

✓ 309.026

59

A MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ
INTÉZETÉNEK

Közleményei



KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET

2. SZÁM × BUDAPEST, 1959

2

Tartalomjegyzék

	Oldal
1. Fejes Pál: Mérések a dinamikus módszerrel általában. A hidrogén adszorpció sebességének meghatározása nikkal katalizátoron	3
2. Fejes P.-Király J.-Schay G.: Egyszerű módszer porozus adszorbensek felületének meghatározására III.	13
3. Náray-Szabó I.: Összefüggés az üveg szerkezete és fizikai sajátosságai közt II. Négy és többkomponensű anorganikus üvegek fajsúlya	27
4. Náray-Szabó I.-Sasvári K.: A staurolit $KFe_4Al_9Si_4O_{24}$ szerkezetéről	43
5. Tüdős F.: A termikus styrolpolimerizáció inhibálásának kinetikája	51
6. Móger D.-Nagy F.: Ezüst-ionok redukciója gázalaku hidrogénnel folyadékfázisban	67
7. Dobis O.-Nagy F.-Telcs I.: Híg oldatok molkoncentrációjának és molekuláris állapotának vizsgálata izoterm desztillációval I. .	75
8. Messmer A.-Szimán O.: Pszeudoaromás nitrogénkelátok fénykomplexeiről	87
9. Messmer A.-Pintér I.: Azido vegyületek szintézise és reaktivitása III. Azidok triazolképzésének szterikus sajátosságairól	97
10. Lengyel T.: Laboratóriumi desztillációs kolonnában bekövetkező cseppelragadás vizsgálata radioaktív nyomjelző metodikával	105
11. Ádám L.-Lengyel T.: A légköri csapadék radioaktivitásának vizsgálata során nyert tapasztalatok	117
12. Palágyi T.: Urán kromatográfiás elválasztása és meghatározása I. Papirkromatográfiás vizsgálatok	123
13. Palágyi T.: Urán kromatográfiás elválasztása és meghatározása II. Oszlop-kromatográfiás vizsgálatok	133

14. Danóczy Richárdné: G.M. tartományban működő átáramlásos számláló konstrukciójával és gáztöltésével kapcsolatos vizsgálatok .. 141
15. Vasvári G.: $C^{14}O_2$ számlálás lehetőségei gázfázisban szcintillációs módszerrel 149
16. Vasvári G.: J^{131} mérése pajzsmirigyben szcintillációs módszerrel. /Előzetes közlemény/ 153
17. Safarik I.-Matus Lajosné: Röntgensugárzás metilénkék vizes oldatára gyakorolt hatásának tanulmányozására. /Előzetes közlemény/ 155

Adszorpciós és katalitikus Osztály közleményei

Vezető: Fejes Pál
a kém. tud. kandidátusa

MÉRÉSEK A DINAMIKUS MÓDSZERREL ÁLTALÁBAN. A HIDROGÉN- ADSZORPCIÓ SEBESSÉGI ÁLLANDÓJÁNAK MEGHATÁROZÁSA NYITTEL KATALIZÁTOROKON*

Fejes Pál

Dinamikusnak nevezzük az adszorpciós mérőmódszerek közül azokat, melyeknél a gázalaku adszorptívum felvétele áramló közegből történik. Míg a sztatikus eljárásokban az adszorbeált mennyiséget izotermák esetén a tiszta gáz változó nyomásának függvényében adják meg, ezt a szerepet a dinamikus változatnál állandó össznyomás feltétele mellett elsődlegesen a változó koncentráció tölti be. A kívánt adszorptívum koncentráció beállítása egy nem-adszorbeálódó gázkomponenssel történik, melyet a továbbiakban hordozó-gáznak nevezünk. Izobárok felvétele esetén a gázkoncentráció állandó értéken marad, és a mérés hőmérséklete változik.

Mint ez a Schay G. professzor által irányított iskola korábbi dolgozataiból kitűnik, a fajlagosan adszorbeált mennyiség mérésére két egymástól független /bár elvben nagymértékben rokon/ módszer kínálkozik.

Az egyik, a régi Mecklenburg-féle eljárás gázok adszorpciójára továbbfejlesztett változata, melynél az adszorbeált mennyiség meghatározása lényegében az áttörési idő mérésén alapszik:

$$mLa_0 = A_\infty = (v\tau_e - sL) x_0 \quad /1/$$

ahol $m(\text{gr/cm})$: az oszlop hosszegységében lévő adszorbens mennyisége; $L(\text{cm})$: az adszorbens-oszlop hossza; $a_0(\text{ml/gr})$: a fajlagosan adszorbeált egyensúlyi gázmennyiség; $A_\infty(\text{ml})$: az oszlop teljes hossza mentén megkötött egyensúlyi gázmennyiség; $v(\text{ml/sec})$: a betáplálás térfogati sebessége; $\tau_e(\text{sec})$: az áttörési idő, vagyis az az időpont, amikor az ezuttal élesnek gondolt gázfront az adszorbens-oszlop végéhez érkezik; $s(\text{ml/cm})$: az oszlop hosszegységére jutó holtterefogat; $x_0(\text{ml/ml})$: az adszorptívum kiindulási koncentrációja.

Mecklenburg eredeti egyenletében, mely a következőképpen írható fel:

* Az 1958-as Leipziger Hauptjahrestagungon tartott előadás.

$$m a_0(L-h) = (v \tau^* - sL) x_0 \quad /2/$$

mint látható, nem szerepel az sL térfogat-korrekción, s ugyanakkor megjelenik egy h jellemző hossz, mely azzal van összefüggésben, hogy elhúzódó front esetén az áttörést az adszorptívum első nyomainak megjelenésével indikálva, ebben a τ^* időpontban az adszorbens-réteg adszorpciós kapacitása még nincs teljesen kihasználva, tehát L -t ennek megfelelően h -val kell csökkenteni. Éles front esetén τ_e és τ^* nyilván összeesik és ugyanakkor a $h = 0$ feltétel is teljesül.

Ennél a kérdésnél azért időztünk hosszabban, mert h -nak gyakorlati jelentősége is van, s mint később látni fogjuk, szoros összefüggésbe hozható a szorpció sebességi állandójával.

Az általunk kidolgozott másik eljárásban az adszorbeált mennyiség mérése direkt módszerrel, térfogatosán történik, esetünkben az irodalomból is jól ismert szappanhártyás, folyamatos gáztérfogató mérő segítségével. Könnyen belátható ugyanis, hogy az oszlopon megkötött egyensúlyi gázmennyiség megadható, mint egy τ_∞ távoli időpontig a rétegbe betáplált és abból kilépett gáztérfogatok különbsége:

$$A_\infty = v \tau_\infty - W(\tau_\infty) = V(\tau_\infty) - W(\tau_\infty) \quad /3/$$

ahol $V(\tau)$ (ml): a τ időpontig a rétegbe betáplált gáztérfogat; $W(\tau)$ (ml): a τ időpontig a rétegből kilépett gáztérfogat.

Térfogat-idő koordináta rendszerben $V(\tau)$ egy origóból kiinduló egyenest ad, melynek iránytangense: v .

A $W(\tau)$ görbék lefutása nem csak az adszorpció mennyiségi viszonyait tükrözi, befolyással van rájuk a szorpció sebessége is, és kedvező esetben a mérési adatokból alkalmas matematikai módszer segítségével ez a sebesség meghatározható.

Mit lehet mondani az adszorpciós $W(\tau)$ görbék iránytangenséről, azaz a kiáramlás sebességéről, ha az oszlopmenti nyomásesést elhanyagoljuk? Bizonyos következtetéseket már a /3/ egyenlet, helyesebben annak valamilyen tetszőleges τ - időpontra felírt változata alapján is tehetünk. Nyilvánvaló, hogy amíg az adszorpciós egyensúly nem állt be:

$$0 < \frac{dA}{d\tau} = v - \frac{dW}{d\tau} \quad /3'/$$

és mivel $V(\tau)$ -hoz hasonlóan $W(\tau)$ -t is úgy értelmezzük, hogy $V(0)=W(0)=0$, ez szükségszerűen azt jelenti, hogy $V(\tau) > W(\tau)$ minden $\tau < \tau^*$ -ra. Az egyensúly beállása után:

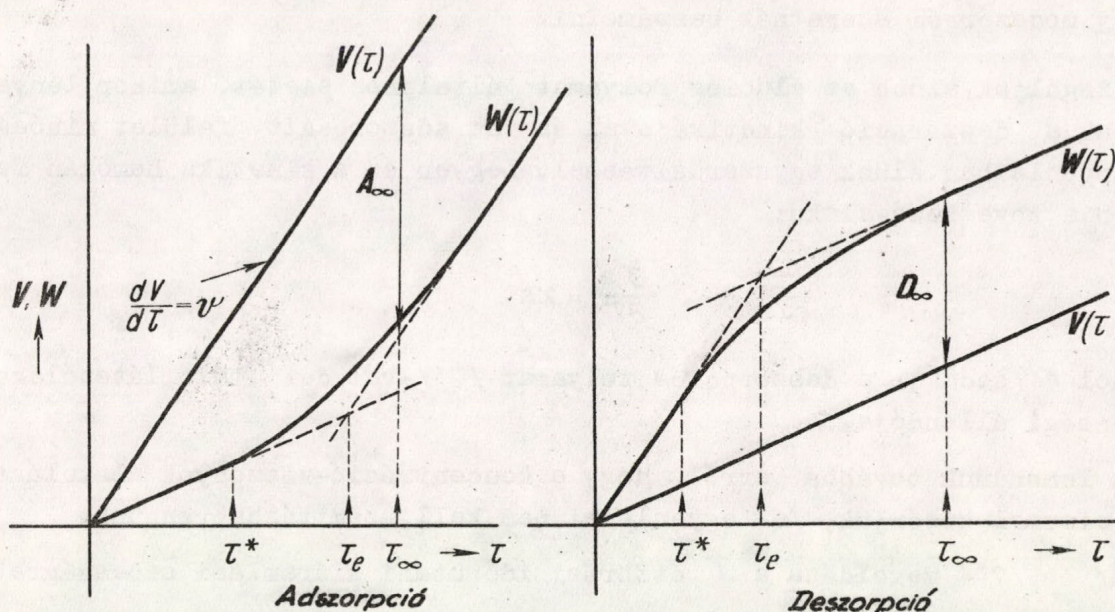
$$0 = \left(\frac{dA}{d\tau} \right)_{\tau_\infty} = v - \left(\frac{dW}{d\tau} \right)_{\tau_\infty} \quad /3''/$$

tehát a kiáramlás sebessége azonos a betáplálásával. A kiáramlás legnagyobb sebessége tehát csak v lehet, s mivel $W(\tau)$ folytonos függvény, $V(\tau) > W(\tau)$ bármilyen τ -ra fennáll. A $W(\tau)$ görbék adszorpciónál tehát mindig a $V(\tau)$ görbék alatt haladnak, s az egyensúly beállása után párhuzamossá válnak azokkal.

Az azonos hőmérsékleten végzett eluciónál, amikor tehát az előzőleg egyensúlyi állapotig borított adszorbensről az adszorptívumot a tiszta hordozó-gázzal deszorbeáltatjuk, definíciószerűen $-A = D$, s így ha tökéletes deszorpciót tételezünk fel, /3/-ből:

$$D_{\infty} = W(\tau_{\infty}) - v\tau_{\infty} = W(\tau_{\infty}) - V(\tau_{\infty}) \quad /4/$$

Az előbbihez hasonló megfontolással arra az eredményre jutunk, hogy ez esetben $W(\tau)$ mindig $V(\tau)$ felett halad, s a deszorpció befejezése után az iners betáplálás és kiáramlás sebessége azonos, $W(\tau)$ és $V(\tau)$ pedig párhuzamosá válik. Mindez szemléletesen látható az 1.vázlatos ábrán.



1.ábra

A szorpció sebességéről csak a folyamatra a hosszanti diffúzió elhanyagolásával felírt differenciálegyenletek:

$$-\frac{\partial w}{\partial z} = m \frac{\partial a}{\partial \tau} \quad /Az \text{ \u00f6ssz. anyagmennyiségre vonatkozó differenciális anyagmérleg egyenlete}/ \quad /5/$$

$$-\frac{\partial (wx)}{\partial z} = m \frac{\partial a}{\partial \tau} + s \frac{\partial x}{\partial \tau} \quad /Az \text{ adszorptívum differenciális anyagmérleg egyenlete}/ \quad /6/$$

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = f(a, x) \quad /A \text{ szorpciós folyamat kinetikai egyenlete/ \quad /7/$$

ahol $w(z, \tau)$, $a(z, \tau)$ és $x(z, \tau)$: a térfogati áramlási sebesség, a fajlagosan adszorbeált mennyiség és az adszorptívum koncentrációja, valamennyi mint a z hely és a τ idő függvénye, - helyesebben ezek $W(\tau)$ -ra vonatkozó megoldásai, és a kísérletileg meghatározott $W(\tau)$ görbék alapján tájékozódhatunk. Mivel az /5/, /6/ és /7/-ből álló egyenletek általános megoldására irányuló kísérletek mindezekig nem vezettek eredményre, az eljárás általában az, hogy valamilyen egyszerűsítő feltevéssel élünk, ezzel megkeressük a megoldást valamilyen kísérletileg is mérhető függvényre [ez általában éppen $W(\tau)$, de lehet pl. x is], és elvégezzük az összehasonlítást. Egyezés esetén igazoltnak fogadhatjuk el a számítás során alkalmazott egyszerűsítést, s ugyanakkor a kísérleti adatokból a megfelelő egyenletek segítségével meghatározhatjuk a folyamat jellemző paramétereit, pl. a szorpció sebességi állandóját.

Ezen a területen már eddig is sok szép eredmény született, nagyrészt Schay Professzor Ur értékes közreműködésével és támogatásával. Ezuttal két új módszerről szeretnék beszámolni.

1. Vizsgáljuk előbb az eluciós folyamat általános esetét, amikor lényegében csak a deszorpció kinetikájával és az adszorbeált felület minőségével kapcsolatban élünk egyszerűsítéssel. Legyen ez a kinetika homogén felületen a következő alakú:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \kappa a \quad /7'/$$

ahol κ (sec^{-1}): a deszorpciós folyamat /7'/-vel definiált látszólagos sebességi állandója.

Ha lemondunk továbbá arról, hogy a koncentráció-viszonyok alakulását figyelemmel kísérjük, /6/ egyenletet nem kell számításba vennünk.

/5/ és /7'/ megoldása a τ^* áttörési idő utáni kiáramlási sebességre:

$$w(L, \tau \geq \tau^*) = v + (w_0 - v)e^{-\kappa(\tau - \tau^*)} \quad /8/$$

ahol w_0 (ml/sec): az iners gáz áttörését közvetlenül megelőző kiáramlási sebesség. Ez a megoldás kissé körülményes, ezért ismertetésétől itteltekintünk. A számítás további menetét a 2.vázlatos ábrán is bemutatjuk.

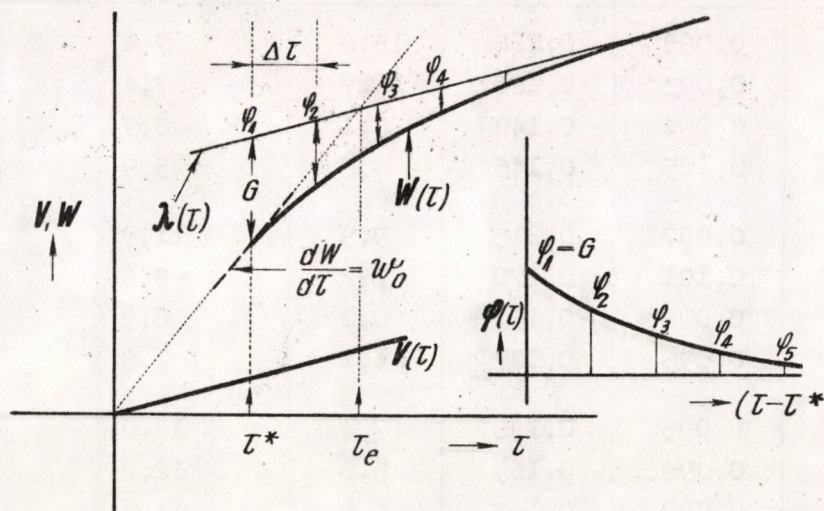
A $\tau (> \tau^*)$ idő alatt lejött gáztérfogat a következőképpen fejezhető ki:

$$W(\tau) = \int_0^{\tau^*} w_0 d\tau + \int_{\tau^*}^{\tau} w(L, \tau) d\tau \quad /9/$$

Behelyettesítve $w(L, \tau)$ /8/ szerinti értékét és az integrálást elvégezve:

$$W(\tau) = \lambda(\tau) - \frac{(w_0 - v)}{\chi} e^{-\chi(\tau - \tau^*)} = \lambda(\tau) - \varphi(\tau) \quad /10/$$

ahol $\lambda(\tau)$ -val egyszerűség kedvéért az ábrán látható egyenest jelöltük.



2. ábra

$\varphi(\tau)$, s abból χ meghatározásához rendre képeznünk kell a $\lambda(\tau) - W(\tau)$ különbségeket, s ha a kiindulási feltevésünk helyes volt, exponenciális görbét kell kapnunk:

$$\varphi(\tau) = \frac{w_0 - v}{\chi} e^{-\chi(\tau - \tau^*)} \quad /11/$$

Látható az is, hogy $\tau = \tau^*$ esetben:

$$\varphi(\tau = \tau^*) = \frac{w_0 - v}{\chi} = G \quad /11'/$$

$\varphi(\tau)$ kezdő értéke, G , akár az eredeti $W(\tau)$ görbéből is leolvasható, a látszólagos sebességi állandó meghatározására mégis előnyösebb /11/ egyenlet, mert ennél w_0 és v ismeretére sincs szükség. Két egymást $\Delta\tau$ -ra követő időpontra ugyanis:

$$\varphi_n = e^{\chi\Delta\tau} \cdot \varphi_{n+1} \quad /12/$$

A most bemutatásra kerülő I. táblázatban χ /11/ és /11'/ egyenlet alapján számított értékeit mutatjuk be, aktív szénen adszorbeált nitrogén hidrogénnel végzett eluciójának esetére. Látható, hogy χ értékei meglepően kicsinyek, bár a hőmérséklet emelkedésével határozott növekedést mutatnak. Részletesebb elemzésük folyamatban van.

I. Táblázat
Nitrogén eluciója hidrogénnel

	a_0 ml/gr 20 C°	v ml/sec	w_0 ml/sec	G ml	$\chi = \frac{w_0 - v}{G} \cdot 10^3$ sec ⁻¹	/lo/ szerint
20 C°	3,14	0,098	0,228	18,0	7,2	6,5
	2,48	0,093	0,180	11,7	7,4	6,4
	1,78	0,094	0,148	8,1	6,7	6,2
	1,02	0,105	0,145	6,8	5,9	5,8
40 C°	2,04	0,097	0,215	9,9	11,9	8,9
	1,55	0,101	0,170	7,2	9,6	9,0
	1,27	0,098	0,153	6,2	8,9	8,9
	0,90	0,095	0,127	4,1	7,8	-
60 C°	1,63	0,095	0,196	7,4	13,6	12,0
	1,36	0,098	0,169	5,8	12,2	11,0
	0,98	0,098	0,143	4,0	11,3	11,0
	0,67	0,096	0,123	2,7	10,0	-

Térjünk most vissza a Mecklenburg féle h problémájára. /1/-et a tiszta iners gázra alkalmazva, $x_0 = 1$, továbbá mivel feltevésünk szerint az iners gáz nem adszorbeálódik: $A_\infty = 0$, és ha még azt is feltesszük, hogy a deszorpció pillanatszerűen lejátsszódik, mielőtt az adszorbenssel az adszorptívumot nem az eredeti koncentrációban tartalmazó gázelegy érintkezik:

$$0 = v \tau_e - sL \quad /1'/$$

Véges deszorpció-sebesség esetén az iners gáz hamarabb megjelenik az oszlop végén: $\tau^* < \tau_e$, s ha l -el jelöljük az elhúzódó "front" súlypontját:

$$0 = v \tau^* - sl \quad /1''/$$

A két egyenletből:

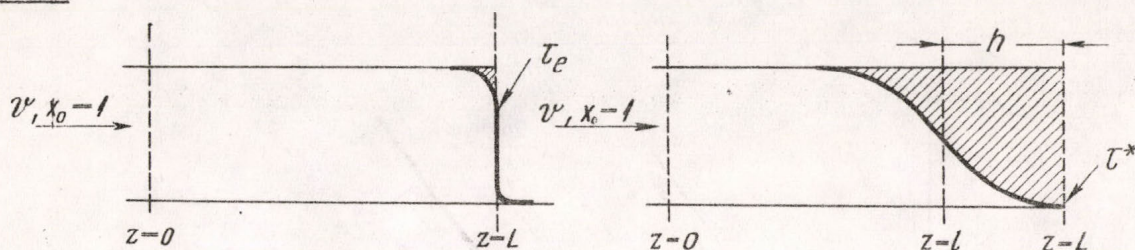
$$(L-l) = h = \frac{v}{s} (\tau_e - \tau^*) \quad /1'''/$$

Kimutatható azonban, hogy $(\tau_e - \tau^*)$ nem más, mint a deszorpció látszólagos sebességi állandójának reciproka, v/s pedig azonos az iners gáz lineáris előrehaladási sebességével. Ezt c -vel jelölve, a Mecklenburg-féle h végleges kifejezése tehát:

$$h = \frac{c}{\chi} \quad /13/$$

Az áttörés τ^* pillanatában tehát az oszlop h hosszúságú darabján még mindig az eredeti adszorbeált mennyiség található.

Ugyanez adszorpcióra alkalmazva azt jelenti, hogy az adszorptívum átütésének pillanatában az oszlop h hosszon még borítatlan /lásd a 3.vázlatos ábrát/.



3. ábra

2. A másik probléma, amit ismertetni szeretnék, tiszta /azaz iners gázzal nem higitott/ hidrogén fém nikkelen lejátszódó adszorpciójával kapcsolatban merült fel.

A vizsgálatokat az először Schuit és de Boer által részletesebben leírt szilikagél-vázu, kb. 60 % fém nikkelt tartalmazó adszorbensen végeztük, héliumot használva vivógázként. Az adszorbens-edénybe redukátlan, de előzőleg 400 C° -on magas vákuumban elbontott és tisztított katalizátort töltöttünk, melyet ezután magában az adszorbens edényben redukáltunk, gondosan tisztított hidrogénnel. Ezt követően a katalizátort 10^{-4} torr-nál kisebb végső egyensúlyi nyomásig szivattuk. Az egyes méréseknél csak a hőmérsékletet változtattuk. Az ezzel kapcsolatos eredményekről az 1958-as budapesti vegyészkongresszuson már beszámoltam.

Tiszta gáz esetén /5/ és /6/ differenciálegyenletek azonossá válnak. A kinetikával kapcsolatban feltettük, hogy az a következő alakban adható meg:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \kappa' (a_0 - a) \quad /14/$$

ahol κ' (sec^{-1}): az adszorpció látszólagos sebességének /14/ egyenlettel definiált állandója.

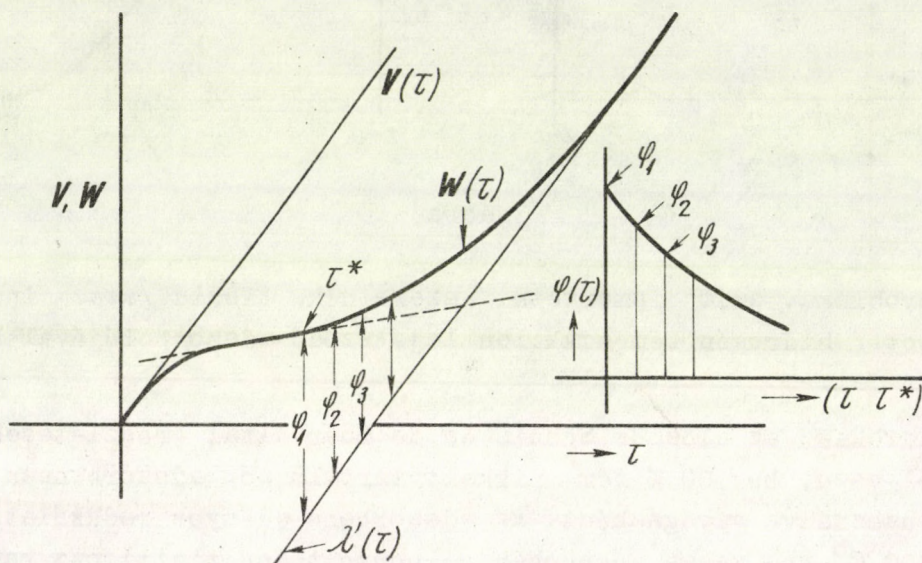
Az előző esettől eltérően ez alkalommal a $W(\tau)$ mellett az a -ra vonatkozó megoldás is megadható zárt alakban. Vizsgáljuk meg közelebbről az előbit.

Mint a 4. vázlatos ábrán is bemutatjuk, $W(\tau)$ megoldása az áttörést megelőző $\tau \leq \tau^*$ időpontokra:

$$W(\tau \leq \tau^*) = \frac{v}{\kappa' \left(1 + \frac{ma_0}{s}\right)} \left\{ \kappa' \tau + \frac{\frac{ma_0}{s}}{1 + \frac{ma_0}{s}} \left[1 - e^{-\kappa' \left(1 + \frac{ma_0}{s}\right) \tau} \right] \right\} \quad /15/$$

míg a $\tau \gg \tau^*$ időpontokra:

$$W(\tau \gg \tau^*) = \lambda'(\tau) + \frac{v-w_0}{\kappa'} e^{-\kappa'(\tau - \tau^*)} = \lambda'(\tau) + \varphi'(\tau) \quad /16/$$



4. ábra

Ha visszaemlékezünk, /16/ rendkívül hasonlít a deszorpció megfelelő egyenletéhez. Az egymást $\Delta\tau$ -ra követő $\varphi'(\tau)$ értékek között itt is fennáll az alábbi összefüggés:

$$\varphi'_n = e^{\kappa' \Delta\tau} \cdot \varphi'_{n+1} \quad /17/$$

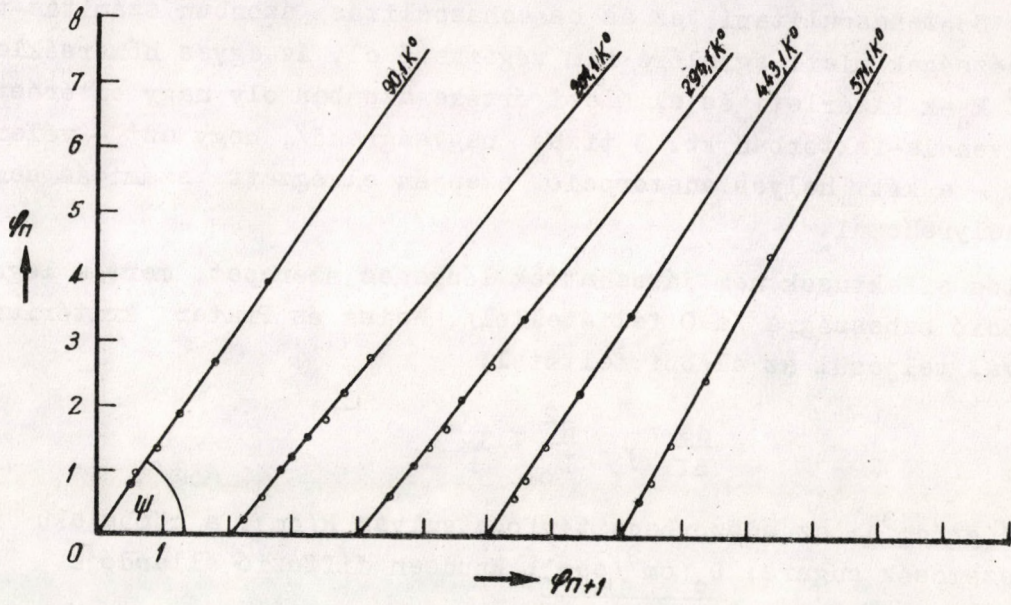
Az 5. ábrán bemutatjuk a /17/ szerint transzformált kísérleti adatokat, egyidejűleg feltüntetve a mérés hőmérsékletét is.

Az első észrevétel amit tehetünk az, hogy a feltételezett látszólagos első rendnek megfelelő kinetika kielégítőnek bizonyul. Meglepően kicsi azonban az egyes $\underline{\kappa}'$ -k számszerű értéke.

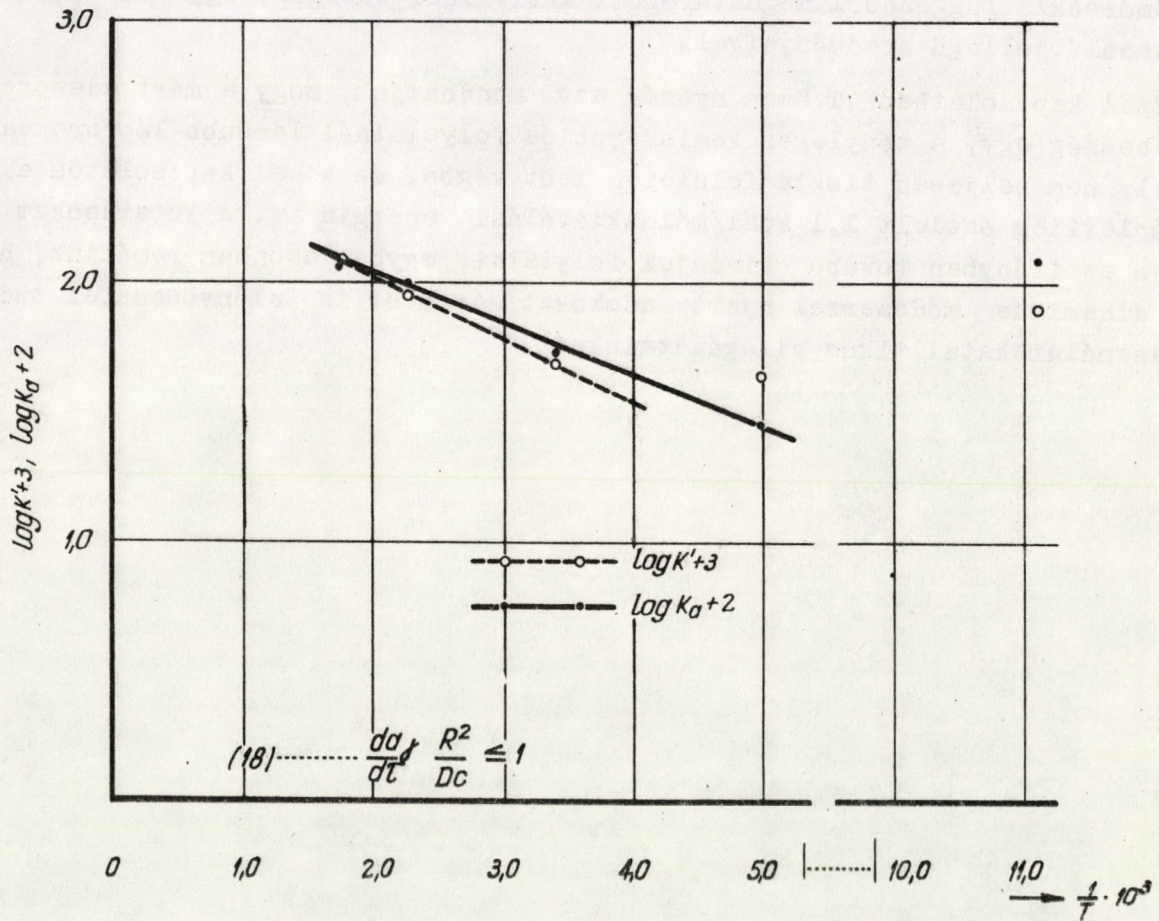
Kísérletképpen Langmuir-szerinti adszorpció kinetikát tételezve fel, könnyű összefüggést találni a $\underline{\kappa}'$ látszólagos, és a Langmuir szerinti k_a "valódi" sebességi állandó között: utóbbi $\underline{\kappa}'$ a_0 -al szorzott értéke.

A 6. ábrán $\log \kappa'$ és $\log k_a$ értékeit tüntettük fel $1/T$ ellenében. k_a esetében még a -78°C hőmérsékletnek megfelelő pont is jól illeszkedik a ki-egyenlített egyeneshez, $\underline{\kappa}'$ -nál már csak a három legnagyobb hőmérsékletnek megfelelő ponton át húzható egyenes. A "valódi" és a látszólagos sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből 0,95 ill. 1,1 kcal/mól aktiválási energia számítható.

$T(K^\circ)$	90,1	201,1	294,5	443,1	571,1
$\lg \psi = e^{K\Delta t}$	1,48	1,24	1,28	1,54	1,82
$K' \cdot 10^2 (\text{sec}^{-1})$	7,84	4,34	4,89	8,66	12,00



5. ábra



6. ábra

Ennek az aktiválási energiának a természetéről egyelőre nem tudunk végleges véleményt alkotni.

Az egyik problémát az okozza, hogy κ' -t tulajdonképpen a disszociatív adszorpcióra érvényes Langmuir-szerinti összefüggés sebességi állandójával kellene összehasonlítani, ez az összehasonlítás azonban számítás-technikai nehézségek miatt egyelőre nem végezhető el. Az egyes hőmérsékletekhez tartozó k_a -k kísérleti és elméleti értéke azonban oly nagy eltérést mutat /a frekvencia-faktorban kb. 3 tizes nagyságrend/, hogy ezt - véleményünk szerint - a két helyes adszorpció alapján elvégzett számítás sem lenne képes helyrehozni.

Diffúziós effektusok nem játszhattak lényeges szerepet, mert a legnagyobb adszorpció sebességre / $a=0$ feltétellel/, Weiss és Prater kritériumát alkalmazva, teljesül az alábbi feltétel:

$$\frac{da}{d\tau} \cdot \gamma \cdot \frac{R^2}{D_c} \leq 1 \quad /18/$$

ahol γ (gr/cm^3): az adszorbens térfogatsúlya; R (cm): a gömbalaku katalizátor-szemcsék sugara; D_c (cm^2/sec): Knudsen diffúzió állandója.

A κ' látszólagos sebességi állandók nagyságrendje, de méginkább az ezek hőmérsékletfüggéséből meghatározott aktiválási energia, egyezik A.Matsuda hasonló jellegű eredményeivel.

Ezzel kapcsolatban T.Kwan nyomán azt mondhatjuk, hogy a mért adszorpció sebesség egy, a tényleges kemisorpció folyamatnál lassabb lépésre vall, mely nem teljesen tiszta felületen ment végbe, és ezzel kapcsolatos a kísérletileg észlelt 1,1 kcal/mól aktiválási energia is. A kutatásokat ebben az irányban tovább kívánjuk folytatni, egyben azonban reméljük, hogy a dinamikus módszerrel nyert adatokat már most is előnyösen fel tudjuk használni katalitikus vizsgálatainknál.

EGYSZERŰ MÓDSZER PORÓZUS ADSZORBENSEK FELÜLETÉNEK
MEGHATÁROZÁSÁRA. III.

Furán izotermák 23,0 C°.

A furán, n-bután és i-bután helyszükségletének meghatározása

Fejes Pál, Király János és Schay Géza

Az egyszerűsített BET egyenlet alkalmazása furánra 23 C°-on

Előzőleg már beszámoltunk^{1,2/} egy lényegében a BET módszeren alapuló számítási módszerről, mely lehetővé teszi porózus adszorbensek fajlagos felületének egyszerű meghatározását. Ekkor a módszer alkalmazhatóságát tárgyaltuk különböző típusu adszorbenseken és katalizátorokon felvett nitrogén /-183 C°-os/ és n-bután /0 C°-os/ izotermák alapján. Vizsgálatainkat most furán adszorptívumra is kiterjesztettük.

A fent említett közleményekben a módszert részletesen tárgyaltuk ezért itt csak rövid ismertetésére szorítkozunk. Az eredeti BET egyenlet a következő alakban is megadható:

$$V_m = V (1-x) \left(\frac{1-x}{c x} + 1 \right) \quad /1/$$

ahol: \underline{V} : az $x = P/P_0$ relatív nyomásnál adszorbeált mennyiség (n-ml/g)

\underline{V}_m : a monomolekulás borítotttsághoz szükséges adszorbeált mennyiség (n-ml/g)

\underline{c} : konstans

A \underline{c} konstans a $\Delta \lambda$ un. nettó adszorpciós hővel a következő kapcsolatban áll:

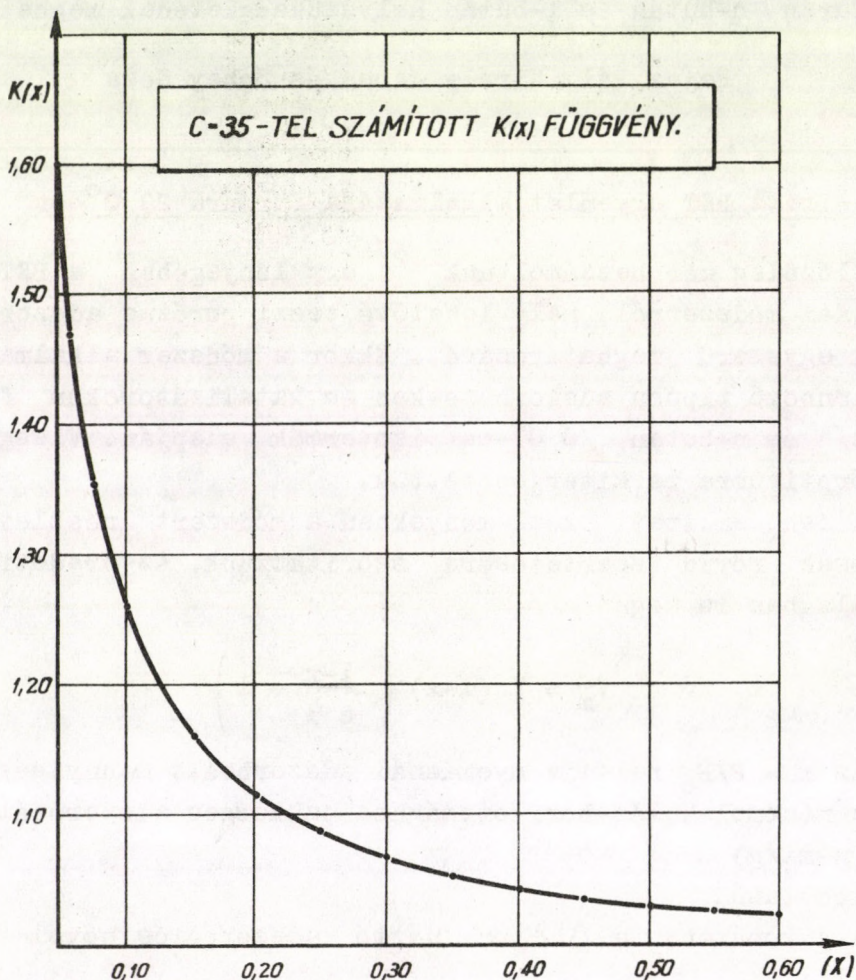
$$c = \exp \left(\frac{\Delta \lambda}{RT} \right) \quad /2/$$

Mint arra már a fent idézett közleményeinkben utaltunk, a nettó adszorpciós hő adott adszorptívum és hőmérséklet esetén ritka kivételtől /szűkpórusu adszorbensek/ eltekintve nagymértékben független az adszorbens minőségétől. A nettó adszorpciós hőnek közeli állandóságát a kísérleti tapasztalat is alátámasztja. Ez a tény lehetőséget nyújt arra, hogy az /1/ e-

gyenletben szereplő c konstanst egy, az adszorbenstől független középérté-
kel helyettesítsük. Mivel az /1/ egyenlet jobboldalának utolsó tényezője ily-
módon csak x -nek függvénye, /1/ helyett írhatjuk:

$$V_m = v (1-x) \cdot K(x) \quad /3/$$

A $K(x)$ függvény egyszer és mindenkorra grafikon, vagy táblázat formájában
megadható. Az így kapott egyszerűsített BET egyenlet lehetőséget nyújt e-
gyetlen izoterm pontból V_m , illetőleg a fajlagos felület számítására. /3/ e-
gyenlet alkalmazása különösen sorozatméréseknél tesz jó szolgálatot, nagy-
mértékben lecsökkenti mind a mérés, mind pedig a számítás idejét.



1. ábra

A 23 C^o-on meghatározott furán izotermákból a nettó adszorpciós hő
állandóságára vonatkozóan lényegében hasonló tapasztalatra jutottunk, mint
hivatkozott közleményeinkben nitrogén és normál bután esetében. A nettó ad-
szorpciós hő értéke itt is viszonylag szűk határok között (1950-2350 cal/mól)
ingadozik, a vizsgált adszorbensek minőségétől függetlenül. A leggyakrabban
előforduló érték 2100 cal/mól, (c=35), körüli. Kivételt képez a Nuxit-A jelű

szükpórusu aktív szén 3960 cal/mól, ($c=846$), nettó adszorpciós hővel. Vizsgálatainkhoz a $c=35$ -höz tartozó $K(x)$ függvényt használtuk /lásd 1.ábrát/. Ennek megfelelően a furán izotermáinál használt korrekció értéke kisebb, mint normál bután esetében volt, elhanyagolni azonban még viszonylag nagy relatív nyomásoknál sem lehet. Értéke $x=0,35$ -nél, amely a BET egyenlet alkalmazhatóságának felső határa, kb. 5 %-ot tesz ki. A Nuxit A aktív szén példaként szolgál arra az esetre, amikor c nagy értéke miatt korrekcióra nincs szükség.

A módszer alkalmazhatóságát furán izotermákra az I-VIII. táblázatok bizonyítják, amelyeken különböző típusú /aluminiumoxid, szilikagél, aktív szén stb./ adszorbensek adatai láthatók. E táblázatok tartalmazzák az egyes izotermapontok esetén az x relatív nyomáshoz tartozó V adszorbeált mennyiséget, a $V(1-x)$ és a $K(x)$ korrekció értékét - az 1. ábrán közölt grafikonról leolvassva - valamint a korrigált V_{mk} értékeket. A fejlécben feltüntettük az eredeti BET egyenlet segítségével számított V_m és c értékeket is. Ugyancsak megtalálhatók a táblázatban a V_m és V_{mk} közötti százalékos eltérések minden izotermapontnál, valamint ezek középértéke. A módszer pontosságát a középértékekből lehet megítélni, mivel az eredeti BET egyenlet is középértéket szolgáltat. A talált legnagyobb eltérés a középértékben 4 %, ami jóval kisebb, mint a felület meghatározás általánosan elfogadott pontossága.

Méréseink szerint az egyszerűsített módszer megnyugtatóan használható furán esetében is. Egyben a BET egyenlet feltevésein túlmenően azt is bizonyítják, hogy viszonylag ritka kivételektől eltekintve - nagyon szükpórusu adszorbensek, ahol kettős felhatás /a Nuxit-A nettó adszorpciós hője kb. kétszerese a többi adszorbensének/ is felléphet - az adszorpciós hő adott adszorptívum és hőmérséklet esetén kevéssé függ az adszorbenstől.

Adszorbeált n-bután, i-bután és furán helyszükséglete

A szilárd adszorbensek felületének meghatározására szolgáló izotermá egyenletek /BET, Harkins - Jura stb./ a felület nagyságát ennek monomolekulás réteggel való borításához szükséges adszorbeált mennyiséggel jellemzik. A felület tényleges nagyságának (m^2) ismeretéhez szükséges az adszorbeált anyag egy molekulájának helyszükséglete.

Ennek meghatározására Brunauer a következő egyenletet adja meg:

$$h = 4,866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2} N d} \right)^{2/3} \quad /4/$$

ahol h : egy molekula helyszükséglete \AA^2 -ben

M : az adszorptívum molekulásúlya

N : az Avogadro-féle szám és

d : a cseppfolyós vagy szilárd halmazállapotú adszorptívum sűrűsége.

/4/ egyenletet gömbalaku molekulák kétdimenziós, szoros illeszkedésére vezették le. A felület meghatározására leginkább használt BET egyen-

let elvileg minden adszorbenssel nem reagáló gáz /gőz/ adszorpciójára alkalmazható. A gyakorlatban általánosan elterjedt, hogy a felületmeghatározásoknál nitrogénnek alacsony hőmérsékletű /cseppfolyós nitrogén, vagy oxigén/ izotermáiból számított felületét veszik alapul. A standardként elfogadott nitrogén felületszükségletére cseppfolyós nitrogén ill. oxigén hőmérsékletén, /4/-ből - folyadéksűrűséggel számolva - 16,2 illetőleg 17 Å² adódik. Más adszorptívumot használva a /4/ szerinti helyszükséglettel számított felület általában jelentékenyen eltér a nitrogénnel meghatározott felülettől.

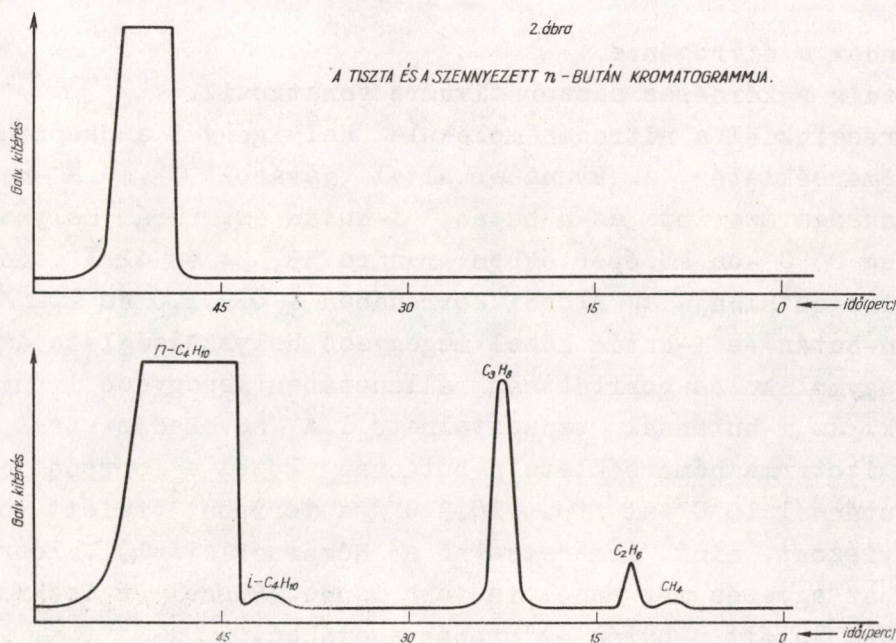
Ujabbán mind nagyobb igény jelentkezik különösen a katalízis területén arra, hogy a felületet a vizsgált folyamatban használt, vagy legalább is ehhez közelálló anyaggal határozzák meg. Emiatt szénhidrogének katalitikus vizsgálatainál egyre inkább elterjed a n-bután izotermáiból történő felületmeghatározás. Ennek a fenti szempont mellett nem elhanyagolható további előnye abban rejlik, hogy a n-bután adszorpciója 0 C°-on aránylag nagymértékű, ami elkerülhetővé teszi a mély hőmérsékleten való munkát. Ugyanakkor a magasabb hőmérséklet miatt a holttérorrekció jelentősen csökken és ez a mérés pontosságának növekedését eredményezi. Általános szokás, hogy a felületet nem m²-ben, hanem a monomolekulás réteg kialakításához szükséges n-bután ml-jeiben adják meg. Egyes vizsgálatoknál azonban elkerülhetetlen, hogy az így kifejezett felületeket nitrogénes felületekre, mint standardra vonatkoztassák.

Emmett és Brunauer^{3/} a n-bután helyigényére a molekula geometriai adataiból szoros illeszkedés feltételezésével 32 Å²-et adtak meg. Mint arra már számos szerző^{4,5/} rámutatott, ez az érték túl kicsi. Russel és Cochran^{6/} különbözőképp hőkezelt alumínium trihidrátórokra a n-bután helyigényét 39 Å²-nek találta, Beebe, Beckwirth és Honig^{7/} szerint a n-bután adszorpciójánál 32 Å²-tel számított felületet 1,5 tényezővel kell megszorozni, hogy egyezést kapjunk a nitrogénes felülettel. Livingston^{8/} alapvető munkájában 44,6 Å²-et ad meg a n-bután molekula "legjobb keresztmetszetére". Meg kell jegyezni, hogy legjobb értéként a nem porózus katalizátorokon mért adatokat fogadta el.

Az egyszerűsített BET egyenlettel kapcsolatos és más természetű vizsgálataink során összegyűlt kísérleti adatok lehetőséget nyújtottak számunkra ahhoz, hogy egymástól eléggé eltérő típusú porózus adszorbenseken és katalizátorokon meghatározzuk n-bután, i-bután 0 C°-os és furán 23 C°-os helyszükségletét. Ez annál is inkább szükséges volt, mert furán és i-bután helyszükségletére az irodalomban nem találtunk adatot.

Volumetrikus BET készülékünkön - e készüléktípus az irodalomból eléggé ismert, ezért itt részletes tárgyalására nem térünk ki - különböző adszorbenseken /alumíniumoxid és szilikagél-féleségek, valamint aktív szén; felületük 126-974 m²/g között változott/ meghatároztuk nitrogén -183 C°-os, n-bután és i-bután 0 C°-os, valamint furán 23 C°-os izotermáit. Az adszorptívumként felhasznált n-butánt és i-butánt a megfelelő alkoholokból katalitikus dehidratálással, majd azt követő hidrogénezéssel állítottuk elő. Az e-

lőállításról és az ellenőrző analizisről már más közleményben^{9/} beszámoltunk, ezért ennek ismertetését itt mellőzzük. A gázkromatográfiás elemzés tanúsága szerint a n-bután és i-bután szennyezettsége 0,1 % alatt volt. Méréseinket kezdetben 5 %, a n-butánnál kisebb szénatomszámú szénhidrogén szennyezést tartalmazó gázzal végeztük. Ennek a szennyezésnek tulnyomó része propán volt. Későbbi kísérleteink tanúsága szerint ez a néhány százalék propán szennyezés az adszorpció nagymértékű csökkenését eredményezte. Példaként megemlítjük, hogy az ALÜ-22 jelzésű alumíniumoxidnál a szennyezett n-butánnal 17,19 n-ml adódott, a helyes 20,30 n-ml V_m érték helyett. Ez az el-



2. ábra

térés helyszükségletben is kb. 15 % növekedést jelentene. A 2.sz.ábrán bemutatjuk a tiszta és az előbb említett n-bután kromatogramját. A furánt többszöri desztillációval tisztítottuk. A felhasznált nitrogén un. "lámpa nitrogén" volt, további tisztítását feleslegesnek tartottuk.

Kísérleti eredmények és értékelésük

Legjellemzőbb kísérleti adatainkat a IX. számú táblázat tartalmaza. Ebben feltüntettük a nitrogénes felületeket /F/, az egyes adszorptívumokhoz tartozó V_m értékeket /az eredeti BET egyenlettel számolva/, az ezekből számított helyszükségleteket /h/, és a molekula helyszükségletek középértékeit.

Egy adott adszorptívum esetén a fajlagos felület és a molekula helyszükséglete közt a következő összefüggés áll fenn:

$$F = 6,03 \cdot 10^3 h \frac{V_m}{22,414} = 0,269 \cdot h \cdot V_m \quad /5/$$

ahol: F : az adszorbens felülete $/m^2/$

h : egyetlen molekula helyszükséglete $/\text{Å}^2/$

/5/ egyenletből a standardként elfogadott nitrogénre vonatkoztatott helyigényre az alábbi összefüggést kapjuk:

$$h_x = \frac{V_{m,N_2}}{V_{m,x}} h_{N_2} \quad /6/$$

ahol az N_2 index a nitrogénre,

x pedig a kérdéses adszorptívumra vonatkozik.

Méréseinknél a nitrogén molekula helyigényét a cseppfolyós oxigén $/-183\text{ C}^\circ/$ hőmérsékletén, a Brunauer által javasolt^{10/} 17 Å^2 -nek vettük. A táblázat tanúsága szerint az n-bután, i-bután és furán helyszükségletére 0 C° illetőleg 23 C° -on középértékben rendre 53, 54 és 42 Å^2 adódott. A középértékek átlagos hibája az előbbi sorrendben $\pm 0,9, 1,0$ és $1,1\text{ Å}^2$.

A n-bután és i-bután közel megegyező helyszükséglete azt bizonyítja, hogy az egymolekulás borítottság állapotában megegyező irányítással adszorbeálódnak. Az i-butánnál tapasztalható 1 Å^2 növekedés azzal magyarázható, hogy az izoterma hőmérséklete n-butánnál közel a forrponjtján $/fp. -0,6\text{ C}^\circ/$, míg i-butánnál 10 C° -al $/fp. -10,3\text{ C}^\circ/$ a forrponjt felett volt. A helyszükséglet viszont, mint ismeretes nő a hőmérséklettel. Valószínű, hogy a forrponjtokon az egyezés még ennél is jobb lenne. Russel és Cochran^{6/} hasonló tapasztalatokra jutott n-bután és propán esetében.

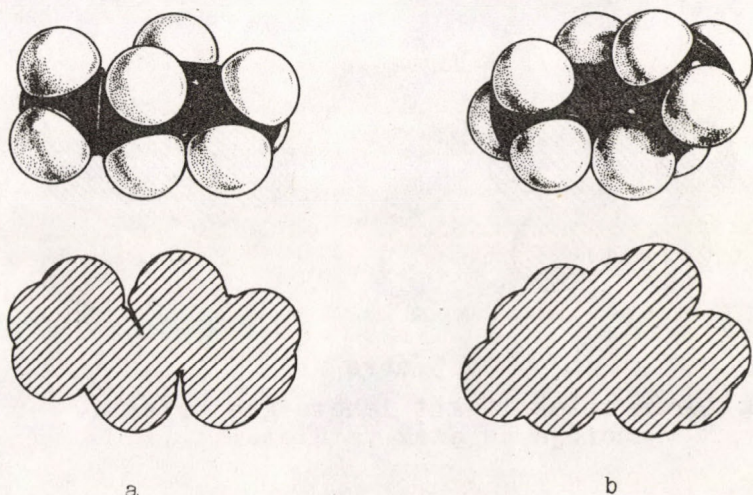
Az adszorbensek között a szűkpórusu aktív szén $/Nuxit-A/$ is szerepel. A helyszükségletek $/lásd IX. táblázatot/$ ennél sem egyértelműen nagyobbak. Ez azt látszik alátámasztani, hogy a $/4/$ egyenlettel való nagymérvű eltérések oka nem abban rejlik, hogy a nagyobb molekulák kizáródnak a szűkebb pórusokból $/perszorpció/$, hanem inkább abban, hogy a $/4/$ egyenlet levezetésénél alkalmazott egyszerűsítések nagy molekulák esetében többé már nem állják meg a helyüket. Valószínű, hogy ezek közül elsősorban a gömbszimmetriával kapcsolatos feltevés az, amely kiegészítésre szorul. Nem hagyható figyelmen kívül az sem, hogy a szűk pórusokban fellépő intermolekuláris kölcsönhatások szintén befolyást gyakorolhatnak a molekulák helyszükségletére.

A n-bután, i-bután és furán molekula Stuart-Briegleb modellje alapján, a helyszükségletet illetően, mód nyílik néhány szerény következtetés levonására. Előrebocsátjuk, hogy ezen következtetések inkább csak kvalitatív jellegűek, számszerű összefüggéseket keresni a fenti modellek alapján, megítélésünk szerint, nem lehetséges. Ennek okát elsősorban abban látjuk, hogy a kalotta modellek csak a molekulák által ténylegesen elfoglalt felület

nagyságára vonatkozóan szolgálnak felvilágosítással, az adszorpciós felület-igény azonban ennél lényegesen nagyobb és az illeszkedés milyenségének a függvénye. Figyelembevéve azt a körülményt, hogy a fenti gázok közül az i-bután és furán is csak durva közelítéssel tekinthető szimmetrikus felépítésűnek, az illeszkedés aszimmetriájából eredő effektív helyszükséglet növekedést nincs módunkban számításba venni. Egy másik nehézség, ami az ilyen jellegű kvantitatív összehasonlítást illuzórikussá teszi az, hogy az adszorbens felületén még az egymolekulás boritottság állapotában sem tekinthetők a molekulák nyugalomban lévőnek, meglévő szabadsági-fokuknak megfelelően rezgéseket illetőleg rotációt végezhetnek. Természetesen mindez befolyást gyakorol a helyszükséglet mértékére is.

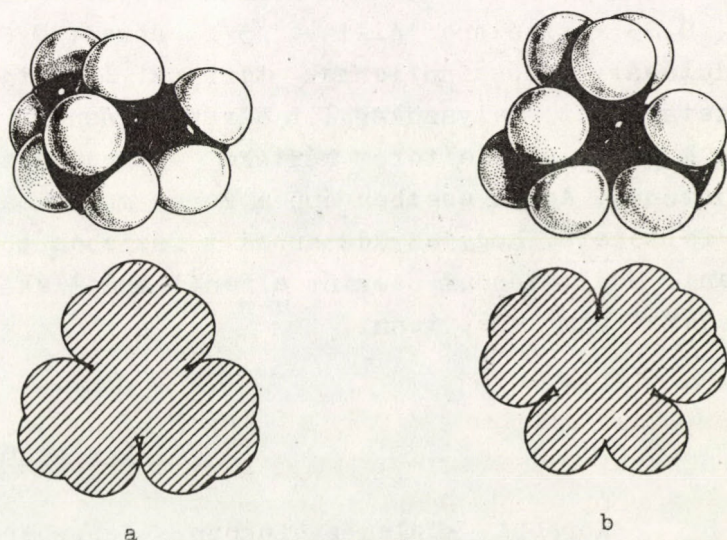
A mellékelt 3, 4. és 5.sz.ábrán a n-bután, i-bután és furán molekula néhány konfigurációját tüntettük fel, egyidejűleg árnyképek alakjában megadva a ténylegesen borított felület képét is. Ez utóbbi árnyképeket úgy készítettük, hogy a kalotta modelleket fényérzékeny papírra helyeztük és felülről párhuzamos fénynyalábbal megvilágítottuk őket. A 3/a. ábrán az n-bután molekula látható abban az állapotában, amikor a felülettel hat hidrogén atomjával érintkezik. Ez az alakzat a molekula jelentős torzulásával jár, ennek megfelelően valószínűsége elég kicsi. A 4/a. ábrán az i-bután molekula szimmetrikus elrendezési lehetőségét mutatjuk be. A felülettel ez esetben is hat hidrogén atom érintkezik. A legvalószínűbb alakzatokat a 3/b. és 4/b. ábrán tüntettük fel.

Az árnyképek alapján meghatároztuk az egyes molekulakonfigurációk



3. ábra

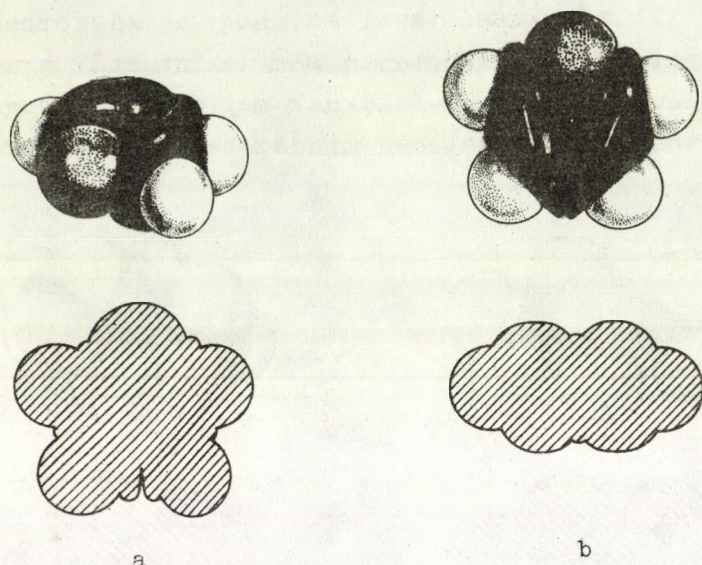
A n-bután molekula két lehetséges orientációja és ezek vetületei



4. ábra

Az i-bután molekula két lehetséges orientációja és ezek vetületei

helyszükségletét. A n-bután és i-bután 3/b, illetve 4/b. ábrán bemutatott konfigurációjának helyszükséglete teljesen megegyezik. Ezt a helyszükségletet egységnek véve a 3/a. és 4/a. ábrán látható konfigurációkra a n-butánnál 1,03 az i-butánnál 1,05 adódik. Ennek ellenére is csak kellő óvatossággal állíthatjuk, hogy az adszorbens felületén a 3/b. és 4/b. ábrán feltüntetett a legvalószínűbb konfiguráció - ezt a következtetésünket is csak az adszorpció



5. ábra

A furán molekula két lehetséges orientációja és ezek vetületei

ciós izotermák alapján meghatározott felületsszükségletek közeli azonossága alapján tehetjük - annál is inkább, mivel az illeszkedésben a fentieknél lényegesen nagyobb százalékos eltérések is előadódhatnak. A szóbanforgó árnyképek megtekintése alapján úgy hisszük, hogy az adszorbens felületére merőleges és a molekula súlypontján átmenő tengely körüli rotáció lehetőségét kizárhatjuk, mivel ez a kísérletileg tapasztaltnál lényegesen nagyobb helyszükséglet

eltéréseket eredményezne.

Az 5/a. és 5/b. ábrán a furán molekula modelljét és árnyképeit mutatjuk be. Az árnyképek alapján számított helyszükséglet a fentemlitett egységre vonatkoztatva, ha a molekula lapjával érintkezik a felülettel /5/a. ábra/, 0,83, míg élére állítva /5/b. ábra/, 0,67. Ez utóbbi konfiguráció előfordulását valószínűtlennek tartjuk. Láthatjuk, hogy az árnyképek alapján meghatározott helyszükséglet a várakozásnak megfelelően kisebb a butánokénál. A százalékos eltérés mértéke azonban alatta marad az izotermák alapján várhatónak. Adott esetben épp a furán molekula a legszimmetrikusabb alakzat, így feltehető, hogy az adszorbeált fázisban tömörebb illeszkedést tud kialakítani. Megítélésünk szerint a fenti modellek alapján messzebbmenő következtetéseket nem lehet tenni.

Összefoglalás

Korábbi közleményeinkben adszorbensek és katalizátorok fajlagos felületének meghatározására ajánlott egyszerű, sorozatmérésekre különösen előnyösen alkalmazható módszer megbízhatóságát vizsgáltuk furán 23,0 C°-os izotermáinál. Megállapítottuk, hogy a módszer ez esetben is megnyugtató eredményeket szolgáltat.

Meghatároztuk n-bután, i-bután 0 C°-os és furán 23 C°-os helyszükségletét különböző típusu porózus adszorbenseken. A kapott értékek nagyobbak az irodalomban találtaknál. A n-bután és i-bután közel megegyező helyszükséglete azt bizonyítja, hogy az egymolekulás borítottság állapotában a két molekula közel azonos módon irányított.

I. táblázat

Furán adszorpciója 23,0 C°-on

Adszorbens: aktív alumíniumoxid /Al₂O₃-28/V_m = 22,90 n-ml/g

c = 35,5

eredeti BET egyenletből számítva.

x.10 ³	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V _{mk}	Eltérés %
83	19,08	17,49	1,316	23,02	+ 0,5
168	24,06	20,01	1,140	22,81	- 0,4
243	27,45	20,79	1,090	22,66	- 1,0
337	32,42	21,49	1,055	22,67	- 1,0
369	34,41	21,72	1,050	22,81	- 0,4
402	36,75	21,98	1,045	22,97	+ 0,3
				közép:	- 0,3 %

II. táblázat

Furán adszorpciója 23,0 C°-on

Adszorbens: aktív alumíniumoxid /Al₂O₃-32/V_m = 19,35 n-ml/g

c = 37,7

eredeti BET egyenletből számítva.

x.10 ³	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V _{mk}	Eltérés %
100	17,36	15,62	1,256	19,62	+ 1,4
203	22,47	17,92	1,114	19,96	+ 3,2
305	26,27	18,26	1,064	19,43	+ 0,4
349	28,44	18,51	1,055	19,53	+ 0,9
391	30,47	18,57	1,046	19,42	+ 0,4
					+ 1,3 %

III. táblázat.

Furán adszorpciója 23,0 C^o-on.

Adszorbens: aktiv alumíniumoxid /ALÜ-22/

$$V_m = 25,31 \text{ n-ml/g}$$

$$c = 34,4$$

eredeti BET egyenletből számítva

$x \cdot 10^3$	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V_{mk}	Eltérés %
75	19,98	18,49	1,345	24,87	- 1,7
155	26,59	22,47	1,160	26,07	+ 3,0
227	30,57	23,64	1,095	25,89	+ 2,3
290	33,80	24,03	1,068	25,66	+ 1,4
336	36,45	24,21	1,055	25,54	+ 0,9
366	38,41	24,37	1,050	25,59	+ 1,1
390	40,09	24,47	1,048	25,64	+ 1,3
				közép:	+ 1,2 %

IV. táblázat

Furán adszorpciója 23,0 C^o-on

Adszorbens: tágpórusu szilikagél

$$V_m = 10,44 \text{ n-ml/g}$$

$$c = 29,3$$

eredeti BET egyenletből számítva

$x \cdot 10^3$	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V_{mk}	Eltérés %
182	10,96	8,96	1,132	10,14	- 2,9
263	13,06	9,62	1,080	10,39	- 0,5
314	14,22	9,75	1,060	10,34	- 1,0
367	15,40	9,76	1,050	10,25	- 1,8
395	16,07	9,72	1,045	10,16	- 2,7
				közép:	- 1,8 %

V. táblázat

Furán adszorpciója 23,0 C⁰-on

Adszorbens: szilikagél /RB 131-10/

 $V_m = 26,43$ n-ml/g $c = 39,0$

eredeti BET egyenletből számítva.

$x \cdot 10^3$	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V_{mk}	Eltérés %
113	24,79	21,98	1,225	26,93	+ 1,9
201	29,74	23,75	1,117	26,53	+ 0,4
269	33,45	24,46	1,075	26,29	- 0,5
318	36,74	25,05	1,060	26,55	+ 0,5
357	39,62	25,49	1,052	26,82	+ 1,5
				közép:	+ 0,8 %

VI. táblázat

Furán adszorpció 23,0 C⁰-on

Adszorbens: szilikagél

 $V_m = 78,31$ n-ml/g $c = 29,0$

eredeti BET egyenletből számítva.

$x \cdot 10^3$	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V_{mk}	Eltérés %
104	67,58	60,52	1,250	75,65	- 3,4
169	81,35	67,59	1,140	77,05	- 1,6
243	93,50	70,81	1,090	77,18	- 1,4
325	103,91	70,15	1,060	74,36	- 5,0
				közép:	- 2,9 %

VII. táblázat

Furán adszorpciója 23,0 C°-on

Adszorbens: aktív alumíniumoxid /Al₂O₃-14/V_m = 24,10 n-ml/g

c = 55,3

eredeti BET egyenletből számítva

x.10 ³	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V _{mk}	Eltérés %
116	25,11	22,40	1,180	26,20	+ 8,7
244	31,07	23,49	1,090	25,60	+ 6,2
362	36,31	23,17	1,050	24,33	+ 1,0
419	40,49	23,52	1,040	24,46	+ 1,5
466	44,77	23,91	1,032	24,68	+ 2,4
				közép:	+ 4,0 %

VIII. táblázat

Furán adszorpciója 23,0 C°-on

Adszorbens: aktív szén /Nuxit-A/

V_m = 88,07 n-ml/g

c = 846

eredeti BET egyenletből számítva.

x.10 ³	V n-ml/g	V/1-x/	K/x/	V _{mk}	Eltérés %
63	88,72	83,13	-	-	- 5,6
83	95,49	87,56	-	-	- 0,6
108	98,52	87,88	-	-	- 0,2
144	104,16	89,16	-	-	+ 1,2
180	106,67	87,47	-	-	- 0,8
216	110,05	86,28	-	-	- 2,0
				közép:	- 1,3 %

IX. táblázat

Adszorbens	N ₂		n-bután		i-bután		furán	
	F	V _m	V _m	h	V _m	h	V _m	h
Aktív alumínium-oxid /Al ₂ O ₃ -32/	196,5	43,01	15,46	48	14,72	50	19,35	38
Aktív alumínium-oxid /Al ₂ O ₃ -28/	226,0	49,48	16,90	50	16,45	51	22,90	37
Aktív alumínium-oxid /ALÜ-22/	285,1	62,41	20,30	52	20,00	53	25,31	42
Tágpórusu szilikagél	125,8	27,53	8,60	54	9,31	51	10,44	45
Szilikagél /RB-131-10/	329,6	72,15	22,08	55	20,50	60	26,43	46
Szilikagél	341,9	74,85	22,81	56	22,81	56	27,19	46
Aktivszén /Nuxit-A/	973,7	213,17	61,24	59	68,54	53	88,07	42
Aktív alumínium-oxid /5780/	299,0	65,45	21,55	52	19,64	57	-	-
			közép:	53	közép:	54	közép:	42

Idézett irodalom

1. I.Halász und G.Schay, Z.anorg.Chem., 287, 243, /1956/
2. I.Halász G.Schay und K.Wencke, Z.anorg.Chem., 287, 253, /1956/
3. P.H.Emmett and S.Brunauer, J.A.C.S., 59, 1559, /1937/
4. G.Jura and W.D.Harkins, J.A.C.S., 66, 1306, /1944/
5. P.H.Emmett and M.J.Cines, J.Phys.Colloid Chem., 51, 1248,1329, /1947/
6. A.S.Russel and C.N.Cochran, Ind.Eng.Chem. 42, 1332, /1950/
7. R.A.Beebe, J.B.Beckwirth and I.M.Honig, J.A.C.S. 67, 1554, /1945/
8. H.K.Livingston, J.Colloid Sci., 4, 447, /1949/
9. Fejes P. Kalló D. és Engelhardt J., Magyar Kémiai Folyóirat
/megjelenés alatt/
10. S.Brunauer and P.H.Emmett, J.A.C.S., 59, 2682, /1937/.

Kristálykémiái Osztály Közleményei

Vezető: Dr.Náray-Szabó István
a kémiai tudományok doktora

ÖSSZEFÜGGÉS AZ ÜVEG SZERKEZETE ÉS FIZIKAI SAJÁTSÁGAI KÖZT

II. Négy- és többkomponensű anorganikus üvegek fajszülya

Dr.Náray-Szabó István

Láttuk e sorozat első közleményében /1/, hogy az üvegben egy O^{2-} ion által elfoglalt \bar{v} térfogat egyszerű lineáris egyenletekkel adható meg különböző két- és háromkomponensű üvegek esetében. Azt találtam, hogy hasonló egyenleteket lehet felállítani négy- és többkomponensű üvegekre is.

Az alapegyenletek ugyanazok, mint az I.közleményben és pedig nátriumszilikátüvegeknél

$$\bar{v} = 3,8R + 14,9$$

káliumszilikátüvegeknél

$$\bar{v} = 12R - 1,2$$

ahol $R=O/(Si+B+Al+\dots)$.

Ha az alapüvegbe további komponenseket viszünk be, akkor az alapegyenletek teljesen hasonlóan módosulnak, mint a háromkomponensű üvegeknél, azaz a bevitt grammionok számával arányosan. Az arányossági faktorok minden ionra jellemzők, a nátriumszilikátalapú üvegeknél állandók és egyéb komponensek jelenlététől függetlenek. Káliumszilikátalapú üvegeknél ugyanez a helyzet, itt azonban más, ugyancsak állandó faktorok érvényesek, amelyek szintén függetlenek más komponensek jelenlététől. Ezek a törvényszerűségek egy - meglehetősen magas - felső határig érvényesek. Nátriumborosilikátüvegeknél még a nátriumtartalmat is figyelembe kell venni és az egyenlet additív állandója egyéb ionok jelenlétében kissé módosul.

Rátérve a négykomponensű üvegekre, nézzünk először két alkálifémet és egy alkáli földfémet tartalmazó szilikátüvegeket. Az 1.táblázat Na-Li-Ca-szilikátüvegeket tartalmaz. A csillaggal ellátott vegyjelek itt is az illető elem grammionjainak számát jelentik 100 g üvegben.

1. táblázat
Na₂O-Li₂O-CaO-SiO₂ üvegek /2/

SiO ₂ %	Na ₂ O %	Li ₂ O %	Li ₂ O mol	CaO %	CaO mol	Fajs. g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ²⁻ -g- ion pro 100 g	R	Egy O ²⁻ -ion térf. Å ³		Elté- rés
										mért	szám.	
74,89	0	15	0,500	10,02	0,179	2,454	40,75	3,169	2,542	21,32	21,26	-0,06
74,94	2	13	0,433	9,94	0,178	2,456	40,72	3,137	2,513	21,57	21,48	-0,09
74,96	4	11	0,367	10,08	0,180	2,463	40,60	3,106	2,491	21,70	21,70	±0
75,02	6	9	0,300	10,00	0,179	2,466	40,55	3,072	2,462	21,91	21,92	+0,01
75,14	9	6	0,200	9,93	0,177	2,475	40,40	3,022	2,418	22,19	22,25	+0,06
74,96	11	4	0,133	10,02	0,179	2,484	40,26	2,983	2,392	22,40	22,43	+0,03
75,10	13	2	0,067	9,91	0,177	2,484	40,26	2,954	2,363	22,62	22,68	+0,06
75,00	14	1	0,033	10,25	0,183	2,482	40,29	2,938	2,354	22,76	22,77	+0,01
75,08	14,75	0	0	10,22	0,183	2,482	40,29	2,919	2,337	22,91	22,86	-0,05

A

$$\bar{v} = 3,8R - 2,4Li^{\bar{x}} - 5Ca^{\bar{x}} + 14,9 \quad /1/$$

egyenlettel számított értékek maximálisan 0,42 % eltérést mutatnak a mért adatokkal szemben R=2,337-2,542 közt.

Nátrium-kálium-kalciumszilikátüvegeket látunk a 2.táblázatban.

2. táblázat
Na₂O-K₂O-CaO-SiO₂ üvegek /3/

SiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	K ₂ O mol	CaO %	CaO mol	Fajs. g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ²⁻ -g- ion pro 100 g	R	Egy O ²⁻ -ion térf. Å ³		Elté- rés
										mért	szám.	
75,07	12,94	1,94	0,020	9,98	0,178	2,477	40,37	2,906	2,327	23,06	23,03	+0,03
75,02	11,06	4,12	0,044	9,87	0,176	2,473	40,44	2,894	2,319	23,19	23,19	±0
75,04	8,97	6,11	0,065	10,03	0,179	2,467	40,54	2,885	2,312	23,31	23,32	+0,01
74,97	5,98	9,00	0,096	10,00	0,179	2,460	40,65	2,867	2,298	23,52	23,51	-0,01
74,86	4,13	11,17	0,119	10,07	0,180	2,454	40,75	2,858	2,293	23,66	23,67	-0,01
75,15	1,85	13,04	0,138	10,13	0,181	2,442	40,95	2,850	2,280	23,84	23,78	-0,06

Kálium a nátrionszilikátüvegeket kiterjeszti a

$$\bar{v} = 3,8R + 4K^{\bar{x}} - 5Ca^{\bar{x}} + 14,9 \quad /2/$$

egyenlet szerint; a maximális hiba R=2,280-2,327 közt 0,25 %.

Itt jegyzem meg, hogy az I. közlemény megjelenése óta jutott tudomásomra, hogy YOUNG és munkatársai /3a/ 78 különböző $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ üveg fajsúlyát már meghatározták, mégpedig nagy gondnal és pontossággal. Mindezekre a fenti, négykomponensű üvegekből levezetett faktor éppúgy alkalmazható és maximálisan 1,5 %-os eltérést kapunk, ha az alábbi egyenlettel számolunk:

$$\gamma = 3,8R + 4K^{\frac{1}{2}} + 14,9 \quad /2a/$$

Rövidség okáért az idevonatkozó számításoknak csak kis részét közlöm:

2a. táblázat

 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ üvegek /3a/

SiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Fajs. g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ²⁻ -g- ion pro 100 g	R	Egy O ²⁻ -ion térf. Å ³		Elté- rés
							mért	szám.	
59,31	16,97	23,72	2,5048	39,92	2,500	2,533	26,51	26,58	+0,07
60,14	34,75	5,11	2,5198	39,68	2,612	2,607	25,21	25,18	-0,03
62,89	35,85	1,26	2,5081	39,87	2,685	2,564	24,64	24,74	+0,10
65,42	28,38	6,20	2,4911	40,14	2,702	2,481	24,66	24,86	+0,20
66,50	13,00	20,50	2,4549	40,67	2,642	2,387	25,55	25,71	+0,16
69,94	8,08	21,98	2,4300	41,16	2,691	2,312	25,39	25,54	+0,15
70,87	10,04	19,09	2,4301	41,15	2,723	2,310	25,08	25,30	+0,22
73,60	22,55	3,85	2,4360	41,05	2,855	2,331	23,87	24,08	+0,21
64,14	5,04	33,42	2,4653	40,56	2,570	2,409	26,93	26,89	-0,04
84,69	5,27	10,04	2,3197	43,11	3,010	2,136	23,77	23,97	+0,20

Báriumtartalmu nátrium-káliumszilikátüvegeket mutat a

3. táblázat

 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ üvegek /4/

SiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	K ₂ O mol	BaO %	BaO mol	Fajs. g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ²⁻ -g- ion pro 100 g	R	Egy O ²⁻ -ion térf. Å ³		Elté- rés
										mért	szám.	
70	12,5	12,5	0,133	5	0,033	2,528	39,56	2,698	2,316	24,33	24,49	+0,15
70	10	10	0,106	10	0,065	2,545	39,29	2,662	2,285	24,50	24,16	-0,34
70	7,5	7,5	0,080	15	0,098	2,634	37,97	2,629	2,257	23,96	23,82	+0,14
65	12,5	12,5	0,133	10	0,065	2,652	37,71	2,564	2,370	24,40	24,70	+0,30
65	10	10	0,106	15	0,098	2,705	36,97	2,529	2,337	24,26	24,34	+0,08
65	7,5	7,5	0,080	20	0,130	2,752	36,34	2,495	2,306	24,17	23,99	-0,18
60	10	10	0,106	20	0,130	2,834	35,29	2,393	2,398	24,47	24,55	+0,08
60	7,5	7,5	0,080	25	0,163	2,881	34,71	2,360	2,365	24,13	24,20	+0,07
60	5	5	0,053	30	0,196	2,949	33,91	2,336	2,341	24,09	23,87	+0,22
50	10	10	0,106	30	0,196	3,038	32,92	2,127	2,556	25,69	25,11	-0,58
50	7,5	7,5	0,080	35	0,228	3,227	30,99	2,093	2,516	24,58	24,74	+0,16

A

$$\underline{y} = 3,8 + 4K^{\ddagger} - 0,5Ba^{\ddagger} + 14,65 \quad /3/$$

egyenlet maximálisan 1,39 % hibát ad $R=2,257-2,516$ közt. Ha R értéke ennél nagyobb vagy pedig ha a BaO mennyisége túllépi a 40 %-ot, akkor a hiba már tulságosan nagy.

Magnézium- és kalciumtartalmu üvegeket találunk a 4. táblázatban.

4. táblázat
Na₂O-MgO-CaO-SiO₂ üvegek /5/

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	MgO %	MgO mol	CaO %	CaO mol	O ²⁻ - g- ion pro loog	Fajs. g/cm ³	100 g térf.	R	O ²⁻ -ion térf. Å ³		Elté- rés
											mért.	szám.	
74,76	1,01	14,84	1,64	0,041	7,52	0,134	2,932	2,467	40,58	2,320	22,97	22,85	-0,12
74,74	1,08	14,98	2,58	0,064	6,43	0,115	2,942	2,454	40,70	2,323	22,96	22,84	-0,12
75,58	0,94	14,48	3,66	0,091	5,48	0,098	2,966	2,450	40,82	2,325	22,84	22,80	-0,04
76,32	0,94	14,58	4,10	0,102	3,82	0,068	2,972	2,436	41,05	2,307	22,92	22,82	-0,10
76,00	0,98	14,98	4,85	0,120	3,14	0,056	2,977	2,426	41,22	2,317	22,91	22,83	-0,08

Itt a

$$\underline{y} = 3,8R - 5Mg^{\ddagger} - 5Ca^{\ddagger} + 14,9 \quad /4/$$

egyenlet alkalmazásával 0,52 % maximális hibát kapunk $R=2,307-2,325$ közt.

Stroncium- és alumíniumtartalmu nátronüvegekre is vannak mérések, melyek az 5. táblázatban láthatók.

5. táblázat
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üvegek /6/

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Na_2O %	SrO %	SrO mol	Fajs. g/cm^3	100 g térf. cm^3	O^{2-} -g- ion pro 100 g	R	O^{2-} -g- ion térf. Å^3		Elté- rés
									mért	szám.	
74,7	2,0	17,1	6,0	0,058	2,480	40,32	2,880	2,245	23,24	23,26	+0,02
70,5	2,0	17,3	10,1	0,097	2,557	39,11	2,782	2,293	23,34	23,33	-0,01
66,6	2,1	17,3	13,6	0,131	2,636	37,94	2,689	2,338	23,42	23,40	-0,02
74,8	4,0	17,2	4,0	0,039	2,452	40,78	2,923	2,209	23,16	23,17	+0,01
70,6	4,0	17,2	8,0	0,077	2,536	39,43	2,821	2,251	23,19	23,22	+0,03
66,8	4,0	17,2	11,7	0,113	2,606	38,37	2,731	2,295	23,33	23,29	-0,04
76,1	2,0	15,8	6,1	0,059	2,467	40,54	2,906	2,225	23,15	23,18	+0,03
72,2	2,1	15,5	10,1	0,097	2,546	39,28	2,812	2,262	23,19	23,21	+0,02
68,0	2,0	15,7	14,0	0,135	2,625	38,10	2,712	2,314	23,32	23,30	-0,02
74,3	4,1	15,5	6,1	0,059	2,478	40,36	2,901	2,204	23,09	23,10	+0,01
70,1	4,1	15,5	10,1	0,097	2,554	39,15	2,799	2,246	23,22	23,15	+0,07
66,1	4,1	15,5	14,0	0,135	2,633	37,98	2,705	2,292	23,32	23,21	-0,11
77,7	2,1	13,9	6,1	0,059	2,449	40,98	2,942	2,204	23,11	23,10	-0,01
73,5	2,0	14,1	10,0	0,097	2,526	39,59	2,830	2,241	23,22	23,15	-0,07
69,6	2,0	14,1	13,9	0,134	2,609	38,33	2,737	2,285	23,24	23,19	-0,05
75,4	4,0	14,2	6,1	0,059	2,464	40,58	2,915	2,187	23,11	23,04	-0,07
71,5	4,1	14,2	10,0	0,097	2,538	39,40	2,826	2,225	23,14	23,07	-0,07
67,9	4,1	14,2	13,9	0,134	2,616	38,23	2,743	2,267	23,13	23,12	-0,01

Ezekre a

$$v = 3,8R - 3\text{Sr}^{\#} + 14,9$$

/5/

egyenlet érvényes, ahol az alumíniumot természetesen a hálózataalkotó ionokhoz kell számítani. A maximális hiba $R=2,187-2,338$ közt 0,47 %.

Vastartalmu üvegekben mindig ferro- és ferriion van egymás mellett; ilyen üvegeket mutat a 6.táblázat, elemzési adatok alapján.

6. táblázat
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üvegek /7/

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Na_2O %	FeO %	FeO mol	Fe_2O_3 %	Fe_2O_3 mol	Fajs. g/cm^3	100 g térf. cm^3	O^{2-} - g- ion pro 100 g	R	Egy O^{2-} -ion térf. \AA^3		Elté- rés
											mért.	szám.	
72,18	0,41	24,00	0,63	0,009	2,21	0,014	2,481	40,31	2,852	2,375	23,46	23,56	+0,10
71,33	0,58	21,42	0,84	0,012	4,84	0,030	2,515	39,76	2,839	2,391	23,25	23,38	+0,13
69,02	0,70	22,42	1,05	0,015	6,52	0,041	2,540	39,37	2,827	2,463	23,12	23,24	+0,12
70,00	0,80	17,48	1,05	0,015	9,95	0,062	2,546	39,28	2,836	2,434	22,99	22,89	-0,10
69,25	1,01	17,25	1,89	0,026	10,16	0,064	2,565	38,99	2,830	2,456	22,86	23,08	+0,22
66,63	0,66	15,40	1,78	0,025	15,42	0,096	2,580	38,76	2,798	2,524	22,99	23,01	+0,02
65,64	0,42	14,46	4,20	0,058	15,03	0,094	2,599	38,48	2,768	2,535	23,07	22,96	-0,11
63,72	0,97	13,72	3,88	0,054	17,19	0,108	2,620	38,17	2,747	2,592	23,06	22,94	-0,12
63,69	0,86	11,57	3,36	0,047	20,50	0,128	2,633	37,98	2,763	2,607	22,81	22,80	-0,01
62,97	0,52	10,67	3,99	0,056	21,90	0,134	2,644	37,82	2,741	2,617	22,90	22,82	-0,08

A

$$v = 3,8R - 4\text{Fe}^{\text{II}*} - 6,5\text{Fe}^{\text{III}*} + 14,8$$

/6/

egyenlet ezeknél az üvegeknél maximálisan 0,96 % hibát ad $R=2,363-2,625$ közt. Látjuk, hogy a ferrion összehúzó hatása nagyobb, mint a ferroioné.

Kálium- és ólomtartalmu nátronüvegek láthatók a következő 7. táblázatban.

7. táblázat
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ üvegek /8,9/

SiO_2 %	Na_2O %	K_2O %	K_2O mol	PbO %	PbO mol	Fajs. g/cm^3	100 g térf. cm^3	O^{2-} - g- ion pro 100 g	R	Egy O^{2-} -ion térf. \AA^3		Elté- rés
										mért.	szám.	
70	10	10	0,106	10	0,045	2,570	38,92	2,648	2,268	24,45	24,49	+0,04
65	10	10	0,106	15	0,067	2,714	36,85	2,498	2,309	24,48	24,56	+0,08
60	10	10	0,106	20	0,090	2,845	35,15	2,353	2,358	24,78	24,77	-0,01
50	10	10	0,106	30	0,134	3,123	32,02	2,065	2,482	25,73	25,26	-0,47
40	10	10	0,106	40	0,179	3,427	29,18	1,777	2,668	27,25	25,98	-1,27
30	10	10	0,106	50	0,224	3,742	26,74	1,489	2,979	29,79	27,19	-2,60
69,2	7,14	10,82	0,116	12,86	0,058	2,623	38,13	2,603	2,251	24,30	24,42	+0,12
61,3	6,33	9,61	0,102	22,77	0,102	2,884	34,64	2,350	2,300	24,48	24,51	+0,03
55,0	5,77	8,62	0,092	30,65	0,137	3,126	32,00	2,150	2,350	24,66	24,65	-0,01
49,9	5,15	7,84	0,083	37,10	0,166	3,339	29,95	1,994	2,400	24,92	24,76	-0,16
42,1	4,35	6,61	0,070	46,9	0,210	3,676	27,20	1,750	2,500	25,80	25,07	-0,73
36,4	3,76	5,71	0,060	53,1	0,242	3,952	25,30	1,572	2,598	26,70	25,38	-1,32

⊗ Ez a fajsúly nyilván túl kicsi /v.ö. a következő, 55,0 % SiO₂ stb. tartalmu üveggel, mely lényegesen kisebb alkálitartalom és majdnem azonos PbO-tartalom mellett nagyobb fajsúlyu./

A

$$\underline{v} = 3,8R + 4K^{\otimes} + 0,5Pb^{\otimes} + 14,9 \quad /7/$$

egyenlet a mérésekkel összehasonlítva maximálisan 0,64 % eltérést ad R = 2,268-2,400 közt; ezen a tartományon túl az eltérések nagyobbak.

Két további kationt tartalmazó káliüvegeket is megvizsgáltam. Litium- és kalciumtartalmu káliüvegeket tartalmaz a 8.táblázat.

8. táblázat
K₂O-Li₂O-CaO-SiO₂ üvegek /lo/

SiO ₂ %	K ₂ O %	Li ₂ O %	Li ₂ O mol	CaO %	CaO mol	Fajs. g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ²⁻ -g- ion pro 100 g	R	Egy O ²⁻ -ion térf. Å ³		Elté- rés
										mért	szám.	
75,04	3	12	0,401	10,02	0,179	2,449	40,83	3,110	2,490	21,79	21,81	+0,02
75,09	6	9	0,301	9,95	0,177	2,444	40,93	3,040	2,434	23,34	22,38	+0,04
75,18	9	6	0,201	9,90	0,177	2,442	40,95	2,976	2,379	22,84	22,92	+0,08
75,06	11	4	0,134	9,91	0,177	2,441	40,97	2,926	2,343	23,23	23,29	+0,05
75,02	13,5	1,5	0,050	9,99	0,178	2,438	41,02	2,868	2,298	23,74	23,74	±0
75,04	14	1	0,033	9,93	0,177	2,437	41,03	2,857	2,287	23,84	23,82	-0,02
75,04	14,5	0,5	0,017	10,07	0,180	2,436	41,05	2,849	2,281	23,91	23,91	±0
74,92	14,95	0	0	10,04	0,179	2,436	41,05	2,832	2,272	24,06	24,01	-0,05

Az alapegyenletből kiindulva s a Li és Ca összehúzó hatását figyelembevéve a

$$\underline{v} = 12R - 12Li^{\otimes} - 12Ca^{\otimes} - 1,1 \quad /8/$$

egyenlethez jutunk, mely a fenti eredményeket R=2,272-2,490 közt 0,42 % maximális hibával adja vissza.

Rubidium bevitele a káliüvegeket kiterjeszti, mert a Rb⁺ ion nagyobb, mint a K⁺ ion. Ez látható a 9.táblázatból is.

9. táblázat
K₂O-Rb₂O-CaO-SiO₂ üvegek /11/

SiO ₂ %	K ₂ O %	Rb ₂ O %	Rb ₂ O mol	CaO %	CaO mol	Fajs. g/cm ³	100 g térf. cm ³	O ²⁻ - ion pro 100 g	R	Egy O ²⁻ -ion térf. Å ³		Elté- rés
										mért	szám.	
74,78	13	2	0,011	10,09	0,180	2,448	40,85	2,817	2,264	24,03	24,05	+0,02
74,87	10	5	0,027	10,14	0,181	2,470	40,49	2,806	2,252	23,96	23,96	± 0
75,09	7	8	0,043	10,00	0,178	2,490	40,16	2,793	2,236	23,90	23,86	-0,04
75,13	4	11	0,059	10,08	0,180	2,508	39,87	2,781	2,225	23,73	23,78	-0,05
74,89	0	15	0,080	10,01	0,178	2,539	39,39	2,750	2,207	23,73	23,66	-0,07

A

$$\underline{v} = 12R + 4Rb^{\#} - 12Ca^{\#} - 1,2 \quad /9/$$

egyenlet jól adja vissza a mérések eredményeit; a maximális hiba R=2,207-2,264 közt 0,29 %.

Mint ezekből az egyenletekből kitűnik, a hálózatmódosító ionok faktorai négykomponensű üvegeknél ugyanazok maradnak, mint az első közleményben a háromkomponensű üvegekre találtuk. A következő lo.táblázatban öt-komponensű boroszilikátüvegeket látunk, amelyek nátriumot és káliumot tartalmaznak. Ez kissé bonyolultabb eset, de itt is sikerült olyan egyenleteket felállítani, amelyek \underline{v} -t kellő pontossággal adják meg.

Bár a lo.táblázat üvegeinél a nátrium molszáma majdnem mindig nagyobb, mint a káliumé, ezeknél az üvegeknél \underline{v} -t mégis kálisilikátüveg-alapon kell számítani. R > 2,00 esetén a

$$\underline{v} = 12R - 3Na^{\#} - 12Ca^{\#} - 1,2 \quad /10a/$$

egyenlet és R=1,887-2,00 közt a

$$\underline{v} = 12,35R - 2,5Na^{\#} - 12Ca^{\#} - 1,2 \quad /10b/$$

egyenlet érvényes. Ezek 1,28 % maximális hibát adnak a /10a/ és 1,55 %-ot a /10b/ esetén. Egyébként a boroszilikátüvegeknél a hőkezelésnek sokkal nagyobb hatása van a fajsúlyra, mint egyszerű szilikátüvegeknél.

10. táblázat
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ üvegek /12/

SiO_2 %	Al_2O_3 %	B_2O_3 %	Na_2O %	Na_2O mol	K_2O %	K_2O mol	CaO %	CaO mol	Fajs. g/cm^3	100 g térf. cm^3	O^{2-} g- ion pro 100 g	R	Egy O^{2-} -ion térf. Å^3		Elté- rés
75,38	0,52	0,66	6,84	0,110	8,02	0,085	8,52	0,152	2,465	40,57	2,890	2,251	23,30	23,33	+0,03
73,38	0,72	2,05	6,14	0,099	9,38	0,100	8,40	0,150	2,484	40,26	2,905	2,240	23,01	23,29	+0,28
69,06	0,99	5,44	7,54	0,122	8,22	0,087	8,64	0,154	2,517	39,73	2,943	2,201	22,45	22,63	+0,18
68,20	0,74	7,90	7,00	0,113	7,56	0,080	8,70	0,155	2,519	39,70	3,002	2,158	21,97	22,16	+0,19
66,50	0,74	9,58	7,04	0,114	7,40	0,079	8,72	0,155	2,526	39,59	3,014	2,130	21,80	21,82	+0,02
64,58	1,00	10,78	7,50	0,121	7,42	0,079	8,60	0,153	2,525	39,60	3,031	2,124	21,69	21,70	+0,01
64,42	0,70	13,65	6,26	0,101	8,06	0,086	8,90	0,159	2,529	39,54	3,075	2,088	21,34	21,35	+0,01
56,76	1,00	19,43	7,38	0,119	7,14	0,076	8,54	0,152	2,523	39,64	3,159	2,025	20,83	20,56	-0,27
53,26	1,28	22,54	6,74	0,109	6,98	0,074	9,10	0,162	2,522	39,65	3,194	1,991	20,61	20,90	+0,29
49,50	0,88	25,70	7,00	0,113	7,50	0,080	9,08	0,162	2,513	39,79	3,215	1,970	20,54	20,63	+0,09
45,66	1,74	29,57	6,36	0,103	8,06	0,086	8,62	0,154	2,487	40,21	3,308	1,925	20,18	20,21	+0,03
41,98	1,80	33,79	6,52	0,105	7,38	0,078	8,56	0,153	2,472	40,45	3,345	1,887	20,07	19,76	-0,31

Ipari és kísérleti üvegek

Az eddig levezetett egyenletek alapján ki lehet számítani a gyakorlatban előforduló üvegek fajsúlyát. Ehhez a y ismerete elegendő, mert ebből és az üveg összetételéből egyszerű módon következik a fajsúly.

Számos ilyen üveg y térfogatát számítottam ki a már meghatározott faktorok segítségével. Itt azonban sok esetben négynél több komponensű üvegekkel van dolgunk és az additív konstans már a háromkomponensű esetekben is kissé eltérő értékeket vett fel pl. ZnO vagy Al_2O_3 jelenlétében. Mindezeket figyelembevéve a következő egyenleteket használhatjuk igen széles körben:

1. Egyszerű szilikátüvegeknél /melyekben még 6 %-ig terjedő mennyiségű B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 vagy kisebb mennyiségű As_2O_3 ill. Sb_2O_3 is lehet jelen/, ha a Na-ionok tulnyomók, vagyis grammionjaik száma a legnagyobb

$$y = 3,8R - 2,4Li^{\#} + 4K^{\#} - 5Mg^{\#} - 5Ca^{\#} - 3Sr^{\#} - 0,5Ba^{\#} - 2Zn^{\#} + \\ + 0,5Pb^{\#} - 4Fe^{II\#} - 6,5Fe^{III\#} - 9Bi^{\#} - 11Ti^{\#} - 10Zr^{\#} + 14,9 \quad /11/$$

2. Egyszerű szilikátüvegeknél, ha a K-ionok tulnyomók:

$$y = 12R - 12Li^{\#} - 2Na^{\#} + 4Rb^{\#} - 13Mg^{\#} - 12Ca^{\#} - 9Ba^{\#} - 9Pb^{\#} - 1,2 \quad /12/$$

3. Nátriumalapu boroszilikátüvegeknél, ha a Na erősen tulsúlyban van, tehát legkevesebb kétszerannyi Na-ion van jelen, mint K-ion,

$$y = 3,8R - 2Na^{\#} + 4K^{\#} - 5Mg^{\#} - 5Ca^{\#} - 0,5Ba^{\#} - 2Zn^{\#} + 14,65 \quad /12/$$

4. Olyan boroszilikátüvegeknél, amelyekben a K - ionok száma nagyobb, mint a Na-ionok számának a fele, a /10a/ és /10b/ egyenletek érvényesek.

5. Nátriumszilikátüvegeknél az additív konstansra a következők érvényesek: Ha több, mint 6,0 % ZnO van jelen, akkor az additív konstans 14,5 /14,9 helyett/. Ha kevesebb cink van jelen, viszont 2,0 % vagy több Al_2O_3 , akkor az additív konstans 15,1.

A B, Al és P minden esetben a hálózataalkotó ionokhoz számít.- Alkálimentes és ólomboroszilikátüvegekre a fenti egyenletek természetesen nem alkalmazhatók, ezek későbbi kutatás tárgyát alkotják. Megjegyzendő, hogy ilyen üvegek fajsúlyára kevés adatunk van.

A 11. táblázat számos üveget tartalmaz, amelyek y térfogatát fenti egyenletekkel kiszámítottam és a kísérleti adatokkal összehasonlítottam. Az eredmények kielégítőek, ha nincs jelen több, mint 40 % PbO, BaO vagy B_2O_3 .

11. táblázat
Ipari és kísérleti üvegek /14/
/összetétel súlyszázalékokban/

Sor sz.	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	BaO	ZnO	PbO	Más oxidok	Fajs. g/cm ³	R	Egy O ²⁻ -ion térf. A ³		Eltérés
														mért	szám.	
1.	96,3	2,9	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	2,18	1,973	22,76	22,75	-0,01
2.	80,5	12,9	2,2	3,8	0,4	-	-	-	-	-	-	2,23	1,920	21,52	21,74	+0,22
3.	71,0	14,0	5,0	10,0	-	-	-	-	-	-	-	2,370	1,974	21,33	21,51	+0,18
4.	72,86	10,43	6,24	10,17	0,10	-	-	-	-	-	-	2,370	1,972	21,72	21,95	+0,23
5.	68,2	10,0	-	10,0	9,5	-	-	-	2,5	-	-	2,47	2,100	22,49	22,59	+0,10
6.	70,6	-	-	17,0	-	-	-	-	12,0	-	-	2,572	2,358	23,28	23,18	-0,10
7.	69,0	2,5	-	4,0	16,0	-	8,0	-	-	-	-	2,49	2,280	23,97	24,06	-0,09
8.	64,6	2,7	-	5,0	15,0	-	-	10,2	2,0	-	-	2,580	2,254	24,75	24,55	-0,20
9.	47,73	3,90	0,65	1,14	7,16	-	0,15	29,88	8,61	-	-	3,21	2,369	23,79	23,86	+0,07
10.	73,8	-	3,5	10,5	-	-	7,0	-	5,0	-	-	2,479	2,247	22,96	22,88	-0,08
11.	70,2	12,0	4,5	10,3	-	3,0	-	-	-	-	-	2,378	2,017	21,62	21,74	+0,12
12.	67,9	-	1,0	16,8	-	-	-	-	5,8	8,1	-	2,629	2,320	23,66	23,60	-0,06
13.	66,58	0,91	3,84	14,8	-	-	7,18	-	6,24	-	-	2,585	2,324	22,83	22,54	-0,29
14.	64,4	12,0	4,5	8,0	-	11,0	-	-	-	-	-	2,424	2,125	21,42	21,28	-0,14
15.	58,7	-	-	-	33,0	-	8,0	-	-	-	-	2,518	2,506	27,26	27,15	+0,11
16.	55,0	-	17,0	14,0	14,0	-	-	-	-	-	-	2,480	2,184	24,73	24,59	-0,14
17.	54,8	-	-	-	28,0	-	-	-	17,0	-	-	2,668	2,555	26,69	26,74	+0,05
18.	73,0	14,0	1,7	4,4	-	-	-	-	-	5,7	-	2,35	1,926	22,25	22,15	-0,10
19.	74,6	18,0	1,0	4,2	1,7	-	0,3	-	-	-	-	2,27	1,898	21,67	21,72	+0,05
20.	77,3	12,8	1,7	1,4	6,6	-	-	-	-	-	As ₂ O ₃ 0,2	2,28	1,935	22,28	22,47	+0,19
21.	58,5	3,0	22,5	-	0,8	8,9	6,3	-	-	-	-	2,50	2,051	21,56	21,31	-0,25
22.	51,3	1,0	25,3	-	-	4,2	8,3	5,3	-	-	P ₂ O ₅ 4,6	2,62	2,049	21,43	21,55	+0,12
23.	67,5	22,0	2,0	6,5	2,0	-	-	-	-	-	-	2,25	1,884	21,84	21,99	+0,15
24.	65,1	1,8	5,1	12,0	3,3	-	7,8	4,9	-	-	-	2,57	2,264	23,17	23,27	+0,10
25.	70,5	-	1,0	16,0	1,0	3,9	5,4	2,0	-	-	Sb ₂ O ₃ 0,7	2,52	2,380	23,06	23,05	-0,01
26.	55,6	-	-	4,0	8,0	-	-	-	-	32,4	-	3,06	2,318	25,27	25,08	-0,19
27.	62,69	-	0,60	6,7	8,26	-	-	-	-	21,75	-	2,84	2,283	24,36	24,51	+0,15
28.	57,4	-	1,3	3,9	7,6	-	-	-	-	29,3	-	3,06	2,267	24,38	24,57	+0,19
29.	53,9	-	1,2	5,3	7,5	-	-	3,6	-	28,5	-	3,10	2,330	24,93	25,03	+0,10
30.	70,7	-	1,9	15,7	-	3,9	7,6	-	-	-	-	2,491	2,385	23,05	22,99	-0,06
31.	73,0	14,0	2,3	7,5	-	-	3,0	-	-	-	-	2,29	1,970	22,19	21,85	-0,34
32.	65,1	16,3	2,4	4,9	2,3	-	-	-	4,6	-	Sb ₂ O ₃ 3,8	2,40	1,930	21,98	22,19	+0,21
33.	67,9	18,9	2,4	6,8	4,0	-	-	-	-	-	As ₂ O ₃ 0,7	2,24	1,918	22,48	22,27	-0,19
34.	68,3	-	3,7	10,0	7,9	-	6,6	3,5	-	-	-	2,520	2,288	23,79	23,86	+0,07
35.	70,3	-	-	16,9	1,2	3,6	5,2	2,0	-	-	-	2,52	2,410	23,38	23,24	-0,14
36.	73,6	-	-	17,2	-	3,7	5,4	-	-	-	-	2,47	2,381	23,07	23,00	-0,07
37.	69,9	-	2,9	16,1	0,4	2,9	7,7	-	-	-	-	2,502	2,364	23,00	23,05	+0,05
38.	81,1	12,2	2,0	4,4	-	-	-	-	-	0,3	-	2,24	1,929	22,08	22,15	+0,07
39.	70,0	-	2,0	16,2	0,8	3,5	5,5	2,0	-	-	-	2,51	2,372	23,15	23,24	+0,09
40.	68,8	1,7	3,5	9,5	7,2	0,2	3,2	4,1	-	-	Sb ₂ O ₃ 1,1	2,57	2,209	23,15	23,15	±0
41.	55,6	-	1,1	5,2	8,3	-	-	-	-	28,9	-	3,04	2,307	25,00	24,98	-0,02
42.	70,2	-	3,3	12,1	8,1	-	6,3	-	-	-	-	2,47	2,292	23,78	23,94	+0,16
43.	65,2	-	2,5	6,2	14,7	-	6,5	5,0	-	-	-	2,54	2,336	24,67	24,74	+0,07
44.	56,2	-	1,7	4,1	7,9	-	0,2	-	-	29,7	-	3,052	2,278	24,63	24,63	±0
45.	63,1	-	0,3	7,6	5,6	-	1,0	-	-	20,2	Mn ₂ O ₃ 1,0	2,85	2,294	24,04	23,98	-0,06
46.	55,6	-	-	4,1	8,0	-	-	-	-	32,4	-	3,06	2,320	25,27	25,08	-0,19

Sikerült egészen 9 komponensig a \underline{v} térfogatot 1,5 %-nál nem nagyobb hibával kiszámítani; ennél komplikáltabb összetételű üvegről már nem voltak adataim. Persze a közölt fajsúlymeghatározások és főleg az analitikai adatok nem mindig teljesen pontosak, már pedig jó egyezést csak szabatos meghatározások esetén várhatunk. A számított és mért \underline{v} -értékek közt a 11. táblázat üvegeinél a következő eltéréseket találjuk:

Üvegek száma	Eltérés
14	0 - 0,3 %
11	0,31 - 0,50 %
16	0,51 - 1,0 %
5	1,01 - 1,53 %

Az itt közöltekén kívül is sok üveg \underline{v} térfogatát számítottam ki jó eredménnyel. Az I. közleményben 271, jelen II. közleményben 220, összesen tehát 491 üveg /melyek közül a $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ üvegek adatait csak részben közlöm/ számítása történt meg, ezenkívül még több más üvegé is, úgy hogy a fenti egyenleteket jóval több, mint 500 esetben igazoltam. Gyakorlati használhatóságukat főleg az ipari tapasztalatok fogják megmutatni.

Felmerül ezek után a kérdés, hogy miként magyarázható az egyenletek linearitása és a talált faktorok állandósága. Ez természetesen szükségessé teszi az üveg szerkezetének beható tárgyalását, ami egy következő munka feladata lesz.

Összefoglalás

Az I. közleményben felismert törvényszerűségek továbbfejlesztésével lineáris egyenletek állíthatók fel négy- és többalkotós üvegek \underline{v} oxigénion-térfogatára. Ezek az egyenletek végül 4 egyenletté vonhatók össze, amelyek 1. nátriumszilikátalapú üvegekre, 2. káliumszilikátalapú üvegekre, 3. nátriumboroszilikátalapú üvegekre és 4. káliumboroszilikátalapú üvegekre érvényesek. A \underline{v} térfogat segítségével az üvegek fajsúlya /maximálisan 40 % PbO v. BaO v. B_2O_3 -tartalomig/ könnyen kiszámítható. Az elért pontosság kielégítő, amennyiben a maximális hiba 1,5 %, legtöbbször azonban csak néhány tízedes %.

Irodalom

1. I.Náray-Szabó, Acta Phys, 8, 37, 1957.
2. S.C.Waterton and W.E.S.Turner, J.Soc.Glass Tech. 18, 268, 1934.
3. S.C.Waterton and W.E.S.Turner, J.Soc.Glass Tech. 18, 268, 1934.
- 3a. YOUNG, J.C., GLAZE, F.W., FAICK, C.A., FINN, A.N.,
J.Res.Nat. Bur.Standards, 22, 453, 1939.
4. C.J.Peddle, J.Soc.Glass Tech. 5, 228, 1921.
5. S.English and W.E.S.Turner, J.Soc.Glass Tech., 6, 228, 1922.
6. Owens-Illinois Glass Company, J.Am.Ceram.Soc., 31, 1, 1948.
7. S.English, H.W.Howes, W.E.S.Turner and F.Winks,
J.Soc.Glass Tech., 12, 31, 1928.
8. C.J.Peddle, J.Soc.Glass Tech., 4, 320, 1920.
9. C.J.Peddle, J.Soc.Glass Tech., 4, 330, 1920.
10. S.C.Waterton and W.E.S.Turner, J.Soc.Glass Tech., 18, 268, 1934.
11. S.C.Waterton and W.E.S.Turner, J.Soc.Glass Tech., 18, 268, 1934.
12. W.E.S.Turner and F.Winks, J.Soc.Glass Tech., 9, 389, 1925.
13. Az 1-17.sz. üvegek adatai G.W.Morey: Properties of Glass, IIInd Ed.,
New York 1954., 16-17. és 80-84. lapon található. A 18-46.sz. üvegek
az iparban használatosak.

A STAUROLIT $HFe_4Al_9Si_4O_{24}$ SZERKEZETÉRŐL

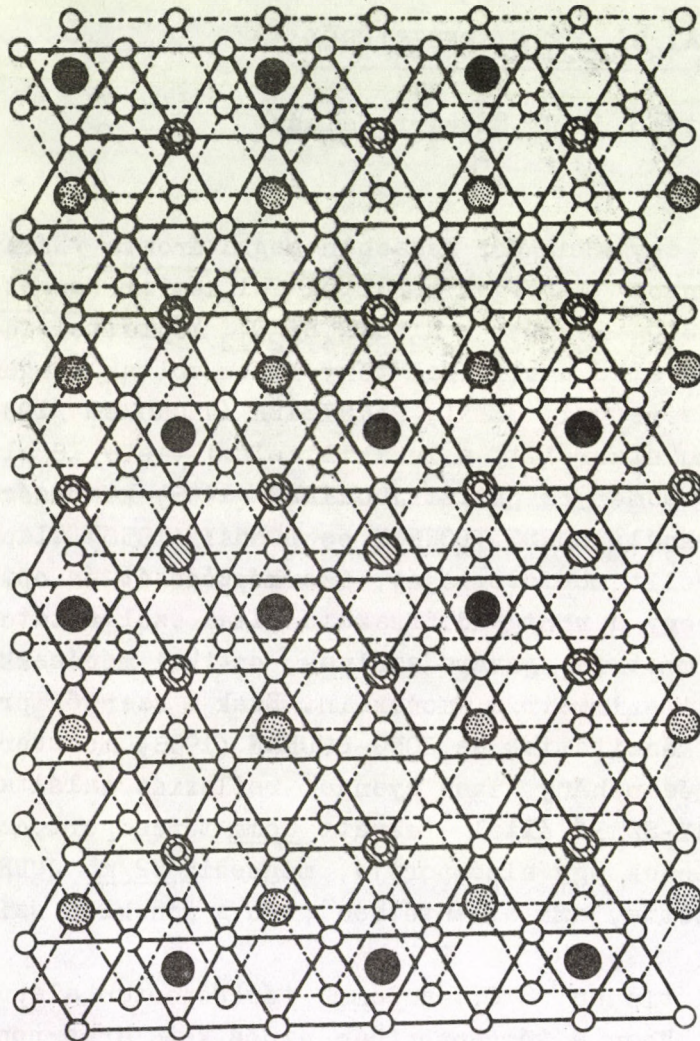
Dr.Náray-Szabó István és dr.Sasvári Kálmán

A staurolit szerkezetét egyikünk már régebben meghatározta /Náray-Szabó, 1929/; később azonban bizonyos kétségek merültek fel kémiai összetételének tekintetében, melyet $2Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2 = H_2FeAl_4Si_2O_{12}$ képlettel idealizált. Az 1929-ben rendelkezésre álló analitikai tények nem voltak elegendők ennek a képletnek a megdöntésére, míg SKERL, BANNISTER és GROVES /1934/ kimutatta, hogy egy kobalttartalmu staurolit, a lusakit, elemi teste 18 alumínium iont tartalmaz. Hasonló eredményre jutott JUURINEN (1956) közönséges kőzetalkotó staurolit kristályoknál. HURST, DONNAY és DONNAY (1956) alapos tanulmány tárgyává tették a staurolit morfológiáját, ikerképződését és optikai sajátságait. Megállapítják, hogy a röntgendiffrakció által szolgáltatott adatok teljességgel a rombos szimmetria javára szólnak, optikai mérésekkel azonban kimutatták, hogy a valódi szimmetria monoklin. Ezek a szerzők precessziós röntgenfelvételeket is készítettek de JONG-BOUMAN (1938) módszerével, BUFRGER (1939) kamerájával és néhány igen gyenge reflexiót találtak, melyek arra mutattak, hogy a NÁRAY-SZABÓ által felvett Ccmm tércsoport csak pseidotércsoport, a valóságos ennek egy alcsoportja, mégpedig C2/m. JUURINEN a C222₁ tércsoportot választotta, ami ellentétben van a monoklin szimmetriával.

A staurolit szerkezeti típusa, $S O_4$, a Ccmm tércsoporton alapul, amelyet CARDOSO (1928) is talált. Ebben a tércsoportban nincs kétszeres ponthelyzet és ezért lett a rendelkezésre álló egy-két kémiai analízis úgy kikerítve, hogy a fenti ideális formulát adja, figyelembe véve a staurolitnak a kianittal, Al_2SiO_5 , való gyakori párhuzamos összenövését.

A fent említett dolgozatokban mutatkozó ellentmondások kiküszöbölésére újból vizsgálat tárgyává tettük a staurolit szerkezetét. Egy sorozat oszcillációs felvételt készítettünk egy kis staurolit kristályról, azonban ezeken nem találtunk olyan biztos reflexiókat, melyek indexei egyértelműen kizárnák a Ccmm tércsoportot. Nagyon le vagyunk kötelezve dr.V.J.HURSTnek, aki oly szives volt, hogy rendelkezésünkre bocsátott egy apró staurolitkristályról készült precessziós röntgenfelvételt, mely csak a /Ok/ reflexiókat mutatja. Ennek a diagramnak az indexelésében kétség nem merülhet fel és

valóban találunk rajta néhány, a C_{2mm} tércsoportban tilos reflexiót, pl. /001/, /021/, /041/ stb. Saját oszcillációs felvételeinken, melyeket Mo K sugárzással készítettünk, néhány igen gyenge reflexió jelent meg, melyek más reflexiók β -vonalaival ezek össze és ezért kétségesnek tekinthetjük őket.



1. ábra

ugyanakkor azonban csak $2 H^+$ ion lehet jelen. Tekintetbe véve az eredeti szerkezetmeghatározással számított F értékek és a mérések jó egyezését, arra a következtetésre jutunk, hogy a valódi szerkezet nem különbözhet nagyon az $S O_4$ típustól. Ezen felül a kianit általánosan elfogadott szerkezete egy részét kell, hogy tegye a staurolitszerkezetnek. Ennélfogva csak a /010/ lappal párhuzamos rétegek szerkezete lehet más, mint a régi; e rétegek ujonnan

Kétségtelenül indexelt reflexióink és a dr. HURST-tól származó felvételen megjelenő reflexiók azt mutatják, hogy a valódi tércsoport C_{2mm} egy alcsoportja, de nem C_{222}_1 melyben /001/ nem fordulhat elő. Sem HURST, DONNAY és DONNAY, sem mi magunk nem tudtunk piezoelektromos effektust kimutatni, miáltal a $C_{2/m}$ tércsoport által megkövetelt szimmetriaközpont jelenléte valószínűvé válik és így ezt kell a valódi tércsoportnak tekinteni.

Az elemi test tartalma, melyet az eredeti munkában (1929) $H_8 Fe_4 Al_{16} Si_8 O_{48}$ -nek idealizáltunk, HÖRNER (1915), valamint SKERL, BANNISTER és GROVES analízisei szerint $H_2 Fe_4 Al_{18} Si_8 O_{48}$, JUURINEN szerint pedig $H_4 Fe_4 Al_{18} Si_8 O_{48}$, de az utóbbi képlet ellentmond az elektrosztatikus semlegesség elvének. A fent említett szerzők elemzéseiből bebizonyítják, hogy az elemi testben 18 Al ion van, tehát kétségtelenül több, mint amennyit NÁRAY-SZABÓ feltételezett;

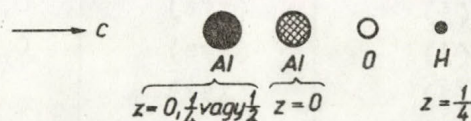
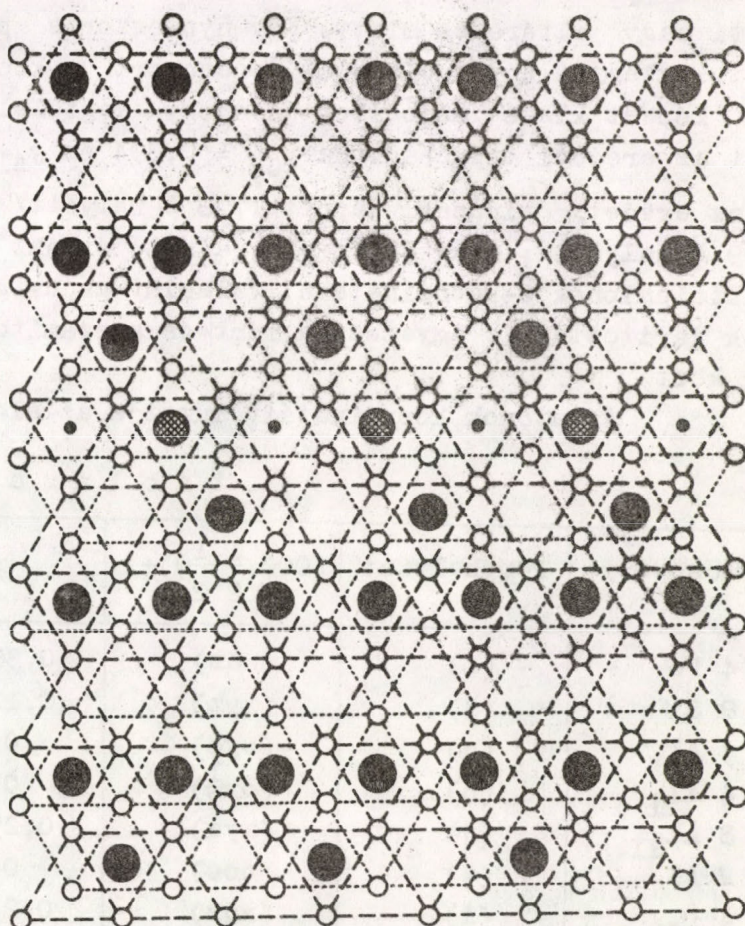
megállapított összetétele $\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_8\text{H}_2$ vagy $2\text{AlOOH}\cdot 4\text{FeO}$. A kianit-rész, $4\text{Al}_2\text{SiO}_5$ változatlan marad.

Az egy oxigén ionra eső térfogat a staurolitban $15,15 \text{ \AA}^3$, mely igen közel áll az $r_0 = 1,32 \text{ \AA}$ sugárral legszorosabb illeszkedésre számított $13,02 \text{ \AA}^3$ értékhez. Ha az elemi test éleit nézzük, amelyek értékei $a = 7,82 \text{ \AA}$ azaz közel $2r_0 \cdot \sqrt{2} = 7,85 \text{ \AA}$, $b = 16,52 \text{ \AA}$ azaz közel $2r_0 \cdot 6 = 16,66 \text{ \AA}$ és $c = 5,63 \text{ \AA}$ azaz közel $4r_0 = 5,57 \text{ \AA}$, ahol $r_0 = 1,388 \text{ \AA}$, az oxigénionok sugara ebben a rácspan, azt látjuk, hogy az elemi test 48 O^{2-} iont tartalmaz.

Az oxigénionok szoros illeszkedésének /100/ síkja megfelel a staurolitrács /130/ síkjának. Erre a síkra merőlegesen az identitásperiódus hatszor akkora, mint a szorosan illeszkedő oxigénionsíkok távolsága. Ez azt mutatja, hogy az /130/ síkkal párhuzamosan kétféle kationeloszlás, α és β váltakozik egymással. Minthogy a kationok nem egyformán oszlanak meg α és β közt 1:1 arányban /bár ez kémiai szempontból lehetséges

volna/, fel kell tételeznünk, hogy a kétvegyértékű és a négyvegyértékű kationok az α rétegben, az egyvegyértékűek pedig a másik (β) rétegben fekszenek, ugyanakkor a háromvegyértékű kationok egyenlően oszlanak meg α és β közt. Így tehát $4\text{Fe} + 8\text{Si} + 2\text{Al}$ (16 kation 52 vegyértékkel) fekszik az α rétegben és $14\text{Al} + 2\text{H}$ (16 kation 44 vegyértékkel) a β rétegben. Ez megegyezik az SO_4 típus kationeloszlásával, ha 2Al ion járul hozzá, ugyanakkor 2H ion hiányzik.

A megadott α és β rétegek kationeloszlását az eredeti szerkezetnek megfelelően meghagyva a két hozzájáruló Al iont a 000 vagy $\frac{1}{2}00$ pont-



2. ábra

helyzetekbe tehetjük; mindkettő oxigénoktaéderek az SO_4 típusban be nem töltött középpontjában van. A számítás arra mutat, hogy az intenzitások jobban elégíthetők ki az első ponthelyzettel. Többféle más kationeloszlást számítottunk át, amelyekben az Fe^{2+} ionok oktaéderezes koordinációban vannak, de mindegyiket el kellett vetni, az így számított és a mért intenzitások közti nagy eltérések miatt. Egy nyolcszoros ponthelyzetben lévő O ioncsoport, valamint egy nyolcas Al ioncsoport y-koordinátáját az eredeti típushoz képest kissé módosítottuk, hogy megfelelőbb Fe-O távolságot kapjunk, mint az eredeti típusban. Ha $y_{O_V} = 0,394$ és $y_{Al_I} = 0,322$, akkor Fe-O = 1,95 Å /az eredeti típusnál kapott 1,78 Å helyett/ és Al-O = 1,85 Å /az eredeti 1,89 Å helyett/; mindkettő elfogadható érték. Hasonló kisebb módosítások a szilíciumionok z-koordinátáin, valamint az oxigén ionok koordinátáin ugyancsak javították az egyezést a mért és a számított F-értékek ill. intenzitások közt.

Az atomok koordinátáit mutatja az alábbi

1. táblázat

Atomcsoport	Ponthelyzet	$(000, \frac{1}{2} \frac{1}{2})_+$	x	y	z
4 Fe	(i)	(xoz)	0,389	0	0,250
8 Si	(j)	(xyz)	0,125	0,167	0,270
4 Al_I	(g)	(oyo)	0	0,322	0
4 Al_I'	(h)	$(oy\frac{1}{2})$	0	0,322	0,500
8 Al_{II}	(j)	(xyz)	0,250	0,408	0,250
2 Al_{III}	(a)	(ooo)	0	0	0
4 O_I	(i)	(xoz)	0,222	0	0,980
4 O_I'	(i)	(xoz)	0,222	0	0,520
8 O_{II}	(j)	(xyz)	0,237	0,158	0,020
8 O_{II}'	(j)	(xyz)	0,763	0,158	0,520
8 O_{III}	(j)	(xyz)	0	0,094	0,270
8 O_{IV}	(j)	(xyz)	0	0,250	0,230
8 O_V	(j)	(xyz)	0	0,394	0,230
2 H	(c)	$(oo\frac{1}{2})$	0	0	0,500

A mért és számított intenzitások közti egyezés jobb, mint az eredeti dolgozatban /lásd 2.táblázat és 3.táblázat/.

2. t á b l á z a t

A staurolit reflexióinak mért /NÁRAY-SZABÓ 1929/ és a jelen munka alapján számított értékei. Rh $K\alpha$ sugárzás.

hkl	F _{mért}	F _{szám.}	hkl	F _{mért}	F _{szám.}
020	28	+ 43	001	0 [‡]	+ 18
040	68	- 58	002	146	- 131
060	154	+ 187	003	0	+ 4
080	76	+ 70	004	355	+ 378
0100	74	+ 92	005	0	+ 15
0120	305	+ 314	006	54	- 67
0140	71	- 47	007	0	+ 9
0160	28	- 6	008	117	+ 156
0180	90	+ 111	009	0	+ 12
0200	31	+ 74	0010	48	- 30
0220	39	+ 68	0011	0	- 5
0240	105	+ 94	0012	49	+ 71
200	kicsi	+ 39	110	31	- 36
400	217	+ 222	220	79	- 74
600	kicsi	+ 4	330	154	+ 182
800	186	+ 256	440	89	- 105
1000	25	+ 61	550	22	+ 26
1200	kicsi	+ 56	660	25	- 28
1400	0	+ 10			

Kb. 20-nál kisebb F értékek nem voltak biztosan mérhetőek.

‡ HURST röntgenfelvételen becsült intenzitás: igen gyenge.

3. táblázat

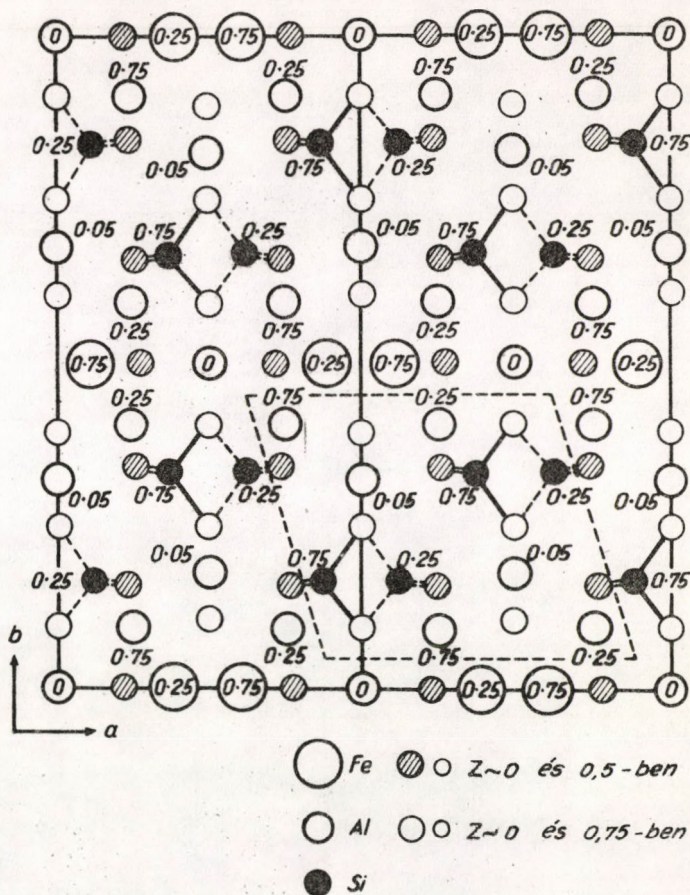
A staurolit reflexiók becsült intenzitásai és számított F értékei.

hkl	Int _b HURST felvé- tele	F szám.	hkl	Int _b jelen dolg.	F szám.	hkl	Int _b jelen dolg.	F szám.
021	1/2	+ 15	201	2-3	+ 29	133	2	+ 29
041	1/2	+ 29	202	8	- 72	153	10	+ 126
061	1/2	+ 5	203	2	+ 10	173	6	+ 101
081	1/2	+ 28	204	2	- 15	221	10	+ 145
0101	1/2	+ 16	401	2	+ 39	241	7	+ 134
022	4	- 67	402	9	+ 126	261	0	+ 13
042	1-2	+ 22	403	1/2	- 37	281	5	+ 115
062	15	+ 201	404	7	+ 94	242	2	- 30
082	3	- 85	601	1	+ 25	262	0	+ 13
0102	4	- 94	602	3	+ 23	282	7	- 124
012,2	3	- 81	603	1/2	+ 1	243	6	- 72
014,2	1	+ 25	604	3	+ 30	244	3	+ 56
016,2	2	+ 45	130	1/2	- 13	311	9	- 134
018,2	1	- 6	150	3	- 60	331	1	- 1
020,2	3	- 65	170	2	- 22	351	1	+ 6
022,2	1	- 21	190	1/2	- 41	371	1	- 11
023	1/2	+ 17	1,11,0	2	- 46	391	4	- 33
043	1/2	+ 6	1,13,0	2	+ 41	3,11,1	6	- 111
024	1/2	+ 23	240	3	+ 27	313	8	+ 139
044	2	- 34	260	5	- 64	332	1/2	- 19
064	6	+ 132	280	1/2	+ 3	333	2	+ 32
084	0	+ 32	2100	1	+ 29	334	10	+ 147
0104	3	+ 89	310	2-3	- 34	352	3-4	- 50
012,4	15	+ 235	350	3-4	- 49	422	1	- 15
014,4	1	- 32	370	1-2	- 20	442	3-4	+ 63
016,4	1/2	- 2	390	10	+ 118	462	15	+ 356
018,4	4	+ 93	420	1-2	- 39	441	1	+ 31
020,4	2-3	+ 68	460	6	- 100	443	1/2	- 6
026	1	- 29	480	1	- 6	511	8	+ 108
046	1/2	+ 10	4100	3-4	+ 70	513	5	- 64
066	3	+ 65	510	2	+ 55	531	1-2	- 28
086	2	- 54	530	10	+ 171	551	1/2	+ 11
010,6	2	- 56	590	10	+ 136	5,11,1	7	+ 94
012,6	3	- 54	620	4	- 73	533	5	+ 68
014,6	0	- 7	111	1	- 50	553	1/2	+ 4
016,6	2	+ 20	131	2	+ 38			
			151	9	- 115			
			171	7	- 96			
			191	3	+ 63			
			1,11,1	1/2	+ 17			
			132	12	+ 184			
			152	0	+ 16			
			172	3	+ 68			
			192	8	+ 148			
			1,11,2	1	- 28			

A 2. ábrán láthatjuk a staurolit-rácsot; a H^+ ionokat a $/00\frac{1}{2}/$ ponthelyzetbe, vagyis oxigénionok oktaéderének központjába tettük, hasonló módon, mint a diaszpor rácsában. PAULING elektrosztatikus vegyérték - elve a cella minden ionjára ki van elégítve. A teljes szerkezetet a 4. ábrán láthatjuk.

Összefoglalás

A staurolit szerkezetét megvizsgáltuk tekintetbe véve újabb kémiai elemzéseket, melyek a $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$ vagy $4Al_2SiO_5 \cdot AlOH \cdot 2FeO$ képletre vezetnek, amelyet már HÖRNER feltételezett; az eredeti típus képlete $2Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$ volt. A két újabb Al iont kielégítően el lehetett helyezni és az Fe-O távolságot is javítottuk. A mért és becsült intenzitások ill. a mért és számított F-értékek közt a megegyezés kielégítő.



3. ábra

Irodalom

- BUERGER, M.I./1944/ ASXRED Monograph No 1. /M.A. 10-10/
 CARDOSO, G.M. /1928/. Z.Krist. 66, 485.
 HÖRNER, F. /1915/ Beiträge zur Kenntnis des Stauroliths. Inaugural-Dissertation, Heidelberg.
 HURST, V.J., DONNAY, J.D.H., DONNAY, G. /1956/ Min.Mag. 31, 145.
 de JONG, V.F. BOUMAN I. /1938/ Z.Krist. 98, 456.
 JUURINEN, Aarno /1956/ Suomalaisen Tiedeakat. Toimituksia Helsinki: Composition and Properties of Staurolite.
 NÁRAY-SZABÓ, St. /I./ /1929/ Z.Krist. 71, 103.
 SKERL, A.C., BANNISTER, F.A., GROVES, A.W. /1934/ Min.Mag. 23, 598.

A TERMÍKUS STYROLPOLIMERIZÁCIÓ INHIBIÁLÁSÁNAK KINETIKÁJA

Tüdős Ferenc

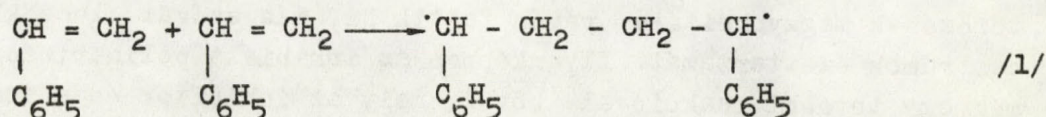
A szabad gyökökön át lezajló polimerizációs folyamatok inhibiálása mind gyakorlati, mind elméleti szempontból fontos folyamat. Az inhibitorokat elterjedten alkalmazzák a műanyag és műgumigyártás minden fázisában /szintézis, rektifikálás, szállítás és tárolás/. Gyakran használnak inhibitorokat a polimerizáció megállítására is/short stop/, minthogy gyakran nagy konverziónál káros mellékreakciók léphetnek fel. A legújabb expressspolimerizációs módszerek ipari megvalósítása pedig egyáltalán elképzelhetetlen inhibitorok nélkül.

Elméleti szempontból az inhibiált polimerizáció vizsgálata lehetőséget nyújt a polimerizációkinetika több kérdésének vizsgálatára. Az un. ideális inhibitorok alkalmazásával például mérni lehet a szabad gyökök képződési sebességét. E folyamat sebességének mérése más módszerrel sokkal nehezebb, gyakran pedig lehetetlen volna.

Jelen közleményünknek az a célja, hogy tisztázza, hogy milyen kérdésekre tud feleletet adni egy inhibíciókinetikai vizsgálat. Modellfolyamatként a styrol termikus polimerizációjának egy lépésben történő inhibiálását választottuk ki.

A vinylvegyületek polimerizációja, mint azt Flory /1/ bebizonyította, a monomerek szerkezeti különbségei ellenére alapjában véve egységes mechanizmus szerint folyik le és ez a mechanizmus legalább a következő elemi folyamatokból tevődik össze: 1. iniciálás, az aktív centrumok képződésének folyamata, 2. láncnövekedés, 3. láncátvitel, 4. láncletörés.

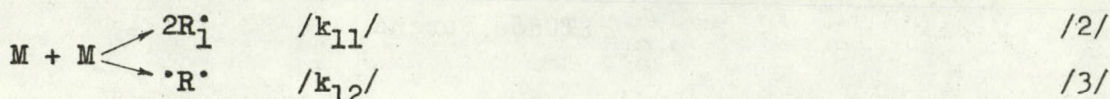
Termopolimerizáció esetében az aktív centrumok képződése a monomer molekuláinak ütközése során játszódik le. Styrol esetében Mayo /2/ szerint az iniciálás folyamata bimolekuláris:



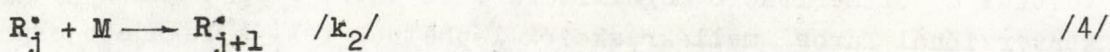
és biradikálisok képződéséhez vezet. Ujabban viszont azt tételezi fel Mayo /3/, hogy egyidejűleg két folyamat játszódik le a rendszerben és biradiká-

lisok mellett monoradikálisok is képződnek. Véleménye szerint a biradikálisok ciklizáció útján gyorsan letörnek és a monoradikálisok váltják ki a láncpolimerizációt.

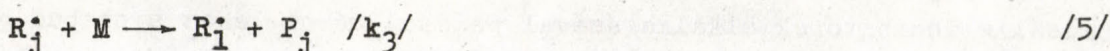
Mint hogy az 1-8 mólos styrololdat polimerizációsebessége kvadratikusan függ a monomerkoncentrációtól, az iniciálás folyamatát bimolekulárisnak lehet tekinteni /4-7/. /Meg kívánjuk jegyezni, hogy az iniciálás molekularitásának nincs lényeges befolyása az inhibíció kinetikájára./ Sematikusan a vázolt gyökképződési folyamatokat a következő egyenlettel írhatjuk le:



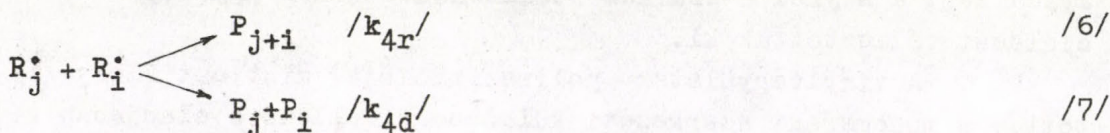
ahol M a monomer molekulát, $\cdot R^{\cdot}$ a biradikális és R_1^{\cdot} a monoradikális jelenti. A zárójelben a megfelelő sebességi állandót tüntettük fel. A lánc növekedése a polimergyök és a monomer molekula ütközésén keresztül játszódik le:



ahol R_j^{\cdot} olyan szabad gyököt jelent, amely j monomer egységből áll. A növekvő gyök és a monomer molekula ütközése azonban a kémiai lánc szakadásához is vezethet:

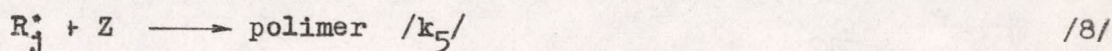


ahol P_j : j monomer egységből álló polimer molekula. Végül pedig az aktiv centrumok bimolekuláris ütközésekor láncletörés mehet végbe a szabad gyökök rekombinációja vagy diszproporcionálódása útján:



A folyamat kinetikáját leíró differenciálegyenletrendszer felállításakor gondolnunk kell arra, hogy az egyes folyamatok sebességi állandói esetleg függenek a j és i indexektől, azaz a szabad gyökök nagyságától. Bebizonyosodott azonban, hogy a sebességi állandók /a polimer homológ sor első néhány tagja kivételével/ nem függenek a szabad gyökök nagyságától /8/.

Az inhibitorok polimerizációt gátló hatásukat a szabad gyökök letörésének meggyorsítása révén fejtik ki, más szóval lecsökkentik az aktiv centrumok élettartamát. Ilyenképpen az inhibiált polimerizáció mechanizmusa még egy további reakcióval bővül, mely az inhibitor és a szabad gyök reakcióját veszi figyelembe. Legegyszerűbb esetben a reakcióban egy inhibitor molekula és egy szabad gyök vesz részt:



ahol Z az inhibitor molekulát jelenti. Az inhibíció bonyolultabb eseteivel, valamint az idevonatkozó kísérleti munkával kapcsolatban utalunk előző közleményeinkre /18/.

Az elmondottak alapján az inhibált termopolimerizáció mechanizmusa a következő differenciálegyenlet rendszerrel írható le:

$$-\frac{dm}{dt} = k_{11}m^2 + k_{12}m^2 + k_2mr = k_1m^2 + k_2mr \quad /9/$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_5zr + k_5zr_2 \quad /10/$$

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= k_{11}m^2 - \mu k_5zr - /k_{4d} + k_{4r}/ r^2 = \\ &= k_{11}m^2 - \mu k_5zr - k_4r^2 \end{aligned} \quad /11/$$

$$\frac{dr_2}{dt} = k_{12}m^2 - \mu k_5zr_2 \quad /12/$$

ahol az egyes reagáló anyagok koncentrációját a megfelelő kisbetűvel jelöltük, r a monoradikálisok koncentrációját, r₂ pedig a biradikálisok koncentrációját jelenti. μ - sztöchiometrikus koefficiens, amely azt mutatja, hogy egy inhibitor molekula hány szabad gyököt dezaktivál. Az egyenletrendszer felírásánál feltételeztük, hogy az inhibitor molekulája mind a monoradikálisokkal, mind a biradikálisokkal egyenlő sebességgel reagál. /A (12) egyenlet felírásakor - a számítások egyszerűsítése céljából - elhanyagoltuk a biradikálisok ciklizáció útján bekövetkező letörését./ A /11/ és /12/ egyenlet bizonyos feltételek mellett tovább egyszerűsíthető. Mindaddig, amíg az inhibitor elég nagy koncentrációban van jelen a rendszerben, mind a monoradikálisok, mind a biradikálisok szinte kizárólag a /8/ reakció szerint inhibitorral reagálva törnek le. Másrészt - mint arra később visszatérünk - ezen reakció esetén nagy pontossággal érvényes a Bodenstein-elv. Az elmondottak alapján a /11/ és /12/ egyenlet tehát a következő alakba írható:

$$\frac{dr}{dt} = k_{11}m^2 - \mu k_5zr = 0 \text{ ill. } r = \frac{k_{11}m^2}{\mu k_5z} \quad /13/$$

$$\frac{dr_2}{dt} = k_{12}m^2 - \mu k_5zr_2 = 0 \text{ ill. } r_2 = \frac{k_{12}m^2}{\mu k_5z} \quad /14/$$

következésképpen a kétféle szabad gyök koncentrációja között ezen a szakaszon egyszerű arányosság áll fenn:

$$r_2 = \frac{k_{12}}{k_{11}} r \quad /15/$$

Ha feltételezzük, hogy ez az arányosság az egész inhibíciós periódus alatt érvényes, akkor a /15/ összefüggés felhasználásával egyenletrendszerünk /9-12/ a következő alakot veszi fel:

$$-\frac{dm}{dt} = k_1 m^2 + k_2 m r \quad /16/$$

$$-\frac{dz}{dt} = /1 + \frac{k_{12}}{k_{11}}/ k_5 z r = \kappa k_5 z r \quad /17/$$

$$\frac{dr}{dt} = k_{11} m^2 - \mu k_5 z r - k_4 r^2 \quad /18/$$

Ha biradikális képződéssel nem kell számolnunk, akkor $k_{12} = 0$ és $\kappa = 1$ /például iniciált polimerizáció esetében/.

Ha $k_5 = 0$, akkor egyenletrendszerünk lényegesen leegyszerűsödik és a tiszta termopolimerizációt leíró differenciálegyenlet rendszert kapjuk meg. Az utóbbi egyenletrendszer megoldásfüggvénye, $m = f(t)$, indukciós periódusos jellegű /Flory, (16)/. Az indukciós periódus hossza azonban még szobahőmérsékleten is csak néhány perc /Melville, (9)/, magasabb hőmérsékleten pedig még sokkal rövidebb. Ezzel magyarázható az a kísérleti tény, hogy nagyon tiszta styrol polimerizációjakor $100\text{ }^\circ\text{C}$ körül indukciós periódus nem észlelhető /Schulz, (10 és 11)/. Másrészt az indukciós periódus hossza, mint ismeretes /9/, arányos az aktiv centrumok közepes élettartamával. Az indukciós periódus hiánya tehát azt jelenti, hogy a szabad gyökök élettartama igen rövid. Szemjonov szerint /12/ azonban ha "...az aktiv köztermékek élettartama ... sokkal kisebb az összreakció időtartamánál /pl. félátalakulási idő/", akkor alkalmazható Bodenstein elve /13/. Ha pedig a termopolimerizációra érvényes a stacionárius állapot elve, akkor még inkább alkalmazható az inhibiált polimerizáció esetében, minthogy inhibitor jelenlétében a szabad gyökök élettartama lényegesen lecsökken. Jogunk van tehát a /18/ egyszerűsítésére:

$$\frac{dr}{dt} = k_{11} m^2 - \mu k_5 z r - k_4 r^2 = 0 \quad /19/$$

amiből kifolyólag a szabad gyökök koncentrációja:

$$r(z) = r_{\text{stac}} \left\{ \frac{\sqrt{1+(\beta z)^2} - \beta z}{\sqrt{1+(\beta z)^2} + \beta z} \right\} = \frac{r_{\text{stac}}}{\sqrt{1+\varphi^2} + \varphi} = \frac{r_{\text{stac}}}{\sqrt{1+\varphi^2} - \varphi} \quad /20/$$

ahol

$$r_{\text{stac}} = \sqrt{\frac{k_{11}}{k_4}} m \approx \sqrt{\frac{k_{11}}{k_4}} m_0 \quad /21/$$

r_{stac} tehát a tiszta termopolimerizációban kialakuló szabad gyök koncentrációt jelenti/, és

$$\beta = \frac{\mu k_5}{2m \sqrt{k_{11} k_4}} \approx \frac{\mu k_5}{2m_0 \sqrt{k_{11} k_4}} \quad /22/$$

A /20/ összefüggés alapvető fontossága, minthogy kapcsolatot teremt az inhibitor és a szabad gyökök koncentrációja között. A /20/ egyenlet szerint nagy inhibitor-koncentrációnál a szabad gyökök koncentrációja nullává válik:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} r/z/ = 0 \quad /23/$$

másrészt viszont:

$$\lim_{z \rightarrow 0} r/z/ = r_{\text{stac}} \quad /24/$$

- ami magától értetődik. A szabad gyökök relatív koncentrációja $r/r_{\text{stac}} = \left\{ \sqrt{1+\varphi^2} + \varphi \right\}^{-1}$ - mint φ függvénye az 1. táblázatban található meg.

1. táblázat

φ	$(\sqrt{1+\varphi^2} + \varphi)^{-1}$	φ	$(\sqrt{1+\varphi^2} + \varphi)^{-1}$	$1/2 \varphi$
0	1	1	0,4142	0,5000
0,1	0,905	1,3	0,3401	0,3846
0,13	0,878	1,6	0,2868	0,3125
0,16	0,852	2	0,2361	0,2500
0,20	0,820	2,5	0,1926	0,2000
0,25	0,781	3	0,1623	0,1667
0,30	0,744	4	0,1231	0,1250
0,40	0,677	5	0,0990	0,1000
0,50	0,6180	6,3	0,07887	0,07937
0,60	0,566	8	0,06226	0,06250
0,80	0,4806	10	0,04988	0,05000

A függvény grafikonja egy előző munkánkban /19/ található meg /1.sz. ábra $\gamma=0$ eset/. Megjegyezzük, hogy ha $\varphi > 10$, akkor már igen nagy pontossággal érvényes az $r/r_{\text{stac}} = 1/2 \varphi$ közelítő egyenlet, mint az az 1. táblázat adatai alapján megállapítható.

Térjünk vissza a /16 és 17/ egyenlet vizsgálatára. Ha

$$k_1 m \ll k_2 r \quad /25/$$

akkor /16/ egyszerűsíthető:

$$-\frac{dm}{dt} \approx k_2 m r \quad /26/$$

A /17 és 26/ összevonása és integrálása után a következő összefüggést kapjuk:

$$\xi = \xi^{\sigma} \quad /27/$$

ahol

$$\xi = \frac{z}{z_0}, \quad \xi = \frac{m}{m_0} \text{ és } \sigma = \kappa \frac{k_5}{k_2}$$

és az integrálás kezdeti feltételei: $t = 0$, $z = z_0$ és $m = m_0$. A /27/ egyenletet első ízben Bartlett és Kwart /14/ vezették le az iniciált polimerizáció esetére.

Munkánk folyamán azonban bebizonyosodott, hogy az általunk vizsgált reakció esetében a /27/ nem érvényes, ami azzal magyarázható, hogy termopolimerizáció esetén a /25/ egyenlőtlenség nincs kielégítve. Ezért mi másképp oldottuk meg a problémát.

A /16 és 17/ egyenletet a következőképpen alakíthatjuk át:

$$\frac{1}{m_0} \frac{d}{dt} \xi^{-1} = k_1 + k_2 \frac{r}{m} \approx k_1 + k_2 \frac{r}{m_0} \quad /28/$$

/minthogy az inhibíciós periódus alatt a monomer koncentrációjának változása 2-3 %-ot nem halad meg, ez az elhanyagolás jogos/, és

$$-\frac{d}{dt} \log z = \kappa k_5 r \quad /29/$$

E két egyenlet összevonásával a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{d}{dt} \xi^{-1} = k_1 m_0 - \frac{1}{\sigma} \frac{d}{dt} \log z \quad /30/$$

melynek integrálása / $t = 0$, $z = z_0$ és $\xi = 1$ kezdeti feltételek mellett/ a következő összefüggést szolgáltatja:

$$\xi^{-1} = 1 + k_1 m_0 t + \sigma^{-1} \log \xi^{-1} \quad /31/$$

A /31/ egyenlet az inhibiált termopolimerizáció első alapvető egyenletének tekinthető. Bizonyos feltételek mellett ez az egyenlet lehetővé teszi a σ konstans meghatározását, amely jellemzi az inhibitor aktivitását. Az un. ideális inhibitor esetében /amikor az inhibitor "végtelen" gyorsan reagál a

képződő szabad gyökökkel, azaz $k_5 \longrightarrow \infty / \delta^{-1} = 0$ és ebben az esetben a /31/ a következő alakot veszi fel:

$$\xi^{-1} = 1 + k_1 m_0 t \quad /32/$$

Ez pedig azt jelenti, hogy annak ellenére, hogy a polimerizáció egyáltalán nem megy, a monomer koncentrációja mégis változik. Ez természetes is, hiszen az inhibitor nem befolyásolja a monomerból való szabad gyök képződés sebességét, amely molekuláris folyamat.

Valójában azonban ideális inhibitor nincs, legfeljebb arról lehet szó, hogy egy adott inhibitor mennyire közelíti meg az ideális inhibitor viselkedését. Következésképpen az inhibíciós periódus alatt kisebb-nagyobb sebességgel megy a gyökös polimerizáció is és mi a két folyamat eredőjeképpen előálló koncentrációváltozást mérjük kísérletileg.

Számításaink céljára azonban célszerű a két folyamatot különválasztani. E célból vezessük be a következő függvényt:

$$\psi = \xi^{-1} - 1 - k_1 m_0 t = \zeta^{-1} \log \zeta^{-1} \quad /33/$$

Az elmondottakból nyilvánvaló a ψ függvény fizikai értelme: ennek értéke a láncreakció által elfogyasztott monomer koncentrációval arányos és az ideális inhibitor viselkedésétől való eltérés mértékéül szolgál. /Ideális inhibitor esetében ugyanis az inhibíciós periódus alatt $\psi = 0$, "reális" inhibitor esetében pedig $\psi > 0$, kivéve a $\zeta = 1 / t=0/$ pontot./

Meg kell vizsgálnunk azt a kérdést is, hogy hogyan változik az inhibitor koncentrációja a reakció folyamán. Az inhibitor fogyását leíró differenciálegyenletet a /17 és 20/ összevonásával kapjuk meg:

$$-\frac{d\psi}{dt} = B \frac{\psi}{\sqrt{1+\psi^2} + \psi} \quad /34/$$

ahol

$$\psi = \beta z \text{ és } B = \kappa k_5 r_{stac} = \text{const.}$$

melynek integrálása a következő összefüggést szolgáltatja:

$$\text{const.} - Bt = \psi + \sqrt{1+\psi^2} - \log \frac{1}{\psi} (1 + \sqrt{1+\psi^2}) \equiv F(\psi) \quad /35/$$

Ez az inhibiált termopolimerizáció második alapvető egyenletének tekinthető. A /35/ egyenlet ψ azaz az inhibitor koncentrációjának időbeli változását írja le, sajnos, implicit alakban. /A Bodenstein elv alkalmazása esetén - mely általában szeparábilis differenciálegyenlethez vezet - ez az esetek többségében így szokott lenni./ Az integrálási állandót a folyamat kezdeti feltételeiből $t = 0$, $z = z_0$ és így $\psi = \psi_0 = \beta z_0$ /kaphatjuk meg:

$$\text{const} = \varphi_0 + \sqrt{1 + \varphi_0^2} - \log \frac{1}{\varphi_0} (1 + \sqrt{1 + \varphi_0^2}) = F(\varphi_0) \quad /36/$$

A /35/ egyenlethez hasonló kifejezést kapott számításainál /az iniciált polimerizáció vizsgálata során/ Burnett is /8,15/, ő azonban "rendkívül kényelmetlennek" és gyakorlati célra alkalmatlannak találta azt. Valójában ez az egyenlet egyáltalán nem kényelmetlen és határeseteknek vizsgálata fontos következtetéseket nyújt. Nem nehéz ugyanis bebizonyítani, hogy elég nagy φ értékek esetén $F(\varphi)$ aszimptotikusan viselkedik és a következő egyszerű formát veszi fel:

$$F(\varphi) \cong 2\varphi \quad /37/$$

Ugyanis

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} \left\{ \log \frac{1}{\varphi} (1 + \sqrt{1 + \varphi^2}) \right\} = 0 \quad /38/$$

másrészt pedig a /35/ egyenlet másik fele a következőképpen rendezhető át:

$$\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2} = \varphi \left\{ 1 + \sqrt{1 + \varphi^{-2}} \right\}$$

és minthogy

$$\lim_{\varphi \rightarrow \infty} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \varphi^{-2}} \right\} = 2 \quad /39/$$

tehát valóban $F(\varphi) \cong 2\varphi$. Nagy φ értékeknél a /37/ egyenlet igen jó közelítést ad; ha pl. $\varphi = 5$, akkor a /37/ egyenlettel számolva mindössze 1% hibát követünk el. Még jobb közelítést szolgáltat a következő közelítő egyenlet:

$$F(\varphi) \cong 2\varphi - \frac{1}{2\varphi} \quad /40/$$

Ez az egyenlet még $\varphi = 1$ értéknél is mindössze 2% eltérést mutat.

A viszonyok jobb áttekinthetősége kedvéért az egyes függvények értékeit a 2. sz. táblázatban összefoglaltuk, valamint a különböző függvények lefutását /az inhibíciós periódus környékén/ grafikusán is bemutatjuk az 1.sz. ábrán. /Az ábrán szereplő görbék számításához a következő adatokat használtuk fel: $\varphi_0 = 10$, $\sigma = 100$ és $B = 0,2$; ezek tipikusnak tekinthetők egy közepesen aktív inhibitor esetén./

Az elmondottak alapján $\varphi > 3$ esetben a /35/ egyenletből a következő közelítő egyenletet kapjuk:

$$2\varphi = 2\varphi_0 - Bt \quad /41/$$

vagy egyszerűsítve:

$$z = z_0 - \frac{k_1 m_0^2}{\mu} t \quad /42/$$

következésképpen, míg a /41/ egyenlet érvényes ($\varphi > 3$) az inhibitor koncentrációja időben lineárisan csökken, azaz fogyási sebessége állandó. Másrészt a /41/ vagy /42/ egyenletből következik, hogy egy bizonyos $t = t_1$ időpontban $\varphi = 0$ ill. $z = 0$; ezen időpont tehát:

$$t_1 = \frac{2\varphi_0}{B} \quad /43/$$

illetve egyszerűsítve:

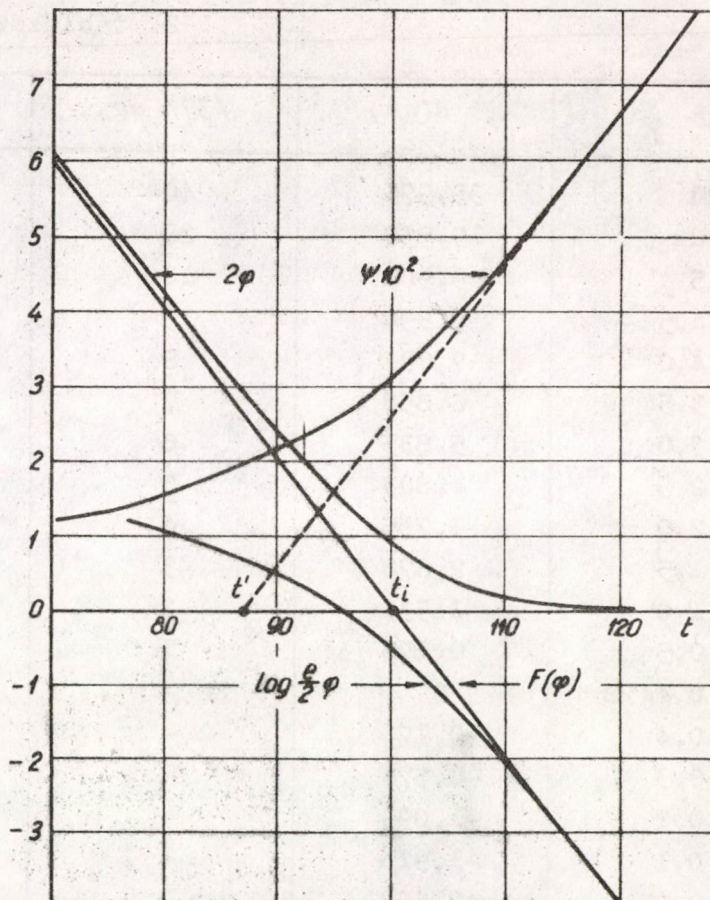
$$t_1 = \frac{\mu z_0}{k_1 m_0^2} \quad /44/$$

Ez pedig nem más, mint az inhibíciós periódus hossza, vagyis az az idő, amely az inhibitor teljes elfogyásához szükséges. A /43/ ill. /44/ egyenlet a kísérleti adatokkal megegyezésben /Foord /16/, Goldfinger /17/ - hogy csak az uttörő vizsgálatokra utaljunk/ azt mutatja, hogy az inhibíciós periódus hossza lineárisan függ az inhibitor koncentrációjától. Ezen egyenletek segítségével könnyen kiszámítható a szabad gyökök képződési sebessége $/k_1 m_0^2/$.

A valóságos kísérleti viszonyok azonban lényegesen bonyolultabbak. Előző számításunk - az alkalmazott elhanyagolások miatt - csak elég durva közelítésben igaz. Amint a reakció során $\varphi < 3$ lesz, az inhibitor koncentrációja már a lineárisnál lassabban csökken, ekkor ugyanis egyre inkább előtérbe kerül a szabad gyökök bimolekuláris letörése, mely folyamat természetesen nem okoz inhibitor fogyást.

Ha a /43/ egyenletet az inhibíciós periódus definíciójának fogadjuk el, akkor a $t = t_1$ időpontban jelenlévő inhibitor koncentrációt a /35/, /36/ és /43/ egyenletek szerint a

$$F(\varphi_1) = F(\varphi_0) - 2\varphi_0 \quad /45/$$



1. ábra

2. táblázat

φ	$F(\varphi)$	/37/ egy.	/40/ egy.	/51/ egy.
20	39,975	40	39,975	-
10	19,950	20	19,950	-
5	9,901	10	9,900	-
4,5	8,890	9	8,889	-
4,0	7,876	8	7,875	-
3,5	6,858	7	6,857	-
3,0	5,835	6	5,833	-
2,5	4,803	5	4,800	-
2,0	3,755	4	3,750	-
1,5	2,678	3	2,667	-
1,0	1,533	2	1,500	-0,307
0,5	0,175	1	0	-0,386
0,4478	0	-	-	-0,497
0,4	-0,170	-	-	-0,609
0,3	-0,574	-	-	-0,898
0,2	-1,093	-	-	-1,303
0,1	-1,915	-	-	-1,996
0,05	-2,662	-	-	-2,689
0,02	-3,595	-	-	-3,605
0,01	-4,288	-	-	-4,298
0	-	-	-	-

egyenlőség határozza meg. φ_1 tehát a $t = t_1$ időponthoz tartozó φ érték./
Ha a reakcióra érvényes a $\varphi_0 \gg 3$ feltétel, akkor a /37/ egyenlet figyelembevételével

$$F(\varphi_1) = 0 \quad /46/$$

Ebben az esetben a /46/ transzcendens egyenlet gyöke közelítőleg:

$$\varphi_1 = 0,4478 \quad /47/$$

azaz állandó érték. Ha a $\varphi_0 \gg 3$ feltétel nincs teljesítve, akkor φ_1 értéke /45/ alapján határozható meg. Nyilvánvaló, hogy φ_1 értéke ebben az esetben függeni fog φ_0 -tól és a következő határok között lesz:

$$0 \leq \varphi_1 \leq 0,4478 \quad /48/$$

Az elmondottakból következik, hogy $t = t_1$ időpontban $z_1 \neq 0$, mint ahogy a /42/ egyenlet alapján vártuk, hanem $z_1 = \varphi_1/\beta$. Bebizonyítható továbbá, hogy az inhibitor koncentrációja csak akkor válik nullává, ha $t \rightarrow \infty$.

Az $F(\varphi)$ függvény az argumentum kis értékeinél is aszimptotikusan viselkedik, minthogy

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \left\{ \varphi + \sqrt{1 + \varphi^2} \right\} = 1 \quad /49/$$

és

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \left\{ \log (1 + \sqrt{1 + \varphi^2}) \right\} = \log 2 \quad /50/$$

és így végülis:

$$F(\varphi) \approx \log \frac{e}{2} \varphi = F(\varphi_0) - Bt \quad /51/$$

Ha $\varphi < 0,1$, akkor ez az egyenlet már igen jól megközelíti a pontos egyenletet, mint az az 1. ábra és a 2. táblázat alapján megállapítható. Ha a /33/ egyenletbe $\xi^{-1} = \varphi_0 / \varphi$ figyelembevételével behelyettesítjük az /51/ közelítő kifejezést, akkor megkapjuk a /33/ aszimptotikus alakját:

$$\psi = K m_0 t + \sigma^{-1} \left\{ \log \frac{e}{2} \varphi_0 - F(\varphi_0) \right\} \quad /52/$$

ahol

$$K = k_2 \sqrt{\frac{k_{11}}{k_4}} \quad /53/$$

azaz a nem inhibiált termopolimerizáció bimolekuláris sebességi állandója. Mint látható, az /52/ egy egyenes egyenlete, melynek differenciálhányadosa

$$\frac{d}{dt} \psi = K m_0 = \text{const} \quad /54/$$

Következésképpen e szakaszon ($\varphi < 0,1$) a polimerizáció már "normális" sebességgel megy, jóllehet egy kis mennyiségű inhibitor még található e rendszerben. Az inhibíciós görbe stacionárius szakasza tehát felhasználható a K konstans meghatározására.

Végül diszkutálnunk kell még az inhibíciós periódus kísérleti meghatározásának kérdését. A gyakorlatban általában a konverzió-ido össze-függést szokás mérni, minthogy az dilatometrikus metodikával igen nagy pontossággal mérhető. Az inhibíciós periódus hosszának megállapítására a függvény egyenes /inhibíciós periódus utáni/ szakaszát szokás nulla konverzióhoz extrapolálni. Termopolimerizáció esetén ez az eljárás nem adhat pontos eredményt. Egyrészt a konverzió-ido függvény némileg görbült, másrészt pedig a /32/ szerint még ideális inhibitor esetében is csökken az inhibíciós periódus alatt a monomer koncentrációja /tehát látszólag nő a konverzió/. Ezen hibaforrások igen egyszerűen kiküszöbölhetők, ha a konverzió-ido függvény helyett a $\psi = f(t)$ grafikont használjuk fel az extrapoláláshoz. Bebi-

zonyitható azonban, hogy az extrapolálással megállapított periódus t' és a valódi inhibíciós periódus nem egyenlő egymással, bár szoros kapcsolat van közöttük. Az elmondottak alapján ugyanis t' az /52/ egyenletből határozható meg $\psi = 0$ feltétellel:

$$K m_0 t' + \sigma^{-1} \left\{ \log \frac{e}{2} \varphi_0 - F(\varphi_0) \right\} = 0 \quad /55/$$

Ez az egyenlet - a megfelelő átrendezések elvégzése után - a következő összefüggést szolgáltatja:

$$t' = t_1 F^{\#}(\varphi_0) \quad /56/$$

ahol

$$F^{\#}(\varphi)_0 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{\varphi_0} (\sqrt{1 + \varphi_0^2} - 1) - \frac{1}{\varphi_0} \log \frac{1 + \sqrt{1 + \varphi_0^2}}{2} \right\} \quad /57/$$

Mínt hogy

$$\lim_{\varphi_0 \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{\varphi_0} (\sqrt{1 + \varphi_0^2} - 1) \right\} = 1 \quad /58/$$

és

$$\lim_{\varphi_0 \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{\varphi_0} \log \frac{1 + \sqrt{1 + \varphi_0^2}}{2} \right\} = 0 \quad /59/$$

következésképpen:

$$\lim_{\varphi_0 \rightarrow \infty} F^{\#}(\varphi_0) = 1 \quad /60/$$

Másrészt viszont

$$\lim_{\varphi_0 \rightarrow 0} \left\{ \sqrt{1 + \varphi_0^2} - 1 - \log \frac{1 + \sqrt{1 + \varphi_0^2}}{2} \right\} = 0 \quad /61/$$

így

$$\lim_{\varphi_0 \rightarrow 0} F^{\#}(\varphi_0) = \frac{1}{2} \quad /62/$$

A függvény értéktartománya tehát: $0,5 \leq F^{\#}(\varphi_0) \leq 1$. Az extrapolálással meghatározott periódus tehát mindig kisebb /lásd 1.sz. ábra/, mint az inhibíciós periódus, mitöbb kis φ_0 -k esetén az inhibíciós periódusnak mindössze fele! Az $F^{\#}(\varphi_0)$ függvény értékeit - fontosságára való tekintettel - táblázatosan is közöljük:

3. táblázat

φ_0	$F^*(\varphi_0)$	φ_0	$F^*(\varphi_0)$
0,1	0,51240	10	0,8666
0,13	0,51642	13	0,8881
0,16	0,51978	16	0,9028
0,2	0,52488	20	0,9168
0,25	0,53096	25	0,9291
0,3	0,53711	30	0,9379
0,4	0,54905	40	0,9499
0,5	0,56070	50	0,9577
0,63	0,57601	63	0,9646
0,8	0,59350	80	0,9707
1	0,6130	100	0,9754
1,3	0,6394	130	0,9801
1,6	0,6624	160	0,9832
2	0,6887	200	0,9860
2,5	0,7159	250	0,9883
3	0,7382	300	0,9900
4	0,7728	400	0,9921
5	0,7984	500	0,9935
6,3	0,8233	630	0,9946
8	0,8470	800	0,9956
		1000	0,9964

Ha $\varphi_0 < 0,1$, akkor jó közelítéssel érvényes a következő közelítő egyenlet:

$$F^*(\varphi_0) \cong 0,5 + \frac{1}{8} \varphi_0 \quad /63/$$

Mint a táblázat adataiból kitűnik, ha $\varphi_0 > 10^2$, akkor $F^*(\varphi_0) \approx 1$, azaz ekkor az extrapolálással meghatározott periódus egyenlő az inhibíciós periódussal. Ahhoz azonban, hogy ez a feltétel teljesüljön az szükséges, hogy az inhibitor igen aktív legyen, azaz igen nagy β ill. k_5 értékkel rendelkezzen. Ez általában csak stabilis szabad gyökök esetén szokott fennállni. Molekula inhibitorok esetén általában $\varphi_0 < 10^2$ feltétel szokott teljesülni és ilyenkor a fenti eltérés nem hanyagolható el számottevő hiba nélkül.

A $\psi = f(t)$ összefüggés segítségével más módon is megállapítható az inhibíciós periódus hossza. A /33/ összefüggés szerint ugyanis

$$\psi \Big|_{t=t_1} = \sigma^{-1} \log \frac{\varphi_0}{\varphi_1} \quad /64/$$

Ezen összefüggés használata azonban csak akkor kényelmes, ha a $\varphi_0 > 3$ feltétel ki van elégítve; ilyenkor ugyanis a formula lényegesen egyszerűsödik:

$$\psi \Big|_{t=t_1} = \sigma^{-1} \left\{ \log \varphi_0 - \log 0,4478 \right\} \quad /65/$$

Pontosság szempontjából ez a formula sem szolgáltat rosszabb eredményeket, mint az extrapolációs módszer.

Az előző két integrális módszerrel szemben a közelmúltban Bamford és Jenkins /20/ egy differenciális módszert javasoltak. A módszer azon az összefüggésen alapul, hogy $t=t_1$ időpontban $\varphi_1 = \text{const}$, következésképpen a /20/ egyenlet értelmében $k_2^{mr}/k_2^{mr}_{stac}$ illetve r/r_{stac} hányados szintén állandó:

$$\frac{k_2^{mr}}{k_2^{mr}_{stac}} \Big|_{t=t_1} = \frac{r}{r_{stac}} \Big|_{t=t_1} = \frac{1}{\sqrt{1+(0,4478)^2+0,4478}} = 0,648 \quad /66/$$

A módszer alkalmazásának azonban elengedhetetlen feltétele, hogy $\varphi_0 > 3$ legyen, ellenkező esetben ugyanis /48/ szerint:

$$1 > \frac{r}{r_{stac}} > 0,648 \quad /67/$$

és az r/r_{stac} hányados értéke kísérletenként változik /függ φ_0 -tól/. Mint-hogy a sebességek meghatározása természetesen kevésbé pontosan végezhető el, mint a konverzióé, a módszer valamivel pontatlanabb eredményt szolgáltat, mint az előzők. Ennek ellenére jó szolgálatot tehet abban az esetben, ha nagyobb inhibitor koncentrációknál mellékreakciók lépnek fel.

Megjegyezzük, hogy ugyanezen gondolatmenet alapján $\varphi_0 > 3$ feltétel esetén közvetlenül a $r = f(t)$ összefüggés is felhasználható elvileg az inhibíciós periódus meghatározására. Ma azonban még kísérletileg nem valószínűsíthető meg ez a módszer, mert a szóbanforgó gyökkoncentrációk (10^{-10} - 10^{-8} mol/l) nem mérhetőek kellő pontossággal. /Paramágneses rezonancia módszerével 10^{-7} - 10^{-8} mol/l gyökkoncentrációk már csak detektálhatók./

Az előzőekben áttekintett összefüggéseken kívül $\psi = f(t)$ és $r = f(t)$ / a $z = f(t)$ /vagy ami ezzel ekvivalens, $\varphi = f(t)$ összefüggés is felhasználható az inhibíciós periódus meghatározására. A meghatározás igen egyszerűen kivitelezhető $z = f(t)$ összefüggés lineáris szakaszának $z = 0$ értékre való extrapolációjával; gyakorlatban azonban ezzel a módszerrel nem t_1 -t, hanem az azzal ekvivalens $k_1 m_0^2/\mu$ hányadost szokás megállapítani a görbe egyenes szakaszának segítségével. Megjegyezzük, hogy az előző extrapolációs módszerrel szemben ez a módszer közvetlenül t_1 -t eredményezi; a kísérleti görbe jó extrapolálhatósága miatt azonban kívánatos, hogy $\varphi_0 \gg 3$ legyen.

A $z = f(t)$ görbék alapján még egy lehetőség nyílik t_1 meghatározására a /47/ egyenlet felhasználásával; $t = t_1$ időpontban ugyanis

$z_1 = 0,4478/\beta$. Ezen összefüggés felhasználását azonban megnehezíti az a körülmény, hogy β ismerete szükséges; β értékét viszont csak dilatometrikus mérésből /kezdeti polimerizációsebesség, /20/ összefüggés/ lehet kényelmesen meghatározni. Minthogy az inhibitor koncentrációjának mérése általában lényegesen kisebb pontossággal végezhető el, mint a monomeré, így a $z(t)$ összefüggés alapján nincs értelme differenciális meghatározási módszert / $t = t_1$ időpontban $\frac{dz}{dt} / \left(\frac{dz}{dt} \right)_{t=0} = 0,290/$ alkalmazni.

Az előzőekből kitűnik, hogy a $\psi(t)$ függvény extrapolálása kivételével az összes többi módszer csak akkor alkalmazható, ha $\varphi_0 > 3$. Ilymódon az első meghatározás tekinthető a legáltalánosabb módszernek, amely mind aktív, "erős" inhibitorok, mind "gyenge" inhibitorok esetén egyaránt alkalmazható.

Ezen kinetikai számítások alapján nyilvánvaló, hogy az inhibitor hatását a szabadgyökök koncentrációja, az inhibiált polimerizáció relatív sebessége valamint az inhibitor fogyáskinetikája szempontjából a β konstans jellemzi. A Bartlett és Kwart /14/ által levezetett $\sigma' = k_5/k_2$ hányados - amely experimentálisan kényelmesen és pontosan határozható meg a /31/ reláció segítségével, elsősorban különböző inhibitorok aktivitásának összehasonlítására alkalmas. E két mennyiség között egyébként a következő összefüggés áll fenn:

$$\beta = \frac{\mu}{2m_0} \sigma' \nu_{stac} \quad /68/$$

ahol ν_{stac} a termopolimerizáció kinetikai lánchossza:

$$\nu_{stac} = \frac{k_2 m r_{stac}}{k_4 r_{stac}^2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_{11} k_4}} \quad /69/$$

/Az inhibíciós periódus alatt a kinetikai lánchossz állandóan változik, mint azt a következő összefüggés mutatja:

$$\nu = \frac{k_2 m r}{k_5 z r + k_4 r^2} = \frac{\nu_{stac}}{\sqrt{1 + \varphi^2} + \varphi} \quad /70/$$

azaz a kinetikai lánchossz φ csökkenésével növekszik és az inhibitor elfogyása után a termopolimerizáció kinetikai lánchosszával válik egyenlővé/.

Végül megjegyezzük, hogy a fenti kinetikus diszkusszió több-kevesebb változtatással más /nem polimerizációs/ láncfolyamatokra is érvényes. Így pl. Denyiszov és Emanuel /21/ szénhidrogének oxidációjának inhibiálására vonatkozó kinetikai számításai, melyeket ez évben publikáltak, néhány vonatkozásban a mi munkánkkal analóg eredményre vezettek.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a szabad gyökökön át lefolyó termopolimerizáció egy lépésben történő inhibálásának kinetikáját. A Bodenstein-elv alkalmazásával levezettük az aktiv centrumok koncentrációjának egyenletét; ezzel kapcsolatban bevezettünk egy új állandót, $1/\beta$ amellyel jobban jellemezhető az inhibitor hatása, mint a konvencionális k_5/k_2 hányadosa. Levezettünk két alapvető összefüggést: az első a konverzió változásával kapcsolatos, a második pedig az inhibitorfogyás kinetikáját írja le. Kimutattuk, hogy ezek az inhibíciós alapegyenletek aszimptotikus viselkedésűek, bizonyos feltételek mellett nagyon egyszerű határesetekbe mennek át. Végül az inhibíciós periódus különböző módszerekkel való meghatározásának kérdését vizsgáltuk meg és elméleti összefüggést vezettünk le az inhibíciós periódus hosszának meghatározására dilatometrikus mérési adatokból.

Irodalom

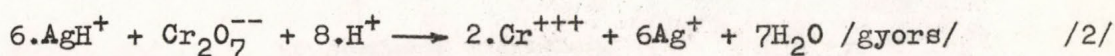
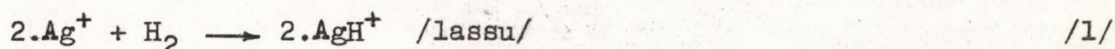
1. Flory P.J.: J.Am.Chem.Soc. 59, 241 /1937/
2. Mayo R.F.: J.Am.Chem.Soc. 65, 2324 /1943/
3. Mayo R.F.: J.Am.Chem.Soc. 75, 6134 /1953/
4. Breitenbach J.W., Rudorfer H.; Monatschefte 70, 37/1937/
5. Suess H., Pilch K., Rudolfer H.; Z.phys.Chem. A179, 361 /1937/
6. Such H., Springer A.; Z.phys.Chem. A181, 81 /1937/
7. Schulz G.V., Dinglinger H.; Z.phys.Chem. B43, 385 /1939/
8. Burnett G.M.; Mechanism of Polymer Reactions /New York Interscience Co./
/1954/
9. Melville H.W., Valentin; Trans.Faraday Soc. 46, 210 /1950/
10. Schulz G.V., Husemann E.; Z.phys.Chem. B36, 184 /1937/
11. Schulz G.V., Husemann E.; Angew.Chem. 50, 767 /1937/
12. Szemjonov N.N.; Zs.Fiz.Him. 17, 187 /1943/
13. Bodenstein M.; Z.phys.Chem. 85, 329 /1913/
14. Bartlett P.D., Kwart H.; J.Am.Chem.Soc. 72, 1051 /1950/
15. Burnett G.M., Cowley P.R.E.J.; Trans.Faraday Soc. 49, 1480 /1953/
16. Foord S.G.; J.Chem.Soc. /London/ 48 /1940/
17. Goldfinger G., Skeits J., Mark H.; J.Phys.Chem. 47, 578 /1943/
18. Tüdős F.: Kandidátusi disszertáció, Leningrád, LTI, 1956.
Szmirnov N.I., Tüdős F. és Fürst V.: Trudy LTI, XLIV 60, Goszhimizdat, 1958
Tüdős F. és Szmirnov N.I. Acta Chim.Hung. 15, 389, 401, 409 /1958/
Tüdős F. és Fürst V.; Acta Chim.Hung. 15, 417 /1958/
19. Tüdős F. és Fürst V.; Acta Chim.Hung. 15, 551 /1958/
20. Bemford C.H., Jenkins, A.D., Johnston R. Proc.Roy.Soc. 239, 214 /1957/
21. Denyiszov, E.T., Emanuel N.M.; Uszp.Chim. 27, 365 /1958/

Vezető: Nagy Ferenc
a kém. tud. doktora

EZÜSTIONOK REDUKCIÓJA GÁZALAKU HIDROGÉNNEL FOLYADÉK-FÁZISBAN

Móger Dezső és Nagy Ferenc

Ismeretes, hogy vizes közegben az ezüstionok katalizálják a gázalaku hidrogénnel végbemenő redukciókat. A.H.Webster és J.Halpern /1/ szerint a reakció mechanizmusa bikromátsók esetén a következő:

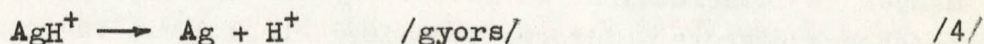
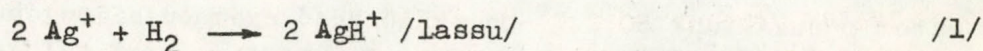


Ezen reakciómechanizmusnak megfelelően a redukció sebességét az /1/ reakció szabja meg, azaz stacionárius állapotban /a hidrogén koncentrációja folyadékban konstans/

$$\frac{dX}{d\tau} = k.v. [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{H}_2] \quad \text{/3/}$$

ahol X a y térfogatu oldat által τ idő alatt felvett hidrogén mólok száma; k a sebességi állandó; a szögletes zárójelek a szokásos módon koncentrációkat jelentenek.

A.H.Webster és J.Halpern a feltételezett mechanizmus helyességét úgy bizonyította, hogy igazolta a /3/ összefüggés érvényességét különböző Ag^+ és H_2 koncentrációk mellett dolgozva, nemcsak bikromát, hanem cériumsók esetén is. Jelen dolgozatban az ezüstionok redukciójának sebességét vizsgáljuk gázalaku hidrogénnel, abból a célból, hogy igazoljuk a már említett szerzők azon feltevését, hogy bikromát, vagy cérisók Ag^+ -katalizálta redukciója esetén valóban az /1/ reakció a sebességmeghatározó lépés. Ebben az esetben ugyanis a reakció mechanizmusa a következő egyenlettel írható le:



és így az ezüstionok redukciójának sebessége szintén a /3/ egyenlettel fejezhető ki.

A.H.Webster és J.Halpern kísérleteik folyamán a hidrogéngázt kivánt összetételben porozus üvegszűrőn keresztül buborékolatták át adott

oldaton, és időnként mintát véve az oldat bikromát, illetve Ce^{4+} koncentrációját határozták meg. Sokkal kényelmesebb azonban térfogatos gázabszorpciós berendezéssel dolgozni, és az elnyelt H_2 mennyiségét meghatározni. Ezen módszer segítségével vizsgáltuk egy korábbi közleményünkben [2] a bikromát redukcióját gázalaku hidrogénnel folyadék-fázisban, és bemutattuk, hogyan lehet a szorbeált gáztérfogat mérése alapján a reakció sebességét meghatározni. A jelenleg használt kísérleti módszerünk megegyezett a már említett közleményünkben leirttal. Az eltérés csupán annyi volt, hogy olyan keverési sebesség mellett dolgoztunk, melynél a gázabszorpció sebessége sokkal nagyobb, mint a reakció sebessége. Vizsgáltuk a redukció sebességének függését a hőmérséklettől, az Ag^+ és a H_2 koncentrációtól. Ez utóbbit oly módon valósítottuk meg, hogy különböző állandó hidrogénnyomás mellett mértük a szorbeált gáz térfogatát. Oldószerként 100 ml 5 mólos $HClO_4$ -as vi-zes oldatot használtunk. A hidrogént cinkből és sósavból fejlesztettük és a szokásos módon tisztítottuk. A felhasznált vegyszerek p.a. minőségűek voltak.

Kísérleti eredmények

Ha a szorbeált gáztérfogatot N normál ml-ekben mérjük, a H_2 Bunsen-féle abszorpciós koefficiense α , és a H_2 gáz nyomása P Hgmm, Henry törvényét érvényesnek véve:

$$X = \frac{N}{22410} \quad [H_2] = \frac{1000 \cdot \alpha}{22410 \cdot 760} P \quad /5/$$

mivel α az egy ml folyadékban oldott gáz mennyiségét jelenti n ml-ekben, ha a gáz parciális nyomása 760 Hgmm.

Az /5/ összefüggést figyelembe véve a /3/ egyenlet következőképpen írható fel

$$\frac{dN}{d\tau} = k \frac{1000 \cdot \alpha \cdot v}{760} [Ag^+]^2 P \quad /6/$$

1. A redukció sebességének függése a hidrogéngáz nyomásától

A nyomás-függés megállapítására 0,19 mol/l Ag^+ koncentrációju oldatot redukáltunk 60,2 C^0 -on, különböző nyomásu hidrogénnel. A mérési eredmények az 1. táblázatban láthatók. Az oldatban lévő Ag^+ -ionok teljes redukálásához szükséges hidrogén mennyiség 212,9 n ml, így nem követünk el nagy hibát, ha a mérési idő alatt az $[Ag^+]$ -ot változatlanoknak tekintjük. Ezen feltételezéssel /6/ egyenlet az állandók összevonásával következőképpen írható fel:

$$\frac{dN}{d\tau} = K_1 \cdot P \quad /7/$$

hol

$$K_1 = k \frac{1000 \cdot \alpha \cdot v}{760} [Ag^+]^2 \quad /8/$$

Az 1. táblázatban feltüntetett $dN/d\tau$ -értékeket, mint P függvényét ábrázolva, ha a /7/ egyenlet helyes, egyenest kell kapni. Ez az 1. ábra tanúsága szerint, hol a /7/ egyenletnek megfelelő kísérleti értékek vannak feltüntetve, valóban teljesül.

1. táblázat

$$t = 60,2 \text{ C}^0 ; [Ag^+] = 0,19 \text{ mól/l}$$

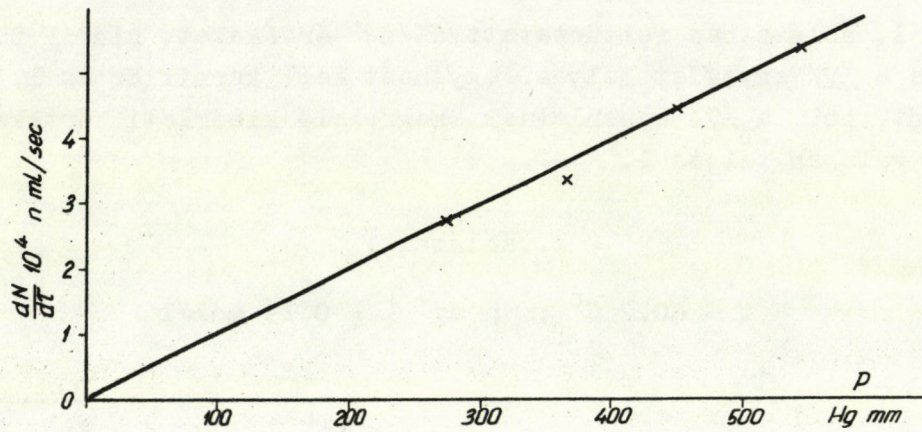
		N n ml			
		545	450	365	276
τ sec.	P, Hgmm				
0		0,90	0,75	0,90	0,35
600		1,14	1,40	1,15	0,45
1200		1,40	1,50	1,35	0,55
1800		1,70	1,90	1,40	0,55
2400		2,00	2,00	1,65	0,80
3000		2,30	2,30	1,85	0,95
3600		2,55	2,60	2,00	1,15
4200		2,90	2,90	2,20	1,30
4800		3,25	3,15	2,35	1,50
5400		3,55	3,40	2,50	1,65
$\frac{dN}{d\tau}$	n ml, sec ⁻¹	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Megállapítható tehát, hogy a redukció sebessége a gáznyomás /a H₂-koncentráció/ első hatványával arányos.

2. A redukció sebességének függése az Ag⁺-koncentrációtól

Különböző Ag⁺ koncentrációju oldatban mértük a H₂ szorpció sebességét 60,2 C⁰-on és P = 365 Hgmm nyomáson. A mérési eredmények a 2. táblázatban láthatók. Jelen esetben is állandónak vehető a mérés ideje alatt az Ag⁺ koncentráció, és így figyelembevéve, hogy P = konst., /6/ egyenlet következőképpen írható fel:

$$\frac{dN}{d\tau} = K_2 [Ag^+]^2 \quad /9/$$



1. ábra

2. táblázat

$t = 60,2 \text{ C}^{\circ}$; $P = 365 \text{ Hgmm}$

τ sec.	$[\text{Ag}^+]$ mól/l	N n ml				
		0,095	0,142	0,190	0,237	0,280
0		0,30	0,60	0,90	0,70	1,50
600		0,45	0,75	1,15	1,00	1,90
1200		0,55	1,15	1,35	1,35	2,35
1800		0,60	1,10	1,40	1,60	2,70
2400		0,65	1,20	1,65	1,90	3,05
3000		0,70	1,30	1,85	2,15	3,50
3600		0,75	1,45	2,00	2,45	3,90
4200		0,85	1,55	2,20	2,70	4,25
4800		0,90	1,65	2,35	3,10	4,75
5400		0,95	1,80	2,50	3,40	5,10
6000		1,05	1,90	2,75	3,70	5,50
$\frac{dN}{d\tau}$ n ml.sec ⁻¹		$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$

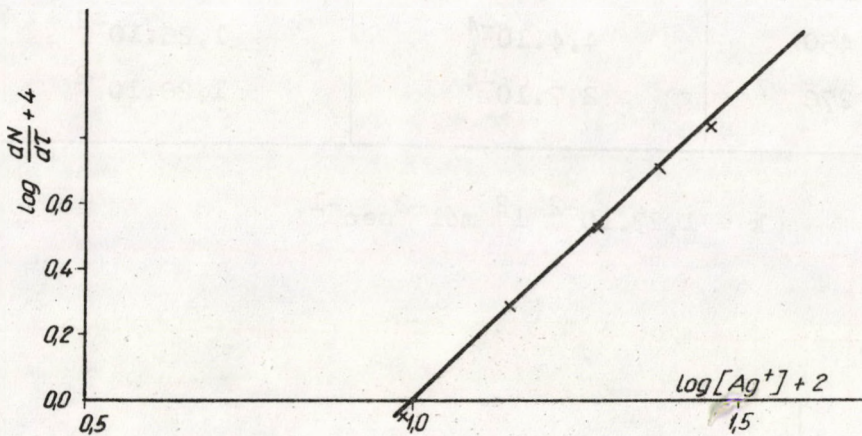
hol

$$K_2 = k \frac{1000 \cdot \alpha \cdot v}{760} P \quad /10/$$

A /9/ egyenlet logaritmikus alakja:

$$\log \frac{dN}{dT} = \log K_2 + 2 \cdot \log [Ag^+] \quad /11/$$

A /11/ egyenletnek megfelelően ábrázolt kísérleti értékek a 2. ábrán láthatók. Ezen ábra tanúsága szerint a /11/ egyenletnek megfelelően transzformált kísérleti értékek valóban egy egyenesre esnek, melynek iránytangense a hibahatáron belül 2.



2. ábra

A bemutatott kísérleti eredmények alapján a redukció sebességére felírt /6/ egyenlet helyesnek fogadható el. A különböző dN/dT értékek alapján kiszámítható a /6/ egyenlet segítségével a reakció sebességi állandója /3. táblázat/.

Látható ezen táblázat adatai alapján, hogy a /6/ egyenlet alapján számított sebességi állandók hibahatáron belül valóban konstansok.

3. A sebességi állandó függése a hőmérséklettől

Az aktiválási energia kiszámítása céljából különböző hőfokon határoztuk meg a reakció sebességét 0,19 mol/l Ag^+ koncentráció esetén. A mérési eredmények a 4. táblázatban láthatók.

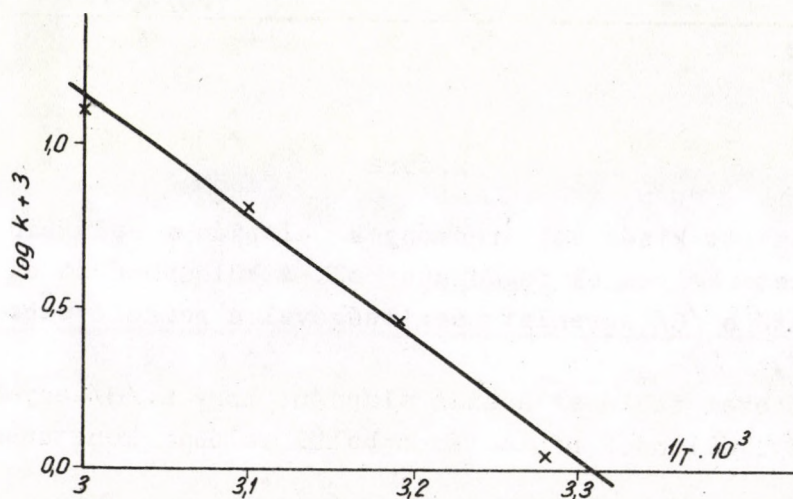
Az aktiválási energiák kiszámítására a fenti táblázat adatai alapján ábrázoltuk $\log k$ -t, mint $1/T$ függvényét /3. ábra/. Az ábra alapján számított aktiválási energia /E/:

3. táblázat

$$t = 60,2 \text{ C}^{\circ}; \quad \alpha = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ n ml/ml}$$

$[\text{Ag}^+]$ mól/l	P Hgmm	$dN/d\tau$ n ml/sec.	k $1^2 \text{ mól}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
0,095	365	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
0,142	365	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
0,190	365	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$
0,237	365	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$
0,280	365	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$
0,190	545	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$
0,190	450	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
0,190	276	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$

$$k = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ l}^2 \text{ mól}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$



3. ábra

4. táblázat

$$[\text{Ag}^+] = 0,19 \text{ mól/l}$$

τ sec	N n ml			
	t=60,2 C° P=365	t=50,0 C° P=423	t=40,6 C° P=474	t=32,0 C° P=479 Hgmm
0	0,90	0,60	1,00	0,60
600	1,15	0,75	1,20	0,70
1200	1,35	0,85	1,25	0,75
1800	1,40	0,95	1,35	0,75
2400	1,65	1,05	1,35	0,80
3000	1,85	1,20	1,40	0,80
3600	2,00	1,30	1,45	0,85
4200	2,20	1,45	1,50	0,85
4800	2,35	1,55	1,60	0,90
5400	2,50	1,70	1,65	0,90
6000	2,75	1,85	1,70	0,95
6600	-	1,95	1,80	0,95
7200	-	2,05	1,85	1,00
α n ml/ml	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$
$\frac{dN}{d\tau}$ n ml/sec	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$0,42 \cdot 10^{-4}$
k $l^2 \text{mól}^{-2} \text{sec}^{-1}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-2}$	$0,30 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \cdot 10^{-2}$

$$E = 17 \text{ kcal/mól.}$$

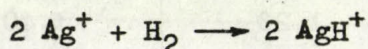
A.H.Webster és J.Halpern, idézett munkájában az aktiválási energia értékére 16 kcal/mól-t ad meg. Az általunk meghatározott aktiválási energia, figyelembevéve a mérések hiba-határait, azonosnak vehető A.H.Webster és J.Halpern adatával.

A bemutatott kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy az oldott Ag^+ ionok redukálása gázalaku hidrogénnel lényegében azonos kinetika szerint megy végbe, mint pl. az Ag^+ ionok katalizálta kromát-redukció. Jogosan feltételezhető ennek alapján, hogy a redukció sebességmeghatározó

reakciója mindkét esetben ugyanaz, és így helyesnek fogadható el a redukció mechanizmusára A.H.Webster és J.Halpern által felírt/1/ és /2/ összefüggés.

Összefoglalás

Ag^+ ionok redukciójának kinetikáját vizsgáltuk gázalaku hidrogénnel savanyu vizes oldatban. Megállapítottuk, hogy a reakció sebessége a hidrogénnyomás /koncentráció/ első és az Ag^+ koncentráció második hatványával arányos. A különböző hőfokon végzett mérések alapján kiszámítottuk a redukció aktiválási energiáját is. A redukció rendje és aktiválási energiája megegyezett A.H.Webster és J.Halpern által hasonló körülmények mellett Ag^+ -ionok által katalizált kromát redukcióra talált értékekkel, így jogosan feltételezhető, hogy mindkét esetben ugyanazon részletfolyamat



a sebességmeghatározó.

Irodalom

1. A.H.Webster és J.Halpern: J.of Phys.Chem. 60, 280, /1956/
2. Nagy F. és Móger D.: Magy.Kémiai Folyóirat 64.484 /1958/

HIG OLDATOK MOLKONCENTRÁCIÓJÁNAK ÉS MOLEKULÁRIS ÁLLAPOTÁNAK
VIZSGÁLATA IZOTERM DESZTILLÁCIÓVAL. I.

Dobis Ottó, Nagy Ferenc és Telcs Iván

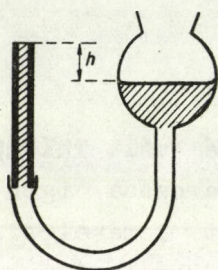
Reakciókinetikai vizsgálataink során szükségessé vált különböző anyagok asszociációs, ill. disszociációs fokának meghatározása igen kis molkoncentrációju (10^{-3} mol/lit.) benzolos oldatban. Mint ismeretes, hig oldatok molkoncentrációjának meghatározására a gőznyomáscsökkenés, forrpontemelkedés és fagyáspontcsökkenés mérésének módszere csak kb. 10^{-1} mol/lit koncentrációig alkalmazható 5 %-os relatív hibahatáron belül. Ennél higabb oldatok molkoncentrációjának meghatározására az ozmosisnyomás mérésének módszere használható, azonban ehhez a módszerhez olyan membrán szükséges, mely csak az oldószer molekuláit engedi át. Kis molekulásulyu /kis molekulaátmérőjű/ anyagok esetén igen nehezen található ilyen hártya. Ezért ezt a módszert inkább csak makromolekulák molkoncentrációjának /molsulyának/ meghatározására használják. A mondottak miatt, mivel az általunk vizsgált anyagok nem tekinthetők makromolekuláknak, egyedüli lehetőségként az izoterm desztilláció módszere adódott. Mérések elvégzésére Ulmann /1/ által leírt berendezés módosított formáját használtuk, mely alkalmas az oldat és a különböző "negatív" nyomás alá helyezett oldószer közti izoterm desztilláció sebességének mérésére.

A mérés elve

Ismeretes, hogy egy kapilláris csőben a folyadék görbült meniszkusza egyensúlyi helyzetben magasabban, ill. alacsonyabban helyezkedik el, mint a sík folyadék-meniszkusz. A sík és görbült meniszkusz közti magasságkülönbség függ a kapilláris sugarától, az oldat felületi feszültségétől és a folyadék sűrűségétől. A gőznyomás egyensúly feltétele megkívánja, hogy a görbült felület tenziója egyensúlyban legyen a sík felszín ugyanazon magasságban uralkodó tenziójával. Ha a görbült meniszkusz h magasságkülönbségre van a sík felszíntől, a barometrikus formula alapján a sík felszín tenziója ebben a magasságban p_k

$$p_k = p_0 \exp \left(- \frac{M \cdot g \cdot h}{RT} \right) \quad /1/$$

ahol p_0 a sík felszín tenziója, $h = 0$ helyen; M a gőz molsúlya, g a földi gyorsulás; R egyetemes gázállandó; T a hőmérséklet Kelvin-fokokban. Ha a görbült felszín magasabban van, mint a sík, h értékének előjele pozitív, ellenkező esetben negatív. Ez a jelenség meg is fordítható a következő módon.



1. ábra

Kössünk össze egy nedvesítő folyadékkal megtöltött nagyobb keresztmetszetű nivó-edényt egy kapilláriscsővel /1. ábra/. A nivóedény emelésével a bennelévő folyadék felszín /a sík felszín/ magasabbra, illetve alacsonyabbra állítható, mint a kapilláris végén lévő görbült folyadékmeniszkusz, anélkül, hogy az a kapilláris végét elhagyná, azaz onnan a folyadék kifolyna, ill. a meniszkusz leszakadna. Ez más szavakkal azt jelenti, hogy a kapilláris végén lévő folyadék-meniszkusz bizonyos határok közt pozitív, illetve negatív nyomás alá helyezhető. Az /1/ egyenlettel leírt gőznyomás egyensulynak a sík és görbült felszín kö-

zött ebben az esetben is fenn kell állnia. A h jelen esetben a sík és görbült felszín közt lévő magasság-különbséget jelenti, mely a görbült felületre ható pozitív, illetve negatív nyomással arányos. Jelöljük a negatív nyomást ΔP -vel, akkor a mondottak alapján a következő összefüggés írható fel:

$$\Delta P = h \cdot s \cdot g. \quad /2/$$

ahol s a folyadék sűrűsége.

$h \cdot g$ értékét ezen egyenletből kifejezve és az /1/ kifejezésbe helyettesítve a következő egyenletet kapjuk:

$$p_k = p_0 \exp. \left(- \frac{M \cdot \Delta P}{s \cdot RT} \right) \quad /3/$$

Ez az összefüggés azt jelenti, hogy a kapilláris végén lévő folyadék-meniszkusz tenziója a negatív nyomástól függően kisebb, mint a sík felszíné. A ΔP negatív nyomás alatt álló folyadék-felszín tenzió csökkenése Δp a sík felszínhez viszonyítva a /3/ egyenlet alapján

$$\Delta p = p_0 - p_k = p_0 \left[1 - \exp. \left(- \frac{M \cdot \Delta P}{s \cdot RT} \right) \right] \quad /4/$$

Mivel egy oldat tenziója a koncentrációtól függően szintén csökken a tiszta oldószerhez képest, minden egyes negatív nyomáshoz tartozik egy oldatkonzentráció, mely azonos tenziócsökkenést eredményez. Jelöljük ezen oldatban az oldott anyag koncentrációját /moltörtjét/ x -el. Raoult törvénye alapján a tenziócsökkenés és a moltört között a következő összefüggés áll fenn:

$$x = \frac{\Delta p}{p_0} \quad /5/$$

Ezen összefüggést figyelembevéve a /4/ egyenlet a következőképpen módosul:

$$1 - \frac{\Delta p}{p_0} = 1 - x = \exp. \left(- \frac{M \cdot \Delta p}{s \cdot RT} \right) \quad /6/$$

A /6/ egyenlet mindkét oldalát logaritmizálva, és figyelembevéve, hogy igen híg oldatok esetén

$$\log (1-x) \approx -x; \quad \text{ha } x \ll 1$$

a következő összefüggést kapjuk:

$$x = \frac{M \cdot \Delta p}{s \cdot RT} \quad /7/$$

Térjünk át a c molkoncentrációra (mol/liter),

$$x = \frac{c \cdot M}{1000 \cdot s} \quad /8/$$

A /8/ összefüggést figyelembevéve, a /7/ egyenlet a következőképpen módosul:

$$\Delta p = \frac{c}{1000} RT \quad /9/$$

ha a Δp -t Hgmm-ekben, az R értékét l.Hgmm/fok-ban mérjük, a /9/ egyenlet lényegében megegyezik a híg oldatok ozmózis nyomására érvényes van't Hoff-féle összefüggéssel:

$$\Delta p = c \cdot RT \quad /10/$$

azzal a különbséggel, hogy ebben a kifejezésben az ozmózis nyomás helyett a negatív nyomás szerepel.

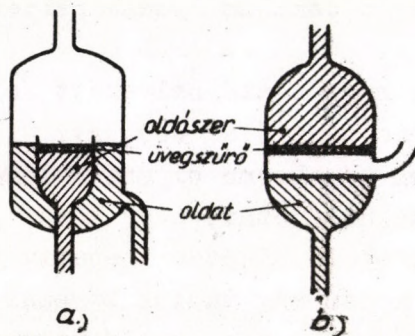
A mondottak alapján különböző negatív nyomás alá helyezett folyadékfelszínnek a sík felszínhez képest csökken a tenziója épp úgy, mintha valamilyen anyagot oldanánk benne. Elvileg ezen az alapon oly módon lehetne oldatok tenzióját és így a molkoncentrációját meghatározni, hogy közös gőzteret létesítünk az adott oldat és az ennek megfelelő oldószer negatív nyomás alá helyezett felszíne között. Ha valamely módon meg tudjuk keresni azt a negatív nyomást, mely mellett az oldat és a negatív nyomás alá helyezett oldószer tenziója azonos lesz, a /10/ egyenlet alapján az oldat moláris koncentrációja kiszámítható. Ezen egyensúlyi negatív nyomás megkeresésére két lehetőség van. Az egyik, hogy adott negatív nyomás beállítása mellett megvárjuk, míg desztilláció tovább nem történik. Ismerve az oldat eredeti térfogatát és az eldesztillált folyadék mennyiségét, az oldat moláris koncentrációja kiszámítható. Ez azonban igen fáradságos, mivel az egyensúly

beállításához igen hosszú idő szükséges /2/. A másik lehetőség, hogy különböző negatív nyomás esetén megmérjük a desztilláció sebességét, és ezen adatok alapján grafikus úton meghatározzuk azt a negatív nyomást, mely mellett desztilláció-sebesség 0. Ezen negatív nyomás ismeretében /10/ egyenlet alapján az oldat moláris koncentrációja kiszámítható. Mindkét módszer esetén az átdesztillált folyadék mennyiségét kell mérni. Ezért gondoskodni kell arról, hogy a desztilláció sebessége minél nagyobb legyen. Ez egyébként azonos körülmények mellett annál nagyobb, minél nagyobb a párolgási felület. Ezért az ismertetett elemi mérési lehetőségeket úgy valósítják meg, hogy egyetlen kapilláris helyett üvegszűrőt használnak, melynek minden egyes pórusa egy-egy kapillárisnak felel meg. Ezáltal párolgási felület jóval nagyobb, mint egyetlen kapilláris használata esetén. Üvegszűrőt alkalmazva, az elérhető maximális negatív nyomás a szűrő legnagyobb porus-átmérőjétől és az oldószer felületi feszültségétől függ. Negatív nyomás ugyanis nem lehet nagyobb, mint a legnagyobb pórushoz tartozó kapilláris emelkedésnek megfelelő nyomás, azaz

$$\Delta P_{\max.} = \frac{4 \cdot \sigma}{d_{\max}} \quad /11/$$

hol σ a folyadék felületi feszültsége, d_{\max} az üvegszűrő legnagyobb pórusának átmérője.

A készülék elkészítésénél, mely alkalmas oldat és különböző negatív nyomás alá helyezett oldószer közti izoterm desztilláció sebességének meghatározására, többek közt a következő szempontokat kell figyelembe venni: a/ a desztilláció sebessége annál nagyobb, minél nagyobb a párolgó felület, és minél kisebb a desztillációs ut, azaz a két folyadék-felület közötti



2. ábra

távolság; b/ a két folyadék-felület közötti desztilláció sebesség a gőznyomás különbségével arányos. Mivel gőznyomás különbség léphet fel az oldat és oldószer különböző hőmérséklete miatt is, és figyelembe véve, hogy a gőznyomás a hőmérséklettel exponenciálisan változik, az oldat és oldószer hőmérséklet különbsége igen nagy hibát okozhat; c/ a készüléknek alkalmasnak kell lenni arra, hogy a megengedett határok közt tetszőleges negatív nyomás alá lehessen helyezni az oldószert; d/ az átdesztillált folyadék-

mennyiség meghatározására mérni lehessen az oldószer kis térfogatváltozását is.

Ulmann és az általunk készített berendezés közti lényeges eltérés a fent felsorolt szempontok jobb megvalósításában van. A két berendezés

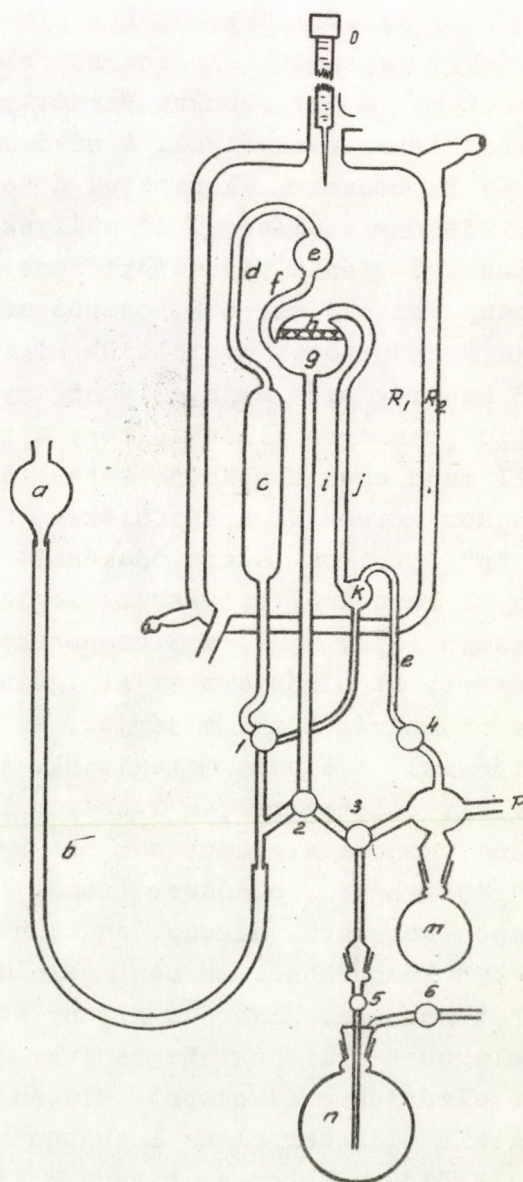
desztillációs része a 2. ábrán látható. /a. Ulmann-féle, b. az általunk készített./ Az általunk készített berendezés desztillációs része a következő előnyökkel rendelkezik az Ulmann-féléhez viszonyítva: 1. Amint az ábrából látható, az oldat és az oldószer felszíne közötti távolság az általunk használt berendezésnél jóval kisebb. 2. Az Ulmann-berendezésnél a külső temperáló folyadék hőfok-ingadozását először az oldat veszi fel, és ez továbbítja az oldószer felé. Ilymódon az oldat és oldószer azonos hőmérséklete sokkal nehezebben érhető el, mint az általunk használt berendezésnél. Ebben az esetben ugyanis az oldat és oldószer egyszerre veszi át a temperáló folyadék hőfok-ingadozását. 3. Azonos méretek esetén nagyobb szűrő-felület használható az általunk készített berendezésben.

Eltérés van még az Ulmann és az általunk használt berendezés közt, a temperálás módjában is. Ulmann nagy hőkapacitású akvárium-termostátot használ, mi duplafalu temperáló-köpennyel láttuk el a berendezést, melyben ultra-termostát vizét cirkuláltattuk. Ezáltal a berendezés sokkal kisebb térfogatu és könnyebben kezelhető.

A berendezés és mérés ismertetése

A készülék vázlatja a 3. ábrán látható.

- a : nivóedény, kb. 200 ml,
 b : vákuum-gumicső,
 c : kb. 20 mm \varnothing -ű üvegcső,
 d, f, j, l : 2 mm belső \varnothing -ű vastagfalú kapilláris,
 i : 5 mm \varnothing -ű üvegcső,
 g, h : desztillációs fej, kb. 30 mm, a bennelévő üvegszűrő R-5.
 m : csapda,
 n : töltőedény, kb. 100 ml,
 e : puffer-gömb, kb. 25 ml,
 o : Beckmann-hőmérő,
 k : buborékfogó, kb. 1 ml,
 p : szivattyú-csatlakozás,
 1, 2, 3 : háromágú üvegcsapok, nyomásrögzítéssel
 4, 5, 6 : kétágú üvegcsapok, nyomásrögzítéssel
 R₁, R₂ : temperáló-köpeny.



3. ábra

A csapszárak 3 mm belső \emptyset -ű vastagfalú kapillárisból készültek. Külső temperálóköpeny $/R_2/$ kb. 50 cm hosszú és 8 cm \emptyset -ű.

A temperáláshoz ultratermosztátot használtunk, melyet Beckmann-rendszerű kontakt hőmérővel vezéreltünk. A termosztát hűtővizét egy másik ultratermosztát szolgáltatta. A belső köpenyben $/R_1/$ lévő vizet csak a mérés kezdetén cirkuláltattuk, amíg fel nem vette a termosztát hőmérsékletét. Ezzel az elrendezéssel a termosztát kb. $0,01\text{ C}^\circ$ ingadozását a belső köpenyben lévő állóvíz lecsökkentette, olyannyira, hogy ebben a térben a hőfokingadozás még a Beckmann-hőmérőn sem volt észlelhető. Az egész készüléket zárt fülke alá helyeztük, melyet légtermosztátként használtunk. A fülke hőfokát a termosztáténál $\pm 0,2\text{ C}^\circ$ pontossággal $0,5-1,0\text{ C}^\circ$ -al alacsonyabb értéken tartottuk, és a levegőt ventilátorral kevertük az egyenletes hőeloszlás érdekében.

A készülék üvegcsapjaihoz olyan csapzsirt használtunk, amely a méréshez használt oldószerben oldhatatlan. A berendezés üzembehelyezése a következő: A "p" csonkra szivattyút kapcsolunk, s a 4. üvegcsapon keresztül a készüléket evakuáljuk. A nivóedényt megtöltjük tisztított higannyal, s az 1. és 2. csapokon keresztül a "c" és "i" csőbe többször be és ki folytatjuk a nivóedény emelésével és süllyesztésével, hogy ezáltal a higanyt légtelenítsük. Ezután a nivóedényt annyira süllyesztjük, hogy az "i" üvegcsőből a higany kifolyjon, a 2. csapot az "i" cső és 3. csap irányába fordítjuk át, majd a "c" csövet megtöltjük higannyal és az 1. csapot átfordítva óvatosan a "k" buborékfogó aljáig is higanyt engedünk be. Ezután az 1. csapot úgy állítjuk semleges állásba, hogy a következő műveletnél a "c" és "j" csöveket kell majd ezen a csapon keresztül összekötni. Ezen műveletek közben a "p" csonkon keresztül a készüléket szívás alatt tartjuk. Következő műveletként az "n" lombikba előre odakészített oldószert többszöri fagyasztással a 6. csapon keresztül szivással légtelenítjük, majd a szivatást megszüntetve az 5. csapot kinyitjuk, a 3. csapon keresztül pedig az "i" csőbe engedjük az oldószert. Az oldószert saját gőznyomásával nyomjuk fel, oly módon, hogy a 6. csapot szívás alatt elzárjuk, az "n" lombikot pedig alacsonyra levett mikrólanggal óvatosan melegítjük. Amikor a "g" tér az "f" cső csatlakozásáig megtelt oldószerral, a 2. csapon keresztül egy nagyon kevés higanyt engedünk utána, majd a 2. csapot semlegesre állítjuk és várunk néhány percet, ezalatt a "g" térben az oldószert ismét légtelenítődik. Ezután a nivóedényből a 2. csapon keresztül higanyt engedünk a készülékbe, mely felnyomja az oldószert az "e" üveggömbbe, közben az oldószert megindul az üvegcsőn keresztül a "h" térbe is. Mikor a higany az "f" cső csatlakozását elérte a 2. csapot semlegesre állítjuk. Megvárjuk, amíg a "h" tér megtelik oldószerral, s ekkor elzárjuk a 4. csapot. Miután a "j" kapilláris és a "k" buborékfogó is megtelt oldószerral az 1. csapon keresztül a "c" csövet és a "j" kapillárist összekötjük. Ekkor a higany a "j" kapillárisban a "c" csőben lévő higanyszinttel közel azonos magasságban fog állni, és buborékmentesen érintkezik az oldószerral. A 4. csapon keresztül egy kevés higanyt engedünk a csapdába,

amely a buborékfogóból kiszorított oldószert magával hozza, majd a 4. csapot elzárjuk. A felesleges oldószert az "e" üveggömbből és a "g" térből ki kell venni. Ezért a nivóedényt süllyesztve a 2. csapon keresztül leeresztjük a higanyt a "g" térből és az "i" csőből a nivóedénybe, majd elzárjuk a 2. csapot. Az oldószeres lombikot a 6. csapon keresztül ismét szivatjuk, s a 2., 3., 5. csapokon keresztül lefolyatjuk az oldószert. Amint az oldószert az "i" csőből lefolyt, a 2. csapot azonnal el kell zárni, hogy a desztillációs teret szivás ne érje, mert abban az esetben a "j" kapillárisban az oldószert és higanyszál közötti kapcsolat megszakad. Ezután a 3. csapot is elzárjuk, a 3. csap melletti csiszolatról levesszük az oldószeres lombikot, kiüritjük, megtöltjük a mérendő oldattal és visszahelyezzük a csiszolatra. Légtelenítés után megnyitjuk az 5. csapot, a 3. csapot pedig óvatosan az "m" csapda felé fordítjuk, hogy az összekötő csőbe feljöjjön az oldat, majd átfordítjuk a 2. csap irányába. Ha az oldat a 2. és 3. csap közti összekötő kapilláris csövet nem tölti ki légbuborékmentesen, a 3. csapon keresztül a csőben lévő oldatot elszivatjuk az "m" csapdába, majd újra visszafordítva a 3. csapot ismét megtöltjük az oldattal. Ezután megnyitjuk a 2. csapot, s az oldatot az "i" csőbe és a "g" térbe engedjük befolyani úgy, hogy a "g" tér két-harmad részét megtöltse. Ezután a 2. csapon keresztül higannyal az "f" cső csatlakozásáig nyomatjuk fel az oldatot, elzárjuk a 2. és 5. csapot, a szivást a "p" csonknál megszüntetjük, a belső puffer térben is megszüntetjük a termosztát vizének cirkulációját. Ezzel a készülék megtöltését befejeztük.

A negatív nyomást úgy állítjuk be, hogy a nivóedényt süllyesztve az 1. csapon keresztül higanyt engedünk ki a "c" csőből, majd ismét összekötjük a "j" kapillárist a "c" csővel. Ekkor a "j" kapillárisban az oldószerttel kapcsolódó higany szint magasabban fog állni, mint a "c" csőben. Ügyelni kell arra, hogy egyszerre 10 mm-nél nagyobb negatív nyomást ne állítsunk be, mert az 1. csap átfordításakor a higany az üvegszűrőhöz tapadt oldószert megrántja, s így a "j" kapillárisban az oldószert megszakadhat. Ha pl. 50 mm negatív nyomást akarunk beállítani, azt öt egymásutáni 10 mm-es szakaszokkal állítjuk be. A "j" kapillárisban a higany szint mozgását katetométerrel mérjük. A higany szint időbeni elmozdulása arányos az izoterm desztilláció sebességével. Ahhoz, hogy a megtöltött készülékkel desztillációs sebességmérést végezhessünk, a töltéstől számítva 5-6 órát kell várni a hőmérséklet kiegyenlítődésére. Tanácsos ilyenkor kis negatív nyomást beállítani és úgy megvárni a hőmérséklet kiegyenlítődését. Ezután egymás után végezhetjük el különböző nagyságú negatív nyomások mellett az izoterm desztillációs sebesség mérését a következőképpen: Beállítunk egy negatív nyomást, katetométerrel megmérjük a "c" csőben a higany szint magasságát, majd a katetométert a "j" kapillárisban lévő higany szintre állítjuk s időnként leolvassuk a higany szint magasságát, majd a két higany szint közti magasságkülönbséget ábrázoljuk az idő függvényében. Ha a hőmérséklet már állandó, egy rövid szakaszon egyenest kapunk, amelynek iránytangense az izoterm desztilláció sebessége. Ha a hőmérséklet még nem állandó, vagy valami miatt

megváltozik, a negatív nyomásváltozás-időösszefüggés egy hullámgörbét ad, amely kiértékelésre nem alkalmas.

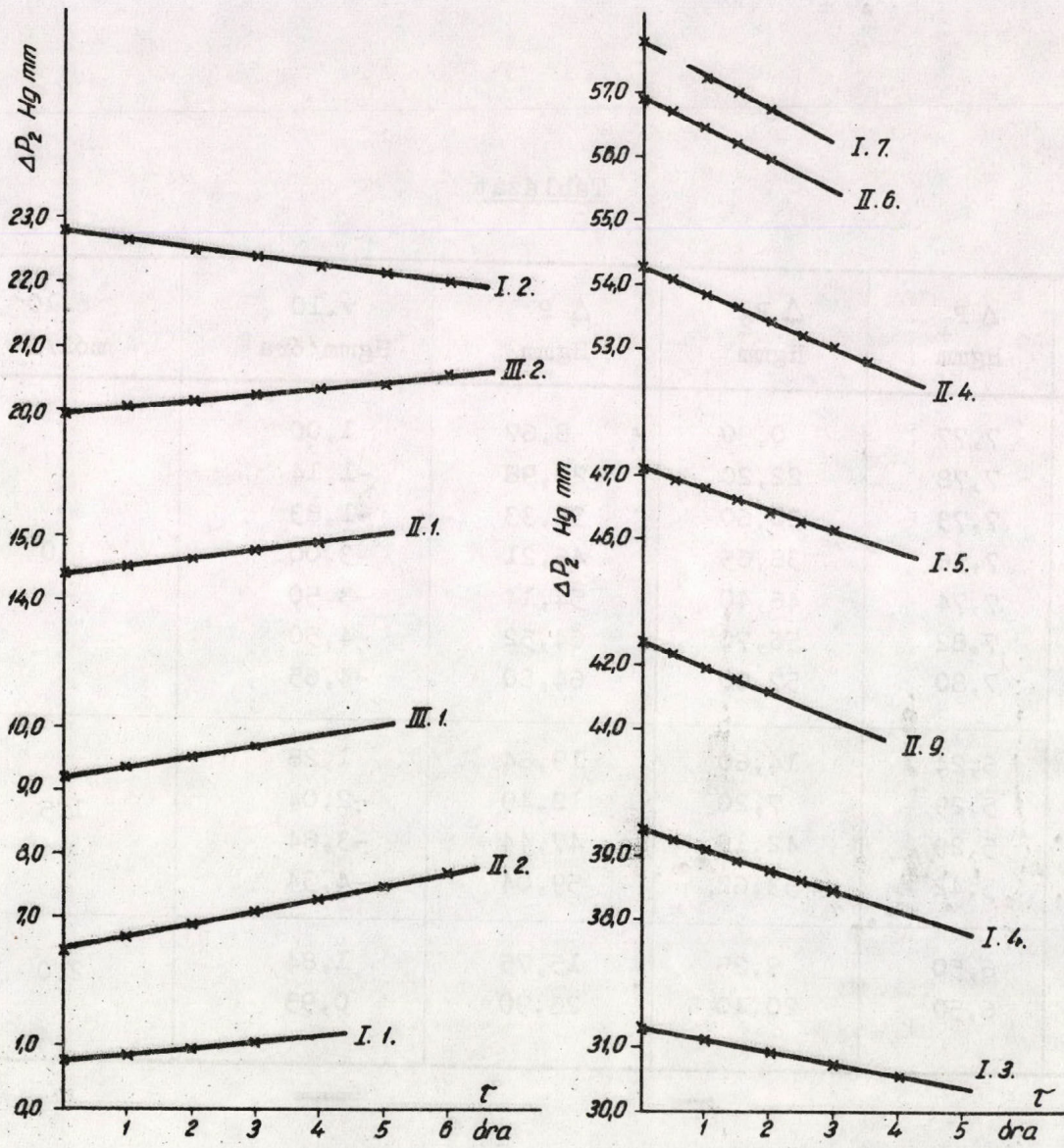
Ha a beállított negatív nyomás nagyobb, mint az egyensúlyi negatív nyomás, a "j" kapillárisban a higanyszál lefelé mozdul el /negatív iránytangenszt kapunk/, ha kisebb felfelé halad /pozitív iránytangenszt kapunk/. Mérés közben a Beckmann-hőmérőt időnként figyelni kell. Megfigyeléseink szerint akkor kapunk pontos sebesség-függvényt, ha a Beckmann-hőmérő higanyszála a mérés alatt mozdulatlan. Különböző negatív nyomások mellett hasonló méréseket végzünk, majd az összetartozó közepes negatív nyomás és sebesség értékeket külön diagrammon ábrázoljuk. A higanymilliméterben mért negatív nyomásokhoz természetesen hozzá kell adni a szűrő magasságától a "j" kapilláris higanyszintjéig mért oldószeroszlop nyomását higanymilliméterekben számolva. A negatív nyomás és sebesség összefüggés - mint ahogy azt Ulmann kimutatta - lineáris. Ha ezekhez a pontokhoz a legjobban illeszkedő egyenest meghuzzuk, közvetlenül leolvashatjuk azt a negatív nyomást, amelyhez nulla izoterm desztillációs sebesség tartozik. Ezen egyensúlyi negatív nyomásból az oldat mol-koncentrációja a /lo/ egyenlet szerint kiszámítható.

A készülék teljes leürítése a következőképpen történik:

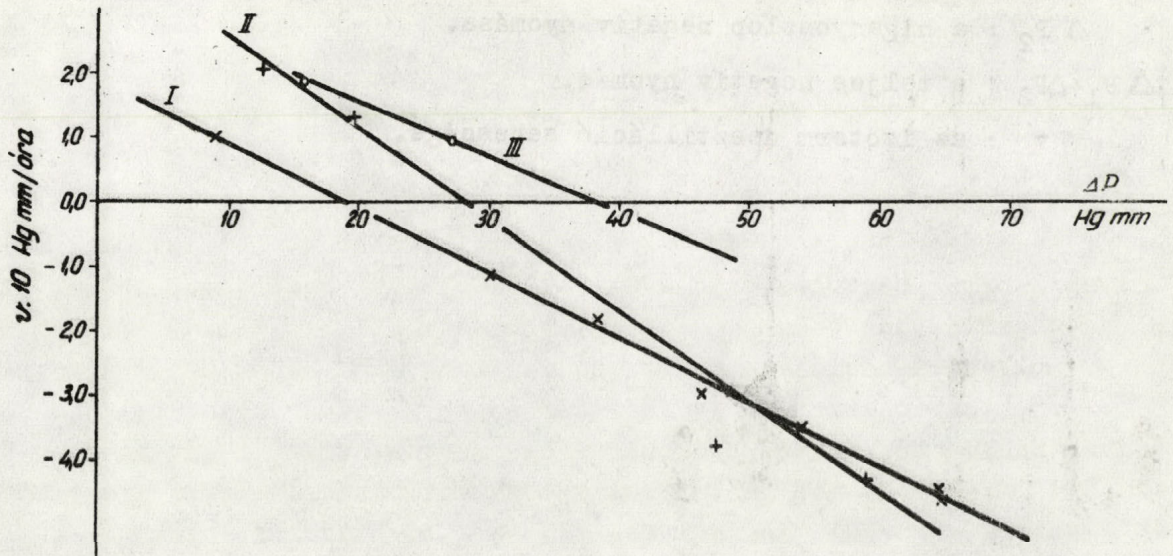
A "c" csőből leeresztjük a higanyt a nivóedénybe, majd az 1. csapon keresztül ismét összekötjük a "j" kapillárist a "c" csővel. Ekkor a "j" kapillárisban a benzol és higany közötti kapcsolat megszakad. Ezután az 1. csapon keresztül a "c" csőből és a "j" kapillárisból, majd a 2. csapon keresztül az "i" csőből is leeresztjük a higanyt a nivóedénybe. Az "l" csőből úgy eresztjük ki a higanyt, hogy a "p" csonkra szivást kapcsolunk, kinyitjuk a 4. csapot s ekkor a higany az "m" csapdába folyik le. A szivást a töltő lombikra kapcsoljuk, megnyitjuk a 6., 5., 3. és 2. csapokat, a "p" csonkon pedig levegőt engedünk be, s ekkor a levegő az oldószert a "h" térből az üvegszűrőn keresztül a "g" térbe nyomja, onnan pedig a töltőlombikba folyik le. Üritésnél mindig gondosan ügyelünk arra, hogy először az összes higanyt szedjük ki a nivóedénybe és az "m" csapdába, mert ha higany kerül az üvegszűrőre, nehéz onnan azt eltávolítani.

A készülék kalibrálása

A mérések pontosságát és reprodukálhatóságát pro.anal.acetanilid /molsulya: 135,16/ benzolos oldatával ellenőriztük. Beméréssel ismert molaritású acetanilid törzsoldatot készítettünk, s ebből higitással három különböző hig molkoncentrációju oldatot állítottunk elő. Mérés alatt a készüléket 25 °C-on temperáltuk. A "j" kapillárisban a higanyszint elmozdulását Zeiss gyártmányu távcsöves katetométerrel mértük, amely leolvasásának pontossága 0,1 mm, a 0,05 millimétereket becsültük. Az $1 \cdot 10^{-3}$ mol/liter-es oldatnál 7 sebesség-görbét mértünk meg /4. ábra I./. A /lo/ egyenlet szerint számított egyensúlyi negatív nyomás 18,9 Hgmm, a mért egyensúlyi negatív



4. ábra



5. ábra

Táblázat

Sor- szám	ΔP_1 Hgmm	ΔP_2 Hgmm	ΔP Hgmm	v.10 Hgmm/óra	c.10 ³ mól/l
I.1.	7,77	0,90	8,67	1,00	1,0
I.2.	7,78	22,20	29,98	-1,14	
I.3.	7,73	30,60	38,33	-1,83	
I.4.	7,56	38,65	46,21	-3,00	
I.5.	7,74	46,40	54,14	-3,50	
I.6.	7,82	56,70	64,52	-4,50	
I.7.	7,80	57,00	64,80	-4,65	
II.1.	5,24	14,60	19,84	1,28	1,5
II.2.	5,29	7,20	12,49	2,04	
II.3.	5,29	42,15	47,44	-3,84	
II.4.	5,42	53,62	59,04	-4,34	
III.1.	6,50	9,25	15,75	1,84	2,0
III.2.	6,50	20,40	26,90	0,93	

ΔP_1 : a szűrőtől a higanyszintig mért benzoloszlop negatív nyomása Hgmm-ben.

ΔP_2 : a higanyoszlop negatív nyomása.

$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2$: a teljes negatív nyomás.

v : az izoterm desztilláció sebessége.

nyomás az 5.ábráról /I./ leolvasva 18,6 Hgmm-nek adódik. A $2 \cdot 10^{-3}$ mól/liter-es oldattal a 4.ábrán látható /III./ két sebességi görbét vettük fel. A számított egyensúlyi negatív nyomás 37,8 Hgmm, a mért egyensúlyi negatív nyomás pedig 38,0 Hgmm /5. ábra III./. Az $1,5 \cdot 10^{-3}$ mól/liter-es oldattal négy sebességi görbét mértünk meg /4. ábra II./. A számított egyensúlyi negatív nyomás 28,35 Hgmm, a mért pedig 28,2 Hgmm /5. ábra II./. Az 5.ábra II.görbéjén a harmadik pont aránylag nagy szóródását a hőmérséklet elcsuszása okozta /a Beckmann-hőmérő higanyszála $0,02 \text{ C}^{\circ}$ -ot emelkedett/. Ez egyben kvalitatív képet ad arról, hogy kis hőmérsékletingadozás a gyakorlatban mekkora hibát okozhat a méréseknél.

A mérési eredmények a 4.ábrán láthatók, ezek alapján számított sebességi és nyomás értékeket a táblázat és az 5.ábra tartalmazza.

25 C° -on R_5 -ös üvegszűrővel 70 Hgmm-es negatív nyomás volt elérhető, amennyiben töltéskor az oldószerként használt benzolt gondosan légtelenítettük.

Mivel az egyensúlyi negatív nyomások számított és mért adatai között az átlagos eltérés $0,22 \text{ Hgmm}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$ mól/liter koncentráció határig 5 % hibahatáron belül határozhatjuk meg az oldat pontos mólkonzentrációját. Ha a módszert makromolekulasuly mérésére használjuk fel, ez annyit jelent, hogy 1 g/liter koncentráció esetén is négyezres mólsulyt tudunk mérni 5 %-os hibahatáron belül. A módszer tehát kis hibahatáron belül alkalmazható a Staudinger-beosztás szerinti hemikolloid tartományban is molekulasuly mérésére. Tekintve, hogy erre a tartományra igen nehéz megfelelő féligáteresztő hártyát találni, a berendezés ilyen feladatok elvégzésére is alkalmas.

Irodalom

1. Max Ulmann: Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe.
/Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1936/
2. Kunz A., Giber J. és Dobis O.: Magy.Kém.Folyóirat, 1959 /közlés alatt/

PSZEUDOAROMÁS NITROGÉN-KELÁTOK FÉMKOMPLEXEIRŐL

Messmer András és Szimán Oszkár

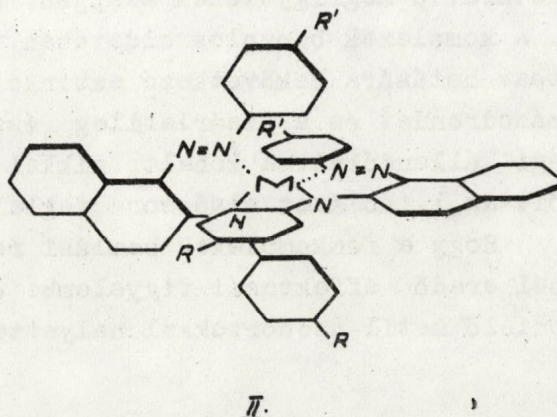
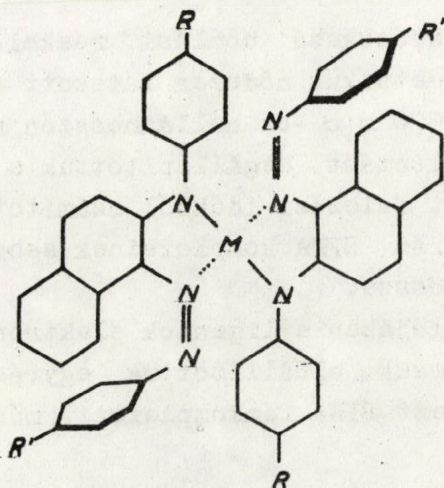
Korábbi vizsgálatainkban^{1,2} a pseudoaromás kelátok /két konjugált kettős-kötést tartalmazó hattagu kelát rendszerek/ N-H..N hidjának természetét tanulmányoztuk. A modellvegyületként alkalmazott α -benzol-azo-N-fenil- β -naftil-amin /a továbbiakban BFNA/ és szubsztituált származékainál a hidrogénhid megszűnésével járó reakciót kinetikus és spektroszkópos módszerrel vizsgáltuk. Jelen közleményünkben a BFNA fémkomplexeivel és azok bomlási reakcióival foglalkozunk.

Előállítottuk a BFNA Co/II/, Ni/II/ és Cu/II/ fémkomplexeit, melyek csaknem fekete színű, éles olvadáspontu, jól kristályosodó anyagok. Poláros oldószerben nem oldódnak és apoláros oldószerekben is rossz oldékonyági sajátságokat mutatnak. Lug hatására állandók, sav hatására azonban - már ecetsavra is - komponenseikre esnek szét.

E fémvegyületeket fizikai-kémiai tulajdonságaik és analízis adataik alapján /3. táblázat/ az $M^{II} /BFNA/_2$ általános képlettel kifejezhető semleges, tetrakoordinációs komplexeknek kell tartanunk.

Fémkomplexeink szerkezeti képlete azonban problematikus és csak az alábbi alternatívákkal fogalmazható meg. A szerkezet, vagy

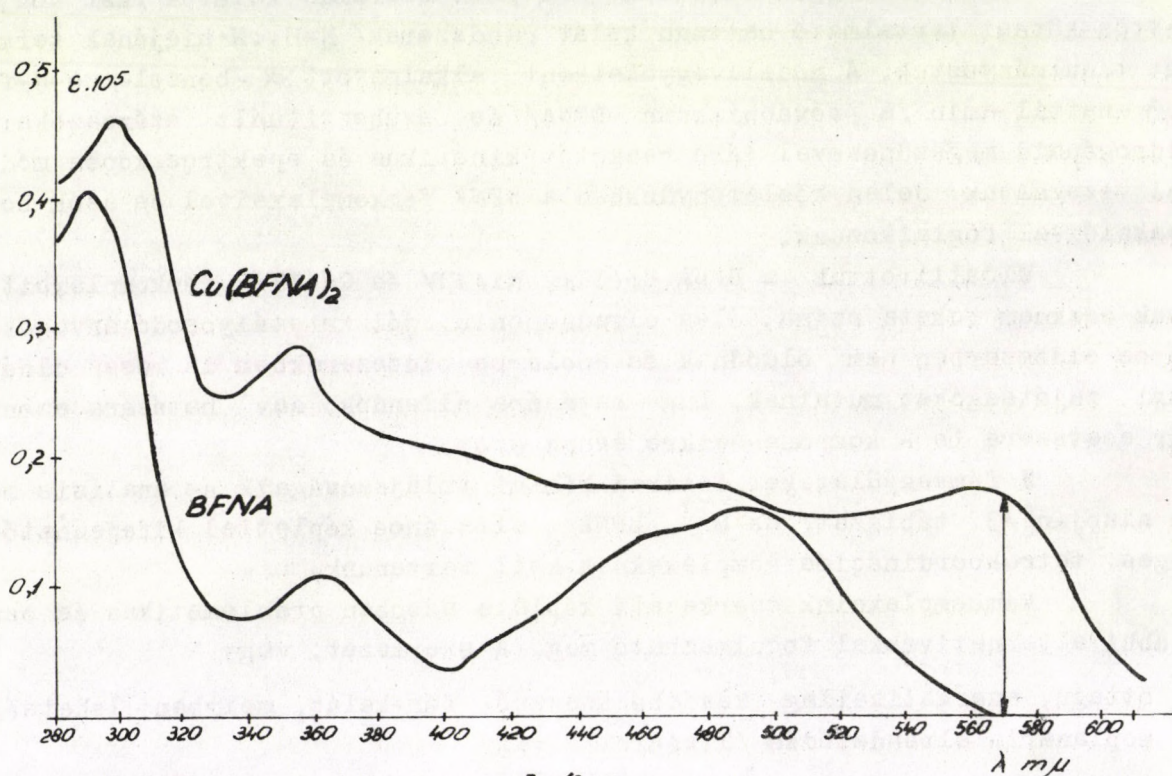
1. öttagu, energetikailag kevésbé kedvező fém-kelát, melyben lehetséges a koplanáris elrendeződés /I.képlet/, vagy



2. hattagu, energetikailag kedvezőbb pseudoaromás fém-kelát, melyben azonban az aril-gyökök sztérikus gátlása megakadályozza a koplanáris elrendeződést és kizárólag /torzított vagy szabályos/ tetraéderez szerkezetet enged meg /II.képlet/.

A H-kelát, valamint a fém-kelátok abszorpciós spektrumainak összehasonlítása az ultraibolya és a látható tartományban azt mutatta /1.ábra/, hogy

1. a fém-kelát abszorpciós görbéje az egész tartományban a H-kelát görbéje fölött húzódik,
2. az 570 m μ hullámhosszon az előbbinek még jelentős abszorpciója van, míg az utóbbi e hullámhosszon nem abszorbeál,
3. a fém-kelát abszorpciós görbéje benzolos oldatban jégecet hatására 24 órára belül a H-kelát abszorpciós görbéjébe megy át.



1.ábra

A fém-komplexek sav hatására bekövetkező bomlási reakciójának vizsgálatára, e megfigyelések alapján, fotometrikus módszer látszott alkalmasnak. A komplexek benzolos oldatában, az 570 m μ -os hullámhosszon mértük az ecetsav hatására bekövetkező extinkcióváltozást. Megállapítottuk a kinetikus másodrendet és a kísérletileg észlelt felezési időkből számítottuk a sebességi állandókat. A kobalt, nikkel és réz BFNA komplexeinek sebességi állandóit az 1.táblázat első sora foglalja össze.

Hogy a fémkomplexek bomlási reakciójában a ligandok elektroneltolódásából eredő effektusát figyelembe vehessük, előállítottuk egyrészt az elektrontoló metil-csoportokkal helyettesített BFNA fémkomplexeit, másrészt

az elektronszívó klór-atomokkal szubsztituált BFNA-fémvegyületeit. A szubsztituensek helyét az alapvegyület N-atomjaihoz para-helyzetben R és R' tünteti fel az I. és II.képletekben. A nagyobb, illetve kisebb elektronsűrűségű ligandok fémkomplexeire nyert sebességi állandókat ugyancsak az 1. táblázat tartalmazza.

1.táblázat

M/BFNA/2 fém-kelátok bomlásának sebességi állandói,
lit.mol⁻¹.min⁻¹ egységekben, 18 C^o-on

	Co/BFNA/2	Ni/BFNA/2	Cu/BFNA/2
R:R' : H	0,44	0,66	278
R:R' : CH ₃	0,66	0,77	696
R:R' : Cl	0,39	0,46	147

A reakciókinetikai adatok összehasonlításából néhány következtetés vonható a bomlási reakció természetére és a fémkomplexek szerkezetére nézve.

A bomlási reakció sebessége mindhárom fémnél a szubsztituensek függvényeként a CH₃ > H > Cl sorrendet követi /1. táblázat egyes oszlopai/, ami jelzi, hogy a sebességi állandó mindegyik fémkomplexnél monoton nő a fémhez kapcsolódó N-atomok elektronsűrűségének növelésekor. A sebességi állandók értékei azonban nem függetlenek a fémkomponenstől sem. Míg a nikkelt és kobalt állandói közel állnak egymáshoz, két-három nagyságrend különbség van a réz és a másik két fém konstansai között /1. táblázat egyes sorai/. Ezért valószínűnek látszik, hogy a sebességmeghatározó elemi processzus olyan protonálódással kapcsolatos "cserélődési folyamat", melyben a fém-nitrogén kötés erőssége is kifejezésre jut. Feltűnő azonban, hogy a sebességi sorrend a fémek függvényeként a Cu²⁺ >> Ni²⁺ > Co²⁺ irányban csökken, míg az általánosan elfogadott Irving-Williams^{3/}-féle stabilitási sorrend alapján éppen az ellenkezője volna várható.

Figyelembevétel azonban, hogy az Irving-Williams-féle megállapítás általában szterikusan nem gátolt komplexekre vonatkozik, éppen az említett sorrendi eltérésekből arra lehet következtetni, hogy fémkomplexeink kényszerített tetraédes szerkezetűek /II. képlet/. Alátámasztja e nézetet a szterikusan nem gátolt α-benzolazo-β-naftol /BAN/ már régebben leirt^{4/} nikkelt/II/ és réz/II/ komplexeinek vizsgálata. A jégecet hatására bekövetkező bomlás sebességi állandóit a 2.táblázat tartalmazza.

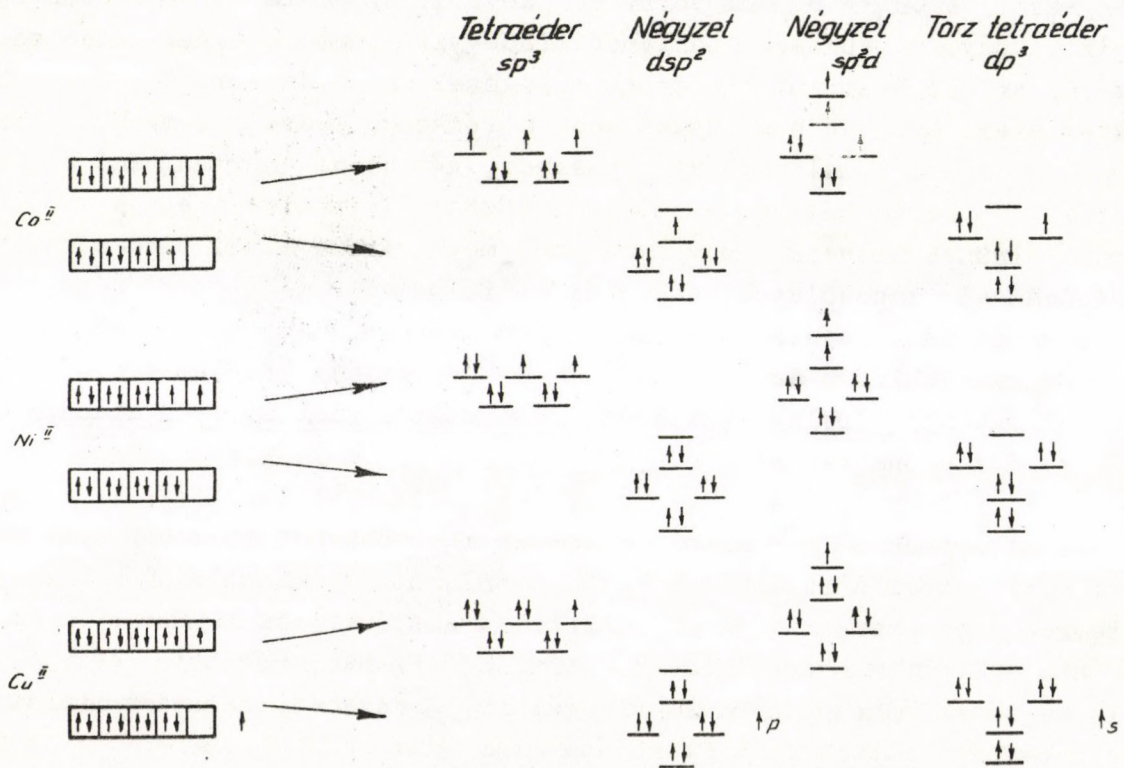
2. táblázat

M/BAN/2 komplexek bomlásának sebességi állandói,
lit.mol⁻¹.min⁻¹ egységekben, 18 C^o-on

	Ni/II/	Cu/II/
M/BAN/2	70	< 0,3

Nem lévén térbeli akadály a stabilisabb koplanáris elrendeződésnek, az Irving-Williams sorrenddel összhangban, azonos körülmények között a nikkell vegyület még mérhető bomlása mellett a réz-vegyület már gyakorlatilag állandó jévecettel szemben.

A tények elméleti értelmezését a ligand-field^{5/} elmélet alkalmazásával kíséreljük meg. Az elmélet értelmében a szabad fém-ion d-elektronpályáinak degeneráltsága a ligandok térbeli elhelyezkedésétől függően felhasad.



2. ábra

Fémkomplexeink nem kötő d-pályáinak relativ energia-szintjeit és azok elektron-betöltöttségét a szóbjövő kötő hibrid-állapotok függvényeként a 2. ábra foglalja össze, mind külső /szabad spinü/ mind belső /páros spinü/ komplex szerkezet esetében.

A ligand-field^{5/} elmélet alapján a "szabadspinü" tetrakoordinált komplexeiben a d^7 és d^8 elektronszerkezetű Co^{2+} és Ni^{2+} tetraéderes, míg a d^9 elektronszerkezetű Cu^{2+} planáris négyzetes hibridpályákkal képez viszonylag legstabilabb kötéseket. Ilyen konfigurációk mellett, a magtöltés növekedése a kobalttól a réz felé haladva, a stabilitás növekedésével jár együtt. A réz-komplexre is tetraéderes strukturát erőltetve, a viszonylagos stabilitás csökkenése várható. Páros spinü szerkezetnél érdekes helyzet áll elő. A "párosspínü" kobalt, nikkell és réz komplexek szerkezetére kizárólag a dsp^2 négyzetes pályák kötéseit tételezik fel, mikoris a magtöltéssel ismét együtt jár a stabilitás monoton növekedése. A réz-komplexek esetében egy d-elektron p-pályára gerjesztődik, mely azonban a négyzetes ligandok kötéseit nem perturbálja. Ha a négyzetes planáris hibridpályák kialakulását külső kényszer, az általunk vizsgált komplexek esetében az arilgyökök szterikus gátlása lehetetlenné teszi, akkor a tetraéderes szerkezet föltehetően más hibridpályákat kényszerít a centrális fématom kötő-elektronjaira. A Kimball^{6/} által elméletileg számított nyolcféle tetrakoordinációs hibrid állapot közül ez esetben a legvalószínűbb a dp^3 torzított tetraéderes hibridrendszer kialakulása. Ekkor a kobalt és nikkell komplex stabilitása viszonylag kevésbé csökken, viszont a rézkomplexben a nem-kötő d-pályáról gerjesztett elektron s-pályára kényszerül. Ez az s-elektron a tetraéderes ligandokra nagyobb taszítóhatást fejt ki és oka lehet a stabilitás erős csökkenésének.

K I S É R L E T I R É S Z

Hidrogénkelátok előállítása

1. α -Benzolazo-N-fenil- β -naftilamin előállítása:

Az előállítást Zincke és Lawson^{7/} eljárásának módosításával végeztük: Anilint a szokásos módszerrel diazotálva /2,0 g, 20 ml 10 %-os sósavban + 1,4 g nátriumnitrit, 6 ml vízben/ N-fenil- β -naftilaminhoz /4,6 g, 100 ml abs. alkoholban/ kapcsolva, a kivált nyersterméket /7,5 g/ háromszor butanolból /10-szeres/ átkristályosítva, o.p. $142\text{ }^{\circ}\text{C}$, mely az irodalmi adatokkal egyezik. $C_{22}H_{17}N_3$ /323,38/. Számított: N 13,00 %. Talált: N 13,02 %.

2. α -/p-metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin előállítása:

p-Toluidint a szokásos módon diazoltálva /2,2 g, 20 ml 10 %-os sósavban + 1,4 g nátriumnitrit, 6 ml vízben/ N-/p-tolil/- β -naftilaminhoz /4,6 g, 100 ml abs. alkoholban/ kapcsolva, a kivált nyersterméket /7,0 g vörös kristályok/ háromszor butanolból /8x-os/ átkristályosítva, o.p. 131 C°. $C_{24}H_{24}N_3$ /351,43/. Számított: N 11,96 %. Talált: N 12,30 %.

3. α -/p-klór-benzolazo/-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin előállítása:

p-Klóranilint a szokásos módon diazotálva /3,9 g, 50 ml 10 %-os sósavban + 2,1 g nátriumnitrit, 10 ml vízben/ N-p-klórfenil- β -naftilaminhoz /7,5 g, 60 ml abs. alkoholban/ adva, a kivált nyersterméket /7,5 g vörös kristályok/ háromszor /á 250 ml/ butanolból átkristályosítva, a termék o.p.-ja 137 C°. $C_{22}H_{15}N_3Cl_2$ /392,28/. Számított: N 10,74 %. Talált: N 10,40 %.

Fémkelátok előállítása

=====

3. táblázat

BFNA-fémkomplexek o.p. és analízis adatai. Zárójelben az elméleti értékek.

	Co/BFNA/2	Ni/BFNA/2	Cu/BFNA/2
R:R' : H	Op. 286° N /11,94/ 12,29 Co /8,39/ 8,30	Op. 304° N /11,98/ 11,85 Ni /8,35/ 7,99	Op. 263° N /11,89/ 11,99 Cu /8,95/ 8,72
R:R':CH ₃	Op. > 350° N /11,08/ 11,11 Co /7,76/ 7,18	Op. > 350° N /11,05/ 11,08 Ni /7,73/ 7,69	Op. 260° N /11,20/ 11,11 Cu /8,47/ 8,40
R:R':Cl	Op. 325° N /9,90/ 9,64 Co /7,01/ 6,79	Op. 317° N / 9,94/ 9,90 Ni /6,98/ 7,16	Op. 274° N /9,94/ 9,65 Cu /7,50/ 7,63

1. α -Benzolazo-N-fenil- β -naftilamin réz/II/ komplexének előállítása:

α -Benzolazo-N-fenil- β -naftilamin butanolos oldatát /7,8 g, 360 ml-ben/ összeöntve réz/II/acetát 50 C°-os metanolos oldatával /4,5 g, 360 ml/ azonnal észlelhető a vörös szín mélyülése. Mintegy félórán át visszacsépegő hűtő alatt forralva, fokozódó mértékben vörös-fekete tús kristályok válnak ki /7,9 g, o.p. 258 C°/. A rossz oldékonyság miatt az átkristályosítás csak

400-szoros mennyiségű benzolból forralva, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva végezhető el. O.p. és analízis adatok a 3. táblázatban.

2. α -/p-Metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin réz/II/ komplexének előállítása:

α -/p-Metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin 50 C° -os butanolos oldatát /3,5 g, 180 ml-ben/ 50 C°-os metanolos réz/II/acetát-oldattal /1,8 g, 180 ml-ben/ elegyítve, az oldat színe azonnal sötétbarnává változik. Fél órán át hűtő alatt forralva, csillogó szürkés-kék kristályok válnak ki /2,7 g, o.p. 259 C°/. A termék kétszázszoros mennyiségű benzolban forralva feloldódik, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosítható át.

3. α -/p-Klórbenzolazo/-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin réz/II/ komplexének előállítása:

α -/p-Klórbenzolazo/-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin 50 C°-os butanolos oldatához /3,9 g, 180 ml-ben/ elegyítve réz/II/acetát 50 C°-os vi-
zes-metanolos oldatát /1,1 g, 40 ml viz + 100 ml metanolban/, azonnal barnás-fekete kristályok válnak ki. 10 percig hűtő alatt forralva, a kiválás valamelyest fokozódik /4,1 g, o.p. 273 C°/. Az anyag kétszázszoros mennyiségű benzolban forralva feloldódik, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva átkristályosítható.

4. α -Benzolazo-N-fenil- β -naftilamin nikkell/II/ komplexének előállítása:

α -Benzolazo-N-fenil- β -naftilamin butanolos oldatát /6,4 g, 300 ml-ben/ nikkell/II/acetát szűrt metanolos oldatával /2,5 g, 300 ml-ben/ visszacsepegtető hűtő alatt egy órán át forralva, szürkés-zöld kristályok válnak le /3,9 g/. A nyersteget tisztítás céljából forró acetonnal /200 ml/ kimosva, a maradék /3,1 g/ 260-szoros benzolból forrón feloldva és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva átkristályosítható.

5. α -/p-Metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin nikkell/II/komplexének előállítása:

α -/p-Metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin 50 C° -os butanolos oldatát /3,5 g, 150 ml-ben/ 50 C° metanolos nikkell/II/acetát oldattal /1,3 g, 150 ml-ben/ összeöntve, az oldat színe azonnal barnás-feketévé változik. Fél órán át hűtő alatt forralva, csillogó barnás-fekete kristályok válnak ki /1,45 g, o.p. magasabb mint 350 C°/. Az anyag ötszázszoros mennyiségű benzolban forralva feloldódik és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosodik.

6. α -/p-Klórbenzolazo/-N-/p-klórfenil- β -naftilamin nikkel/II/komplexének előállítása:

α -/p-Klórbenzolazo/-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin 50 C°-os butanolos oldatát /3,9 g, 150 ml-ben/ elegyítve 50 C°-os metanolos nikkel/II/acetát oldattal /1,25 g, 150 ml-ben/, az elegy fekete színűre változik. Fél órán át hűtő alatt forralva, a kivált zöldes-fekete kristályokat forrón szűrve izoláljuk /1,6 g o.p. 317 C°/. Az átkristályosítás kétszázszoros benzolban forrón oldva, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva végezhető.

7. α -Benzolazo-N-fenil- β -naftilamin kobalt/II/komplexének előállítása:

α -Benzolazo-N-fenil- β -naftilamin butanolos oldatát /4,6 g, 300 ml-ben/ kobalt/II/acetát metanolos oldatával /2,5 g, 300 ml-ben/ elegyítve, azonnal erős színmélyülés figyelhető meg. Egy órán át visszacsépegő hűtő alatt forralva, fokozódó mértékben csillogó fekete kristályok válnak le /2,8 g, o.p. 286 C°/. Átkristályosítható háromszázszoros benzolban forrón oldva és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva.

8. α -/p-Metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin kobalt/II/komplexének előállítása:

α -/p-Metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin 50 C° -os butanolos oldatát /3,5 g, 150 ml-ben/ elegyítve 50 C°-os metanolos kobalt/II/acetát oldatával /1,3 g, 150 ml-ben/, azonnal barnás-fekete szín észlelhető és fekete, fényes kristályok válnak ki /2,5 g, o.p. magasabb mint 350 C°/. Az anyag négyszázszoros benzolban forralva feloldódik és kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosodik.

9. α -/p-Klórbenzolazo/-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin kobalt/II/komplexének előállítása:

α -/p-Klórbenzolazo/-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin 50 C°-os butanolos oldatát /3,9 g, 150 ml-ben/ elegyítve 50 C°-os metanolos kobalt/II/acetát oldattal /1,25 g, 150 ml-ben/, majd fél órán át hűtő alatt forralva csillogó, zöldes-fekete kristályok válnak le /2,3 g, o.p. 318 C°/. Az anyag kétszázszoros mennyiségű benzollal forralva, majd kétszeres térfogatu metanollal kicsapva kristályosítható.

Kinetikus vizsgálatok

=====

A fémkelátok sav hatására bekövetkező bomlási reakciójának nyomonkövetése Pulfrich-fotométerrel történt.

A fémkomplexek 10^{-4} molos benzolos oldatához azonos térfogatu ben-

zolos jégecet adva, adott időpontokban /S57-es szűrőn, 2 cm-es küvettában 18 C°-on/ mértük az extinkció időbeli változását. Rézkomplexek esetében 10^{-2} molos, nikkel és kobalt komplexeknél molos jégecet szükséges az azonos nagyságrendű, jól mérhető sebességek eléréséhez.

Mivel a vizsgált koncentráció tartományban a Beer-féle törvény szigorúan érvényesnek bizonyult, a mért adatokból grafikusán lehetett meghatározni a reakció-félidőket. Valamennyi komplex ilyen módszerrel megállapított félidőt tartalmazza a 4. táblázat, feltüntetve egyben a bontáshoz alkalmazott ecetsav és a komplex mólarányát is.

4. táblázat

	Co/BFNA/2	Ni/BFNA/2	Cu/BFNA/2
M/BFNA/2:AcOH	1:10 ⁴	1:10 ⁴	1:10 ²
R:R' : H	3,15 perc	2,10 perc	0,50 perc
R:R' : CH ₃	2,10 "	1,80 "	0,20 "
R:R' : Cl	3,55 "	3,00 "	0,95 "

A reakciórend meghatározására a legnagyobb sebességgel reagáló, metilgyökökkel helyettesített Cu/BFNA/2 komplex(R:R' = CH₃) bizonyult alkalmasnak. E vegyület már 2-szeres savfelesleg mellett mérhető sebességgel bomlik. A másodrend sebességi állandójának formulájával számított értékeket az 5. táblázat foglalja össze.

5. táblázat

idő/min/	k/l min ⁻¹ mol ⁻¹ /
1	976
2	696
3	818
5	680
10	492
köz.é.	732

A sebességi állandók középértéke /732 l min⁻¹ mol⁻¹/ elég jól egyezik a 100-szoros savfelesleggel végbemenő bomlás félidejéből számított állandóval /696 l min⁻¹ mol⁻¹/. Valamennyi savfeleslegtől függő félidőt /4. táblázat/ átszámítva a másodrend értelmében, az így nyert és összehasonlításra

alkalmas állandókat az 1. táblázat tartalmazza. A hasonló módon megállapított M/BAN/2 fémkelátok bomlásának sebességi állandóit a 2. táblázat foglalja össze.

Köszönetet mondunk Schay Géza professzor, akadémikusnak munkánk iránti állandó érdeklődéséért és értékes tanácsaiért, továbbá Kerecsényi Györgynének és Barkics Máriának a mikroanalízisek elvégzéséért.

Összefoglalás

Előállítottuk az α -benzolazo-N-fenil- β -naftilamin /BFNA/ és szubsztituált származékainak sötétszinű kristályos kobalt/II/, nikkel/II/ és réz/II/-komplexeit. Észleltük a fémkomplexek komponenseikre bomlását benzo-los jégcet hatására. A bomlási reakció kinetikus vizsgálata alapján néhány következtetést vontunk le a reakció természetére és a fémkomplexek szerkezetére. Valamennyi fémkelát tetrakoordinációs rendszernek bizonyult, melyben az arilgyökök szterikus gátoltsága kényszerített tetraédes konfigurációt eredményez. Különösen a négyes koordinációjú réz (II) komplexek sorában figyelemre méltó a koplánáristól eltérő szerkezetű vegyület létezése.

Irodalom

1. Messmer A., Várady J., Pintér I.: Magyar Tud. Akad. Oszt. Közl. 9, 329 /1957/
2. Messmer A., Szimán O.: Magy. Kém. Folyóirat 64, 290 /1958/
3. Irving H., Williams C.: J. Chem. Soc. 1953, 3202
4. Charrier, B., Beretta A.: G. 56, 869 /1926/
5. Gillespie R. J., Nyholm R. S.: Quart. Rev. 11, 360 /1957/
6. Kimball G. E.: J. Chem. Phys. 8, 188 /1940/
7. Zincke T., Lawson A. T.: Ber. 20, 1168 /1887/

AZIDO-VEGYÜLETEK SZINTÉZISE ÉS REAKTIVITÁSA III.
AZIDOK TRIAZOLKÉPZÉSÉNEK SZTÉRIKUS SAJÁTSÁGAIRÓL

Messmer András és Pintér István

Korábban¹ beszámoltunk arról, hogy az azido-vegyületek és a fenilacetilén addiciós triazolképzése során az elméletileg lehetséges mindkét triazol valóban keletkezik. Butilazid, benzilazid és fenilazid, valamint a vegyületek néhány szubsztituált származékának reakcióival igazoltuk, hogy az alkil-, aril- és aralkil-azidok esetében egyaránt, közel azonos termeléssel izolálhatók az izomerek.

Jelen dolgozatunkban az azidok addiciós triazolképzésének sztérikus sajátságait kívánjuk megvizsgálni. Az eddigi tapasztalatok alapján ugyanis a viszonylag nagyobb térigényű fenilazid és tribrómbenzilazid reakciójánál sem tapasztalható lényeges különbség az izomerek termelési adataiban.

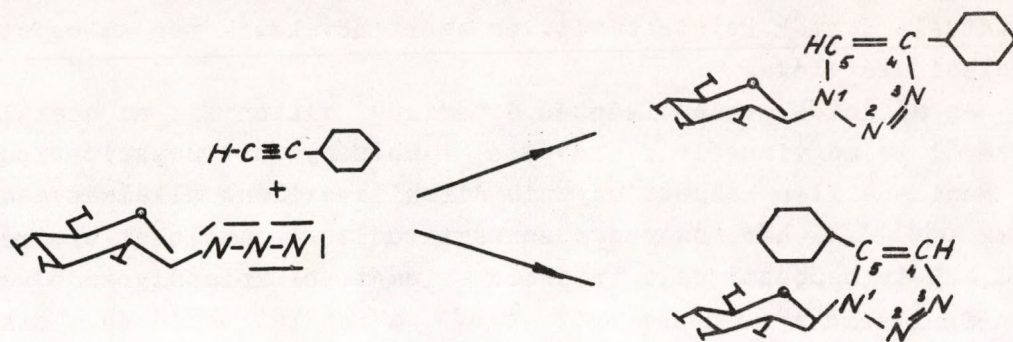
A sztérikus sajátságok tanulmányozása céljából fokozatosan nagyobb térkitöltésű vegyületeket kívántunk előállítani, melyekről feltehető, hogy orientált addíciót váltanak ki, azaz egyre inkább nehezítik a fenilacetilén reaktáns elektrofil támadását az azid-csoport 1.nitrogénatomján és átterelik a kedvező ütközéseket a 3.nitrogénatomra.

Előállítottuk - a térkitöltés fokozatos növelésének szemelőtt tartásával - a fenilettilazidot², a ciklohexilazidot³, a Bertho⁴ által leírt acetozido-D-glükózt és D-galaktózt, valamint a trifenilmetilazidot⁵. Fenilacetilénnel reagáltatva a vegyületeket, valamennyi esetben jól kristályosodó termékekhez jutottunk. A kiindulásul használt azidok és a nyert triazol vegyületek állandóit, a termelési százalékokkal együtt az 1.táblázat foglalja össze.

Mint a táblázat adatai mutatják a ciklohexilazid és az aceto-azido-hexózok esetében ismét közel azonos termeléssel kétféle triazolt lehetett észlelni, hasonlóan a kisebb térigényű fenilettilazid, valamint az előzőekben leírt kisebb térigényű alkil- és arilazidok reakcióihoz. Ugyanekkor a trietilazid viszonylag nagyobb termeléssel csak egyféle terméket eredményezett. Feltűnő, hogy a relatív nagy térkitöltésű aceto-azido-hexózok fenilacetilénes reakciója mindkét izomert képes szolgáltatni összemérhető termeléssel:

1. táblázat

azid-vegyület	Op./fp./	K e l e t k e z e t t t r i a z o l o k	Op.:	Termelési %	λ_m m μ
β -Fenil-etil-azid	85°/5 mm	1-/ β -fenil-etil/-4-fenil-1,2,3-triazol	143°	38	245
		1-/ β -fenil-etil/-5-fenil-1,2,3-triazol	212°/6 mm	24	240
Ciklohexil-azid	72°/30 mm	1-ciklohexil-4-fenil-1,2,3-triazol	110°	49	245
		1-ciklohexil-5-fenil-1,2,3,-triazol	65°	34	242
Aceto-azido	129°	1-/tetraacetyl- β -D-glükózil/-4-fenil-1,2,3-triazol	217°	24	244
D-glükóz		1-/tetraacetyl- β -D-glükózil/-5-fenil-1,2,3-triazol	142°	17	240
Aceto-azido-	93°	1-/tetraacetyl- β -D-galaktozil/-4-fenil-1,2,3-triazol	202°	31	243
D-galaktóz		1-/tetraacetyl- β -D-galaktozil/-5-fenil-1,2,3,-triazol	194°	25	240
Trifenil-metil azid	65°	1-tritil-4-fenil-1,2,3-triazol	210°	69	245



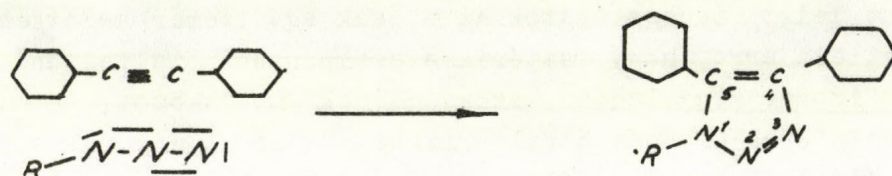
Kísérleteinkkel egyidőben Micheel és Baum⁶ leirták aceto-azido-glükóz és aceto-azido-galaktóz fenilacetilén reakcióját, amelyben - ellentétben a fent leirt tapasztalatokkal - csak egy izomer keletkezését észlelték. Tekintettel arra, hogy sztérikus szempontból is feltűnő az általunk észlelt két izomer megjelenése, szükségesnek mutatkozott mindkét triazol-izomer szerkezetének alaposabb felderítése. Felmerül ugyanis annak lehetősége, hogy az általunk izolált másik cukor-triazol típus valójában nem anomerje-e az eredeti izomernek?

Előző közleményünkben¹ az egyszerű azidok és a fenilacetilén reakciójából nyert izomer pároknál mindig a magasabb olvadáspontú vegyületnek tulajdonítottuk az 1,4 és az alacsonyabb olvadáspontúnak az 1,5-diszubsztituált triazol-szerkezetet. A kerülő uton előállított megfelelő triazolok és az általunk egy reakcióban nyert izomer párok összehasonlítása alátámasztotta ennek az eljárásnak a jogosultságát. Mivel a cukor triazolok esetében - az említett anomer feltételezése folytán - ez a módszer nem látszott célravezetőnek, az ultraibolya spektrum 200-300 m μ tartományának a felvételéhez folyamodtunk. Mint Gompper⁷ megállapította, metanolos oldatban az 1-benzil-4-fenil-triazol 245 m μ -nál, míg az 1-benzil-5-fenil-triazol 240 m μ -nál rendelkezik jellemző maximummal. Észrevétele szerint az 1,5-diszubsztituált triazol abszorpciós maximumának sulypontja 4-5 m μ -al a rövidebb hullámhosszak felé van eltolódva az 1,4-diszubsztituált izomerekhez képest. Ezt a megfigyelést még az etil-fenil-triazolokkal is alátámasztotta.

Az előállított triazolizomerek /metanolos oldatban felvett/ abszorpciós maximumának értékeit az 1. táblázat utolsó oszlopa tartalmazza. Az adatok összehasonlítása alapján teljes egyezést találtunk a Gompper által leirt abszorpciós maximum eltolódások és az általunk megfigyelt olvadáspont analógiák között. Az aceto-azido-hexozók fenilacetilén reakciójánál fellépő izomerek hasonló irányú olvadáspont különbségekkel és az ultraibolya spektrumban hasonló maximum eltolódásokkal rendelkeznek, mint a más uton igazolt szerkezetű, egyszerű triazol-vegyületek. Ennek alapján feltehető, hogy az izolált aceto - hexozil - triazol izomereknek tulajdonított szerkezetek helytállóak. Ez a tény egyebek mellett arra mutat, hogy az addíciós reakció során az ütköző reaktánsok kevésbé térigényesek. Az olyan nagy térkitöltésű

csoport, mint a tritil-csoport természetesen már nem teszi lehetővé az 1,5-diszubsztituált termék keletkezését, és ezért növekszik meg az egyetlen izomer termelési százaléka.

Az addíciós triazolképzés sztérikus viszonyait az acetilén reaktáns részéről is megvizsgálva, kevésbé tanulmányozott reakció-típushoz jutottunk. Fenilacetilén helyett ugyanis difenilacetilént alkalmazva az azido-vegyületek addíciói háromszorosan szubsztituált triazolokat eredményeznek. Ezek az 1,4,5-triszubsztituált triazolok ismét jól kristályosodó vegyületek és mind a fenilazid^{8,1} és benzilazid⁸, mind a feniletilazid és a ciklohexilazid esetében is jó termeléssel előállíthatók. Az alábbi reakcióvázlat^{*} szerint keletkező triszubsztituált triazolokat, azok állandóit és a kiindulásul használt vegyületeket a 2. táblázat foglalja össze.



2. táblázat

Azid	Triazol	O.p.	%
Fenil	1,4,5-Trifenil	238°	51
Benzil	1, Benzil-4,5-difenil	111°	64
Feniletil	1-Feniletil-4,5-difenil	108°	70
Ciklohexil	1-Ciklohexil-4,5-difenil	162°	46
Acetoglükózil	-	-	0

Érdekes, hogy az aceto-azido-hexózok reakciója a difenilacetilénnel már nem megy végbe, még kevésbé a tritilazidé. Míg a tritilazid és a difenilacetilén addíció elmaradása az előzőek alapján várható, a cukor-azidok viselkedése difenilacetilénnel szemben meglepő, mert éppen fentebb bizonyítottuk, hogy monofenilacetilénnel reagáltatva nem mutatkozik sztérikus gátlás és mindkét izomer elkülöníthető. Ugy látszik, hogy a difenilacetilén reakció elmaradása ez esetben nem csak sztérikus okokra vezethető vissza, hanem inkább reaktivitási sajátságokra. Ezzel a problémával a fenil- és difenilacetilén elektrofil reakcióképességének vizsgálata során még foglalkozni kívánunk.

* A képletekben az azido-csoport elektronszerkezetét a molekulapálya-elméleti modellnek megfelelő újfajta egyszerűsített jelöléstechnika szerint tüntettük fel.^{9,1}

K I S É R L E T I R É S Z

 β -Fenil-etilazid- és fenilacetilén

3,0 g β -Feniletalazid /2 cmol/ és 2,0 g fenilacetilén /2 cmol/ elegye 150° -on egy órán át reagált. A lehüléskor bedermedő keveréket leszivatva 1,9 g fehér kristályos anyag maradt vissza, o.p.: $138-142^{\circ}$. Termelés: 38 %. Abs. alkoholból többször átkristályosítva 0,8 g, o.p.: $142-143^{\circ}$.

Analízis: $C_{16}H_{15}N_3 = 249,30$. Számított N%: 16,86. Talált N%: 16,80.

A szűréskor átmenő 2,25 g sárga olajat vákuumdesztillálva átment 6 Hgmm-en $210-212^{\circ}$ -on, 1,2 g sárga olaj, n_D^{20} : 1,5941. Termelés: 24 %.

Analízis: $C_{16}H_{15}N_3 = 249,30$. Számított N%: 16,86. Talált N%: 17,18.

Ciklohexil-azid és fenilacetilén

5,0 g ciklohexilazid /4 cmol/ és 4,0 g fenilacetilén /4 cmol/ elegye $140-150^{\circ}$ között egy órán át reagált. A lehüléskor bedermedő elegyet leszivatva és a nyert szintelen kristályos anyagot éterből kristályosítva, kivált 4,4 g szintelen lemezes kristály, o.p.: $110-111^{\circ}$. Termelés: 49%.

Analízis: $C_{14}H_{17}N_3 = 227,30$. Számított N%: 18,49. Talált N%: 18,25.

Az anyalugok bepárlása után maradt 3,05 g olaj, mely lassan be-kristályosodott. Petroléterből ismételt átkristályosítás után 0,6 g, o.p.: 65° . Termelés: 34 %.

Analízis: $C_{14}H_{17}N_3 = 227,30$. Számított N%: 18,49. Talált N%: 18,41.

 β -Aceto-azido-D-glükóz és fenilacetilén

10,2 g β -Aceto-azido-D-glükóz /2,7 cmol/ és 4,5 g fenilacetilén /4,5 cmol/ elegye 150° -os olajfürdőn mintegy 2,5 óra lefolyása alatt homogénizálódik, majd barnás kristálytömeggé dermed. A nyers termék 1000 ml abs. alkohollal forralva feloldódik. Lehülve 4,0 g /31 %/ kristályos anyag válik ki. Abs. alkoholból mégegyszer átkristályosítva 3,0 g, o.p.: 218° , $[\alpha]_D = -65,3$ /kloroformban, $c = 1,6/$.

Analízis: $C_{22}H_{25}O_9N_3 = 475,44$. Számított N%: 9,04. Talált N%: 8,96.

A nyers termék első átkristályosításakor nyert alkoholos anyalugot vákuumban szárazrapárolva 7,0 g anyag maradt vissza. A terméket 50 ml ecet-észterben melegen oldva, 150 ml petroléter hatására olajos, később megszilárduló anyag vált ki, mely abs. alkoholból átkristályosítva 2,2 g /17,2%/ o.p.: 135° , kristályos anyagot eredményezett. Abs.alkoholból kétszer átkristályosítva 1,1 g, o.p.: 142° , $\alpha_D -26,5$ /kloroformban, $c = 1,2/$.

Analízis: $C_{22}H_{25}O_9N_3 = 475,44$. Számított N%: 9,04. Talált N%: 8,94.

β -Aceto-azido-D-galaktóz és fenilacetilén

5,1 g β -Aceto-azido-D-galaktóz /kb. 1,4 cmol/ és 2,25 g fenilacetilén /kb. 2,3 cmol/ elegye 150°-os olajfürdőn mintegy 4 óra lefolyása alatt homogenizálódik, majd barnás kristálytömeggé dermed. A nyers termék 200 ml abs.alkohollal forralva feloldódik. Lehűlve 2,3 g kristályos anyag válik ki. Abs. alkoholból mégegyszer átkristályosítva 2,0 g /31 %/, o.p.: 202°. $[\alpha]_D = -41,6$ /kloroformban, c = 0,8/.

Analízis: $C_{22}H_{25}O_9N_3 = 475,44$. Számított N%: 9,04. Talált N%: 8,96.

A nyers termék első átkristályosításakor nyert alkoholos anyalugot vákuumban szárazra párolva 3,4 g anyag maradt vissza. A termék kétszeri abs. alkoholból történt átkristályosítása 1,6 g /25 %/, o.p.: 192° kristályos anyagot eredményezett. További két átkristályosítás hatására, o.p.: 194°, $[\alpha]_D = -7,9$ /kloroformban, c = 0,8/ már sem az olvadáspont sem a forgatóképesség nem változik. Keverék olvadáspont a másik izomerrel /o.p. 202°/ 8-9° depressziót eredményez.

Analízis: $C_{22}H_{25}O_9N_3 = 475,44$. Számított N%: 9,04. Talált N%: 9,20.

Tritilazid és fenilacetilén

1,43 g tritilazid /5 mmol/ és 0,51 g fenilacetilén /5 mmol/ elegye 3 órán át 150-160° között reagált. A hidegen bedermedő keveréket 10 ml abs. alkoholal forrón digerálva, majd leszivatva 1,33 g világos, kristályos anyag maradt vissza, o.p.: 206-210 C°. Termelés 69 %. Etilacetátból megismételt átkristályosítás után 0,5 g, o.p.: 208-210 C°.

Analízis: $C_{27}H_{21}N_3 = 387,46$. Számított N%: 10,85. Talált N%: 11,05.

Az alkoholos anyalug feldolgozása sem szolgáltatta a másik izomert

Benzilazid és difenilacetilén

Moulin⁸ reakciójának módosítása az alábbiak szerint:

0,67 g benzilazid /5 mmol/ és 0,89 g difenilacetilén /5 mmol/ elegye 150-160° között 7 órán át reagált. A lehűléskor bedermedő elegyet éterpetroléter elegyből kristályosítva, 1,0 g fehér kristályos anyag maradt vissza, o.p.: 110-111 C°. Termelés 64 %.

Analízis: $C_{21}H_{17}N_3 = 311,37$. Számított N%: 13,50. Talált N%: 13,54.

 β -Fenil-etil-azid és difenilacetilén

0,74 g β -fenil-etil-azid /5 mmol/ és 0,89 g difenilacetilén /5 mmol/ elegye 150-160°-on 7 órán át reagált. A lehűléskor bedermedő kristálytömeget abs.alkoholból kristályosítva 1,13 g fehér kristályos anyag vált ki, o.p.: 108-109 C°. Termelés 70 %.

Analízis: $C_{22}H_{19}N_3 = 325,39$. Számított N%: 12,92. Talált N%: 12,96

Ciklohexilazid és difenilacetilén

0,63 g ciklohexilazid /5 mmol/ és 0,89 g difenilacetilén /5 mmol/ elegye 120–150° között 3 órán keresztül reagált. Lehűlés után az elegyből 10 ml petroléter hozzáadására fehér kristályos anyag vált ki. Leszivatva 0,70 g, o.p.: 160 C°. Termelés 46 %. Éterből megismételt kristályosításra 0,45 g, o.p.: 162 C°.

Analízis: $C_{20}H_{21}N_3 = 303,39$. Számított N%: 13,85. Talált N%: 13,41.

Köszönettel tartozunk Faragó Teréz tud.s.munkatársnak az abszorpció spektrumok felvételéért, Molecz István technikusnak és N.Járdánházy Juditnak, akik a kísérletek elvégzésénél működtek közre, valamint Kerecsényi Györgyné technikusnak és Barkics Mária laboránsnak a mikroanalízisek elvégzéséért.

Összefoglalás

Az azidok addíciós triazolképzésének sztereikus sajátosságait tanulmányozva, megállapítottuk, hogy a fokozatosan nagyobb térkitöltésű fenil-etil-azid, ciklohexilazid, aceto-azido-glükóz és aceto-azido-galaktóz, valamint a trifenil-metil-azid közül, csak ez utóbbi ad egyfajta triazol módosulatot, míg az előzőek közel azonos termeléssel két izomert szolgáltatnak. Orientált addíció a triazolképzésnél ezek szerint csak igen nagymérvű térbeli gátlásnál lép fel.

A cukor-azidokból nyert triazol-párok szerkezeti bizonyításával kiegészítettük Micheel és Baum közlését, mely csak egyféle cukor-izomerről tesz említést.

Fenilacetilén helyett difenilacetilént alkalmazva, új triazol-vegyületek előállításával kimutattuk, hogy ez esetben az addíciót a reaktánsok térkitöltése már erősen befolyásolja: az egyszerű alkil- és aril-azidok mellett csak a ciklohexil-azid szolgáltat triazolt, az aceto-azido-cukor, valamint a tritilazid már nem reagál.

Irodalom

1. Messmer A., Pintér I.: MTA KKKI Közleményei 1, 89 /1958/
2. Lieber E., Chao T.S., Ramachandra Rao C.N.: J.Org.Chem. 22, 238/1957/
3. Lieber E., Chao T.S., Ramachandra Rao C.N.: J.Org.Chem. 22, 238/1957/
4. Bertho A.: Ann. 562, 229 /1949/
5. Lifschitz I., Girbes G.: Ber. 61, 1488 /1928/
6. Micheel F., Baum G.: Ber. 90, 1595 /1957/
7. Gompper R.: Ber. 90, 382 /1957/
8. Moulin F.: Helv. 35, 167 /1952/
9. Müller S., Messmer A.: Közlés alatt

Alkalmazott Magkémiai Osztály Közleményei

Vezető: Lengyel Tamás
a kém.tud.kandidátusa

LABORATÓRIUMI DESZTILLÁCIÓS KOLONNÁBAN BEKÖVETKEZŐ CSEPP- ELRAGADÁS VIZSGÁLATA RADIOAKTIV NYOMJELZŐ TECHNIKÁVAL

Lengyel Tamás

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

Bevezetés

Ipari desztillációs és abszorpciós tornyok tervezésénél a torony fő méreteinek, és az elvégzendő művelet által megszabott főbb követelményeknek összehangolása ma már könnyen megoldható. Adott termelékenység és elválasztás esetén az átmérő és a torony-magasság többé-kevésbé definiált. A torony belső kiképzésénél már több variáció adódik, és az optimális készülék kialakítása érdekében számos körülményt kell tekintetbe venni. Az ipari kolonnák belsejének kialakításánál jelentős szerepet játszik az adott körülmények között jelentkező folyadékfelvétel /holdup/, ellenállás, valamint a csepp-elragadás /entrainment/ mértéke; ez utóbbinak számításával az irodalom nem foglalkozik behatóan, és e jelenséget csak néhány közlemény tárgyalja /1., 2., 3., 4./.

Az ipari berendezések tervezésénél az entrainment becslését a folyadék- és gőzsűrűség, a gőzsebesség, továbbá - buboréksapkás tornyok esetében - a lefolyó-nyílások méreteinek ismeretében végzik. Az empirikus és fél-empirikus összefüggések segítségével való számításokat több helyen is ismer-tetik /5., 6., 7./.

A laboratóriumi méreteken általában alkalmazott töltött kolonnák méretezésének módszere az ipari berendezésekével analóg. A magasságot itt is az elméleti tényérszám, illetve az egy elméleti tényérral egyenértékű magasság /HETP/ szabja meg. Az átmérő számításánál rendszerint a maximális terhelést veszik figyelembe; a kolonna további elemeit /töltelék kiválasztása, töltelék mérete, elhelyezése stb./ azonban rendszerint különösebb elméleti megfontolás nélkül, analógia alapján állítják össze /8/. Ennek megfelelően, laboratóriumi méreteken nem a kolonna aprólékos tervezése, hanem a kialakított berendezésnél alkalmazott körülmények esetén tapasztalható jelenségek tanulmányozása tekinthető legfőbb feladatnak.

Az egyes kolonnák és töltelék-típusok jellemzőiről, valamint e berendezések működéséről az irodalom elég részletesen megemlékezik, azonban

néhány hiányosság miatt az áttekintés nem mondható teljesnek /9., 10/. E dolgozat keretében egy a kolonna működésének megítélése szempontjából fontos jelenség, a csepp-elragadás vizsgálatával kívánok foglalkozni.

Az entrainment kialakulása

A desztillációs kolonnák túlzott megterhelése esetén, különösen vákuumban történő frakcionálás során számolni kell azzal, hogy a megnövekedett gőzsebesség folytán a gőz kisebb-nagyobb folyadék-cseppeket ragad magával. Ez a körülmény károsan befolyásolja az elválasztást, és különösen ipari berendezéseknél egyéb meghibásodások okozója lehet /11/. A jelenség szemléletes magyarázata az, hogy a forralás túlzott mértéke vagy helytelen módja következtében a gőztér tenzióját elérő folyadék-fázis fellazul, és a buborék-képződés kapcsán keletkezett gőz olyan sebességgel hord magával folyadékcseppeket a gőztérbe, amely e cseppek teljes elgőzöltetéséhez szükséges időt nem biztosítja. Ez a jelenség egyébként különösen a késleltetett forrás esetében figyelhető meg. Az elmondottakból következik, hogy ez a csepp-elragadás a kolonna teljes hossza mentén érvényesülhet, mivel a belső deflegmálódás folytán kondenzált fázis jelenlétével az egész berendezésben számolhatunk. Az iparban használatos buboréksapkás berendezéseknél a kondenzátum a visszafolyó vezeték által biztosított rétegvastagságban tányéronként halmozódik fel, míg az egyéb rendszerű kolonnáknál, így a laboratóriumi töltelék kolonnáknál is a dinamikus folyadékfelvétel biztosította mennyiség tekinthető az entrainment forrásául. Megjegyzendő, hogy ez a mennyiség általában lényegesen kisebb a forraló-térben elhelyezett folyadék mennyiségénél, éppen ezért rendszerint csak a forralótérből távozó cseppeket szokás a vizsgálatoknál figyelembe venni.

Mint már említettük, a csepp-elragadás egyik legfőbb hátránya, hogy az elválasztás hatásfokát rontja. Ez annak a következménye, hogy a kolonna bármelyik tányérján helyetfoglaló folyadék nem csupán az alatta lévő tányér gőzével, hanem annak folyadékával is közvetlenül érintkezik.

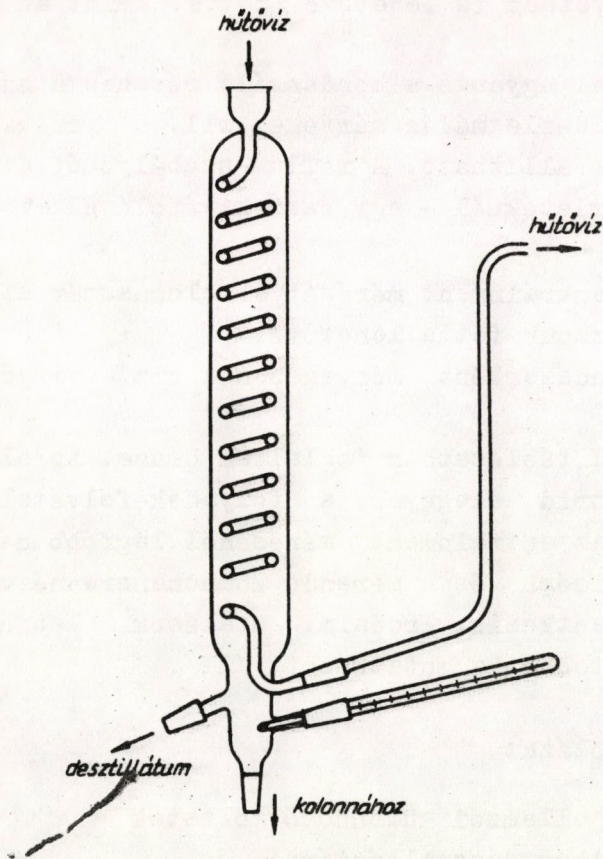
Colburn vizsgálatai szerint a tányérhatásfok és az entrainment mértéke között az alábbi összefüggés érvényes /12/:

$$\eta = \frac{\eta'}{1 + \frac{\eta' E}{R}} \quad 1.$$

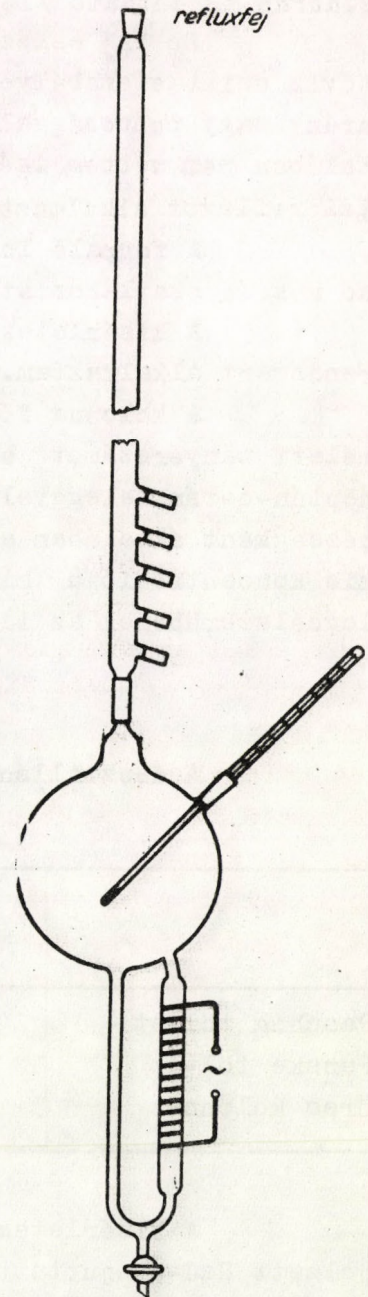
A Colburn féle összefüggésnek az a gyakorlati következménye, hogy normális üzemvitel esetén még a százalékos nagyságrendű entrainment sem okoz komolyabb hatékonyság-csökkenést, ill. ez az általános tányérhatásfokkal együtt vehető figyelembe.

Az entrainment másik gyakori következménye, hogy a gőzzel felhordott folyadék-cseppek eltömik a finomabb nyílásokat, rásülhetnek a kolonna

belső falára, továbbá kis koncentráció esetén is jelentősen ronthatják a desztillátum minőségét /pl. gyógybenzin/. Ezen tényezők figyelembevételének fontossága az egyes desztillációs feladatok jellege szerint változik.



2. ábra
Reflux szabályozó feltét



1. ábra
Kísérleti berendezés az entrainment vizsgálatára

Kísérleti rész

A kísérleti munka során a laboratóriumi desztillációnál általánosan alkalmazott körülmények fenntartására törekedtem. A vizsgálatokat az 1. ábrán látható szakaszos működésű készülékkel végeztem.

A forraló edény 400 ml-es termoszfion fűtésű lombik. Az ilyen típusú hőközlés egyre elterjedtebb, és egyenletes forrást biztosít. Fűtőszálként $70 \Omega/m$ ellenállású huzalt alkalmaztam, amely összesen 200 W teljesítményt biztosított. A fűtőtelsítmény toroid transzformátorral volt szabályozható.

A forralólombikhoz csiszolatosan csatlakozott a 2 cm átmérőjű, 1 m hosszú kolonna, amelyet az egyes kísérleteknél 3 mm-es kerámiai Raschig-gyűrűvel, vagy ezüstből készült 3 mm-es, három menetes Fenske-spirállal töltöt-

tem meg. Összehasonlításképpen a kolonna tulajdonságait töltet nélkül is megvizsgáltam.

A kolonna felső, csiszolatos része sajátos kiképzésű hűtőben folytatódott, amely egyben a reflux-szabályozást is lehetővé tette, amint az a 2. ábrán is látható /13/.

Az "A" oszszolat elforgatásával ugyanis a kondenzáló részben a hűtővíz szintje szabályozható, és ezzel a deflegmálás mértéke, ill. a reflux-arány nagy pontossággal a kívánt mértékre állítható. A reflux-szabályozót általában nem vettem igénybe, mivel a kísérleteknél – egy eset kivételével – totál refluxot alkalmaztam.

A forraló lombikból származó entrainment mérését a kolonnaszár alsó részén csatlakoztatott öt mintavevő csanak tette lehetővé.

A kísérletek során modell-rendszerként lényegében a viz - vízgőz rendszert alkalmaztam.

A kolonna főbb jellemzőit az I. táblázatban foglaltam össze. Az elméleti tényérszámot benzol-széntetraklorid eleggyel, a folyadék-felvételt heptán-cetán eleggyel határoztam meg. Az entrainment mérésénél legfőbb nehézségként általában az igen kis mennyiségű és a mérendő komponensre nézve kis koncentrációjú minta elemzése jelentkezik. Irodalmi utalások alapján legcélszerűbbnek az izotópos nyomjelző technika mutatkozott /11/.

I. táblázat

A desztillációs kolonna főbb jellemzői különböző töltetek esetén, atmoszférikus desztillációnál

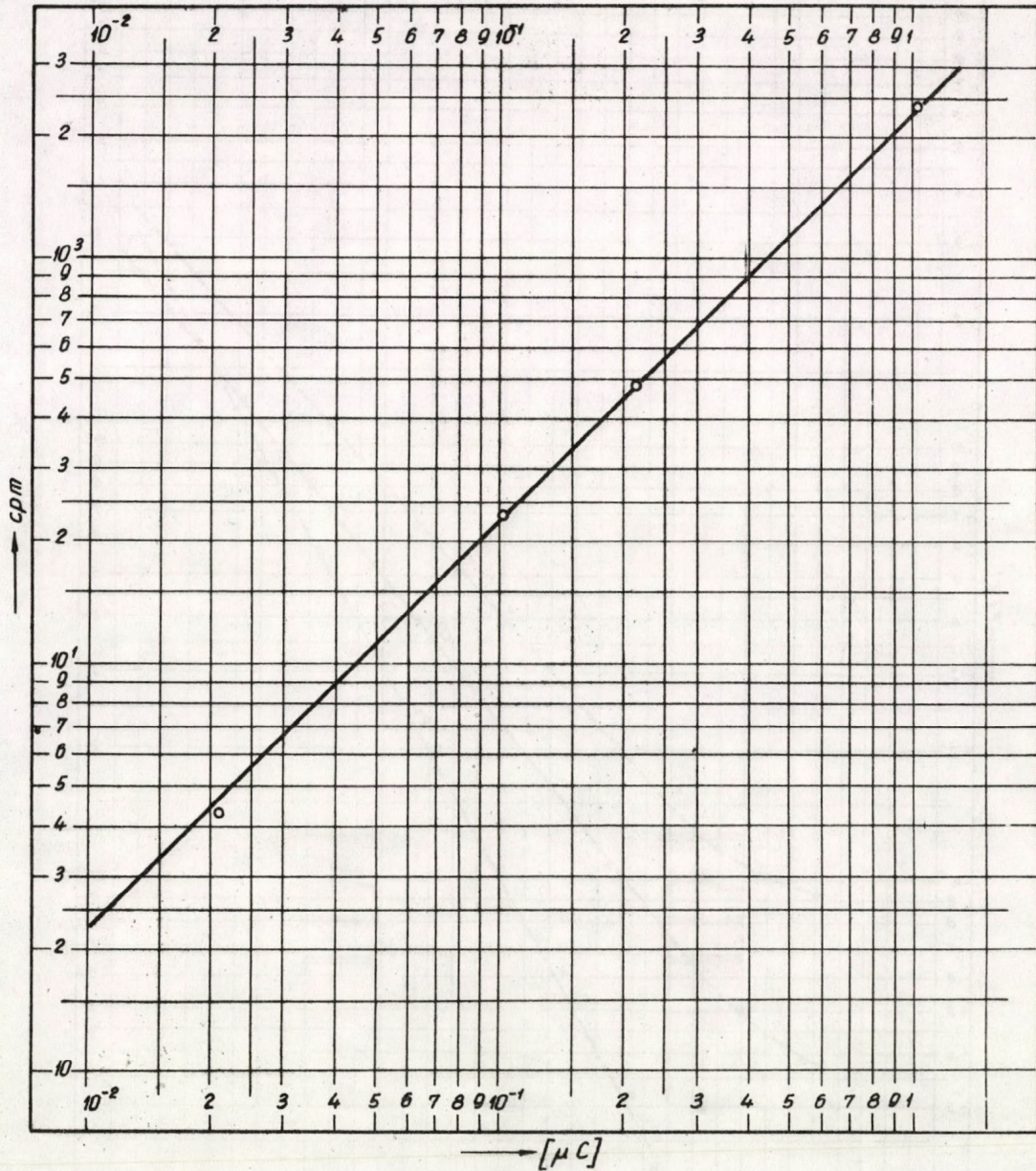
	Dinamikus foly.felv. ml	Elméleti t.szám	Δp v.o. mm
Raschig töltet	12	12	100 - 200
Fenske töltet	16	17	150 - 300
Üres kolonna	5	7	20 - 50

A kísérleteknél úgy jártam el, hogy a forraló térbe J^{131} izotóppal jelzett NaJ-ot juttattam, amely a forrásban lévő vízben maradék nélkül oldódott, viszont a gőztérbe csupán csepp-elragadás esetén kerülhetett. A bejuttatott aktivitás és a minta mért aktivitásának ismeretében az entrainment %-ban könnyen kifejezhető volt.

Egy-egy kísérlethez 1,5 mC/ml fajlagos aktivitású, összesen 0,2 mC J^{131} -et tartalmazó oldatot használtam fel.

Az aktivitás mérését halogén-töltésű, merülő típusú GM csővel, folyadékfázisban végeztem. A csövet előbb ismert aktivitású NaJ 131 oldattal kalibráltam, így a mért aktivitások μC egységekben voltak kifejezhetőek

/lásd 3.ábra/. Az ismerttetett körülmények között a percenként mért impulzusok száma általában 10^2 nagyságrendbe esett. Az alkalmazott cső működéséről és kialakításáról egy másik közlemény keretében számoltam be /14/.

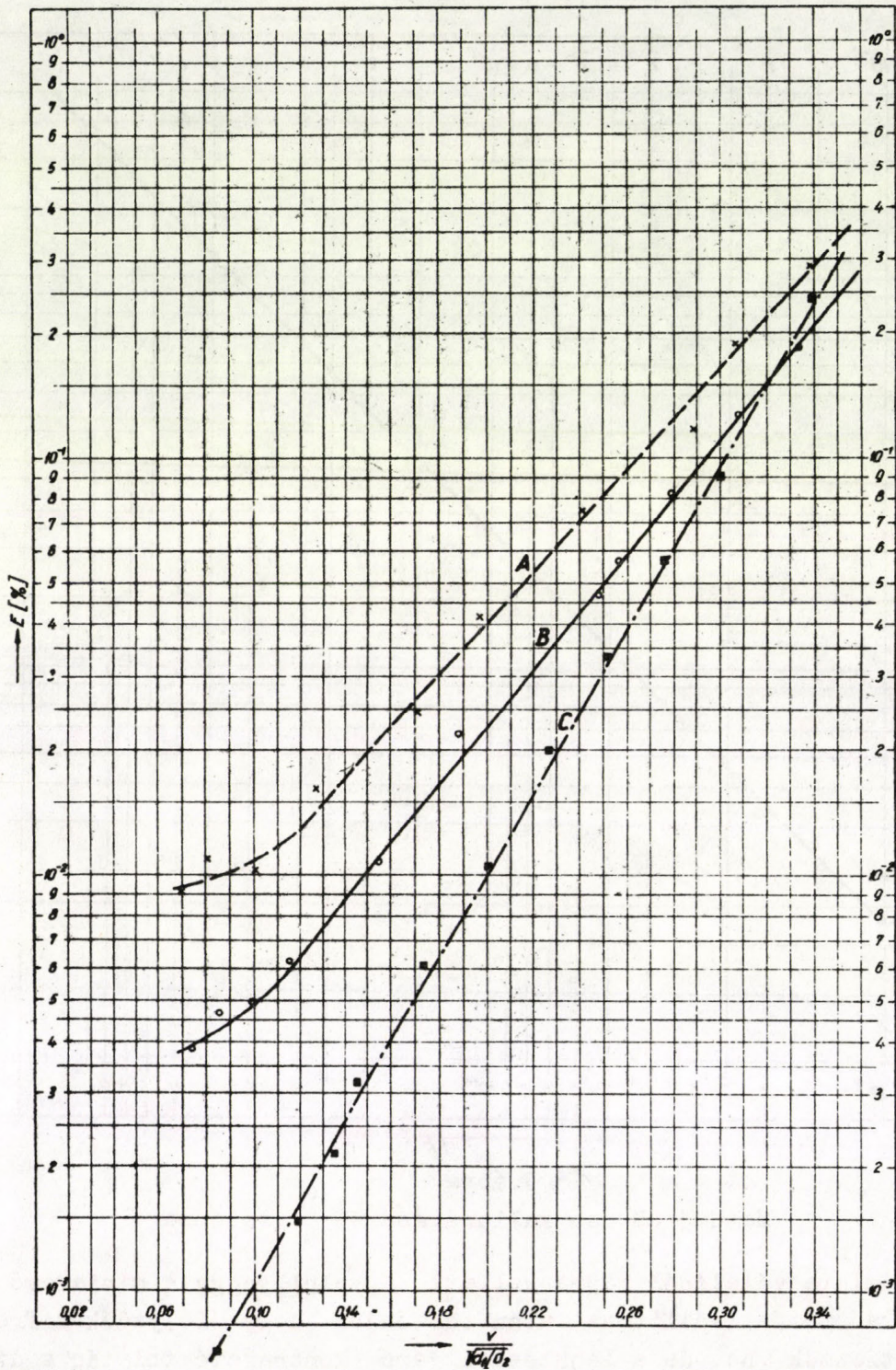


3.ábra

Merülő GM cső kalibrálása J^{131} izotópra

A minta vételénél arra kellett ügyelni, hogy a mintavevő nyitása közvetlenül a fűtés leállítása után történjék, hogy folyadék-kifröcskölés már ne következzen be, de a lehűléssel járó kontrakció folytán a dinamikus folyadék-felvétel ne csökkenjen.

Az atmoszférikus nyomáson lefolytatott kísérletek adataiból az a következtetés vonható le, hogy az entrainment mértékére kapott értékek a gőzsebességgel és a gőz-, ill. folyadék-sűrűséggel a Carey által bevezetett összefüggés alkalmazásával hozhatók kapcsolatba, mely szerint

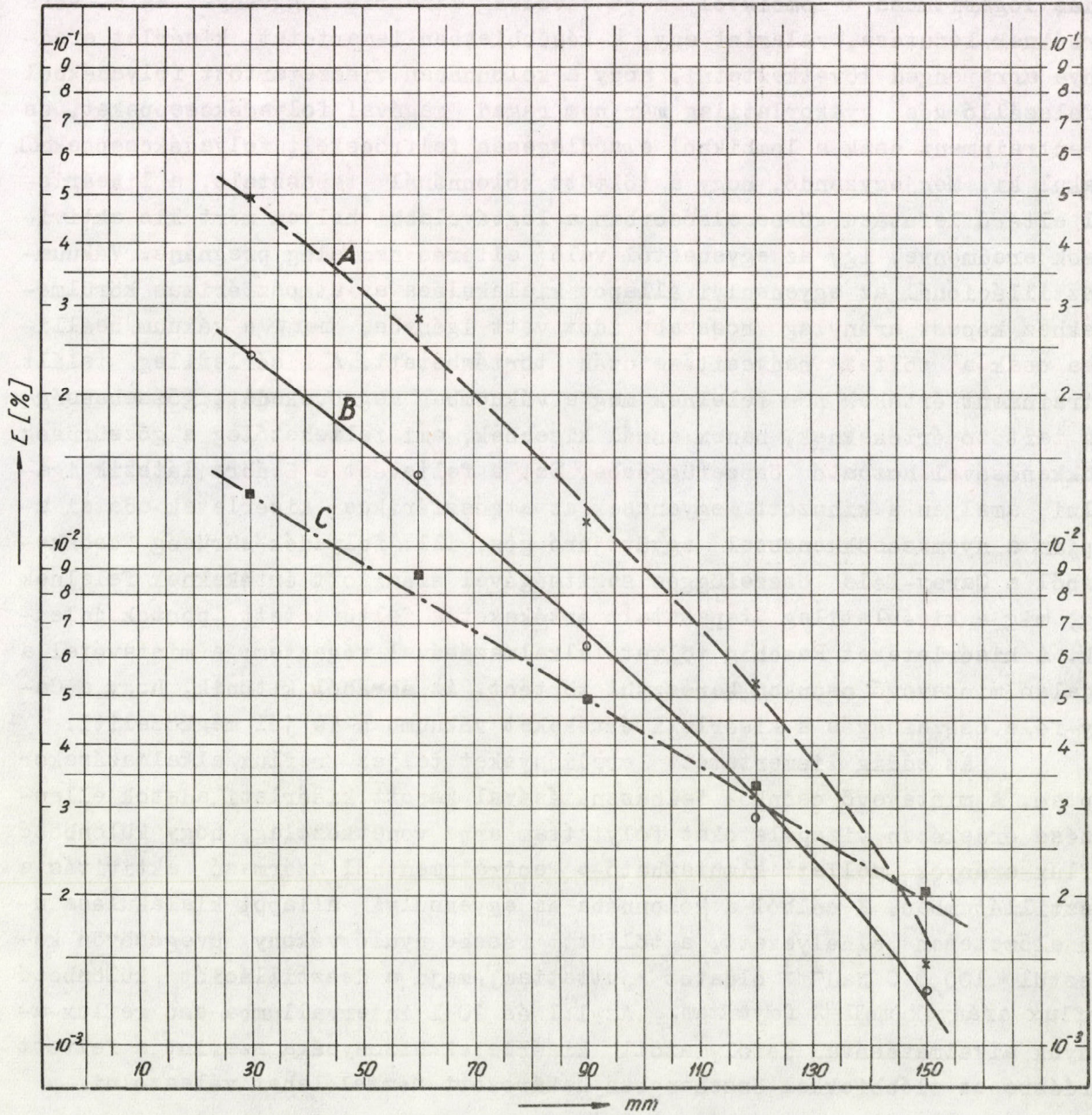


4. ábra

Csepp-elragadás az általános gőzterhelési paraméter függvényében
 A: Fenske spirál töltet; B: Raschig gyűrű töltet; C: Üres kolonna

$$E = f \frac{v}{\sqrt{d_1/d_2}}$$

/5/. A 4.ábrán az alsó csonkon tapasztalt entrainmentet a $\frac{v}{\sqrt{d_1/d_2}}$ hányados, az un. általános gőzterhelési paraméter függvényében tüntettem fel. Az ábrából kitűnik, hogy ha a desztilláció sebessége egy igen kis határértéket meghalad, az említett koordinátarendszerben lineáris összefüggést kapunk.



5. ábra

Csepp-elragadás a forraló lombiktól mért távolság függvényében 10 cm/sec lineáris gőzsebesség mellett

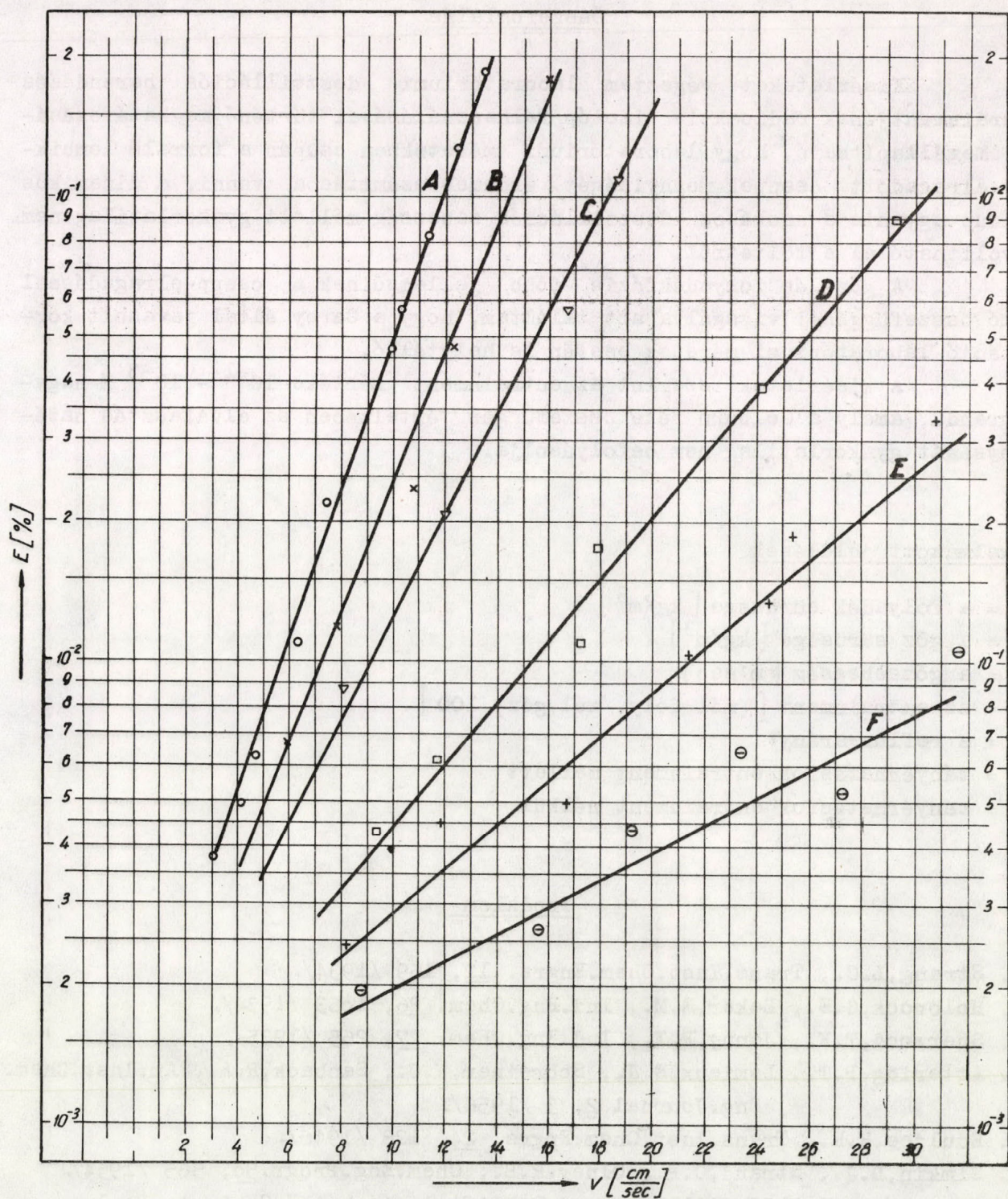
A: Fenske spirál töltet; B: Raschig gyűrű töltet; C: Üres kolonna

Figyelemre méltó, hogy a kis gőzsebességeknél megmutatkozó nem lineáris szakasz csak a töltött kolonnákra jellemző, míg üres cső esetén a linearitás a megvizsgált teljes tartományban érvényesül.

A várakozásnak megfelelően a nagyobb folyadék-felvételt biztosító Fenske-spirál töltelék esetében a csepp-elragadás is nagyobb.

Az 5. ábrán az entrainment mértékét a forraló lombiktól mért távolság függvényében tüntettem fel. Látható, hogy a kétféle töltelékre jellemző görbék közel azonos lefutásúak, míg üres kolonna esetében a csepp-elragadás logaritmus a lombiktól mért távolság lineáris függvénye. Az 5. ábra görbéinek lefutása, valamint egy, a későbbiekben ismertetett kísérlet eredménye arra enged következtetni, hogy a kolonnában visszatartott folyadékból a felszálló gőz gyakorlatilag már nem ragad magával folyadékcseppeket, és az entrainment csak a lombikból elsődlegesen felfröcskölt folyadékcseppekből alakul ki. Megjegyzendő, hogy a töltött kolonnánál tapasztalt, a lineáris-tól eltérő lefutású görbe elsősorban a legtávolabbi helyen mért kis aktivitások eredménye, így az egyenestől való eltérés nem elég pregnáns. Vákuumdesztillációnál az egyensúlyi állapot kialakulása az atmoszférikus körülményekhez képest aránylag hosszabb időt vett igénybe, mert a vákuum beállítása csak a töltet nedvesítése után történhetett. A kísérletileg talált entrainment értékek nem felelnek meg a vákuumban megnövekedett gőzsebességhez tartozó értékeknek, hanem annál kisebbek, ami feltehetőleg a gőzsűrűség csökkenésével hozható összefüggésbe. Ezt a feltevést a 6. ábra látszik igazolni, amelyen a kihuzott egyenesek az atmoszférikus kísérletek adatai alapján a nyomáscsökkenéssel együttjáró gőz, ill. folyadék-sűrűség csökkenésből a Carey-féle összefüggés segítségével számított értékeknek felelnek meg, míg a kísérletileg tapasztalt értékeket a feltüntetett pontok jelentik. A kísérleteket Raschig töltet alkalmazásával végeztem; a mintavétel a legalsó mintavevő csonkon keresztül történt. Az ábrából kitűnik, hogy a Carey-féle összefüggés a kísérleti értékeket vákuumban is jól megközelíti.

Az eddig ismertetett eredményeket teljes reflux alkalmazásakor kaptam. A mintavevő csonkok felhasználásával kapott kísérleti adatok ellenőrzése érdekében vizsgálatokat folytattam arra vonatkozólag, hogy különböző reflux-arányok mellett kimutatható-e entrainmentből származó aktivitás a desztillátumban. E célból a kolonnába az egyensúlyi állapot kialakulása után előzetesen elhelyezett, a töltött részbe nyúló vékony üvegcsövön keresztül 100μ C NaJ^{131} oldatot juttattam, majd a desztillációt különböző reflux arányok mellett folytattam. Az 1:1 és 20:1 intervallumba eső reflux-arányok alkalmazásával lefolytatott kísérletek bizonyossága szerint a feltett kérdésre az előbbiekkal összhangban határozott nemi lehet válaszolni.



6.ábra

Csepp-elragadás a gőzsebesség függvényében különböző nyomásokon
 A: 760 torr; B: 500 torr; C: 300 torr; D: 100 torr; E: 50 torr;
 F: 10 torr.

Összefoglalás

Kísérleteket végeztem laboratóriumi desztillációs berendezés entrainmentjének radioaktív izotóp felhasználásával történő meghatározására. Megállapítható, hogy laboratóriumi méretekben csupán a forraló lombikból elragadott cseppek mennyiségét érdemes számításba venni, a dinamikus holdup ugyanis a szokásos desztillációs sebesség mellett gyakorlatilag nem távolítható el a töltetről.

A gőz- és folyadékfázis főbb jellemzőinek a csepp-elragadással való összefüggését vizsgálva azt találtam, hogy a Carey által javasolt korreláció laboratóriumi méretek esetén is helytálló.

A kísérletek szerint az entrainment mértéke $10^{-1} - 10^{-3} \%$ nagyságrendű, amely a Colburn féle összefüggés értelmében az elválasztás hatékonyságát gyakorlatilag nem befolyásolja.

Alkalmazott jelölések

- d_1 = a folyadék sűrűsége [kg/m³]
 d_2 = a gőz sűrűsége [kg/m³]
 v = a gőzsebesség [m/sec]
 E = az entrainment [(mól foly./mól gőz) 100]
 R = a reflux-arány
 η = tényérhatásfok entrainment mellett
 η' = tényérhatásfok entrainment nélkül

Irodalom

1. Strang, L.C., Trans.Inst.Chem.Engrs. 12, 169 /1934/.
2. Holbrook, G.E., Baker, E.M., Ind.Eng.Chem. 26, 1063 /1934/.
3. Sherwood, T.K., Jenny, F.I., Ind.Eng.Chem. 27, 265 /1935/.
4. Atteridge, P.T., Lemieux, E.J., Schreiner, W.C., Sanback, R.A., Am.Inst.Chem. Eng. Journal 2, 3 /1956/.
5. Eduljee, H.E., Trans.Inst.Chem.Engrs. 24, 128 /1946/.
6. Simkin, D.J., Strand, C.P., Olney, R.B., Chem.Eng.Progr. 50, 565 /1954/.
7. Kirschbaum, E., "Destillier- und Rektifiziertechnik", Springer Verl., Berlin /1950/.
8. Todd, F., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 17, 175 /1945/.
9. Carney, T.P., "Laboratory Fractional Distillation" Macmillan Comp., New York /1949/.
10. Rosengart, M.I., "Die Technik der Destillation und Rektifikation im Laboratorium", VEB Verl., Berlin/1954/.

11. Wagner, C.D., Lukens, H.R., Hughes, R.R., *Nucleonics* 14, 4, 78 /1956/.
12. Colburn, A.P., *Ind.Eng.Chem.* 28, 526 /1936/.
13. Tzeng-Jiueq Suen, *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.* 13, 519 /1941/.
14. Ádám, L., Lengyel, T., *Acta Chim.Hung.* megjelenés alatt.

A LÉGKÖRI CSAPADÉK RADIOAKTIVITÁSÁNAK VIZSGÁLATA SORÁN
NYERT TAPASZTALATOK

Ádám László és Lengyel Tamás

Az elmúlt években végrehajtott hasadási és termonukleáris robbantások következtében a légkör bizonyos mértékű radioaktivitással szennyeződött. A radioaktiv szennyezetségre vonatkozó vizsgálatok közül jelenleg egyik legfontosabb a csapadék radioaktivitásának mérése.

A radioaktiv szennyezés primer módon főként aktív porként jelentkezik, amelyet az atmoszférikus légáramlás messze szétszór, és így a robbanási centrumtól aránylag távol is kimutatható radioaktiv eső formájában.

A radioaktiv por keletkezése két folyamatra vezethető vissza:

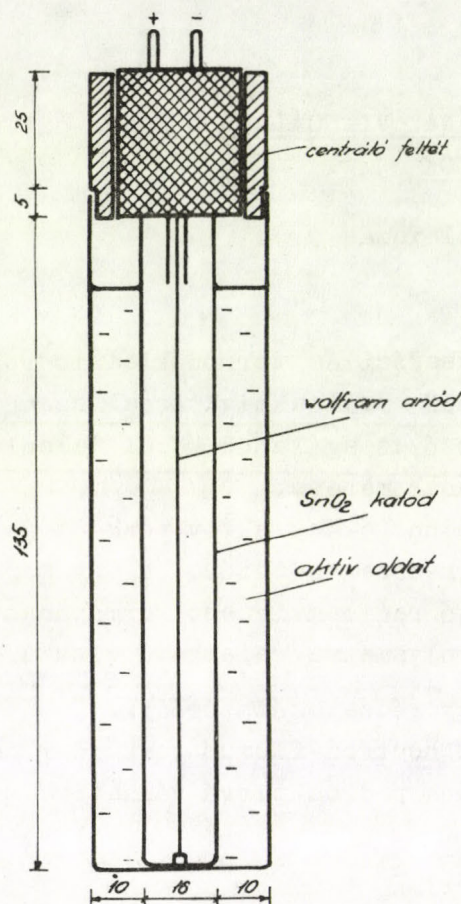
1. A robbanáskor a bomba hasadó anyagának egy része szétszóródik.
2. A robbanás pillanatában fellépő jelentős neutron-fluxus szekunder radioaktivitást indukálhat. A neutronok hatására radioaktívává válhat:
 - a/ a bomba-köpeny,
 - b/ a légkörben lévő gázok és szennyezések,
 - c/ földközelségben végzett robbantás esetén a robbanást követő szívóhatással levegőbe került finom, nagy részben kolloid szemcse-nagyságu port tartalmazó aeroszól.

A radioaktiv por a robbanás során kialakuló nagy hőmérséklet következtében a fent részletezettek alapján főként fémoxidokból áll. E fémoxid por a robbanás körülményeitől, valamint a szemcsenagyságtól függően a troposzférába, esetleg a sztratoszférába is kerülhet, és ennek megfelelően huzamosabb ideig - utóbbi esetben évekig is - lebegésben maradhat /1/.

A troposzférában elhelyezkedő aeroszól radioaktiv gócinak kilugozásához már 1-2 mm-nek megfelelő eső is elegendő /2/. A gyakorlat is azt mutatja, hogy nagyobb esőzés esetén az első néhány mm a csapadékkal földre kerülő aktivitásnak csaknem teljes mennyiségét tartalmazza, és a további esőmennyiség az aktivitás szempontjából már higitólag hat.

Vizsgálataink során $0,25 \text{ m}^2$ felületű csapadék-gyűjtő tölcserélet alkalmaztunk; a tölcser zárt térben elhelyezett kalibrált mérőedénybe toroklott, így párolgási veszteséggel, valamint utólagos szennyezéssel nem kellett számolnunk.

Itt kell megemlítenünk, hogy a városi elhelyezés és az uralkodó szélirány a mintavétel szempontjából nem volt előnyösnek mondható, és ezért mérési eredményeink értékelésénél mindig figyelembe kell venni, hogy a csapadék-minták gyári környezetből származnak.



1. ábra

A csapadék aktivitásának vizsgálatát általában szárazra párolás után, a szilárd maradékból végzik. Ez a módszer több hibalehetőséget rejt magában, mivel egyrészt a szárazra párolás során óhatatlanul bekövetkező helyi túlhevítések miatt a rendszerint sósavas közegben jelenlévő, illékonyabb kationok egy része eltávozhat, másrészt a szilárd fázisban való mérés rendszerint nehezen számításba vehető önabszorpciós hibával jár együtt. A fenti indokok miatt, és egyben a mérések meggyorsítására méréseinket cseppfolyós fázisban, merülő típusú halogén töltésű Geiger-Müller csővel végeztük. A 100 ml-re bepárolt csapadék a GM cső mintegy 12 cm magas aktiv katód felületét 10 mm-es rétegben vette körül, mivel a hengeres GM cső sík fenéklapja az ugyancsak hengeres mintaedényen nyugodott. A cső vázlatos elrendezését az 1. ábra mutatja.

Mivel a robbanási helytől nagyobb távolságban elsősorban a hosszabb felezési idejű béta sugárzó nuklidok jelenlétével kell számolni /3/, és e izotópok maximális béta energiája saját tapasztalatok, valamint irodalmi adatok alapján /4/ átlagosan 0,4-0,6 MeV, GM csövünket erre a sugárzási energiára kalibráltuk, és így a vizsgálatok során az aktivitásokat közvetlenül $m\mu\text{C}$ -ben fejezhetjük ki.

A bevezetésben részletezettek miatt a csapadékkal földre került aktivitást két mértékegységben kell megadnunk; $m\mu\text{C}/\text{ml}$, valamint $m\mu\text{C}/\text{m}^2$ dimenzióban. A légkör aktivitásának kilugozási sebessége igen gyors lévén, az első mértékegység csak tájékoztató adatokat szolgáltat; ugyanakkor a második elv szerint kifejezett, föld-felületre vonatkoztatott aktivitás ugyancsak nem ad átfogó képet, mivel Magyarország csapadék-eloszlási térképe igen differenciált, és ezért helyi tapasztalatok nagyobb területre való kivetítése nem célirányos. Bár a 100 ml-re való bepárlás során számottevő szilárdanyag kiválás még nagyobb csapadék-mennyiség esetén sem tapasztalható, a városi mintavétel következtében jelentős mennyiségű vizoldhatatlan korom primer jelenlétével kell számolni. Ennek megfelelően a vizsgálatra kerülő csapadék-minta szuszpenzió jellegű. Mivel a szuszpendált korom fajlagos felülete elég

nagy, alkalmas arra, hogy - elsősorban a kationokra nézve - adszorptív hatást fejtsen ki. A nagyobb pontosság érdekében végzett hosszabb mérések során ennek megfelelően azt tapasztaltuk, hogy a korom ülepedési sebességének megfelelően az aktivitás az alkalmazott mérési módszer geometriai faktorai szerint meghatározhatóan folyamatosan változott.

E jelenség kiküszöbölése érdekében kísérleteket végeztünk arra vonatkozóan, hogy a szuszpendált szemcséket az aktív kationoktól elkülönítsük. Hosszabb vizsgálódás után legmegfelelőbbnek azt találtuk, hogy a mintát fekete-sávós szűrőpapíron szűrtük át, és a maradékot 50 ml 1 n sósavval átmostuk. A vizes és sósavas szüredéket egyesítve, és végül 100 ml-re bepárolva a mérés már homogén fázisban volt lefolytatható, és a savas kémhatás következtében a csőfalra való adszorpcióval /5/ sem kellett számolnunk.

Számos ellenőrző kísérlet bizonyította, hogy ilyen módszerrel az aktivitás kvantitatíve a cseppfolyós fázisba került, és ennek megfelelően a szilárd maradék semmi aktivitást nem mutatott. Az egyesített szüredék aktivitása megfelelt a szuszpenzió betöltésének időpontjára vissza-extrapolált aktivitás értékének. A két adat közötti eltérések azonos mintáknál a radioaktív mérések statisztikus hibájának határain belül mozogtak.

Az abszolút aktivitás meghatározása mellett az ismertetett munkamódszer lehetővé tette annak megállapítását is, hogy a vizoldható és sósavoldható radioaktív szilárd anyag /fémoxid/ egymáshoz viszonyított mennyisége milyen arányok között változik. Azt tapasztaltuk, hogy a vizoldható és sósavoldható aktív szennyezések aránya nagy átlagban 1:5 körüli.

Tekintettel arra, hogy az esővizben jelenlévő izotópok koncentrációja a kémiai és fizikai módszerek kimutathatósági határain, vagy az alatt van, az oldhatósági adatokból messzemenő következtetések levonására nem nyílik lehetőség. Az bizonyos azonban, hogy az említett arányosság nagyjából megfelel a csapadékban fellelhető hasadványok vízben és sósavban oldódó komponensei radiokémiai módszerrel, valamint diszkriminátorral kimutatható arányának.

Az általunk használt módszerrel végzett egy-egy vizsgálat - a mintavételtől a radioaktivitás méréséig bezárólag - lényegesen rövidebb /mintegy fele/ ideig tartott, mint ugyanez az általánosabban használt szárazra párolással. Ugyanakkor - tekintve az abszorbeáló folyadék réteg azonos fajsúlyát, az igen jól definiált geometriát és az ugyancsak folyadékfázisban alkalmazható azonos fajsúlyú, aktivitású és energia-tartományú kalibráló oldatot - a módszert pontosság szempontjából is megbízhatóbbnak találtuk.

Összefoglalva megállapítható, hogy a kidolgozott mérési módszer gyorsaságban és pontosságban felülmúlja az általunk ismert, jelenleg használatos GM csöves mérőmódszereket. A csapadékban kimutatott, vízben, ill. sósavban oldódó radioaktív komponensek aránya megfelel annak, ami a hasadványok ismert eloszlás-görbéjén /6,7/ jelentkező két maximum alapján várható. Tisztázatlan marad viszont, hogy a csak sósavban oldódó fémoxidok adszorptív hatások folytán utólag kerülnek-e földfelszín közelében lebegő korom-szem-

csékre, vagy pedig egy részük már eleve a troposzférában, a csapadék vizes szuszpenziójának alkotóeleme. Erre a kérdésre megbízható választ csak egymáshoz közel, de különböző magasságban elhelyezett mintavevő állomások adataiból remélhetünk.

Az 1957. szeptember és 1958. június között észlelt adatainkat a 2. ábrán mutatjuk be.

Irodalom

1. Libby, W.F., Techn.Rudschau 1957. VI.7. 33.o.
2. Libby, W.F., Science 123, 657 /1956/.
3. "The Effects of Atomic Weapons" Los Alamos Scientific Laboratory, Washington 1950.
4. Martin, C.M., Génie Civil 472 /1954/.
5. Hensley, J.W., Long, A.O., Willard, J.E., Ind.Eng.Chem. 41, 1415 /1949/.
6. Kimura, J., "Peaceful Uses of Atomic Energy" Vol.7.p. 196 N-Y /1956/.
7. Ardenne, M., "Tabellen zur angewandten Kernphysik" Deutscher Verl. der Wissenschaften, Berlin /1956/.

URÁN KROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁSA ÉS MEGHATÁROZÁSA

Palágyi Tivadar

I. Papirkromatográfiás vizsgálatok

Első ízben 1949-ben alkalmaztak papirkromatográfiás eljárást urán kimutatására és meghatározására^{1/}. Azóta több ilyen tárgyú további közlemény jelent meg, azonban az ajánlott eljárások vagy egészen különleges és nehezen beszerezhető oldószereket /pl. 2-metiltetrahydrofuran vagy tetrahidropiran és salétromsav elegyét/ alkalmaznak^{2/}, vagy pedig olyan oldószerkeverékeket /butanol + salétromsav^{3/}, butanol + sósav^{4/}/, amelyeknél már viszonylag kis mennyiségű kísérő ion jelenléte is befolyásolja az eredményeket. Egy másik közlemény^{5/} etanol és 4n H₂SO₄ elegyét javasolja oldószernek, de ez a módszer többféle szempontból is hátrányos: csak 0,5 %-nál nagyobb uránkoncentrációk esetén alkalmazható, az alkáli- és földalkálifémek ionjai az elválasztást zavarják, és a kromatogramm kifejlesztése 20 órát igényel. Egy újabb eljárás éter, etanol és salétromsav elegyét ajánlja, de így az uránfolt nem elég tömör, csak vas-adalék jelenlétében különíthető jól el, és a meghatározás alsó határa 5 gamma urán^{6/}.

Papirkromatográfiás vizsgálataimnak az volt a célja, hogy olyan módszert dolgozzak ki, amelynek segítségével az urán 1 gammányi mennyiségét is gyorsan és fél-quantitatív pontossággal lehet meghatározni.

Kísérleti rész

1. Minőségi vizsgálatok

Először különböző oldószerek alkalmazhatóságát vizsgáltam.

Edényként 500 ml-es mérőhengereket használtam; ezeknek dugójára függesztettem fel a 34 x 2 cm méretű papircsikokat. Felszálló technikát alkalmaztam, az alapvonaltól számítva általában 20 cm futtatási magassággal. Az alapvonal és a papircsik alsó vége közötti távolság 3 cm volt.

A kromatogramokat villamos szárítógéppel kb. 50 C^o hőmérsékleten szárítottam, majd az előhívást 1 % Na₂SO₃-at tartalmazó 5 %-os K₄/Fe(CN)₆/-

oldattal végeztem. A hexacianoferráttal színreakciót nem adó ionok esetében egyéb megfelelő reagenseket alkalmaztam.

Az R_f -értékek számításánál az alapvonal és a folt középpontja közötti távolságot vettem alapul.

A kísérleteket 20 ± 1 C^o hőmérsékleten végeztem.

Oldószerként szerves savakat, alkoholokat, észtereket, étereket és ketonokat próbáltam ki. Ismerve az uranilnitrátnak salétromsavat tartalmazó szerves oldószerekben való oldhatóságát, a vizsgált oldószerek mind-egyikét 2, 5, 10, ill. 20 tf.-% 1,64 fajsúlyu HNO₃-adalékkal próbáltam ki, hogy egyuttal nagyságrendi tájékozódást nyerjek az elválasztás szempontjából legkedvezőbb salétromsav-koncentrációval kapcsolatban is. A salétromsavval teljesen nem elegyedő oldószerek esetében összerázás után a felső fázist használtam.

Az oldószerek alkalmazhatóságát U, V, Fe³⁺, Cu, Co és Ni ionokat nitrát-alakban tartalmazó oldat futtatásával vizsgáltam. Azoknak az oldószereknek az esetében, amelyek az uránnak ezektől az ionoktól való elválasztása szempontjából kedvezőknek bizonyultak, még az alábbi ionok R_f -értékeit is meghatároztam mind urán jelenlétében, mind pedig a nélkül: Ag, Pb, Tl, Hg, Cd, Mn, Al, Cr, Zn, Th, Ca, Ba, Mg, Na, K, NH₄. Megállapítottam, hogy az urán elválasztását ezek az ionok sem zavarják.

Az R_f - értékek a hőmérséklettől, az oldószer savtartalmától és szennyezéseitől, a papír inhomogenitásaitól és idegen ionok jelenlététől függően mutattak ugyan kis ingadozásokat, azonban ezek az urán papirkromatográfiás elválasztásánál, ill. fél-kvantitatív meghatározásánál nem zavar-
tak, mert az UO₂-ionok elkülönülése így is kielégítő mértékű volt.

Ismeretes, hogy azonos oldószerek alkalmazása esetén a fém-ionok R_f -értéke a savkoncentráció függvényében változik^{7/}. Oldószerként ketonokat alkalmazva, az urán R_f -értéke a savkoncentrációtól gyakorlatilag független, már kis mennyiségű sav-adalék esetén is 1,0. Ezzel szemben észter oldószerek esetében függ a savkoncentrációtól; utóbbinak a növelésével párhuzamosan nő, mégpedig a nagyobb szénatomszámú észterek esetében kis savkoncentráció mellett lényegesen kisebb, mint a kis szénatomszámú észterek esetében. Az elágazó láncu alkoholok észterei azonos mennyiségű HNO₃-adalékkal kisebb R_f -értéket szolgáltatnak, mint az azonos szénatomszámú alkoholok hasonló észterei. Ezt a megfigyelésemet az urán oszlop-kromatográfiás elválasztásánál hasznosítottam.

Lederer különböző alkoholok sósavas elegyeivel vizsgálta a szénatomszámnak a fémionok R_f -értékére gyakorolt hatását^{8/}, és megállapította, hogy az urán R_f -értéke az alkohol szénatomszámának növekedésével csökken. Alkoholok salétromsavas elegyeivel vizsgáltam az urán R_f -értékét, és megállapítottam, hogy metanol és etanol esetében az R_f -érték kisebb 0,9-nél, míg a 3 vagy ennél nagyobb szénatomszámú alkoholok esetében 0,99-1,0.

A savkoncentráció a folt nagyságát, ill. tömörségét is befolyásolja. Oldószerenként változik az a savtöménység, amely mellett az adszorp-

ciós izoterma eléri a telítettségi értéket; ennél nagyobb hidrogénion-koncentráció mellett a folt elmosódott, diffúz lesz. Az urán esetében a folt tömörsége a savkoncentrációval együtt növekszik, ezért az uránnak egyéb ionoktól való papirkromatográfiás elválasztásánál előnyös a nagyobb /10 %-on felüli/ savkoncentrációk alkalmazása; legkedvezőbbnek a 15 % HNO_3 -tartalmat találtam. Ezzel szemben az urán cellulóz-oszlopon történő kromatográfiás elválasztásánál éppen a kisebb /2-5 %/ savkoncentrációk előnyösebbek, mert nagyobb savtartalom esetén a kísérő ionok vándorlási sebessége is megnő /lásd a közlemény II. részét/.

Az oldószer minőségének az elbirálásánál azt vettem alapul, hogy egy adott salétromsav-koncentráció mellett mennyire tömör az urán-folt; sok oldószer esetében előfordult ugyanis, hogy az urán R_F -értéke 1,0 volt ugyan, de az előhívás után a tömör folt mögött is mutatkozott nagyobb területen halvány barna szineződés, amely zavarta a mennyiségi kiértékelést. Az oldószer minőségi kiértékelésének másik szempontjaként azonos savkoncentráció esetén az urán foltja és a többi ion foltjai közötti távolságot vettem figyelembe.

Különböző oldószer-keverékek, továbbá különböző adalékok /igy pl. benzilacetone/ hatását is kipróbáltam. Az uranilnitrátot jól oldó oldószeres esetében vizsgáltam az uranilnitrát oldhatóságát csökkentő oldószeres hozzáadásának a hatását. Megállapítottam, hogy a kromatogramm kiértékelhetősége egyik esetben sem nőtt, mert az urán-folt vagy egybefolyt a kísérő ionok /elsősorban a vas-ion/ foltjával, vagy pedig túlságosan diffúz lett, ami megnehezítette a mennyiségi kiértékelést.

Észter és keton oldószeres esetében vizsgáltam különböző anionok hatását is, és megállapítottam, hogy klorid-, szulfát- és foszfát-ionok jelenléte az urán elkülönítését nem befolyásolja.

A kísérő kationok mennyiségének növelése sem változtatta meg az urán R_F -értékét, csupán a többi ion R_F -értékére gyakorolt kismértékben hatást.

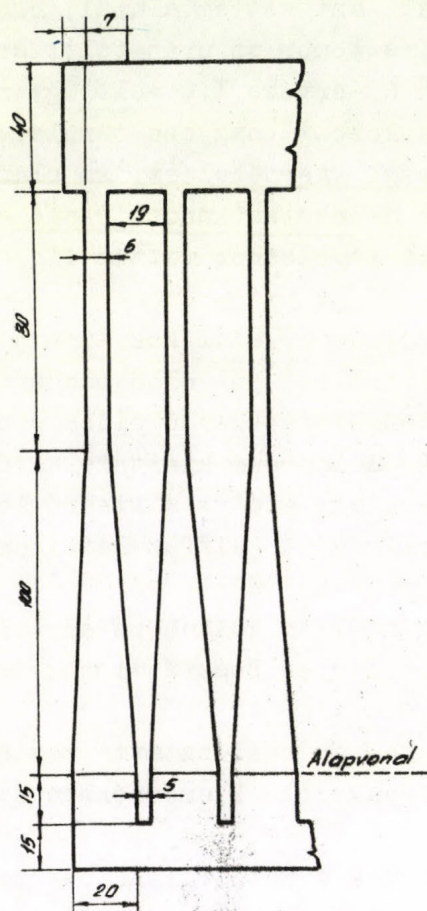
A fenti szempontok szerint legmegfelelőbbnek a metiletiketont találtam, de kielégítőnek bizonyultak még a következő észter, ill. keton oldószeres is: butilacetát és izobutilacetát, ill. metilizobutilketon és metilpropilketon.

Az optimális oldószer kiválasztását célzó kísérleteket Whatman 1 jelű papíron végeztem. Mennyiségi vizsgálatok céljára kipróbáltam még a Whatman 4, a Macherey 214 és a Schleicher-Schüll 2043 b jelű papírokat is.

2. Az urán mennyiségi meghatározása

Az urán mennyiségi meghatározását célzó papirkromatográfiás kísérletekhez az optimális oldószer kiválasztására irányuló vizsgálatok során legmegfelelőbbnek talált észter- és keton-típusú oldószereseket használtam fel.

A mennyiségi kiértékelést olyan papirlapokkal végeztem, amelyekre a vizsgálandó oldat foltja mellé összehasonlítás céljából uránt növekvő mennyiségben tartalmazó oldatocseppeket is felvittem egymás mellé. A cseppek térfogata 0,02 ml volt. Azokban az esetekben, amikor a vizsgálandó oldat 0,02 ml-e nem tartalmazott a kimutatáshoz elegendő mennyiségű urán-íont, a papírra még további cseppet, ill. cseppeket vittem fel, az előző csepp foltjának megszáradása után. A cseppek felvitelére 0,001 ml beosztású mikropipettát használtam.



1. ábra

5 γ alatti urán-mennyiségek fél-quantitatív meghatározására használt papirlap alakja

végül a kromatogrammról készített negatívon a folt fényáteresztőképességének mérésével. Az utóbbi két módszer pontosabb ugyan, de lényegesen nehezebb és lassabb. A papíron való kiértékelés csak fél-quantitatív módszert jelent, de rendkívül egyszerűen és gyorsan elvégezhető.

Ismeretes, hogy a kromatogramm mennyiségi kiértékelése a folt színintenzitása és nagysága alapján lehetséges. A folt nagysága a koncentráció logaritmusával arányos^{9/}. Ez az összefüggés azonban általában csak nagyobb /5 gamma feletti/ ionmennyiségek esetén nyújt megfelelő alapot a kiér-

Mennyiségi meghatározás céljára a Macherey 214 jelű papírt találtam legalkalmasabbnak; a foltok ezen voltak a legtömörebbek, tehát a legjobban kiértékelhetők.

A mennyiségi vizsgálatokhoz nagyobb /21 x 26 x 32 cm méretű/ üvegedényt használtam. Ennek alján helyeztem el a salétromsavas oldószerrel tartalmazó üvegcsónakot, valamint a telített vizgőztér létesítésére szolgáló, vizet tartalmazó üvegcsészét. Az edény felső peremét körben gumilemezzel vontam be, erre helyeztem az üveg fedőlapot, amely így légmentes lezárást biztosított.

A papírokat az üvegcsónak fölött elhelyezett üvegpálcára függesztettem fel üveghorgok segítségével.

A mennyiségi vizsgálatok során gondosan ügyeltem arra, hogy a kísérleti feltételek /az alapvonalra felvitt foltok átmérője, a papír oldószerbe való bemelegítésének mélysége, a hőmérséklet, a futtatás magassága stb./ azonosak legyenek.

A papirkromatogramm kvantitatív kiértékelésére három lehetőség van: magán a papíron, színes vegyületként; megfelelő oldószerrel való kioldás után a szokásos analitikai módszerek /fotometria, fluorimetria, polarográfia, gravimetria stb./ valamelyikével;

tékeléshez, mert a kisebb ionmennyiségek foltjainak körvonalai elmosódottabbak, ill. a folt területe nem egyforma színintenzitású. Ezért rátértem különleges alaku papírok alkalmazására. Ezek az alapvonalnak a papír alsó szélétől való távolsága 3 cm, az egyes csikok szélessége az alapvonalnál 2 cm, a csikok hossza pedig 20 cm. A csikok szélessége az 1. ábrán látható módon 20 mm-ről 6 mm-re csökken. A futtatási magasságot úgy választottam meg, hogy a front a csiknak erre a 6 mm szélességű szakaszára essék.

Az elkeskenyedő csikokká kivágott papírral kapott kromatogramm kiértékelésénél le kell ugyan mondani a folt nagysága, ill. területe és a koncentráció között fennálló összefüggés kihasználásáról, azonban így a folt színintenzitása kis urán-koncentrációk esetében is megnövelhető olyan értékre, hogy lehetővé válik a kiértékelés, és a meghatározás alsó határát egészen kis /1 gamma alatti/ urán-mennyiségig lehet kiterjeszteni.

Ilyen módon kivágott papírcsikok alkalmazására csak kisebb /5 gamma alatti/ urán-mennyiségeknél van szükség. 5 gammánál nagyobb urán-mennyiségek esetén olyan papírlapokat célszerű alkalmazni, amelyeken a papírcsikok szélessége végig 20 mm, és az egyes csikokat 5 mm széles kivágások különítik el egymástól.

A fél-quantitativ urán-meghatározás javasolt menete a következő:

A vizsgálandó ásvány- vagy ércmintát a szokásos módszerek valamelyikével feltárjuk. A legtöbb esetben kielégítően és gyorsan alkalmazható a salétromsav és mangándioxid elegyével való forralás. Egy másik, szintén megfelelő módszer platina csészében salétromsav és hidrogénfluorid elegyével, majd vízzel hengerpohárba való átmosás után HNO_3 -mal végzett bepárlásból áll. Platina edény nélkül elvégezhető a sósavval, majd hozzáadott salétromsavval való forralás, ezt követő szárazra párlás után salétromsavval végzett kétszeri bepárlással.

A feltárás után kapott oldatot szűrjük, majd a pH-nak nátriumhidroxid-oldat cseppenkénti adagolása útján kb. 3-as értékre történő növelése után az oldatot normállombikba visszük. Ebből az oldatból 0,02 ml-t /1 cseppet/, esetleg - az első csepp megszáradása után - további 1 vagy 2 cseppet viszünk fel a papírra. A vizsgálandó oldat foltja mellé a mennyiségi kiértékelésre szolgáló összehasonlító oldatcseppeket visszük fel.

A kromatogramm kifejlesztését 15 % HNO_3 -at tartalmazó metiletiketonnal vagy butilacetáttal végezzük, amíg a frontnak az alapvonalától való távolsága el nem éri a 16 cm-t.

A kromatogramm szárítása és előhívása a fentebb már ismertetett módon történik.

A fél-quantitativ kiértékelés kb. $\pm 20\%$ pontossággal végezhető, 1 gamma és 200 gamma töménység-határok között. A módszer pontossága növelhető azáltal, hogy az összehasonlító kromatogramm urán-foltjait a várható urán-mennyiségnek megfelelő koncentráció-tartományon belül kis érték-különbségekkel visszük fel.

Egy fél-quantitativ elemzés elvégzéséhez kb. 75 perc szükséges.

Ezt a meghatározási módszert kipróbáltam a legmegfelelőbb oldószer kiválasztását célzó kísérletek ismertetésénél felsorolt ionok jelenlétében is; a mennyiségi kiértékelést egyik ion sem zavarta. Az urán-folt nagyságát, ill. színintenzitását nem befolyásolta a kísérő ionok jelenléte, ezért sem az összehasonlító oldatokhoz, sem a vizsgált oldathoz nem kell semmilyen kísérő iont sem adni.

Az 1. táblázat a papirkromatogramm előhívása után kapott foltok színintenzitásai alapján meghatározott uránmennyiség és az ásvány- vagy ércminta százalékos urán-tartalma közötti összefüggést adja meg. A táblázatból kitűnik, hogy a módszer segítségével még pozitív eredménnyel végezhető el az olyan ásványok vagy ércek vizsgálata, amelyek 0,004 %-nál több uránt tartalmaznak.

1. táblázat

A papíron kimutatott urán-mennyiség és a minta százalékos U-tartalma közötti összefüggés

A bemért anyag súlya g	A vizsgált oldat térfogata ml	A papíron észlelt U-mennyiség γ	U-tartalom %-ban, ha a felhasznált normállombik térfogata		
			25	50	100
			ml		
5	0,02 [†]	1	0,025	0,05	0,1
		2	0,05	0,1	0,2
		4	0,1	0,2	0,4
		8	0,2	0,4	0,8
		16	0,4	0,8	1,6
		32	0,8	1,6	3,2
		64	1,6	3,2	6,4
		0,04 ^X	1	0,012	0,025
	2		0,025	0,05	0,1
	4		0,05	0,1	0,2
	8		0,1	0,2	0,4
	16		0,2	0,4	0,8
	32		0,4	0,8	1,6
	64		0,8	1,6	3,2
	0,06 ^S		0,5	0,004	0,008
		1	0,008	0,016	0,033
		2	0,016	0,033	0,066
		4	0,033	0,066	0,133
		8	0,066	0,133	0,27
		16	0,133	0,27	0,54
		32	0,27	0,54	1,1

/1.táblázat folytatása/

2	0,02 ⁺	64	0,54	1,1	2,2
		1	0,06	0,12	0,25
		2	0,12	0,25	0,5
		4	0,25	0,5	1,0
		8	0,5	1,0	2,0
		16	1,0	2,0	4,0
		32	2,0	4,0	8,0
		64	4,0	8,0	16,0
	0,04 ⁺	1	0,03	0,06	0,12
		2	0,06	0,12	0,25
		4	0,12	0,25	0,5
		8	0,25	0,5	1,0
		16	0,5	1,0	2,0
		32	1,0	2,0	4,0
64		2,0	4,0	8,0	
0,06 [§]		1	0,02	0,04	0,08
	2	0,04	0,08	0,16	
	4	0,08	0,16	0,33	
	8	0,16	0,33	0,66	
	16	0,33	0,66	1,33	
	32	0,66	1,33	2,66	
	64	1,33	2,66	5,32	
	1	0,02 ⁺	1	0,12	0,25
2			0,25	0,5	1,0
4			0,5	1,0	2,0
8			1,0	2,0	4,0
16			2,0	4,0	8,0
32			4,0	8,0	16,0
64			8,0	16,0	32,0
0,04 ^x			1	0,06	0,12
		2	0,12	0,25	0,5
		4	0,25	0,5	1,0
		8	0,5	1,0	2,0
		16	1,0	2,0	4,0
		32	2,0	4,0	8,0
64		4,0	8,0	16,0	

/1.táblázat folytatása/

	0,06 [§]	1	0,04	0,08	0,16
		2	0,08	0,16	0,32
		4	0,16	0,32	0,64
		8	0,32	0,64	1,3
		16	0,64	1,3	2,6
		32	1,3	2,6	5,3
		64	2,6	5,3	10,6

+ / 1 csepp oldat

x / 2 csepp oldat

§ / 3 csepp oldat

A módszer használhatóságát a 2. táblázatban közölt adatok segítségével mutatom be. A táblázatban leírt elemzéseket olyan módon végeztem el, hogy az 1.oszlopban feltüntetett sulyu minták feltárt oldatát 100 ml-es normállombikba vittem. Ehhez az oldathoz a 2. oszlopban megadott urán-mennyiségeket adtam.* Az eredményekből kitűnik, hogy a meghatározás hibája egyik esetben sem haladta meg a 20 %-ot.

2.táblázat

Papirkromatogramok közvetlen kiértékelése útján végzett
U-meghatározások eredményei

A bemért minta su- lya	A hozzá- adott U mennyi- sége	A minta U-tar- talma	A papir- ra fel- vitt ol- dat tér- fogata ^x	A papiron a foltok össze- hasonlítása útján megha- tározott U- mennyiség	A kroma- tográfiai uton megha- tározott U-tartalom	A megha- tározás hibája
g	mg	%	ml	r	%	%
1,9518	50	2,5	0,02	12	3	+20
0,9838	15	1,5	0,02	3	1,5	0
4,9522	50	1,0	0,04	24	1,2	+20
1,9928	18	0,9	0,04	6	0,75	-17
2,0021	1,2	0,06	0,04	0,5	0,06	0
4,9976	2	0,04	0,06	1	0,033	-18

^{x/} A minta feltárt oldatát 100 ml-es normállombikba vittem.

* Uránt tartalmazó kőzet-minták nem álltak rendelkezésemre, ezért alkalmaztam azt a módszert, hogy a feltárások után nyert oldathoz ismert mennyiségű uranilnitrát-oldatot pipettáztam. A vizsgálataim céljára használt ásvá-

Ez alkalommal is köszönetet mondok Náray-Szabó Istvánnak, a kémiai tudományok doktorának, aki munkámat figyelemmel kísérte és tanácsaival segített.

Összefoglalás

Olyan papirkromatográfiai módszert dolgoztam ki, amelynek segítségével 0,5 γ és 200 γ közötti urán-mennyiségek 20 %-on belüli pontossággal határozhatók meg. A futtatásra használt oldószer 15 % HNO_3 -at tartalmazó metiletiketon vagy butilacetát. Az 1. vagy 2. ábrán látható alakra kivágott papíron a futtatási magasság 16 cm; a meghatározás időtartama kb. 75 perc. Kísérő fémionok nem zavarják.

Irodalom

1. T.V.Arden, F.H.Burstall és R.T.Linstead, J.Chem.Soc., p. S311 /1949/.
2. T.V.Arden, F.H.Burstall és R.T.Linstead, Compt.Rend., 230, 1176 /1950/; Z.anal.Chem., 132, 432 /1951/.
3. W.R.Walker és M.Lederer, Anal.Chim.Acta, 5, 191 /1951/.
4. B.Sarma, Science and Culture, 16, 165 /1950/.
5. A.Weiss, S.Fallab és H.Erlenmeyer, Helv.Chim.Acta, 35, 1588 /1952/.
6. G.Almássy és M.Vigvári, Acta Chim., 11, 1 /1957/.
7. F.H.Burstall, G.R.Davies, R.P.Linstead és R.A.Wells, J.Chem.Soc., p.516 /1950/.
8. M.Lederer, Anal.Chim.Acta, 5, 185 /1951/.
9. F.Cramer, "Papierchromatographie", 3. Aufl., p.40, Vlg.Chemie, Weinheim, 1954.

nyok - az egyes komponensek mennyiségének csökkenő sorrendjében - a következő kationokat tartalmazták: Mg, Al, Ca, Si, Na, Fe, Mn, Ti, Be, Cu, Tl, Ni.

URÁN KROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁSA ÉS MEGHATÁROZÁSA

Palágyi Tivadar

II. Oszlopkromatográfiás vizsgálatok

Az uranilnitrát oldhatóságát szerves oldószerekben kromatográfiás elválasztásra első ízben Arden, Burstall és Linstead alkalmazta^{1/}. Az általuk használt papircsikok azonban csak milligrammnál kisebb uránmennyiségek elválasztására és kimutatására voltak alkalmasak. Nagyobb mennyiségű urán elválasztására Burstall és Wells dolgoztak ki oszlopkromatográfiás módszert^{2/}, amely azon alapszik, hogy a feltárt mintát aktivált cellulózzal töltött kromatografáló oszlopra viszik, és 5 % salétromsavat tartalmazó etiléterrel mossák át az oszlopon. Az uránt a salétromsavas éter mennyiségileg oldja és átviszi az eluátumba, míg a fémionok legnagyobb része a cellulóz-oszlopon megkötődik, vagy csak lassan halad az uránhoz képest.

Ez a módszer rendkívül egyszerű, de több hátránya van. Az egyik abban áll, hogy ha az uránt nagyobb mennyiségű vas kíséri, utóbbi nem kötődik meg az oszlopon, hanem az uránt kis különbséggel követve eluálódik. Ezért már néhány tized százalék vasat tartalmazó minták elemzése esetén is fennáll annak a veszélye, hogy az eluátum vasat is fog tartalmazni^{3/}, mert egyrészt nem lehet előre meghatározni, hogy mekkora az az oldószer-térfogat, amely az urán kioldásához még elegendő, a vasat azonban már nem eluálja, másrészt az oszlopról lefolyó oldatban az urán-reakció folytonos ellenőrzése nemcsak kényelmetlen, hanem a mennyiségi meghatározás pontosságát is rontja. Ezen a hibán részben segíteni lehet azáltal, hogy csökkentjük az éter salétromsav-tartalmát. Vizsgálataim szerint 2 % HNO_3 -t tartalmazó éter alkalmazása esetén jelentősen megnő az az oldószer-térfogat, amely az urán eluálása után még vasmentesen jön le az oszlopról. A HNO_3 -tartalom csökkentése azonban meglassítja az eluálási folyamatot, és lényegesen nagyobb oldószer-mennyiségek használatát teszi szükségessé; emellett nagyobb vastartalom esetén még mindig fennforog az eluátum vassal való szennyeződésének veszélye.

Az éter alkalmazásával járó további hátrány az, hogy az éter rendszerint tartalmaz peroxid- és alkohol-nyomokat, mert ezektől nehéz megtisztítani. Peroxid jelenlétében az uránt kísérő vanádium-sók pervanadátokká

oxidálódnak, és ilyen alakban a vanádium már nem kötődik meg a cellulóz-oszlopon, hanem az uránnal együtt eluálódik. Alkohol jelenléte azért káros, mert Arden megállapítása szerint^{4/} elősegíti bázikus vassók képződését; ezeket a salétromsavas éter jól oldja, ezért az eluátum az urán mellett vasat is fog tartalmazni, ha az étert nem tisztítjuk meg tökéletesen az alkohol-nyomoktól.

A szakirodalomban nincs leírva olyan oszlopkromatográfiás módszer, amely az urán szelektív eluálására nem étert, hanem valamilyen más oldószert alkalmaz. Az urán papirkromatográfiás elválasztására viszont többféle oldószert és oldószert-keverék is felhasználható. Ezért valószínűnek látszott, hogy a szerves oldószerek között az éter mellett található más olyan oldószert is, amely lehetővé teszi a fenti zavaró tényezők kiküszöbölését, tehát az uránt oszlopkromatográfiás elemzésnél szelektíven eluálja, és így nagyobb mennyiségű vas és egyéb kísérő ion jelenlétében is felhasználható anélkül, hogy a vasnak az eluátumban való megjelenésétől kellene tartani.

Az előkísérleteket olyan oldószerekkel végeztem, amelyek papirkromatográfiás vizsgálataim során /lásd e közlemény I.részét/ előnyösnek bizonyultak, és a velük készített kromatogrammban az U^{6+} és a Fe^{3+} ionok R_F -értékei között a különbség nagy volt. Ezek a kísérletek azt bizonyították, hogy az oszlopkromatográfiás elválasztásnál nem feltétlenül előnyös az olyan oldószerek alkalmazása, amelyek a papirkromatográfiás elválasztásnál kedvező eredményre vezetnek. Az oszlopkromatográfiában ugyanis döntő szerepe van a cellulóz reakcióképes csoportjainak, amelyek kemisorpciót eredményeznek. Éppen az ilyen csoportok számának növelése érdekében szükséges az oszlopkromatografálási célra felhasználásra kerülő papírt hig HNO_3 -oldatban végzett főzés útján aktiválni. Természetesen az oszlopkromatografálásnál is lényeges az egyes ionok megoszlási hányadosa, de ennek a tényezőnek itt kisebb a fontossága, mint a papirkromatográfiában.

Kísérleti rész

A kísérletekhez 30 cm hosszú és 2 cm átmérőjű, alul elvékonyodó kromatografáló üvegcsövet használtam, amelynek alsó végét csap zárta el, felső vége pedig tölcseárszerűen kiszélesedett. Az oldószert vákuum alkalmazásával szívattam át az oszlopon. A későbbiek során rátértem az oldószertnek nyomás segítségével történő áthajtására, mert így az eluátum összegyűjtése, ill. urántartalmának meghatározása könnyebben végezhető el, mint a vákuumos módszerhez szükséges szívópalack alkalmazása esetében. A szükséges nyomást gumilabdával létesítettem, manométerrel ellátott puffer-edény közvetítésével. A kromatografáló cső belső falát dimetilpolisziloxán-bevonattal tettem vízszigetelővé. Az oldószert csepegtető tölcseárból vittem az oszlopra. Az oldat szintjét a cellulóz oszlop fölött 2-3 cm-rel állítottam be, és ezt a folyadékoszlop-magasságot az egész kísérlet folyamán gyakorlatilag önműködő módon tartottam, mert a tölcseárból csak annyi oldószert csepegett az oszlopra, a-

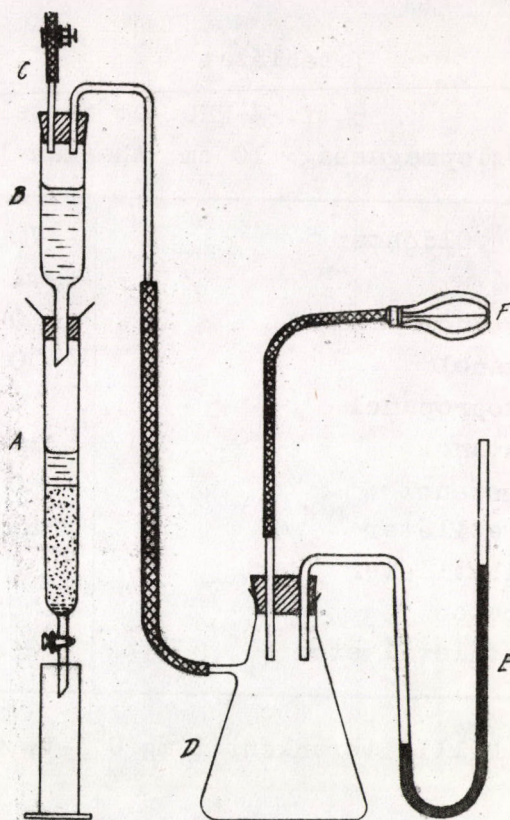
mennyi alul eltávozott. Egyebekben Bursall és Wells módszerét alkalmaztam. A készülék vázlatát az 1. ábrán mutatom be.

A kísérletekhez felhasznált szűrőpapírt 10x10 mm-es négyzetekre vágva, 5 %-os HNO_3 -oldatban 20 percen keresztül forraltam, majd vízzel savmentesre mostam. Ezután etanollal mostam és szobahőmérsékleten szárítottam. Felhasználás előtt a papírt a vizsgálat tárgyát képező oldószerrel leszivattam és így töltöttem meg vele az oszlopot. Macherey 214-es, Whatman 1-es és Whatman 4-es, valamint Schleicher-Schüll 2043 b jelű szűrőpapír alkalmazhatóságát próbáltam ki. Legmegfelelőbbnek a Whatman 1-es papírt találtam, ezért kísérleteimet ilyen papírból előállított cellulóz-péppel végeztem.

Az optimális oszlopmagasság meghatározása céljából folytatott vizsgálatokat az előkísérletek során megfelelőnek bizonyult, 5 % HNO_3 -at tartalmazó butilacetát oldószerrel, továbbá uránt, vanádiumot és vasat tartalmazó vizsgálandó oldattal végeztem. Optimálisnak azt az oszlopmagasságot fogadtam el, amelynek alkalmazása mellett az eluálás során legnagyobb volt az urán-reakciónak az oszlop alján kicsepegő oldatban való megszűnésétől a vasreakció megjelenéséig az oszlopból eltávozó V_F oldattérfogat. Megállapítottam, hogy mind az urán eluálásához szükséges oldószer térfogata, mind a V_F -érték nő az oszlop magasságának növelésével. 10 cm-es oszlopmagasság esetén a szükséges oldószer térfogat még kicsi, a V_F -érték viszont már kielégítő volt; ezért a további kísérletek során általában 10 cm-es oszlopmagasságot alkalmaztam.

A következő oldószereket próbáltam ki: metanol, etanol, izopropánol, n-butanol, n-pentanol; dietiléter, dibutiléter; aceton-metiletilketon, metilpropilketon, metil-izobutilketon; etilformiát, etilacetát, etilbutirát, butilacetát, izobutilacetát, amilacetát és tributilfoszfát.

Az optimális oldószer kiválasztását célzó kísérletek során 5 tf.-% tömény /64 súly%-os/ HNO_3 -at tartalmazó oldószereket használtam. A salétromsavval korlátoltan elegyedő oldószerek esetében összerázás után a felső fázist használtam. Az oszlopra felvitt vizsgálandó oldat mindegyik esetben 2 mg uránt, 0,2 mg vanádiumot és 2 mg vasat tartalmazott nitrát-alakban. Az egyes oldószerek esetében kapott V_F -értékeket az I. táblázat mutatja be.



1. ábra

A: kromatografáló cső. B: csepegtető tölcser. C: oldószer-utántöltésre és nyomásszabályozásra szolgáló cső. D: pufferedény. E: manométer. F: gumi-labda.

I. táblázat

5 tf.-% NHO_3 -at tartalmazó oldószerek esetében kapott V_f -értékek.
Oszlopmagasság: 10 cm; Whatman 1-es papír; 2 ml p-oldat[⊗]

Oldószer	V_f ml	Oldószer	V_f ml
Metanol	0	Metilpropilketon	64
Etanol	0	Metil-izobutilketon	170
Izopropanol	0	Etilformiát	0
Butanol	0	Etilacetát	14
Pentanol	0	Etilbutirát	62
Dietiléter	25	Butilacetát	80
Dibutiléter	34	Izobutilacetát	180
Aceton	0	Amilacetát	130
Metiletilketon	26	Tributilfoszfát	150

⊗ Milliliterenként 1 mg U^{6+} -t, 0,1 mg V^{5+} -t és 1 mg Fe^{3+} -t tartalmazó oldat.

Az I. táblázatból kitűnik, hogy a V_f -érték a metil-izobutilketon és az izobutilacetát esetében a legkedvezőbb. Mind a ketonok, mind az észterek esetében a preferenciális urán-eluáló képesség a szénatomszám növekedésével általában javul.

Az optimális salétromsav-koncentráció meghatározása érdekében 1, 2, 3, 5 és 10 tf.-% tömény HNO_3 -adalékkal készített metil-izobutilketon és izobutilacetát oldószert használtam 2 mg uránt, 0,2 mg vanádiumot és 2 mg vasat tartalmazó oldat urán-tartalmának elkülönítésére. Az eredményeket a II. táblázat mutatja be.

II. táblázat

Az oldószer HNO_3 -tartalmának hatása a V_f -értékre. Oszlopmagasság: 10 cm. Whatman 1-es papír; 2 ml p-oldat[⊗]

HNO_3 -tartalom tf.-%	Oldószer	V_f ml
1	Metilizobutilketon	55
2	- " -	280
3	- " -	210
5	- " -	170
10	- " -	0
1	Izobutilacetát	40
2	- " -	270
3	- " -	205
5	- " -	180
10	- " -	0

⊗ Milliliterenként 1 mg U^{6+} -t, 0,1 mg V^{5+} -t és 1 mg Fe^{3+} -t tartalmazó oldat.

A II. táblázat eredményei azt mutatják, hogy a V_f -érték 2 tf.-% HNO_3 -tartalom esetén a legkedvezőbb. Nagyobb HNO_3 -tartalom erősen megnöveli az urán mellett jelenlévő egyéb ionok haladásának sebességét. Az urán eluálásához szükséges oldószer térfogata a HNO_3 -tartalom növelésével párhuzamosan csökken.

Az urán meghatározása

Az urán meghatározását fotometrikus uton, Csernikov és Guldina módszerével végeztem^{5/}. A felfogó edényben összegyűjtött oldathoz azonos térfogatu desztillált vizet öntöttem, és a szerves oldószert ledesztilláltam. A vízzel mind a metil-izobutilketon, mind az izobutilacetát 90°C alatti hőmérsékleten illó hetero-azeotropot képez, amelyben a szerves fázisnak nagyobb a térfogatszázaléka, mint a vízé, ezért azonos térfogatu víz hozzáadásával a szerves oldószer ledesztillálható. A visszamaradt vizoldatot platinátalban bepároltam, 2-3 ml tömény kénsavat adtam hozzá és kéntrioxid gőzök megjelenéséig melegítettem. Kihülés után kb. 20 ml vízzel hígítottam és 50 ml-es normállombikba mostam. 1 % nátriumsulfidot is tartalmazó 5 ml 10%-os káliumferrocianid-oldatot adtam hozzá, és 50 ml-re feltöltve fotometriáztam. Az extinkció mérésére felhasznált összehasonlító oldat 1 ml 2n kénsavnak, valamint 5 ml 1 % nátriumsulfidot és 10 % káliumferrocianidot tartalmazó oldatnak 50 ml-re való feltöltése útján készült. A mérést Pulfrich-fotométerrel végeztem, S 47 jelű szűrővel, 2 cm-es küvettákkal. A kalibrációs görbét $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bemérésével készített törzsoldat hígítása útján nyert

különböző töménységű uranilnitrát-oldatok extinkciójának mérésével vettem fel.

A fentebb ismertetett módszer segítségével ásvány- vagy ércminták urán-tartalmát nagyobb mennyiségű vas, továbbá vanádium és egyéb kísérő fémionok jelenlétében is gyorsan és kielégítő pontossággal lehet meghatározni. Az ásvány vagy az érc feltárása tetszőleges módszerrel történhet. A kapott oldat aliquot mennyiségét cellulóz kromatografáló oszlopra visszük, és 2 tf.-% HNO_3 -at tartalmazó metil-izobutilketonnal vagy izobutilacetáttal eluáljuk. Az eluáláshoz szükséges oldószer mennyisége 80 ml.

A III. táblázatban néhány vizsgálati eredményt mutatok be. A vizsgált oldatok a bemért mennyiségű urán mellett milliliterenként 0,2 mg vanádiumot, 1 mg vasat, 1 mg rezet, 1 mg kobaltot és 1 mg nikkelt tartalmaztak.

III. táblázat

Oszlopkromatográfiás urán-meghatározások eredményei. Oszlopmagasság: 10 cm; oldószer: 2 tf.-% HNO_3 -at tartalmazó metilizobutilketon; a szedőben felfogott urán-tartalmu oldószer térfogata: 80 ml.

A kísérlet sorszám	A vizsgált oldat bemért urán-tartalma mg	A szedőben felfogott oldat urán-tartalma mg	A meghatározás relatív hibája %
130	5	4,85	3
131	1	0,96	4
132	1	0,97	3
133	0,5	0,475	5

Befejezésül köszönetet mondok Kerepes Rezső munkatársamnak az elválasztások és az elemzések elvégzése terén nyújtott lelkiismeretes és odaadó segítségéért.

Összefoglalás

Burstall és Wells eljárásából kiindulva olyan módszert dolgoztam ki urán oszlopkromatográfiás elválasztására, amely nagyobb mennyiségű vasat és vanádiumot tartalmazó ásványok vagy ércek esetében is alkalmazható. Az elválasztás aktivált cellulóz-oszlopon történik, 2 tf.-% HNO_3 -at tartalmazó metil-izobutilketon vagy izobutilacetát oldószerrel.

Irodalom

1. Arden, T.V., Burstall, F.H. és Linstead, R.P., J.Chem.Soc., S 311 /1949/.
2. Burstall, F.H. és Wells, R.A., Analyst, 76, 396 /1951/.
3. Lebez, D. és Ostanek, M., Proceedings of the International Conference in Geneva on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 8, p. 289, United Nations, New York, 1956.
4. Arden, T.V., J.Appl. Chem., 4, 539 /1954/.
5. Csernikov, J. és Guldina, E., Z.analyt.Chemie, 96, 257 /1934/.

Section

1. When the ...
2. ...
3. ...
4. ...
5. ...

G.M. TARTOMÁNYBAN MŰKÖDŐ ÁTÁRAMLÁSOS SZÁMLÁLÓ KONSTRUKCIÓ-
JÁVAL ÉS GÁZTÖLTÉSÉVEL KAPCSOLATOS VIZSGÁLATOK

Danóczy Richárdné

Intézetünkben folyó jelzett szintézisekkel, ezek aktivitás analízisével, jelzett vizsgálatokkal /pl. gázkromatográfia/ kapcsolatban felmerült az az igény, hogy a vizsgálatokhoz alkalmazott lágy β sugárzók /főleg ^{14}C / mérésére megfelelő detektort készítsünk. Az említett kísérletek jellegetől függően az aktivitást mindhárom fázisban lehetőség szerint nagy hatásokkal kívánják mérni. A fenti igények alapján Méréstechnikai Osztályunk 1957-ben elsőnek szilárd halmazállapotban lévő ^{14}C -vel jelzett anyagok mérésére szolgáló átáramlásos számláló készítését tűzte ki célul, mivel ehhez különösebb berendezés, vákuum állás stb. nem szükséges. A számlálóval kapcsolatban igényeik a következők voltak:

1. reprodukálhatóság,
2. jó hatásfok,
3. minimum 100 V-os 5%/100 V-nál kisebb meredekségű plátó,
4. a működési feszültség és szükséges bemenő érzékenység a Utility scalerek tartományába essen /2000 V, 300 mV/,
5. könnyű kezelhetőség /szobahőmérséklet, rövid váltási idő/,
6. kis háttér /Pb árnyékolás nélkül/ a kis aktivitások mérése szempontjából.

Vizsgálatainkat kezdetben egy plexi tárcsára épített előblítés nélküli 20 mm \emptyset -jü kb. 60 mm hosszú üvegből készült, rézkatódu, 0,1 mm wolfram szál anódu G.M. csővel végeztük, a klasszikus 0 $^{\circ}$ -on etilalkohollal telített argon mérőgázzal. A leírt összeállításban végtelen vékony ^{14}C -vel jelzett glicin preparátum sorozattal végzett méréseink azt mutatták, hogy a cső hosszabb működés esetén azonos preparátummal egyre növekvő értékeket ad /a hibát nem a scaler melegezése következtében beálló érzékenység változás okozza/, hatásfoka csak kb. 2,7 % - míg az azonos \emptyset -jü 3 mg/cm² csillámablaku csőé 0,7 % - plátója max. 100 V, s meredeksége meghaladja a max. 5 %-ot, s háttére 300 cpm. Ehhez járult, mivel szobahőmérsékleten a működési feszültség igen magas, a 0^o hőmérséklettartás kényelmetlensége.

Kísérleteinkben először a mérőgázkeveréket, ill. a kioltógőzt változtattuk. A nemesgáz komponens minden esetben argon /elektronegativ szeny-

nyezőktől mentes 100 %-os F argon/ volt, mivel kis β számláló csöveknél a nagyobb fajsúlyu argon a neonnál és héliumnál előnyösebb. A kioltógáz megválasztásában a G.M. csövek belső működési mechanizmusáról az eddigi, irodalomban közölt vizsgálatok alapján alkotott elméletet vettük alapul. Meunier és Bonpas 5 pontban leszögezték azokat a feltételeket, amelyeknek egy mérőgáznak eleget kell tennie ahhoz, hogy jó kioltógózként viselkedjék. Az általuk közölt pontok a következők:

1. A kioltógáz ionizációs potenciálja kisebb legyen, mint a nemesgázé.
2. A kioltógáz ionizációs potenciálja kisebb legyen, mint a nemesgáz gerjesztési potenciálja.
3. A nemesgáz gerjesztési potenciáljának megfelelő energiájú fotonokat abszorbeálja a kioltógáz.
- 4a. A nemesgáz és a kioltógáz ionizációs potenciálja különbségének megfelelő energiájú fotonokat abszorbeálja a kioltógáz,
- 4b. vagy a 4a-ban szereplő különbség kisebb legyen a katód kilépési munkánál.
- 4c. A nemesgáz gerjesztési potenciálja és a kioltógáz ionizációs potenciálja közötti különbségnek megfelelő energiájú fotonokat abszorbeálja a kioltógáz,
- 4d. vagy a fenti különbség kisebb legyen a kilépési munkánál.
- 5a. A kioltógáz ionizációs potenciálja és a kilépési munka közti különbségnek megfelelő energiájú fotonokat elnyelje a kioltógáz,
- 5b. vagy a kioltógáz ionizációs potenciálja kisebb legyen, mint a kilépési munka kétszerese.

A fentiek alapján látható, hogy az a megfelelő kioltógáz, amelynek u.v. tartományban gazdag spektruma van és kicsi az ionizációs potenciálja. A leghasználatosabb etilalkohol adatait a fentiek alapján vizsgálva látható, hogy az nem elégíti ki minden feltételt. Megfelelő kioltógáz kereséséhez sajnos az ionizációs potenciál és ultraibolya abszorpciós spektrum adatok nem állnak minden esetben rendelkezésre, azonban molekula szerkezet, ill. elektron konfiguráció ismeretében következtetni lehet, melyik a szerves vegyületeknek azon típusa, amely megfelelő kioltóként szerepelhet. A paraffin szénhidrogéneknek nincs a megfelelő tartományban /1200 Å-ig/ gazdag spektrumuk, s ezért kevésbé felelnek meg.

A nagyobb szénatomszámú alkoholokkal és szénhidrogénekkel kapott kísérleti értékeket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

Kioltó gőz	Hőmérs. C°	Parc. ny. mm	Ion. Pot. eV	Plato v	P.mere- dekség %/100V	Hatás- fok %	Hát- tér cpm	Scaler érz. mV
Absz. etil. alk.	0	11	11,3	1700- 1800	7,1	10	233	200
n. propyl "	+24	17	10,22					
n. butyl "	+24	8		1850- 2000	4	11,7	90	1500
iso " "	+24	11		1750- 1850	16	12	100	1500
n. amyl "	+24	3	10,09	1700- 2000	stat. hiba	11	200	100
n. hexyl "	+24	1		nem ad	karakterisztikát			
n. hexyl "	+50	7		1750- 1850	17	10	200	100
etilacetát	-14	9	10,1	nem ad	karakterisztikát			
n. bután	-82	10	10,63	1800- 2000	stat. hiba	2,5	30	100
n. heptán	+ 2	12		1560- 2000	3,33	2,58	96	100
n. heptán	+20	35		1550- 1850	5	2,5	96	100
amylacetát	+40	10						
metylal	-50	30	11,0					
acet ecetészt.	+20	1						

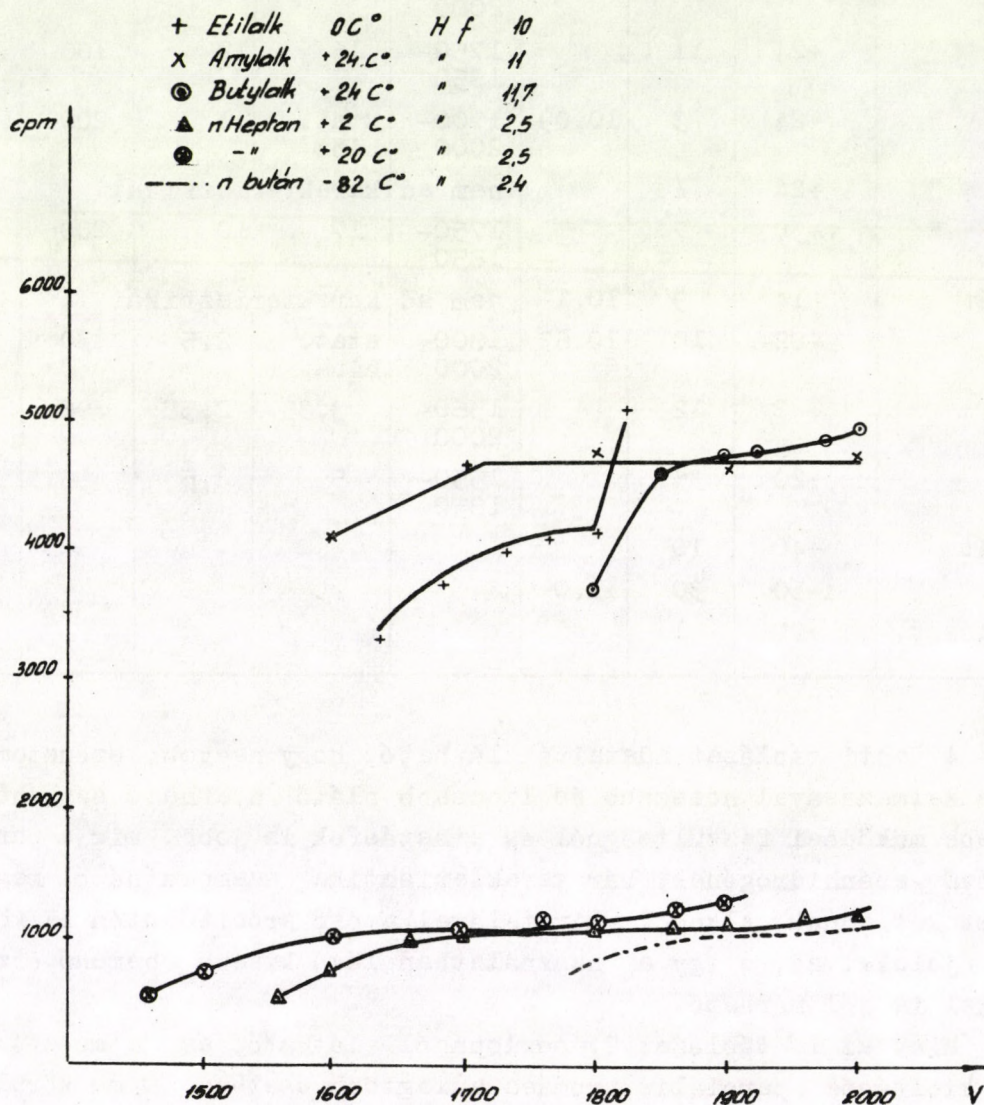
A fenti táblázat adataiból látható, hogy nagyobb szénatomszámú alkoholok alkalmazásával hosszabb és laposabb plató nyerhető szobahőmérsékleten, kisebb működési feszültségnél és a hatásfok is jobb, míg a paraffin sor elején lévő szénhidrogének, bár karakterisztika szempontjából megfelelnek, kis hatásfokot adnak. Alkohol kivételével a cső erősítő után 1V körüli amplitudójú jeleket ad, s így a használatban lévő kisebb bemenő érzékenységu scalerekkel is jól mérhető.

Mint az 1. táblázat 2. oszlopából látható, az atmoszférán működő csőben a kioltógőz parciális nyomása a legtöbb esetben 10 mm körül volt. Ugyanezen táblázat negyedik oszlopában feltüntettük az ismert ionizációs potenciál értékeket. Mint látható ezek a metastabil argonatom gerjesztési potenciáljától /11,6 eV/ nem esnek messze, ami a Meunier-Bonpas 4d. feltételének kielégítését elősegíti.

Az 1. táblázatban foglalt kísérleteknél azonban napi több órás működésnél még mindig nem reprodukál a cső. Ennek oka feltehetően sztatikus töltésfelhalmozódás révén előálló változó erőtér. Ezért 4 cm hosszú, belül polirozott vörösrézcsőből új G.M. csövet készítettünk / $\phi_b = 28 \text{ mm/}$, 3 cm

hosszu 0,1 mm W szálból készült, felső részén magával az átvezető szigetelő üveggel $\varnothing = 0,5$ cm/ árnyékolt hurok anóddal.

A cső kialakításában a következő szempontok vezettek. Az üvegbe helyezett hajlított réz lemezből készült katódu csöveknél a katód és üveg közti térben nehezen öblithető ki a gáz, míg a csőből készült réz katód test csucs nélküli, szépen felpolirozható katódot ad. A cső hosszát 4 cm-re rövidítettük, hogy a háttérrel, vagyis gamma érzékenységet csökkentjük, míg beta érzékenysége változatlan marad. Az anódot a G.M. cső felső részén 5 mm hosz-



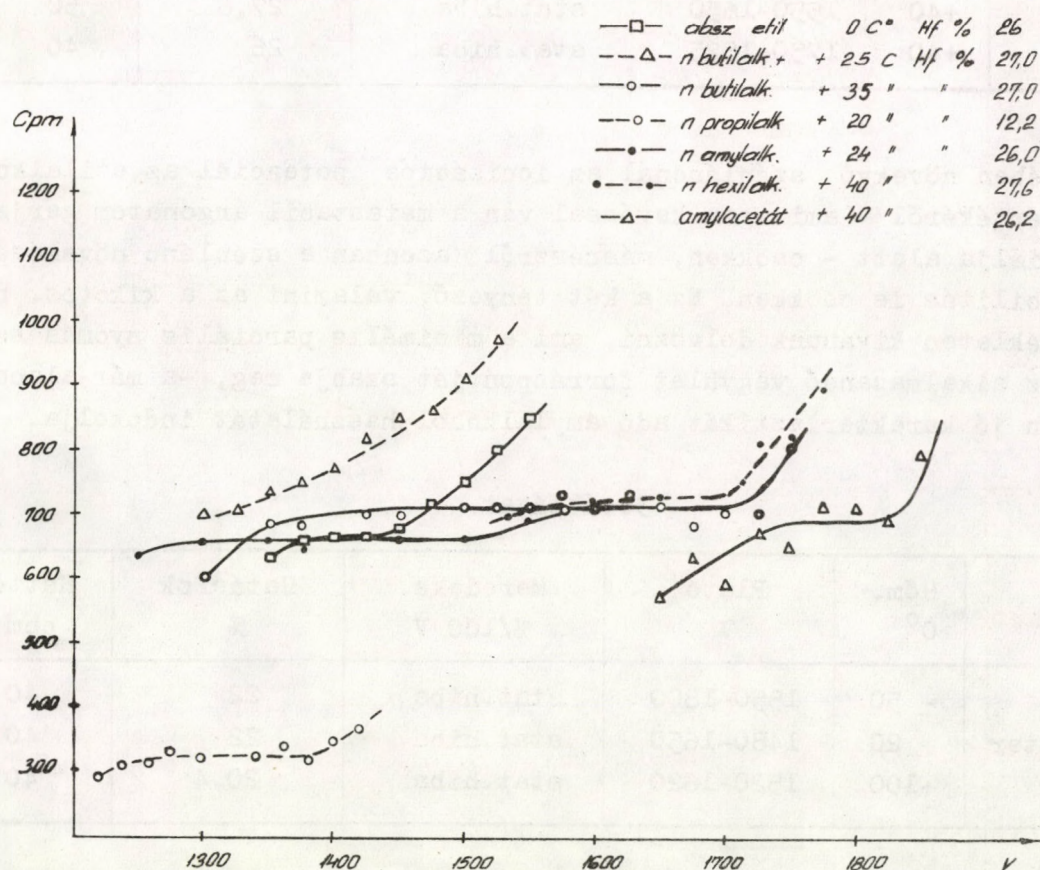
1. ábra

Első konstrukcióval nyert karakterisztikák.

szu üveg árnyékolja, míg alul ugyanilyen távolságra van a cső végétől a hurok. A plexibe helyezett, preparátumot tartó alumínium tálka alatti rézbélés katóddal kontaktusban, így katódpotenciálon van. Ezzel a megoldással kívántuk elősegíteni az egyenletes elektrosztatikus tér kialakulását és a cső

véghatását csökkenteni. Üveggyöngyben végződő anódszál és földeletlen preparátum esetén a primér ionizáció terében egyenetlen, illetőleg statikus töltésfelhalmozódás révén változó erőtér áll elő, ami megmagyarázza azt a megfigyelésünket, hogy hosszabb működés esetén monoton növekedő beütésszámot kapnak, míg azonos működtetési idő esetén az előző napi értékek reprodukálhatók. Megfelelő konstrukció és erőtér kialakításától hatásfok növekedést is vártunk.

A fentiekben ismertetett konstrukcióval kapott mérési adatokat a 2. táblázat és 2. ábra tartalmazza.



2. ábra

Vörösréz katódu átáramlásos, hurokanódos konstrukcióval nyert karakterisztikák.

Az új cső első üzembehelyezésekor rendellenességeket észleltünk - működési pont alatt álszámlálás, a G.M. jelekkel azonos jelek - ami kb. 5^h-n át tartott, majd ezután a cső beállt és megfelelően mért. Ezen idő feltehetőleg a katódfelület és gáztér közötti adszorpciós egyensúly beállításához szükséges.

Az új összeállításnál n-amylalkohol /+24 C°/ kioltógőz és 100 %-os argon alkalmazásával 1350 - 1550 V-ig statisztikus hibán belüli meredekségű plátót nyertünk, s a háttér 50 cpm Pb-árnyékolás nélkül. Mint látható, ez az összeállítás a kezdetben kikötött mind a hat feltételnek eleget tesz. Az al-

2. táblázat

Kioltógőz	Hőm. C°	Plató V	Meredeks. %/100 V	Hatásfok %	Háttér cpm
Absz. etilalk.	0	1350-1500	6,8	26	50
n. butyl "	+24	1300-1400	12	27	30
n. " "	+35	1325-1525	stat.hiba	26,4	25
n. propyl. "	+24	1220-1380	stat.hiba	12,2	50
n. amyl "	+24	1300-1550	stat.hiba	26	49
n. hexyl "	+40	1550-1650	stat.hiba	27,6	50
amylacetát	+40	1750-1825	stat.hiba	26	40

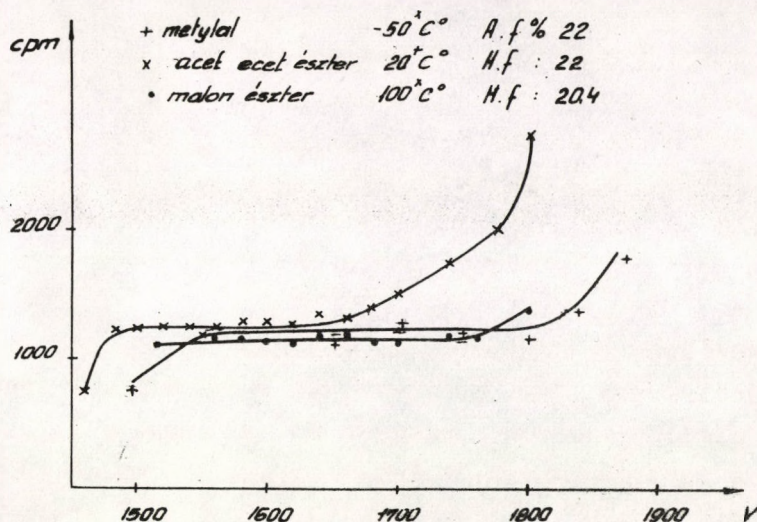
kohol esetében növekvő szénláncnál az ionizációs potenciál az etilalkohol 11,3 eV-os értékéről - ami igen kevéssel van a metastabil argonatom gerjesztési potenciálja alatt - csökken, másrésztől azonban a szénlánc növelésével a disszociabilitás is csökken. Ez a két tényező, valamint az a kikötés, hogy szobahőmérsékleten kívánunk dolgozni, ami a minimális parciális nyomás szempontjából az alkalmazandó vegyület forráspontját szabja meg, -a már alacsony feszültségen jó karakterisztikát adó amylalkohol használatát indokolja.

3. táblázat

Kioltógőz	Hőm. C°	Plató V	Meredeks. %/100 V	Hatásfok %	Háttér cpm.
metilál	- 50	1550-1800	stat.hiba	22	40
acetecetészter	+ 20	1480-1650	stat.hiba	22	40
malonészter	+100	1520-1620	stat.hiba	20,4	40

Mivel a paraffinsor szénhidrogénjei - melyek ionosan nem disszociálnak- hatásfok szempontjából nem bizonyultak megfelelőnek /lavina lefutása a G.M. csöveknél ismert mechanizmus szerint játszódik le, a hatásfok csökkenést a holtidő háromszorosra növekedése okozhatja/, míg az alkoholok igen, feltételezhető, hogy az aktív H-t tartalmazó vegyületek - nagyobb disszociabilitásukkal és gazdagabb u.v. spektrumukkal - jó kioltó komponensek. Ezen gondolatmenet alapján olyan újabb vegyületeket kerestünk, amelyek az aktív hidrogént nem hidroxilon tartalmazzák. Ezért méréseket végeztünk metylallal, acetecetészterrel és malonészterrel. A mérési adatokat a 3. táblázat és 3. ábra tartalmazza. A táblázat adataiból látható, hogy mindhárom vegyület kedvező eredményt ad. Ezek és az alkohollal végzett mérések alapján tehát feltételezhető, hogy önkioltó G.M. csövek számára aktív hidrogént tartalmazó vegyületek megfelelő kioltógőzök.

Az atmoszféra nyomáson működő csövekben alkalmazható kioltógőzőkkel és erőtérvizonyokkal kapcsolatosan leírt vizsgálatainkat a továbbiakban gáz halmazállapotban lévő lágú β aktivitások mérésére szolgáló belső töltésű, vagy zárt atm.nyomású csövek tervezésére kívánjuk felhasználni. Kísérle-



3. ábra

Vörösréz katódú átáramlásos, hurok anódos konstrukcióval nyert karakterisztikák.

teink alapján ugyanis feltételezhető, hogy amennyiben a mérendő jelzett gáz vagy gőz aktív H tartalmu, akkor egyben kioltógőz szerepét is betöltheti, így ezt megfelelően kiképzett csőbe kondenzálva, majd atm. nyomásig argont adva hozzá, megfelelő karakterisztikájú G.M. csövet ad. Ez viszont kalibrációs görbe alkalmazásával sorozatos vizsgálatokra alkalmas. A bonyolultabb, jelzett szintézisekhez szükséges nukleotidok feltehetően így mérhetők.

A G.M. tartományban működő rendkívül vékony ablakkal ellátott /1 mg/cm² alatt/ atm. nyomású csövek az ablak előtt megfelelően kialakított hasznos gáztérfogat /kis holtter/ esetében gázszámlálásra valamint gázkromatogramm kiértékelésére is felhasználhatók lesznek.

Összefoglalás

Atmoszféra nyomáson G.M. tartományban működő átáramlásos számláló csőterének kialakításával és gáztöltésével kapcsolatosan végeztünk vizsgálatokat. Az alkalmazott kioltógőzők paraffin szénhidrogének, primér n.alkoholok és más aktív hidrogént tartalmazó vegyületek voltak. Jó hatásfok, karakterisztika és reprodukálhatóság szempontjából az optimális viszonyokat vizsgáltuk lágú β sugárzó izotópok esetében.

$^{14}\text{CO}_2$ SZÁMLÁLÁS LEHETŐSÉGEI GÁZFÁZISBAN SCINTILLÁCIÓS MÓDSZERREL

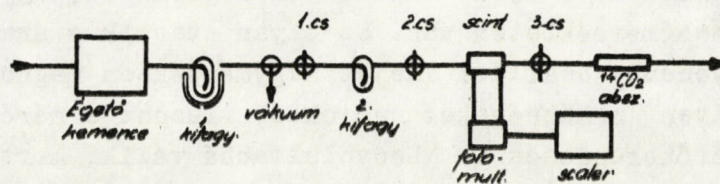
Vasvári Gábor

A ^{14}C olyan gyenge β -sugárzó /0,155 MeV/, hogy sugárzása csak különleges módszerekkel számlálható. Vagy igen vékony /1-2 mg/cm²/ csillámablakos G-M csővel kell dolgozni, vagy a sugárforrást közvetlenül a mérő térben kell elhelyezni. Első esetben nehézségeket okoz a vékony csillámablak elkészítése és számolni kell azzal, hogy az ablak az igen gyenge β -sugárzás nagyrésztét elnyeli. Utóbbi esetben pedig a szilárd preparátumot tartalmazó tálkát a G-M csőbe kell helyezni, illetve a $^{14}\text{CO}_2$ tartalmú gázt a G-M cső belsejébe kell juttatni. Ez elég komplikált művelet és maga a mérés is elég nehézkes. Ez a tény főleg akkor számottevő, ha a számlálás célja ^{14}C tartalmú szerves vegyületek mikro-égetéséből kapott $^{14}\text{CO}_2$ közvetlen és gyors meghatározása az égetés folyamán keletkezett gázból.

Fenti nehézségek kiküszöbölésére kísérleteket kezdtünk $^{14}\text{CO}_2$ gázfázisú számlálására scintillációs módszerrel. E kísérleteket a Szerves reakciómechanizmus és analitikai Osztályon Mlinkó Sándor tud.mtárs közreműködésével végeztem, kinek e helyen is köszönetet mondok.

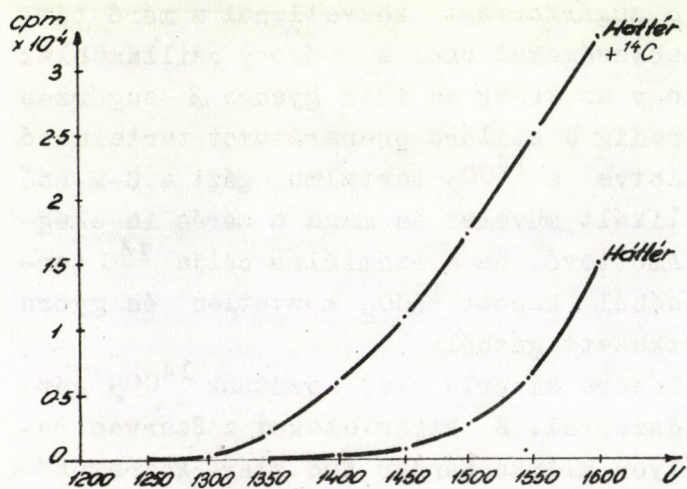
Itt is feltétel, hogy az aktív gáz közvetlenül érintkezzen a mérő térrel, azaz a scintillátorral. Ez aránylag könnyen megvalósítható két úton is. Az egyik lehetőség, hogy a $^{14}\text{CO}_2$ tartalmú gázt scintillátor-anyagból készített csövön vezetjük keresztül, a másik lehetőség, hogy az aktív gázt scintillátor-anyagból készült lemez felett, ill. lemezek között vezetjük át. Mindkét esetben a scintillátorban keletkező fényimpulzusokat fotomultiplier csővel elektromos impulzusokká alakítva és felerősítve scaler-rel számláljuk.

A kísérleti berendezés blokk-sémája a következő volt:



1. ábra

A szerves ^{14}C tartalmu anyag égetéséből kapott gázból a $^{14}\text{CO}_2$ -t cseppfolyós levegő segítségével kifagyasztottuk, majd az összeköttetést megteremtve a kondenzedény és a teljesen leszivatott mérőfej között, a $^{14}\text{CO}_2$ -t áthoztuk a 2. kifagyasztóba. Ez már egy csapon keresztül közvetlen összeköttetésben volt a mérőfejjel. Az 1. csap lezárása után a 2. csap kinyitásával /3. csap zárva/ expandáltattuk a $^{14}\text{CO}_2$ -t, mely a nyomás és hőmérsékleti egyensúly beállta után a térfogatok arányában töltötte meg a 2. kifagyasztót és a mérőteret. Az egyensúly beállása kb. 10-15 percig tartott, ezen idő eltelte után megszámláltuk a mérőfej által adott impulzusokat. A mérőfejben alkalmazott detektor az Intézetben készített, műanyagba ágyazott p-terfenil és tetrafenilbutadién tartalmu scintillátor volt, a fényimpulzusokat "DuMont 6292" fotomultiplierrel alakítottuk át elektromos impulzusokká és ezeket az Intézetben konstruált 10^{-5} sec felbontóképességű 100 000-es dekatronos scalerrel számláltuk.



2. ábra

ten dolgozott és ezáltal a "sötétzaj", mely a feszültség függvénye, elég nagy mértékű volt. A sötétzaj csökkentése két uton lehetséges. Az egyik lehetőség a fotomultiplier-cső hűtése jéggel, ill. szárazjég-aceton keverékkel; a másik lehetőség két fotomultiplier-cső alkalmazása koincidencia kapcsolatban.

Az első lehetőség, bár egyszerűbbnek látszik, nehézségeket rejt magában. A fotomultiplier-cső hűtését u.i. nem lehet a scintillátort tartalmazó mérő-tér hűtése nélkül megoldani. Ez pedig maga után vonja azt, hogy a mérőtérnek a mérőfejben lévő része alacsony hőmérsékletű, ugyanakkor pedig a 2. kifagyasztó szobahőmérsékleten van. Ez olyan termikus áramlásokat okoz a gázban, mely az egyensúly beállási idejét nagymértékben megnöveli. A koincidencia-kapcsolás ilyen nehézségeket nem okoz, viszont a mérőfej mérete erősen megnő és a mérőberendezés is bonyolultabbá válik, mert a scintillátor $3 \cdot 10^{-9}$ sec-os lecsengési ideje megköveteli a koincidencia-berendezés 10^{-8} sec-os felbontóképességét.

Az első kísérleteknél a méréseket a nagyfeszültséget 1200 - 1600 V-ig változtatva végeztük el, hogy a legjobb jel/zaj viszonynak megfelelő feszültségértéket megállapíthassuk. A mérési eredmények a mellékelt diagrammon láthatók.

A diagrammból látható, hogy az aktív gáz a háttértől jól megkülönböztethető beütésszámot ad, ennek ellenére a háttér abszolút értékben még elég nagy. Ennek oka az, hogy a fotomultiplier-cső szobahőmérsékleten

A mérőtér dekontaminálása légöblítéssel kombinált leszivatással kb. 10-15 perc alatt végrehajtható és ezzel a mérőfej máris alkalmas az új minta mérésére.

Az előbbieken vázolt mérési eredmények és felmerült problémák alapján a készülék tökéletesítése folyamatban van.

Összefoglalás

^{14}C -el jelzett szerves anyagok aktív C tartalmának meghatározására műanyagba ágyazott scintillátorból készítettünk detektort. Ezen kis térfogatu gázkamrán átáramló $^{14}\text{CO}_2$ gáz által keltett fényimpulzusokat "DuMont 6292" fotomultiplierrel és 10^{-5} sec felbontóképességű 100000-es osztású dekatron scalerrel számláltuk.

^{131}J MÉRÉSE PAJZSMIRIGYBEN SCINTILLÁCIÓS MÓDSZERREL

Előzetes közlemény

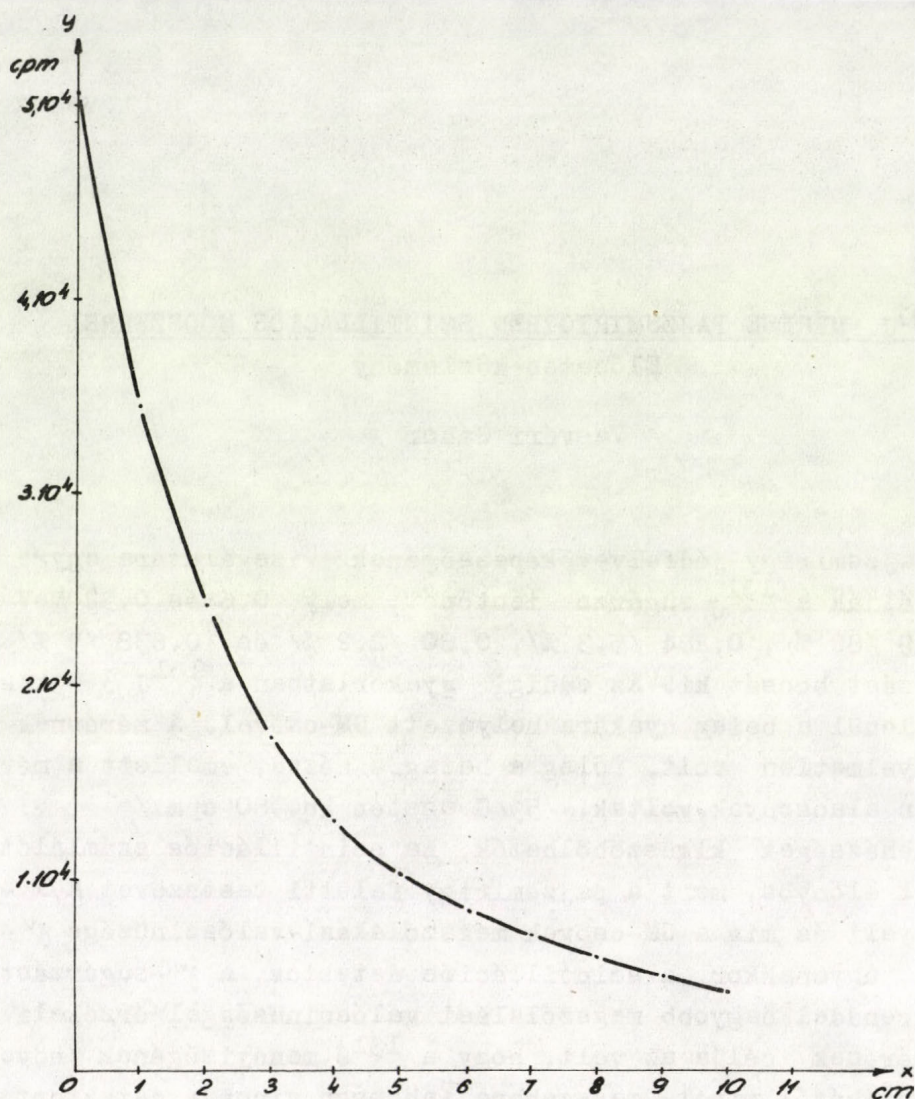
Vasvári Gábor

A pajzsmirigy jódfelvevőképességének vizsgálatára egyre elterjedtebben használják a ^{131}J sugárzó izotópot, mely 0,6 és 0,32 MeV energiájú β , ill. 0,369 /80 %/, 0,284 /5,3 %/, 0,80 /2,2 %/ és 0,638 /9 %/ MeV energiájú γ sugárzást bocsát ki. Az eddigi gyakorlatban a ^{131}J β - γ sugárzását mérték közvetlenül a beteg nyakára helyezett GM-csővel. A mérésnek ez a módja nagyon kényelmetlen volt, főleg a betegre nézve, emellett a mért beütésszámok is igen alacsonyak voltak. /5 μC esetén kb. 80 cpm./

E nehézségek kiküszöbölhetők, ha scintillációs számlálót alkalmazunk. Ez azért előnyös, mert a pajzsmirigy feletti testszövet a β -sugárzást nagyrészt elnyeli és míg a GM-csövek megszólalási valószínűsége γ -sugárzásra 1 % körüli, ugyanakkor a scintillációs detektor a γ -sugárzást legalább 1-1,5 nagyságrenddel nagyobb megszólalási valószínűséggel érzékeli.

A mérések célja az volt, hogy a ^{131}J mennyiségének növelése nélkül, a beteg nyakától minél messzebbre lehessen vinni a detektort és még aránylag nagy, jól mérhető beütésszámot kapjunk, reprodukálhatóan. A reprodukálhatóság azért fontos, mert a jódfelvételi görbe meghatározása több napon át megismételt méréssorozattal történik és a beütésszámok szórása meghamisítaná a görbét.

Méréseimet pajzsmirigy-fantomba töltött ^{131}J -oldat segítségével végeztem, a detektor műanyagba ágyazott scintillátor volt DuMont 6292 fotomultiplier csővel, a számláló pedig 10^{-5} sec felbontóképességű, 100 000-es dekatronos scaler. A scintillátor és a számláló az Intézetben készült.



1. ábra

Fenti ábrán látható a beütésszám változása a detektor és a sugárforrás közti távolság növelésével. A görbe jól láthatóan két részre bontható. A 0 - 6 cm-ig tartó rész erősen eső tendenciát mutat, míg a 6-10 cm-ig tartó rész egészen kis esésű és lineárisnak mondható. Ebből az következik, hogy a sugárzást 6 cm-nél nagyobb távolságból detektálva a reprodukálhatóság megfelelő, mert 1 - 2 mm-es távolság differencia sokkal kisebb szórást okoz, mint a görbe 0 - 6 cm-ig tartó részén.

Sugárhatáskémiai Osztály Közleményei
Vezető: Safarik Imre, a kémiai tudományok kandidátusa

RÖNTGENSUGÁRZÁS METILÉNKÉK VIZES OLDATÁRA GYAKOROLT

HATÁSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA

Előzetes közlemény.

Safarik Imre és Matus Lajosné

Metilénkéek hig vizes oldata, ha ionizáló sugárzás hatásának tesz-szük ki, elszintelenedik. Ez a jelenség már régebben ismeretes és számos kutató foglalkozott mechanizmusának kiderítésével. A vizsgálatokból azonban kitűnt, hogy a besugárzás folyamán az oldatban egymással bonyolult kölcsön-hatásban álló oxidációs és redukációs folyamatok játszódnak le egyidejűleg és ennek tudható be, hogy mindezekig nem sikerült sem a folyamat mechaniz-musát, sem a kísérleti körülmények hatását teljes mértékben tisztázni.

M.J.Day és G.Stein /1, 2/ valamint L.Sehtman és munkatársai /3/ már régebben megállapították, hogy a metilénkéek vizes oldatban egyaránt re-agál a víz radiolizisekor képződő oxidáló és redukáló termékekkel, azonban az átalakult molekulák egy része a besugárzás után oxigén bevezetésével visszaalakítható az eredeti metilénkéek molekulává. E.Collinson /4,5/ kísér-letileg bebizonyította, hogy a képződő H atomok a metilénkéek molekulákat reverzibilisen redukálják szintelen leuco-alakká, az OH gyökök pedig irre-verzibilisen oxidálják, ami /a konjugált struktúra megszűnése miatt/ szin-tén elszintelenedést okoz. V.D.Orehov és munkatársai /6,7/, valamint G.Stein és M.J.Day /8,9/ különböző módszereket dolgoztak ki, melyek alapján az oxi-dáló vagy a redukáló radiolizisstermékeket megfelelő adalékanyagokkal eltá-volítva lehetőség nyílik az oxidációs és a redukációs folyamatok egymástól elkülönített vizsgálatára.

Az ionizáló sugárzásoknak metilénkéek vizes oldatára gyakorolt ha-tását nagymértékben befolyásolja az oldat pH-ja is, ezt a körülményt azon-ban még nem tanulmányozták részletesebben. Ezért munkánkban azt a célt tűz-tük ki magunk elé, hogy az irodalomban leírt módszerek felhasználásával kü-lön-külön tanulmányozzuk az oxidációs és a redukációs reakciók függését a oldat pH-jától. Véleményünk szerint az így nyert adatok nemcsak az egész folyamat mechanizmusának kiderítéséhez vihetnek közelebb, hanem felhasznál-hatók lehetnek a víz radiolizisének magyarázatára felállított elméletek a-látámasztására is.

A besugárzásokat "Stabil-250" típusu ipari röntgenkészülékkel vé-

geztük 200 kV feszültség és 15 mA anódáramerősség mellett. Az emittált heterogén sugárzás felezőrétegvastagsága 0,4 mm Cu. Az abszorbeált energia meghatározására a Fricke-féle dozimetráló oldatot / 10^{-3} M Mohr só, 0,8 N H_2SO_4 , 10^{-3} M NaCl/ használtuk. A képződött Fe^{3+} ionok mennyiségét közvetlen határozottuk meg SzF-4 kvarcspektrofotométerrel 304 m μ hullámhossznál. Az elnyelt dózis kiszámításánál $G_{Fe^{3+}}$ értékét az irodalomban található legújabb adatok alapján 15,6-nek vettük.

Az elbomlott metilénkék mennyiségét is közvetlen határozottuk meg spektrofotométerrel 660 m μ hullámhosszon. Tapasztalataink szerint az oldatok moláris extinkciós koefficiense erősen függ az oldat pH-jától ezért a különböző pH-ju oldatokhoz külön kalibrációs görbét készítettünk.

Az első kísérletsorozatban azt vizsgáltuk meg, hogy a besugárzás hatására végbemenő elszintelenedés folyamata hogyan függ az oldat pH-jától olyan kísérleti körülmények között, amikor mind az oxidáló, mind a redukáló radiolizistermékek akadálytalanul reagálhatnak a metilénkék molekulákkal. A kísérletek eredményét az 1. ábra görbéi mutatják be, melyeket különböző H_2SO_4 -tartalmu metilénkék oldatokban, levegő jelenlétében de adalékanyagok alkalmazása nélkül vettünk fel.

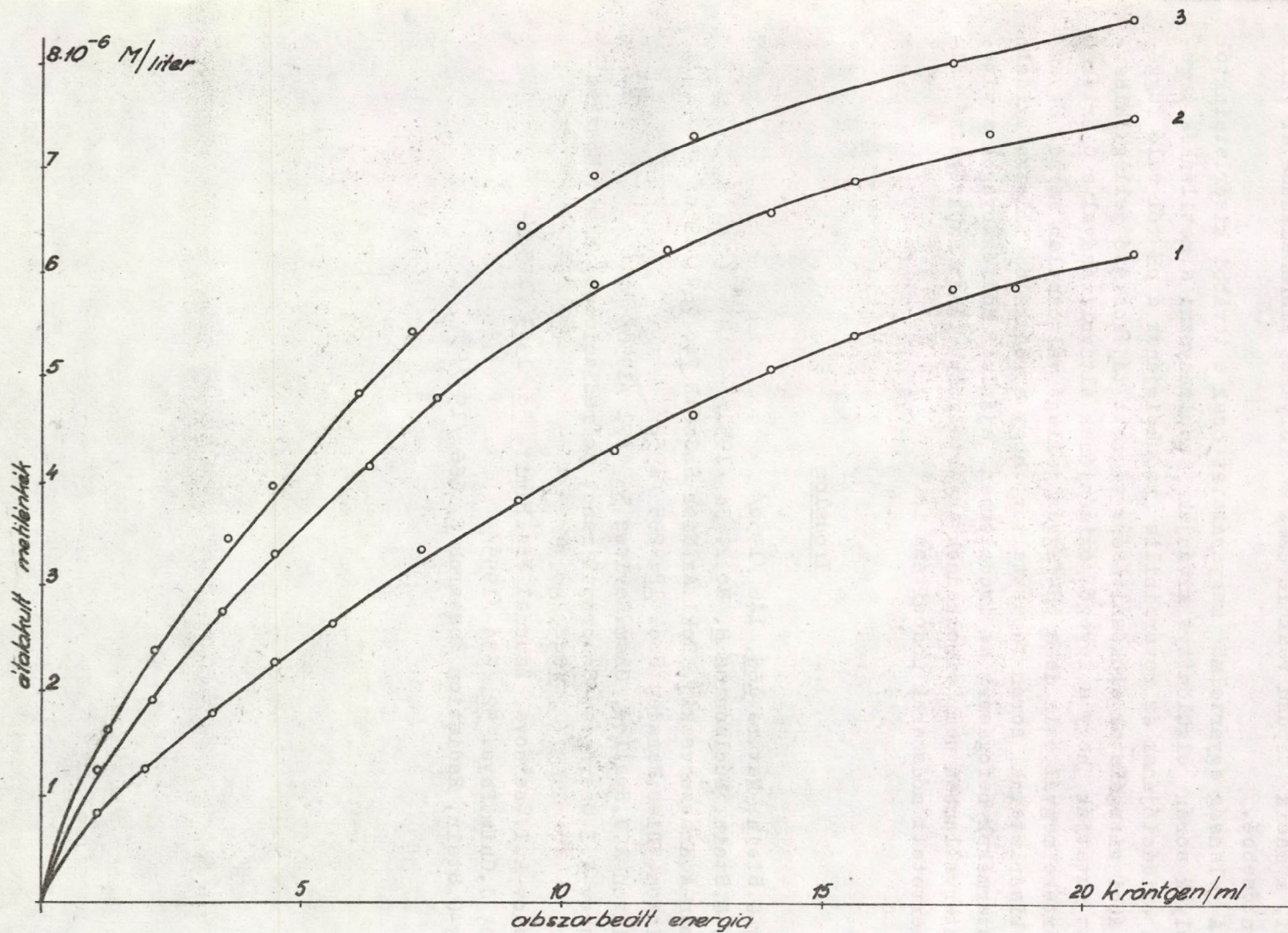
Az ábrából azonnal látható, hogy a besugárzás hatására átalakult metilénkék mennyisége igen erősen függ az oldat pH-jától, mégpedig a vizsgált intervallumban a H^+ ionkoncentráció növekedésével csökken. Ez a jelenség már ismeretes az irodalomból is. Azonban igen érdekes képet nyerünk a jelenségről, ha kiszámítjuk az egyes görbék meredekségét, vagyis a sugárhatás kémiai reakciókra jellemző G értéket[‡] a kezdeti szakaszban /0-1000 röntgen/ml/ és az utolsó legkevésbé meredek szakaszban (15-20 000 röntgen/ml). A számítások eredményét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

	G_{0-1000}	$G_{15-20000}$
1. görbe	0,88	0,17
2. "	1,16	0,14
3. "	1,40	0,12

A fenti adatok összehasonlításából az derül ki, hogy a besugárzás illetve a folyamat kezdeti szakaszában a G értéke nagymértékben csökken az oldat pH-jának a növekedésével, azonban a folyamat előrehaladásával ez a változás megváltoztatja az irányát, amennyiben G értéke az utolsó szakaszban, bár kis mértékben de nő a H^+ ion-koncentráció növekedésével. Az elmondottakból azt következtethettük, hogy olyan kísérleti körülmények között, a-

[‡] A G érték az un. "nyeredék", amely a 100 eV abszorbeált energiára eső átalakult molekulák számát jelenti.



1. ábra. Az átalakult metilénkék mennyiségének függése az abszorbeált dózistól.

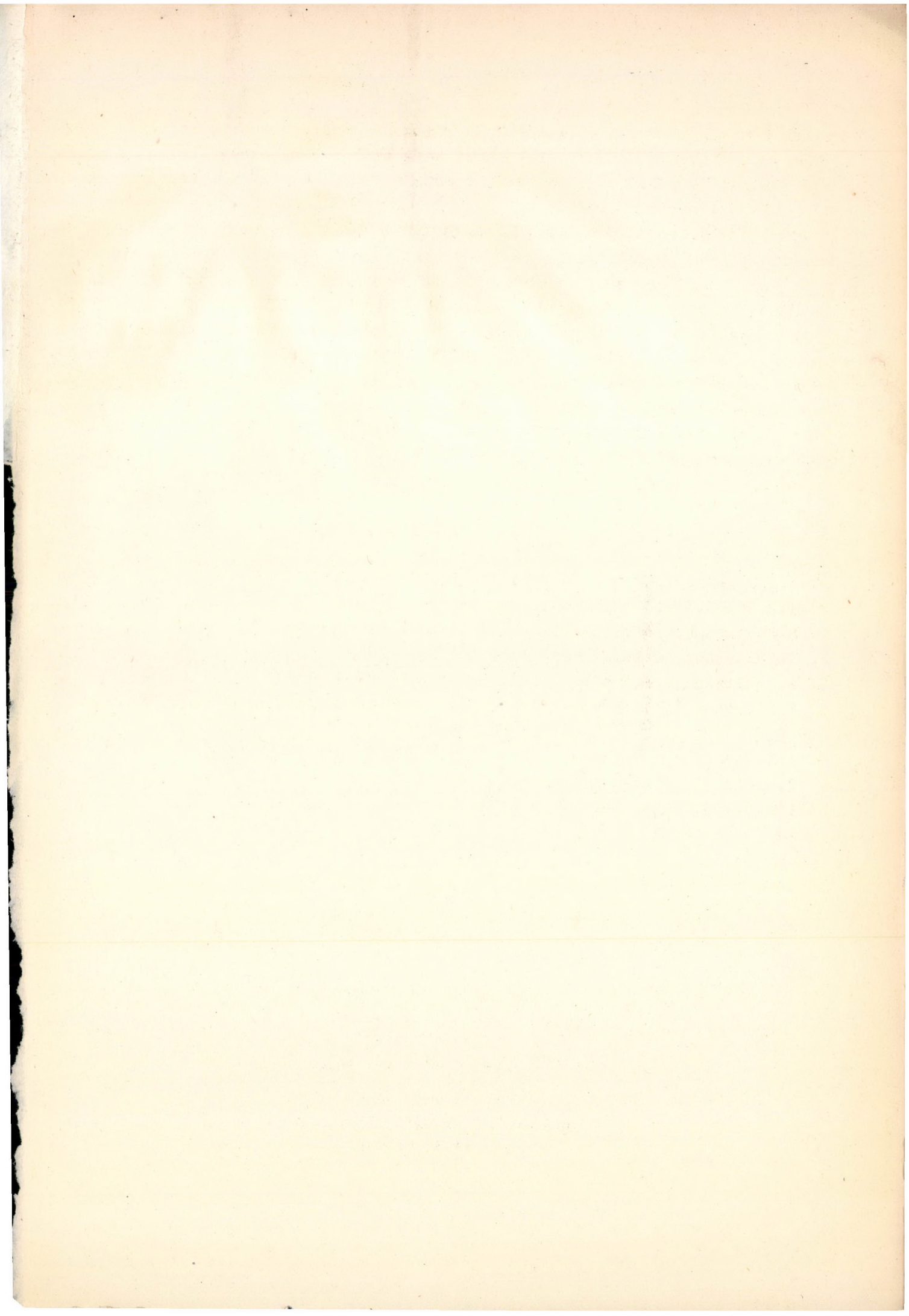
1. $8,4 \cdot 10^{-6}$ M/l metilénkék + 1 N H_2SO_4 , 2. $8,4 \cdot 10^{-6}$ M/l metilénkék + 0,1 N H_2SO_4 , 3. $8,4 \cdot 10^{-6}$ M/l metilénkék + 0,01 N H_2SO_4 .

mikor a metilénkék a víz oxidáló és redukáló radiolizistermékeivel egyidejűleg reagálhat, a besugárzás kezdeti szakaszában csak az egyik típusú reakció dominál, a másik típusú reakció csak a folyamat előrehaladásával válik egyre jelentősebbé.

A jelenség egyértelmű magyarázatát csak a további kísérleteinktől várjuk, melyek során elkülönítve kívánjuk tanulmányozni a metilénkék irreverzibilis oxidációjának és reverzibilis redukciójának a pH-tól való függését. A további vizsgálatok előkészítésére végzett tájékoztató jellegű kísérleteink azt mutatják, hogy a levegő oxigénjének eltávolításával a G értékek abszolút értéke megváltozik de a pH-függés jellege változatlan marad. Ugyancsak ezen kísérleteink során tapasztaltuk, hogy a redukáló illetve oxidáló radiolizistermékek befogására az irodalomban ajánlott adalékanyagok a vizsgált pH intervallumban nem viselkednek egyértelműen, tehát szükségessé válhat az ismertetett módszerek módosítása is.

Irodalom

1. M.J.Day-G.Stein, Nature 166, 146 /1950/
2. M.J.Day-G.Stein, Nucleonics 8. No.2. 34 /1951/
3. L.Sehtman-A,Krasznovszkij, Dokl.Ak.Nauk SzSzsZR 74, 767 /1950/
4. E.Collinson, Disc.Faraday Soc. 12, 285 /1952/
5. E.Collinson-A,J.Swallow, Chem.Reviews 56, 471 /1956/
6. V.D.Orehov-A.I.Csernova, Szbornyik rabot po radiacionnoj himii Moszkva 1955. 87.
7. V.D.Orehov-A.I.Csernova, Zsurnal Fiz.Himii 30, 1343 /1956/
8. G.Stein, J.Chim.Phys. 52, 634 /1955/
9. M.J.Day-G.Stein, Radiation Research 6, 666 /1957/



A kiadásért felelős: A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai
Kutató Intézetének Igazgatója

Megrendelve: 1959 I. 22 Póldányszám: 360

Készült Hotaprint eljárással az MSZ 5601-54 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok
szerint 19,75 (Á/5) ív terjedelemben 42 ábrával

FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT

Felelős: Heitter Imre

9 - 097

