

KÖZLEMÉNY A KOLOZSVÁRI MAGY. KIR. FERENCZ JÓZSEF TUDOMÁNY-EGYETEM ÉLETTANI INTÉZETÉBŐL.

Igazgató: DR. UDRÁNSZKY LÁSZLÓ ny. r. tanár.

## A Molisch-Udránszky-féle $\alpha$ -naphtholkénsav reakzióról.\*

(3 ábrával, 1 táblázattal)

REINBOLD BÉLA dr. élet- és kórvegytani tanársegédttől.

MOLISCH<sup>1</sup> 1886-ban felismerte, hogy cukrok oldatai  $\alpha$ -naphthollal és tömény kénsavval összerázva sötét ibolya színt vesznek fel, ha pedig  $\alpha$ -naphthol helyett thymolt használunk a reakcióhoz, a keverék cizinóber-rubin-, illetve karmin vörösre színeződik. E reakciókat kizárólag cukorreakcióknak tekintette, megjegyezte azonban, hogy más szénhidrátok és glykosidák, melyekből ásványi sav behatása alatt cukor hasad le, ennek révén  $\alpha$ -naphthollal vagy thymollal és kénsavval közvetett úton szintén jellegző színeződést adnak. Minthogy úgy találta, hogy az ép emberi vizelet igen kifejezetten adja e reakciókat, teljes határozottsággal oda nyilatkozott, hogy ez cukrot tartalmaz.

Ámbár e következtetést a későbbi vizsgálatok beigazolták, MOLISCH ezen állítása mégis több oldalról ellenmondásokra talált. Egyfelől ugyanis hiányzott a reakció lényegének ismerete, másfelől pedig kiderült, hogy a MOLISCH előírása szerint végzett kémzés cukrokon és savakkal kezelésnél cukrot adó vegyületeken kívül más anyagokkal is sikerül. Így SEEGEN<sup>2</sup> kimutatta, hogy teljesen tiszta fehérjekészítmények is adják e szín-

\* Előadatott az E. M. E. orvos-természettudományi szakosztályának 1903. évi október hó 30-án tartott orvosi szakülésén.

reakciókat. MOLISCH<sup>17</sup> második közleményében kénsav helyett sósav használatát ajánlotta és felhívta a figyelmet azokra a különbségekre, melyek az eljárás ilyen módosítása mellett cukrok és fehérjék reakciója között észlelhetők.

SEEGEN azon kívánságának, hogy MOLISCH reakcióinak értékesítéséhez szükséges volna ismerni a reakciók alapjául szolgáló vegyi folyamatokat, csakhamar megfeleltek UDRÁNSZKY-nak<sup>31</sup> a furfurool színreakcióira vonatkozó vizsgálatait, melyek a MOLISCH-féle reakcióknak ugyanezek a furfuroolreakciók között jelöltek helyet.

A MOLISCH-UDRÁNSZKY-féle reakció tehát tulajdonképen a PETTENKOFER-féle epesav reakcióval és az IHL-féle<sup>12</sup> cellulose reakcióval egy csoportba tartozik.

E reakciók rendkívül érzékenyek. Régiségüknél és kevésbé ismert voltuknál fogva érdekesek BENCE JONES<sup>1</sup> ide vonatkozó adatai, melyekből kitűnik, hogy ő a PETTENKOFER-féle reakciónak, mint cukorreakciónak érzékenységi határát 0·4%-os szőlőcukoroldatnál találta. Ebből az oldatból egy cseppet vett a reakcióhoz, tehát 0·2 milligr. szőlőcukrot még ki tudott mutatni ezen úton. MOLISCH<sup>16</sup> 0·01 milligr. szőlőcukorral még kapott színreakciót. UDRÁNSZKY<sup>31</sup> a kénsav és vizes oldat érintkezési határán fellépő színes gyűrűt véve tekintetbe, a reakció érzékenységének határát 0·028 milligramm szőlőcukornál találta. LUTHER,<sup>14</sup> ROOS<sup>20</sup> és TREUPEL<sup>30</sup> 0·01—0·02%-os szőlőcukoroldatok egy-egy cseppjével, vagyis 0·005—0·01 milligramm szőlőcukorral még felismerhető színeződést kaptak. TREUPEL előírása szerint végzett előzetes kísérleteimnél szintén ilyen fokban hígított szőlőcukoroldatok alkalmazásával értem el a reakció érzékenységének határát.

Ez a nagyfokú érzékenység nemcsak szénhidrátok vagy ezekkel rokon vegyületek nyomainak minőleges kimutatására tette alkalmassá a MOLISCH-UDRÁNSZKY-féle reakciót, hanem szénhidrátok, helyesebben furfurolfejlesztő anyagok igen kis mennyiségeinek kvantitatív meghatározására is mintegy kijelölte. UDRÁNSZKY<sup>31</sup> előbb klinikai célból a még ép és a már diabetesesnek mondható vizelet megkülönböztetésére használta fel az  $\alpha$ -naphtholkénsav reakciót, később<sup>32</sup> pedig ugyanezen az alapon

módszert dolgozott ki a vizelet szénhydráttartalmának megbecsülésére. Módszerét LUTHER,<sup>14</sup> ROOS<sup>20</sup> és TREUPEL<sup>30</sup> több-kevesebb módosítással az ép emberi vizelet szénhydráttartalmára irányuló vizsgálataiknál alkalmazták, POSNER és EPENSTEIN<sup>19</sup> pedig diabeteses vizeletek megvizsgálására használták.

A MOLISCH-UDRÁNSZKY-féle  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakcióra alapított mennyileges eljárások lényegileg megegyeznek a többi colorimetriás eljárással. A vizsgálandó oldatot hígítjuk mindaddig, míg elérjük a reakció érzékenysége határát, mi az adott feltételek mellett ismert töménységű szénhydrát-oldatnak felel meg, vagy addig, míg az oldat ép olyan élénk reakciót ad, mint ismert töménységű alapoldatunk. A hígítás mértékéből kiszámíthatjuk az eredeti oldat töménységét. Ennek az eljárásnak a colorimetriás eljárások közös hátrányai mellett más nehézségei is vannak. Ezek között első sorban említendő e színreakcióknak rendkívüli érzékenysége, minek következtében a vizsgálandó oldatokat többnyire igen nagy fokban kell hígítani, hogy jól összehasonlítható, kellően világos színeződést kapjunk. Ez a körülmény jelentékenyen növelheti az eljárás valószínű hibáját, annival inkább, mert a reakció feltételeinek aránylag csekély megváltoztatása, vagy a legkisebb szennyezés (szervi eredetű porszemese, gyapotszálacska stb.) a színeződés fokára nagy befolyást gyakorolhat. Fölötte gondos kivétel mellett azonban — mint azt tiszta oldatokkal végzett előzetes kísérletek mutatták — ez eljárással, nehézségei dacára is, meg lehetős pontos eredményhez lehet jutni.

Más kérdés azonban az, hogy ezt az eredményt miképpen lehet értékesíteni. UDRÁNSZKY kezdeményezésére a furfurolfejllesztő képességet a redukáló képességhez hasonlóan szőlőcukorra szokás vonatkoztatni, bár jól tudjuk, hogy így kapott értékeink egyik esetben sem felelnek meg a redukáló vagy furfurolfejllesztő anyagok tényleg jelenlévő mennyiségeinek. Eredményünk tehát nem jelent többet, mint hogy vizsgált oldatunk az adott feltételek mellett annyi furfurolt fejleszt, mint alapoldatunknak, illetve a kísérleti alapúl vett szénhydrátnak (többnyire szőlőcukornak) bizonyos mennyisége. Ez eredményből jól kiszámíthatnók a vizsgált oldat töménységét, ha az csupán egyféle

és pedig ismert furfurolfejlesztő anyagot tartalmazna. Mihelyt azonban több ilyen anyag van a vizsgálendő oldatban, a meghatározás meglehetősen bizonytalan értékűvé válik, minthogy a különböző furfurolfejlesztő anyagok nem egyforma mennyiségben termelnek furfurolt. Ismeretlen előttünk az is, hogy azon kísérleti feltételek, melyek egy bizonyos szénhydrát furfurolfejlesztésére vonatkozólag kedvezőknek bizonyultak, ép oly kedvezők-e a többi furfurolfejlesztő anyagoknál is, vagy nem?

Különböző szerzők eredményeinek összehasonlítása pedig, ha csak némileg is eltérő kísérleti feltételek mellett végezték vizsgálataikat, jóformán lehetetlen, minthogy nem ismerjük a hatást, melyet a kísérlet feltételeinek különbözősége a reakció végeredményére gyakorolhatott.

Az  $\alpha$ -naphтол-kénsav reakció azonban ezen nehézségei és hiányai daczára is figyelmet érdemel, mert érzékenységénél fogva eddigelé ez adja meg az egyedüli módot az olyan folyadékok összes szénhydráttartalmának, illetve furfurolfejlesztő képességének meghatározására, melyek mint az ép emberi vizelet, csak igen kevés furfurolfejlesztő anyagot tartalmaznak. Az ép vizelet szénhydráttartalmának tanulmányozásánál nem szabad egyoldalú megfigyelésekkel megelégednünk, hanem vizsgálatainkat különböző irányú módszerekkel a szénhydrátok lehetőleg minden sajátságára ki kell terjesztenünk. Kétségtelen, hogy a szénhydrát, illetve ezukor meghatározására szolgáló többi módszer között és mellett a furfurolfejlesztés vizsgálata értékes adatokat nyújthat. Másfelől a fehérjék furfurolfejlesztő atomcsoportjának kimutatására és esetleg mennyileges meghatározására sem áll jelenleg más könnyen végrehajtható módszer rendelkezésünkre, mint a MOLISCH-UDRÁNSZKY-féle reakció.

A MOLISCH-UDRÁNSZKY-féle reakció érdekességét nagyban növelte annak felismerése, hogy pentosek, melyek sav behatása alatt bőven termelnek furfurolt, az állati szervezetben igen elterjedten fordulnak elő. Mióta SALKÓWSKI-nak<sup>24, 22</sup> az emberi vizeletben is sikerült pentoset kimutatni, számos szerző foglalkozott az ép és kóros vizelet pentosetartalmának vizsgálásával. EBSTEIN<sup>7</sup> kimutatta, hogy már igen kis mennyiségű szabad pentose bevétele után ez a vizeletben részben megtalálható. Ezzel szemben

pentosekban aránylag dús állati részek bekebelezése után pentosenak a vizeletbe jutását a jelenleg használatos pentose-reagensekkel nem sikerült kimutatni, míg BENDIX<sup>2</sup> észlelete szerint, pentosetartalmú növényi eledelék élvezése után pentose kimutatható mennyiségben megy át a vizeletbe. Nem lehetetlen, hogy az ép emberi vizelet furfurolfejlesztő képessége is részben pentosetól ered.

Tekintetbe véve azon kérdésnek jelentőségét, hogy az  $\alpha$ -naphthol-kénsav próba mennyiből tekinthető tényleg általános szénhidrátreakciónak, valamint azt, hogy a reakció kifejlődésének mellékkörülményeit illetőleg nem egy kérdés még eldöntetlen, a reakció feltételeinek tüzetesebb tanulmányozása nem látszott fölöslegesnek. Különösen pedig érdekléssel birt annak az eltérésnek tüzetesebb tanulmányozása, melyet LUTHER vett észre a furfurol és viszont a szőlőcukor  $\alpha$ -naphtholkénsav reakciójának fényelnyelési jelenségei között.

A furfurol vagy szénhidrátoldat, kénsav és  $\alpha$ -naphthol összekeverésénél kiképződő színreakció a színeződés foka, sőt a színárnyalat milyensége tekintetéből is bizonyos különbségeket mutat a szerint, a mint a reakció feltételei több-kevesebb változást szenvednek. A színreakció kiképződésére a furfurol, illetve furfurolfejlesztő oldat töménységén és mennyiségén kívül az alkalmazott kénsav töménysége és mennyisége, a reakció keverék megmelegedése, illetve az összekeverés módja, továbbá a reakció keverékhez adott  $\alpha$ -naphthol mennyisége, az  $\alpha$ -naphthol hozzáadásának módja és a reagensek összekeverésének időbeli sorrendje is befolyással lehet. A színreakció kiképződésére legkedvezőbb kísérleti feltételek megállapítása céljából e tényezők befolyását sorra vizsgáltam.

Már eleve feltehető, hogy a MOLISCH-UDRÁNSZKY-féle reakció két szakaszban megy végbe. Ezek egyike a furfurol lehasadása a tömény kénsav behatása alatt, másika a színes anyag kiképződése. Annak eldöntése céljából, hogy a kísérleti feltételek megváltoztatása az első, vagy a második folyamatra, vagy pedig mindkettőre gyakorol-e olyan befolyást, mely a reakció végeredményének megváltozásában nyilvánul, a reakció mindkét része külön tanulmányozást igényel. Minthogy pedig a reak-

ezio tulajdonképpen a második folyamat, vagyis a színes anyag képződése révén válik észrevehetővé, kísérleteim első csoportját szénhidrátoldatok helyett tiszta furfuroldattal végeztem, kirekesztve ez által a kísérletből annak a körülménynek zavaró hatását, hogy a kísérlet feltételeinek más czélből történő megváltoztatásánál az első folyamat, t. i. a furfurool lehasadása is változásnak lehet alávetve.

#### A furfurool $\alpha$ -naphtol-kénsav reakciója.

A kénsav mennyiségének és a reakciókeverék megmelegedésének hatása. MOLISCH<sup>10</sup> eredeti előírása szerint a vizsgálandó folyadék  $\frac{1}{2}$ —1 cm.<sup>3</sup>-ét,  $\alpha$ -naphtol hozzáadása után ugyanannyi, vagy kétszer annyi tömény kénsavval kell összerázni. UDRÁNSZKY<sup>32</sup> 0.5 cm.<sup>3</sup> vizes folyadékot mintegy 1 cm.<sup>3</sup> tömény kénsavval ágyazott alá és az érintkezési határon fellépő színes gyűrűt vizsgálta. LUTHER<sup>14</sup> a szőlőcukoroldat egy cseppjéhez fecskendő palackból adott 0.5 cm.<sup>3</sup>-nyi vizet és ezen oldatot 1 cm.<sup>3</sup>-nyi tömény kénsavval ágyazta alá; egyes esetekben azonban összerázta a folyadékokat és a keverék színét vette figyelembe. ROOS<sup>20</sup> LUTHER előírása szerint végezte reakcióit, de csupán a színes gyűrű kifejlődésére volt tekintettel. TREUPEL<sup>30</sup> ellenben a kénsav és vizes folyadék összekeverése után keletkező színre fektette a fősúlyt és az aláágyazásnál a folyadékok érintkezési határan fellépő színes gyűrűt csak mellékesen vizsgálta. Ez a kísérleti berendezés természetesen a keverendő vizes folyadék és kénsav mennyiségeinek állandó arányát tette szükségessé. Ezért TREUPEL kifejezetten hangsúlyozta, hogy mennyileges irányú kísérleteknél, tehát oly esetekben, midőn a kifejlődő színeződés fokát figyeljük, a reakcióhoz nem körülbelül 0.5 cm.<sup>3</sup> vizet és körülbelül 1 cm.<sup>3</sup> kénsavat, hanem pontosan 0.5 cm.<sup>3</sup> vizet és pontosan 1 cm.<sup>3</sup> kénsavat kell vennünk. A folyadékokat cseppek száma szerint mérte.

LUTHER és ROOS, de különösen TREUPEL kiemelték, hogy a szőlőcukorral végzett  $\alpha$ -naphtol-kénsav próbánál szükség van a kénsav és víz keveredésénél keletkező melegre, hogy a furfurool a szőlőcukorból lehasadjon. Arról, hogy magának a színes anyagnak képződésére milyen befolyással van a megmelegedés,

illetve a keverék kénsav tartalma, nem tesznek említést. Ezen kérdések vizsgálása céljából kísérleteimet \* oly módon végeztem, hogy 0·01 milligramm furfurolt tartalmazó 1 cm.<sup>3</sup>-nyi vizes folyadékot 4 csepp 5%-os metylalkoholos  $\alpha$ -naphtololdattal kevervén 0·8, 1·0, 1·2, 1·5, 2·0, 2·5, illetve 3·0 cm.<sup>3</sup> tömény kénsavval aláagyasztam és hűtés nélkül összeráztam. 0·8 cm.<sup>3</sup> kénsavval halvány barackvirág színt kaptam; ez rövid idő alatt teljesen eltűnt. 1 cm.<sup>3</sup> és 1·2 cm.<sup>3</sup> kénsav alkalmazása mellett ugyanilyen szín állott elő, ez azonban előbbi esetben sárgába ment át, utóbbi esetben pedig megmaradt, de halványodott. E három próba zavaros volt, a több kénsavat tartalmazó keverékek ellenben szép ragyogó színűekké lettek. 1·5—2·0 cm.<sup>3</sup> kénsavval a keverék málnalé színt vett fel; ez 2·0 cm.<sup>3</sup> kénsav alkalmazása mellett valamivel sötétebb és állandóbb volt, mint az 1·5 cm.<sup>3</sup>

\* E kísérleteknél kétszer lepárolt, víztiszta, 24° C-nál 1·1575, 15° C-nál 1·1660 fajsúlyú furfurolból készített 0·01%-os furfurololdatot, a későbbi kísérleteknél metylalkoholból átjegecizett ismert víztartalmú szőlőcukorból készített 0·01—0·05%-os szőlőcukoroldatot használtam. Ez oldatoknak esetenként szükséges mennyiségeit pontosan 0·02 cm.<sup>3</sup>-ekre osztott kis burettek segítségével mértem le. Hasonló burettekkel mértem a kétszer lepárolt vizet, melylyel a furfurol, illetőleg a szőlőcukoroldat lemért mennyiségét 1—1 cm.<sup>3</sup>-re higitottam fel.

A KAHLBAUM, illetve MERCK-féle tömény kénsav (fajs. 15° C-nál: 1·840), melyet használtam salétromsavas és salétromossavas vegyületet, furfurolfejlesztő anyagot nyomokban sem tartalmazott. A kénsavat minden esetben 0·1 cm.<sup>3</sup>-ekre osztott üvegcsapos burettekből adtam a vizes folyadékhoz.

Az  $\alpha$ -naphtol (puriss. resublimat. magánlaboratoriumból; albiss. MERCK) kísérleteim egy részénél 5%-os metylalkoholos (puriss. pro analysi MERCK) oldat alakjában alkalmaztam. Ez oldatot üvegcsapos szivornya-készülékkel ellátott barna üvegben tartottam és cseppenként adtam a reakciókeverékekhez.

Az  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakciókat egyenlően tág, egyforma fuvású, színtelen kémcsövekben végeztem, különös gondot fordítva arra, hogy az egymással összehasonlítandó színes folyadékok egyforma fénytörési viszonyok közé jussanak. Az összehasonlítás eleintén át- és föleső fényben, fehér alap fölött történt, később áteső fényben sötét fiúlkében, melybe csak egy kb 150 cm.<sup>2</sup>-nyi fehér, áttetsző szűrőpapírral borított nyíláson át jutott fény. Ez a berendezés a környezet tárgyairól jövő színes visszaverődött fény kizárásával lehetővé teszi, hogy a színárnyalatnak és a színezettség fokának igen csekély különbségeit is felismerjük.

kénsavval készített keverék színeződése. 2·5—3·0 cm.<sup>3</sup> kénsavval nemcsak gyengébb volt a reakció, mint az előbbi esetben hanem a szín jellege is más volt, a keverékek halvány eperszínt vettek fel.

Legkedvezőbbnek találtam tehát a vizes folyadék és kénsav azon arányát (1:2), melyet az eddigi szerzők is több-kevesebb pontossággal betartottak. Ezen arány betartása mellett igyekeztem a víz és kénsav keveredéséből származó ismeretlen fokú megmelegedés hatását kizárni, illetőleg könnyen mérhető hővel helyettesíteni.

0·01 milligr. furfurolt tartalmazó 1 cm.<sup>3</sup>-nyi vizes folyadékot erélyes hűtés közben kevertem 2 cm.<sup>3</sup> kénsavval, az  $\alpha$ -naphtol pedig az előbbi mennyiségben utólagosan adtam a lehűtött keverékhez. A keverékek néhány percz alatt már melegítés nélkül is jellegzetes málnalé színt vettek fel, azonban kissé zavarosak voltak, színük csak felmelegítéskor vált ragyogóvá. Bár a színeződés foka melegítés közben nem sokat emelkedett, mégis észrevehető volt, hogy tetőpontját 65° C-nál érte el. A glicerinfürdőben 2—2 perczig 65, 75, 85, 120, 130° C-ra felmelegített próbák színezettségének foka egyforma volt. Azon próbák, melyeket ennél magasabb hőfoknak tettem ki, a mellett, hogy sárgás árnyalatot vettek fel, mi a hőfok emelkedésével arányosan mindinkább előtérbe lépett, egyszersmind az előbbieknél gyengébben színeződtek. A 160° C-ra felmelegített próba világos barna volt, gyengén rózsaszínes árnyalattal, míg a felforralt próba ugyanolyan halvány barna színt vett fel, mint a csupán  $\alpha$ -naphtollal felforralt hasonló töménységű kénsav.

Némileg eltérő viszonyokat találtam még hígabb furfurolt-oldat alkalmazása mellett, a mennyiben ilyenkor a reakciókeverékek csak lassan és kevésbé színeződnek. Ennek következtében jobban észlelhetjük, hogy a színreakció csak 50—70° C-nál válik teljessé.

*Az alkalmazott  $\alpha$ -naphtol mennyiségének és az alkalmazás módjának befolyása a színreakcióra.* A mily tüzetesek az  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakcióra vonatkozó előírások sok más tekintetben, époly kevés pontos útastítást találunk az alkalmazandó  $\alpha$ -naphtol mennyiségére vonatkozólag.

MOLISCH<sup>16</sup> szerint 0·5—1 cm.<sup>3</sup> vizsgálandó folyadékhoz 2 csepp 15—20%-os alkoholos  $\alpha$ -naphtololdat adandó. UDRÁNSZKY az  $\alpha$ -naphtol 15%-os,<sup>31</sup> illetve hidegen telített<sup>32</sup> oldatából adott 2—2 cseppet 0·5 cm.<sup>3</sup>-nyi vizes folyadékhoz. LUTHER<sup>14</sup> és ROOS<sup>20</sup> ugyanennyi vizes folyadékot 1 csepp 10%-os chloroformiumos  $\alpha$ -naphtololdattal keverték. TREUPEL<sup>30</sup> chloroformium helyett methylalkoholt használt az  $\alpha$ -naphtol oldására, minthogy a chloroformiumos oldatból nem mindig sikerül egyetlen cseppet lemérni, ha pedig 2 vagy 3 csepp  $\alpha$ -naphtololdat jut a reakciókeverékbe, ez már befolyással van a színreakcióra. SALKOWSKI,<sup>21</sup> ki e reakciót, az előbbi szerzőktől eltérően csak minőleges vizsgálatokra használta, az  $\alpha$ -naphtolt 10%-os aethyl-, ill. methylalkoholos oldatban alkalmazta.

Valamennyi szerző a kénsavval kezelés előtt adta az  $\alpha$ -naphtolt a megvizsgálandó vizes folyadékhoz. Kísérleteimből kitűnt, hogy ha a furfurololdatot előbb keverjük a megfelelő mennyiségű tömény kénsavval, lehűtjük, csak azután adjuk hozzá az  $\alpha$ -naphtolt és ezzel mérsékelten melegítjük (55—70° C.), sokkal ragyogóbb, tisztább és e mellett sötétebb színt kapunk, mintha az  $\alpha$ -naphtollal már kevert furfurololdatot rázzuk össze, hűtés közben, vagy a nélkül kénsavval. Ezért, ragaszkodva a vizes folyadék és tömény kénsav azon arányához, melyet a fentebbiek szerint legkedvezőbbnek találtam, a reakciókat a következő módon végeztem.

0·002, 0·008, 0·010, 0·012 milligr. furfurolt tartalmazó, 1—1 cm.<sup>3</sup>-nyi vizes folyadékot kevertem hűtés közben 2—2 cm.<sup>3</sup>-nyi tömény kénsavval.\* A hideg folyadékhoz 1—6 csepp 5%-os methylalkoholos  $\alpha$ -naphtol-oldatot adtam és a keverékeket néhány percre 50—60° C.-ra melegített vízfürdőbe helyeztem. Több ilyen irányú kísérletből kitűnt, hogy 0·008, 0·012 milligr. furfurol ilyen kísérleti feltételek mellett 2—3 csepp  $\alpha$ -naphtol oldattal adott legsötétebb színeződést, néha azonban már 3

\* Egyes esetekben úgy jártam el, hogy vizes furfurololdat nagyobb mennyiségét kevertem erélyes hűtés közben kétszeres mennyiségű tömény kénsavval. Az egyes próbákhoz e kénsavas oldatból mértem le az esetenként szükséges mennyiséget és ezt 3—3 cm.<sup>3</sup>-re egészítettem ki olyan kénsavval, mely  $\frac{1}{3}$  rész lepárolt vizet és  $\frac{2}{3}$  rész tömény kénsavat tartalmazott.

eccel is sárgás árnyalat lépett fel. A 4 és 5 csepp  $\alpha$ -naphtolal kevert próbák nemcsak kifejezettebb barnás árnyalatot vettek fel, hanem világosabbak is maradtak, mint az ugyanannyi fufurolt, de kevesebb methyllalkoholos  $\alpha$ -naphtol-oldatot tartalmazó keverékek. Már a 2 csepp  $\alpha$ -naphtol-oldattal végzett reakciónál is gyakran lehetett sárgás árnyalatot észrevenni az egy cseppel készített reakciókeverékek ibolyás árnyalatú színével szemben. Ennek dacára azonban az előbbieken színében jobban kifejezésre jutottak a fufurolttartalom mekkoraságának megfelelő fokozati különbségek. Igen hig fufurololdatoknál (0.002 milligr. 1 cm.<sup>3</sup>-ben) a 2 csepp methyllalkoholos  $\alpha$ -naphtololdattal készített reakciókeverékek sárgás árnyalata zavarólag hatott, ezenkívül pedig az ilyen reakciókeverékek sokkal hamarabb elhalványultak mint azok, melyek 1—1 csepp  $\alpha$ -naphtol-oldattal készültek.

A sárga szín, illetve sárgás árnyalat, mit fölös mennyiségű methyllalkoholos  $\alpha$ -naphtol-oldat alkalmazása esetén láthatunk, nemcsak az  $\alpha$ -naphtoltól, hanem a methyllalkoholtól is származhatik. Erre vonatkozólag megejtett kísérleteim tényleg azt mutatták, hogy a MERCK-féle tiszta methyllalkohol (puriss. pro. anal.) néhány cseppje 1 cm.<sup>3</sup> vízzel felhígítva, 2 cm.<sup>3</sup> tömény kénsavval összerázva és néhány apró  $\alpha$ -naphtol kristálylyal 50—60° C.-re melegítve halvány sárga színreakciót adott. Ennek megfelelően az  $\alpha$ -naphtol methyllalkoholos oldatával végzett reakciók az  $\alpha$ -naphtol-kristályokkal végzett reakciókkal összehasonlítva, sárgás árnyalatot mutattak. A methyllalkohol ezenkívül más irányban is zavarta a reakciót. Egyenlő mennyiségű fufurollal és  $\alpha$ -naphtolal ugyanis, egyébként egyező feltételek mellett, sokkal halványabb színt vett fel a keverék, ha pár csepp methyllalkoholt is adtam hozzá, mint ha a reakciót methyllalkohol kizárásával végeztem.\*

Nem terjeszthettem ki vizsgálataimat annak felderítésére,

\* TREUPEL<sup>30</sup> szerint a methyllalkohol, melyet a MOLISCH—UDRÁNSZKY-féle reakciónál az  $\alpha$ -naphtol oldószerül óhajunk használni, előzetesen UDRÁNSZKY<sup>31</sup> nyomán vizsgálandó meg oly irányban, hogy fufurollal és kénsavval nem ad-e színeződést. A fentiekből kitűnik, hogy a megvizsgálásnak ezen módja — melyet különben UDRÁNSZKY egészen más célra használt — nem elégséges.

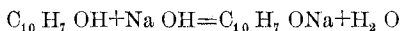
hogy ezen sárga színreakció és a furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakciójára gyakorolt hátráltató befolyás magának a methylalkoholnak, vagy valamely szennyezésnek tudandó-e be. A methylalkohol azonban e tulajdonságot lepárolás után is megtartotta.

A methylalkoholnak, mint az  $\alpha$ -naphtol oldószerének, más lényeges hátrányai is vannak. Az  $\alpha$ -naphtolt ugyanis methylalkoholos oldatban nem könnyű pontosan adagolni; az oldat könnyen bepárolódik és ennek következtében rövid idő alatt töményebb lesz, mint kívánjuk. Nem kevésbé kellemetlen a methylalkoholos oldat azon sajátsága is, hogy a csepegtető készülék nyílása körül igen könnyen és gyorsan kikristályosodik, azt esetleg elzárja.

E nehézségek elkerülése céljából methylalkohol helyett más oldószert, illetve az  $\alpha$ -naphtol adagolásának más módját kerestem. Ugy találtam, hogy az  $\alpha$ -naphtol igen könnyen kezelhető és pontosan adagolható  $\alpha$ -naphtol-natrium alakjában.\*

Annak megállapítása céljából, hogy ebből mennyit kell vennünk a reakcióhoz, különböző töménységű (1—3%) friss

\* Az  $\alpha$ -naphtol-natriumot, BISCHOFF<sup>4</sup> nyomán járva el, nem sikerült tisztán előállítanom; ilyen irányú kísérleteimnél csak barna, tapadós, nem jegezedő anyagot tudtam nyerni. Ezért  $\alpha$ -naphtol-natrium-oldatomat úgy készítettem, hogy igen finom porrá tört  $\alpha$ -naphtolt oldottam annyi lugban, a mennyi az oldáshoz éppen elegendő volt.



egyenlet alapján kiszámíthatjuk, hogy 10 cm.<sup>3</sup> 1%-os  $\alpha$ -naphtol-natrium oldat készítéséhez 0.086 gr.  $\alpha$ -naphtolt és 10 cm.<sup>3</sup> 0.234%-os NaOH oldatot kell vennünk.

Az így készített oldat friss állapotban, gyenge tejszerű zavarosságtól eltekintve, csaknem víztiszta, kémhatása erősen lugos. Savval titrálva még lugos kémhatás mellett erősen elzavarodik; különbözős kémhatásúvá csak akkor lesz, ha az oldáshoz vett NaOH összes mennyiségének megfelelő savat adtunk hozzá. Levegőtől és fénytől elzárva is csakhamar barnul és zavarossá válik, néhány nap elteltével furfurool kimutatására többé nem használható.

Czél szerű ezért az  $\alpha$ -naphtolt kis — kb. 3—5 cm.<sup>3</sup> 1%-os  $\alpha$ -naphtol-natrium oldat készítéséhez elegendő — adagokban lemérni és beforrasztott, vagy jól elzárt üvegesövecskékben tartani. E kis részleteket közvetlenül a felhasználás előtt oldhatjuk fel 0.234%-os NaOH-oldatunk megfelelő mennyiségével.

$\alpha$ -naphtol-natrium oldatok különböző mennyiségeit adtam egyforma furfuroltartalmú furfuroldat-kénsav keverékek egyenlő mennyiségeihez.\*

E keverékek 50—55° C.-ra melegítve igen szép málnalé színt vettek fel. A színezettség foka bizonyos határig arányban volt az alkalmazott  $\alpha$ -naphtol-natrium mennyiségével, a mennyiben pl. 0·00015—0·00288 milligramm furfural jelenléte miatt.

### Javitandók.

		helyett 1—2,	olvasandó
231. l. felülről 18-ik sor 1·2			
" " " 22-ik "	70—70	" 70—75	"
238. " " 12-ik "	szőlőcukorról	" szőlőcukorból	"
243. " " 7-ik "	lehágó	" leszálló	"
247. " alulról 2-ik "	jellegző	" furfurolra jellegző	"
249. " felülről 10-ik "	az ibolya	" a kék	"
254. " a 34. sz. alá betoldandó:	Magyar chemiai folyóirat. VI. kötet (1900.)		

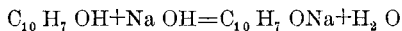
129. l.

toit nem oldat alakjában juttattam a reakciókeverékhez, hanem ebbe néhány apró  $\alpha$ -naphtol kristályt dobtam. Az  $\alpha$ -naphtol fölöslege ilyenkor nem oldódott fel és a reakciókeverékből a színreakció teljes kiképződése után, a mennyiben ez további vizsgálatok céljából szükségesnek látszott, kiizzított asbesten keresztül szűrés útján eltávolítható volt. Minthogy azonban igen nehéz volna a kristályos  $\alpha$ -naphtolt mindig pontosan egyforma mennyi-

\* E kísérleteknél az  $\alpha$ -naphtol-natrium-oldatot 0·02 cm.<sup>3</sup>-ekre beosztott pipettával mérve adtam a reakciókeverékekhez. Egyes esetekben a keverék hígítását, mit ezzel okoztam, megfelelő mennyiségű tömény kénsav hozzáadásával igyekeztem ellensúlyozni. Minthogy azonban úgy találtam, hogy ez a kis fokú hígítás a reakciót nem zavarja, ezen eljárástól később elállottam.

hogy ezen sárga színreakció és a furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakeziójára gyakorolt hátráltató befolyás magának a methylalkoholnak, vagy valamely szennyezésnek tudandó-e be. A methylalkohol azonban e tulajdonságot lepárolás után is megtartotta.

A methylalkoholnak, mint az  $\alpha$ -naphtol oldószerének, más levegőes hátrányai is vannak. Az  $\alpha$ -naphtolt ugyanis methyl-



egyenlet alapján kiszámíthatjuk, hogy 10 cm.<sup>3</sup> 1%-os  $\alpha$ -naphtol-natrium oldat készítéséhez 0.086 gr.  $\alpha$ -naphtolt és 10 cm.<sup>3</sup> 0.234%-os NaOH oldatot kell vennünk.

Az így készített oldat friss állapotban, gyenge tejszerű zavarosságtól eltekintve, csaknem víztiszta, kémhatása erősen lugos. Savval titrálva még lugos kémhatás mellett erősen elzavarodik; közömbös kémhatásúvá csak akkor lesz, ha az oldáshoz vett NaOH összes mennyiségének megfelelő savat adtunk hozzá. Levegőtől és fénytől elzárva is csakhamar barnul és zavarossá válik, néhány nap elteltével furfurool kimutatására többé nem használható.

Czél szerű ezért az  $\alpha$ -naphtolt kis — kb. 3—5 cm.<sup>3</sup> 1%-os  $\alpha$ -naphtol-natrium oldat készítéséhez elegendő — adagokban lemérni és beforrasztott, vagy jól elzárt üvegcsőveeskékben tartani. E kis részleteket közvetlenül a felhasználás előtt oldhatjuk fel 0.234%-os NaOH-oldatunk megfelelő mennyiségével.

$\alpha$ -naphtol-natrium oldatok különböző mennyiségeit adtam egyforma furfuroltartalmú furfurololdat-kénsav keverékek egyenlő mennyiségeihez.\*

E keverékek 50—55° C.-ra melegítve igen szép málnalé színt vettek fel. A színezettség foka bizonyos határig arányban volt az alkalmazott  $\alpha$ -naphtol-natrium mennyiségével, a mennyiben pl. 0·00015—0·00288 milligramm furfurol jelenléte mellett 0·06 cm.<sup>3</sup> 1%-os  $\alpha$ -naphtol-natrium-oldattal erősebb színeződést kaptam, mint 0·02 cm.<sup>3</sup>-rel. Az  $\alpha$ -naphtolnatrium alkalmazott mennyiségének növelése egy bizonyos határon túl nem volt előnyös. Így a fennebbi furfurolmennyiségek jelenléte mellett 0·1 cm.<sup>3</sup>-nél több 1%-os  $\alpha$ -naphtolnatrium-oldattal nemcsak zavarosak lettek a reakciókeverékek az oldatlanul maradó  $\alpha$ -naphtol miatt, hanem egyszersmind gyengébben színeződtek, sőt némely esetben szennyes színt vettek fel. A reakciókeverék több furfurol jelenléte mellett több  $\alpha$ -naphtol tudott oldásban tartani. Így 0·03 milligr. furfurolt véve 3 cm.<sup>3</sup>-nyi kénsavas folyadékhoz, 0·002 gr.  $\alpha$ -naphtolnatriummal is (1·2, ill. 3%-os oldatban) szép tiszta, sötét málnalé színű keverékeket kaptam, csak ennél nagyobb mennyiségű  $\alpha$ -naphtolnatrium alkalmazása mellett váltak a keverékek többé-kevésbé zavarosokká. Ha ez a zavarodás nem volt nagyfokú, akkor a keverékeknek 70—70° C.-ra melegítésekor eltűnt.

Tiszta színű, szép reakciót kaptam akkor is, ha az  $\alpha$ -naphtol nem oldat alakjában juttattam a reakciókeverékhez, hanem ebbe néhány apró  $\alpha$ -naphtol kristályt dobtam. Az  $\alpha$ -naphtol főlölege ilyenkor nem oldódott fel és a reakciókeverékből a színreakció teljes kiképződése után, a mennyiben ez további vizsgálatok céljából szükségesnek látszott, kiizzított asbesten keresztül szűrés útján eltávolítható volt. Minthogy azonban igen nehéz volna a kristályos  $\alpha$ -naphtol mindig pontosan egyforma mennyi-

\* E kísérleteknél az  $\alpha$ -naphtol-natrium-oldatot 0·02 cm.<sup>3</sup>-ekre beosztott pipettával mérve adtam a reakciókeverékekhez. Egyes esetekben a keverék hígítását, mit ezzel okoztam, megfelelő mennyiségű tömény kénsav hozzáadásával igyekeztem ellensúlyozni. Minthogy azonban úgy találtam, hogy ez a kis fokú hígítás a reakciót nem zavarja, ezen eljárástól később elállottam.

ségben adni az egyes reakciókhoz, az  $\alpha$ -naphtol alkalmazásának ezen módja csak minőleges vizsgálatoknál ajánlatos, míg olyan esetekben, hol a fellépő színeződés fokából mennyileges következtetéseket óhajtunk vonni, czélszerűbb az  $\alpha$ -naphtolnatrium-oldat használata.

A *levegő oxygeniumának hatása*. Azon körülmények közül, melyek e színreakció kifejlődésére befolyással lehetnek, még a levegő oxygeniumának hatását vizsgáltam. Annyival inkább lehetett arra gondolnom, hogy a levegő oxygeniuma a színes anyag kiképződésében szerepet játszhatik, mert LEUKEN<sup>13</sup> czukoroldatok furfurolreakcióit vizsgálva, úgy találta, hogy egyes anyagokkal, pl. terpenekkel nem lépett fel színeződés, míg ezek oxygeniumtartalmú származékai furfurollal színreakció adtak. DE CHALMOT<sup>5</sup> pedig a furfurolnak némely basisokkal (anilin, toluidin, benzyliden basisok) képzett condensatiós termékeire nézve mutatta ki, hogy azok csak a levegő oxygeniumának hatása alatt változnak át színes anyagokká. Az oxygenium hatásának megvizsgálása czéljából alkalmas alakú üveg-edényekbe 1 rész híg furfurololdatból és 2 rész tömény kénsavból álló keveréknek egyenlő mennyiségeit mértem le, az edények más részeibe pedig, oly módon, hogy a kénsavas folyadékkal ne érintkezhessek, az  $\alpha$ -naphtolnak kb. egyforma mennyiségeit juttattam. Ezután az edények nyílásait hajszálcsövekké húzván ki, a párhuzamos kísérletek egyikénél a furfuroltartalmú kénsavas folyadékon és az egész készüléken lugos pyrogallol-oldattal mosott és chlorealcium-esövön átvezetett hydrogeniumot áramoltattam át, másikánál pedig levegővel kevert oxygeniumot. 24 óra elteltével az edények kivezető csöveit még a gáz áramlása alatt beforrasztottam. Ezután az  $\alpha$ -naphtolt a kénsavas furfurololdattal keverve, az edényeket 65° C-os vízfürdőbe helyeztem.

Úgy az oxygeniummal, mint a hydrogeniummal kezelt részlet csakhamar jellegző málnalé színt vett fel; a színeződés foka pedig mindkét próbánál körülbelül egyforma volt. A két részlet között mégis lehetett annyi különbséget észlelni, hogy az oxygeniummal kezelt próba már néhány óra múltán halványodni kezdett, mi közben kókes árnyalatot vett fel, míg a

hydrogeniummal kezelt részlet csak később mutatta ezt a színváltozást.

A *furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójának érzékenysége*. Már a fennebbiekből is látszik, hogy a kísérleti feltételek aránylag csekély módosítása nagy mértékben befolyásolhatja a reakció végeredményét. Még jobban szembetűnik ez akkor, ha megfigyeljük a reakció érzékenységének határát különböző kísérleti feltételek mellett.

Ha a vizes furfurololdat 1 cm.<sup>3</sup>-ét 1 vagy 2 csepp 5%-os methylalkoholos  $\alpha$ -naphtololdattal kevertem és 2 cm.<sup>3</sup> tömény kénsavval hűtés nélkül összeráztam, 0'002 milligr. furfurollal még jól felismerhető színreakziót kaptam, míg 0'001 milligrammal a reakeziókeverék ugyanazt a szennyes zöldes-sárga színt vette fel, mint a furfurol nélkül végzett ellenőrző próbánál. Ha ellenben a furfurololdat és kénsav hűtés közben készített keverékének 3 cm.<sup>3</sup>-éhez utólagosan adtam ugyanazon  $\alpha$ -naphtololdatból, még 0'001 milligr. furfurol jelenlétében is, bár nem egészen tiszta, de az ellenőrző próbával összehasonlítva, mégis elég jól felismerhető színreakció lépett fel. Jelentékenyen nagyobbak találtam a reakció érzékenységét hasonló kísérleti feltételek mellett, ha methylalkoholos  $\alpha$ -naphtol-oldat helyett néhány egészen kicsiny  $\alpha$ -naphtolkristályt vettem a próbához. A reakció érzékenységében ezen módosítás következtében beálló változást már MOLISCH<sup>17</sup> észrevette, a mennyiben megjegyezte, hogy igen híg szőlőcukor-oldatoknál  $\alpha$ -naphtol-oldat helyett kristályos  $\alpha$ -naphtol alkalmazandó. Ily módon kísérleteimben az  $\alpha$ -naphtol utólagos hozzáadása mellett 0'001 milligr. furfurol igen jól kifejezett színreakziót adott, a 0'0075, ill. 0'0005 milligr. furfurolt tartalmazó próbák igen halványan, de még határozottan felismerhető mértékben színeződtek, míg a 0'00025 milligr. furfurolt tartalmazó próba, valamint a furfurolt nem tartalmazó ellenőrző próba ugyanolyan feltételek mellett víztiszta maradt.

Legnagyobbak találtam a reakció érzékenységét  $\alpha$ -naphtolnatrium-oldat alkalmazása mellett. Ha  $\alpha$ -naphtolnatrium frissen készült 1%-os oldatának 0'1 cm.<sup>3</sup>-ét adtam a vizes furfurololdathoz és ezt 2 cm.<sup>3</sup> kénsavval hűtés nélkül összeráztam,

0·001—0·00075 milligr. furfurol jelenlétében még felismerhető színeződést kaptam, míg a 0·0002 milligr. furfurolt tartalmazó keverék, úgyszintén a furfurol nélkül készített reakció-keverék szintelen maradt. Az  $\alpha$ -naphtolnatrium utólagos hozzáadása mellett 0·0005—0·00025 milligr. furfurollal jól kifejezett, 0·0001 milligr. furfurollal még felismerhető színreakziót kaptam; 0·00144, 0·00288 és 0·00576 milligr. furfurolt tartalmazó keverékek színe között pedig igen határozott fokozati különbség volt észlelhető. Azon színeződés, melyet 0·00005 milligr. furfurollal is lehetett észlelni, nem volt erősebb, mint a furfurol hozzáadása nélkül végzett ellenőrző próbáké, melyek valószínűleg a reagensek más módon ki nem mutatható igen kis fokú szennyezettségétől függően alig észrevehető rózsaszínes árnyalatot vettek fel.

A furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakciójának feltételeire vonatkozó kísérleteimből tehát kitűnik, hogy a színeződés akkor leg-erősebb, ha 1 rész vizes furfurololdatot hűtés közben 2 rész tömény kénsavval keverünk össze és e keveréket  $\alpha$ -naphtolnatrium oldatával kb.  $\frac{1}{4}$  óráig 55—70° C-nál tartjuk. Czélszerű az  $\alpha$ -naphtolnatriumot 1%-os oldatban alkalmazni és ez oldatból 3 cm.<sup>3</sup>-nyi kénsavas folyadékra, illetve kb. 0·03 milligr. furfurolra, 0·2 cm.<sup>3</sup>-t venni.

A *furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójánál fellépő szín milyensége*. Az eddig leírt kísérletek során kitűnt, hogy a kísérleti feltételek nemesak a színeződés fokára, hanem bizonyos mértékben a szín jellegére is befolyással vannak.

MOLISCH<sup>10</sup> a szőlőcukor-oldat,  $\alpha$ -naphtol és tömény kénsav összekeverésénél fellépő színt sötét ibolya színnek mondja. UDRÁNSZKY<sup>21</sup> az  $\alpha$ -naphtollal kevert furfurololdatot kénsavval aláagyazva az érintkezési határon „pompás ibolya színű“ gyűrűt kapott, mi mellett még egy zöldes gyűrű is látszott. Ez utóbbi jelenséget, mint a hogy arra L. MAYER<sup>16</sup> vizsgálatai nyomán LUTHER később reámutatott, a kénsavban foglalt salétromsavas vegyületek okozzák. Hígabb furfurololdatok  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval összerázva, barackvirág, illetve málnavörös színt vettek fel. UDRÁNSZKY ezen színes keverékek szinképében a FRAUNHOFER-féle *D* és *E* vonalcsoportok között középen nem egészen éles szélű keskeny elnyelési csíkot észlelt; a színeképnek az *F* vonal-

csoporttól az ibolya felé eső része pedig szintén el volt sötétedve. Ha a reakciókeverék rövid állás után sötétedni kezdett, akkor az elnyelési csík eltűnt, a színekép jobb szélének elhomályosodása pedig egészen a *C* vonalcsoporig nyomult elő. UDRÁNSZKY ezen észleletével a későbbi vizsgálok ez irányú megfigyeléseinek eredményei is megegyeznek.

UDRÁNSZKY a furfurol reakcióiról írt első értekezésében is hangsúlyozta, hogy a színreakciók azonosítása és megkülönböztetése czéljából lényeges a színes reakciókeverékek színeképének pontos megfigyelése. Hogy a furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakciójánál fellépő szín jellegzését minél teljesebbé tegyem, másfelől, hogy a furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakcióját biztos alapon hasonlíthassam össze a szőlőcukor, vagy más szénhidrátok hasonló reakciójával, HUFNER<sup>11</sup> féle spectrophotometerrel meghatároztam a reakciókeverék fényelnyelő képességét a színekép 668  $\mu\mu$  hullámhosszuságú sugaraitól a 471  $\mu\mu$  hullámhosszuságú sugaraiig terjedő szakaszának csaknem minden részére vonatkozólag.

A spectrophotometriás vizsgálatához a reakciókeveréket a fentebb leírt, legelőnyösebbnek talált módon készítettem 0.01 milligr. furfurollal. Minthogy azonban arra törekedtem, hogy a keverékbe minél kevesebb szorosan oda nem tartozó anyagot vigyek be,  $\alpha$ -naphtolnatriumoldat helyett apró  $\alpha$ -naphtol kristályokat használtam. A reakciókeveréket ezeknek csekély fölölégéről a reakció teljes kifejlődése után, közvetlenül a spectrophotometriás megvizsgálás előtt, kiizzított asbesten leszűrtem. 4 ilyen reakciókeverék spectrophotometriás megvizsgálásának\* eredményét középértékben a következő I. számú diagramm tünteti fel. (1. ábra.)\*\*

\* Az összes itt említendő spectrophotometriás vizsgálatoknál fényforrásként AUER lámpa szolgált. A collimator-rés 0.1 mm. tág volt, az ocularis rés nyílása pedig 0.9 osztályzatnak felelt meg a színekép beosztásán.

\*\* A színekép minden egyes megvizsgált részére vonatkozólag 6—6 leolvasás átlagát vettem a számítás alapjául. Ez átlagértékek a 4 reakciókeveréknél a színekép ugyanazon tájékára vonatkozólag egymás között eléggé megegyezők voltak ahhoz, hogy a középértékük alapján megszerkesztett diagrammot a leírt feltételek mellett készített keverék színére jellegzőnek

A diagramm abscissája, melyre a színek egyes részeinek hullámhosszúságai, valamint a FRAUNHOFER vonalcsoportok vannak feljegyezve, jelképezi a színeképet. Az ordinátákra húzott vízszintes vonalak jelölik a színes keverék fényelnyelési együtthatóinak nagyságát, a színeképet illető részére vonatkozólag.

E diagramm mutatja, hogy a fennebb leírt módon furfuroldattal készített színes reakciókeverék fényelnyelő képessége legnagyobb mértékben illeti a színeképet 552—542  $\mu\mu$  hullámhosszúságú sugarait, vagyis az elnyelési csík legsötétebb része a *D* és *E* vonalcsoportok között, utóbbihoz valamivel közelebb fekszik. A fényelnyelés kb. a 600  $\mu\mu$  hullámhosszúságú sugaraktól kezdve e tetőpontig elég hirtelen emelkedik, innen pedig a színeképet jobb széle felé meglehetősen lassan hagy alább.

A spectrophotometriás felvétel tehát eltekintve a színeképet jobb szélének elhomályosodásától, mely spectrophotometerrel nem volt észlelhető, egyezik UDRÁNSZKY-nak a furfurold  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójánál fellépő fényelnyelési jelenségekre vonatkozó észleletével.

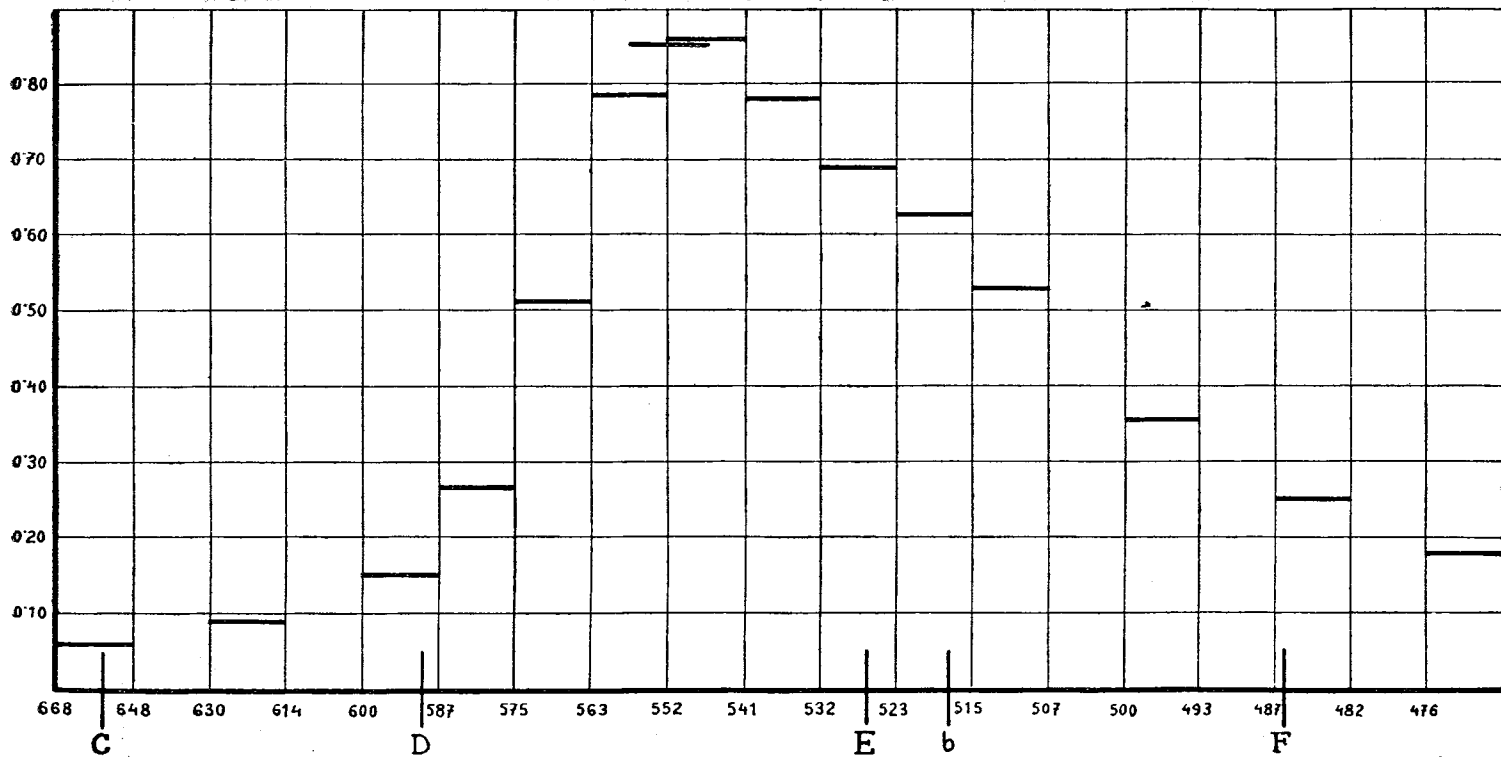
#### A szőlőcukor $\alpha$ -naphtol-kénsavreakciója.

Szénhidrátok, ill. furfurolfejlesztő anyagok  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakcióinál számot kell vetnünk azon körülménnyel, hogy míg furfuroldattal végzett reakcióknál a reagensek már előképzetten találják a furfurolt, addig a furfurolfejlesztő anyagoknak a sav behatása alatt még bomlaniok kell, hogy e bomlásuk közben furfurolt termeljenek.

Lehessen tekinteni. Így pl. a fenti 4 megvizsgálásnál a színeképet azon helyén, hol a fényelnyelést legnagyobbinak találtam, t. i. az 552—542  $\mu\mu$  hullámhosszúságú sugarak helyén, a fényelnyelési együttható legkisebb értéke 0.8306, legnagyobb értéke 0.8990 volt.

A fényelnyelés nagyságának ez az ingadozása részben arra vezethető vissza, hogy a kristályos  $\alpha$ -naphtol nem sikerült mindig pontosan egyenlő mennyiségben adni a reakciókeverékhez. Másfelől pedig abban kereshetjük okát, hogy a spectrophotometriás megvizsgálás nem mindig egyenlő ideig tartott és az egyes keverékek ennek megfelelően különböző ideig állottak a spectrophotometer lámpájának hőbehatása alatt, minek következtében ez a keverékek színére különböző hatást gyakorolhatott.

Ezt a szabálytalanságot a hasonló keverékek később leírandó spectrophotometriás megvizsgálásánál sem tudtam elkerülni.



1. ábra.

A szőlőcukornak savbehatás alatt végbemenő bomlása sok oldalról tanulmányozott, de még nem teljesen megoldott kérdés. A bomlási termékek között kétségtelenül szerepel a furfurool, bár nem termelődik akkora mennyiségben, mint pentosek hasonló bontásánál. SCHIFF<sup>25</sup> ecetsavas xyloidinnel az összes akkor ismert cukrokról kimutatta, hogy furfuroolt termelnek. UDRÁNSZKY<sup>21</sup> az  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakcióval hasonló eredményhez jutott. TOLLENS és tanítványai<sup>10</sup> ezzel szemben pentosek és más cukrok között különbséget tettek azon az alapon, hogy utóbbiak vagy egyáltalában nem, vagy csak nyomokban fejlesztenek furfuroolt. SALKOWSKI-nak<sup>23</sup> sósavval nem sikerült szőlőcukorról furfuroolt lepárolni, míg TOLLENS a szőlőcukor 12%-os sósavval lepárolásánál képződő furfurool mennyiségét is meghatározta és ezt a szőlőcukor  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ %-ának találta. BERTHELOT és ANDRÉ<sup>3</sup> különböző savakkal kezelték a szőlőcukrot és belőle phosphorsavval lassú lepárolással hydrogenium-áramban 0.43%, kénsavval lassú lepárolással levegőáramban 0.47%, sósavval gyors lepárolással levegőáramban 0.04% furfuroolt kaptak.

WEISER és ZAITSCHEK<sup>34</sup> tiszta szőlőcukoroldatból 12%-os sósavval 0.36%-nyi furfuroolt tudtak lepárolni.

A kísérleti eredmények ezen feltűnő ingadozásának oka természetszerűen a cukrok savval bontásának körülményeiben és a furfurool kimutatására használt reagensek különböző érzékenységében keresendő. CONRAD és GUTHZEIT<sup>6</sup> nádcukornak savval bontásánál különbségeket észleltek a bomlástermékek (dextrose, lüvulinsav és huminanyagok) egymásközötti mennyi-leges viszonyában, a bontáshoz használt sav milyensége és mennyisége szerint. Viszont SIEBEN<sup>27</sup> azt vette észre, hogy a különböző cukrok — dextrose és lüvulose — sav behatása alatt nem egyformán bomlanak. GROTE és TOLLENS<sup>9</sup> 50 gr. szőlőcukorból, miután azt 50 gr. kénsavval és 450 gr. vízzel 6 napig főzték, 27 gr.-ot még bomlatlanul találtak.

A kísérleti feltételek befolyása a cukrokból keletkező bomlástermékek milyenségére és mennyiségére igen jól kitünik BERTHELOT és ANDRÉ<sup>3</sup> közleményeiből. E szerzők arabinoseból, melyet beforrasztott üvegesőben tömény sósavval 24 óráig melegítettek, egyáltalában nem kaptak furfuroolt, míg az arabinosenak

12·3%-os sósavval hasonló módon kezelése révén keletkező bomlástermékei között 0·3%-nyi furfurolt találtak, a kísérlet feltételeinek alkalmas módosításával pedig 40—44% furfurolt tudtak arabinoseből lepárolni.

Természetes, hogy a szénhidrátokból képződő furfurool mennyiségére a kísérleti feltételek abban az esetben is épen ilyen befolyást gyakorolhatnak, ha a furfurool nem pároljuk le, hanem magában a sávval kezelt folyadékban igyekszünk kimutatni.

Annak megismerése céljából, hogy a furfurool  $\alpha$ -naphtholkénsav-reakciójára nézve legkedvezőbbnek talált feltételek mennyiben kedvezők a szőlőcukor ugyanazon reakciójára nézve, vagyis, hogy e feltételek mennyiben kedvezők a furfurool lehasadására szőlőcukorból, híg szőlőcukoroldatokkal végeztem ugyanazon kísérleteket, melyeket az előbbi fejezetben a furfuroolra vonatkozólag ismertettem.

*A kénsav mennyiségének és a reakciókeverék melegeződésének, az  $\alpha$ -naphthol mennyiségének és alkalmazási módjának hatása.* 1 cm.<sup>3</sup>-nyi vizes szőlőcukoroldatot, mely 0·15 milligr. szőlőcukrot tartalmazott, 1 csepp 5%-os methylalkoholos  $\alpha$ -naphthololdat hozzáadása után hűtés nélkül kevertem 0·7—3·0 cm.<sup>3</sup> tömény kénsavval. A reakciókeverékek 0·9 cm.<sup>3</sup>-nél kevesebb kénsavval egyáltalában nem színeződtek. A színeződés legerősebb volt 2·0—2·2 cm.<sup>3</sup> kénsavval, míg azon reakciókeverékek, melyekhez ennél több kénsavat adtam, halványabb és barnás árnyalatú színt vettek fel. Ugyanezt találtam azon kísérleteknél, melyeket ugyanilyen módon 0·01 milligr. cukorral végeztem.

Kisebb mennyiségű kénsavval melegítés útján sem lehet elérni azt, hogy a keverék úgy színeződjék, mint a kénsavnak azon mennyiségével, mely a fennebbieket szerint a reakcióhoz szükségesnek bizonyult. Ezt mutatta azon kísérletem, melynél 0·15 milligr. szőlőcukrot tartalmazó 1—1 cm.<sup>3</sup>-nyi oldatot 1—1 csepp  $\alpha$ -naphthololdattal, 1 ill. 2 cm.<sup>3</sup> tömény kénsavval kevertem össze hűtés közben és a keveréket fokozatosan melegítettem. Az 1 cm.<sup>3</sup> kénsavat tartalmazó keverék a kísérlet egész tartama alatt világosabb volt, mint a 2 cm.<sup>3</sup> kénsavval készí-

tett keverék,  $135^{\circ}$  C.-nál pedig már szennyes barna színt vett fel. Ezzel szemben a  $2 \text{ cm.}^3$  kénsavat tartalmazó keverék már  $55^{\circ}$  C.-nál kifejezett barackvirág-színű volt; színe a hőmérsék további emelésével párhuzamosan sötétedett. A keverék színeződésének tetőpontját csak  $135\text{--}140^{\circ}$  C.-ra melegítésnél érte el,  $150^{\circ}$  C.-ra melegítve kezdett zavarossá lenni, ennél magasabb hőnek kitéve fokozatosan zavarosodott és barnult, míg végre  $160^{\circ}$  C.-nál szennyes barna színűvé lett.

Ha a reakciókeveréket nem fokozatosan és tartósan melegítettem, hanem egyes próbákat csak rövid időre tettem ki magasabb hőmérsék hatásának, az eredmény az előbbi kísérlet-sorozat eredményétől annyiban tért el, hogy a teljes színeződést csak magasabb hőfoknál értem el. Ennek megfelelően az  $50\text{--}85^{\circ}$  C. vízfürdőbe tett reakciókeverékek barackvirág-színűek lettek, a  $100\text{--}125^{\circ}$ -nak kitett részletek málnavörös, a  $130\text{--}155^{\circ}$ -nak kitett részletek rubinvörös, illetve sötét rubinvörös színt vettek fel. A  $160^{\circ}$  C.-ra és magasabb hőfokra melegített próbák barnás, illetve barna színűekké lettek.

E reakciókeverékek színe  $12\text{--}14$  órai állás után saját-szerűen megváltozott. Az  $50\text{--}75^{\circ}$  C.-ra melegített részletek igen szép rózsaszínűekké lettek, a  $100\text{--}125^{\circ}$  C.-ra melegített próbák sajátságos, erősen kékes, szederjes színt vettek föl, a  $130\text{--}155^{\circ}$  C.-ra melegített próbákon csekély kékes árnyalat lett észrevehető, míg a magasabb hőfoknak kitett próbákon semmi változás sem látszott. A reakciókeverékek ilyen viselkedése annyiból érdekes, hogy figyelmünket felhívja a szőlőcukor és furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciói között fennálló és később részletebben tárgyalandó különbségekre.

Az  $\alpha$ -naphtol, ill. metylalkoholos  $\alpha$ -naphtol-oldat alkalmazott mennyiségének és az alkalmazás módjának különböző változtatása a szőlőcukorral végzett kísérleteknél is ugyanazon eredménynyel járt, mint a furfurollal végzett kísérleteknél.

*A furfurool és a szőlőcukor  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakcióinak összehasonlítása.* Az előbb felsorolt kísérletek eredményeiből kiténik, hogy szőlőcukorral végzett  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakciónál egyébként azonos viszonyok mellett jelentékenyen magasabb hőmérsékre van szükség, hogy a színeződés tetőfokát

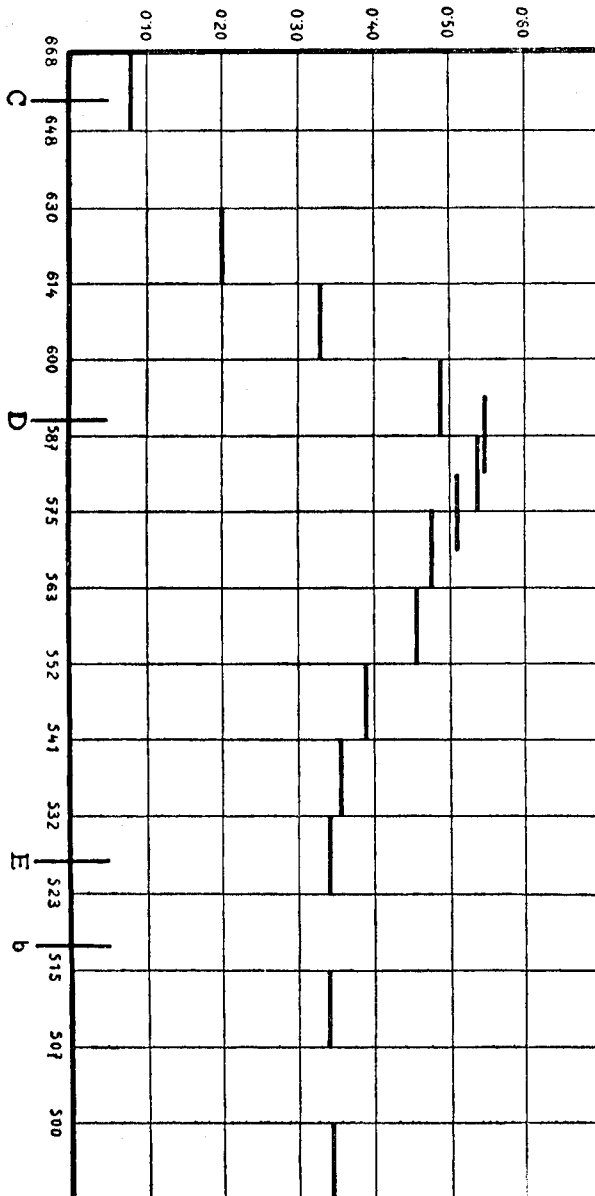
elérje, mint a furfurollal végzett hasonló reakciónál. A reakció menetének ezen különbségén kívül a kísérletek bizonyos alkalmas berendezése mellett a színeződés milyenségében is lényeges különbségeket észlelhetünk. LUTHER<sup>14</sup> pontosan leírta erre vonatkozó észleletét, összehasonlítván egymással a kétféle reakciókeverék színképeit is. A szőlőcukor-oldattal készített reakciókeverék színképében két elnyelési csíkot látott. Ezek közül a feltűnőbb a *D* és *E* vonalesoportok közé esett, de nem középre, mint a furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójánál, hanem szorosán a *D* vonalesoport mellé. Ezen csík balfelé élesen határolódott el a színkép világos részétől, míg jobb széle elmosódott volt. A második csík a *D* vonalesoportra esett és azt megszélesítette. LUTHER észlelete szerint ezen két csík a reakciókeverék állása közben egymással összeolvadt; az elsötétedés a színkép zöld részét nem mindig egyforma mértékben érintette, a vörös azonban állandóan látható maradt úgy, hogy az elnyelési csík baloldali határa a *D* vonalesoporttól kissé balra, a színkép vörös színű részében volt.

A két reakció közötti különbség élesen szembeötlik, ha furfurollal és szőlőcukorral egyidejűleg egyformán végezzük az  $\alpha$ -naphtol-kénsav-próbát és pedig úgy, hogy a vizes folyadékot kénsavval hűtés közben összerázzuk és ezután  $\alpha$ -naphtollal 55—70° C.-ra melegítjük. Ily eljárás mellett jól láthatjuk, hogy a furfuroldattal készített reakciókeverék málnalé színével szemben a szőlőcukorral készített keverék erősen kékes ibolya színt vesz fel.

A színbeli eltérésnek megfelelőleg a kétféle reakció között, színképüket illetőleg is jelentékeny különbségeket találtam. Míg a furfurollal készített reakciókeverék színképe az I. fejezetben leírt elnyelési csíkot mutatta, addig a szőlőcukorral a fennebb leírt módon készített kékes színű keverék színképében az elnyelési csík a furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójának elnyelési csíkjához képest balra volt eltolódva. A színkép jobb szélének elhomályosodását kis kézi spektroskopiummal e reakciókeveréknél sem észleltem.

Pontosabb adatokhoz juttat ebben az esetben is a spectrophotometria. A fennebb leírt módon 0.02%-os szőlőcukor-oldat-

tal készített reakciókeverék fényelnyelési együtthatóit a színkép egyes részeire vonatkozólag a következő diagramm tünteti fel (2. ábra).



2. ábra.

Látható, hogy a reakciókeverék fényelnyelő képességét legnagyobbnak találtam az 594—582  $\mu\mu$ . hullámhosszúságú fény-sugarakkal szemben, vagyis az elnyelési csík legsötétebb része a *D* vonalesoport helyére esett. A fényelnyelés e tetőpont felé már a *C* vonalesoporttól kezdődőleg meglehetősen lassan és egyenletesen emelkedett, mi a diagrammnak lankásan felhágó szárában jut kifejezésre. A diagramm lehágó szára még lankásabb esésű, a *D* és *E* vonalesoportok között középen, az 563—555  $\mu\mu$ . hullámhosszúságú sugarak helyén, tehát a furfurool  $\alpha$ -naphtol kénsav-reakciójánál kapott elnyelési csík legsötétebb helyétől kissé balra, másodlagos kiemelkedést mutat. Láthatjuk továbbá, hogy a fényelnyelés egész a színekép kékes zöld részéig meglehetősen magas maradt újabb emelkedés nélkül. Ez a jelenség megegyezik LUTHER észleletével, ki szintén úgy találta, hogy a szőlőcukor  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójánál a színes keverék színeképének jobb széle fényben szegény.

Tekintetbe véve, hogy a szőlőcukorral a leírt módon készített reakciókeverék színét, de főleg színeképét illetőleg ily nagy fokban eltér a furfurool hasonló módon végzett reakciójától, arra kell gondolnunk, hogy a kénsav behatása alatt a szőlőcukorból első sorban nem furfurool, hanem valamely más anyag keletkezik, mely  $\alpha$ -naphtollal a furfurool színreakciójától eltérő kék színreakciót ad, vagy pedig a szőlőcukorból kénsav behatására lehasadó anyagok között a furfurool mellett olyan is van, mely a reakciót a fennebbi értelemben módosítja.

Az utóbbi eshetőség figyelembe vételével a szénhidrátoknak savval bontásánál keletkező vegyületek közül egyeseket a reakcióhoz vett furfuroolvízhez kevertem.

BERTHELOT és ANDRÉ<sup>3</sup> szerint a cukrok bomlása sav behatása alatt, három egyidejű, de egymástól bizonyos tekintetben független folyamathól áll. E folyamatok: a cukrok átalakulása huminsavvá és vízzé, molekuláris tömörülés következtében; átalakulásuk lävulinsavvá és hangyasavvá, hasadás útján (KILLIANI, TOLLENS és GROTE, CONRAD és GUTHZEIT); végül szénsav termelése más folyamatoktól függőleg. Úgy találtam, hogy a furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakcióját sem a hangyasav, sem a lävulinsav nem módosítja. Ha tehát képződnek a szőlőcukorból a

kénsav behatása alatt olyan anyag, mely a furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójára befolyást gyakorolhatna, ezt a többi bomlástermék között kellene keresnünk.

NEUBERG<sup>18</sup> úgy találta, hogy az eddig egyformán furfurool-reakcióknak tekintett  $\alpha$ -naphtol, orein, phloroglucin és resorcin reakciók eredménye úgy furfurooldatok, mint furfuroljelesztő anyagok megvizsgálásánál különböző. Ezen az alapon hajlandó azt felvenni, hogy e színreakciók létrejötténél nem furfurool, hanem a BERTHELOT és ANDRÉ vizsgálatai szerint szénhidrátokból savbehatás alatt mindig képződő humussavak szerepelnek, mikkel a phenolok condensatiós termékeket adnak. Azon adatokban, melyeket NEUBERG felsorol, nem találjuk kellő megokolását annak az általánosításnak, melylyel ő a többi 3 színreakcióval együtt az  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciót is kizárja a tulajdonképeni furfuroolreakciók közül, holott, mint ő is mondja, ez a reakció furfuroollal mindig sikerül.

Egyébként pedig nem is vehetjük fel azt, hogy azon vegyület, mely  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval kék színreakciót ad, vagy a furfurool színreakcióját ilyen irányban módosítja, a huminvegyületekhez tartozik, mivel képződése épen azon feltételhez van kötve, hogy a kénsavat csak rövid ideig és alacsony hőnél engedjük a cukorra hatni. Furfuroolfejlődés, mint a később leírandó kísérletekből látni fogjuk, szintén csak erélyesebb savbehatás alatt indul meg, huminanyagok képződéséhez pedig tudvalevőleg még hosszabb idő és magasabb hőmérsék szükséges.

Sokkal valószínűbbnek látszik, hogy a szőlőcukorból a sav rövid ideig tartó behatásánál alacsony hőmérsék mellett nem furfurool,\* hanem valamely más, eddig talán még ismeretlen anyag hasad le, mely  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval kék színreakciót ad.

Ezen anyag különválasztása céljából szőlőcukrot oldotam kb. 1·6%-os kénsavban és ez oldatot 65—68° C. hőmérsék-nél 25—30 mm. higany nyomás mellett szakaszonként lepároltam.\*\*

\* Nem is huminsav.

\*\* A folyadék forrásánál képződő permetének a párlatba jutását visszafelé hajlított csővel ellátott biztosító készülék akadályozta. A párlat javaré-

Az egyes részletek megvizsgálásánál úgy találtam, hogy azok gyengén savi kémhatásuak voltak, de  $BaCl_2$ -dal és sósavval nem adtak csapadékot. A kivett próbák kétszeres mennyiségű tömény kénsavval hűtés közben összerázva és ezután  $\alpha$ -naph-tollal melegítve, többé-kevésbé kékes árnyalatú, de lényegileg furfuroltra jellegző színreakziót adtak. A fuchsinkénessav-reak-czió a párlatok nagyobb részével sikerült, míg  $NaOH$ -oldattal és  $LiCl$ -oldattal csak egy esetben volt iodoformium kiválásá-nak nyoma észlelhető; az ammoniakos ezüstoldatot egyik rész-let sem redukálta.

Azon részleteket, melyek  $\alpha$ -naph-tollal és kénsavval kékes árnyalatú színreakziót adtak, egyesítettem és az előbbi feltéte-lek mellett újból lepároltam. Ekkor is gyengén savi kémhatású párlatot kaptam, mely kékes árnyalatú  $\alpha$ -naph-tol-kénsav-reak-cziót adott. A lepárolás után megmaradt folyadék gyengén savi kémhatású volt,  $\alpha$ -naph-tollal és kénsavval nem színeződött.

Egy másik kísérletnél a híg kénsavas szőlőcukor-oldatot  $69^\circ C$ . hőmérséknél, 20–25 mm. higanynyomás mellett szaka-szonként lepárolva, a párlat egyes részleteinek megvizsgálása mellett a szőlőcukor-oldat savanyúságának fokát is figyelem-mel kísértem. Egészen addig, míg a folyadék annyira bepár-lódott, hogy savtartalma 11·29-szeresen normalis savnak felelt meg, közömbös kémhatású párlatot kaptam, mely a fuchsin-kénessav-reakciót gyengén adta, kénsavval és  $\alpha$ -naph-tollal nem színeződött. További bepárolásnál az eddig szintelen kén-savas szőlőcukor-oldat sárgulni kezdett, 14·2-szeresen normalis savnak megfelelő savtartalom mellett közömbös,  $\alpha$ -naph-tollal és kénsavval halványkékre színeződő párlatot kaptam.

A 17-szeresen normalis savnak megfelelő savtartalom mel-lett lepárolt részlet szintén közömbös kémhatású volt, a fuchsin-kénessav-reakciót kifejezetten adta,  $\alpha$ -naph-tollal és kénsavval pedig kékes-rózsaszínűvé lett. A meglehetősen bepárolt kénsavas

szét a szedőlombik fogta fel, míg az esetleg mégis elszálló párák felfogására a szedőlombik és légszivattyú közé iktatott, kétszer lepárolt vízzel megtöl-tött gázmosó palaczk szolgált. Az egyes szakaszok lepárolása után a kénsa-vas oldathoz a lepárolt folyadékkal kb. egyenlő mennyiségű vizet adtam, hogy a szőlőcukrot túlságosan tömény kénsav behatásától megóvjam.

szőlőcukor-oldatból most már az adott hőmérséknél és nyomásnál, 40 perez alatt alig párolódott le néhány cseppnyi folyadék. A lepárolt vizet ezért pótoltam és az oldatot 9·7-szeresen normalis savnak megfelelő savtartalom mellett tovább pároltam. A párlat, mely most ment át, savanyú kénhatású volt, az ammoniakos ezüstoldatot kifejezetten redukálta, NaOH és LUGOL-oldattal iodoformium vált ki belőle, fuchsin-kénessavval kifejezett reakciót adott, kénsavval és  $\alpha$ -naphtollal pedig halvány kékes színt vett fel.

Ujabb feltöltés után egy további részletet párolva le, közömbös kémhatású folyadékot kaptam, mely a fuchsin-kénessav reakciót adta,  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval pedig kékes árnyalatú színt vett fel.

Ezen csak vázlatosan leírt kísérleteknek eredményeiből tehát annyi tűnik ki, hogy azon eddig ismeretlen anyag, mely mérsékelt töménységű kénsav behatása alatt mérsékelt melegítésnél képződik, és  $\alpha$ -naphtollal kénsav jelenlétében kék színreakciót ad, illanó természetű, lepárolható, nem savi kémhatású, igen híg oldatban a fuchsin-kénessav reakciót nem adja, az ammoniakos ezüstoxydoldatot nem redukálja. Jelenlétét ugyanis közömbös kémhatású párlatokban és olyan párlatrészekben is ki lehetett mutatni, melyek fuchsinnal és kénsavval nem reagáltak és az ezüstoxydot ammoniakos oldatban nem redukálták. A párlatok egy részében foglalt és a fuchsin-kénessav reakciót adó testtel, vagy testekkel a kérdéses anyag látszólag nem áll vonatkozásban.

Ez az anyag csak mérsékelt töménységű sav és mérsékelt fokú melegítés behatása alatt képződik, illetve jelenléte az  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakcióval csak ezen feltételek mellett mutatható ki. Egy kísérletnél, melynél a kénsavas szőlőcukor-oldat savtartalma 18·5—19·5-szeresen normalis savnak felelt meg, 25—30 mm. higany-nyomás mellett 80° C.-nál savi kémhatású párlatot kaptam, mely kénsavval és  $\alpha$ -naphtollal igen élénk tisztán furfurolra jellegző színreakciót adott, sósavban oldott phloroglucin hozzáadására előbb sárga, majd zöld színt vett fel, végül pedig kék színbe átcsapás mellett kékes-zöld csapadék vált ki belőle. Ezen folyadék kétszer ismételt átpárolás

után is megtartotta savi kémhatását, furfuroltra jellegző reakciói pedig még jobban kifejezetteké váltak.

Mindenesetre kívánatos lett volna a szőlőcukornak savbehatás alatt keletkező bomlástermékeit, különösen pedig a furfurolt és azon ismeretlen anyagot, mely  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval kék színreakciót adott, egymástól különválasztani. Ez azonban a kékes árnyalatú  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciót adó párlatok ismételt lepárolásával sem sikerült, sőt egyes esetekben azt lehetett észlelni, hogy a második lepárolás után úgy a párlat, mint a maradék, minden kékes árnyalattól mentes, tisztán furfuroltra jellegző  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciót adott.

Ezen kísérletek nem vezettek a szőlőcukorból kénsav enyhébb behatása alatt keletkező ismeretlen anyag különválasztásához. Sikerült azonban módot találni arra, hogy szőlőcukorral a furfurol  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójához, színét és színképét illetőleg hasonló reakciót kapjunk. Ezen módra az útmutatást megadta már azon körülmény, hogy minél kevésbé gondos hűtés közben kevertem a szőlőcukor-oldatot kénsavval, a színreakció annál többet veszített kékes jellegéből és annál jobban közeledett a tiszta furfuroldat színreakciójához. Az előbbi leírt kísérleteknél pedig azon esetekben, melyekben a savat töményebb állapotban és magasabb hőfoknál engedtem a szőlőcukorra behatni, sikerült a kénsavas szőlőcukoroldatból — a reakciók jól kifejezett voltából ítélve — eléggé tekintélyes mennyiségű furfurolt lepárolni.

A melegítésben kerestem tehát azt a tényezőt, melynek a savbehatás mellett a furfuroltermeléshez hozzá kell járulnia. 10 cm<sup>3</sup> 0.01%-os szőlőcukoroldatot hűtés közben 20 cm<sup>3</sup> tömény kénsavval kevertem. Minthogy előzetes kísérleteknél úgy találtam, hogy szőlőcukor  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval melegítve, 130° C.-nál érte el színeződésének tetőfokát, ezen keveréket elzárt edényben rövid időre (2 perc) 130° C.-os glicerinfürdőbe helyeztem és azután lassan lehűtöttem. A keverék ezen eljárás közben rózsaszínes árnyalatú világos-barna színt vett fel.

Ezen folyadéknak 3 cm<sup>3</sup>-e 3 csepp  $\alpha$ -naphtol-oldattal enyhén melegítve, jellegző színreakciót adott. A reakció-keverék színe azonban halványabb volt, mintsem az a keverék szőlő-

czukortartalmának megfelelt volna, a tiszta furfuroldat  $\alpha$ -naph-  
tol-kénsav-reakciójához képest pedig sárgás árnyalatot muta-  
tott. Színképe kis kézi spectroscopiummal nézve, egyezett a  
furfurol  $\alpha$ -naph-  
tol-kénsav-reakciójának színképével.

E kísérletből kitűnt, hogy a leírt feltételek mellett sikerül  
a szőlőcukorból kénsavval és hőbehatással furfurolt, illetve  
egy olyan anyagot leválasztani, mely  $\alpha$ -naph-  
tollal nem a fe-  
nebb említett kék színeződést, hanem furfurolra jellegző szín-  
reakciót ad. Ugyanezt az eredményt akkor is el lehetett érni,  
ha a kénsav és szőlőcukoroldat keverékét a rövid ideig tartó  
erős felmelegítés helyett hosszabb időre  $80-90^\circ$  C.-os víz-  
fürdőbe helyeztem. Ily módon egyszermind azt is meg lehetett  
figyelni, hogy a kékés színreakcióból a furfurolra jellegző  
színeződésig az átmenet fokozatos. A szőlőcukoroldat és  
kénsav hűtés közben készített keverékének azon részletei, me-  
lyeket  $\alpha$ -naph-  
tollal kezelés előtt egyáltalában nem melegi-  
tettem, vagy csak  $\frac{1}{4}$  órára helyeztem a  $80^\circ$  C.-os vízfürdőbe,  
 $\alpha$ -naph-  
tollal kezelve a furfurol  $\alpha$ -naph-  
tol-kénsav-reakciójától  
élénken elütő kékés-ibolya színt vettek fel. A  $\frac{1}{2}$  óráig melegi-  
tett részlet  $\alpha$ -naph-  
tollal kezelése után a keverék színén csupán  
kékés árnyalat látszott, mely a  $\frac{3}{4}$  óráig melegített keverék  
hasonló próbájánál alig volt észrevehető.

Az  $1-1\frac{3}{4}$  óráig  $80^\circ$  C.-on tartott részletek  $\alpha$ -naph-  
tolal  $50^\circ$ -ra melegítve, a furfurol  $\alpha$ -naph-  
tol-kénsav-reakciójával  
teljesen egyező színreakciót adtak. A szőlőcukorral ilyen  
módon készített színes reakciókeverék és a furfurol  $\alpha$ -naph-  
tol-  
kénsav-reakciójának színképe között sem lehetett kézi spect-  
roskopiummal eltérést találni.

$0.02\%$ -os szőlőcukoroldattal a fennebbi módon készített  
reakciókeverék színképét HÜFNER-féle spectrophotometerrel is  
megvizsgáltam. Öt ilyen kísérlet eredményeinek középértékét  
véve tekintetbe, úgy találtam, hogy a szőlőcukor ily módon  
végzett  $\alpha$ -naph-  
tol-kénsav-reakciójának színképe nem mutat  
lényeges eltérést a furfurol  $\alpha$ -naph-  
tol-kénsav-reakciójának szín-  
képétől.

A fényelnyelés ezen reakciókeveréknél is a  $600 \mu\mu$ . hul-  
lámhosszúságú fénysugaraktól kezdődőleg válik tekintélyesebbé

tetőpontját ebben az esetben is az 552—542  $\mu\mu$ . hullámhosszúságú sugaraknál éri el, innen kezdve a színek jobb széle felé fokozatosan kisebbedik. Ezen viszonyokat tünteti fel a következő diagramm. (3. ábra).

Ezen diagramm úgy a görbe jellegét, mint tetőpontjának helyét illetőleg megegyezik a tiszta furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav reakciójának fényelnyelési színeképét feltüntető I. számú diagrammal. Ez utóbbival szemben mégis annyi különbséget vehetünk észre, hogy a fennebb leírt módon szőlőcukorral készített színes reakciókeveréknél úgy a vörös, mint az ibolya sugarakat illető fényelnyelő képesség, az 552—543  $\mu\mu$ . hullám hosszúságú sugarakat illető fényelnyelő képességhez viszonyítva, magasabb volt, mint a furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójánál.

A szőlőcukor kék színű  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójának átmenetelét a málnalé színű, furfuroolra jellegző színreakcióba spectrophotometerrel is figyelemmel kísértem. Friss 0.02%-os szőlőcukoroldatot jég között hűtés közben 2 rész tömény kénssavval kevertem. E keveréket, miután belőle 3  $\text{cm}^3$ -nyi részletet kivettem, zárt edényben 80° C.-os vízfürdőbe helyeztem.  $\frac{1}{4}$  óra elteltével kivettem belőle a második, majd 10 percenként a további 3  $\text{cm}^3$ -es részleteket. Ezen részleteket, melyek ilyenformán különböző ideig voltak 80° C.-nyi meleg hatásának kitéve, közvetlenül a spectrophotometriás megvizsgálás előtt  $\alpha$ -naphtollal 20—20 percig 60° C.-ra melegítettem és kiizzított asbesten megsűrtem. A reakciókeverékek fényelnyelési együtthatóit a színekép egyes részeire vonatkozólag a következő táblázat tünteti fel.

Ezen táblázatból látszik, hogy a szőlőcukoroldat-kénsavkeveréknek fokozatosan hosszabb ideig tartó melegítése alatt az elnyelési csík legsötétebb helye fokozatosan eltolódott a *D* vonalcsoporttól a színekép jobb széle felé. 55 percnyi melegítés után a legnagyobb fokú fényelnyelés az 552—542  $\mu\mu$  hosszúságú fénysugarakat illette, vagyis az elnyelési csík legsötétebb része azon a helyen volt, hol azt a furfurool  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciójánál észleltem. A fényelnyelés tetőpontjának helye a hosszszabban melegített keverékek  $\alpha$ -naphtol-reakciójánál is ugyanez maradt.





Az elnyelési csík ezen eltolódásán kívül feltűnik, hogy azon próbánál, melyet az  $\alpha$ -naphtollal kezelés előtt nem melegítettem, a fényelnyelés feltűnően kisebb fokú volt, mint a többi próbáké. Ezen körülményből arra lehetne következtetni, hogy azon ismeretlen anyag, mely  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval kék színreakziót ad, az adott feltételek mellett csak igen kis mennyiségben termelődik, vagy pedig, hogy ezen anyag  $\alpha$ -naphtollal a furfurolnál jelentékenyen gyengébb színű terméket ad.

Annak ellenőrzése czéljából, hogy a furfurol, mely a szőlő-czukorból fejlődik, nem szenved-e a fennebb leírt kísérleti berendezés mellett továbbmenő bomlást, ugyanilyen feltételek mellett 0'001%-os furfuroldattal is végeztem hasonló kísérlet-sorozatot. A nem melegített, valamint a 15, 30, 45, 60, 75, 90 perczig melegített próbák  $\alpha$ -naphtollal melegítve olyan színes keverékeket adtak, melyeknek színeképében a legnagyobb fényelnyelést egyformán az 552—542  $\mu$ . hullámhosszúságú sugarak helyén találtam. A fényelnyelési együttható nagysága a színekép ezen helyén a következő ingadozást mutatta:

A furfurol-kénsav-keverék melegítésének tartama	Fényelnyelési együttható a színekép 552—543 $\mu$ . hullámhosszúságú sugarait illetőleg
0' . . . . .	0·916
15' . . . . .	1·205
30' . . . . .	0·765
45' . . . . .	1·120
60' . . . . .	1·086
75' . . . . .	0·864
90' . . . . .	0·738

Ezen meghatározásoknál a legkisebb és legnagyobb érték közötti különbség jelentékenyen nagyobb, mint azon első sorozatnál, melynél a furfurol és kénsav keverékét az  $\alpha$ -naphtollal kezelés előtt nem melegítettem. Nem lehet azonban meghatározni, hogy az értékek ezen ingadozása mennyiben tulajdonítható a furfurol továbbmenő bomlásának és mennyiből azon más említett zavaró mellékkörülményeknek, melyek a reakciókeve-

réknek spectrophotometerrel vizsgálatát megnehezítik. Abból a körülményből azonban, hogy a furfurool-kénsav-keverékek melegítése által az  $\alpha$ -naphtollal kifejlődő szín nem változott, továbbá, hogy az elnyelési együttható nem csökkent a melegítés tartamával párhuzamosan, némi valószínűséggel arra lehet következtetni, hogy a furfurool, ilyen módon kezelve, nem szenved jelentékeny bomlást.

Kísérleteim eredményét röviden a következőkben foglalhatom össze:

Szőlőcukorból kénsavnak enyhe behatása alatt első sorban nem furfurool, hanem egy másik illanó anyag hasad le, mely  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval melegítve erősen kékes ibolya színű keveréket ad. Ezen színes keverék színeképében egy elmosódott határú elnyelési csík látható, melynek legsötétebb része az 594—582  $\mu\mu$  hullámhosszúságú sugaraknak megfelelő helyen fekszik. A színekép jobb fele fényben szegény.

Ezen anyagon kívül termelődik két más illanó anyag, melyek közül az egyik fuchsin-kénessavval vörösre színeződik, a másik pedig savanyú kémhatású; az ammoniakos ezüst oldatot egyik sem redukálja. Bizonyos körülmények között azonban ammoniakos ezüstoldatot redukáló anyagot is találhatunk a párlatban.

Ha a kénsav a szőlőcukorra töményebb állapotban és magasabb hőnél hat be, akkor az  $\alpha$ -naphtollal és kénsavval kék színreakciót adó anyagot a bomlási termékek között többé nem lehet kimutatni. Ellenben a savanyú és a fuchsin-kénessavval reagáló anyag mellett kétségtelenül termelődik furfurool is, melyet lepárolás útján elég tekintélyes mennyiségben sikerül felfogni.

Azon különbséget, mely a szőlőcukor és furfurool  $\alpha$ -naphtoll-kénsav-reakciója között észlelhető, teljesen el lehet enyésztetni, ha a szőlőcukoroldatot hűtés közben kétszeres mennyiségű kénsavval keverjük, 1—1½ óráig 80° C.-ra melegítjük és csak az így előkészített keveréket kezeljük  $\alpha$ -naphtollal.

Az ilyen módon szőlőcukorral készített színes reakciókeverékeknek színeképe is egyezik a furfurool hasonló reakciójának színeképével. Az elnyelési csík legsötétebb része mindkét esetben az 552—542  $\mu\mu$  hullámhosszúságú sugarak helyére jut.

Furfurololdatok  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakciója legszebben sikerül, ha a furfurololdatot előre keverjük — hűtés közben — kétszeres mennyiségű kénsavval és az így készített keveréket kristályos  $\alpha$ -naphtollal, vagy  $\alpha$ -naphtol-natrium 1%-os oldatának meghatározott mennyiségével 50—70° C.-ra melegítjük.

A fentiekben nem sikerült feleletet találnom mindazon kérdésekre, melyeknek tisztázása kívánatos volna ahhoz, hogy a MOLISCH—UDRÁNSZKY-féle  $\alpha$ -naphtol-kénsav-reakció mennyi-leges czélokra az eddigi hiányoktól és kifogásoktól menten használható legyen. Nevezetesen hiányzik még annak tüzetesebb megvizsgálása, hogy a furfurol bizonyos, meghatározott kísérleti feltételek mellett ugyanazon furfurolfejlesztő anyagból állandóan azonos mennyiségben képződik-e, továbbá, hogy a fejlődött furfurol a továbbmenő bomlástól biztosan megóvható-e? Más irányú elfoglaltságom megakadályoz egyelőre abban is, hogy a szőlőcukorból savval kezelés közben a furfurol mellett, illetőleg azt megelőzőleg képződő háromféle illanó anyagot tovább vizsgáljam. Remélem azonban, hogy ezen kérdésekre alkalom adtán még visszatérhetek.

#### Irodalom.

- <sup>1</sup> BENGE JONES : Chem. Soc. Quart. Journ. XIV. k. 22 l.; Chem. Centralblatt 1862. évf. 632. l.
- <sup>2</sup> BENDIX E. : Die Pentosurie. Stuttgart. FRD. ENKE. 1903.
- <sup>3</sup> BERTHELOT M. és ANDRÉ G. : Compt. rend. d. séances de l' Acad. d. sciences CXXIII. k. 1896. 567. l.
- <sup>4</sup> BISCHOFF C. A. : Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXXIII. évf. 1890. 1386. l.
- <sup>5</sup> DE CHALMOT G. : Annal. d. Chem. u. Pharmac. CCLXXI. k. 1892. 11. l.
- <sup>6</sup> CONRAD M. és GUTHZEIT M. : Berichte d. deutsch. chem. Ges. XVIII. évf. 1885. 439. l.
- <sup>7</sup> EBSTEIN W. : VIRCHOW'S Archiv CXXIX. k. 1892. 401. l. CXXXIV. k. 1893. 361 l.
- <sup>8</sup> GROTE A. és TOLLENS B. : Berichte d. deutsch. chem. Ges. VI. évf. 1873. 1390 l.
- <sup>9</sup> GROTE A. és TOLLENS B. : Annal. d. Chem. u. Pharmac. CLXXV. k. 1874. 181. l.
- <sup>10</sup> GÜNTHER A. és TOLLENS B. : Berichte der deutsch. chem. Ges. XXIII. évf. 1890. 1752. l.
- <sup>11</sup> HÜFNER G. : Zeitschr. f. physikal. Chemie III. k. 562. l.

- <sup>13</sup> IHL A.: Chemiker Zeitung XI. k. 1885. 366 l.
- <sup>16</sup> LEUKEN C.: Zeitschr. f. analyt. Chem. XXVI. k. 258. l.; Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIX. évf. 1886. Ref. 746. l.
- <sup>14</sup> LUTHER E.: Methoden der Untersuchung des Harns auf Zucker und über das Vorkommen von Kohlehydraten im normalen Harn. Inaug. Dissert. Berlin, 1890.
- <sup>15</sup> MAYER L. Dissertation. Erlangen, 1886.
- <sup>16</sup> MOLISCH-H.: Sitzungsber. d. k. k. Akad. in Wien. II. oszt. XCIII. k. 1886. 912 l.
- <sup>17</sup> MOLISCH H.: Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1887. évf. 34 l.
- <sup>18</sup> NEUBERG K.: Zeitschr. f. physiol. Chem. XXXI. k. 1900. 564 l.
- <sup>19</sup> POSNER C. és EPESTEIN H.: Berliner klin. Wochenschrift 1891. évf. 8. f.
- <sup>20</sup> ROOS E.: Zeitschr. f. physiol. Chem. XV. k. 1890. 513 l.
- <sup>21</sup> SALKOWSKI E.: Zeitschr. f. physiol. Chem. XVII. k. 1892. 229. l.
- <sup>22</sup> SALKOWSKI E.: Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892. évf. 32. f.
- <sup>23</sup> SALKOWSKI E.: Zeitschr. f. physiol. Chem. XXVII. k. 1899. 507. l.
- <sup>24</sup> SALKOWSKI E. és JASTROVITZ M.: Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892. évf. 19. f.
- <sup>25</sup> SCHIFF H.: Berichte d. deutsch. chem. Ges. XX. évf. 1887. 540 l.
- <sup>26</sup> SEEGEN J. Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1886. évf. 785 l.
- <sup>27</sup> SIEBEN E.: Zeitschr. f. analyt. Chem. XXIV. k. 1885. 139. l.
- <sup>28</sup> TOLLENS B.: Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV. évf. 1881. 1950. l.
- <sup>29</sup> TOLLENS B.: Annal. d. Chem. u. Pharmac. CCLXXXVI. k. 1895. 301. l.
- <sup>30</sup> TREUPEL G. Zeitschr. f. physiol. Chem. XVI. k. 1891. 47. l.
- <sup>31</sup> UDRÁNSZKY L.: Mathemat. és természettudományi értesítő VI. k. 1888. 234. l. és Zeitschr. f. physiol. Chem. XII. k. 355. és 377. l.
- <sup>32</sup> UDRÁNSZKY L.: Orvosi Hetilap 1889. évf. 575 l. és Berichte d. naturforsch. Ges. zu Freiburg i. Br. IV. k. 5. f.
- <sup>33</sup> UDRÁNSZKY L.: Jubiláris dolgozatok KORÁNYI F. negyedszázados tanári működésének megünneplésére. Budapest, 1891. 150. l.
- <sup>34</sup> WEISER J. és ZAITSCHKE A.: Archiv f. d. ges. Physiol. XCIII. k. 1902. 98 l.