromat- und Bromid-Ionen, wenn sie gemäss folgender Gleichung in equivalenter Menge angewendet werden, in salzsaurem Medium quantitativ zu Bromchlor umsetzen:

$$BrO_3^- + 2\,Br^- + 6\,H^+ + 3\,Cl^- = 3\,BrCl + 3\,H_2O$$

Der Faktor der auf Grund dieser Reaktion hergestellten Bromchlor-Masslösung ändert sich nach einigen Monaten kaum.

Die Stabilität der Salzsäure enthaltenden Bromchlor-Lösung erklärten wir mit der Bildung des Chloridkomplexes. Redoxpotential- und photometrische Messungen im U. V. bestätigten das Auftreten des Komplexes. Die auf Grund unserer Untersuchungsergebnisse berechnete Stabilitätskonstante des Komplexes beträgt: $(2{,}6 \pm 1{,}0) \cdot 10^2$. Die Koordinationszahl hat den Wert 6.

Wir untersuchten die Reaktion zwischen Bromchlor und einigen aromatischen Verbindungen. Das Reaktionsprodukt war in jedem Falle eine aromatische Bromverbindung und Chloridion. Das Bromchlor ist in wässriger Lösung immer ein Bromierungsmittel. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung mittels Bromchlor ist bedeutend grösser als im Falle der Anwendung von Brom.

Wir gebrauchten die Bromchlor-Masslösung zur analytischen Erfassung einiger aromatischen Verbindungen, — Phenole, Kresole, Nitrophenole, Salicylsäure, usw., — und zur Direktbestimmung des Hydrazins, bzw. seiner Derivate.

Die ausgearbeiteten Methoden gestatten eine einfache Lösung komplizierter analytischer Probleme (z. B. Bestimmung der Salicylsäure neben Acetylsalicylsäure.)

In Anlehnung an die Bestimmung des Hydrazins und seiner Derivate mit Hilfe der von uns ausgearbeiteten Methode, konnten die Fehlerquellen der älteren bromatometrischen Verfahren erläutert werden.

Mázor László és *Meisel Tibor* (Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke): **Új eljárás az acetil-gyökcsoport meghatározására**

Klimes-Szmik Andor és *Bodolay Istvánné* (Budapest, M. Tud. Akad. Agrokémiai Kutató Intézete): **A Na-poliakrilát mennyiségi mérése híg vizes oldatokban**

Részletesen megjelenik a Magy. Kém. Folyóiratban

Demeczky Mihály és *Jeney Klára* (Budapest, Dohányipari Kutató Intézet): **Dohányok közvetlen és hidrolízis után redukált anyagainak gyors mikromeghatározása**

Miroslav Brezina (Praha): **Polarografikus módszerek a klinikai kémiában**

Közli az Acta Chimica

Ladislav Molnár és *K. Molnarova* (Bratislava): **Néhány szerves kémiai reakció lefolyásának megfigyelése oszcillografikus polarográfia módszerével**

Közli az Acta Chimica

Sarkadi János (Budapest, M. Tud. Akad. Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete): **Néhány kolorimetrikus foszformeghatározási módszer kritikai értékelése agrokémiai vizsgálatok szempontjából**

Az agrokémiai vizsgálatok során használatos kolorimetrikus foszformeghatározások — amint az köztudomású — a redukált foszformolibdenát vagy a foszformolibdénvanadát komplex ion színintenzitásának mérésén alapszanak. Bár e komplexek képződésének elméleti alapjai még nincsenek teljesen tisztázva, az eddigi, igen sok empirikus megfigyelés alapján módunkban van a komplexek képződési körülményeinek változtatásával a módszerek érzékenységét tág határok között változtatni, az idegen ionok zavaró hatását kiküszöbölni.

Az irodalomban ismert, igen sokféle kolorimetrikus eljárást többféle szempontból is lehet csoportosítani. Az 1. táblázatban a redukáló anyagok féleségei, illetve a módszer érzékenysége szerint három csoportban sorolok fel néhány ismertebb eljárást. Az I. csoportba tartozó módszerek, melyek $SnCl_2$-dal redukálják az ammónium- vagy nátriummolibdenátot, a legérzékenyebbek, néhány γ P_2O_5 kimutatására is alkalmasak. E módszereket elsősorban az ún. „felvehető", helyesebben „könnyen oldható" foszfor kémiai meghatározása során dolgozták ki, amikor is általában igen kis P-töménységű oldatokat kell vizsgálni. Nagyobb, néhány tized mg P_2O_5/ml töménységű oldatok, pl. növények, szerves

1. táblázat

Néhány ismertebb kolorimetrikus P_2O_5*-meghatározás*

P_2O_5 γ/ml színes oldat

0,1 — 50

I.	II.	III.
$SnCl_2$	aszkorbinsav	molibdenát-vanadát
Denigès	*Laury*	
Tischer	*Erdey—Fleps—Bodor*	*Gericke—Kurmies*
Truog—Meyer		
Levickij	eikonogen	*Kittson—Mellon*
Macsigin	*Fiske—Subbarow*	
Maljugin—Hrenova		*Misson*
Dickman—Bray	amidol	*Maximova—Kozlovszkij*
Egnér—Riehm	*Allen*	
A. Kaila	*Zeller*	
	fémMo	
$SnCl_2$ + metol	*Zinzadze*	
Herrmann—Lederle	*Endrédy—Sarkadi*	
	$FeSO_4$	
	Taussky—Schorr	
	hidrazinszulfát	
	Muir	
	hidrokinon	
	Bell—Doisy	
	Arrhenius	
	Urbányi	
	metol	
	Scheel	
	Butyenko—Kirs	
	„Photorex"	

trágyák, talajok összes P-tartalmának meghatározásakor az érzékeny módszerek helyett célszerűbb a II. csoportba tartozó módszerek közül választani. Eltekintve attól, hogy az oldatokat erősen fel kellene hígítani, — mely művelet növeli a pontatlanságot — e módszerekkel kényelmesebb a munka. (A komplex fényelnyelőképessége hosszabb ideig állandó, az idegen anyagok kevésbé zavarnak stb.). A III. oszlopban feltüntetett vanadátos módszerekkel már néhány mg P_2O_5/ml töménységű oldat, tehát pl. műtrágyák kivonata is elemezhető. Meg kell azonban jegyezni, hogy a vanadátos komplex sárga színe vizuális, tehát pl. fényrekeszes (Pulfrich) fotométeren nehezen mérhető pontosan. Erre a célra a cézium cellás fényelektromos készülékek alkalmasabbak.

Kísérleti rész

Az 1. táblázatban felsorolt módszerek közül néhányat kiválasztottunk s megvizsgáltuk a színes komplex képződését befolyásoló fontosabb tényezők hatását. A módszerek