

Tisztelt Olvasó!

A Magyar Kémikusok Lapja 75 éve jelent meg először. Ebből az alkalomból retró sorozatot indítottunk, amelyben az Egyesület elnökeinek és a lap főszerkesztőinek egy-egy korábbi írását közöltük kommentár vagy visszaemlékezés kíséretében. A sorozat sikeres volt, több javaslat érkezett, hogy folytassuk a sort néhány olyan híres személy írásával, aki publikált a lapban és valamilyen módon támogatta az Egyesületet. Ezért mostantól a magyar kémiai élet meghatározó személyiségeinek cikkeiből válogatunk. Várhatóan közöljük majd két analitikus (egy klasszikus és egy műszeres) munkáját, két iskolateremtő (szegedi, debreceni) fizikokémikus publikációját, egy legendás szerves kémiai tankönyv történetét, valamint egy világhíres technológus közleményét.

Reméljük, hogy az idősebbek nosztalgiával, a fiatalabbak a korábbi időszak megismerése iránti érdeklődéssel fogják olvasni ezeket a régi írásokat.

Liptay György

Megemlékezés Erdey László professzorról



Jubileumi sorozatunk e cikkében Erdey László (1910–1970) kétszeres Kossuth-díjas egyetemi tanár, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjának munkásságát idézzük fel a „Titrlások kemilumineszcenciás indikátorok jelenlétében” című közleménye alapján.

Erdey professzor Egyesületünk legnagyobb szakosztálya, az Analitikai Szakosztály elnöke volt haláláig. Alakjának méltatásakor hivatkozom Szabadváry Ferenc professzornak a Budapesten 1975-ben tartott Euroanalysis II. konferencia megnyitóján elhangzott beszédére, amelyben Erdey professzorra mint az analitikai kémia utolsó polihisztorára emlékezett.

Erdey professzor oktatói és tudományos munkássága a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karának Általános Kémia – későbbi nevén Általános és Analitikai Kémiai – Tanszékén teljesedett ki. E tanszék vezetője volt 1949-től haláláig, 1950 és 1952 között a kar dékáni tisztségét is betöltötte. Nagy szerepet vállalt a magyar kémiaoktatás és az analitikai kémiai kutatás korszerűsítésében és megszervezésében, a hazai tudományos köztudatban a modern analitikai kémia megteremtőjeként él. Közel ötszáz publikáció fűződik a nevéhez. Legnagyobb hatású könyvei: a tíz kiadást megélt „Bevezetés a kémiai analízisbe” című, valamint a háromkötetes, német és angol fordításban is megjelent „A kémiai analízis súlyszerinti módszerei I–III.” című művek.

Elkötelezett oktató és kutató volt, műegyetemi eredményei tekintetében megalapozó szerepet játszott többek között a Pázmány Péter Tudományegyetemen – a mai ELTE-n – folytatott korábbi oktatómunkája és a Budapest Székesfővárosi Vegyészeti és Élelmiszer-vizsgáló Intézetben szerzett széles körű tapasztalata. Műegyetemi kutatásai az 1950-es évek első felében – a kor technikai lehetőségeinek megfelelően – a térfogatos analízis, a „nedves analitika” területére irányultak. Nemzetközi mércével mérve is kiemelkedő eredményeket ért el az aszkorbinsavnak redukáló

mérőoldatként való alkalmazásával, az aszkorbinometriával, valamint a kemilumineszcens indikátorok felismerésével és alkalmazásával. Előbbi eredményeiért 1951-ben, utóbbiakért 1958-ban részesült Kossuth-díjban.

A sorozatunkban kiválasztott összefoglaló közlemény lapunk 1958. évi 1. számában jelent meg – ismertette a hazai kémikusokkal egy Kossuth-díjjal elismert terület újabb eredményeit. Az 1950-es évek első felében indultak meg nemzetközi téren is a kemilumineszcenciás jelenségek sav-bázis, illetve redoxreakciók végpontjelzésének alkalmazására irányuló kutatások. Erdey professzor személyes részvételével és irányításával mind tudományos, mind gyakorlati szempontból kiemelkedő eredmények születtek: a kemilumineszcenciás indikátorok kidolgozása és alkalmazása. Amint olvashatjuk, ezen indikátoroknak „nemcsak az az előnyük, hogy az egyébként ismeretes neutralizációs és egyes redox titrlások sötét, át nem látszó, zavaros oldatokban, minden különös műszer alkalmazása nélkül elvégezhető, hanem lehetővé tették olyan új titrlási módszerek kidolgozását is, amelyek indikátorok hiányában, vagy reakciótermékek zavaró hatása miatt nem kerülhettek gyakorlati alkalmazásra”. A közlemény ismerteti azokat a területeket, amelyeken a luminolt, a lucigenint és a lophint sikerrel alkalmazták. Tanulságos olvasmány a mai kollégáknak: láthatják, hogy amikor még nem vagy alig álltak rendelkezésre műszerek, milyen összetett, több lépést, nagy figyelmet igénylő eljárások kidolgozására és felhasználására volt szükség. Megjelenésének idején a közlemény erénye volt az eljárások részletes leírása. Ez az összefoglaló lényegében az Acta Chimica Hungarica, az MTA idegen nyelvű folyóiratában közzétett publikációk alapján készült. A hazai vegyésztársadalom számára abban az időben indokolt volt egy magyar nyelvű részletes összefoglalás megjelentetése. Az akkori szokások szerint a közlemény végén található köszönetnyilvánításból, valamint az irodalomjegyzékből tudhatja meg az olvasó a kutatásban közreműködők nevét.

Az 1950-es évek második felétől lassan hazánkban is hozzáférhetőkké váltak az analitikusok számára hasznos és fontos műszerek, így Erdey professzor figyelme is a műszeres analitika felé fordult. Az MTA támogatásának köszönhetően a tanszék felszereltsége nagymértékben fejlődött. Elmondhatjuk, hogy munkatársaitól, de önmagától is sokat követelő, a feladatokat, eredményeket kiválóan átlátó tanszékvezető volt. Erről egyetemi hallgatóként közvetlenül, közvetett módon pedig édesanyám – az itt idézett cikk köszönetnyilvánításában említett és irodalomjegyzékében feltüntetett Buzás Lajosné, 1950-től közvetlen munkatársa – által győződhettem meg. Szeretném megemlíteni, akkoriban módom volt látni a sötét helyiségben lucigenin jelenlétében keletkezett elbűvölő fényt. Erdey professzor irányításával jelentős eredmények születtek az analitikai kémia számos ágában a térfogatos és súlyszerinti analízisen felül: így említendő többek között a kromatográfia, a spektroszkópia, a fotometria, a radioanalitika és a polarográfia. Az oldatos színképlelemzés eljárásának kidolgozása, a lángfotometriás kalciumos titrlás módszere, a Landolt-reakciók analitikai alkalmazásának elmélete, a mikroanalitikai meghatározások kidolgozása szintén Erdey professzor részvételével, irányításával született, a tanszék tekintélyét fémjelző eredmények. Különleges helyet foglalt el a tanszéken folyó kutatásokban a súly szerinti analízisből kifejlődő termikus analízis. A Paulik Ferencel és Paulik Jenővel közösen kidolgozott derivato-



elhunyta után a Paulik testvérek továbbfejlesztették a berendezést, így született meg a Q-derivatográf, melyet a kutatásban és ipari feladatok megoldásában ma is használnak.

gráf nemzetközileg is nagy sikert aratott a világon elsőként elégitve ki azt az igényt, hogy azonos mintában szimultán regisztráljuk a mintában hő hatására bekövetkező tömegváltozást, annak deriváltját és minden entalpiaváltozást. A Magyar Optikai Művek több mint 4000 derivatográfot állított elő, a készülékek mintegy 95%-a külföldön nyert alkalmazást mind a kutatásban, mind az iparban. Már Erdey professzor

Az analitikai kémia fejlődését jelzi az a körülmény, hogy a Kossuth-díjjal elismert két kutatási eredmény, az aszkorbino-metriás titrálások és a kemilumineszcenciás indikátorok alkalmazása ma már tudományos érdekességnek számít, az új eljárások bevezetése szükségtelenné tette használatukat. Ugyancsak visszaszorult a súly szerinti analízis több alkalmazási területe.

Jelentős kutatásszervezési tevékenysége mellett Erdey professzor szívén viselte a tudományos eredmények bel- és külföldi megismertetését. Munkatársait ösztönözte, hogy az akkori lehetőségek között bekapcsolódjanak a szakmai közéletbe itthon és külföldön. Számos folyóirat szerkesztőbizottságában vett tevékeny részt, támogatásának köszönhetően indult meg 1969-ben a *Journal of Thermal Analysis* – ma már *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* néven ma is nagy sikerű nemzetközi folyóirata.

A Magyar Tudományos Akadémia tagjaként részt vállalt a Kémiai Tudományok Osztályának irányításában is. Két cikluson át volt az osztály titkára, ez ma az osztályelnöki funkciónak felel meg. Számos külföldi szakmai szervezet választotta tagjai közé.

Buzás Ilona

az MKL Szerkesztőbizottságának tagja

„A kémiai analízis súlyszerinti módszerei” és a termoanalitika fejlődése

Erdey professzor 1960-ban megjelent háromkötetes könyve átfogó, elméleti és gyakorlati szempontból nagy hatású mű, ugyanakkor a könyv anyagának korszerű szemléletű gyűjtése és feldolgozása inspirálta és alapozta meg a nagy jelentőségű, nemzetközileg is elismert magyar termoanalitikai kutatás-fejlesztést. Ez a mű az analitikai csapadékokban hevítés hatására bekövetkező változások vizsgálatát és értelmezését tartalmazza. A vizsgálatokat és értelme-

zésüket – nemzetközileg is úttörő eljárással és berendezéssel – a Paulik testvérek által tervezett termomérlegben folyó mérések tették lehetővé. Ezek a mérések alapozták meg a „Paulik–Paulik–Erdey”-derivatográf megépítését.

A BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszékén született meg a világon elsőként az a műszer, amely alkalmas a hevítés hatására egyazon mintában bekövetkező tömegváltozás és entalpiaváltozás szimul-

tán regisztrációjára. Az analitikai csapatok vizsgálatával nyert tapasztalatok további kutatás és fejlesztés alapját képezték a tanszék oktató-kutató munkatársainak és 1970-ig Erdey professzornak a részvételével. Egyrészt bővült a vizsgálatok célja, a vizsgálandó anyagok köre, másrészt új módszerek születtek és nyertek alkalmazást. Ezek az analitikai eljárások és berendezések csakhamar túlléptek a tanszéki kereteken, és mind a hazai, mind a nemzetközi szakmai élet széles körében elterjedtek, mind az elméleti vizsgálatok, mind a gazdasági szempontból is nagy jelentőségű gyakorlati feladatok megoldása terén.

Mindebben meghatározó szerepet játszottak a Paulik fivérek. Eredményeik hazai elismerését jelzi többek között, hogy a Magyar Tudományos Akadémia 1999-ben, 29 évvel Erdey professzor elhunytá után a kiemelkedő tudományos életmű elismerésére alapított Eötvös József-koszorú kitüntetésben részesítette Paulik Ferencet, a kémiai tudomány doktorát. Paulik Jenő ezt a kitüntetést már nem érthette meg 1988-ban bekövetkezett halála miatt.

A kitüntetés alkalmából a *Természet Világában* jelent meg a műegytemi termoanalitikai kutatásokat bemutató interjú, melyet Szöllősi Melinda készített Paulik Ferencel, és melyet jó szívvel ajánlunk olvasóink figyelmébe. Az interneten a következő címen találjuk:

<http://www.termeszetvilaga.hu/tv2000/tv0003/eotvos2.html>

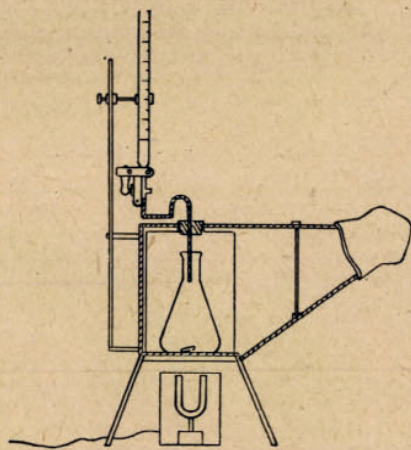
BI



Titrálások kemilumineszcenciás indikátorok jelenlétében

ERDEY LÁSZLÓ

Kenny F. és Kurtz R. B. (1) első dolgozatának megjelenése óta, melyben a „siloxen“-t kemilumineszcenciás redoxindikátornak alkalmazta, számos újabb cikk jelent meg, amelyek a kemilumineszcencia jelenségét tényleges meghatározások végpontjelzésére ajánlották. Így a luminol, lucigenin és lophin sav-bázis és redox-reakciók végpontjelzésére alkalmazható (10–13, 15–19). A kemilumineszcenciás indikátoroknak nemcsak az az előnyük, hogy az egyébként ismeretes neutralizációs és egyes redox titrálások sötét, át nem látszó, zavaros oldatokban, minden különös műszer alkalmazása nélkül elvégezhetők, hanem lehetővé tették olyan új titrálási módszerek kidolgozását is, amelyek eddig alkalmas indikátorok hiányában, vagy a reakciótermékek színének zavaró hatása miatt nem kerülhettek gyakorlati alkalmazásra. A kemilumineszcenciás indikátorok olyan redukáló anyagok, amelyek oxidációja során felszabaduló energia az eredeti molekulát, vagy az oxidáció valamelyik termékét gerjeszti és stabilizáció alkalmával az energia egy része fénykvantumok alakjában távozik. A fénykibocsátás, vagyis kemilumineszcencia jelensége akkor következik be, ha egy adott oxidálószer jelenlétében a pH megváltoztatásával, vagy egy adott kedvező pH mellett a redoxpotenciál növelésével az indikátorreakció megindításához szükséges feltételek bekövetkeznek. A fénykibocsátási reakció addig tart, amíg az indikátor, vagy az oxidálószer elhasználódik. Az eddig említett kemilumineszcenciás indikátorok tehát nem tekinthetők reverzibilisnek. A kemilumineszcenciás reakciók katalizátorként ható kisértőanyagokra (nehézfémionok) eléggé érzékenyek. Ezek gyakran a fényeffektust igen élénkké teszik, tehát előnyösek, sokszor azonban az átmenetileg keletkező peroxidokat bontják és ezzel a lumineszcenciafényt kioltják.

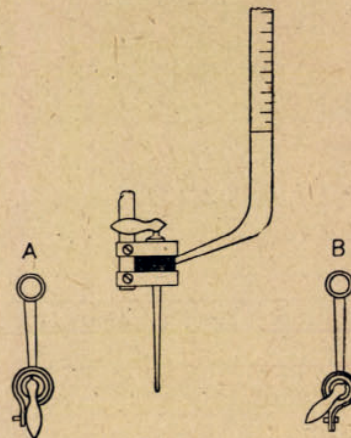


1. ábra

A kemilumineszcenciás titrálásokat sötétben, 5 percig sötétbe szoktatott szemmel kell végezni, mert csak ilyen körülmények között keletkezik a szemben kellő mennyiségű látóhő, ami a szükséges érzékenységet biztosítja. A sötétkamra helyettesíthető egy „sötétkamra titriméterrel“ (2, 3), melynek egy igen alkalmas formáját az 1. ábra szemlélteti. A kartonból készült doboz fénymentesen záró oldalajtóján keresztül helyezhetjük be a titráló lombikot, melybe előzőleg üvegesőbe forrasztott vasrudacska-t tettünk. A keverőmagnet a doboz alatt helyezük el. A bürettának a titriméterbe érő csővét fekete üvegből készítjük. A sötétben végzett titrálások végpontjának eltalálása cseppnyi pontossággal bizonyos ügyességet kíván. Igen biztonságossá tehető azonban a titrálás, ha a bürettánkat a 2. ábrán látható ütközőlemezzel szereljük

fel. Az ütközőlemezt 1 mm-es vastagságú alumíniumlemezből vágjuk ki és két csavarral erősítjük a bürettacsapra. A lemez alá vékony gumilemez alátétet célszerű helyezni. Az ütközőlemezt úgy állítjuk be, hogy A helyzetben a bürettába töltött mérőoldat folytonosan csurogjon, míg B helyzetben csak lassan csepegjen.

A fényeffektus vizuális észlelését fotomultipliert tartalmazó fotométerrel objektívvá tehetjük és ezzel a szubjektív hibát csökkenthetjük (4).

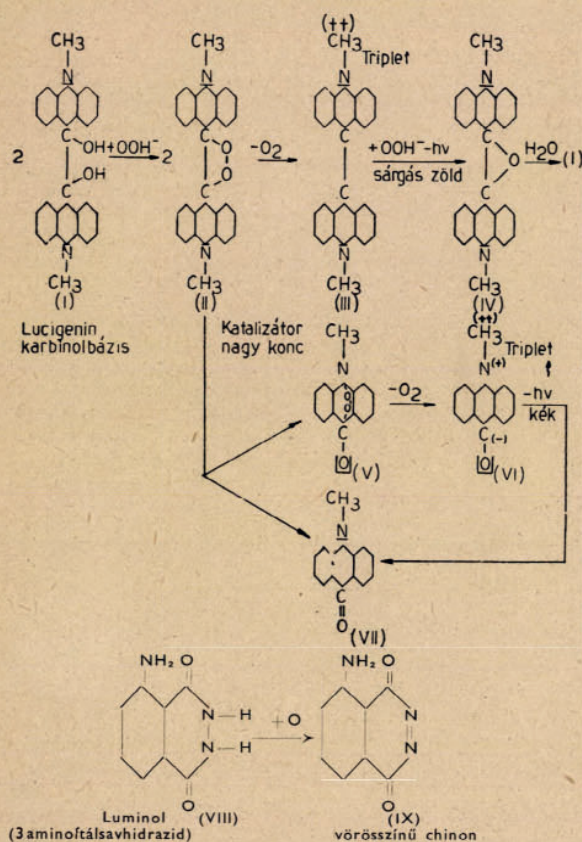


2. ábra

Lucigenin (dimetildiakridiliumnitrát). A kereskedelmi készítmény az I karbinolbázis salétomsav sója, mely vízben jól oldódik, oldata sárgászöld színűen intenzíven fluoreszkál. Az oldat évekig változás nélkül eltartható. Lúgos közegben, hidrogénperoxid hatására tartósan, hígabb oldatban órákig zöld fluoreszcencia fényt bocsát ki. Más oxidálószer nem vált ki fluoreszcencia fényt.* A kemilumineszcencia a koncentrációtól és katalizátoroktól függően pH = 8,6–9,4 fölött észlelhető, azonban pH > 12-nél már rendkívül intenzívvé válik. A kemilumineszcenciának a pH növelésére történő erősödése kapcsolatos a hidrogénperoxid mind nagyobb mértékű disszociációjával: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OOH}^-$ ($K = \text{kb } 10^{-12}$). A kemilumineszcenciás fény intenzitása arányos a keletkező perhidroxilionok koncentrációjával.** Nagy lucigeninkoncentráció esetében, valamint katalizátorok (etanol, osmiumtetroxid) jelenlétében az eredetileg sárgászöld fény kék színűre változik. A kibocsátott fény spektroszkópos vizsgálata (7, 8, 9) azt mutatta, hogy a sárgászöld fény spektruma megegyezik a lucigenin fluoreszcencia fényének spektrumával, míg a kék lumineszcencia fény spektruma a lucigenin oxidációs terméke, a metilakridon fluoreszcencia fényének spektrumával egyezik. Feltehető tehát, hogy a kétfajta lumineszcencia fényt az említett két molekulafajta emittálja a lefolyó redoxreakció energiájának gerjesztésére. A mellékelt 3. ábrán feltüntetett reakciómechanizmus szerint a reakció a lúgos közegben szabaddá tett I karbinolbázison indul el, amely perhidroxil ionok hatására II lucigeninperoxidá alakul. Ez lassú reakcióban oxigént ad le, miközben a III gerjesztett állapotú molekulává alakul, melyben a

* Egyes redukálószer (aszorbinsav, kénassav, nátriumsulfid) autooxidációja során hidrogénperoxid is keletkezik, ami lúgos közegben lucigeninnel kimutatható. Erősen lúgos oldatban (pH > 12) a lucigenin maga is oxidálódik a levegő oxigénje hatására hidrogénperoxid keletkezéséig, ezért az ilyen oldatok hidrogénperoxid hozzáadása nélkül is igen gyenge kemilumineszcenciát mutatnak.

** Ez a körülmény vezetett rá a hidrogénperoxid lúgos közegben észlelhető önbomlásának, valamint a lucigenin kemilumineszcenciájának helyes értelmezésére (5, 6). A hidrogénperoxid önbomlása ugyanis a H_2O_2 molekula és az OOH^- ion reakciójával magyarázható: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OOH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$. Ez az oka annak, hogy a hidrogénperoxid önbomlása pH = kb. 12-nél maximumot mutat.



3. ábra

szabaddá váló két magányos elektron triplet állapotban van. Ez a két elektron spinkompenzáció közben singulett állapotba megy át és a molekula sárgászöld színű fluoreszcenciát bocsát ki. A keletkező biakridént a perhidroxil ion lucigenin-oxidá, mely vízfelvétellel a kiindulási I karbinolbázissá alakul. A reakció sor tehát újból előlről kezdődik és lényegében nem történik más, minthogy a két perhidroxil ion bomlásából keletkezett energia egy része fényké alakul. A lucigenin tehát a reakció során mint peroxidbontó katalizátor szerepelt és egyidejűleg fényt bocsátott ki. A fénykielégítés tehát igen hosszú ideig tart és a fény mennyisége gyakorlatilag a hidrogénperoxid mennyiségétől függ. Ez a körülmény biztosítja a lucigeninnek mint indikátornak reverzibilis működését. Nagy lucigenin-, valamint perhidroxilionkoncentráció esetében, valamint katalizátorok (alkohol, osmiumtetroxid) jelenlétében egy irreverzibilis reakció is megvalósul. Ilyen körülmények között nagy a valószínűsége annak, hogy a II lucigeninperoxid molekulák egymással is ütközzenek. Ilyenkor az ütközésben résztvevő molekulák egyike oxigénjét a másiknak adja és maga a III biradikalissá alakul, az oxigénben dús molekula azonban szétesik az V transzanuláris peroxidra és VII dimetilakridonra. Az V peroxid oxigénleadás közben VI gerjesztett biradikalissá alakul, melynek elektronrendszere a metilakridonra jellemző kék fluoreszcenciát bocsátja ki. A metilakridon VII kemilumineszcenciára már nem képes inaktív végtermék. E mellékreakcióval értelmezhető tehát a lumineszcencia színképek eltérése katalizátorok hatására a kék felé, valamint hogy kellő hidrogénperoxid felesleg jelenlétében végül a lucigenin teljesen metilakridonra alakul. Egyik reakcióban sem szerepelnek a hidrogénperoxidból keletkező szabad gyökök, ezért a gyököket termelő katalizátorok, mint amilyenek az átmeneti termékek komplexei, nem katalizálják lényegesen a lucigenin kemilumineszcenciáját, hanem csak a peroxidbomlást.

a) A lucigenin mint reverzibilis sav-bázis indikátor (10). A lucigenin a többi kemilumineszcenciás sav-bázis

indikátorral szemben a következő előnyökkel rendelkezik: 1. Az indikátorfolyamat reverzibilis, ezért lúg közvetlen titrálását is lehetővé teszi. 2. Katalizátor nélkül is használható. 3. Az indikátorelegy nem fejt ki pufferhatást. 4. A lucigeninből igen keveset (0,5–5 mg) kell egy titráshoz használni. Az indikátor átcsapási pontja $\text{pH} = 9,5$; 5% etanolt tartalmazó oldatban $\text{pH} = 8,5$. Az indikátor tehát mindazokban az esetekben alkalmazható, ahol a fenoltalein. Szénsavra érzékeny, ezért gyenge savak titrlásánál karbonát-szegény lúgot célszerű mérőoldatnak használni. Meleg oldatban a kemilumineszcencia intenzitása sokkal nagyobb. A hidrogénperoxid koncentrációjának növelésével is nő a lumineszcencia fényereje, azonban a peroxid konzerválására használt savat előbb közömbösíteni kell.

Oldatok: Lucigenin 0,5%-os vizes oldata. Egy titráshoz 0,5–1,0 ml oldatot használunk. Ha a titrálandó oldathoz 5–10 ml etanolt is adunk, elegendő 3–10 csepp indikátort használni.

3%-os hidrogénperoxid. A kereskedésbeli 30%-os oldatból 1+9 arányban való hígítással készítjük. Az oldat szabad savtartalmát nagyobb mennyiség beemérésével megtitáljuk és a titrlásnál korrekcióba vesszük. Egy titrláshoz 5 ml 3%-os hidrogénperoxidot használunk. Ennek szabad savtartalma által okozott hiba normál oldatokkal való titrlás esetén max. 0,03 ml.

Eljárás. A titrlándó erős vagy gyenge savhoz, illetve erős bázishoz 0,5–1,0 ml 0,5%-os lucigenin indikátort és 5 ml 3%-os hidrogénperoxidot adunk majd ütközőlemezrel ellátott hürettáblából sötétben megtitáljuk az oldatot. Savak titrlásánál a becsapódás helyén felvilágítást észlelünk, mely a végponthoz közeledve mind lassabban tűnik el. A végponthoz a mérőlúgot tört cseppjéttől is az egész oldat egyenletesen világít. Bázisok titrlásánál a kiindulási oldat világítása fokozatosan gyengül és a végponthoz a mérőlúgot tört cseppjéttől eltűnik. Kb. normál töménységű lúgban a lucigenin már a hidrogénperoxid hozzáadása előtt is világít. A titrlást ilyenkor gyorsan kell kezdeni, mert az oldathoz sárga csapadék IV lucigeninperoxid kezd kiválni, de ez a titrlás pontosságát nem befolyásolja.

Ha az indikátorral takarékoskodni akarunk, úgy a titrlándó oldathoz csupán 3–10 csepp lucigenin és 5–10 ml etanolt adunk. Az 1–3. táblázatban néhány titrlás eredményét tüntettük fel, összehasonlítva a fenoltalein jelenlétében végzett titrlások eredményeivel. A lucigenin jelenlétében végzett titrlásoknál annyi festéket (krezolvörös, naftolzöld, metilbolya, fluorescein) adunk az oldathoz, hogy a titrlás festék-indikátorok jelenlétében már nem volt elvégezhető. Az eredmények igen pontosak. Az aszkorbinsav titrlásánál nem kell az oldathoz hidrogénperoxidot adni, mert az oldat levegő jelenlétében mindig tartalmaz auto-oxidáció folytán annyi hidrogénperoxidot, amennyi a lumineszcenciát kiváltáshoz szükséges.

Igen jó eredmények kaphatók a tej savfokának megállapításánál, ahol az indikátor sokkal érzékenyebb a szokásos festékindikátoroknál. Sikeresen alkalmazható az indikátor a következő esetekben: melasz savtartalmának megállapítása, vörösbort és gyümölcslevek, valamint mustár savtartalmának meghatározása, acetilszalícilsav és szalicilsav titrlása alkoholos oldatban, foszfátok és karbonátok kiszorításos titrlása. A vanádium(V)oxid oldat összes savtartalmának meghatározásánál a hidrogénperoxidot főlöselegben kell alkalmazni. Nehézfémek $[\text{CuSO}_4]$, $[\text{NiSO}_4]$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$, $[\text{CoSO}_4]$ oldatának savtartalmát nem sikerült meghatározni, mert ezek oldatában a hidrogénperoxid még a végpont elérése előtt elbomlik.

Zsírok és olajok savszámának meghatározása. A kemilumineszcenciás titrlások különösen sötétzöld zsírok és olajok savszámának meghatározásánál tesznek igen jó szolgálatot. A titrlás azonban teljesen vízmentes oldószerben nem megy, mivel a lucigeninperoxid regenerálódásához vízre is szükség van. A titrláshoz tehát olyan oldószerekre van szükség, amelyekben a zsír és olaj, illetve a víz is oldódik.

Növényi olajok és zsírok esetében a bemért anyagot 30 ml amilalkoholban oldottuk, 1–2 csepp 30%-os

hidrogénperoxidot és 1 csepp 0,5%-os lucigeninoldatot adtunk hozzá és az oldatot 0,5 n alkoholos káliumlúggal titráljuk. 20 g napraforgóolajra fogyott 2,45 ml, 10 g repceolajra pedig 8,27 ml 0,5 n KOH. Az alkálilblau 6B indikátor jelenlétében 2,55, illetve 8,72 ml fogyást észleltünk. A fogyások közötti különbség az alkálilblau 6B közismert indikátorhibájával magyarázható.

Ásványolajok esetében benzol + etanol 3 : 2 arányú keverékét használtuk. 20—20 g ásványolajat 40 ml benzol-etanol elegyben oldottunk, 0,2 ml 30%-os H_2O_2 -ot, 1 ml hidegen telített alkoholos lucigeninoldatot adtunk hozzá és az elegyet 0,1 n alkoholos káliumlúggal titráljuk.

Fémzennyeződést tartalmazó használt motorolajokban a hidrogénperoxid erősen bomlik és ezért a titrálás nehézségekre ütközik.

b) *A lucigenin mint reverzibilis redox indikátor.* Ha a lucigenin lúgos oldata valamilyen hidrogénperoxiddal reagáló anyagot tartalmaz, úgy a kemilumineszcencia jelensége csak hidrogénperoxid fölöslegére következik be. A lucigenin tehát hidrogénperoxid mérőoldattal végezhető titrálások végpontjelzésére alkalmas (11). A végpontjelzés teljesen reverzibilis és a titrálás pontossága az eddigi klasszikus redoxtitrálási módszerekével vetekszik.

0,1 n hidrogénperoxid mérőoldat. Az üvegekészükléből desztillált vízzel készült és literenként 10 ml n kénsavat tartalmazó 0,1 n hidrogénperoxid oldat hatóértéke naponta legfeljebb 0,1%-ot csökken és még fél év múlva is használható. A mérőoldat arzénessavra kényelmesen beállítható. A beállítást elegendő naponta egyszer elvégezni.

A titrálandó oldat előkészítése. A titrálandó oldatot kb. 100 ml tőrfogatra hígítjuk és annyi n nátronlúgot adunk hozzá, hogy összes szabad lúgtartalma 5—10 ml n nátronlúggal legyen egyenértékű. Az oldatnak ennél több lúgot nem szabad tartalmaznia, mert erősen lúgos közegben a lucigenin hidrogénperoxid nélkül is világít. Ha a titrálandó oldat sav- vagy lúgtartalma ismeretlen, úgy célszerű fenoltalein jelenlétében előzetesen semlegesíteni és 5—10 ml n nátronlúggal meglúgosítani.

Eljárás. 5—50 ml 0,1 n hidrogénperoxidnak megfelelő mennyiségű káliumhexacianoferrat (III), arzénessav, vagy alkálihipohalogenit oldathoz 5—10 ml n nátriumhidroxidot, és 1 ml 0,5%-os lucigenint adunk, 100 ml-re hígítjuk. Az alkálihipobromitokat és hipojoditokat hidegen, a káliumhexacianoferrat (III) és alkáliarzenit oldatokat kb. 80 °C-on titráljuk a kemilumineszcenciafényt tartós megjelenéséig. Az alkáli- és földalkálihipokloritokat hidegen titráljuk addig, míg a kemilumineszcencia állandóvá válik. Ekkor az oldatot kb. 80 °C-ra melegítjük, mire a világítás megszűnik, majd a titrálást a fény tartós megjelenéséig folytatjuk.

Megjegyzés. Ha lúgos hipoklorit oldathoz 2—3 g KBr-ot adunk és néhány percig várunk, a titrálás hidegen is elvégezhető. Az alkáli-hipojoditok nagy sebességgel jódátosodnak a titrálás során, ezért az eredmény csupán pillanatnyi értékeket ad. Halogénátok és halogénitek nem zavarják a titrálásokat. Klórosvíz és brómosvíz szabad halogéntartalma igen pontosan meghatározható a módszerrel. A módszer pontossága a következő adatokból ítélhető meg: 20 ml fogyás esetében 10—10 párhuzamos titrálás pontossága és standard szórása:

$$K_3Fe(CN)_6 = -0,1\%, \pm 0,014 \text{ ml};$$

$$As_2O_3 = +0,05\%, \pm 0,008 \text{ ml};$$

$$NaOCl = -0,04\%, \pm 0,002 \text{ ml};$$

$$NaOBr = -0,04\%, \pm 0,002 \text{ ml}.$$

Króm(III)-ionok meghatározása. Mivel a lucigenin csupán hidrogénperoxidra érzékeny és más oxidáló anyaggal nem ad lumineszcenciafényt, ezért az alkálihipohalogenitek kromátok jelenlétében is megtitrálható. Ezt a körülményt króm(III)-ionok meghatározására értékesíthetjük. Alkálihipobromitok ugyanis a króm(III)-ionokat 5—10 perc alatt kromátokká oxidálják és a hipobromit fölöslege 0,1 n hidrogénperoxiddal visszatitrálható. A módszerrel kapott eredmények 10—100 mg Cr meghatározása esetén $-0,08 + 0,7\%$ pontossággal közelítik meg a valódi értéket.

Luminol (3-aminophthalsavhidrazid). Az indikátort hidrogénperoxid és katalizátor [hemin, vas(III)cianid] jelenlétében irreverzibilis sav-bázis indikátornak használták (12, 13). Azt tapasztaltuk, hogy a luminol eléggé lúgos közegben redoxindikátornak is használható, mégpedig katalizátor nélkül. A VIII luminol lúgos közegben kék színnel fluoreszkál és minden erős oxidálószer hatására gyors reakcióban kék színű lumineszcenciafényt bocsát ki. A reakció során első lépésben IX vörös színű chinon keletkezik, mely az oxidálószerből keletkező O^- , vagy O_2^- szabad gyökökkel az V-höz hasonló transzannuláris peroxidon keresztül fénykibocsátás közben végül inaktív terméké alakul (14). A luminol tehát egyenértékű oxidálószerrel fogyaszt és ezért például nátriumhipobromit mérőoldattal megtitrálható. Hipokloritokkal a reakció sokkal lassúbb, ezért híg nátriumhipoklorit eléggé tartós világítást idéz elő.

Luminol indikátoroldat készítése: 0,01%-os luminol. 0,1 g luminolt kb. 500 ml vízhez adunk, melyet 5 ml n nátriumhidroxiddal meglúgosítunk. Oldódás után vízzel 1 literre töltjük fel. 0,1 n mérőoldatok alkalmazása esetén az indikátorból 3 ml-t használunk egy titráláshoz. Ez az indikátormennyiség 0,07 ml 0,1 n mérőoldatot fogyaszt, és ezt a túlfogyást pontos mérésekkel korrekcióba vesszük.

A 0,001%-os luminolindikátort az előző oldatból 1 : 10 arányú hígítással készítjük. 0,01 és 0,001 n koncentrációjú mérőoldatokkal való titrálásoknál ebből az indikátorból 3 ml-t alkalmazunk. 0,01 n mérőoldatok használata esetén tehát itt is 0,07 ml indikátorhiba észlelhető, amit korrekcióba vehetünk. 0,001 n mérőoldatok használata esetén a nagy hígítás miatt az indikátorreakció oly lassú, hogy egy csepp mérőoldat felesleg hatására tartós világítás lép fel, ezért indikátorhibamentes fogyásokat kapunk. Ilyenkor tehát korrekciót nem alkalmazunk.

Titrálások nátriumhipobromit mérőoldattal (15). 0,1 n Na OBr mérőoldat készítése: 500 ml nehézfémionoktól mentes, üvegekészükléből desztillált vizet brómmal rázogatva frissen telítünk. A fel nem oldódott brómról leöntött brómosvizet 500 ml nehézfémionoktól mentes vízzel készített n nátriumhidroxiddal elegyítjük és hatóértékét az alábbiak szerint beállítjuk arzénessavra. Ha az oldat túl tömény, 0,5 n nátriumhidroxiddal hígítjuk. Az oldat sötét hűvös helyen tárolva csak nagyon lassan bromátosodik. Hatóértéke három hónap alatt kb. 17,7%-ot csökken. A bromátosodott régebbi oldat szulfidok és szulfitok meghatározására nem alkalmas.

Bromátmentes 0,1 n hipobromit mérőoldat a sokkal tartósabb alkáli- vagy kalciumhipoklorit oldatból állítható, ha literenként kb. 10 g káliumbromidot adunk hozzá.

A hipohalogenitekkal végzett titrálásokat az ammónia és az ammóniumsók zavarják, mert ezek is fogyasztanak mérőoldatot.

Nátriumhipobromit mérőoldattal luminol indikátor mellett a következő anyagok határozhatóak meg lúgos közegben: arzén(III), antimon(III), rodanid, cianid, tioszulfát, szulfid és szulfid ionok. A kéntartalmú anionok esetében különösen előnyös a rendkívül kis egyenértéksúly, mert a hipobromit a ként minden esetben + 6-os oxidációs számúvá oxidálja és ez pl. a szulfid ionok esetében 8 elektronszámváltozást jelent.

Eljárás. A meghatározandó anyag közel semleges oldatát 5—20 ml n nátriumhidroxiddal meglúgosítjuk, 3,0 ml luminol indikátort adunk hozzá, az oldatot vízzel kb. 100 ml-re hígítjuk és sötétben ütközőlemezzel ellátott bürettából 0,1 n nátriumhipobromittal megtitráljuk. A mérőoldat becsapódása helyén élénk felvillanások észlelhetők, a lumineszcencia a végpont közelében egyre tartósabb és a végpontot néhány másodpercig tartó, az egész oldatra kiterjedő intenzív fény jelzi. A végpontot akkor találtuk el helyesen, ha további csepp mérőoldat hozzáadására nem észlelhető lumineszcencia. 1 ml 0,1 n Na OBr megfelel 4,9455 mg As_2O_3 -nak, 7,288 mg Sb_2O_3 -nak, 2,4507 mg NaCN-nak, 1,2146 mg KSCN-nak, 1,9764 mg $Na_2S_2O_3$ -nak, 6,3025 mg Na_2SO_3 -nak, illetve 3,0025 mg Na_2S -nak.

Megjegyzés. Antimon(III)-sók titrálása esetében az oldathoz 1 g Seignette-sót kell adni a csapadékkiválás

megakadályozása céljából. Szulfidok és tioszulfátok titrálásakor az oldatot 5 n nátriumhidroxiddal kell megígósítani. Szulfitok és szulfidok titrálása csak bromátmentes 0,1 n nátriumhipobromittal végezhető el. Kényelmesebb azonban ezeket ismert mennyiségű hipobromit fölöslegéhez mérni, a hipobromit fölöslegét ismert mennyiségű arzénessavval redukálni és az arzénessav fölöslegét a fentiek szerint megtitrálni.

A módszer még 0,001 n mértben is pontos eredményeket ad, ezért mikroanalitikai célokra is alkalmas. 12 párhuzamos titrálásból 20–20 ml 0,1 n mérőoldat-fogyás esetében a következő pontosságot és standard deviációt határoztuk meg: $\text{As}_2\text{O}_3 = -0,05\%, \pm 0,04 \text{ ml}$; $\text{Sb}_2\text{O}_3 = +0,05\%, \pm 0,01 \text{ ml}$; $\text{KCN} = +0,15\%, \pm 0,018 \text{ ml}$; $\text{KSCN} = +0,75\%, \pm 0,015 \text{ ml}$; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = -0,05\%, \pm 0,023 \text{ ml}$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 = +0,2\%, \pm 0,020 \text{ ml}$; $\text{Na}_2\text{S} = +0,1\%, \pm 0,026 \text{ ml}$. A titrálások az indikátorfolyamat irreverzibilitása ellenére is pontosan elvégezhetők, mert a végpont közelsége igen jól észlelhető.

Titrálások NaOCl, vagy klórsavész mérőoldattal (16). A hipokloritok általában lassabban reagálnak az egyes redukálószerekkel, mint a hipobromitok, ezért direkt titrálásoknál nem mindig alkalmazhatók. Igen előnyös azonban, hogy a hipokloritok luminollal is lassan reagálnak és így a lumineszcenciafény tartós megjelenése indikátorhibától mentesen jelzi a végpontot. A lassú indikátorreakció tehát a fordított titrálást is lehetővé teszi.

Tartós 0,1 n nátriumhipoklorit mérőoldat készítése. Nehézfémionoktól mentes, üvegtüskékben desztillált vizet hűtés közben klórgázzal telítünk, majd kevergetés közben annyi 5 n nátriumhidroxidot adunk hozzá, hogy a klór sárga színe eltűnjék, majd még fölöslegben annyi nátrionlúgot adagolunk, hogy szabad lúgra nézve kb. 0,5 n koncentrációjú legyen. Tartósítás céljából erős kevergetés közben literenként 20 ml mólos MgCl_2 oldatot adunk hozzá és a leülepedett csapadékra a folyadék tisztáját üvegszűrőn leszűrjük. A visszamaradó csapadék a hipokloritok bomlását gyorsító nehézfém-ionnyomokat magával rántja. Az oldatot 0,5 n nátrionlúggal annyira hígítjuk, hogy hipokloritra nézve kb. 0,1 n koncentrációjú legyen.

Az ammónia és az ammóniumsók a meghatározásokat zavarják. A módszer főként arzén(III) titrálásánál ad pontos eredményeket és a végpontjelzés reverzibilitása miatt minden más arzénmeghatározási módszerrel felveszi a versenyt.

Eljárás. A 20–200 mg As_2O_3 -at tartalmazó közel semleges oldatot 10–30 ml n nátriumhidroxiddal megígósítjuk, 10 ml 0,01%-os luminolt adunk hozzá és vízzel kb. 100 ml-re hígítjuk. Az oldatot kb. 80 °C-ra melegítjük és sötétben 0,1 n nátriumhipoklorit oldattal addig titráljuk, míg az utolsó csepp mérőoldat hatására az egész oldat tartósan, legalább két percig világítani kezd. 1 ml 0,1 n NaOCl megfelel 4,9455 mg As_2O_3 -nak.

A módszer pontosságára jellemző, hogy hat párhuzamos titrálás középértéke 20 ml fogyás esetében a valódi értéket $\pm 0,05\%$ -nál jobban megközelíti. Standard deviáció: $\pm 0,012 \text{ ml}$. A módszer még 0,01 n mértben is pontos eredményeket ad.

Hipohalogenitok titrálása 0,1 n nátriumarzenit mérőoldattal (17). Mivel a hipokloritok lúgos oldatához adott luminol már a titrálás elejétől kezdve oxidálódik és titrálás végére esetleg elfogyhat, célszerű a titrálást olyan nátriumarzenit mérőoldattal végezni, melyhez eleve kevés luminolt adtunk.

Luminoltartalmú 0,1 n nátriumarzenit mérőoldat. 130 °C-on szárított analitikai tisztaságú As_2O_3 -ból lemerünk 4,9455 g-ot és 5 g NaOH-ot tartalmazó vízben melegítés közben oldjuk. Hígítás után 0,01 g luminolt oldunk benne, majd 1 literre feltöltjük.

Eljárás. A bemért hipoklorit, vagy hipobromit oldathoz 2–10 ml n nátriumhidroxidot adunk, vízzel kb. 100 ml-re hígítjuk és sötétben luminoltartalmú 0,1 n arzénessavval addig titráljuk az oldatot, míg az utolsó csepp hozzáadására már felvillanás nem észlelhető. 1 ml 0,1 n arzénessav 3,7227 mg NaOCl-t, illetve 5,9456 mg NaOBr-ot mér.

Megjegyzés. Hipokloritok esetében célszerű a titrálás elején 2 ml 0,01%-os luminolt is adni az oldathoz, hogy a világítás kezdettől fogva jól észlelhető legyen. Az eredmények hipokloritok esetében 20–50 ml, hipobromitoknál pedig 5–50 ml fogyás intervallumban $\pm 0,1\%$ -ra megközelítik a valódi értéket. Standard szórás: $\pm 0,04 \text{ ml}$.

A meghatározást klorátok, bromátok és kloritok nagy mennyisége nem zavarja. Klórsav, brómsav, valamint hipokloritos fehérítők analízisének jobb eredmények kaphatók, mint a jodometriás módszerekkel. Igen előnyös, hogy a titrálást sem a vas(III)-ionok, sem a kloritok nem zavarják.

A hipohalogenitok hidrazinszulfát mérőoldattal is megtitrálhatók lucigenin indikátor jelenlétében, lúgos közegben. A végpontjelzést az teszi lehetővé, hogy levegő jelenlétében lúgos közegben a hidrazinszulfát hidrogénperoxid keletkezése közben oxidálódik. A hidrogénperoxidot, vagyis a hidrazinszulfát fölöslegét a lucigenin világítással jelzi (18). A módszer hipokloritokra $+0,15\%$ pontos eredményeket ad $\pm 0,05 \text{ ml}$ standard szórás mellett. Hipobromitokra az eredmények valamivel rosszabbak.

A lophin (2-4-5-trifenilimidazol) mint sav-bázis indikátor (19). A lophin lúgos közegben hidrogénperoxid és alkalmas katalizátor jelenlétében sárgásfehér lumineszcenciás fényt bocsát ki. A világítás mechanizmusa analog a luminoléval (20). A lophin az eddigi kemilumineszcenciás indikátorokkal szemben igen egyszerűen szintetizálható (21). A lophin vízben nem, alkoholban azonban jól oldódik, ezért a titrálendő oldathoz 30–40 térf.-% etanolt is kell adnunk. Káliumhexacianoferrát(III) katalizátor jelenlétében a világítás 8,9–9,4 pH felett következik be, tehát az indikátor mindazokban az esetekben alkalmazható, ahol a fenoltalcin, illetve a lucigenin. Az indikátor szénsavra érzékeny. Mivel az indikátorreakció gyors, lúgok közvetlen titrálására az indikátor nem használható. A titrálás 1 n mértben hidegen, 0,1 n mértben azonban meleg, kb. 60 °C-os oldatban végezhető el.

Eljárás. A bemért 5–50 ml erős vagy gyenge sav oldathoz 30 ml etanolt, 5 ml 3%-os hidrogénperoxidot és 3 ml 5%-os káliumhexacianoferrát(III) oldatot adunk. Ha a meghatározandó sav híg (kb. 0,1 n), akkor az oldatot kb. 60 °C-ra melegítjük, majd 1 ml 1%-os acetonsav vagy 0,45%-os alkoholos lophinoldatot adunk hozzá és sötétben 0,1 n karbonátmentes nátriumhidroxiddal titráljuk mindaddig, míg az egész oldatra kiterjedő és néhány percig tartó kemilumineszcenciás jelenség észlelhető. Töményebb (kb. 1 n) savakat hidegen titráljuk 1 n nátriumhidroxiddal. A megtitrált oldatból néha fehér csapadék válik ki.

20,0–20,0 ml n sósav 12 párhuzamos titrálásának a középértéke $\pm 0,05\%$ pontossággal egyezett a valódi értékkel. Standard eltérés: $\pm 0,021 \text{ ml}$. 0,1 n sósav titrálásánál a valódi értéktől való eltérés $+0,25\%$, a standard eltérés $\pm 0,057 \text{ ml}$. Hasonló pontosság érhető el normál mértben kénssav, salétromsav, ecetsav, citromsav, oxálsav, borkősav, foszforsav (mint kétértékű sav) és bórsav-invertcukor komplex titrálása alkalmával is.

A siloxén, mint redoxindikátor. A siloxén savban nem oldódó szilárd anyag, mely erősen oxidáló anyagok hatására vörös színnel lumineszkál. Ez volt az első kemilumineszcenciás indikátor, melyet vas(II)-ionok cerimetriás (1) és ólomionok kromatometriás titrálásánál indikátornak ajánlottak (22). Az indikátor átcsapási redoxpotenciálja erősen savas oldatban $+1,17$ volt normál hidrogénelektrodra vonatkoztatva. Egy titráláshoz kb. 100 mg siloxént használtunk. Az indikátor cerimetriás és permanganometriás titrálásoknál 0,04 ml 0,1 n mérőoldatot fogyaszt. Ezt az indikátorhibát pontos titrálásoknál tekintetbe vehetjük. Jódidok titrálásánál az indikátorhiba 0,07 ml 0,1 n mérőoldatnak felel meg. Az indikátor csak határozottan savanyú pH $< 3,5$ oldatban használható.

Az indikátort a Kenny és Kurtz által kidolgozott meghatározásokon kívül a következő redoxtitrálásoknál találtuk alkalmazhatónak: titán(III), ón(II), molibdén(III), jódid, arzén(III), oxalát ionok és hidro-

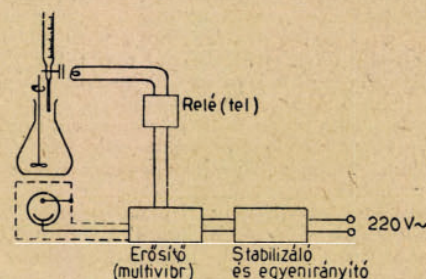
génperoxid *permanganometriás* meghatározásánál; hid-rochinon, jódid, hidrogénperoxid, arzén(III) és oxálsav *cerimetriás* titrálásánál, valamint hidrochinon *kromato-metriás* meghatározásánál. Ezek közül ki kell emelnünk a jodidok közvetlen permanganometriás és cerimetriás meghatározását, mert ez a titrálás eddig a kiváltképp jód színének zavaró hatása miatt nem volt elvégezhető.

Eljárás. Az 50–500 mg jodid-iont tartalmazó oldatot 15 ml 2 n kénsavval megsavanyítjuk, kb. 100 ml-re hígítjuk, kb. 60 mg siloxént adunk hozzá és sötétben 0,1 n káliumpermanganát vagy cérium(IV)szulfát mérőoldattal az egész oldatra kiterjedő tartós vörös színű lumineszcencia fény megjelenéséig titráljuk. A mérőoldatfogyásból 0,07 ml indikátorkorrekción levonunk.

A módszerrel a valódi értéket $\pm 0,06\%$ pontossággal meg lehet közelíteni. A meghatározás lehetővé teszi, hogy egy káliumjodidos jódoldat jodid-ion tartalmát közvetlenül megtitrálhassuk. Fém cinkkel való redukció után egy oldat jód vagy jodát tartalma is megtitrálható. A módszer ezüstionok közvetett meghatározására is alkalmas. Ha ugyanis egy ezüstionokat tartalmazó oldathoz ismert mennyiségű káliumjodidot adunk főlőlegben, a csapadékos folyadékban a jodidionok főlőlege megtitrálható. A módszer lehetővé teszi azt is, hogy a jodidionokat más, ezüstionokkal csapadékokat nem adó redukálószer mellett szelektíven megtitrálhassuk. Ha ugyanis az oldat egyik aliquot részét ezüstnitrát nél-

kül, másik részét főlős ezüstnitrát jelenlétében káliumpermanganáttal megtitráljuk, a két fogyás közötti különbség a jodidionokat méri.

Automatikus kemilumineszcenciás titrálások. A kemilumineszcenciás indikátorok lehetővé teszik olyan automatikus titrálóberendezések elkészítését, melyeknél a titrálendő oldatba semmiféle vezető- vagy indí-



4. ábra

kátorelektrodát nem kell bemártani. A titrálás végpontjában keletkező lumineszcenciafényvel egy megfelelő érzékenységű fotocellát megvilágítva és a kapott fotoáramot felerősítve, azzal egy relét működtethetünk, mely a buretta csapját elzárja. Egy ilyen készülék diagramja látható a 4. ábrán. A készüléket lucigenines titrálások végzésére szerkesztettük. Egy zöldeskék

1. táblázat

20,00 ml nátriumhidroxid titrálása sósavval

Kon- centráció	Fenoltalein		Lucigenin		Eltérés %
	indikátor mellett				
	mérőol- dat ml	középér- ték ml	mérőol- dat ml	középér- ték ml	
1,0 n	20,35	20,38	20,36	20,35	0,15
	20,40		20,34		
	20,38		20,35		
0,1 n	20,38	20,40	20,38	20,39	0,05
	20,43		20,40		
	20,40		20,38		
0,01 n	20,32	20,35	20,40	20,35	0,00
	20,43		20,30		
	20,30		20,36		

50,00 ml telített kalciumhidroxidoldat titrálása 0,1 n sósavval

	21,73	21,73	21,74	21,76	0,15
	21,73		21,75		
	21,72		21,78		

2. táblázat

20,00 ml sósav titrálása nátriumhidroxiddal

Kon- centráció	Fenolftalein		Lucigenin		Eltérés %
	indikátor jelenlétében				
	NaOH ml	középér- ték ml	NaOH ml	középér- ték ml	
1,0 n	19,32	19,34	19,31	19,32	0,10
	19,35		19,33		
	19,35		19,31		
0,1 n	19,38	19,37	19,32	19,31	0,30
	19,35		19,30		
	19,38		19,32		
0,01 n	18,95	19,00	19,10	19,05	0,25
	19,00		19,00		
	19,07		19,04		

3. táblázat

Különböző savak titrálása

20 ml kb. 0,1 n sav	Fenolftalein		Lucigenin		Eltérés %
	jelenlétében				
	NaOH ml	középérték ml	NaOH ml	középérték ml	
Kénsav	21,86	21,88	21,80	21,83	0,25
	21,90		21,85		
	21,90		21,85		
Salétromsav	23,30	23,31	23,30	23,29	0,09
	23,30		23,30		
	23,34		23,28		
Foszforsav mint két- bázisú sav	19,00	19,03	19,26	19,26	1,1
	19,07		19,26		
	19,03		19,25		
Citromsav	20,70	20,73	20,65	20,69	0,2
	20,73		20,70		
	20,75		20,73		
Borkósav	20,20	20,23	20,28	20,25	0,1
	20,22		20,25		
	20,26		20,23		
Bórsav invert cukor- ral komplexszé- alakítva	20,12	20,10	20,08	20,06	0,2
	20,10		20,06		
	20,10		20,05		
Ecetsav	20,84	20,82	20,80	20,80	0,1
	20,80		20,78		
	20,82		20,80		
Oxálsav	19,40	19,39	19,45	19,45	0,3
	19,36		19,46		
	19,42		19,43		
Aszkorbinsav (hidro- génperoxid hozzá- adása nélkül)	20,18	20,18	20,30	20,32	0,7
	20,20		20,35		
	20,16		20,30		

fényre érzékeny antimonréteges fotocellát alkalmazunk, melynek fotoáramát multivibrációs (billenőkörös) kapcsolással váltóárammá alakítottuk és egy háromfokozatú erősítő segítségével telefonrelére vittük. Ez utóbbi működteti a bűretta zárását és nyitását végző erősáramú relét. A készülék érzékenysége potencióméterrel szabályozható, amelynek segítségével a készülék beállítható arra a legkisebb fényintenzitásra, amely az alapzöréjtől még megbízhatóan elválasztható jelet ad. A kísérletek azt mutatták, hogy n és $0,1 n$ méretben végzett sav-bázis titrlásoknál a titrlás végpontja $+0,09$ ml indikátorhibával megbízhatóan meghatározható. A titrlandó oldathoz alkoholt is célszerű adni, mert ennek jelenlétében a lucigenin kemilumineszcenciás fénye a rövidebb hullámhosszak felé eltolódik. A fotocella az ilyen spektrális eloszlású fényre sokkal érzékenyebb.

A kísérletek elvégzésénél Buzás Lajosné, dr. Vigh Katalin és Pólos László, a készülék szerkesztésében pedig Gegus Ernő voltak segítségemre, akiknek ezúton is köszönetemet fejezem ki.

IRODALOM

- (1) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1950. 22, 693.
- (2) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1951. 23, 382.
- (3) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 77.
- (4) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1952. 24, 1218.

- (5) Erdey L.: Acta Chim. Hung. 1953. 3, 95.
- (6) Erdey L.: Acta Chim. Hung. 1953. 3, 105.
- (7) Kautsky H. és Kaiser K. H.: Naturwiss. 1953. 31, 506.
- (8) Van der Burg A.: Recueil. 1950. 69, 1525.
- (9) Kroh I.: Roczniki Chemii. 28 (1954) 70.
- (10) Erdey L.: Acta Chim. Hung. 1953. 3, 81.
- (11) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 77.
- (12) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1951. 23, 339.
- (13) Ponomarenko A. A., Markarjan N. A. és Korulew A. J.: Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R. (N. S.) 1952. 86, 115.
- (14) Kurtz R. B.: Trans. N. J. Acad. Sci. 1954. 16, 339.
- (15) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 93.
- (16) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 115.
- (17) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 123.
- (18) Erdey L. és Buzás I.: Acta Chim. Hung. 1955. 6, 127.
- (19) Erdey L. és Buzás I.: Anal. Chim. Acta. 1956. 15, 322.
- (20) Gleu K. és Pfannsteil K.: J. prakt. Chem. (N. F.) 1936. 146, 149.
- (21) Cottman E. W.: J. Chem. Ed. 1937. 14, 236.
- (22) Kenny F. és Kurtz R. B.: Anal. Chem. 1953. 25, 1550.

Műszaki lapszemle

A gyapjú savfelvétele. — Péter Ferenc, Mihalik Béla. — Magyar Textiltechnika. 3. sz. 1957. aug. 128—132. old. 2. áb. 4 gr. 11 tábl. 9 bibl.

A gyapjú kénsavfelvételt vizsgálták $n/10$ és $n/100$ kénsavoldatokban a léarány és hőmérséklet függvényében. A felvett sav mennyiségét elsősorban nem az oldat töménysége, hanem a sav abszolút mennyisége szabja meg. A hőmérséklet növelésével a gyapjú hidrolízist szenved és károsodik. A gyapjún megkötött sav egy része a hidrolizátummal ismét oldatba megy, és ezért a sav koncentrációja idővel megnő. Célszerű a kötött sav mennyiségét a mért gyapjú súlyára számítani. A savmentesítés elektrodialízissel végezhető.

A nemrozsdásodó saválló acélok gyártása. — Weigl Ernő. — Kohászati Lapok. 12. évf. 7. sz. 1957. júl. 275—286. old. 2. áb. 14. gr.

A krómalapú, króm-mangánalapú, a nitrogénnel is ötvözött nemrozsdásodó saválló acélok általános ismertetése után magáról az acélgártásról, melegalakításról, lágyításról, pácolásról, mélyhúzásról és hideghengerlésről ad áttekintést, majd a hazai gyártás jelenlegi állását mutatja be.

Salakbázicitás gyors meghatározása közömbösítési hő mérése alapján. — Sajó István. — Kohászati Lapok. 12. évf. 7. sz. 1957. júl. 287—289. old. 2 gr. 1 tábl. 8 bibl.

Szerzők módszerével a salak bázicitása és FeO tartalma egy bemérésből egymás után 5—6 perc alatt meghatározható. A salakminta sósavban való oldásakor megméri a hőmérséklet emelkedést és ezt össze hasonlító görbe segítségével értékeli ki. A bázicitás pontossága 0,2-en belül megegyezik a vegyi elemzésből számított értékekkel, a FeO -tartalom $\pm 1\%$ abszolút hibahatáron belül van, az SiO_2 meghatározás hibája 2,5 abszolút hibaszázalék.

Műanyagok alkalmazásának lehetőségei a magyar hajóiparban. — Schmelcz Mihály. — Járművek Mezőgazdasági Gépek. 4. évf. 4. sz. 1957. szept. 169—180. old. 24 áb. 1 gr. 7 tábl. 25 bibl.

Sorra veszi a hőkeményedő és hőlágyuló műanyagokat és ezek egyes fajtáival kapcsolatban felsorolja az alkalmazási lehetőségeket, amelyeket a megfelelő

műszaki jellemzők táblázatos közlésével támogat. Az alkalmazásokkal kapcsolatban a feldolgozás módjait is ismerteti.

Műanyagfelhasználás a varrógépiparban. — Keresztes Ervin. — Ruhaipar. 3. évf. 3. sz. 4—9. old. 15 áb.

A vulkánfibre, gumí, aminoplasztok, poliamidok poliuretán, polietilén, PVC, plexiglas és polisztirol tulajdonságainak és jellemzőinek ismertetése után a megfelelő ruhaipari alkalmazást taglalja a műszaki előnyök megemlékezésével.

Műanyagok alkalmazása az építőiparban és a hazai kutatás ezzel kapcsolatos feladatai. — Thurzó György. — Magyar Építőipar. 6. évf. 5—6. sz. 1957. szept. 189—193. old. 10 áb. 7 bibl.

Az építőipari segédanyagok, a belső építéset és a műanyagból készített házak gyakorlati kérdéseivel kapcsolatban ismerteti a műanyagok szerepét a hazai nyersanyag források tekintetbevételével.

Gamma abszorpció mérések különféle építési anyagokon és talajfajtákon. — Véssey Ede. — Magyar Építőipar. 6. évf. 5—6. sz. 218—228. old. 4 áb. 10 gr. 2 tábl. 14 bibl.

A különféle építési anyagokon és talajokon Co^{60} izotóppal végzett abszorpciós mérései tájékoztatást nyújtanak ezeknek az anyagoknak gammasugár elnyeléséről. Mérései kiterjedtek néhány olyan nehézbetonra is, melyeket hazai származású különleges adalékokkal készítettek. Kiderült, hogy a szarvaskői wehrli közel egyenrangúan használható baritadagolással. Ismerteti a telítési felület kiértékelésével kapcsolatos méréseit is.

Kollagénrostok mikrostrukturájának vizsgálata elektronmikroszkóppal. — Guba Ferenc, Vachter János. — Bőr- és Cipőtechnika. 7. évf. 4. sz. 1957. aug. 80—82. old. 6 áb. 10 bibl.

Vizsgálataik alapján megállapítják, hogy a cserzőanyagoktól és a cserzési technológiától függően a fibrillák elektronmikroszkópos képe változik. A rostok szerkezetében a legkevesebb változást a tiszta krómcserzés okozza. Ez azt jelenti, hogy morfológiailag a krómcserzésű rostok közel állanak a natív kollagénrostok szerkezetéhez.