

Rerum Naturalium Fragmenta No. 230

Török Irén

Az egyensúlyra vezető kémiai
folyamatok és alkalmazásuk a
vegyiparban, II.

Budapest
1964

.

Rerum Naturalium Fragmenta

Jaskó Sándor szerkesztése:

Budapest XII., Határőr út 7

Az egyensúlyra vezető kémiai folyamatok és alkalmazásuk a vegyiparban, II.

Török Irén

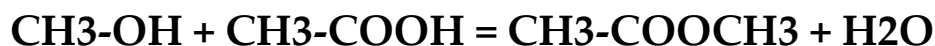
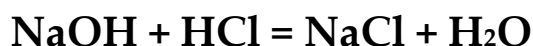
IV. A metilszalicilát gyártása.

Dolgozatomban eddig az egyensúlyra vezető kémiai folyamatok elméletével foglalkoztam, most annak gyáripari jelentőségét óhajtom bemutatni. Ezek közül egyik legjellegzetesebb az észterek keletkezése alkoholból és savból.

Az észterek a természetben többféleképpen előfordulnak, növényi és állati szervezetekben. Jellegzetes szagú anyagok. Az iparban nagy a jelentőségük: felhasználják az illatszer-, a háztartási vegyiparban és a gyógyszergyártásban.

A metilszalicilát ipari előállításán keresztül óhajtom bemutatni az egyensúlyra vezető kémiai folyamatok jelentőségét ipari vonatkozásban, ezért legelőször az észterek általános tulajdonságaival kell foglalkoznom.

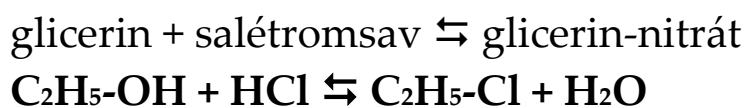
Az észterek a szervesetlen sókhoz hasonló vegyületek, s származtatásuk összehasonlítása igen érdekes. Pl.



Míg a szervesetlen sók képződést pillanatszerűen megy végbe (kivéve, ha nem lép fel hidrolízis), addig az észterképződés lassan folyik és bizonyos idő múltán csak egy része alakul át. A

víz mindkét esetben a sav H^+ és a bázis, ill. alkohol OH^- ionjából keletkezik. Pontos különbség: a) a sóképződés gyorsaságát az adja, hogy az ionreakciók szabályai szerint játszódik le, b) az észterképződéskor viszont az alkoholok és szerves savak egész molekulájukkal reagálnak.

Igen sokféle észter létezik, ami azzal magyarázható, hogy az alkoholok nemcsak a szerves savakkal lépnek reakcióba és alkotnak észtereket, hanem a szervetlen savakkal is. Pl.



Az észterek egészen külön csoportja a zsírok és olajok. Ezek glicerín és nagy szénatomszámú szerves savak reakciójából keletkeznek.

Az észterek - mint említettem - nagyon fontosak az illatanyagok gyártásában. Ugyanis többjüknek a szaga különböző gyümölcsök illatára emlékeztet és belőlük esszenciák készíthetők. Íme néhány példa:

vajsavas etilészterből — ananász esszencia
ecetsavas etil- és amilészterből — császárkörte esszencia
ecet- és vajsavas etilészterből — eper esszencia
izovaleriánsavas amilészterből — alma esszencia készül.

Az észterek a homogén rendszerben lejátszódó megfordítható folyamatok közé tartoznak, tehát a tömeghatás törvénye és azzal kapcsolatos számítások minden kikötés nélkül érvényesek rájuk.

Az észterek általános jellemzése után rátérek dolgozatom tárgyára: a metilszalicilátra.

Minthogy majd minden felhasználási területen más és más néven nevezik, ezért érdemes megismerkedni ezekkel az elnevezésekkel, amelyek a következők:

- a) metilszalicilát,
- b) szalicilsavas metilészter,
- c) ortooxibenzoesavas metilészter,
- d) Wiintergrün (télizöld) olaj,
- e) mesterséges gaultériaolaj (Ol. Gaultheriae synth.)

A metilszalicilát összegképlete: $C_8H_8O_3$

A szalicilsav a benzoesav hidroxil származéka, a carboxilgyök hidrogénjének helyébe lép be a metilgyök, így képződik a metilszalicilát.

A metilszalicilát fizikai tulajdonságai: kristálytiszt, színtelen, vagy halványsárga színű, erősen fénytörő folyadék, szaga átható, sajátos. Íze égető, lúgban, etilalkoholban, szerves oldószerekben jól oldódik, vízben gyakorlatilag oldhatatlan (1 súlyrész 1300 súlyrész vízben oldódik). Zsírokkal és olajokkal minden arányban elegyedik.

Felhasználását éppen ez utolsónak említett tulajdonsága magyarázza. Olajban, vagy zsírookban oldják és e révén az alapanyag illatos lesz. Nemcsak illatosítónak használják, hanem gyógyhatása miatt is. Belsőleg kóros ízületi reuma ellen alkalmazzák, a mikroszkópiában derítőszernek használják. Fény ellen védőanyagként bőrvédőkrémbe keverik. A bőrt izgatja, így esetleg ártalmas lehet.

Felületi feszültsége a vizénél kisebb, ezért olajokhoz keverve behatolásuk mélységét csökkenti és ezáltal kenő- és tisztító hatásukat fokozza.

A természetben különböző olajokban fordul elő, így nyírfakéreg-, ruta-, tubarózsa- és szegfűszegolajban. Mesterségesen metilalkoholból és szalicilsavból állítják elő. Mint érdekességet megemlítem, hogy régebben a természetben előforduló metilszalicilátból készítették a szalicilsavat.

A metilszalicilsav előállítása észterifikálás. Lassú és megfordítható folyamat. Így nem gazdaságos a folyamat, ezért gyarapítani kell a termék mennyiségét. A reakció egyenletet és az ebből felírt tömeghatás törvényét vizsgálva megállapíthatjuk, hogyan lehet a reakciót közelítőleg egyirányúvá tenni.

Az elméleti részben részletesen ismertetett három tényező közül a nyomásváltozást semmiképpen sem alkalmazhatjuk, mert folyadékról van a szó, A hőmérséklet sem megfelelő, mert nincs nagy jelentősége a folyamatban, tehát csak a koncentráció-változtatást alkalmazhatjuk, mert ez a legváltozatosabb lehet. Sorba veszem a lehetőségeket és kiválasztom az e célra legalkalmasabbat. A baloldalon szereplő anyagok valamelyikének koncentrációját növelve a keletkezett metilszalicilát mennyisége növekszik. A kérdés most már csak az, hogy gazdaságos-e ez a mód. A másik lehetőség a termék, ill. melléktermék koncentrációjának változtatása, még pedig a csökkentése. A metilszalicilát folyadék, tehát nincs lehetőség az egyszerű elvezetésre.

A víz olcsó anyag, így nem számít a veszteség, a reakciótérből való eltávolítása nem célszerű, sokkalta jobb mód a vizet vala-

milyen anyaggal megkötni, úgyhogy a folyamatot ne zavarja. Erre a célra a legtökéletesebben megfelel a kénsav. Ennek különböző koncentrációjú változatainak adagolásával a vizet különböző mértékben köti meg.

Az előbbieken felvetett kérdésre is válaszolnom kell. A szalicilsav drága, a metilalkohol olcsó, könnyen és nagy mennyiségben előállítható, természetes, hogy a metilalkohol feleslegben való alkalmazása jobb.

Láttuk, hogy egyik vagy másik oldal koncentrációjának változtatásával hogyan lehet teljesebbé tenni a reakciót. De vajon melyik a gazdaságosabb? Erre könnyen megkapom a feleletet, ha még egy problémát megvizsgállok.

A katalizátorok a reakciókat gyorsítják. A megfordítható folyamatoknál a katalizátorok hatása komplikálódik, mert nemcsak különbözőképpen, hanem egyformán is gyorsítja a két reakciót. Az egyensúly közvetlen közelében minden esetben egyenlően gyorsít. A katalizátorok elvesztik jelentőségüket, semmilyen hatást nem gyakorolnak, ha a megfordítható folyamatoknál beáll az egyensúly.

Mivel az észterképződés meglehetősen lassú, szükségessé válik katalizátor alkalmazása. Ennél a reakciónál ezt a szerepet a kénsav tölti be. Ezek után meg kell gondolni, hogy elég lenne-e, ha csupán a kénsavat alkalmaznánk mind katalizátornak, mind pedig a folyamatot teljessé tevőnek. Arra jutunk, hogy ez a terhelést nem tenné kellően gazdaságossá, tehát szükség van a metilalkohol fölös mennyiségben való alkalmazására is és a kénsavra is.

Minden gyártásnál előállnak veszteségek. Ezt igyekszenek minimálisra csökkenteni. A kémiában a reagáló anyagok legtöbb esetben nem teljes jelenlevő mennyiségükben használódnak fel. A keletkezett termékek a kiindulási anyagokkal vagy egymással nehezen elválasztható elegyeket, oldatokat képeznek, tiszta anyagot akarunk - és célunk mindig ez - módot kell találni a szétválasztásra, ami legtöbbször új anyagot vagy módszert igényel, A felesleges anyagot nem lehet teljesen visszanyerni, ez már természetesen veszteség és a folyamat gazdaságosságát csökkenti.

A metilalkohol ebben a reakcióban feleslegben alkalmazzuk, a betáplált mennyiség nem használik fel. A metilalkohol ebben az esetben nem képez oldatot a résztvevőkkel, így eltávolítása a reakciótérből rendkívül egyszerű, m.p. lepárlással történik. A metilalkohol veszteség tehát nem nagy.

A kénsav katalizátor és vízelnyelő, a reakcióban nem vesz részt, kémiai szempontból nem változik meg, csupán koncentrációja lesz más.

A metilszalicilát olajszerű, a kénsavval jól elegyedik, a szétválasztás nehéz. A kénsavat ammóniáksózával közömbösítik, s így vízzel kimosható. De nemcsak a kénsav, hanem a szalicilsav is elegyedik a metilszaliciláttal, ezt a szalicilátot is a szóda-oldattal közömbösítik. A szalicilsav regenerálható, de a kénsav és az ammóniáksóda nem.

Felsorolom az elméleti súlyviszonyokhoz viszonyított veszteségi százalékokat:

szalicilsav 10 %

metilalkohol 18 %

kénsav 100 %

ammoniákszóda 100 %

Mint említettem, a metilalkohol és a szalicilsav visszanyerhető, így a veszteség kisebb. Az itt következő táblázatban bemutatom a visszanyert mennyiségek súlyát és a betáplált mennyiségek százalékát:

Visszanyert anyag	ennek súlya	betáplált mennyiség %-a
Metilalkohol	3,5 kg	3,1 %
szalicilsav	77 kg	74,3 %

(A mennyiség ill. % a 100 kg metilszalicilát gyártásához szükséges betáplálendő mennyiségekre vonatkozik. Erről a későbbiekben lesz szó).

A metilalkoholt csak a folyamat végén regenerálják, közben a kondenzátorban lecsapódott gőzeit visszavezetik a reakció térbe, így a koncentrációja nő és több szalicilsav alakul át metilszaliciláttá.

Az elméleti és gazdasági vonatkozások mellett fontos az is, hogy milyen megfontolások alapján jutnak el a betáplálendő mennyiségek kiszámításához.

Először felírjuk a reakcióegyenletet és az egymással egyenértékű súlyarányokat, ami jelen esetben mind a négy résztvevőnél a molekulasúllyal azonos. A megfordíthatóságot nem vesszük figyelembe. Az egyenlet alapján felírt mol arányok a következők:

szalicilsav	metilalkohol	=	metilszalicilát	víz
138,118	32,042		152,144	18,016

Ez után 100 súlyegységnyi metilszalicilát előállításához szükséges mennyiségeket számítják ki, itt sem véve figyelembe a folyamat megfordíthatóságát. Tehát az egyenletnek megfelelően:

90,781	21,060	100,000	11,841
--------	--------	---------	--------

Az észterifikálás folyamatokban az alkohol és sav mindig 2/3 részben alakul át észterré és vízzé 1/3 részben. A tömeghatás törvényébe a $\frac{2}{3}$ ill. $\frac{1}{3}$ behelyettesítve:

$$K_c = [\text{C}_2\text{H}_5\text{-COCH}_3] [\text{H}_2\text{O}] / [\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{OH}]$$

$$K_c = \frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3} / \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}$$

Ezt az átalakulási arányt felhasználják a betáplálendő mennyiségek kiszámításánál, meghatározzák a metilalkoholból szükséges felesleget, majd a kénsavból szükséges adagot. Az ammoniákszódából szükséges mennyiséget a kénsav töménységének megfelelően számítják ki. Ezek alapján a következő adatokat kapják, ami a 100 kg metilszalicilát előállításához betáplálendő mennyiségeket jelöli:

szalicilsav	103,359 kg
metilalkohol	135,968 kg
kénsav	20,36 kg
ammoniakszoda	13,65 kg

Ezek az adatok az anyagok adott koncentrációjára is tartoznak. Más töménységhez más mennyiségek szükségesek.

A vegyipari folyamatok célja tiszta anyagok előállítása. A tisztasági fok mindig függ a felhasználási területtől. A metilszalicilátot olyan területen használják fel, ahol a tisztaság nagyon

fontos, pl. a gyógyászatban. A tisztasági fokot többszöri lepárlással érik el, ami azonban anyagveszteséggel jár.

A tisztasági fokot emelni lehet akkor is, ha a kiindulási anyagok megfelelően tiszták. Ez a koncentrációk szempontjából is lényeges. Ezért nagy gondot fordítanak a reakcióban résztvevő anyagok megfelelő minőségére és a felhasználás előtti minőségi vizsgálatokra. A nyersanyag vizsgálatokat a szabványok szerint végzik. Ezt nem részletezem, mert ez dolgozatom szempontjából nem lényeges. De felsorolom a nyersanyagok minőségi követelményeit:

Szalicilsav: gyógyászati, vagyis legalább 99,5%-os

Metilalkohol: ipari, II. osztályú

Kénsav: kontakt, 98%-os

Ammoniakszóda: vízmentes nátriumkarbonát.

A metilszalicilát gyártásának menete.

Az anyagokból bemérik a megfelelő mennyiségeket. A folyamatból az első rész az észterifikáló berendezésben megy végbe. Ez áll magából a reakció térből, amely kettősfalu duplikátor, így a melegítés nem közvetlen, hanem közvetett. Az ilyen melegítés az ún. köpenygőzzel való hőközlés. További alkatrészek: hűtő, kondenzátor, visszavezetőcső.

A kimért metilalkoholt az észterifikáló berendezésbe töltik, majd óvatosan vékony sugárban állandó keverés mellett hozzáadják a kénsavat. Vigyázni keli arra, hogy a fokozott párolgással járó erős felmelegedést elkerüljük, ez pedig a tömény kénsavnál könnyen megtörténhetik. Végül ugyancsak folyamatos keverés mellett a szalicilsavat adagoljuk a metanol-kénsav elegyhez.

Amikor ezzel elkészültünk, lezárjuk a készülék fedelét, és para-
fadugó segítségével golyós hűtőt szerelünk rá. A hűtővíz ára-
moltatásának megindítása után az elegyet óvatosan melegíteni
kezdjük köpenygőzzel. Ha a hűtőn lecsapódó metilalkohol-gő-
zök meglehetősen gyorsan válnak folyékonnyá,
akkor un. élénk reflexet tapasztalunk. Ez kb. 61-68° C-nál
következik be. Ezután a gőzhozza vezetésként úgy szabályozzuk,
hogy a hűtőben a lecsapódó metilalkohol-gőzök legfeljebb
annak 1/3-áig emelkedjenek, és igyekszünk ezt az állapotot fenn-
tartani.

Az észterifikálási idő kb. 6 óra. Ezalatt a folyamat lejátszódik.
További hőközlés a keletkezett termék mennyiségét esetleg már
csökkentené. Ezután a gőzt elzárjuk és a készüléket hűlni hagy-
juk. A golyós hűtőt leszereljük, és fém páracsővel cseréljük ki,
ezen keresztül fémhűtőhöz kapcsoljuk. A fémhűtő segítségével
az el nem használódott metilalkoholt kb. 61-68° C -on ledesztill-
áljuk üvegballonba. A folyamat közben a lecsapódáskor kelet-
kező metilalkohol visszakerül a reakciós térbe és a koncentráció
növeléssel több metilszalicilát keletkezik. A desztilláció befejez-
tével a készüléket újból hűlni hagyjuk.

Fajsúly-különbség miatt a kész észter mindig a reakciós-elegy
tetején helyezkedik el. Ezért tudják - a készüléket alul kinyitva
a kénsavat egyszerű leeresztéssel eltávolítani. A kénsavat
saválló vagy kőanyagedénybe gyűjtik, s addig eresztik le, amíg
olajos cseppet nem észlelnek. Ekkor megszüntetjük a leeresz-
tést, ha az összegyűjtött kénsav sok észtert tartalmazna, vízzel
felhígítjuk és választótölcsérben fajsúlykülönbség alapján szét-
választjuk a két anyagot, az így nyert észtert a nyers észterhez
adjuk.

A kénsav után a metilszalicilátot engedjük le, az észtert egy 200 literes kőanyagból készült, hengeres kikezelő kádba adagoljuk. Itt vízvezetéki vízzel a lehetőséghez képest savmentessé kimossuk. Ehhez kb. 15-20 liter vízvezetéki víz szükséges és az, hogy a vizet az észterrel jól összekeverjük. *Ez a nyers észter.*

A mosás még nem fejeződött be. A visszamosás után az észtersavas vizet elválasztjuk, és a savas vizet leszivornyázzuk, majd az észtert 20%-os szódaoldattal tovább mossuk mindaddig, amíg a lakmuspapírral a szódás oldat lúgos kémhatást mutat. Így a kénsav utolsó nyomait is eltávolítottuk. Eztán a szódaoldatot szivornyázzuk le. Végül többször újra és újra kimossuk vízvezetéki vízzel az észtert kb. 15-20 literrel. Az utolsó mosás után az észter-víz elegyet állni hagyjuk, hogy azok egymástól tökéletesen elkülönüljenek és utoljára ezt a vizet is leszivornyázzuk.

Ezek után csak a metilszalicilát finomítása van hátra. Minthogy a metilszalicilát forráspontja 220-225 °C között van, hogy ne kelljen ilyen hőfokon desztillálni, vákuumot használnak. Ennek az az előnye, hogy a levegő kiszivattyúzása révén a nyomás kisebb lesz, mint a külső légnyomás. Az anyag tehát alacsonyabb hőmérsékleten fog forni, mert a felette levő levegő nyomását előbb éri. Így a desztillációt alacsonyabb hőmérsékleten végezhetik.

A nyers észtert frakcionált desztillációnak vetik alá. Ebben a folyamatban is felhasználják a szakaszosságot. Az észteren még maradhat metilalkohol vizes elegye, ez 25 Hgm/m nyomáson 112 °C-on lejön. Az így kapott metilalkoholt hozzátesszük a már ledesztillálthoz.

A főpárlat, vagyis a metilszalicilát 112 °C-on 20 Hgm/m nyomáson jön le. A hőmérsékletet és a nyomást a készülék oldalán levő műszereken állandóan ellenőrizni kell. A nyomás azért is fontos, mert ebből megállapítható, hogy a készülék jól zár-e, kellőképpen van-e szigetelve és így levegő ne kerüljön bele. A főpárlat levezetése után már csak lényegtelen mennyiségű desztillációs maradék lesz a készülékben. Ha teljesen tiszta metilszalicilátra van szükségünk, úgy egymásután többször desztillálunk.

Az első vizes mosás, továbbá a szódás mosás leszivornyázott oldatait egymással összekeverjük. Ha szükséges (a két mosóvíz elegy még mindig savas), az elegyet további szódaoldattal közömbösítjük, majd a szalicilsav regenerálására használjuk fel.

A folyamat menetét állandóan ellenőrizni kell, ezeket az ellenőrzéseket fázisvizsgálatoknak nevezik, ezek:

- a/ az észterifikálás, majd a metilalkohol ledesztillálása után az észtertartalom,
- b/ a mosott desztillálásra kerülő metilszalicilát súlyának, észtertartalmának és savszámának meghatározása.

Az elkészített metilszalicilátból mintát vesznek és a laboratóriumban a szabványoknak megfelelő vizsgálatoknak vetik alá.

Az alábbiakban egy valóban elvégzett gyártási folyamat utáni vizsgálat eredményeit közlöm és mellette zárójelben megjegyzem a szabvány szerinti követelményeket.

Fajsúly meghatározás Mohr-Westfahl mérleggel 20 °C-on 20 °C-os vízre vonatkoztatva

$$f_s = 1,18 / 20\text{ °C} \quad (f_s = 1,181-1,180 / 20\text{ °C})$$

A törésmutató Abbé típusú refraktométeren

$$n = 1,5387 / 20\text{ °C} \quad (n = 1,535-1,538 / 20\text{ °C})$$

A polarizált fény síkját nem forgatja el, inaktív.

Színe: színtelen, vagy halványsárga.

Forráspont: 222 °C (220-225 °C)

Az észterek jellemző adatai: sav-, észter-, szappanszám, sav- és észtertartalom. A minőségi vizsgálatok közül adott esetben ezek meghatározása a legfontosabb.

A metilszalicilát észtertartalmának kiszámítása:

edény + metilszalicilát	41,9827
edény	-40,7920
bemért metilszalicilát	1,1907 g

0,2 ml 0,5 n KOH fogyott az 1,1907 g metilszalicilát szabad szalicilsav tartalmának közömbösítésére.

Észtertartalom: 30 ml KOH oldatok adunk a metil szaliciláthoz, egy órán át elszappanosítjuk, majd a lúgot kénsavval titráljuk.

KOH mennyisége faktorral szorozva	30,15 ml
a visszamaradt lúgra fogyott kénsav	14,75 ml
a kötött szalicilsav közömbösítésére KOH	15,40 ml

Mind a KOH, mind a kénsav 0,5 n.

Az észtertartalom %-ban kifejezve tehát:

$$\begin{aligned} E\% &= (152,15 \cdot 15,4 \cdot 100) / (2 \cdot 1000 \cdot 1,907) \\ &= (152,15 \cdot 15,4) / (20 \cdot 1,907) \end{aligned}$$

152.15 a metilszalicilát molekulásúlya

2 szorzószám 0,5 n-ről 1 n-ra

1000 szorzószám g-ról mg-ra

A savszázalék kiszámítása

$$\begin{aligned} S\% &= (0,2 \cdot 1,005 \cdot 138,12 \cdot 100) / (2 \cdot 1000 \cdot 1,907) \\ &= (0,201 \cdot 138,12) / (20 \cdot 1,907) = 1,17 \% \end{aligned}$$

Metilszalicilátot Magyarországon egyetlen helyen gyártanak, innen szerzik be szükségletüket a gyógyszergyárak. A gyártott anyag mennyisége a kereskedelem kívánságának megfelelő. Havi átlagos termelés kb. 1200 kg.

Dolgozatom végére értem és elgondolkodtam!

Sok mindent részletesebben tárgyalhattam volna, sokkal több alaptanulmányt kellett volna végeznem, de mindennek határt szabott az, hogy napi iskolai feladatomat is töretlenül, eddigi jó eredményeim szerint akartam végezni.

Igaz, hogy szakértők megítélése szerint elméleti oktatóimtól a legtöbbet kaptam, úgyszintén gyakorlati foglalkoztatásomban is kitűnő ismereteket szereztem, mégis tudásomat szerénynek mondhatom.

Dolgozatom gyakorlati részét részletesebben kidolgozhattam volna, ha több alkalmam lett volna a gyártási folyamatokat tüzetesebben figyelemmel kísérni.

Az észterképződést magát azért választottam tárgyul, mert ez a folyamat kifejezetten jeles példája az egyensúlyra vezető folyamatoknak.

Gondolkodtam és arra a meggyőződésre jutottam, hogy örömmre szolgálai, hogy részt vehetek kémiai tárgyú versenyen, mert élelcélom a kémiai tudomány oktatása.

Irodalom:

Dolgozatom elkészítéséhez a következő forrásmunkákat használtam:

Kémia tankönyv az általános gimnáziumok részére.

Groh Gyula: Általános kémia.

Groh Gyula: Szervetlen kémia.

Groh Gyula: Szerves kémia.

Erdey László: Bevezetés a kémiai analízisbe.

Erdey-Gruz Tibor: A fizikai kémia alapjai.

Erdey-Gruz - Schay: Elméleti fizikai kémia.

Erdey-Gruz - Prosz: Fizikai kémiai praktikum.

Römp: Vegyészeti lexikon.

Winacker - Kühler: Szerves kémiai technológia, I.-II.

Pharmacopoea Hung, Ed. IV. et V,

Friedli Rezső: Winkler Lajos magyarázata a Ph. Hg. Ed. III.-hoz.

Vondrasek József: A gyógyszerészi gyakorlat és gyógyüzemi technika kézikönyve.

Nyekraszov: Általános kémia.

Beilstein: X. kötet 70 old.

Ullmann vegyészeti lexikon.

M.Sz. 20539. Illóolajok minőségi vizsgálatának szabványai.

Bruckner Győző: Szerves kémia II. kötet 510. old.

Illatszer és Kozmetikai V. 3. sz. telepének gyártási módszere.

(Országos Középiskolai Tanulmányi Versenydolgozat; Dep: Pedagógiai Intézet, Budapest, 1964, 15p.)