

I.

EGYSZERŰ TÉRFOGATOS MIKROMÓDSZER A HIGANY MEGHATÁROZÁSÁRA;

II.

A HIGANY TÉRFOGATOS MEGHATÁROZÁSA ORGANIKUS HIGANYVEGYÜLE-
TEKBEN ÉS KÉSZÍMÉNYEKBE;

A RÉZ KATALIZÁLÓ HATÁSA A SÓSAV FEJLŐDÉSÉNél;

III.

KELETKEZIK-E A ZÖLD LEVELEKBEN FORMALDEHIDBŐL CUKOR ILLE-
TŐLEG KEMÉNYÍTŐ?

Bölcsészeti doktori értekezés.

Irta:

Róth Evelin Lili.

1926

E-K 5701/1926 GY SZ

A 1500

EGYSZERŰ TÉRFOGATOS MIKROMODSZER A HIGANY MEGHATÁROZÁSÁRA;*

A higany igen nagy szerepet játszik a gyógyászatban, és a higanyhatás megismerése szempontjából igen fontosak az olyan irányú vizsgálatok, amelyeknek feladata, arról meggyőződni hogy az élő szervezetbe bevitt higanyvegyületek hogyan oszlanak el a szervezetben. A higany mennyileges meghatározása - tekintve illékony természetét - a kényesebb analitikai műveletek közé tartozik. Élettani szempontból csakis azok a gravimetriás eljárások jöhetnek számításba, amelyekkel igen kis mennyiségű higanyt lehet a kívánt pontossággal meghatározni. Nagyon sokan foglalkoztak a higany mikrogravimetriás meghatározásával és az irodalomban számos eljárás található kis mennyiségű higany gravimetriás meghatározására^{1/}. Kis mennyiség-

* A Tisza István Tudományegyetem orvoskarán jutalmat nyert pályamunka, az 1924-25 tanévben.

1/.H.Buchtala: Zeitschr. f.physiol. Chem.83,249. 1913.
Vámosy Z.és Schönfeld J.dr: Kis mennyiségű kéneső meghatározása az állati szervezetben mérgezésesetén.1

gü higany meghatározására szolgáló módszerek közös jellemvonása, hogy azok igen hosszadalmasak, nehézkesek, különleges berendezést, így elsősorban Kuhlmann féle mikromérleget kívánnak. Ezek alapján nagyon is indokolt a higany mikromeghatározására alkalmas térfogatos eljárás kidolgozása, amely kevésbé felszerelt laboratóriumokban is könnyen keresztülvihető és amellyel aránylag rövid időn belül lehessen a szükséges sokszor igen nagyszámu higanymeghatározást elvégezni. Kis mennyiségű higany meghatározására ajánlott kolorimetriás eljárások egymagukban véve nem mondhatók absolute biztosaknak és csakis megfelelő térfogatos eljárással kombinálva adhatnak minden kétséget kizáró eredményeket. Nagyobb mennyiségű higany meghatározására számos térfogatos eljárás található az irodalomban; ezek közül azonban csakis a Volhard^{1/} féle ammoniumrhodanidos, és a E.Rupp^{2/} féle jodometriás eljárás jöhet tekintetbe. Legközelebbi felada-

1/. J. Volhard: Zeitschr. f. anal. Chem. 62, 402. 1923.

2/. E. Rupp: Chem. Zeit. 32, 1077, 1908.

tomat képezte annak az eldöntése, hogy ezek az eljárások mennyiben alkalmasak kis mennyiségű higanyt tartalmazó tiszta oldatokban a higany meghatározására.

1/. A Volhard féle eljárás azon alapszik, hogy a higanyt salétromsavas oldatban $n/10$, illetve $n/20$ ammoniumrhodanid oldattal ferriammoniumsulfát indikátor jelenlétében a vörös színeződés keletkezéséig titrálja. Ha higabb / $n/100$ / ammoniumrhodanid oldattal próbáljuk a titrálást végrehajtani, azt tapasztalhatjuk, hogy a titrálás befejezését pontosan megfigyelni nem lehet. Eszerint a Volhard féle térfogatos eljárás nem szolgálhat alapul egy mikrotérfogatos módszer kidolgozásánál.

2/. A Rupp féle jodometriás módszer - amely eredetileg szublimát meghatározására dolgoztatott ki - a következőkön alapszik. A szublimátot tartalmazó oldathoz hozzáadunk nátronlugot és formaldahydet, ezek együttes hatására fém higany válik ki, ezután az oldatot megsavanyítjuk ecetsavval s hozzáadunk lemért mennyiségű $n/10$ jóddoldatot, a jód egyesül a fém higannyal / merkurijódid keletkezik/ s a jód feleslegét $n/10$

nátriumthioszulfáttal mérjük. Ezen eljárással számos meghatározást végeztem, s betartva a Rupp által előírt állási időket minden esetben pontos eredményeket kaptam. Legközelebbi kérdés volt, hogy a Rupp féle eljárásnál alkalmazható-e $n/100$, esetleg még ennél higabb jóddoldat. Az $n/100$ jóddoldat 1cm^3 -e egy mg, az $n/200$ -é pedig 0.5 mg higanyt jelent, ezek olyan mennyiségek, melyek alapul szolgálhatnak a mikrotérfogatos eljárásnál. Legujabban Rupp^{1/} vizsgálataiból kitűnik, hogy módszerénél az $n/10$ jóddoldat $n/100$ jóddoldattal helyettesíthető, miszerint a Rupp féle jodometriás eljárás mint mikrotérfogatos módszer jöhet tekintetbe a higany meghatározásánál.

Ezen eljárás érzékenységének fokozása céljából vizsgálatokat végeztem arra nézve, hogy $n/100$ jóddoldat vajjon nem helyettesíthető-e $n/200$ jóddoldattal.

Vizsgálataimhoz pontosan ismert higanytartalmu higanyoxidot és szublimátot használtam, amelyek higanytartalmát a Winkler^{2/} féle gravimetriás módszerrel határoztam meg. A higanyoxidot sósavban oldottam, s a gravi-

1/ Archiv. d. Pharm. 262, 8. 1924.

2/ Zeitschr. f. anal. Chem. 64, 262. 1924.

metriás meghatározás alapján az oldat 100 cm^3 -e 97 mg higanyt tartalmazott. Ezen oldatból az I. táblázatban feltüntetett mennyiségeket $/\text{cm}^3\text{-ben}/$ mértem le az $n/200$ jóddoldattal végzendő Rupp fále jodometriás meghatározásokhoz. Tekintettel voltam ezen vizsgálatoknál arra is hogy az oldat higitása mennyiben befolyásolja a meghatározásokat. A meghatározás menete a következő volt: a lemért mennyiségű oldathoz 10 , illetve 25 és 50 cm^3 vizet, 0.1 g KJ-ot, 30 csepp 10% -os nátronlugot és 5 cm^3 vízben 9 csepp 40% -os formaldehidet adtam. Összerázás majd 15 percnyi állás után megsavanyítottam 5 cm^3 30% -os ecetsavval, hozzáadtam 25 cm^3 $n/200$ jóddoldatot és 10 percig tartó rázás után /ügyelve arra, hogy a kivált higany teljesen feloldódjék/ az el nem használt jódot keményítő indikátor jelenlétében $n/200$ nátriumthioszulfát oldattal megtittráltam.

I. Táblázat

Higany oldat cm^3	Lemért higany mg	T A L A L T H I G A N Y m g		
		10 cm^3	25 cm^3	50 cm^3
v i z h e z z á a d á s á v a l				
5	4.91	4.99	4.97	5.00
4.5	4.42	4.48	4.46	4.48
4	3.93	3.87	4.00	3.91
3	2.95	2.93	2.93	2.71
2.5	2.46	2.47	2.47	2.40
2	1.97	1.98	1.99	1.87
1	0.98	0.99	1.01	0.99

Ezen táblázat adatai szerint a Rupp féle eljárással, és pedig $n/200$ jóoldatot alkalmazva, kis mennyiségű higanyt különböző hígítású oldatokban kellő pontossággal lehet meghatározni.

Hasonló vizsgálatokat végeztem pontosan ismert higanytartalmu higanyklorid /szublimát/ oldatokkal is, a nyert eredményeket a II.táblázat tartalmazza.

II.Táblázat

Lemért higany mg	Talált higany mg
9.95	9.96
9.45	9.43
8.66	8.38
7.46	7.43
6.97	6.91
5.97	5.93
4.98	4.96
4.48	4.46
3.98	3.94
2.99	2.94
1.99	1.95
1.50	1.52
1.24	1.25
0.99	1.02
0.49	0.49

A lemért és talált higanymennyiségek összehasonlítása ugyancsak bizonyítja a $n/200$ jóoldattal való titrálási módszer használhatóságát.

Kis mennyiségű higany meghatározására ajánlott kolorimetriás módszerek azon elapszanak, hogy kénhidro-

gém hatására keletkező kis mennyiségű higanyszulfid nem válik ki mindjárt csapadék alakjában, hanem kolloidális állapotban marad a folyadékban, s a keletkező barna színeződés intenzitása bizonyos határok között arányos az oldat higanytartalmával. Hogy a higanyszulfid hosszabb ideig maradjon kolloidális állapotban Vignou^{1/} 1 % hangyasavat ad az oldathoz, Authenrieth és Montigny^{2/} pedig egy százalék gelatin hozzáadását ajánlják. Saját kísérleteim alapján 1 % hangyasav hozzáadásával igen jól elérhetjük, hogy a kiválotott higanyszulfid hosszabb ideig /2 napig/ maradjon kolloidális állapotban: tehát ismert higany mennyiségeket, felesleges kénhidrogént és hangyasavat tartalmazó oldatsorozat birtokában a meghatározások kényelmesen végrehajthatók. Egy ilyen oldatsorozatot az eljárás kipróbálására oly módon készítettem, hogy nagyobb jénai kémcsövekben belemértem szublimát alakjában

2, 1.8, 1.6, 1.4, 1.2, 1, 0.8 0.6, 0.4, 0.2 mg
higanyt megsavanyítottam sósavval /pro analysi/ hozzá-

1/ Vignou: Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 471.1902.

2/ w. Authenrieth: Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden

adtam 5-5 cm³ kénhidrogénes vizet a desztillált vízzel kiegészítetten 20-20 cm³-re. Ezzel a sorozattal végzett meghatározások eredményeit a III. táblázatban foglaltam össze.

III. Táblázat.

Lemért higany mg	Talált higany mg
0.5	0.5
1.5	1.6
0.9	0.9
0.5	0.5
1.2	1.2
0.6	0.6
0.5	0.4
0.5	0.5
1.0	1.1
0.75	0.7
2	2

Ezen táblázat adatai szerint a kolonimetri-
 us eljárás jól felhasználható a titrálás útján kapott
 eredmények ellenőrzésére, vagy pedig megfordítva. Ulyen mó-
 don birtokában lévén kis mennyiségű higany meghatározására
 alkalmas eljárásoknak, legközelebbi kérdés, hogy ezen eljá-
 rásek milyen roncsolási módszer alkalmazásával használ-
 hatók fel higanynak szervekben vagy szövetekben való meg-
 határozására.

A törvényszéki kémiában fémmérgeknek szer-

vekben vagy szövetekben való kimutatása céljából a vizsgálati anyagnak elroncsolására leginkább a Fresenius-Babo^{1/} féle klórsavas roncsolási módszert szokták használni. Mielőtt ezen eljárással vizsgálatokat végeztem volna, szükségesnek mutatkozott a következőkről meggyőződést szerezni.

I. Mennyire lehet bepárolgottatni kis mennyiségű szublimátot tartalmazó oldatot anélkül, hogy higany /szublimát/elillanna? Mennyiben befolyásolják sósav, káliumklorid, nátriumklorid, ammoniumklorid jelenléte a higany /szublimát/elillanását ?

II. Elűzhető-e a klór a klórsavas roncsolási eljárásnál, úgy, hogy a higany jodometriás meghatározására ne hasson zavarólag.

I.

a/ Tiszta vizes higanyklorid oldatot vízfürdőn szárazra párolgottatva jelentékeny volt a higanyvesztés, és pedig 10.08 mg higany helyett visszakaptam 4.82 mg-ot, 3.05 mg higany helyett pedig 1.55 mg-ot. Az elpárolgó vizet pótolva, kisebb volt a higanyvesztés, de azért

1/ Gadamer: Lehrbuch der chemischen Toxikologie 103,

elég jelentékeny. 10.08 mg higany helyett kaptam 7.45 mg-ot.

b/. Sósavval megsavanyított higanyklorid /szublimát/ oldatot vízfürdőn szárazra párologtatva, jelentékenyen kisebb volt a higanyveszteség. Hasonlót tapasztaltam nátriumkloridot, nátriumklorid + sósavat, káliumkloridot, káliumklorid + sósavat ammoniumklorid + sósavat tartalmazó szublimátoldatoknál.

IV. Táblázat.

Hozzáadva	Lemért higany mg	talált higany mg
HCl	10.08	8.79
NaCl	10.08	8.31
NaCl+HCl	10.08	8.25
KCl	10.08	9.57
KCl+HCl	10.08	9.55
NH ₄ Cl+HCl	5.00	5.00

c/. Ugyanczen anyagok hozzáadásával és az elpárolgó víz pótlásával végrehajtott meghatározásaim, amint ez az V. táblázat adataiból kitűnik azt bizonyítják, hogy a nátriumkloridot tartalmazó oldat kivételével praktice nem voltak higanyveszteségek.

V Táblázat.

Hozzáadva	lemért higany mg	Talált higany mg
HCl	10.08	9.66
NaCl	10.08	8.44
NaCl+HCl	10.08	9.82
KCl	10.08	9.92
KCl+HCl	10.08	9.98
NH ₄ Cl+HCl	5.00	5.04

Ezek szerint a higany meghatározásoknál arra kell ügyelni, hogy az oldat sósavat és káliumkloridot tartalmazzon / ezen anyagok jelenlétében egyáltalában nincs veszteség/ s nem szabad teljesen szárazra bepárolni. A klórsavas roncsolási eljárást alkalmazva, a roncsolt oldat bőségesen tartalmaz káliumkloridot s így a klórsavas roncsolási eljárás a legalkalmasabbnak kínálkozik ha higany kimutatása, vagy meghatározása kívántatik szövetekben illetőleg szövetekben. A káliumklorid és ammoniumklorid higanyelillanását megakadályozó tulajdonságát illetőleg Winkler Lajos^{1/} is hasonló eredményre jutott, amint ezt a higany gravimetriás meghatározásával foglalkozó dolgozatának egyik jegyzetében röviden felemlíti.

II.

Annak megvizsgálására, hogy a klórt tartalmazó roncsoló

^{1/} Winkler L. Zeitschr. f. anal. chem. 64. 262, 1924

folyadékból elűzhető e úgy a klór, hogy a jodometriás meghatározás ne zavarja, a következő vizsgálatokat végeztem. Tiszta szublimát oldatot úgy kezeltem klórsavas kálium és sósav elegyével, amint azt később a roncsolási eljárás tárgyalásánál ismertetni fogom. A roncsolás befejeztével a klór utolsó nyomainak elűzése céljából tiszta szilárd káliumkarbonátot adtam az oldathoz s azt tapasztaltam hogy a fejlődő széndioxid a klór utolsó nyomait is kiűzte az oldatból, abban klórt jódkálival kimutatni nem tudtam.

VI. Táblázat.

Lemért higany mg	Talált higany mg
5.00	5.07
4.00	4.03
3.00	3.10

A VI. táblázat adatai azt is bizonyítják, hogy a folyadékból eltávozó széndioxid nem ragad higanyt magával.

Ezzel kapcsolatosan megemlítem még a következő kísérleteimet. 500 cm³, 5 illetve 4 mghiganyt szublimát alakban tartalmazó oldathoz hozzáadtam sósav és klórsavas-káliumot és vízfürdőre fűltéve, az elpárolgó viz pótlásával hosszabb ideig melegítettem; azután hagytam bepárolgatatni körülbelül 100-100 cm-re. Az ilyen módon nyert

oldatekból káliumkarbonát alkalmazásával kiűzve a klórt, m/200 jódelddal meghatároztam a bennelevő higany mennyiségét és 5 mg higany helyett visszakaptam 4.87 mg-t, 4 mg higany helyett pedig 4.05, 3.91 mg higanyt.

A klórsavas roncsolási eljárás keresztülvitele az irodalomban található adatok alapján, kisebb-nagyobb változtatásokkal többféle módon eszközölhető. Az eredeti Fresenius-Babe féle roncsolási eljárásnál 1 súlyrész klórsavas káliumra 6 súlyrész 1.08 fajsúlyu sósavat kell venni s a klórsavaskáliumot illetve sósavat nem egyszerre, hanem apró részletekben kell hozzáadni a roncsolandó anyaghoz. A Felletár^{1/} által ajánlott módosított eljárás abban különbözik az eredetitől, hogy 1 súlyrész klórsavaskáliumra 12.5 súlyrész sósav esik s nem részletekben hanem egyszerre adja hozzá az elroncsolandó anyaghoz. Mindkét előírás szerint végeztem roncsolásokat, s azt tapasztaltam, hogy az eredeti Fresenius-Babe féle eljárással a roncsolás könnyebben megy, s a roncsolási oldat világosabb színű. Ennek alapján az eredeti Fresenius-Babe féle roncsolási eljárást használtam vizsgálataim-

1/ Felletár E. és Jáhn J. A törvénytörvényeségi kémia elemei

hez. Vizsgálati anyagul finomra darált husneműeket /kelbász, és marhahus/ használtam, amelyekhez ismert mennyiségben adtam higanyt szublimát alakjában, a vizsgáltam hogy a hozzáadott higany mennyiségét elroncsolás után n/200 jóoldattal való titrálással vissza tudom e nyerni. Magát az elroncsolást úgy végeztem, hogy a le-mért mennyiségű husneműhöz / 10-50 g/ hozzáadtam súlyánál valamivel több / 1:1.2/ 1.08 fajsúlyu sósavat, föl-tettem vízfürdőre és több részletben adtam hozzá klópsavaskáliumot a már említett mennyiségben. A roncsolási művelet a husnemű mennyisége szerint 15-50 percet vesz igénybe. A roncsolást akker tekintetben befejezettnek amikor a bersárga roncsolási felyadék színe egy negyed órán belül nem sötétedett meg. Ezután az el nem roncsolódott anyagról a felyadékot leszűrtem, a szűrőn összegyűlt anyagot forró vízzel jól kimentam a a beszűrített szüredékben / nem szárazra párelegtatva/ jodometriásan meghatároztam a higany mennyiségét.

Első kísérleteimnél azt tapasztaltam, hogy több higanyt kaptam vissza mint amennyit eredetileg az elroncsolt husneműhöz hozzáadtam. Így például hozzáadtam

10 g kolbászhoz 5 mg higanyt, visszakaptam 8.61 mg-t, egy másik kísérletben ugyanennyi huszmonnyiséghez hozzáadtam 3 mg higanyt, visszakaptam 4.72 mg-t. Ennek oka csakis abban kereshető, hogy a roncsolási felyadék olyan anyagokat tartalmaz amelyek jódot fogyasztanak. Ennek bizenyítésára végeztem a következő kísérletet. Elroncsoltam 10 g kolbászt, s a leszűrt oldatot a klór elűzése után ugy kezeltem mint a higanymeghatározásnál, vagyis hozzáadtam 0.1 g káliumjodidot, szükséges mennyiségű nátremluget és formalint, 1/4 órai állás után megsavanyítottam ecetsavval s hozzáengedtem 25 cm³ n/200 jódoldatot és n/200 nátriumthioszulfáttal titráltam. Elhasználtam 11.3 cm³ n/200 nátriumthioszulfátet, tehát a higanymentes roncsolási oldatban lévő anyagok 13.7 cm³ n/200 jódoldatot fogyasztottak. Megkíséréltem e zavaró hatást oly módon kiküszöbölni, hogy hidrogénperoxid alkalmazásával próbáltam a jódot fogyasztó organikus anyagokat elexidálni, ami azonban nem vezetett pozitív eredményre.

A jodometriás meghatározást zavaró hatás kiküszöbölésére legalkalmasabbnak látszott a roncsolási ol-

datban lévő higanynak kénhidrogénnel való leválasztása. Ezen eljárás közbeiktatása azzal az előnnyel is jár, hogy szervezetben, szövetekben / vérben/ jelenlévő vasnyemek zavaró hatása is kiküszöböltetik/ a vas sósavas oldatban kénhidrogénnel nem válik le/, mert tudvalévő de- leg hogy vasat tartalmazó oldatban jodometriás higany- meghatározás nem adhat jó értéket. A kiválettt higany- szulfid leszűrve, klórsavaskálium és sósav elegy alkalmazásával könnyen oldatba vihető s ezen oldatban a klór elűzése után semmi sem zavarhatja a jodometriás titrálást. Ezen eljárás alkalmazása előtt arról kellett meggyőződést szereznem, hogy kis mennyiségű higany kénhidrogénnel tökéletesen leválasztható e, a higany-szulfid leszűrése, eldása nem jár e higanyvesztéssel. E célból pontosan ismert higanytartalmu sósavval megsavanyított, felmelegített szublimát oldatekből kénhidrogénnel a higanyt kicsaptam, a kiválettt higany-szulfidet quantitativ szűrő- papíron leszűrtem, a szűrőpapíron összegyűlt higany- szulfidet klórsavaskálium és sósav elegyében oldottam, s a klór elűzése után titráltam, a nyert eredményeket a VII táblázat tartalmazza.

VII. Táblázat.

Lemért higany mg	Talált higany mg
5.16	5.16
5.16	5.02
4.10	4.03
3.12	3.04
2.52	2.54
2.10	2.10

E táblázat adatai azt bizonyítják, hogy a higanynak kénhidrogénnel való kicsapása nem jár higanyvesztéssel. A kénhidrogénes lecsapás alkalmazásával különböző husneműekkel végzett higany meghatározások eredményeit a VIII. táblázat tartalmazza.

VIII. Táblázat.

Vizsgálati anyag	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg
10g kelbász	5.00	4.85
10" "	6.00	6.06
10" "	4.00	3.86
10" "	3.00	2.93
10" "	3.00	2.37
10" "	1.00	0.95
50" "	6.00	5.45
50" "	5.00	4.42
50" "	4.00	3.37
50" "	3.00	2.20
50" "	2.00	1.42
10g sovány marhahús	3.00	2.70
10" "	1.00	0.97
50" "	4.00	3.78
50" "	2.00	1.86

E táblázat adataiból kitűnik, hogy a hozzáadott

és talált higany mennyiségek között több esetben szám-
bavehető különbségek vannak, még pedig olyan értele-
ben hogy kevesebb higanyt kaptam vissza mint amennyit
hozzáadtam. Ezek az eltérések a következő okokra valószínűleg
visszavezethetők.

I. A rozcseelési eldatban jelenlévő organikus anyagok
akadályozhatják a higany-szulfid kiválasztását, a higany-szulfid
egyrésze kolloidális állapotban lehet jelen az el-
datban, s így a kiválasztott higany-szulfid leszűrésekor
nem marad vissza a szűrőn.

II. Ismeretes hogy a klórsavas rozcseelési eljárásnál
a huzsmében jelenlévő zsír jelentékeny része nem rozcse-
selődik el, s az el nem rozcseelt zsír könnyen tarthat
vissza magába higanyt, melyet forró vízzel sem lehet
belőle kimosni.

I.

Az első eshetőség megvizsgálására petreléterrel zsír-
talanított kolbászt rozcseeltem el, a leszűrt eldathez
hozzáadtam ismert mennyiségű higanyt, / szublimát a-
lakjában/ s a meghatározást a más ismertetett módon
végeztem. Ezen vizsgálatok eredményeként kiadódott,

hogy a hozzáadott higanyt / 5.16, 3.13 mg/ quantitative visszakaptam / 5.10, 3.15 mg/. Eszerint a rencselésnél kapott kisebb értékek nem vezethetők vissza arra, hogy a higany kénhidrogénnel nem válik ki quantitative az oldatból. Ilyen módon a rencselési folyadékból kis mennyiségű higanynak kénhidrogénnel való tökéletes le választása céljából nem szükséges segítő csapadékot alkalmazni, amint azt Autenrieth és Montigny^{1/} ajánlják; amelynek az volna a célja, hogy a finom eloszlású higany-szulfidot magával ragadja.

II.

Az el nem rencselt zsír higanyt visszatartó tulajdonsága mellett szólnak a VIII. táblázat adatais, mely szerint a hozzáadott és talált higany-mennyiségek közötti különbségek a legnagyobbak 50 g kolbászsal végzett kísérleteknél; ahol sokkal több zsír volt jelen, mint 10 g kolbászban vagy marhahusban. Az el nem rencselt zsír higanyt visszatartó tulajdonságára vonatkozólag eltérő adatok találhatók az Irodalomban. Ludwig és Zillner^{2/} sze-

1/ W. Autenrieth: Handbuch d. biel. Arb.meth. Lfg. 32, 364, 1921.
2/ Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 258, 1891.

rint a klórsavas elrencselésnél visszamaradó izxapes tömeg/ zsír! / a higanynak 30 % -át tartja vissza. Lecco^{1/} szerint a klórsavas rencselésnél a higany az eldhatatlan maradókban található. Ezzel szemben Vitali^{2/} azt állítja, hogy az el nem rencselhető anyag /zsír/ nem tart vissza higanyt, amihez W. Fresenius azt a megjegyzést fűzi, hogy a higany egy része igenis visszamarad az el nem rencselhető anyagban. Saját kísérleteim a zsír jelentékeny visszatartó képessége mellett tanuszkodnak. Így pl. 10-10 g tiszta disznózsírhez hozzáadtam 3, 5, 10mg higanyt, szabályszerűen elrencseltem, az el nem rencselt anyagról leszűrt oldatban higanynak nyomain sem tudtam kimutatni. Ezek után legközelebbi feladatom volt annak megvizsgálása, hogy a teljesen zsirtalanított kelbász vagy husféléhez hozzáadott higanyt visszalahat-e nyerni quantitative.

A zsirtalanítást a következő módon végeztem:
a finomra darált húsmeüt a Soxleth készülékben 5 óráan

1/ Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 528. 1891; Ber.d.deut.

chem. Ges.zu Berlin 24, 928. 1890.

2/ Zeitschr. f. anal. Chem. 43, 328. 1904; Boll. chim.

fern. 41. 149, 1902.

át petroléterrel extraháltam. A nyert, teljesen zsírmentes elperitett anyaghoz adtam hozzá különböző higánymennyiségeket, /mint szublimátot/ s az elrencselést és meghatározást a már ismertetett módon végeztem; az eredményeket a IX. Táblázat tartalmazza.

IX. Táblázat

Vizsgálati anyag	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg
10 g kolbasz	3.55	3.47
15 " "	4.55	4.54
20 " "	5.55	5.43
10 " marhahús	5.16	4.92
25 " "	4.10	3.94

Ezen táblázat adataiból kitűnik, hogy a talált higánymennyiségek minden esetben valamivel kisebbek, mint amennyit hozzáadtam. Az eltérések, egy eset kivételével / 0.24 mg/ a kísérleti hibák határain belül mozognak.

Ezek szerint a higánynak, szervekben, szövetekben való meghatározása zsírtól mentes anyagban eszközölendő. A zsírnak az eltávolítása a vizet tartalmazó anyagból közvetlen extrahálással nem lehetséges, mert az extraháló fegyadók / éter, petroléter/ vizet s ezzel könnyen higanyt is felvehet. A vizsgálati anyagból a vizet úgy kell eltávolítani, hogy az ne járjon higanyvesztéssel. Ezt úgy értem el, hogy a vizsgálati anyaghoz

feleslegben adtam kénhidrogénes vizet, a kénhidrogén az illékony higanyvegyületet átalakítja nem illó higany-szulfiddá, ez után a vizet egyszerű elpárolgattatással lehet a vizsgálati anyagból kitűzni. Az ilyen módon nyert és a higanyt higany-szulfid alakjában tartalmazó vizsgálati anyagból a zsírt petroléterrel lehet higanyvesztés nélkül kiextrahálni. Ezen eljárás használhatóságát bizonyítják a 10. táblázat adatai.

X. Táblázat.

Vizsgálati anyag	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg
30 g kolbász	4.10	3.92
25 " "	4.55	4.45
15 " "	3.55	3.43
10 " "	2.10	1.99

Ezen táblázat adatai szerint a talált és hozzáadott higánymennyiségek közötti maximális eltérés 0.18 mg.

Ludwig és Zillner^{1/} akik szintén rámutattak a zsír higanytvisszatartó tulajdonságára, a következő eljárást ajánlják a higánymeghatározására szövetekben, szövetekben. A roncsolást megelőzőleg a lemerített mennyiségű anyagot egyenlő súlyú 20 β-os sásvval elkeverve 2-3 órán át Liebig hűtővel felszerelt főző-

^{1/} Loc. cit.

lombikban szabad lángon kell főzni. Főzés után az elroncsolást a rendes módon Fresenius-Babo szerint kell végezni. Ezzel az eljárással végzett vizsgálataim eredményeit a XI. táblázatban foglaltam össze.

XI. Táblázat.

Vizsgált anyag	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg	Talált higany korrekcióval mg
10 g kolbász	1.05	0.95	1.07
15 " "	0.50	0.43	0.55
20 " "	0.90	0.81	0.93
30 " "	1.60	1.48	1.60
50 " "	1.80	1.76	1.88

A maximális eltérés a talált és hozzáadott higanymennyiségek között 0.12 mg. Ha ezt a 0.12 mg-ot, mint korrekciót alkalmazzuk, vagyis a taláthigany-mennyiségekhez minden esetben 0.12 mg-ot hozzáadunk, akkor a talált és hozzáadott értékek igen jó megegyezést mutatnak.

A higany meghatározása szervekben vagy szövetekben, közvetlen alkalmazva a Fresenius-Babo eljárást jelentékenyebb higanyveszteségekkel jár ami a XII táblázat adataiból is kitűnik, szembe állítva a Ludwig és Zillner^{1/} eljárással, kiextrahált és nem extrahált hus esetében.

XII. Táblázat

Eljárás	Vizsgálati anyag	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg	Talált higany korrekcióval mg
Előzetesen extra- hálva Ludwig sz.	30g kolbász	2.20	2.095	2.21
"	20g "	3.12	3.04	3.16
Nem extrahálva Ludwig sz.	15g "	1.85	1.70	1.82
"	50g "	3.68	3.52	3.64
Fresenius-Babo	10g "	1.80	1.60	1.72
"	60g "	4.02	3.25	3.37

Ludwig és Zillner módszerének alkalmazásával, mint pedig az előzetesen kénhidrogénnel való beszáritással és Soxlethben való extrahálással módosított Fresenius-Babo eljárással meglehetősen jó értékek nyerhetők, amint azt a XIII. és XIV. táblázat adataiból is láthatjuk, különböző husneműekkel és különböző higanyvegyületekkel alkalmazva az eljárásokat.

XIII. Táblázat

Eljárás	Vizsgálati anyag	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg	Talált higany korrekcióval mg
Ludwig sz.	50g kolbász	0.75	0.62	0.74
"	100g kolbász	1.38	1.24	1.36
"	200g "	3.26	3.07	3.19
Előzetesen kénhidrogénnel beszáritva	50g "	1.18	1.10	1.22
	100g "	1.43	1.29	1.41
	200g "	3.65	3.48	3.60

XIV. Táblázat.

Eljárás	Vi ss gá l á t i a n y a g g	H o z z á a d o t t h i g a n y m g	T a l á l t h i g a n y m g	T a l á l t h i g a n y k o r r e k c i ó v a l m g
Előzete sen kén	50 kolbász	0.55/HgCl ₂	0.41/HgCl ₂	0.53/HgCl ₂
	100 "	0.40 "	0.38 "	0.30 "
hidro- génnel	100 "	0.40 "	0.25 "	0.37 "
beszár	1000 "	0.30 "	0.14 "	0.26 "
	1000 "	0.30 "	0.12 "	0.24 "
Ludwig szerint	100 "	1.90 Uspul.	1.78 Uspulun	1.90 Uspulun
	100 "	0.80 "	0.68 "	0.80 "
"	100 "	1.19 Higany	1.12 Higany	1.24 Higany sa-
"	100 "	0.60 salic.	0.46 salicilat	0.58 licilat
Előze- tesen	100 "	1.50 Uspul.	1.39 Uspulun	1.51 Uspulun
	100 "	0.95 "	0.76 "	0.88 "
kénhid- rogén	100 "	1.80 Higany	1.64 Higany	1.76 Higany sa-
nel be- szárit- va	100 marhahus	0.90 salic.	0.75 salicilat	0.87 licilat
	100 "	0.75 "	0.63 "	0.75 "
	100 "	0.50 "	0.39 "	0.51 "
	100 "	0.40 "	0.19 "	0.31 "
	100 "	0.30 "	0.09 "	0.21 "

Amint e táblázat adataiból kitűnik, 100 g-os husmenniségekkel 0.4 mg higany is jól meghatározható; 0.3 mg higany esetében nagyobb veszteség tapasztalható.

Az az eset is előfordulhat azonban, hogy a szervezetbe jutó szublimát redukálódik, vagy pedig a szervekbe vagy szövetekbe fémhigany kerül. Ilyen esetben az itt ismertetett eljárások nem alkalmazhatók jelentékenyebb veszteség nélkül. Így pl. nátronlug + formalinnal szublimátból redukált higanyt adva előzetesen Soxlethben zsirtalanított húshoz 3.5 mg higany helyett Fresenius-Babo szerint 3 mg- t Ludwig és Zillner sze-

rint 3.4 mg-ot kaptam vissza; többizben megismételve a kísérleteket hasonló eredményre jutottam. Legalkalmasabbnak az a módszer kínálkozott, midőn a Ludwig-járást alkalmazva a sósavval való főzéskor, még 3-5 cm³ conc. salétromsavat is adtam hozzá. Ilyenkor a roncsolási folyadék szép világos sárga maradt, s nendesen végezve a meghatározásokat elég jó értékeket nyertem. A módosított eljárásnál kapott eredményeket szembe állítva az eredeti Ludwig és Zillner féle meghatározással kapott értékekkel kitűnik, a módszer használhatósága, mely adatokat a XV. táblázat tartalmazza.

XV. Táblázat.

Vizsgálati anyag g	Hozzáadott higany mg	Talált higany Ludwig sz. mg	Talált higany Ludwig sz. HNO ₃ mg
50 kolbász	2.50	2.04	2.27
50 "	1.80	1.49	1.56

Annak eldöntésére, hogy az ilyen módon észlelt higanyveszteség nem vezethető e vissza a főzéskor tapasztalható illanásra, szintén végeztem kísérleteket szublimáttal, redukált és fémhigannyal, és mint a XVI. táblázat adatai bizonyítják ebben az esetben ez az ok nem forog fenn.

XVI. Táblázat

Lemért higany mg		Talált higany mg	
2.80	szublimát	2.73	szublimát
1.83	"	1.78	"
3.60	"	3.66	"
2.25	"	2.21	"
5.60	"	5.76	"
2.42	"	2.37	"
1.94	"	1.88	"
0.60	"	0.55	"
0.80	"	0.75	"
1.20	"	1.15	"
1.50	redukált higany	1.42	redukált higany
0.80	"	0.71	"
2.18	"	2.10	"
3.15	"	3.08	"
2.65	"	2.57	"
1.88	fémhigany	1.74	fém higany
1.65	"	1.53	"
2.60	"	2.45	"
1.00	"	0.83	"
2.30	"	2.17	"

A különböző husneműekkel, szublimát, redukált és fém higannyal végzett kísérleteimet a XVII. táblázat foglalja magában, mely adatok szerint legjelentékenyebb a veszteség fémhigany esetében.

XVII. Táblázat

Vizsgálati anyag g	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg	Talált higany korrekcióval mg
50 kolbász	1.55 szublim	1.34 szubl.	1.46 szublimát
30 "	1.15 "	0.91 "	1.03 "
25 marhahus	2.10 "	1.90 "	2.02 "
20 tüdő	0.90 "	0.67 "	0.79 "
15 vese	0.82 "	0.55 "	0.67 "
40 máj	2.56 "	2.41 "	2.53 "
80 kolbász	2.60 red. Hg	2.29 red.Hg	2.41 red.Hg
40 marhahus	1.05 "	0.79 "	0.91 "
90 "	3.45 "	3.04 "	3.16 "
35 tüdő	4.55 "	4.27 "	4.39 "
150 "	3.02 "	2.69 "	2.81 "
25 vese	1.04 "	0.71 "	0.83 "
160 "	3.49 "	3.20 "	3.32 "
65 máj	1.05 "	0.83 "	0.95 "
130 "	2.53 "	2.29 "	2.41 "
100 kolbász	3.40 fém Hg	2.92 fém Hg	3.04 fém Hg
120 marhahus	2.55 "	2.10 "	2.22 "
70 tüdő	1.90 "	1.54 "	1.66 "
70 vese	1.86 "	1.42 "	1.54 "
90 máj	1.85 "	1.54 "	1.66 "

Amint e táblázatból is látható a hus mennyiségének növekedésével mindig nagyobb higanyveszteség észlelhető. Minthogy ilyen formán jelentőkenyebb veszteséget észleltem, megpróbáltam az eljárást úgy módosítani, hogy a roncsolás után a szűrén maradt maradékot 24 óráig át szobahőmérsékleten szárítottam, ezután Erlenmeyer lombikba vite petrolóterrel leöntve kiextraháltam belőle a zsírt, utána sósavas vízzel főztem, hozzászűrtem a roncsolási folyadékhoz s úgy határoztam

meg benne a higanyt. Ily módon jobb értékeket nyertem, amint az a XVIII. Táblázatból is látható, szublimáttal redukált és fém higanyval végezve a meghatározásokat.

XVIII. Táblázat

Vizsgálati anyag g	Hozzáadott higany mg	Talált higany mg	Talált higany korrekcióval mg
30 kolbász	2.70 szublim	2.56 szublim.	2.68 szublimát
50 "	1.68 "	1.54 "	1.66 "
80 "	3.74 red. Hg	3.56 red. Hg	3.68 red. Hg
15 "	1.84 "	1.66 "	1.78 "
75 "	1.55 fém Hg	1.34 fém Hg	1.46 fém Hg
140 "	0.90 "	0.71 "	0.83 "

Ha tehát a higany a szervekben akár mint szublimát akár mint redukált vagy fém higany van jelen a Ludwig és Zillner eljárás a következőképen módosul: az anyagot súlyával egyenlő mennyiségű sósav és néhány cm³ /3-10/ conc. salétromsav elegyével visszafolyó hűtővel ellátva 3 órát főzöm, a szokott módon klórsavas-káliummal roncsolom s a higanyt előbb szulfid alakjában azután pedig jodometriásan határozom meg. Ha nagyon zsiros anyagról van szó/ kolbász/ akkor még a következő közbeiktatással történik a meghatározás. A roncsolás után leszűröm a folyadékot s a szűrőn maradt maradványt 24 órán át szobahőmérsékleten megszá-

ritom, ezután főzőpohárba viszem, petroléterrel leöntöm s úgy hagyom állni 3-4 órát. A petroléter leöntése után / petroléter azért szükséges, hogy az esetleges zsírt kioldja/ az egészet s 'savas vízzel főzöm, roncsolom s hozzászűrve a főszűrlethez végzem tovább a meghatározást. A jodometriás meghatározásnál pedig úgy járok el, hogy a higanyt tartalmazó folyadékhoz a jódkálit még akkor adom hozzá, mikor nincs meglugosítva s ha esetleg ekkor jód válna szabadná, akkor azt nátriumthioszulfáttal megtrátlom s csak azután választom le a higanyt a szokott módon nátronluggal és formaldehiddelel.

II.

A HIGANY TÉRFOGATOS MEGHATÁROZÁSA ORGANIKUS HIGANY-
VEGYÜLETEKBEN ÉS KÉSZITMÉNYEKBE.

A RÉZ KATALISALO HATÁSA A SOSAV FEJLŐDÉSNE.

Az organikus higanyvegyületekben és készit-
ményekben a higany meghatározása csakis ugy lehetsé-
ges, ha azokat előbb elroncsoljuk. Többféle roncsol-
lási módszer áll rendelkezésünkre, melyeknek kipróbá-
lása szintén egyik feladatomat képezte. Ilyen például
a Rupp^{1/} féle roncsolási eljárás, amely szerint a le-
mért mennyiségű anyagot 4 g káliumszulfát és 5 cm³ conc.
kénsavval 100 cm³-es Kjeldahlombikban visszafolyó
csővel ellátva a folyadék kivilágosodásáig melegit-
jük. Ezen eljárásnak - amint azt kísérleteim igazol-
ták - az a hátránya hogy hosszadalmas/ 2-3 órát vesz
igénybe/ s ha nyitott a lombik könnyen higany illan-
hat el. Igy 10 cm³ higany-szulfátoldatot / higanytar-
talma gravimetriás uton Winkler professor^{2/} szerint

1/ Beckurts: Die Methoden der Massanalyse. III. Abt. 913, 1913

2/ alább részletesen lesz szó az eljárásról.

.32.
meghatározva 96.35 mg/ 5cm³ kénsav és 4 g káliumszulfáttal nyitott Kjeldahlba melegítve 3 órát, 92.87, 94.73 mg higanyt kaptam vissza, visszafolyócsővel vagy Liebig hűtővel felszerelt lombikot alkalmazva, higany illanás egyáltalán nem volt észlelhető/96.25, 96.35 /. A Rupp féle eljárásnál használhatóbbnak mutatkozott a Höber^{1/} féle roncsolási eljárás amely csak 2-3 percig tart s higanyveszteség egyáltalán nincs. Az eljárás kivitele a következő: A lemért higanyvegyületet beleszórjuk körülbelül 200 cm³ ürtartalmu szélesszájú Erlenmeyer lombikba 5 cm³ vegytiszta kénsavat hozzáadunk és jól összekeverjük. A lombikot kétfuratu dugóval látjuk el, az egyik furatba egy 50 cm³-es választótölcsér illik, ezen keresztül adjuk a hidrogénperoxidot az elroncsolandó anyaghoz, a másik furaton át a lombik egy Peligot csővel van összekötve, amelyet egy vízzel telt edénybe állítunk, hogy állandóan hűtve legyen. A Peligot csőbe kevés desztillált vizet

1/. Über die quantitative Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen. Sonderabdruck aus d. Zeitschr f. angewandte Chemie. Jahrg. 53. Nr. 12. 1920.

a választótölcsérbe pedig 2-5 cm³ hidrogénperoxidot öntünk melyet cseppenként adunk az anyaghoz lassu melegítés közben; a roncsolás addig tart míg a lombik tartalma teljesen elszintelenedik s a Peligot csőbe kéntrioxidtól eredő fehér füst mutatkozik. A roncsolás befejeztével a Peligot cső tartalmát hozzáöntjük a roncsolási folyadékhoz, hogyha esetleg valami higany eltávozott volna a csőbe, akkor azt is visszkapjuk ilyen módon. Lehűtés után vízzel felhígítva meghatározható a roncsolási folyadékba a higany quantitative. Ezen eljárás ugyan költségesebbnek látszik a Rupp féle eljárásnál, minthogy hidrogénperoxid is kell hozzá, ennek azonban a mennyisége oly csekély hogy jóformán számba sem vehető. Minthogy ez a roncsolási eljárás ilyen berendezés mellett nem elég egyszerű, ezért megpróbáltam azt egyszerűsíteni. Az egyszerűsítést célzó módosítás abban áll, hogy az anyagot közönséges Erlensmeyer lombikba mérem bele, hozzáadom a conc. kénsavat, / mely az anyag mennyiségétől függően 5-10 cm³ között változik/ visszafolyócsővel ellátott dugóval bedugom s lassu melegítés közben cseppenként adom hozzá a szük-

séges hidrogénperoxid mennyiségét. Minthogy ilyenformán higanyvesztéséget nem tapasztaltam, továbbiakban a roncsolást így hajtottam végre. Ha azonban nehezen roncsolható higanykészítményben kell a higanyt meghatározni, ennek az eljárásnak az alkalmazása költséges a sok hidrogénperoxid fogyasztás miatt. Ilyenkor a Gautier^{1/}féle eljárás használható, jó eredménnyel, amikor is az anyagnak néhány grammját nyitott 100 cm³-es Kjeldahl lombikba előbb néhány cm³ / 5-10/ conc. kénsavval főzzük, míg a szilárd részek eltűnnek belőle, azután füstölgő salétromsavat adva hozzá addig melegítjük, míg a folyadék borsárga lesz, ami körülbelül 2-3 óra múlva bekövetkezik. Kihűléskor az oldat szintelen lesz.

Ezután legközelebbi feladatokat képezte az oldatban lévő higanynak quantitativ meghatározása. A higany meghatározására szolgáló térfogatoss eljárások közül csak a Rupp^{2/}féle jodometriás és a Volhard^{3/}féle ammoniumrhodanidos módszerek jöhetnek számításba. A

1/ Gautier: Autenrith, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf chemischem Wege. S.294, 1921.

2/ Loc. cit. 3/ Loc. cit.

Rupp féle módszer használhatóságának kipróbálása

Tergina Irén bölcsészdoktori értekezésében található meg részletesen^{1/}. A Volhard féle titrimetriás módszernek lényege az, hogy a higanyt salétromsavas oldatban $n/10$ illetve $n/20$ ammoniumrhodania oldattal ferriammoniumsulfát indikátor jelenlétében a vörös színeződés keletkezéséig titrálja. Ez a meghatározás azonban csakis klór ion mentes oldatban megy végbe, mint-hogy pedig a vizsgálandó organikus készítmények tulajdonrészt kloridtartalmak, szükségesnek mutatkozott a klór eltávolítása, valamilyen módon.

Schulek dr szóbeli közlése szerint cuprikloridból a klór conc. kénsavval való melegítéssel sósav alakjában teljesen elűzhető. Ezzel szemben nátriumkloridban lévő klór, amint ezt a következő vizsgálataim igazolják, másképen viselkedik. 100cm³-es Kjeldahl lombikba 0.1 g nátriumkloridot, 5 cm³ conc. kénsav és 4g káliumsulfát elegyével 3 óra hosszat melegítettem, a kísérleti idő leteltével salétromsavval megsavanyítva ezüstnitráttal vizsgáltam klórra. Dus csapadékot kaptam, jeléül annak hogy a klór nem távozott el. Ha ezt

^{1/} még nem jelent meg.

a kísérletet 1 mg réz / cupriklorid alakjában/ jelenlétében ismételtém meg, 3 óra lebeltségvel salétromsavas közegben ezüstnitráttal nem tudtam klórt kimutatni.

Annak eldöntésére hogy a klór vízfürdőn való párologtatással is elűzhető, szintén végeztem meghatározásokat.

- 1/. 1 g nátriumklorid 5 cm³ conc. kénsav, 3 órai párologtatás után salétromsavas oldatban ezüstnitráttal dus csapadékot adott.
- 2/. 1 g nátriumklorid 5 cm³ conc. kénsav 1 mg réz, 3 órai párologtatás után salétromsavas oldatban ezüstnitráttal gyengén opalisált.
- 3/. Cupriklorid oldat párologtatva ugyancsak 3 óra hosszát salétromsavas oldatban ezüstnitráttal gyenge csapadék.

Legközelebbi feladatomban volt ezekután arról meggyőződni, hogy mennyi a réznek az a mennyisége, mely képes katalitikus hatást kifejteni. Az egyik kísérlet-sorozatban 1-5 mg rézet tartalmazó cupriklorid oldatot, a másik kísérletsorozatban 1-5-10 mg rézet tartalmazó cupriklorid oldatot használtam. Ezeket a kísérleteket oly módon hajtottam végre, hogy párologtatás

után a klór mennyiségét n/10 ezüstnitrát oldattal való titrálással meghatároztam. Erre vonatkozó adataimat az I. és II táblázat tartalmazza.

I. Táblázat.

Párolgás ideje	Kísérlethez használt oldatok mennyisége és a kísérlet végrehajtása.	Használt n/10 AgNO ₃ cm ³	Reakció AgNO ₃ -al
4 óra	100g 1%-os NaCl vízfürdőn porcellán tálban	17.55	dus csapadék
4 "	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ , azonos módon	16.55	dus "
4 "	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 1mg Cu, azonos módon	2.85	gyenge "
4 "	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ , azonos módon	15.35	dus "
4 "	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 5mg Cu, azonos módon	7.4	gyenge "
3 "	10cm ³ 10%-os NaCl, Kjeldahlba szabad lángon	17.05	dus "
3 "	10cm ³ 10%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ , azonos módon	4.15	opalizált
3 "	10cm ³ 10%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 1mg Cu, azon.módon	0.15	semmi

II. Táblázat.

Párolgta- tás ideje	Kísérlethez hasz- nált oldatok meny- nyisége és a kísér- let végrehajtása	Használt n/10 AgNO ₃ cm ³	Reakció AgNO ₃ -al
4 óra	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ , vízfürdön por- cellán tálban	15.7	dus csapa- dék
4 "	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 1mg Cu azonos módon	2.7, 2.8	opalizált
4 "	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 5mg Cu, azonos módon	5.3, 5.4	gyenge csapadék
4 "	100g 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 10mg Cu, azo- nos módon	7.8, 7.9	gyenge "
3 "	10cm ³ 10%-os NaCl 5 cm ³ H ₂ SO ₄ Kjeldahl- ba szabad lángon	13.45	dus csapadék
3 "	10cm ³ 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 1mg Cu, azo- nos módon	0.3, 0.2	semmi
3 "	10cm ³ 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 5mg Cu, azonos módon	4.4, 4.35	opalizál
3 "	10cm ³ 1%-os NaCl 5cm ³ H ₂ SO ₄ 10mg Cu, azonos módon	5.8, 5.7	gyenge csapadék

Ezen két táblázat adatai szerint már 1mg réz

képes katalitikus hatást kifejteni, 5,10mg réz hatása gyengébb, de a kettő között lényeges különbség nincs. Minthogy tehát ilyenformán beigazóldott a réz katalitikus hatása a klór elűzésénél, megpróbáltam a higanytartalmu vegyületből a klórt réz jelenlétében eltávolítani. Erre vonatkozó kísérleteim azonban azt mutatják, hogy a klór elillanásával a higany is eltávozik, így tehát közvetlen a roncsolási oldatokban az ammoniumrhodanidos eljárás nem alkalmazható. A higanyszulfát oldat 10 cm³-e - amit a meghatározásokhoz használtam, - 96.25 mg higanyt tartalmazott. Első esetben 20 cm³ higanyszulfáthoz adtam 5cm³ kénsavat, 0.2g nátriumkloridot, s nyitott Kjeldahlban kis lánggal való 3 órai főzés után ezüstnitráttal dus csapadékot adott, gravimetriásan Minkler szerint 72.9 mg higanyt kaptam vissza. Második esetben 5 cm³ conc. kénsavon 0.2 g nátriumkloridon kívül még 1mg rézet tartalmazó cuprikloridot is adtam hozzá, ugyanolyan módon végezve a meghatározást, ezüstnitráttal egyáltalán qualitativ nem adott reakciót, gravimetriásan pedig 49.87mg-t kaptam vissza, tehát ebben az esetben észlelt higanyvesztéség meglehetősen jelentékeny.

Minthogy tehát az ammoniumrhodanidos eljárás közvetle

nül nem használható, szükséges volt a módszernek a módosítása. Ez úgy történt hogy a roncsolási folyadékban lévő higanyt nátronlug és formalin elegyével fémes higannyá redukáltam, szűrtem, oldottam, salétromsavban, azután meg-titráltam ammoniumrhodaniddal. A formaldahid helyett meg-megpróbáltam egyéb redukálószernek használatát; így ammo-niás közegben redukáltam hidroxilamminszulfáttal, hidra-zinsulfáttal, melyek azonban- amint az a III. táblázat adataiból kitűnik,- nem vezettek eredményre.

III. Táblázat.

Redukálás módja	Hg/NO ₃ /2oldat cm	n/20 NH ₄ SCN oldat cm
NaOH HCOH 2cm ³ 5%-os hidroxil- amminszulfát NH ₄ OH	10	13.35, 13.2, 13.05
40cm ³ 3%-os hidrazinszul- fát 10cm ³ NH ₄ OH	10	10.3, 11.35, 11.20
közvetlenül, leválasz- tás nélkül	10	12.30, 12.45, 12.35
		13.35, 13.30

A meghatározást tehát végeredményben a következőképen haj-tottam végre; / a módszer részletes kidolgozása Tergina Irén említett munkájában található meg./ az anyag néhány tizedgrammját a módosított Wöber^{1/} eljárás szerint elro-csoltam, kihülés után a kénsavat telített nátronluggal
1/ Loc.cit.

semlegesítettem, ezután főlésslegesen adtam hozzá még nátrionlugot és 15 cm³ 10 %-os formaldehiddal leválasztottam fémes higany alakjában, fél órai állás után vízzel felhígítva „589 Glauband” jelzésű szűrőpapíron leszűrtem, mostam addig míg salétromsavval megsavanyítva ezüstnitráttal klórreakciót nem adott, majd 15 cm³ conc. salétromsavban feloldottam, vízzel jól átmostam s a higany teljes feloldásáig--ami körülbelül 1/4 órát vesz igénybe-- állni hagytam. Ekkor az esetleges salétromossavat káliumpermanganáttal salétromsavvá oxidáltam, ami 5 perc alatt bekövetkezett, az oldat állandóan rózsaszínű maradt, ez után ferroammoniumsulfáttal elszintelenítettem s ferriammoniumsulfát indikátor jelenlétében n/25 ammoniumrhodaniddal titráltam. 1 cm³ n/25 ammoniumrhodanidnak megfelel 4.013 mg higany. Ha nehezen roncsolható, vagy réztartalmu higanykészítmény higanytartalmát kellett meghatározni, akkor az eljárás olyképen módosult, hogy roncsolás Gautier^{1/} szerint történt, leválasztás után pedig ecetsavval megsavanyítva szűrtem a higanyt. Ecetsavban ugyanis a réz feloldódott, a higany pedig nem s így a réz nem zavart a továbbiakban.

1/ Loc.cit.

A módszer megbizhatóságát a Winkler^{1/}féle gravimetriás meghatározással ellenőriztem oly módon, hogy ugyanabból a készítményből parallel gravimetriás és ammoniumrhodanidos meghatározásokat végeztem, amelyek mindig jól egyező eredményeket adtak. A Winklerféle gravimetriás eljárás kétféle módon történhetik: I. főzhigany alakjában, II. mintmerkuroklorid. A főzhigany alakjában történő meghatározás a következő: a 200 cm³-es jónai főzőpohárban lévő higanyt tartalmazó salétromsavas oldathoz 10 β-os natronugból annyit adunk, hogy épen megzavarosodjon, ezután 100 cm³ vízzel felhígítjuk, 5 cm³ 10 β-os salétromsavval megsavanyítjuk és végül 10 β-os kalciumhipofoszfittal leválasztjuk főzhigany alakjában. A 10 β-os kalciumhipofoszfít készítése ugy történik, hogy 10 g kereskedésbeni kalciumhipofoszfítot 90 cm³ vízzel leöntünk, oldásig melegítjük rázás közben vízfürdőn; ezután vattán átszűrve 100 cm³-re kiegészítjük. Ekkor óráveggel lefödve a főzőpoharat, azbeszten egész kis lánggal körülbelül 1/2 óráig melegítjük. Elyenkor a higany kis golyócskákban

gyűlik össze, forrni természetesen nem szabad hagyni, nehogy higanyvesztéség legyen s úgy hagyjuk éjjelen át állni. A szűrés az ugynevezett Winkler féle kehelytölcséren történik, melyet a következőképen készítünk elő: a kehelytölcsérbe körülbelül 0.3 g súlyu vattacsomót teszünk, előbb sósavas majd pedig tiszta vízzel kimossuk s ugyanekkor egy laposvégű üvegbottal a vattát jól lenyomjuk, utoljára 3-szor 3 cm³ tiszta alkohollal kezeljük, s végül az alkohol utolsó nyomait vizlégszivattyúval leszivatjuk. Ezután 24 órára kristályos klórkalciumot tartalmazó exsiccátorba tesszük szárítani, s szűrés előtt a kehelytölcsért mérőedénybe téve pontosan lemérjük. Másnap a higanyt tollzászló segélyével a vattacsomóra visszük, 50 cm³ hideg vízzel kimossuk, és 3-szor 3 cm³ alkohollal kezeljük, az alkohol nyomait jól leszivatjuk szárítás végett kristályos klórkalciumot tartalmazó exsiccátorba tesszük s 24 óra múlva mérjük. A talált higany mennyiséghez 1.3 mg korrekciót adva, kapjuk a helyes eredményt. Ólom, cadmium, zink, alkalinitrátok nem zavarják a meghatározást, réz azonban igen, mert a kalciumhipofoszfít savanyu közegben a rezet szintén redukálja; épen

ezért hogy réz jelenlétében is gravimetriásan ellenőrizhessen a módszert, a másik eljárást alkalmaztam a meghatározásaimnál.

A merkurokloridos eljárás a következőkön alapszik: 100 cm³-re felhígított legalább 100 mg higanyt tartalmazó szublimát oldatot 5 cm³ 5 %-os kénsavval megsavanyítunk, azután 5 cm³ szósavas foszfortrikloriddal leválasztjuk belőle a higanyt merkuroklorid alakjában s körülbelül 200-as jenaí főzőpohárba óráveggel befödve vízfürdőn 20-25 percig melegítjük. Tovább nem szabad a vízfürdőn hagyni, mert különben tovább redukálódhatik fémhiganyig, s akkor már nem pontos a meghatározás, mert merkuroklorid mellett fémhiganyt is tartalmaz a csapadék. Mikor a fehér merkuroklorid leülepedett, akkor sötét helyre visszük, s 24 óráig hagyjuk állni. A foszfortrikloridot úgy készítjük, hogy 10cm³ Kahlbaum féle foszfortrikloridot oldunk 200 cm³ vízbe, s kihűlés után vattán átszűrjük. A kehelytölcsér előkészítése az előbbihez hasonló módon történik, valamint a csapadék leszűrése, szárítása, mérése szintén. A talált merkuroklorid mennyiséghez 1.1 mg korrekciót alkalmazva, kapjuk a helyes eredményt. Alkaliszulfátok, Mg, Zn, Cd, Mn, Al, Cu nem hatnak zavarólag. Tiszta merkuri-

kloriddal kipróbáltam az eljárást, s 115.9 mg helyett 115.4, 115.5, 115.6 mg higanyt kaptam vissza az 1.1 mg korrekciót alkalmazva. A módszerek kipróbálására számos meghatározást végeztem, organikus higanykészítményekkel, s a nyert eredményeket az alábbi IV. táblázat tartalmazza; mely adatokból az ammoniumrhodanidos eljárás használhatósága jól látható.

IV. Táblázat.

Organikus készítmény neve	T A B L A Z A T H I G A N Y	
	gravimetriáusan	ammoniumrhodanidosan
Uspulun I.f	16.01	15.88, 15.86
" I.g	17.88	17.87, 17.89
" I.h	15.55	15.57, 15.65
" I.i	16.30	16.29, 16.06
" III.a	16.18	16.14, 16.29
" IX.a	16.19,	16.00, 16.01
Germanon II.c	16.70	16.75, 16.61
" II.d	16.87	16.77, 16.71
Usp. Trockbeiz.	2.09	2.00, 2.14
Tillantin C Cutart.	2.96	3.09, 3.07
" "	3.56	3.53, 3.43
" Cu mentes	4.66	4.54, 4.65
" "	4.58	4.54, 4.59
Trockb. Nr. 225/5	5.65	5.56, 5.50
" Nr. A. Z. 3.	3.07	3.01, 3.06
Higor	33.69	33.68, 33.68
Higosan XI.a	13.06	13.16, 13.13
" XI.b	13.79	13.76, 13.70
Usp. porpac 152	3.69	3.51, 3.59
" 153	3.62	3.57, 3.58
" 154	3.32	3.34, 3.28
Agfa Trockbeize	3.08	3.02, 3.00
Tutan	6.25	6.22, 6.30
Saatbeize U. 198	11.53	11.46, 11.41

KELTEKNEZIK E A ZÖLD LEVELEKBEN FORMALDEHIDBŐL CUKOR
ILLETŐLEG KEMÉNYÍTŐ?

Amióta A.v.Bayer a formaldehydassimilációs hipotézisét - mely szerint a zöld növényekben a cukor széndioxidból mint közbeeső terméknek közvetítésével jön létre - felállította, számosan foglalkoztak ezen hipotézis kísérleti bizonyításával. Részben oly módon hogy a zöld levelekben a formaldehyd jelenlétét igyekeztek kimutatni, részben pedig úgy, hogy a formaldehydet mint tápanyagot juttatták a levelekhez, vizsgálva azt hogy tapasztalható e ennek hatására a cukor illetőleg keményítőtartalomnak a növekedése. Formaldehydnek úgy kvalitatív mint kvantitatív kimutatása a zöld növényekben eddig még nem erősítette meg ezt a hipotézist, mert Willstätter és Stoll^{1/} szerint ha esetleg sikerült is a kimutatása, az még nem bizonyította hogy tényleg a széndioxid desoxidációja révén jött létre. Így pl. Spoehr^{2/} szerint képződhetett alma-cetglikolsavból is fotolízissel. G.Kleinnak^{3/} dimedont hasz-

1/ Th.Sabalitschka, Ber. d. deut. pharm.Ges.32,278,1922
 2/ Loc.cit. 3/ G.Klein : Die Naturwissenschaften 2,21,1925.

nálva aldehid lekötő anyagnak, sikerült kimutatni a formaldehidnek mint közbesső terméknek keletkezését, de csakis optimalis körülmények közt asszimiláló növényekben. Annak bizonyítására hogy a növények a formaldehidet mint tápanyagot képesek értékesíteni, szintén végeztek kísérletek^{1/}, melyek azonban ismét nem támogatták a Bayer féle hipotesist, minthogy a vizagálatokat napfényen hajtotték végre. Ugylátszik ugyanis hogy a növény a formaldehidet oxidálja, s a keletkezett savat fény segélyével szénhidráttá redukálja. Már Jacoby^{2/} megállapítja azt, hogy a formaldehidet a növény nem kötheti meg, hanem ez azonnal átalakul magasabb polimerizációs terméké. Hogy valóban átalakulásról és nem megkötésről van szó, azt igazolja Jacoby szerint az a körülmény is hogy a szárazanyagtartalom növekedés nagyban függ a kísérleti feltételektől. Márészt Bokorny^{3/} kísérletei szintén emellett szólnak, amennyiben ő azt tapasztalta, hogy ha a² növényekben lévő formaldehid-mennyiség nem a-

1/ Grafe und E.Visser, Ber. d. deut. bot. Ges. 27, 431, 1909.

2/ M.Jacoby, Biochem. Zeitschr. 101, 1.1919.

3/ Ber. d. deut. chem. Ges. 128, 119.1922.

lakult volna át, akkor elpusztította volna a sejteket, ami azonban nála nem következett be. Ujabbán főleg Jacoby^{1/} és Sabalitschka^{2/} végeztek érdekes kísérleteket sötétben, napfény kizárásával. Jacoby--aki levágott levelekkel /Tropaeolum majus/ dolgozott--jelentékeny különbségeket észlelt a formaldehides atmoszférában eltartott levelek és a kontroll levelek szárazanyag tartalma között /kontroll 10 %, formaldehides 15.4 %/. Hasonló eredményre jutott Sabalitschka is, aki egész növényekkel hajtotta végre kísérleteit /Elo-dea canadensis /, Őnál a szárazanyag növekedéssel a cukor és keményítő tartalom is megnövekedett. Kísérleteimben a keményítő kvantitatív meghatározására nem is terjeszkedtem ki, minthogy minden esetben a keményítőre qualitativ negatív reakciót kaptam, így tehát a formaldehidnek keményítővé való kondenzálódásáról szerintem nem is lehet szó. Bernauer Klára^{3/} egyik kísérletsorozatában Sabalitschka és Jacoby eredményeivel egyező értékeket nyert. Így pl. formaldehides leveleknél 14.4, 13.8 % a szárazanyagtartalom, kontroll leveleknél 13.8, 11.8 %. A formaldehides és kontroll levelek száraz-

1/ Loc.cit.

2/ Loc.cit; Biochem.Zeitschr.144, 545,1924;128,119,1922

3/ Bernauer K.A formaldehid hipotézis kísérleti bizonyítékai /dokt.ért./

nyagtartalma közti különbség még nem bizonyítja a tényleges növekedést, minthogy kísérleteim folyamán acetaldehidet és toluol juttatva a levelekhez hasonló különbségeket tapasztaltam, ami az I. táblázat adataiból is kitűnik.

I. Táblázat.

Sor szám	Kísérleti idő órákban	Etiolált levelek sz. a. %	Közép érték %	Toluol. levelek sz. a. %	Közép érték %	Kontroll levelek sz. a. %	Közép érték %
1	28	14.25 14.95 14.43	14.53	14.83 14.74 15.08	14.67	13.65 15.50 13.80	13.62
Acetaldehidés							
2	30	14.83 14.63 14.97	14.81	14.23 14.30 14.12	14.22	13.95 13.95 13.99	13.95
3	30	14.29 14.75 14.10	14.38	14.00 14.00 13.75	13.94	13.38 13.39 13.27	13.34
Sor	Kísérleti idő órákban	Etiolált levelek cukor %	Közép érték %	Toluol. levelek cukor %	Közép érték %	Kontroll levelek cukor %	Közép érték %
1	28	11.00 10.05 10.62	10.7	10.70 10.93 10.85	10.84	10.19 10.48 9.97	10.2
Acetaldehidés							
2	30	10.4 10.36 10.52	10.42	10.01 10.08 10.10	10.06	10.32 10.07 10.16	10.18
3	30	10.82 10.76 10.24	10.6	9.99 10.18 10.19	10.12	9.81 9.96 9.73	9.78

Ezzel szemben az etiolált levelek eredeti és a formaldehidés levelek szárazanyagtartalma közötti differencia igenis bizonyító lehet

a formaldehid asszimilációjára amint az kísérleteim folyamán be is igazolódott. Bernauer^{1/} az etiolált levelek eredeti szarazanyagtartalmát nagyobbnak találta /15.2%/ mint a formaldehidos levelek szarazanyagtartalmát /14.8%/. Saját kísérleteimnél minden esetben növekedést tapasztaltam a formaldehidos légkörben tartott levelek szarazanyagtartamában.

Annak eldöntésére, hogy a formaldehid paralizálólág hat-e a széndioxidot elbontó enzimekre, oly módon végeztem kísérleteket, hogy meghatároztam a formalinos és tiszta levegőben tartott levelek kéndioxid kielégzését, és pedig úgy friss, mint etiolált levelekkel. Mindkét esetben formaldehid hatására a kielégzett széndioxid mennyiségének esökkenését tapasztaltam, amit a III. táblázat adatai is bizonyítanak. A kísérlet végrehajtása Bernauer dr. értekezésében ismertetett módon történt s az adataim az ő eredményével egyező értékek.

1/ Loc. cit.

II. Táblázat

Kísérlet hoz hasz- nált levél	Kísérle- ti idő órákban	Tropaeolum levél		CO ₂ mg		100g levegő száma	
		form. levél	kontr. levél	form. levél	kontr. levél	form. levél	kontr. levél
friss levél	25	2.1420	2.2783	10.3	23.1	480.9	1014
etiolált levél	25	2.1407	2.1261	5.3	12.1	247.5	569.2
	25	1.9539	1.9395	5.7	10.1	291.7	820.6

Amint a táblázat adataiból is kitűnik, a formaldéhid körülbelül a felére nyomta le a széndioxid kielégzést úgy a friss, mint az etiolált levelek esetében.

A kísérletek keresztülvitelét a következőkben kívánom ismertetni: előzőleg 48 órán át hagytam a kísérleti leveleket / Tropaeolum majus/ sötétben állni és pedig oly módon, hogy 9 kis edénykében átfurt dugón át szép egészséges leveleket helyeztem el, úgy hogy száruk a vízbe ért. A dugó nyílásait ezután parafinréteggel vontam be. Addig hagytam őket sötétben állni, míg a mellettük szintén vízbe állított levelek próbáiban keményítő qualitative már nem volt kimutatható. A keményítő kimutatása^{1/} úgy történt, hogy a leveleket először forró vízben főztem, azután forró alkohollal a klorofillt kioldottam belőlük alkoholos jóoldatban hagytam állni rö-

^{1/} Detmer: Pflanzenphysiologisches Praktikum.

vid ideig őket. Az áthajtást csak akkor kezdtam el, ha a levelek már keményítőmentesek voltak, vagyis jód-tól már nem kékültek meg. A csülkített 9 adényke közül hármat felhasználtam a kezdeti szárazanyag illetve cukortartalom meghatározásához, 3-3-at pedig egy-egy respirációs hengerbe tettem és az egyiket vízen, a másikon pedig 4 %-os formaldehidben átmenő levegőt hajtottam át. A kísérlet /áthajtás/ ideje 27-120 óra volt. Az áthajtás csak nappal történt éjjelre a hengerek nyitászai mindig le voltak zárva, kísérlet lezárásával a leveleket a szárazanyag meghatározáshoz azonnal szárítésszekrénybe tettem s állandó súlyig szárítottam. A cukormeghatározást a következőképp végeztem: a kiszáritott és porradörzsölt *Tropaeolum* leveleket még egyszer kiszáritottam, azután lemártam, bevittem egy Erlenseyer lombikba ráöntöttem 40 cm³ vizet s szitálásig végett 5 cm³ 20 %-os mercuronitrátot. Polytanon náziás edényben két óráig hagytam állni szobahőfokon. Ezután lassúval, vízzel jól kimostam a szűrletet 100 cm³-ra flegészítettem s felesleges mercuronitrát eltávolítás végett késhégygázi konghasót adtam hozzá, ismét szűrtem s a meghatározáshoz minden alkalommal 50 cm³-t használtam belőle. Hogy az esetleg je-

lenlévő s közvetlenül nem redukálódó poliszaccharidokban is meghatározható legyen a cukor, az 50 cm^3 oldatot 7.5 cm^3 $n/10$ sósav hozzáadásával vízfürdőn fél órán át való melegítéssel visszafolyócsövet alkalmazva, invertáltam. Ezután a savat 7.5 cm^3 $n/10$ nátronlúggal neutralizáltam s a cukrot Bertrand szerint meghatároztam. Az oldathoz adtam 15 cm^3 CuSO_4 és 15 cm^3 lugos Saignette só oldatot, 3 percig forraltam Gooch tégelyen szűrtem, a cuprooxidot oldottam kénsavas ferriszulfátban s $n/20$ KMnO_4 -tal titráltam. A most következő kísérletsorozatoknál a leveleket áthajtás előtt mértem le, s ezen adatokat a szárazanyag-ra vonatkozólag a harmadik, a cukorra pedig a negyedik táblázat tartalmazza.

III. Táblázat

Sor- szám	Kísérle- ti idő órákban	Etiolált levelek sz. a. \bar{x}	Közép érték	Formald. levelek sz. a. \bar{x}	Közép érték	Kontroll levelek sz. a. \bar{x}	Közép érték
1.	26	13.72 13.82 13.99	13.84	14.37 14.48 14.64	14.5	13.56 13.84 13.92	13.77
2.	28	13.75 14.00 14.09	13.98	14.08 14.27 14.37	14.22	13.88 13.95 13.71	13.84
3.	29	13.06 13.26 12.72	13.01	13.4 13.44 13.76	13.53	12.54 12.46 12.36	12.45
4.	30	13.52 13.56 13.31	13.46	14.14 14.09 14.08	14.10	12.82 13.05 13.23	13.03
5.	30	13.58 13.57 13.50	13.55	14.13 14.28 14.17	14.16	13.5 13.33 13.54	13.45
6.	30	13.59 13.10 13.26	13.31	14.53 14.66 15.10	14.76	13.19 13.74 13.32	13.41
7.	120	14.36 14.7 14.50	14.52	15.52 15.14 15.06	15.24	13.55 13.68 13.87	13.62

IV. Táblázat

Sor- szám	Kísérle- ti idő órákban	Etiolált levelek cukor	Közép érték	Formald. levelek cukor	Közép érték	Kontroll levelek cukor	Közép érték
1.	26	7.42 7.30 7.76	7.49	7.69 7.81 7.90	7.80	7.46 7.60 8.91	7.32
2.	28	10.10 10.46 10.58	10.38	10.90 10.86 11.06	10.93	9.82 10.03 10.49	10.11
3.	29	10.36 10.22 10.48	10.35	10.84 10.76 10.96	10.85	10.56 10.40 10.19	10.39
4.	30	10.12 10.21 9.88	10.07	10.85 10.46 11.01	10.77	9.87 10.03 9.40	9.73
5.	30	10.28 10.24 9.90	10.17	10.51 10.97 11.14	10.87	9.88 9.42 10.16	9.82
6.	30	9.48 9.06 9.12	9.22	10.86 10.13 10.52	10.50	9.42 9.39 8.84	9.21
7.	120	10.16 10.56 10.60	10.44	11.1 10.98 11.2	11.09	9.56 9.28 9.26	9.36

Amint a táblázat adataiból is látható, minden alkalommal növekedést tapasztaltam a formaldehides levelek esetében. Minthogy a kontroll leveleknél mindig kisebb értéket kaptam mint az eredeti leveleknél, úgy feltehető, hogy a kísérlet folyamán a kontroll leveleknél egy bizonyos mennyiségű cukor használódott el; most már ha a tényleges növekedést akarom feltüntetni, akkor úgy járok el, hogy az eredeti és a formaldehides levelek cukortartalma közti különbséghez adom hozzá még az elélegződött cukor-

mennyiségnek a felét; azért csak a felét mert a formaldehid különben is lenyomja felére a lélegzést, s így az észlelt különbség is csak feleannyi. Az ily módon számított növekedést a következő táblázat tünteti fel.

Etiolált lev. cukor % közép érték	Formald. lev. cukor % közép érték	Kontroll lev. cukor % közép érték	Észlelt növekedés %
7.49	7.8	7.32	0.40
10.38	10.92	10.11	0.67
10.35	10.85	10.39	0.53
10.07	10.77	9.73	0.87
10.17	10.87	9.82	0.88
9.22	10.50	9.21	1.28
10.44	11.09	9.36	1.71

Ha a kísérleteket oly módon hajtottam végre hogy a leveleket csak az áthajtás befejeztével mértem le, akkor még szembetűnőbb különbségeket észleltem, amint az az V. és VI. táblázatból is látható.

V. Táblázat.

Sorszám	Kísérleti idő órákban	Etiolált levelek sz. a. %	Közép érték %	Formald. levelek sz. a. %	Kontroll levelek %	Közép érték %
1	30	15.55	15.25	15.96	13.10	13.25
		15.28		15.98	13.32	
		14.92		15.79	13.35	
2	30	14.30	14.42	15.30	14.11	13.78
		14.57		15.53	13.59	
		14.41		15.26	13.65	

VI. Táblázat.

Sor- szám	Kísérle- ti idő órákban	Etiolált levelek cukor %	Közép érték %	Formald. levelek cukor %	Közép érték %	Kontroll levelek %	Közép érték %
1	30	9.63	9.88	11.40	11.21	8.94	9.28
		9.75		10.83		9.20	
		10.27		11.60		9.72	
2	30	8.90	9.08	10.28	10.11	8.75	8.76
		9.14		9.96		8.56	
		9.22		10.10		8.88	

Az észlelt növekedést az előbbi módon számítva a következő táblázat tünteti fel.

Etiolált lev. cukor % közép érték	Formald. lev. cukor % kö- zép érték	Kontroll lev. cukor % kö- zép érték	Észlelt növe- kedés %
9.88	11.21	9.28	1.63
9.08	10.11	8.76	1.19

Mindent egybevetve tehát vizsgálataim végleges kísérleti bizonyítékait adják a Bayer féle formaldehid-
des assimilációs hipotézisnek, csak hogy Jacoby, Sabalitschka
valamint Bernauer dr eredményeitől eltérőleg, kísérlete-
im alapján a formaldehid assimilálása következtében előál-
ló szárazanyag illetőleg cukortartalom növekedésnek nem a
formaldehides és kontrolli levelek szárazanyag illetőleg cu-
kortartalma közti különbség a mértéke, hanem az etiolált
és a formaldehides levelek szárazanyag illetve cukortar-
talma közt fennálló különbség.

5203-1952
HE KK 527011/110011 GUY SZ