Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára
Leltár napló: VI. b. l. sz. 385.
csoport: szám
SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam 1955.

Felelős szerkesztő: ERDEY-GRÚZ TIBOR

Szerkesztők: Beke Dénes, Bognár Rezső, Erdey László, Fodor Gábor, Lengyel Sándor, Pongor Gábor, Proszt János és Szabó Zoltán

Szerkesztőségi titkár: Kugler Elvira

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE TUDOMÁNYOS FOLYÓIRATA
BUDAPEST, 1955.

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

Acidimetriás titrálások »holtponti« (dead stop) végpontjelzéssel 26
Adszorpciós indikálási folyamatok befolyásolása szerves oldószerekkel 146
Alkalimetriás titrálások »holtponti« (dead stop) végpontjelzéssel 26
Alkálifémek lángfotometriás vizsgálata 117, 421
Alkálimentes szuszpenziós pufferek 78
Alkáli-oldatok előállítása 29
Alkonyi István 46
Almássy Gyula 107, 109, 158, 246, 300, 404
Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein—Ponndorf—Verley-redukciónál 268, 362, 367
Aminosav-fémkomplexek papírkromatográfiája 447
Aneurin mennyiségi meghatározása új eljárással 122
Antibiotikus hatású termékek előállítása keratin részleges hidrolizátumainak peptid-frakciójából 93
Anyagok fizikai állandói közötti összefüggés 258, 448
Anyarozsalkaloidok (ergotoxin típusú) hidrálatlan alkaloidtartalmának fluorimetriás meghatározása 237
Anyarozsalkaloidok fluorimetriás meghatározása 393
Anyarozsalkaloidok meghatározása kloroformos p-toluolszulfosavval 89
Anyarozsalkaloidok »öregedés«-ének hatása e vegyületek ultraibolya színképére 285
Anyarozsalkaloidok sóinak tartalmi meghatározása vízmentes közegben 356
Aromás szulfokloridok bimolekulás redukciója mint a tiofenolok képződésének mechanizmusa 103
Asztrakék indikátor alkalmazása a cerimetriában 372
Átmenetifém-kontrakció és kettős kontrakció mint a fizikai és kémiai sajátságok periodicitását befolyásoló tényezők 210

Bajusz Sándor 235
Bakácsné Polgár Erzsébet 48, 298
Barta Lajos 161
a-bayerit $Al(OH)_3$ kristályszerkezete 314
Bácskai Róbert 97
Bárány Mihályné 65
Bárium, kalcium és stroncium egymás mellett történő lángfotometriás mikromeghatározása 182, 308
Beck Mihály 129, 447
Beke Dénes 190
Benkő István 225
Benkő Jenő 258, 448
Benzoilezett szekunder aminok $LiAlH_4$-del történő redukciója 338
Bergh Árpád 137
Berki Rudolfné 285
Béresné Triznyai Mária 134
B. Frigyes Éva 125
Bitskei József 23, 406
Bitumenek reológiai vizsgálatai 277
Bizám Valéria 17
Bognár János 149, 372, 410
Bozsai Imre 305
Bórtartalom meghatározása szakaszos hozzáadással gázkoromban 351
Burger Kálmán 359
Buzás Lajosné 443

β-Ciklogeraniolén szintézise 46
Csapadékok centrifugálással nyert üledékének térfogata 239
Csákvári Béla 78
Csányi László 1, 54
Császár József 447
Csiszár Béla 50
Czike Kálmán 385

Dead stop végpontjelzéssel acidimetriás és alkalimetriás titrálások 26
Deutérium elektrolízises szétválasztási tényezőjére vonatkozó vizsgálatok 385
Deutsch (Dévényi) Tibor 135, 419
Dextrán heterodiszperzitásának és molekulaszerkezetének vizsgálata 65
Dezső István 107, 158, 300
Dévay József 134
Dévényi (Deutsch) Tibor 135, 419
Dikobaltoktakarbonil és kobaltkarbonilhidrid előállítása 339
Dinitrogén-tetroxid-molekula szerkezete és reakciói 161
Dőry István 113

Egyensúlyok számításáról 129
Elektromos ellenállás változása grafitozott felületű gumilemezek deformációjánál 353
Erdey László 341, 443
Ergotoxin típusú hidrált anyarozsalkaloidok hidrálatlan alkaloidtartalmának fluorimetriás meghatározása 237
Etilacetát savas hidrolízisénél sóhatás vizsgálata 289
N-etilamino-etilbenzol izomerek képződéséről 376
Ezüst-ion titrálása reverzibilis redoxi-adszorpciós végpontjelzéssel 410

Farády László 312
Fausztov, A. P. 377
Fehér Ödön 112
Fehérjék biuretreakciójáról 206
Feketekőszén kéntelenítése kísérletei kohókoksz előállítása céljából 19
Fenol-formaldehid gyanták vizsgálatára hígításos papírkromatográfia és alkalmazása 91
Fenol meghatározása jodometriás eljárással redukáló anyagok jelenlétében 359
Fizikai állandók közötti összefüggés 258
Fodorné Csányi Piroska 385
Foszfát eltávolítása ammóniummolibdáttal 416
Foszfortartalmú szerves vegyületek mint inszekticidek 80, 84
Földalkáli-oldatok előállítása 29
Francium: 87. elem 216
Freund Mihály 277
Fuchs Oszkár 112

Gallium polarografiája 257
Garzó Tamásné 274
Gál Dezső 198
Gál György 74, 146, 268, 362, 367
Gál Ilona 93
Gázelegyek öngyulladási nyomáshatárainak kemizmusa 198
Gázkorom kis mennyiségű bórtartalmának meghatározása szakaszos hozzáadással 351
Gázok kvalitatív és kvantitatív analízise rf. tömegspektrométerrel 176
Gerecs Árpád 112
Gergely György 182
Germánium(IV) papírkromatográfiás elválasztása 248
Germániumtartalom spektrográfiai meghatározása 225
Görög Lászlóné 84
Grafitozott felületű gumilemezek elektromos ellenállásváltozása deformációnál 353
Guba Ferenc 65
Gumi súlyváltozása oldószerekben 125
Gumilemez elektromos ellenállásának változása deformációnál 353
Gyenes István 89, 90, 237, 356
Gyermek László 190, 193

Haidegger Ernő 19
Hegedűs András 308
Hegedüs László 65
Heliantometria, metilnarancs-mérőoldat alkalmazása a mikroanalitikában 300
Helyettesítők hatásához adatok a kalkonképződésnél 235
Helyiérzéstelenítő hatású vegyületek 190, 193
Hemoglobin C-végcsoportjának meghatározása 419
Hidrogénperoxid aktiválása 1
Hoffmann Pál 289
Horváth József 427
Huhn Péter 129, 137

Indigószolok fotooxidációja műselymen 296
Inhibició mechanizmusa 137
Inszekticidek, foszfortartalmú szerves vegyületek 80, 84
Izopolisavak képződéséről 54

Jánosi Antal 312
Jellinek Olga 410
Jeney Klára 13
Jodid-ion titrálása reverzibilis redoxi-adszorpciós végpontjelzéssel 410
Jódmeghatározás 341

Kalcium komplexometrikus meghatározása foszfáttartalmú anyagokban 416
Kalcium, stroncium és bárium egymás mellett történő lángfotometriás mikromeghatározása 182, 308
Kalkonképződésnél a helyettesítők hatásához 235
Karotinoidok elektrokémiája 155
Kasszán Béla 65
Kálmán László 416
Keratin részleges hidrolizátumának peptid-frakciójából antibiotikus hatású termékek előállítása 93
Kerényi Ervin 191
Kettős kontrakció 210
Kémiai szerkezet-elmélet jelenlegi állásáról a szerves kémiában 31, 58, 94
Kéntelenítési kísérletek kohókoksz előállítására feketekőszénből 19
Kínasav néhány származékáról 113
Kiss A. Sándor 43
Klivényi Ferenc 103
Kobaltkarbonilhidrid és dikobaltoktakarbonil előállítása 339
Kocsárdi Sándor 289
Kolman, E. 250, 287, 319
Korróziós hatás laboratóriumi vizsgálata különböző talajtípusokból 427
Kotsis Endre 17
Kováts Zoltán 206
Könyvismertetés 126, 222
Kötésszámról és vegyértékről 321
Kőolajok minősítésének új módszere 191
Kőrös Endre 321
Kőrösy Ferenc 155
Kőszén germániumtartalmának spektrográfiai meghatározása 225

Lakatos Béla 161, 210, 216, 239
Lánckatalízis (homogén) mechanizmusa 137
Lángfotométer, egyszerű, nagyérzékenységű 182
Lempert Károly 190, 193
Lengyel Béla 78, 274
$LiAlH_4$-del történő redukció, benzoilezett szekunder aminoké 338

Mangán térfogatos meghatározása káliumferrocianiddal 196
Mann György 26
Markó László 339
Marton József 376
Matolcsy György 80
Meerwein—Ponndorf—Verley-féle redukcionál az alumínium-halogénalkoholátok szerepe 268, 362, 367
Metanilsárga indikátor alkalmazása a cerimetriában 372
Metilklórszilánok és ezek elegyének tenziója 274
Metilnarancs-mérőoldat alkalmazása a mikroanalitikában: heliantometria 300
2-Metil-4-amino-pirimidin-5-aldehid előállításához adatok 112
Mészáros Zoltán 113

Nagy Zoltán 248, 351, 400
NaOCl és $Na_2S_2O_3$-oldat alkalmazása lúgos közegben oxidimetriás meghatározásoknál 406
Nádler Viktorné 372
Nádor Béla 353
Németh Miklós 237
N. Pólyik Edit 248
87. elem: a francium 216

Oxalát-ion mikrokimutatása és kolorimetriás mikromeghatározása aktivált reakcióval 107
Oxálsav papírkromatográfiás vizsgálata 13
Oxidációs számról 321
Ólomakkumulátorok összehasonlító vizsgálata kénsav, nátriumszulfát és magnéziumszulfát elektrolitban 346
Öngyulladási nyomáshatárok kemizmusa 198

Pais István 282
Pataki László 282
Páyer István 346
Penicillin meghatározására új kémiai módszer 146
Perényi László 398
Periódusos törvény néhány vonatkozásáról 377
Perlusz Tibor 13
Peroxi-molibdenát-ionok szerkezete 1
Plazma-pótló dextrán heterodiszperzitásának és molekulaszerkezetének vizsgálata 65
Polarometrikus titrálások forgó platina elektróddal 305
Polimerek, vízben oldhatók 97
Polster Alfréd 296
Potenciometrikus titrálás új módszerrel 134
Prolamin N-véghelyzetű aminosavának meghatározása 135
Pungor Ernő 117, 308, 421

Relativitás elméletéről való vitákhoz 250, 287, 319
Reutov, O. A. 31, 58, 94
Rezet tartalmazó zselatin-biuret-komplexek hidrolízisének vizsgálata 206
Rf. tömegspektrométer néhány új vákuumtechnikai és kémiai alkalmazása 33, 176
Réz jodometriás meghatározása 23
Réz papírkromatográfiás elválasztása a többi fémtől 158
Rózsa Pál 122

Sajó István 9, 196
Sasvári Kálmán 314
Sándi Emil 29
Sárosi Szilvia 149
Schulek Elemér 282, 321, 359
Sebestyén L. Gábor 33, 176
Seres Jenő 190
Simonyi István 74, 146, 268, 362, 367
S-(2-acetil-2-karboetoxi)-alkil-0,0-dimetil-ditiofoszforsavak és származékaik előállítása és inszekticid hatása 84
Soltész Jenő
Solti Mihály 427
Sóhatás vizsgálata etilacetát savas hidrolízisénél 289
Sólyom Barna Zoltán 126
Stefkó Béla 237
Straub Gyula 43
Stroncium, kalcium és bárium egymás mellett történő lángfotometriás mikromeghatározása 182, 308

Szabadváry Ferenc 341
Szabó Dezső 46
Szabó Károly 80, 84
Szabó László 338
Szabó Zoltán 137, 161
Szacharinnátrium meghatározása jégecetes 0,1 n perklórsavval 90
Szakaszos (szukcesszív) hozzáadás módszerénél alkalmazott kiértékelő eljárások a színképelemzésben 400
Szarvas Pál 50
Szádeczky-Kardoss Géza 225
Szász Kálmán 356
Szekeres László 298
Szekunder aminok $LiAlH_4$-del történő redukciója 338
Szendei György 237
Szerves oldószerekkel adszorpciós indikálási folyamatok befolyásolása 149
Szerves savak papírkromatográfiás vizsgálata 13
Szetoglaucin indikátor alkalmazása a cerimetriában 372
Széll Tamás 235
Szénhamuk urántartalmának kromatográfiás meghatározása 312
Szénmeghatározó készülék 9
Színképelemzésben szakaszos (szukcesszív) hozzáadás módszerénél alkalmazott kiértékelő eljárások 400
Szonntagh Jenő 257, 312
Szőr Péter 125
Szukcesszív egyensúlyok számításáról 129
Szulfát-ionok gyors térfogatos meghatározása báriumklorid-mérőoldattal 48
Szulfát-ionok térfogatos meghatározásáról 298
Szulfit és tioszulfit meghatározása rézcianidos galvánfürdőben 43
Szuszpenziós pufferek, alkálimentes 78

Talajok korróziós hatásának laboratóriumi vizsgálata 427
Tetraalkilammóniumhidroxid-oldatok előállítása 29
Tiofenolok képződésének mechanizmusa 103
2-Tio-hidantoin-5-ecetsav 398
Tioszulfát és szulfit meghatározása rézcianidos galvánfürdőben 43
Tioszulfát titrálása bórsavas közegben 17
Titán(IV) kolorimetriás meghatározása nagy mennyiségű vas(III) mellett 50
T. Klivényi Gizella 216
Tokár Géza 74, 146, 268, 362, 367
Tóth Aladár 239
Tömegspektrométer, rádiofrekvenciás 33, 176
Tömörkény Endre 65
Tropinon szintézise és meghatározása 74

Ujhelyi Csaba 437
Urán(VI) kimutatása szalicilaldoximmal 404
Urán meghatározása szenekben 437
Urán(VI) papírkromatográfiás elválasztása 109
Urántartalom kromatográfiás meghatározása szénhamukban 312
Uskert Andor 285
Üledéktérfogat, csapadékoké 239
Üvegszűrő készítése 443

Vajta Lászlóné 277
Vanádiumvegyületek kémiája 282
Variaminkék (4-amino-4-metoxidifenilamin) mint kolorimetriás reagens 341
Vas(III) kolorimetriás mikromeghatározása aktivált reakcióval 246
Vágó Árpád 416
Váli Alajos 90

Váradi F. Péter 33, 176, 182
Vegyértékről és kötésszámról 321
Vigvári Mihály 109
N-vinil-5-metil-pirrolidon polimerizációja 97
Vinkler Elemér 103
Vízben oldódó polimerek 97
Xilénkék indikátor alkalmazása a cerimetriában 372
Zapp Erika Éva 117, 421
Zemplén Géza 113
Zichy Ernő 91
Zöllner Gyula 376
Zselatin-biuret-komplexek hidrolízisének vizsgálata 206
Zs. Kávai Mária 246

Akadémiai Nyomda, Gerlóczy u. 2. — 37813/55 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. január.

A hidrogénperoxid aktiválásáról I.

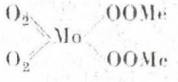
A peroxi-molibdenát-ionok szerkezete

CSÁNYI LÁSZLÓ

Mint ismeretes, igen sok fémion reakcióba lép a hidrogénperoxiddal, melynek során különböző mennyiségű, aktív oxigént tartalmazó peroxivegyület keletkezik. Elsősorban az átmeneti fémionok és a hidrogénperoxid között létrejövő reakciók alkalmával nyerünk olyan származékokat, amelyek reakcióképessége jelentősen nagyobb a szabad hidrogénperoxidénál, így pl. lényegesen erősebb oxidáló hatást tudnak kifejteni. Ez esetben a fémion hatására bekövetkező hidrogénperoxid aktiválásról beszélhetünk. Más esetben a nyert peroxiszármazék alig különbözik a szabad hidrogénperoxid reakcióképességétől. Némelykor pedig, főleg oxidációs reakciók szempontjából, a reakcióképesség csökkenését találjuk. Ilyenkor a fémion dezaktiváló hatásával állunk szemben. Arra a kérdésre, hogy mely fémionok hatására következik be aktiválás, illetve melyik ion fogja csökkenteni a hidrogénperoxid reakcióképességét, minden valószínűség szerint csak a fémperoxidok szerkezetének ismeretében adhatunk választ. Éppen ezért a hidrogénperoxid fémionok segítségével történő aktiválási folyamatának megismerése szempontjából szükségesnek láttuk azt, hogy egyes fémperoxidokat a hidrogénperoxid kötésmódjának tisztázása érdekében közelebbről megvizsgáljunk. Jelen dolgozatunkban a molibdénperoxid viselkedésének és szerkezetének felderítésével kapcsolatos eredményeinket ismertetjük.

1. A mono-molibdenát-ionok és a hidrogénperoxid reakciójáról

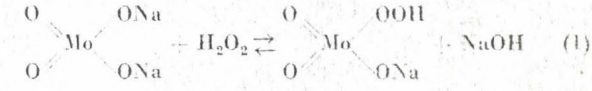
A. Rosenheim és munkatársai,[1] *N. J. Kobosev* és *N. N. Sokolow*[2], továbbá *K. Gleu*[3] munkáiból tudjuk, hogy az alkáli-1-molibdenátok nagy feleslegben alkalmazott hidrogénperoxid hatására négy aktív oxigénatomot tartalmazó, vörösszínű, tetraperoxi-1-molibdenátot adnak. Több származékot készítettek el, melyek egyértelműen a Me_2MoO_8 összetétel mellett szóltak. A tetraperoxi-1-molibdenát szerkezete minden bizonnyal a következő:



Ha a molibdenátot kevesebb hidrogénperoxiddal reagáltatjuk, *W. Muthmann* és *W. Nagel*[4], később pedig *J. B. Martinez*[5] szerint Me_2MoO_6, monoperoxi-1-molibdenát keletkezik, míg *K. F. Jahr*[6] megállapításai a monoperoxi-1-molibdenát létezése ellen szólnak. *K. F. Jahr* szerint kevesebb hidrogénperoxid hatására diperoxi-1-molibdenát keletkezik. A szerkezetre vonatkozólag *K. F. Jahr* biztosat megállapítani nem tudott, feltételesen $H[MoO(OH)(O_2)_2]$ illetve $H[MoO_2 \cdot O_2(OOH)]$ formulákat adta meg.

K. F. Jahr valamint *W. Muthmann* és *W. Nagel*, továbbá *Z. B. Martinez* állításai között fennálló ellentmondás tisztázására, egyrészt *K. F. Jahr* vizsgálataihoz hasonló, másrészt olyan kiegészítő kísérleteket végeztünk, melyek segítségével a diperoxiszármazék szerkezetét bizonyítani reméltettük.

Jahr megfigyeléseivel megegyezően jelentős p_H-növekedést tapasztaltunk akkor, midőn nátrium-molibdenát semleges oldatához ($p_H = 7{,}0 - 7{,}2$) ugyancsak neutrális hidrogénperoxidot adtunk. Az észlelt p_H értéke az alkalmazott hidrogénperoxid mennyiségétől függ. A p_H-növekedés olyan módon képzelhető el, hogy a hidrogénperoxid hatására hidroperoxi-1-molibdenát keletkezik, miközben a felszabadult lúg az oldat p_H-ját megnöveli:



(1)

Ha ezen egyensúlyra felírjuk a tömeghatástörvényt:

$$K_1 = \frac{[(NaO)MoO_2(OOH)][NaOH]}{[H_2O_2][Na_2MoO_4]}$$

és

$$[(NaO)MoO_2(OOH)] = [NaOH] = 10^{(11-p_H)}$$

[1] *A. Rosenheim, M. Hakki, O. Krause:* Z. anorg. Chem., *209.* 1932. 175.

[2] *N. J. Kobosev* és *N. N. Sokolow:* Z. anorg. Chem., *214.* 1933. 321.

[3] *K. Gleu:* Z. anorg. Chem., *204.* 1932. 67.

[4] *W. Muthmann* és *W. Nagel:* Berichte, *31.* 1898. 1333.

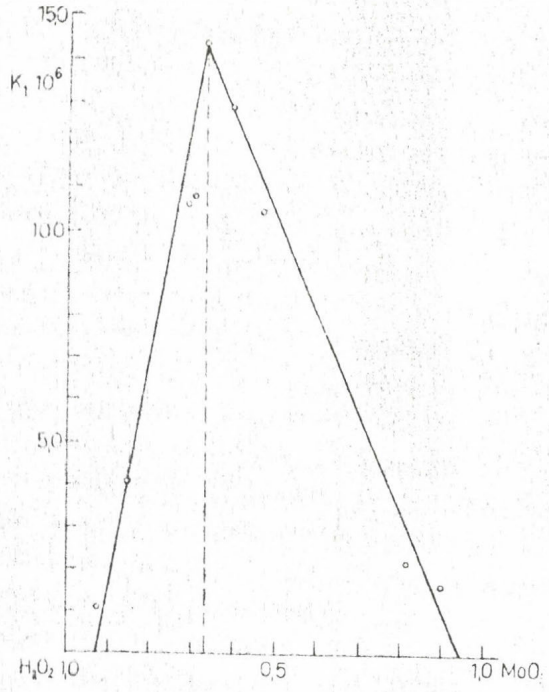
[5] *J. B. Martinez:* Anales fis y quim, *40.* 1944. 348.

[6] *K. F. Jahr:* Ber. Ges. Freunde T. H. *1939.* 91.

helyettesítjük, nyerjük:

$$K_1 = \frac{10^{(14-pH)^2}}{[Na_2MoO_4]\,[H_2O_2]}$$

melynek segítségével, az ismert adatok birtokában a K_1 értékeit kiszámíthatjuk. A nyert értékeket az 1. táblázat 3. oszlopában tüntettük fel: Az adatokból látható, hogy K_1 értéke a hidrogénperoxid-koncentráció változásával erősen változik. Ha a nyert K_1 értéket a komponensek móltörtjével szemben ábrázoljuk, egy maximum-görbét nyerünk (1. ábra). A maximum helye 0,67 H_2O_2 és 0,33 Na_2MoO_4 móltörtértékeknél van; tehát olyan oldatösszetételnél nyerjük a maximumot, mely esetben a hidrogénperoxid mólokban kifejezett mennyisége éppen kétszerese a jelenlévő molibdenát mennyiségének. Ennek ismeretében a mérési adato-



1. ábra

kat nem az (1) egyensúly, hanem az alábbi szerint kell számolnunk:

$$MoO_4^{--} + 2H_2O_2 \rightleftarrows MoO_2\begin{matrix}OOH\\OOH\end{matrix} + 2\,OH^- \qquad (2)$$

mivel: $2\,[MoO_2(OOH)_2] = [OH^-]$

$$K_2 = \frac{10^{-(14-pH)^3}}{2\,[MoO_4^{--}]\,[H_2O_2]^2}$$

Ekkor, amint az 1. táblázat mutatja (5. oszlop), a K_2 értékei még nagyobb mértékben szóródnak. Ezek miatt a (2) egyenlettel jellemzett folyamatot más oldalú ellenőrzésnek vetettük alá. Mértük a reakció folyamán felszabaduló lúg mennyiségét. A mérések kivitelezése a következő módon történt. Semleges nátriummolibdenát- és hidrogénperoxid-oldatokat összeöntöttünk és üvegelektródot alkalmazva, perklórsav segítségével mértük a felszabadult lúgot. A mérések eredményeit a

1. táblázat

Móltört H_2O_2	Móltört Na_2MoO_4	pH	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_3 \cdot 10^3$
0,103	0,897	9,60	1,65	3,5	1,56
0,181	0,819	9,83	2,07	5,5	1,60
0,315	0,685	10,11	7,3	14,0	2,0
0,334	0,666	10,20	11,30	32,0	3,39
0,366	0,634	10,12	6,83	14,6	1,77
0,503	0,497	10,30	16,00	31,8	3,20
0,503	0,497	10,32	17,40	4,4	3,50
0,536	0,464	10,24	10,1	15,9	1,82
0,600	0,400	10,25	12,70	19,6	2,12
0,667	0,333	10,25	14,40	19,0	2,16
0,690	0,310	10,21	10,63	11,8	1,44
0,695	0,305	10,21	10,53	11,8	1,34
0,850	0,150	9,89	4,07	1,7	$4,57 \cdot 10^{-1}$
0,920	0,080	9,52	1,15	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$

2. táblázatban tüntetjük fel. A táblázat tartalmazza a reagáló anyagok millimólokban kifejezett mennyiségét, a titrálás alkalmával fogyott savmennyiséget, továbbá egy viszonyszám értéket, melyet úgy nyertünk, hogy a bevitt hidrogénperoxid mólokban kifejezett mennyiségét osztottuk a titrálás alkalmával fogyott sav mmóljaival.

2. táblázat

Na_2MoO_4 mmól	H_2O_2 mmól	$HClO_4$ mmól	H_2O_2 mmól/$HClO_4$ mmól
1,0	0,79	0,380	2,08
1,0	0,26	0,126	2,06
1,0	1,58	0,72	2,20
1,0	1,00	0,45	2,22
0,5	1,00	0,50	2,00
0,5	0,75	0,371	2,02
1,0	0,50	0,25	2,00
0,5	0,50	0,25	2,00

Mint látható, a táblázat 4. oszlopában feltüntetett viszonyszám értéke közel 2, ami nyilvánvalóan azt jelenti, hogy a reakció alkalmával két mól H_2O_2 bekötése esetén csak 1 mól lúg szabadul fel. Hogy a viszonyszám értéke nagyobb, mint 2, érthető, mert a bevitt hidrogénperoxid, a titrálás alkalmával erősen bomlik, és emiatt a kezdeti hidrogénperoxid-koncentrációnál alacsonyabb értékkel kellene számolnunk. Ez a pontosság nem szükséges, mivel így is jól látszik, hogy a (2) egyenletet módosítanunk kell. A helyesbített egyenlet a következő:

$$MoO_4^{--} + 2\,H_2O_2 \rightleftarrows MoO_2\begin{matrix}OOH\\OO^-\end{matrix} + OH^- + H_2O \qquad (3)$$

Tehát a diperoxi-l-molibdenát egyprotonos erős sav. A táblázat adatai még azt is bizonyítják, hogy ha a hidrogénperoxid mennyisége széles határok között változik, akkor is csak a (3) folyamat

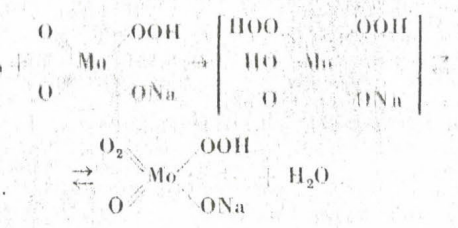
fut le. Ezek birtokában kiszámítva az egyensúlyi állandó értékét:

$$K_3 = \frac{10^{-(14-p_H)^2}}{[MoO_7^{2-}]\,[H_2O_2]^2}$$

K_3-ra most már valóban állandó értéket nyerünk (1. táblázat, 6. oszlop). Mint látható, a számított konstansok csak akkor mutatnak nagyságrendi eltérést, amikor a hidrogénperoxid a molibdenáthoz képest több, mint hétszeres feleslegben van jelen. Ilyenkor a K_3-értékek nagymértékű változása arra utal, hogy igen nagy hidrogénperoxid-felesleg esetén már nem a (3) folyamat illetve nemcsak az játszódik le, hanem minden valószínűség szerint a tetraperoxid-1-molibdenát is képződik. Az eddigiek alapján mondhatjuk, hogy amikor a hidrogénperoxid és molibdenát koncentrációviszony értéke 0,1—7,0 között változik, csak egyfajta vegyület a diperoximolibdénsav keletkezik, és monoperoxiszármazék képződése az általunk alkalmazott módszerek segítségével nem észlelhető.

Ezeket az eredményeket más oldalról megerősítik az oldat bepárlásával nyert szilárd anyag analízisadatai is. A vegyület két aktív oxigénatomot tartalmaz, és az összetétele: $NaHMoO_6$-nak felel meg.

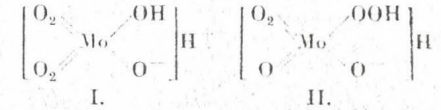
Miután a mérések alapján kiderült, hogy a valóságban lejátszódó folyamatot nem a (2) egyenlet írja le pontosan, — amelyben feltételeztük azt, hogy mindkét hidrogénperoxid-molekula perhidroxil-csoportként kapcsolódik a molibdenáthoz —, felmerül a kérdés, hogy a diperoxi-1-molibdenátban milyen az aktív oxigénatomok kapcsolódása. Az első hidrogénperoxid-molekula lekötése a lúgfelszabadulás miatt tisztázottnak tekinthető, azaz bizonyítottnak vehetjük azt, hogy a molibdénsav hidroxil-csoportja perhidroxil-csoporttal cserélődött ki [(1) egyenlet]. Ezek után várható lenne az is, hogy a második hidrogénperoxid-molekula is hasonló módon kapcsolódjék a molibdenáthoz [(2) egyenlet], ennek azonban ellentmond az a tény, hogy két molekula hidrogénperoxid bekötése alkalmával mindössze 1 molekulányi lúg szabadul fel. Emiatt arra gondolhatnánk, hogy a második hidrogénperoxid bekapcsolódása a következő módon történik:



azaz a második hidrogénperoxid-molekula bekötése alkalmával a molibdenát kettőskötéssel kapcsolt oxigénatomja egy —O · O-csoporttal cserélődött ki. Ilyen módon valóban egy egyprotonos sav keletkezik, ha feltételezzük azt, hogy az első hidrogénperoxid-molekula bekötésekor keletkezett perhidroxil-csoport csak igen kismértékű proton-disszociációra képes. Ez utóbbi, *van Arkel*[7] felfogása alapján könnyen elképzelhető. A hidroxil-csoportnak perhidroxillal való kicserélése következtében a centrális molibdénion proton-taszító hatása jelentősen csökken, ezáltal a sav erőssége is csökken.

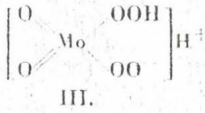
De arra is gondolhatunk, hogy tulajdonképpen a (2) egyenletben leírt folyamat játszódik le, és ilyen módon dihidroperoxi-molibdenát keletkezik. Azonban a második hidrogénperoxid-molekula bekötése alkalmával kialakult perhidroxil-csoport már lényegesen savanyúbb, úgyhogy a kondenzáció alkalmával felszabadult második lúgmolekulát meg tudja kötni. Ha ez így van, végeredményképpen a bekötés alkalmával az —ONa-csoport —OONa-csoporttal cserélődött ki. Ez a következtetés, figyelembe véve a tetraperoxi-1-molibdenát szerkezetét és tulajdonságait, nagyon valószínűnek látszik. Ugyanis a tetraperoxi-1-molibdenát kétprotonos sav, noha mindkét protonja perhidroxil-csoportban van jelen. Ezek szerint az oxigénatomszám növekedése, —OO— -csoportok alakjában, a proton-disszociációt megkönnyíti, így a saverősség jelentősen növekszik.

A mondottak alapján a diperoxi-1-molibdenát szerkezetére a következő formulákat írhatjuk fel:



I. II.

(*I. K. F. Jahr*: $H[MoO(OH)(O_2)_2]$) (*I. K. F. Jahr*: $H[MoO_2(OOH)(O_2)]$)



III.

Az I. formulát azonnal elvethetjük, egyrészt mivel a tapasztalattal ellentétben nincs jogunk azt állítani, hogy a két peroxid-csoport beépülése miatt a molibdénsav két erősen savanyú hidroxil-csoportja közül az egyik jelentősen veszítene a proton-disszociáció mértékéből (1. fentebb), másrészt pedig a hidrogénperoxid-bekötés alkalmával tapasztalt p_H-növekedést sem tudnánk értelmezni. Ezek után tehát vagy a II. vagy a III. formula helyességét kell igazolnunk.

A probléma megoldásához *F. Feigl* és *I. D. Raacke*[8]-nek a molibdenát-ionok maszkírozásával kapcsolatos megfigyeléseit használtuk fel. A molibdenát-ion hidrogénperoxiddal történő maszkírozási reakciójának lényege az, hogy ecetsavas közegben hidrogénperoxid jelenlétében a molibdenát ezüst- vagy ólom-ionokkal nem választható le csapadék alakjában, amire hidrogénperoxid távollétében egyébként lehetőség van. A csapadékleválás elmaradását az említett szerzők azzal magyarázták, hogy hidrogénperoxid hatására monoperoxi-1-molibdenát keletkezik, amelynek ezüst- vagy ólomsója az adott közegben jól oldódik.

A próbákat nagyjából az idézett dolgozat előírása szerint rendeztük be. Nátriummolibdenát 20%-os ecetsavval megsavanyított oldatához külön-

[7] *A. E. van Arkel*: Molecules and Crystals, London, 1949. Butterworths.

[8] *F. Feigl* és *I. D. Raacke*: Anal. Chim. Acta, *1*. 1947. 317.

böző mennyiségű hidrogénperoxidot öntöttünk, majd az összekeverés után ezüstnitrátot adtunk hozzá és a keletkezett csapadékot lecentrifugáltuk. Hogy gyorsan, közel kvantitatív eredményekhez juthassunk, a szedimentációs analíziseknél használatos 1,5 mm átmérőjű kapillárisban végződő és mm-beosztással ellátott centrifugacsöveket használtunk, s magában a csőben végeztük el az oldatok elegyítését is. A centrifugálás alkalmával a kb. azonos mértékű tömörödés elérése érdekében állandó fordulatszámot (3000 ford./min.) és állandó centrifugálási időt (3 perc) tartottunk be. Az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza:

3. táblázat

0,1 m Na_2MoO_4 ml	0,1 m H_2O_2 ml	Csapadékmagasság, mm		Megjegyzés
		talált	számított	
1,00	0,00	36		fehér csap.
1,00	0,50	26	27	sárga csap.
1,00	1,00	15	18	« «
1,00	1,50	7	9	« «
1,00	1,90	0,5	1,8	« «
1,00	2,00	0	0	krist. tiszta, sárgaszínű oldat

Minden egyes próba 2 ml 20%-os ecetsavat tartalmaz. A csapadék leválasztásához 1 ml 0,2 m ezüstnitrát-oldatot használtunk.

A táblázat adataiból látszik az, hogy a hidrogénperoxid mennyiségének növekedésével a keletkezett csapadék mennyisége csökken. A számított és talált csapadékmennyiség értékek (csapadékmagasság) elég jól egyeznek. Az adatok tanúsága szerint az adott közegben csak a szabadon lévő, nem peroxidált molibdenát-ionok választhatók le ezüstnitrát segítségével.

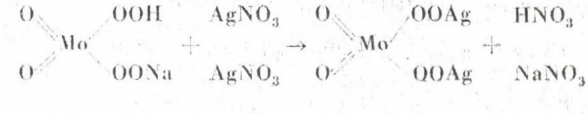
A nyert adatok más oldalról is megerősítik azt, hogy a reakció alkalmával diperoxi-molibdenát keletkezik. Ennek megfelelően a csapadékleválás akkor marad el, amikor a diperoxi-származék kvantitatív keletkezéséhez elegendő hidrogénperoxid van jelen. Ugyanakkor az adatok azt is mutatják, hogy a diperoxisav egy lépésben képződik és monoperoxi-származék nem alakul ki.

F. Feigl és *I. D. Raacke* véleményét osztva úgy véljük, hogy a maszkírozási reakció szempontjából a molekulán belül a perhidroxil-csoportok kialakulása jelentős,* és nem tartjuk valószínűnek azt, hogy az ezüstsó oldékonysága szempontjából jelentős változást okozna az, hogyha a kettős kötésű oxigénatomok —O · O-csoporttal cserélődnének ki (I. I. formula). Ha pedig csak az egyik hidroxil-csoport cserélődnék ki perhidroxil-csoporttal, akkor a jelenlévő másik —ONa-csoport miatt a csapadékleválás lehetősége, ezüstionok hatására továbbra is fennmaradna. Ilyen formán azt kell mondanunk, hogy a diperoxi-1-molibdenát szerkezetét a III. formula írja le helyesen.

További bizonyítékok gyűjtése érdekében a következő kísérleteket végeztük el. A molibdenát- és hidrogénperoxid-oldatokat 1 : 2 arányban elegyítettük és a reakció során felszabadult lúgot perklórsav segítségével $p_H = 7$ értékig semlegesítettük. Ezután az oldatot ezüstnitráttal elegyítettük, melynek következtében egy igen gyengén sárgásszínű csapadék keletkezett. A nyert csapadékot az oldatból centrifugálással elkülönítettük, majd desztillált vízzel alaposan kimostuk. A nyert csapadék híg savakban pl. perklórsav- és kénsavban jól oldódik, de igen könnyen feloldható híg ecetsavban is, ellentétben az ezüstmolibdenáttal, amely ecetsavban nem oldódik. A perklórsavas oldatot tovább vizsgálva, megállapítottuk, hogy a) káliumpermanganáttal, cérium(IV)szulfáttal gázfejlődés közben reagál, b) titánszulfáttal erősen sárga színeződést ad, c) káliumjodidból illetve -bromidból jódot illetve brómot szabadít fel. Ez a néhány reakció bizonyítja, hogy a molibdenát-ion a hidrogénperoxid hatására jelentős változáson ment keresztül (ecetsav oldékonyság), a molekula aktív oxigént tartalmaz, mely részben peroxid, részben pedig a szabad hidrogénperoxidnál lényegesen erősebb oxidáló sajátsággal bír, ami nyilvánvalóan a molibdén jelenlétének a következménye. Az a körülmény, hogy az így nyert vegyület a szokásos hidrogénperoxid-reakciókat adja, még nem mond ellent annak, hogy az aktív oxigénatomok perhidroxil-csoport alakjában vannak jelen a molekulában. Ugyanis a dihidroperoxi-molibdenát erősen hidrolizál, és így hidrogénperoxid keletkezik. Emiatt a szokásos peroxid-reakciók nem maradhatnak el, mint azt az ugyancsak perhidroxil-csoportot tartalmazó Caro-sav esetében találjuk.

Az előbbiek összegezéseként mondhatjuk tehát, hogy a molibdenát hidrogénperoxiddal történő reakciója alkalmával, hogyha a reagáló anyagok egymáshoz való aránya 0,1—7,0 között változik, csak egyféle, molibdenát-mólonként 2 mól hidrogénperoxidot tartalmazó diperoxi-származék keletkezik. Igen valószínű az is, hogy mindkét peroxid-molekula perhidroxil-csoportban kapcsolódik a molibdenáthoz, azonban mivel az egyik perhidroxil-csoport csak kevéssé disszociál (számszerű adatokat l. később), egyprotonos savat nyerünk. A dihidroperoxid-származék ezüstnitráttal, vízben kevéssé oldódó, igen gyengén sárgásszínű csapadékot ad.

A III. szerkezet más oldalú bizonyítására a következő megfigyelésünket említjük meg. Az ezüst-dihidroperoxi-molibdenát előállítása alkalmával az oldat hidrogénion-koncentrációjának változását üvegelektróddal megmértük, és igen jelentős p_H-csökkenést tapasztaltunk. Az eredetileg $p_H = 7{,}3$ dihidroperoxi-molibdenáthoz ezüstnitrátot ($p_H = 7{,}1$) hozzáadva, az oldat savanyúsága $p_H = 3{,}5$-re emelkedik. A hidrogénion-koncentráció növekedését a következővel értelmezhetjük. Az ezüst-dihidroperoxi-molibdenát keletkezésekor, mint az alábbi egyenlet mutatja, salétromsav szabadul fel:



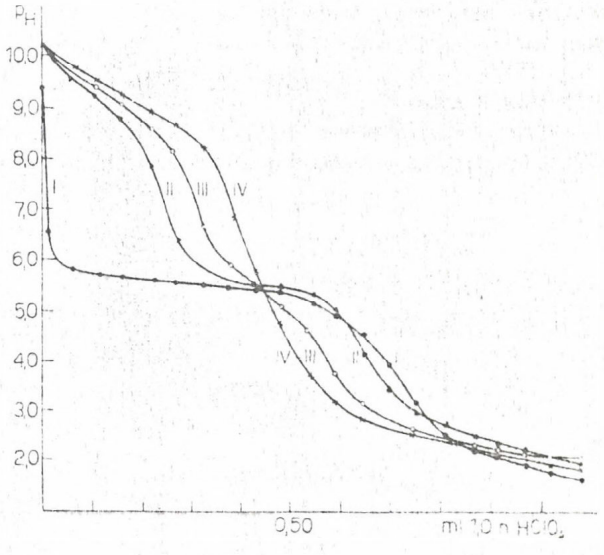
* Megjegyezzük azonban, hogy az említett szerzők monohidroperoxi-1-molibdenát képződését tételezték fel!

Ha a reakcióban szereplő anyagok mennyiségeit figyelembe vesszük és eltekintünk a bekövetkező bomlástól valamint attól, hogy a keletkezett sav az ezüst-dihidroperoxid-molibdenátra oldólag hat, az oldatban $p_H = 2{,}67$-ot kellett volna mérnünk. A számított és talált p_H-érték között fennálló eltérés ellenére is úgy véljük, hogy ezen megfigyelésünk a III. jellemzett szerkezet igazolásához jelentősen hozzájárul.

2. A polimolibdenát-ionok és a hidrogénperoxid reakciói

Régóta ismeretes, hogy az alkáli-molibdenátok sav hozzáadására polimerizálódnak és a bevitt sav mennyiségétől függően különböző mértékű aggregálódás zajlik le. Ha alkálimolibdenátok oldatát erős savval pl. perklórsavval titráljuk, akkor a molibdenát-oldat kezdeti p_H-értéke az első savrészlet hozzáadásakor hirtelen kb. $p_H = 6$ értékre csökken, és attól kezdve kb. 1,5 ekvivalens sav hozzáadásáig jelentős p_H-változás nem tapasztalható. Az észlelt erős pufferhatást — figyelembe véve az inflexiós pontig elfogyott sav mennyiségét — a 4-molibdénsav keletkezésével magyarázhatnánk (2. ábra, I. görbe). Egészen másképp alakul a helyzet akkor, hogyha a molibdenát-oldathoz előzőleg még hidrogénperoxidot is adunk. Így pl. a 2. ábra II. görbéje mutatja annak az oldatnak a titrálását, amely 5,0 ml 0,1 m nátrium-molibdenát mellett 5,0 ml 0,1 m hidrogénperoxidot tartalmazott. A III. görbe esetében a hidrogénperoxid mennyiségét 7,5 ml-re, míg a IV. görbénél 10,0 ml-re növeltük meg. Mint látható, a hidrogénperoxid jelenléte a p_H-változás menetét jelentősen befolyásolja. Az alkálimolibdenát »semlegesítési« görbéjéhez viszonyítva, a változás az, hogy ilyen esetben a titrálási görbének két inflexiós pontja van. Az első inflexiós pont értéke 7,0—7,5 p_H-nál, míg a második $p_H = 3{,}8$ körül van. Ez utóbbi megegyezik a peroxidot nem tartalmazó próba titrálásakor észlelt inflexiós pont értékével. Ha az első inflexiós pontig elfogyott savmennyiséget nézzük, azt találjuk, hogy az, a hidrogénperoxid mennyiségének növekedésével növekszik. Ugyanakkor az első és a második inflexiós pont között elfogyasztott sav mennyisége a peroxidtartalom növekedése arányában csökken. Végül pedig, amikor a hidrogénperoxid mennyisége éppen kétszerese lesz a jelenlévő molibdenát-ionokénak, a két inflexiós ponttal bíró görbe átmegy egy egyszerű titrálási görbébe, melynek inflexiós pontja $p_H = 7$ környezetében van. Az egyes lépcsők mentén lezajló folyamatot vizsgálva, az inflexiós pont értékéből következtetve, azt mondhatjuk, hogy az első inflexiós pontig a kondenzáció alkalmával felszabadult lúg semlegesítése történik, és azután a tovább adagolt sav hatására a nem peroxidált molibdenát-ionok polimerizálódása következik be. A IV. görbe tanúsága szerint, akkor amikor a dihidroperoximolibdenát kvantitatív keletkezésére lehetőség van, a polimerizáció már nem következik be. Ez a tény egyidejűleg két dologra mutat rá. Egyrészről újabb bizonyítéka a két hidrogénperoxid-molekulának a III. formula szerint történő kapcsolódásmódjára. Másrészről felvilágosítással szolgál a molibdenát polimerizációjára vonatkozólag is, amely eszerint csak akkor történhet meg, hogyha a molibdenát hidroxil-csoportjai nincsenek blokkírozva, azaz nincsenek perhidroxil-csoporttal kicserélve. A IV. görbe alakulása továbbmenőleg azt is mutatja, hogy a perhidroxil-csoportokkal bíró molibdenát-ionok nem kapcsolódnak peroxi-dimolibdenát-ionokká sem.

A titrálási görbe lefutásából megállapítható, hogy a kondenzációs reakció [(3) egyenlet] alkalmával felszabadult lúg mérését egyáltalában nem befolyásolja a peroxidált molibdenát-molekulában



2. ábra

jelenlévő —OONa-csoport. Pufferhatást egyáltalában nem tapasztalunk, amiből arra kell következtetni, hogy ez a perhidroxil-csoport erős sav jellegű. Disszociációs konstansa: $10^{-2,5}$ körüli érték (l. később).

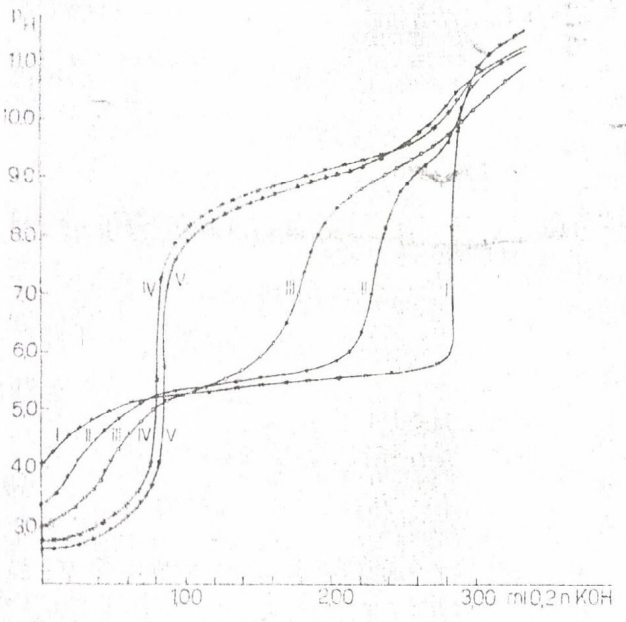
Jelentősen megváltozik a folyamat képe akkor, amikor a hidrogénperoxid megsavanyított molibdenát-oldattal vagy polimolibdenát-ionokkal reagál. Ez esetben ugyanis hidrogénperoxid hozzáadásának hatására erős p_H-csökkenést tapasztalunk. Azt vizsgálva, mekkora savmennyiség bevitele után fordul meg a p_H-változás iránya, azt mondhatjuk, hogy az akkor következik be, amikor molibdenát-mólonként 1 ekvivalens savval savanyítottunk, tehát akkor, amikor a dimolibdénsav keletkezéséhez már elegendő savat vittünk be. Ha 1 ekvivalensnél valamivel kevesebb a molibdenát-ionokhoz adott sav mennyisége, akkor az oldat kezdeti p_H-értéke a hidrogénperoxid hozzáadására még emelkedik. Ebből tehát az következik, hogy a hidrogénperoxid hatására bekövetkező p_H-változás iránya csak akkor fordul meg, amikor poli-, de legalábbis dimolibdenát-ionok vannak jelen. A hidrogénion-koncentráció növekedését *K. F. Jahr* azzal magyarázta, hogy a polimolibdenát-ionok a hidrogénperoxid hatására diperoxi-1-molibdenáttá alakulnak, miközben hidrogénion keletkezik[9].

[9] *K. F. Jahr*: Naturforschung und Medizin in Deutschland. 1939—46. III. 186—191. old.

$$[HMo_6O_{21} \cdot aq]^{5-} + 12H_2O_2 \rightarrow 6\,[HMoO_6 \cdot aq]^- + 9\,H_2O + H^+$$

A felírt egyenlet azonban a folyamat lényegébe nem ad betekintést, ezért a hidrogénperoxid hatására bekövetkező »hidrolízist« néhány, könnyen előállítható és aránylag jól definiált polimolibdenát esetében közelebbről megvizsgáltuk:

a) $Na_2O \cdot 4\,MoO_3$, *4-molibdenáttal végzett kísérletek.* A 4-molibdenát előállítása céljából 1 mól nátrium-1-molibdenátot 1,5 mól perklórsavval kezeltünk (l. 2. ábra, I. görbét). Az aggregálódás folyamán keletkezett semleges sók eltávolítására az oldatot 96%-os etilalkohollal hígítottuk fel, melynek hatására a molibdenát-ionok kicsapódtak. A nyert csapadékot szűrőre gyűjtve alkohollal többször átmostuk és levegő átszivatással szárítottuk. Az alkoholos kezeléssel kapott fehérszínű, porszerű csapadékot használtuk fel a megfelelő töménységű vizes oldat elkészítéséhez. A 1-molibdenát-oldat megfelelő részleteit különböző mennyiségű hidrogénperoxiddal hoztuk össze, majd üvegelektródot alkalmazva, az egyes oldatokat 0,2 n káliumhidroxiddal megtitráltuk. Az ilyen módon végzett titrálások eredményeit a 3. ábrán közöljük. A 3. ábra 1. görbéjét hidrogénperoxid távollétében nyertük. A titrálás alatt a 4-molibdenát-ionok a lúg hatására 1-molibdenát-ionokká esnek szét. Mint látható, a folyamat kvantitatíve zajlik le, a p_H hirtelen növekedése MoO_3 mólokra számolva 1,5 ekvivalens lúg hozzáadása után következik be. A II., III., IV. és V. görbék azon titrálások eredményeit szemléltetik, melyek alkalmával a jelenlévő 0,1 mmól 4-molibdenát-ionokhoz kereken 0,2, 0,4, 0,8 és 1,3 mmól hidrogénperoxidot adtunk. Hidrogénperoxid jelenlétében két lépcsőt tartalmazó titrálási görbékhez jutunk, melyeknél az alacsonyabb p_H-értékeknél fekvő inflexiós pontig elhasznált lúg mennyiségei a következők:



3. ábra

0,22 mmól H_2O_2	kb. 0,05 mmól	KOH
0,43 mmól H_2O_2	« 0,1 mmól	«
0,86 mmól H_2O_2	« 0,2 mmól	«
1,29 mmól H_2O_2	« 0,2 mmól	«

Az első és a második inflexiós pontig elfogyott lúg mennyisége a hidrogénperoxid-koncentráció növekedésével csökken, míg 0,8 mmól hidrogénperoxid jelenlétében a jelzett intervallumban lúgfogyasztást már nem tapasztalunk. A $p_H = 10$ körül fekvő inflexiós pontig elfogyott lúg mennyisége éppen kétszerese az első ekvivalenciapontig elhasznált lúg mennyiségének. Ha pedig, mint az V. görbe esetében látjuk, a hidrogénperoxid mennyisége 0,8 mmólnál nagyobb, a IV. görbéhez viszonyítva lényeges változást már nem találunk. Ezek birtokában a lefolyt változást a következőképpen értelmezhetjük. Hidrogénperoxid hatására a polimolibdenát-ionok, peroxidálódás közben, monomolibdenát-ionokra esnek szét. Ha elegendő hidrogénperoxid van jelen, a folyamat végeredményeképpen — *K. F. Jahr* eredményeivel megegyezően — diperoximolibdenát keletkezik. Azonban 1 mól 4-molibdenát hidrogénperoxid-reakciója alkalmával 2 mól erős, és 4 mól gyenge sav keletkezik — ami *K. F. Jahr* eredményeivel ellentétben van. Ezek szerint a »polipirosav«-ként jelenlévő 4-molibdenátból a peroxidálódás alkalmával részben szabad dihidroperoxi-molibdénsav, részben annak alkálisója keletkezik. A lefolyt változásra vonatkozólag tehát írhatjuk:

$$Na_2O \cdot 4\,MoO_3 + 8\,H_2O_2 = 4\,HMoO_6^- + 2\,H^+ + 2\,Na^+ + 5\,H_2O$$

Ha a jelenlévő hidrogénperoxid mennyisége a szükségesnél kevesebb, a folyamat ugyanez marad, csak arányosan kevesebb erős és gyenge sav keletkezik, továbbá a változatlanul maradt 4-molibdenát monomerekre való szétesése következik be az adagolt lúg hatására (l. 3. ábra, II. és III. görbéket).

A korábbi adatoknak ellentmondó eredmények arra késztettek, hogy más poliszármazékot is vizsgálat alá vegyünk. Így a továbbiakban megvizsgáltuk a di-, tri-, hexa- és hepta-molibdenátionok hidrogénperoxid-reakcióját, és végül azt az esetet is megnéztük, amelyet *K. F. Jahr* említ. Ezek eredményei rendre a következők:

b) $Na_2O \cdot 2\,MoO_3$, *a »dimolibdenát« viselkedése.* 0,2 mmól nátrium-1-molibdenát és 0,2 mmól perklórsav összeöntésével készített »dimolibdenát«-oldatot 0,4 mmól hidrogénperoxiddal összehoztuk, majd alkálilúggal titráltuk. (Az idézőjellel azt kívántuk kifejezni, hogy a 2-molibdenát létezését eddig még nem sikerült igazolni.) A titrálás alkalmával erős sav keletkezését nem észleltük, míg 0,2 mmól mennyiségű gyenge savat találtunk. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük azt, hogy $p_H = 6{,}5$—8,0 intervallumban jelentős pufferhatást tapasztaltunk.

c) $Na_2O \cdot 3\,MoO_3$, *a trimolibdenát viselkedése.* 0,3 mmól nátrium-1-molibdenát és 0,4 mmól perklórsav, továbbá 0,6 mmól hidrogénperoxid összeöntésével nyert oldat titrálásakor 0,1 mmól erős savat és 0,3 mmól gyenge savat mértünk,

d) $Na_2O \cdot 6\,MoO_3$, *a hexamolibdenát viselkedése.* 0,6 mmól nátrium-1-molibdenát, 1,0 mmól perklórsav és 1,2 mmól hidrogénperoxid elegyítésével nyert oldat titrálásakor 0,4 mmól erős és 0,6 mmól gyenge savat találtunk.

Az a)—d) alatt tárgyalt viselkedéshez közbevetőleg megjegyezzük, hogy ugyanezen eredményt kaptuk akkor is, amikor a nátrium-1-molibdenáthoz történő savhozzáadás után kb. 12 órát várakoztunk, és csak ezután hoztuk össze a megfelelő mennyiségű hidrogénperoxiddal és végeztük el a lúgos titrálást. Ez a megfigyelés azt bizonyítja, hogy a monomolibdenát aggregálódása nagy sebességgel zajlik le.

A b), c) és d) esetben nyert adatok világosan mutatják, hogy a 3. ábrán látható eredményekből levont következtetéseink helyesek (l. előző egyenletet), és ezért a polimolibdenát-ionok hidrogénperoxid-reakciójára vonatkozólag általánosítva írhatjuk:

$$Me_2O \cdot X\,MoO_3 + 2\,X\,H_2O_2 \rightleftarrows X\,HMoO_4^- + (X-2)\,H^+ + 2\,Me^+ + (X+1)\,H_2O \qquad (4)$$

A (4) egyenlet feltételezi azt, hogy a sav hatására következő polimerizáció alkalmával mindig kétprotonos polisav képződik.

Felmerülhet most már az a kérdés, hogyan alakul a polimolibdenát és hidrogénperoxid reakciója akkor, amikor többprotonos polisavak vagy savanyú polisók reagálnak. Ennek tisztázása érdekében megvizsgáltuk a kereskedésbeli ammónium-7-molibdenát hidrogénperoxid-reakcióját.

e) 0,04 mmól 7-molibdenát és 0,60 mmól hidrogénperoxid reakciója alkalmával mindössze 0,05 mmól erős és 0,26 mmól gyenge sav keletkezett. (Ez utóbbi értéket nem terheli az ammónia felszabadítására elfogyott lúg mennyisége.) A (4) egyenlet alapján számított mennyiségek: 2,0 mmól erős sav és 2,8 mmól gyenge sav.

f) Abban az esetben, amikor *K. F. Jahr* által említett módon 1 mmól 1-molibdenáthoz 1,17 mmól savat adva para-molibdenát-ionokat hoztunk létre, megfelelő mennyiségű hidrogénperoxid alkalmazása után 0,175 mmól erős savat és 1,0 mmól gyenge savat találtunk.

Az e) és f) alatt említett, többször is pontosan reprodukált kísérletek eredményei jelentősen eltérnek a (4) egyenlet alapján várható értékektől. De eltérést találunk a *K. F. Jahr* által felvett folyamattól is. (A kísérleti eredmények ez utóbbihoz közelebb állanak!) Az eltérés okát kétféleképpen magyarázhatjuk.

Mondhatjuk azt, hogy a (4) egyenlettől azért van eltérés többprotonos polisav-sók esetében, mivel ilyenkor dihidroperoxi-molibdenát keletkezik, tehát az erős sav mennyisége a jelenlévő bázismaradék mennyisége arányában csökken. Ezzel az eltérés okát ugyan magyaráztuk, viszont felmerült egy újabb kérdés, nevezetesen az, hogy egyes esetekben miért keletkeznek csak két-, más esetben pedig többprotonos polimolibdenát-származékok.

Más magyarázat szerint a talált és a számított értékek közötti eltérés okát nem a többprotonos polisavak jelenlétében látjuk, hanem abban, hogy a hidrogénperoxiddal nem egységes polisavszármazék reagált. Elképzelhetőnek tartjuk pl., hogy a kereskedésbeli hepta-molibdenát preparátumban 7-molibdenát egyáltalában nincsen, hanem pl. a készítmény a 4-molibdenát mellett még 3-molibdenátot, sőt mono-molibdenátot is tartalmaz. Miután a különböző polisavszármazékok a (4) egyenlet alapján különböző mennyiségű erős és gyenge savat hoznak létre, érthető, hogy a nem egységes termékekkel nyert adatok sem az egyik, sem a másik tiszta anyagra felírt reakcióegyenlet alapján számított mennyiségekkel nem egyeznek.

Ezen magyarázat elfogadhatósága mellett több megfigyelés szól:

α) Az előzőekben már említettük, hogy a hidrogénperoxid hozzáadása után a p_H-változás iránya akkor fordul meg, amikor a monomolibdenáthoz, a dimolibdenát kialakításához elegendő savat adtunk. Ekkor a dimolibdenát-oldatban $p_H = 5{,}3$, míg hidrogénperoxid hozzáadása után $p_H = 4{,}1$ mérhető. Ugyanakkor pedig a b) alatt ismertetett kísérletek során azt találtuk, hogy erős sav praktikusan nem keletkezik. Figyelembe véve a gyenge sav erősségét, egyáltalában nem érthető ilyen alacsony p_H kialakulása. Ez a két, egymásnak ellentmondó kísérleti tény véleményünk szerint azzal magyarázható, hogy a dimolibdenát-képzéshez bevitt sav hatására nemcsak dimolibdenát, hanem kisebb mennyiségben nagyobb aggregátum is keletkezett, amelyből a peroxid hatására kismennyiségű dihidroperoxi-molibdénsav keletkezett. A keletkezett erős sav mennyisége olyan kevés, hogy azt az acidimetriás titrálás alkalmával megmérni nem tudtuk, ellenben elegendő volt ahhoz, hogy az oldat p_H-ja jelentősen csökkenjék.

β) A tetra-molibdenát esetében azt mondottuk, hogy akkor, amikor 0,1 mmól tetramolibdenáthoz 0,8 mmól hidrogénperoxidot adtunk, kb. 2 ekvivalens sav szabadul fel. Ez az érték pontosabban 1,9 ekvivalens, ami megint arra mutat, hogy tetramolibdenát sem keletkezik tisztán, hanem mellette még alacsonyabb aggregátumok, esetleg változatlan monomolibdenát-ionok is jelen vannak.

γ) A nátrium-1-molibdenát savas titrálása alkalmával jelentős p_H-változást csak 1,5 ekvivalens savfogyasztás esetében találunk. Ez arra mutat, hogy a 4-molibdenát igen stabilis aggregátum, legalább is sokkal stabilisabb, mint a *K. F. Jahr* által felvett $HMo_6O_{21}^{5-}$-ion, amely 1,17 ekvivalens savhozzáadás hatására keletkeznék. Amint a 2. ábra I. görbéje mutatja, ilyen savmennyiségnél mégcsak p_H-ingadozás sem tapasztalható.

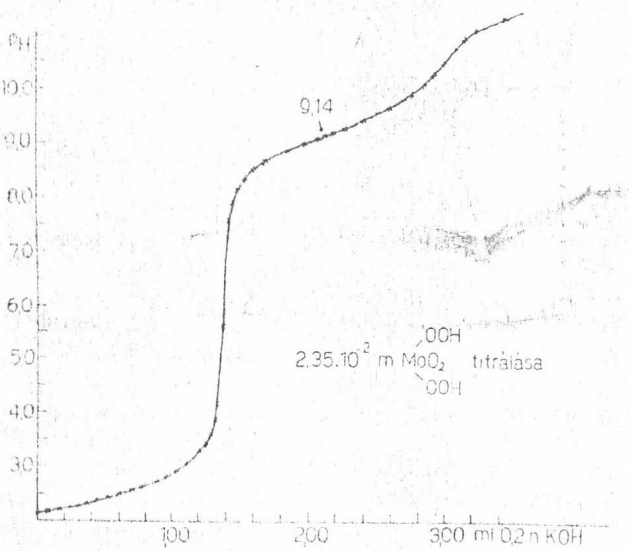
Ha ez utóbbi magyarázatot fogadjuk el, akkor is odajutunk, mint az első esetben: a kérdés tisztázása érdekében a sav hatására előidézett polimerizációt kell tanulmányoznunk. Ebben az irányban a kísérleteket már megkezdtük, eredményükről rövidesen beszámolunk.

3. A dihidroperoxi-molibdénsav vizsgálata

Az előzőekben részletesen ismertettük a molibdenát-ionok peroxidálódása alkalmával nyert vegyület tulajdonságait. Rámutattunk arra, hogy a

vegyületben egy erős és egy gyenge sav karakterű perhidroxil-csoport van jelen. Dolgozatunk ezen részében röviden beszámolunk azokról a mérésekről, melyek segítségével a dihidroperoxi-molibdénsav disszociációs konstansait, közelítő pontossággal sikerült meghatározni.

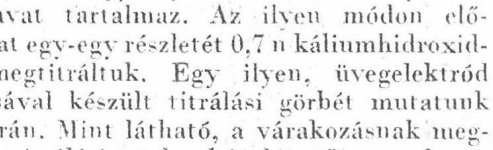
A disszociációs konstansok meghatározásához teljesen tiszta, elektrolitmentes, dihidroperoxi-molibdénsavra volt szükségünk. A tiszta anyag előállításához nátrium-1-molibdenát- és hidrogénperoxid-oldatok megfelelő mennyiségeit összeöntöttük, melynek hatására gyengén sárgásszínű, erősen bomló, lúgos kémhatású oldathoz jutottunk. Ezt az oldatot, előzőleg hidrogén alakba vitt és vízzel semlegesre mosott, Dowex 50 kationcserélő gyanta-oszlopra öntöttük. A gyantán történő átbocsájtás alkalmával az összes alkáli-ion hidrogénionokkal cserélődött ki. A csere után az



4. ábra

oldat erős sárgaszínűre változott és a savanyúsága jelentősen megnövekedett. Így pl. 0,445 m $MoO_2(OOH)_2$-oldatban $p_H = 1{,}40$, 0,0235 m oldatban $p_H = 2{,}18$-at mértünk. Az oldatot azután kvalitatív és kvantitatív vizsgálatnak vetettük alá, és megállapítottuk, hogy teljesen tiszta dihidroperoxi-molibdénsavat tartalmaz. Az ilyen módon előállított oldat egy-egy részletét 0,7 n káliumhidroxid-oldattal megtitráltuk. Egy ilyen, üvegelektród alkalmazásával készült titrálási görbét mutatunk be a 4. ábrán. Mint látható, a várakozásnak megfelelően a titrálási görbe két lépcsőt tartalmaz, az inflexiós pontok értéke erős és gyenge sav jelenlétéről tanúskodik ($p_H = 6$ illetve $p_H = 10{,}1$). A titrálási görbéből az erős savi disszociációs konstans értékét, mivel az 10^{-3}-nál nagyobb, csak hozzávetőlegesen állapíthatjuk meg. Különböző koncentráció esetében a K_1-re vonatkozólag $3 \cdot 10^{-3}$ körüli értéket nyertünk. A második disszociációs foknak megfelelő konstans értéke, viszont a sav gyenge mivolta miatt nem határozható meg pontosan. A titrálási görbéből, a félneutralizáció alkalmával észlelt p_H-érték alapján K_2 értéke $7 \cdot 10^{-10}$-re becsülhető.

Eredményeink alapján tehát a dehidroperoxi-molibdénsav szerkezete és jellemző adatai a következők:



$K_1 \approx 3 \cdot 10^{-3}$

$K_2 \approx 7 \cdot 10^{-10}$

Befejezésül még röviden szeretnék kitérni arra a kérdésre, hogy a hidrogénperoxid hatására a polimolibdenát-ionok hogyan esnek szét egyszerű ionokra, továbbá arra, hogy számolnunk kell-e peroxidált polimolibdenát-ionokkal. A kérdést a 4-molibdenát vegyülettel kapcsolatban vizsgáltuk meg. Olyan módon jártunk el, hogy 0,1 mmól 4-molibdenát-oldatot hidrogénperoxiddal titráltunk, és mértük a bekövetkező p_H-változást. A mérések folyamán a következőt tapasztaltuk: Csekély mennyiségű hidrogénperoxid hatására is p_H-csökkenés következik be, ami azt jelenti, hogy a reakció alkalmával nem a tetramolibdenát peroxidálódása, hanem annak peroxidálódás közbeni bomlása következett be. Ugyanis, ha bomlásmélküli peroxidálódás zajlott volna le, akkor mint a (3) egyenlet mutatja, p_H-növekedést kellett volna észlelnünk. Amikor a p_H-változást az alkalmazott hidrogénperoxid függvényeként ábrázoltuk, egy törésponttal bíró görbét nyertünk. A töréspont 0,1 mmól hidrogénperoxid-mennyiségnél jelentkezett. Ez az érték arra mutat, hogy a hidrogénperoxid hatására először a dimolibdénsavra való szétesés következett be. Jelentős p_H-csökkentést ezután már csak akkor tapasztaltunk, amikor az egyszerű molibdenát-ionokra való szétesés kvantitatíve lezajlott, és azok peroxidálódása folyamán az erős savkarakterű dihidroperoxi-molibdénsav keletkezett. Bár ezek a mérések a folyamatot csak egy oldalról világítják meg, mégis úgy véljük, nem járunk messze a valóságtól, ha állítjuk, hogy peroxi-polimolibdenát vegyületek nem keletkeznek.

Szabó Zoltán akadémiai lev. tagnak, az intézet igazgatójának ez úton mondok köszönetet, hogy sokoldalú támogatásával jelen vizsgálatok elvégzését lehetővé tette.

Összefoglalás

1. Kísérletekkel igazoltuk, hogy mono- és polimolibdenát-ionok hidrogénperoxid-reakciója alkalmával dihidroperoxi-molibdenát keletkezik:

$$Me_2O \cdot X\,MoO_3 + 2X\,H_2O_2 \rightleftarrows HMoO_6^- + (X-2)\,H^+ + 2\,Me^+ + (X+1)\,H_2O$$

Hidrogénperoxid hatására monomolibdenát-ionok esetében p_H-növekedés ($-H^+ = OH^-$), polimolibdenát-ionok esetében p_H-csökkenés figyelhető meg.

Monoperoxi-molibdenát képződését nem észleltük.

Monomolibdenát-ionokból a dihidroperoxi-származék képződésének egyensúlyi állandója: $K = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

2. Bebizonyítottuk, hogy a dihidroperoxi-molibdenát-molekulában mindkét hidrogénperoxid-molekula perhidroxil-csoport alakjában kapcsolódik. Az egyik perhidroxil-csoport erős proton-

disszociációra képes: $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$. A másik perhidroxil-csoport gyenge sav karakterű. Disszociációs konstansa $7 \cdot 10^{-10}$ érték körül van.

3. Megfigyeléseink alapján valószínűnek tartjuk, hogy a monomolibdenát-ionok sav hatására történő kondenzációja alkalmával nem egységes termék keletkezik, hanem több, különböző aggregációs fokú molibdenát-ionokat tartalmazó egyensúlyi rendszer alakul ki.

4. Peroxi-polimolibdenát-ionok keletkezését nem tartjuk valószínűnek.

On the activation of hydrogen peroxide I. Structure of the peroxy-molybdate compound. *L. J. Csányi*

1. The reaction of molybdate with hydrogen peroxide has been studied. Both the mono- and the polymolybdate ions react with hydrogen peroxide to yield dihydroperoxy-molybdate, while formation of mono-hydroperoxy-molybdate was not observed:

$$Me_2O \cdot X MoO_3 + 2\,X H_2O_2 \rightleftarrows X\,HMoO_6^- + (X-2)\,H^+ + 2\,Me^+ + (X+1)\,H_2O$$

In case of monomolybdate ions an increase in p_H occurs whilst reacting with polymolybdate ions it will decrease. The equilibrium constant of the formation of the dihydroperoxy derivative from monomolybdate ions is: $K_3 = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

2. It has been proved that both hydrogen peroxide molecules are attached to the molybdate in form of perhydroxyl groups, one of which strongly dissociates: $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$. The other perhydroxyl group has weak acidic properties. $K_2 = 7 \cdot 10^{-10}$.

3. It is very probable that polymerisation of the monomolybdate ions effected by an acid does not yield a uniform product but forms an equilibrium system of different aggregates.

4. The formation of peroxy-polymolybdate ions does not seems very probable.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. VI. 10.

Egy új gyors szénmeghatározó készülék

SAJÓ ISTVÁN

Az acélgyártás irányításában a legfontosabb szerepet a szénmeghatározás foglalja el. Egy elemzés ideje az eddig használatos módszerekkel 4—8 percig tartott. A gyártásvezetés szempontjából azonban sokszor ez az idő is hosszúnak bizonyult. A próbatorlódás és a munkaerőkihasználás szempontjából is régóta kívánatos nagyobb acélművekben az eddiginél gyorsabb, de egyben ugyanolyan pontos szénmeghatározás kidolgozása. Bár ebben az irányban évtizedek óta nagy aktivitás volt észlelhető, a kidolgozott gyors meghatározások elterjedését pontatlanságuk gátolta meg. Így a svéd *B. D. Edlund* készített olyan készüléket, amelynek segítségével 5 perc alatt lehet az acélnak — széntartalmával arányos — elektromos ellenállását meghatározni. Minthogy azonban a próba alakítása és lemérése ennél a módszernél körülményes, az Edlund-féle módszer Svédországon túl alig van alkalmazásban. Sokkal nagyobb rokonszenvvel fogadták a Martin-acélművek az ugyancsak svédországi eredetű (Aktiebolaget Alpha, Sundbyberg Stockholm) karbométert, amellyel az acélnak széntartalmával szintén együtt változó mágneses tulajdonságait mérik. Ez a módszer is sok nehézséget és hibaforrást rejt magában, mert az ötvözők jelenléte és koncentrációjuk változása az esetleges lunkerek, de főként a mindig jelenlévő Mn meghamisítja a szén valódi értékét.

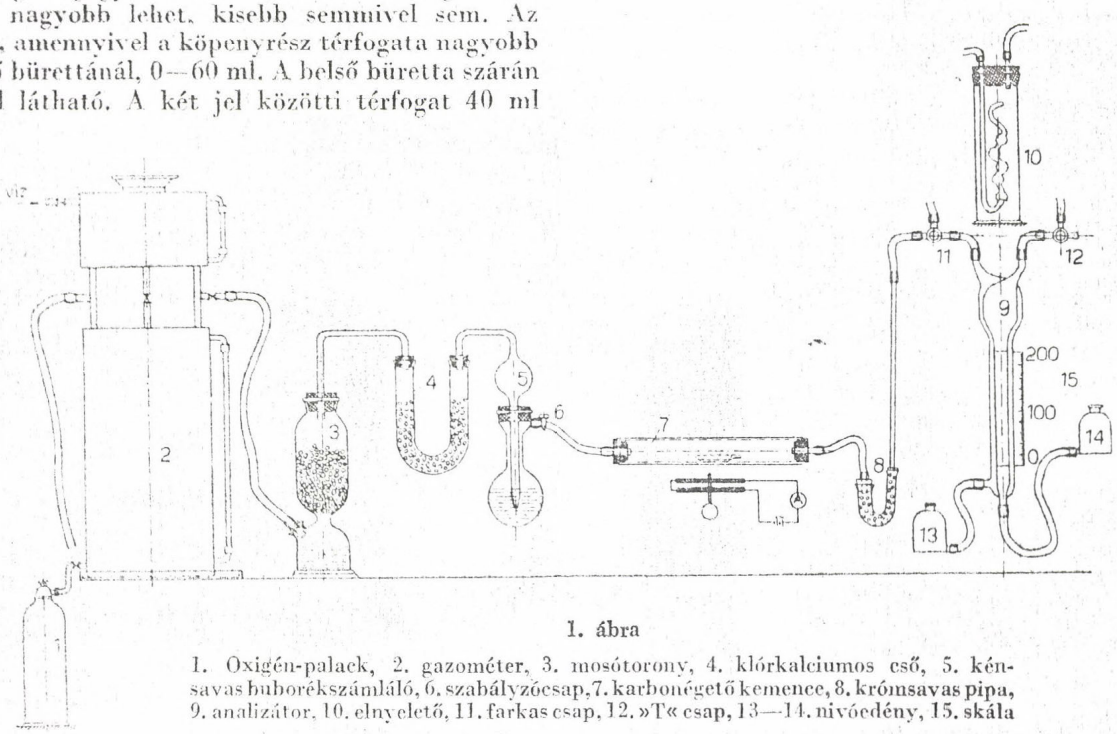
Az általunk kidolgozott készülékkel egy szénmeghatározás ideje — az eddigi meghatározásokkal szemben — a bemérés után 1½—2 percre csökken, ami azt jelenti, hogy az eddigi meghatározások idejét felére, harmadára sikerült lecsökkenteni. Három évi üzemi tapasztalat alapján elmondhatjuk, hogy a meghatározás pontossága megegyezik a legpontosabb üzemi meghatározásokéval. A készülék egyszerűsége folytán a hibás elemzések százaléka csaknem 0-ára szorítható le és a hibalehetőségek minden készülékkel szemben jobban kézben tarthatók.

Az eljárás elve a Mars-féle szénmeghatározás: az acélt egy csőkemencében oxigénáramban elégetjük, miközben a szén CO_2-dá alakul át. Az eljárást azzal gyorsítottuk meg, hogy egy teljesen új elemzőrészt vezettünk be (2. ábra, elől és oldalnézet), mely áll egy kettős bürettából (3. ábra), egy elnyeletö edényből (4. ábra) és egy újrendszerű leolvasó skálasorozatból (5. ábra). A szénelégés sebességét és biztonságát nagyban megnövelhetjük azzal, hogy az anyagot nagyfrekvenciás kályhában égetjük el, vagy úgy, hogy minden bemért anyaghoz 0,2—0,3 g PbO_2-ot adunk.

Az elemzőrész működésének elve az, hogy a gázkeverékből a kettős büretta köpenyébe állandó térfogatot szivatunk, majd ezt az elnyeletö edényben levő mosófolyadékon keresztülbuborékoltatva a belső bürettába nyomjuk. Így a belső bürettába a CO_2-dal megkevesbedett gáz jut, ahol a térfogat leolvasása a skálán közvetlen C%-ban történik. Előnye a Ströhlein-készülékkel szemben az egyszeri gyors abszorpció, a Royan—Growe-készülékkel szemben a hőmérsékletingadozásból adódó C-ingadozások kiküszöbölése, ami az egybeépített bürettával és a nedves fázisban történő mosással volt kiküszöbölhető.

A készülék leírása: (1. ábra). Áll egy oxigénpalackból (1), gazométerből (2), gázmosórészből (3—5), csőkemencéből (7), krómsavas pipából (8) egy kettős bürettából (9), két csapból (11—12), egy elnyeletö edényből (10), két nívópalackból

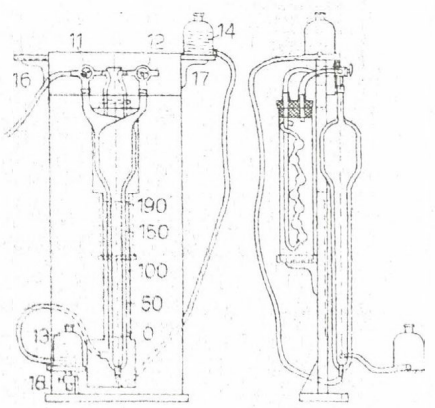
(13, 14) és egy leolvasó skálából (15). A gazométer lehetőleg nagy legyen, kb. 80 lit., hogy kevésszer kelljen feltölteni. A gázmosó áll kálilúgos elnyeletőből, nátronmeszes elnyeletőből (3), klórkalciumos elnyeletőből (4), kénsavas buborékszámlálóból (5) és egy szabályozó csapból (6). A csőkemence 1350 C°-ig fűthető szilitbot-kemence. A gázbüretta egy kettősfalú büretta (3. ábra), melynél a köpeny térfogata lehetőleg megegyezik a belső büretta térfogatával. Annál nagyobb lehet, kisebb semmivel sem. Az eltérés, amennyivel a köpenyrész térfogata nagyobb a belső büretténál, 0—60 ml. A belső büretta szárán két jel látható. A két jel közötti térfogat 40 ml



1. ábra

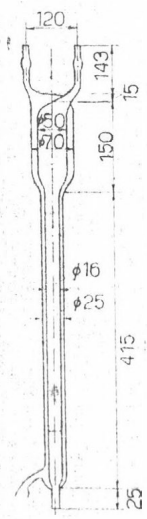
1. Oxigén-palack, 2. gazométer, 3. mosótorony, 4. klórkalciumos cső, 5. kénsavas buborékszámláló, 6. szabályzócsap, 7. karbonégető kemence, 8. krómsavas pipa, 9. analizátor, 10. elnyelető, 11. farkas csap, 12. »T« csap, 13—14. nivóedény, 15. skála

kell hogy legyen. A belső büretta térfogata 330 ml ± 15 ml. A külső büretta a belső büretta térfogata + 0—60 ml. A belső büretta szárát olyan csőből kell készíteni, melynek belvilága 12—13

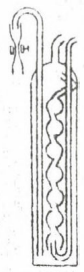


2. ábra

mm. A csőfal vastagsága 2 mm-t ne haladja túl. A belső büretta szára és a külső csőfal közötti távolság 4—4.5 mm között változik. A külső cső falvastagsága tetszőleges lehet. A büretta fejrésze, amennyiben a büretta a fenti térfogati előírást teljesíti, tetszőleges. Ajánlatos a készítés megkönnyítése szempontjából az ábrán feltüntetett méreteket megközelíteni. A büretta két szarván egy-egy visszacsapószelep található, mely a folyadéknak a helytelen útra való jutását akadályozza meg. Az abszorpciós edény (4. ábra) a CO_2 teljes elnyelését egyszerű mosással biztosítja. Ezen elnyelető edénynek előnye az is, hogy a lúgcsere a készülék szétszerelése nélkül a jobboldali nívóedény emelésével és süllyesztésével 1—2 perc alatt elvégezhető. Használható helyette G_1 porlasztópipával ellátott mosópalack is. A készülékhez tartozik egy skálasorozat (5. ábra). A skálasorozat úgy készül, hogy a kettős büretta belső szárán levő két jel közötti távolságot 200—196 — 194 — 192 — 190 — 188 — 186 — 184 — 182 — 180

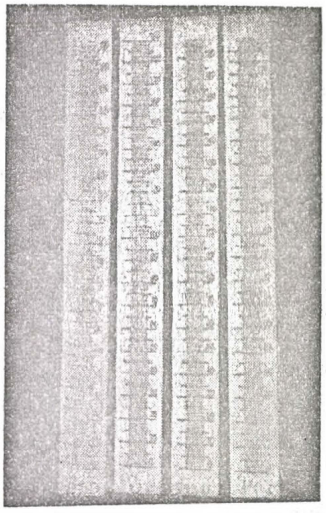


3. ábra

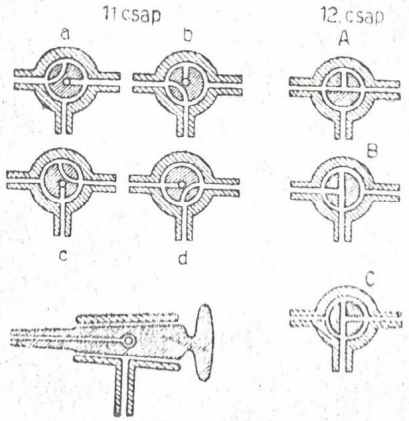


4. ábra

egyenlő részre osztjuk. Jó, ha a skálasorozat tejüvegből készül és hátulról átvilágítjuk, mert ez megkönnyíti a leolvasást. A csapokat a 6. ábrán láthatjuk.



5. ábra



6. ábra

Az elemzőrész beállítása

Mielőtt a készüléket összeszereljük, lényeges, hogy a büretát zsírtalanítsuk. A külső büretta zsírtalanítását legjobban és leggyorsabban 1—2%-os folysavval átmosva végezhetjük. Így a zsírtalanítás 2—3 perc alatt elvégezhető. A híg folysavat a büretával gumicső csatlakozással összekötött nívóedénybe töltjük, egyszer-kétszer átmossuk a büretát, majd desztillált vízzel utánaöblítjük. (A folysavval való dolgozásnál vigyázni kell, nehogy a köröm alá vagy szembe kerüljön.) Zsírtalanítás után a gázmosó palackot bekötjük a 2. ábra szerint. Vigyázzunk arra, hogy az elnyeletó kapillárisát, amelyen keresztül a gáz az elnyeletőbe hatol, lehetőleg legrövidebb kapillárissal kössük össze a 11 csappal. A 12 csap és az elnyeletó edény kivezető csövének összekötése tetszőlegesen történhet. A nívóedényeket feltöltjük 28%-os NaCl-oldattal és néhány csepp kénsavval megsavanyítva metiloranzzsal pirosra festjük. Ezután az elnyeletó edényt lúggal feltöltjük. Ez úgy történik, hogy a készülék 11 csapját a 6. ábra »b« helyzetbe fordítjuk, míg a 12 csapot balra »C« helyzetbe állítjuk. A 14 nívópalackot a 17 asztalkára helyezzük. Ezután a 12. csapot »B« helyzetbe fordítva az elnyeletó edény Mohr-szorítóval elzárt gumicsövét kinyitjuk és egy 35%-os KOH-dal telt pohárba merítjük. A nívóedény süllyesztésével a lúgot az elnyeletó edénybe szivatjuk, majd miután az annyira megtelt, hogy a lúg a porlasztó gömböket ellepte, a gumicsövet a Mohr-szorítóval elzárjuk. Ezután leolvassuk a hőmérsékletet és a barométer állását, és az 1. táblázat szerint megnézzük, hogy melyik skálát használjuk. A táblázat leolvasó skála beosztást tartalmazza, a hőmérséklettől és a barométer állásától függően. Kezdetben, amíg az elemzők nem szokták meg az új gyors készülék használatát, előfordulhat, hogy a lúgot beszivatják a büretába, ha a 13 nívóedényt és a 11 csapot helytelenül kezelik. Éppen ezért tanácsos a mosópalack bevezető kapillárisára egy visszacsapó szelepet szereltetni. Ez a kapilláris térfogatát egy-két ml-rel megnöveli, ami az abszorpció szempontjából káros. Azonban ez a skálasorozattal könnyen korrigálható, mert pl. ha a kapilláris rész térfogata 3,5 ml, úgy a büretta össztérfogatához viszonyítva 1%-nak felel meg. Ez azt jelenti, hogyha a hőmérséklet és a barométerállás folytán pl. a 190-es lécet kellene használnunk, úgy a 188-as lécet használjuk helyette.

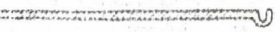
A készülék üzemképes állapotba való hozása

Miután a készüléket az 1. ábra szerint összekötöttük, megkezdhettük az elemzőrész (analizátor) beállítását. A készülék 11 és 12 csapját 6. ábra »a«—»A« állásba állítjuk. Ez az alapállás. Majd a 6 csapot (1. ábra) megnyitjuk és figyeljük a kénsavas buborékszámlálót, hogy távozik-e el oxigén. Mert ha igen, úgy a készülék szelel és a gumicsatlakozásokat az 1. ábra 11 csapjáig át kell vizsgálni. Itt említem meg, hogy a gazométer használata a szénmeghatározásnál okvetlen fontos, mert buborékszámlálón keresztül — ha a gazométerrel dolgozunk — a készülék a legjobban ellenőrizhető. Ugyanis, ha valahol szelel, pl. lyukas a cső vagy megreped a krómsavas pipa, a buborékszámláló mindjárt elárulja, hogy valahol hibás a készülék és figyelmezteti az elemzőt a hiba megkeresésére. Ha a készülék nem szelel, akkor a következő lépés a büretta jusztirozása (2. ábra). A 13 nívóedényt a 18 asztalkára helyezzük, majd a 11 csapot megnyitva (6. ábra, »b« helyzet) oxigént szívunk a készülékbe. A szivatás időtartamának lehetőleg állandónak kell lennie (kb. 1 perc). Midőn a zárófolyadék szintje a nívófolyadék szintjéhez közeledik, a 11 csapot gyorsan átfordítjuk 180°-kal (6. ábra »c« helyzet), miáltal a büretát a külső levegővel kötjük össze, és így a büretában levő zárófolyadék közlekedő edények törvénye alapján a nívófolyadék szintjével egy magasságban áll be. 10—12 másodpercig várunk, míg a zárófolyadék játéka megszűnik. A 14 nívóedényt a készülék talpazatára helyezzük. Majd balkézzel a 11, jobb kézzel a 12 csapot megfogva, a 11 csapot 90°-kal jobbra, a 12 csapot 90°-kal balra fordítjuk egyidejűleg. (6. ábra, »d—B« helyzet) és a 13 nívópalackot a 16 asztalkára helyezzük. Ha esetleg nagy volna a mosófolyadék ellenállása és a külső bürettában még gáz maradt volna, úgy vagy a 14 nívóedény süllyesztésével vagy a 13 emelésével segítünk a gázt a belső bürettába juttatni. Miután a gáz

keresztülbuborékolt az elnyelető edényen, a 11 csapot 90°-kal jobbra fordítjuk (6. ábra »b« állás) és a 14 nívóedényt kézbe fogva beállítjuk a belső büretta nívóját és a skála 0-pontját a belső büretta zárófolyadékának alsó meniszkuszához állítjuk. Miután azonban nem mindig sikerül üvegtechnikailag közel egyenlő méretűre készíteni a külső és belső bürettát, lehet, hogy a mostani első alkalommal kapott 0-pont vagy fölfelé vagy lefelé szélsőségesen eltolódik. Ekkor 18 emelhető és süllyeszthető asztalkát vagy emeljük vagy süllyesztjük és a 0-pont beállítást a fent leírt módon addig ismételjük, míg a skálának 0-pontja a belső bürettán bejegyzett alsó jel közelébe kerül, vagy egybeesik vele. Két-háromszori próbálkozás után ez sikerült. Ha a 0-pont beállt, a 12 csapot 180°-kal átfordítjuk (6. ábra, »C« helyzet), a 14 nívópalackot a 17 asztalkára helyezzük. Ha az úszószelep lezárta a 12 csapot, 90°-kal balra fordítjuk (6. ábra, »A« helyzet). A 11 csapot a 6. ábra »a« állásába fordítjuk, 3—4 másodpercet várunk, míg a mosópalackban, mely most mindkét oldalról a külső atmoszférával van összeköttetésben, a nyomás kiegyelítődik és a készülékünk máris elemzésre kész.

Az elemzés menete

Bemérünk 1 g acélforgácsot vagy 0,3—0,5 g nyersvasat vagy 0,1 g salakot (generátor- vagy kazánsalak) és adunk hozzá 0,2—0,3 g PbO_2-ot. A PbO_2 adagolása a 7. ábrán látható kis adagoló kanállal könnyen történhet. Előfordulhat, hogy



7. ábra

a PbO_2 szenet tartalmaz, ebben az esetben az előzőkben leírt 0-pont beállítását úgy végezzük, hogy egy hajócskába az adagoló kanállal PbO_2-ot teszünk, ezt a csőkemencébe dugjuk, elégetjük, a gázt, a 0-pont beállításánál leírt módon elnyeletjük, és ahol a belső bürettában lévő nívófolyadék meniszkusza beállott, oda állítjuk a skála 0-pontját. Ekkor a PbO_2 C-tartalma nem zavar. Megjegyzem, hogy a PbO_2-ot a minium is jól helyettesíti.

A forgácsot a hajócskában a csőkemencébe dugjuk, majd az 1. ábra 6 csap megnyitásával oxigént engedünk rá. A 11 csapon a gázkeverőcket a jusztirozásnál említett módon lassan beszivatjuk a külső bürettába. Hogy az acélforgács kiégett-e, arra nézve legbiztosabb indikátor a kénsavas buborékszámláló, melynek segítségével az egész égetés folyamata jól követhető. Az égetés közben a 11 csapot egyszer-kétszer a 6. ábra »a« helyzetbe fordítjuk, és figyeljük, hogy a kénsavas buborékszámlálón keresztül megy-e az oxigén. Ha a buborékolás megszűnt, a kiégés biztosan befejeződött. Ajánlatos a szivatás sebességét úgy vezetni, hogy

1. táblázat

Hg-mm \ °C	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
722	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174	174	172	172
724	188	188	186	186	186	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174	174	172	172
726	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174	174	172
728	190	188	188	186	184	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174	174	172
730	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174	174
732	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174	174
734	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174
736	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176	174
738	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176
740	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176	176
742	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176
744	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178	176
746	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178
748	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178	178
750	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178
752	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180	178
754	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180
756	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180	180
758	198	196	194	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180
760	198	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182	180
762	198	198	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182
764	198	198	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182	182
766	200	198	198	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182
768	200	198	198	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184	182
770	200	200	198	198	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184
772	200	200	198	198	196	196	194	194	192	192	190	190	188	188	186	186	184	184

a kiégés a külső büretta 2/3 térfogatánál befejeződjön és az utolsó 1/3 térfogatú részt teljes sebességgel szivatjuk át a bürettába, mert tapasztalat szerint így lehet a legtökéletesebben az összes CO_2-ot a bürettában összegyűjteni. Az égetés és a szivatás időtartama kb. 1—1½ perc. Lehetőleg igyekezzünk konstans időkkel dolgozni, hogy az utánfolyás ne okozzon hibát. Ez egyperces vagy másfélperces homokórával könnyen megvalósítható. Ha a zárófolyadék és a nívófolyadék felszíne egymáshoz közeledik, a 11 csapot a külső levegővel kötjük össze (lásd jusztírozásnál). Majd a külső büretából a gázt a belső bürettába nyomatjuk, a beállításnál leírt módon és leolvassuk a szénszázalékot. A beméréstől függően — miután a szénszázalék 1 g bemérésre vonatkozik — nyersvasnál, salaknál és egyéb olyan anyagoknál, melyeknél 1 g-tól eltérő bemérésből dolgozunk, a kapott eredményt a beméréssel kell osztani.

Egy meghatározás időtartama bemérés után másfél-két perc. Miután a skálák már a hőmérséklet és a barométerállás szerint korrigálva vannak, ezért az eredmények közvetlenül a szénszázalékot adják.

A fenti büretta és mosók alkalmazásával szerkesztett berendezés más gázok gyors elemzésére is alkalmas megfelelő elnyelő folyadék alkalmazása mellett. A készülék az Orsat-készülékkel pontosság szempontjából egyenértékű, de annál sokkal gyorsabb.

Neuer Apparat zur schnellen Kohlenstoffbestimmung. *I. Sajó*

Es wurde ein neuer Apparat beschrieben. Mit diesem Apparat kann der Kohlenstoffgehalt der Stähle, der Schlacken usw. schneller und ebenso genau wie mit den vorherigen Apparaten bestimmt werden. Essentiel neue Teile des Apparates sind: eine eingebaute Doppelbürette und ein Absorptionsgefäss. Die Bestimmung wird so durchgeführt, dass nach der Verbrennung der Probe wird immer gleiche Gasvolumen in den äusseren Mantel der Bürette gesaugt, danach durch ein — mit KOH gefülltes — Absorptionsgefäss in die innere Bürette gepresst. Dort wird schon das CO_2-freie Gas gemessen und mit Hilfe einer geeigneten Skalenserie der Kohlenstoffgehalt in % abgelesen.

Budapest, Vasipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1952. I. 22.

Egyes szerves savak papírkromatográfiás vizsgálata, különös tekintettel az oxálsavra

PERLUSZ TIBOR ÉS JENEY KLÁRA

Intézetünk kutatási feladatai között szerepelt a citromsav dohányból történő előállításának vizsgálata. Mind a laboratóriumi, mind a félüzemi kísérleteknél felmerült annak szükségessége, hogy olyan módszerrel rendelkezzünk, amely egyaránt alkalmas a gyártás köztes termékeinek, a szerves savak különböző töménységű oldatainak vizsgálatára valamint a kristályos-késztermékben szennyezésként jelenlévő szerves savak kimutatására illetőleg meghatározására. Ezen feladatok megoldására a papírkromatográfiai módszere látszott megfelelőnek, amelynek elméleti alapjaival nem kívánunk részletekbe menően foglalkozni, mivel erről már számos külföldi és hazai szerzőtől jelent meg közlemény[1, 2, 3].

Problémáink, melyek részben a dohány, részben a citromsavgyártás technológiai adottságaiból következtek, röviden a következők voltak: 1. a dohányban található, nem illó szerves savak: az almasav, borostyánkősav, citromsav, oxálsav, fumársav, az eddig még ki nem mutatott, de valószínűleg jelenlévő maleinsav, esetleg borkősav valamint a citromsavgyártásnál erjedés útján esetleg keletkező tejsav egymás mellett jól kimutatható legyen; 2. a gyártás közbenső termékeiben a szerves savak mellett viszonylag nagy mennyiségben jelenlévő kénsav ne zavarja a meghatározást, ne kelljen tehát a vizsgálandó oldatokat előzetesen tisztítani, a kvalitatív kimutatás mellett az egyes savak, különösen az egészségre ártalmas oxálsav mennyisége is meghatározható legyen gyakorlati szempontból kielégítő pontossággal.

Az irodalom több módszert közöl, melyek lényegükben *Consden*[4] eljárásának módosításai. A legtöbb szerző olyan oldószerpárral dolgozik[5,6,7,8], amely valamilyen vízzel korlátoltan elegyedő szerves oldószerből illetve oldószerkeverékből és illó savat (hangyasav, ecetsav) tartalmazó vizes fázisból áll[5, 7]. Külön ki kell emelnünk *Vass*[1] eljárását, amelynél az egyik oldószerfázis telített kénessavoldat. A kénessav disszociációs állandója a legtöbb szerves savénál nagyobb, és ezáltal visszaszorítva a szerves savak disszociációját, vizsgálataink szerint is igen jól körülhatárolt savfoltokat eredményez — az oxálsav kivételével. Az irodalomban találhatók olyan eljárások, amelyek szerint a

[1] *Vass K.*: Élelmezési Ipar, 5. 1951. 345.
[2] *Pallay I., Körmendi K.*: Magy. Kém. Lapja, 4. 1949. 389.
[3] *Pongor G.*: Magy. Kém. Lapja, 6. 1951. 374.
[4] *Consden R., Gordon A. H., Martin A. J. P.*: Biochem. J., 38. 1944. 224.
[5] *Lugg J. W. H., Overell B. T.*: Nature, 160. 1947. 87.
[6] *Isherwood F. A., Hanes C. S.*: Nature, 164. 1949. 1107.
[7] *Stark J. B., Goodban A. E., Owens H. S.*: Anal. Chem., 23. 1951. 413.
[8] *Brown F., Hall L. P.*: Nature, 166. 1950. 66.
[9] *Cheftel R. I., Munier R., Macheboeuf*: Bull. Soc. Chim. Biol., 33. 1951. 840.

savak származékait kromatografálják, azonban ezek főként hidroxi- illetve ketosavakra vonatkoznak[10, 11]. Más eljárásoknál lúgos közegben történő kromatogrammkifejlesztést alkalmaztak[8, 12, 13], amelyek egy része azonban dikarbon- vagy trikarbonsavakra nem használható, mivel ezek a savak lúgos közegben nem mozdulnak el. Számunkra látszólag a lúgos közegben történő kifejlesztés látszott előnyösebbnek, mert így kiküszöbölhettük a vizsgálatra kerülő oldatainkban jelenlévő kénsav zavaró hatását.

Lúgos közegben történő kifejlesztés metodikája

Vizsgálatainkhoz Schleicher és Schüll 597-es papirost használtunk, a kromatogramm kifejlesztésére 180 térfogat-% 96%-os etilalkoholt, 16 térfogat-% desztillált vizet és 4 térfogat-% tömény ammóniát[14]. A savakat 0,32—5,0 %-os töménységben vittük fel a papirosra. Vizsgálatainknál felszálló technikát alkalmaztunk, szobahőmérsékleten. A kromatogramm előhívására többféle indikátort próbáltunk ki (brómkrezolzöld, brómtimolkék stb.) Legmegfelelőbbnek találtuk a metilvörös nátriumsójának 0,2%-os és metilénkék 0,1%-os alkoholos oldatának 1 : 1 arányú keverékét. Így a kromatogramm megszárítása után zöldesszürke alapon élesen körülhatárolt, piros savfoltokat kaptunk.

A vizsgált savak R_F-értékeit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Ammóniás etanolban történt kifejlesztés esetén mért R_F-értékek

Oxálsav	0,03
Citromsav	0,03
Borkősav	0,14
Almasav	0,19
Fumársav	0,24
Maleinsav	0,26
Borostyánkősav	0,26
Tejsav	0,59

Megvizsgáltuk azt a kérdést is, hogy az R_F-értékek mennyiben függnek a koncentrációtól. Az értékeket a 2. táblázat tünteti fel. Az eredmények azt mutatták, hogy a savak R_F-értéke gyakorlatilag független a felvitt saveseppek töménységétől. — A mi szempontunkból előnye ennek a módszernek az, hogy a dohányban legnagyobb mennyiségben jelenlevő savak, az almasav és citromsav R_F-értékei elég távol esnek egymástól, és így jól kimutathatók, viszont nem alkalmas a fumársav, a maleinsav és borostyánkősav teljes elválasztására valamint a bennünket egészségügyi szempontból leginkább érdeklő oxálsavnak citromsav melletti kimutatására.

2. táblázat

Ammóniás etanolban történt kifejlesztés esetén mért R_F-értékek különböző kiindulási savmennyiség esetén

	6,3 µg	12,5 µg	25,0 µg	50,0 µg	100,0 µg
Oxálsav	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03
Citromsav	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04
Borkősav	0,13	0,13	0,15	0,15	0,14
Almasav	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18
Fumársav	0,25	0,26	0,25	0,24	0,23
Maleinsav	0,24	0,27	0,26	0,26	0,27
Borostyánkősav	0,26	0,27	0,27	0,27	0,27
Tejsav	0,58	0,58	0,57	0,54	—

Savas közegben történő kifejlesztés metodikája

Oldószer megválasztása. Kipróbáltunk néhány legjobbnak látszó oldószerpárt, melyek közül a butanol—xilol 1 : 1 arányú elegye mutatkozott legalkalmasabbnak. Ezzel az oldószerrel kifejlesztve a kromatogrammot, a vizsgálandó oldatban jelenlevő kénsav nem mozdul el, tehát a szerves savak foltjait nem fedi el. Így a kromatografálás előtt kénsavat tartalmazó oldatokból nem szükséges a szerves savaknak a kénsav mellőli különválasztása.

A savak disszociációjának visszaszorítása. Mint már fentebb említettük, szerves savak kromatografálásánál az oldószernek a kérdéses szerves savénál nagyobb disszociációs konstansú savat kell tartalmaznia, különben a foltok elnyúltak. Ennek magyarázata a savak részleges disszociációja, aminek következtében a megoszlási hányados és az ettől függő R_F-érték nem egyértelműen definiált, változó a koncentrációtól függően, és elnyúlt savfoltokat eredményez[1]. Ez a jelenség nemcsak a szerves savak, hanem egyéb vegyületek, pl. alkaloidok kromatografálásánál is nehézséget jelent (*Munier*[15]).

Néhány kísérletben kipróbáltuk a disszociáció visszaszorítására az irodalomban eddig ajánlott hangyasav, ecetsav és kénessav hatását. Ezek közül a legmegfelelőbbnek a kénessavat találtuk, azonban az oxálsav ebben az esetben is uszályszerű csóvát hagy maga után. Megnehezíti még a kromatogramm kiértékelhetőségét az, hogy az oxálsav savfrontja a kiindulási koncentrációtól függően az alapvonaltól más és más távolságra fekszik, és az útjába kerülő egyes, kisebb mennyiségben jelenlévő savak foltjait elfedi. Ennek a jelenségnek megszüntetése csak úgy volt elképzelhető, hogy kénessav helyett, melynek disszociációs konstansa kisebb az oxálsavénál (25 C°-on kénessav: $K_1 = 5{,}90 \cdot 10^{-2}$, oxálsav; $K_1 = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$), magasabb disszociációs konstansú savat alkalmazunk. Erre legmegfelelőbbnek a sósav látszott, bár ezzel a savval végzett kísérletek az irodalmi adatok szerint nem jártak kielégítő eredménnyel. A nehézségeket egyes szerzők abban látták, hogy egyrészt

[10] *Cavallini D., Frontali N., Toschi G.:* Nature, *163*, 1949. 568.

[11] *Fink K., Fink R. M.:* Proc. Soc. Expl. Biol. Med., *70*, 1949. 654.

[12] *Hiscox E. R., Berridge N. J.:* Nature, *166*, 1950. 522.

[13] *Kennedy E. P., Barker H. A.:* Anal. Chem., *23*, 1951. 1033.

[14] *Baumann M.:* Közlés alatt.

[15] *Munier R., Macheboeuf:* Bull. Soc. Chim. Biol., *34*, 1952. 204.

a sav—bázis indikátor használata előtt a sósav elűzése csak olyan körülmények között végezhető el, amelyek a papirost tönkreteszik, másrészt a sósav maga is kromatografálódást szenved a papiroson, és így a szerves savak R_f-értékei megbízhatatlanokká válnak[15].

Első vizsgálatainknál, amelyeket úgy végeztünk, hogy a szerves fázishoz viszonylag nagymennyiségű sósavat adtunk abból a célból, hogy a kromatogramm egész területére biztosítsuk a disszociáció visszaszorításához szükséges savkoncentrációt, nem jutottunk eredményhez. A kromatogramm főleg a kiindulási alapvonal felé eső részén, szinte elűzhetetlen mennyiségű sósavat tartalmazott, így az ebbe a tartományba eső savfoltok nem voltak előhívhatók. Ha kevesebb savat alkalmaztunk, akkor az alsó részen bekövetkező savfelgyülemlés csökkent, azonban a kromatogramm további részén a sósavkoncentráció annyira lecsökkent, hogy a foltok már elnyúltak voltak. Ezeknek a jelenségeknek oka a következő.

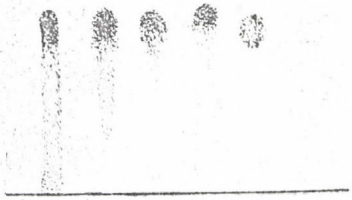
A víz a szűrőpapiroson adszorbeálódva sokkal jobban oldja a sósavat, mint a butanol—xilol keverék. Tehát annak a savmennyiségnek egy részét, amelyet a butanol—xilol mozgó fázis tartalmazott, a papíron való áthaladáskor az álló vizes fázis kioldja. Így a haladás irányában a mozgó fázis savkoncentrációja fokozatosan csökken, míg a kromatogramm első részén egyre inkább sósav gyülemlik fel. Ezek a megfontolások, amelyekhez első sikertelen kísérleteink valamint az irodalmi közlések alapján jutottunk, adták azt a gondolatot, hogy a disszociáció csökkentéséhez szükséges minimális sósavmennyiséget ne a mozgó oldószerfázissal vigyük fel a papirosra, hanem a papirost magát impregnáljuk savval a vizsgálandó anyag felcseppentése előtt. Továbbiakban tehát a következőképpen jártunk el.

A butanol—xilol keveréket különböző normalitású sósavval ráztuk össze, és az egyensúly beálltáig állni hagytuk. A megfelelő méretre levágott szűrőpapirost mindig olyan normalitású savval impregnáltuk, mint amilyennel a butanolos—xilolos fázist előzőleg telítettük, majd szobahőmérsékleten megszárítottuk. Az így impregnált és szobahőmérsékleten megszárított papiroson haladt ezután a már előzőleg ugyanilyen normalitású sósavval telített butanol, tehát a papiros bármely pontján a mozgó (butanolos) és a papiroson adszorbeált (vizes) fázis között a sósavra nézve közelítőleg egyensúly állt fenn, és így a kifejlesztés ideje alatt a sósavkoncentráció a papiros egyik pontján sem változott lényegesen. Tapasztalataink szerint kismértékű sósavfelgyülemlés következett be a kromatogramm legfelső 20%-ában, ami onnan származott, hogy mivel a vizes fázis az impregnálást követő beszárítás folytán valamivel nagyobb savkoncentrációt tartalmazott, mint a mozgó fázis, a sósav mennyisége áthaladáskor növekedett a butanolos fázisban. Ez azonban olyan jelentéktelen mértékű volt, hogy a kiértékelhetőséget egyáltalán nem zavarta.

Továbbiak során megállapítottuk, hogy mennyi az a minimális sósavkoncentráció, amely elegendő az oxálsav disszociációjának visszaszorításához. Azt találtuk, hogy ehhez legalább 0,1 n sósav szükséges. Ennél alacsonyabb koncentrációjú sósav használata esetében ugyanis az oxálsavfoltok elnyúltak voltak (l. 1. ábrát).

Előhívás technikája. A szerves savak foltjainak előhívása többféle megoldással (ezüstnitrát + ammóniumhidroxid, káliumpermanganát, brómtimolkék stb.) kísérleteztünk. Végül a legmegfelelőbbnek a következő eljárást találtuk.

A kromatogrammot a kifejlesztés céljára szolgáló edényből kivéve, azonnal 92 C°-os szárítószekrénybe helyeztük három órára. Az előhívást 0,04%-os brómtimolkék indikátor 96%-os alkoholos oldatával végeztük, amelyhez 10 ml-enként 4 ml 5 p_H-jú Michaelis-féle acetát-puffert adtunk.



I. ábra

Az acetát-puffer szerepe a még el nem űzött sósav által előidézett savanyú kémhatás csökkentése, mivel az acetát-puffer p_H-ja a brómfenolkék átcsapási p_H-intervallumánál, 3,0—4,6-nál magasabb. Így kék alapon élesen körülhatárolt sárga savfoltokat kaptunk.

Vizsgálati metodika. A megfelelő méretűre vágott szűrőpapírszalagokat — Schleicher és Schüll 597 — 0,1 n sósavval átitattuk annyira, hogy a szűrőpapír éppen átnedvesedjék, és felakasztva szobahőmérsékleten megszárítottuk. A savak cseppentését mikropipettával végeztük. Az oldatok töménysége 0,32—5,0% között változott. Ezekből 2 mikrolitert csöppentettünk fel a papír szélétől 7 cm távolságra. Az egyes cseppek egymástól 2 cm távolságban voltak. Az alkalmazott technika felszálló volt, mivel tapasztalataink szerint ez élesebben körülhatárolt foltokat eredményezett. A kifejlesztést megelőzően a papírszalagokat legalább három órán keresztül kondicionáltuk a kromatografáló-edényben, mert ennél rövidebb idő az egyensúly beállításának hiánya miatt a savfoltok megnyúlását eredményezte. A kromatogramm kifejlesztésének befejezésekor a kivett papirost azonnal szárítószekrénybe helyeztük és a sósav elűzése végett három óra hosszat 92 C°-on tartottuk, majd brómfenolkék indikátorral előhívtuk.

A 3.—4. táblázatban közöljük az általunk vizsgált savak R_f- értékeit, illetve a kiindulási sav koncentrációk hatását az R_f értékekre. A közölt adatok 25—50 meghatározás középértékei.

A 3. táblázatban közölt R_f-értékekből látható, hogy az általunk használt oldószerpárral a vizsgált savak jól szeparálhatók. Kivételt képez a maleinsav borostyánkősav savpár, amelyek foltja a papíron eléggé közel esik egymáshoz.

A 4. táblázat eredményeiből azt látjuk, hogy az R_f-értékek széles koncentráció-intervallumban szinte azonosaknak mondhatók.

3. táblázat [15]

R_F-értékek 0,1 n HCl-es közegben kifejlesztve

Borkősav	0,06
Citromsav	0,15
Almasav	0,20
Adipinsav	0,36
Oxálsav	0,42
Tejsav	0,45
Borostyánkősav	0,53
Maleinsav	0,55
Fumársav	0,76

4. táblázat

R_F-értékek különböző kiindulási savmennyiségek esetén 0,1 n HCl-es közegben kifejlesztve

	6,3 γ	12,5 γ	25,0 γ	50,0 γ	100,0 γ
Borkősav	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Citromsav	0,15	0,15	0,14	0,15	0,15
Almasav	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Adipinsav	0,37	0,38	0,36	0,36	0,37
Oxálsav	—	0,40	0,43	0,43	0,44
Maleinsav	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Fumársav	0,76	0,76	0,76	0,75	0,75

Kvantitatív meghatározhatóság vizsgálata

Fisher és munkatársai[16] aminosavaknál megállapították, hogy lineáris összefüggés áll fenn a foltok területe és a kiindulási aminosavkoncentrációk logaritmusa között. Megvizsgáltuk, hogy ez a törvényszerűség a szerves savakra is fennáll-e, s megállapítottuk, hogy igen, vagyis

$$A = k \cdot \log c + b$$

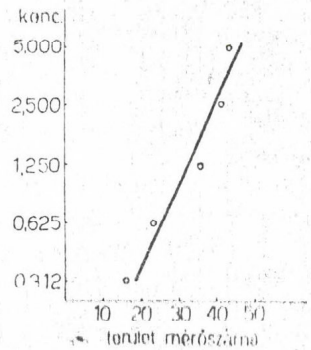
ahol A = a savfoltok területének nagysága
c = a sav kiindulási koncentrációja
k = arányossági tényező
b = a függőleges tengely és az egyenes metszéspontjának ordinátája.

A k és b értéke bár egyes savakra többé-kevésbbé jellemző (l. 2.—5. ábrákat), mégis függ a kifejlesztés és előhívás körülményeitől. Ez főképpen b értékében mutatkozik meg.

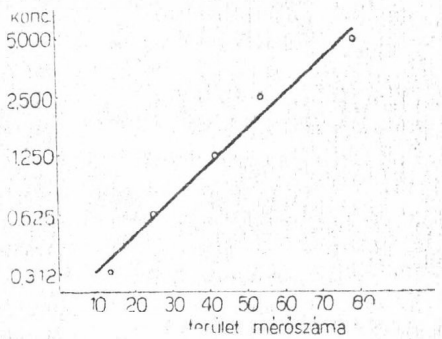
A módszer pontosságának vizsgálatánál összesen 120 kvantitatív vizsgálatot végeztünk, s mindenegyes vizsgálat eredményéből külön-külön megállapítottuk a legkisebb négyzetek elve alapján az illető savkoncentrációhoz tartozó számított értékeket, és kiszámítottuk egy-egy mérés valószínű hibáját. A kiszámítást a következő egyszerűsített formában végeztük. Ha az egyenes egyenletének meghatározásához szolgáló, ismert koncentrációjú savcseppek száma $n = 5$, a kiindulási savkoncentrációk $c_i = 0{,}32$, 0,63, 1,25, 2,5 és 5,0%, azaz $\log c_i + 1 = c_1 \approx 0{,}5$, 0,8, 1,1, 1,4, 1,7, akkor

$$k \approx 1{,}11 \sum_1^n c_1 a_i - 1{,}221 \sum_1^n a_i$$

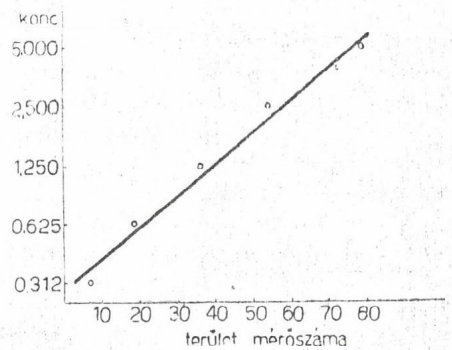
$$b \approx 1{,}543 \sum_1^n a_i - 1{,}221 \sum_1^n c_1 a_i$$



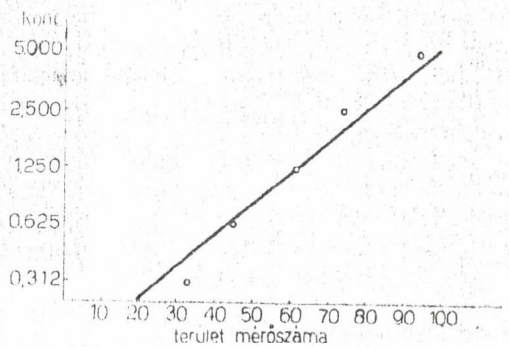
2. ábra
Borkősav



3. ábra
Borostyánkősav



4. ábra
Oxálsav



5. ábra
Citromsav

[16] *Fisher R. B., Parsons D. S., Holmes R.*; Nature, *164*, 1949, 183.

ahol a_i = a megfelelő c_i-hez tartozó savfolt területe mm^2-ben.

A valószínű hibára vonatkozó eredményeket az 5. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a meghatározás pontossága a papiros minőségétől nagy mértékben függ, azonban, tekintve az eljárás gyors voltát, használhatónak látszik gyors, kvantitatív eredmények kiértékelésére.

5. táblázat

Kvantitatív meghatározás valószínű hibája

	597-es papiroson savanyú közegben	597-es papiroson lúgos közegben	2043-as papiroson savanyú közegben
Borkősav	19,2	13,8	14,6
Citromsav	25,4	19,3	9,9
Almasav	23,4	8,0	10,1
Oxálsav	14,0	39,0	9,3
Borostyánkősav	—	12,5	6,7
Maleinsav	21,3	10,7	7,4

Kvantitatív vizsgálati metodika. A fentiekben ismertetett módon előkészített szűrőpapirosra azonos térfogatú 2 μl különböző koncentrációju vizsgálandó savat vittünk fel (3,2—50 μg/ml) úgy, hogy az ismeretlen koncentrációjú savcseppeket az ismert koncentrációjúakkal felváltva helyeztük el, és a kromatogrammot a fent leírt metodikával kifejlesztettük, majd előhívtuk. A savfoltok kerületét rögtön előhívás után gondosan körülrajzoltuk. Ezután planiméterrel meghatároztuk a foltok területét. Helyes értéknek tízszeri planimetrálás középértékét fogadtuk el. A savkoncentrációkat és területnagyságokat fél-logaritmusos papírra vittük fel, és a legkisebb négyzetek elve alapján kiszámítottuk a kalibrációs egyenest. A keresett, ismeretlen savkoncentrációk nagyságát kalibrációs görbe segítségével határoztuk meg.

Köszönetet mondunk *Rövid Lajos* munkatársunknak odaadó munkájáért.

Paperchromatography of some organic acids, with special regard of oxalic acid. *T. Perlusz* and *K. Jeney*

In connection with researches for producing citric acid from tobacco it was necessary to work out such a method, with wich it would be possible to perform the analyses of intermediate and final products simply and quickly.

The filterpaper was impregnated in 0,1 n HCl solution and dried at room temperature. For developing the chromatogramm we used a mixture of n-butanol—xylol saturated with 0.1 n HCl. All of the acids — oxalic acid too — appeared as sharp round spots. After running the chromatogramms were immediately taken into drying chambers and dried at 92° C temperature for three hours.

The detection of spots has been performed by a 0,04 per cent alcoholic solution of bromphenol-blue, to which for hundred ml 4 ml p_H = 5 acetate-buffer was added.

We have also examined the quantitative determineability of the more important acids. After detection with bromphenol-blue we have drawn the circumference of the spots and determined the areas by planimeter. The probable error of the determination on paper No. 2043 of Schleicher & Schüll lies between 6,7—14,6 per cent pro acid types.

Budapest, Dohánykutató Intézet.
Érkezett: 1954. VI. 10.

Tioszulfát titrálása bórsavas közegben

KOTSIS ENDRE és BIZÁM VALÉRIA

Ismeretes,[1] hogy a nátriumtioszulfát vizes oldata sav hatására kén kiválása közben elbomlik. Ezért jodometrikus titrálásoknál a tioszulfát oldatát nem savanyíthatjuk meg. Ilyen esetben a mérendő tioszulfát oldatát visszük a büretttába és vele titráljuk meg a mérőoldatot. A laboratóriumban azonban előfordulhat olyan titrálás is, amelynél a tioszulfátot közvetlenül meg kell titrálni, mint pl. az MNOSZ 10 965—53 sz. ipari nátriumtioszulfát szabványnál. Ilyenkor természetesen közbevetőleg acetát—ecetsavas pufferoldatot és formaldehidoldatot használunk. Ez az eljárás nemcsak meghosszabbítja a meghatározást, hanem egy tömeglaboratórium számára költséges is, azonkívül a keményítő indikálása sem tökéletes.

A tioszulfátnak közvetlen titrálására különböző kísérleteket végeztünk. Azt tapasztaltuk, hogy a tioszulfát jódoldattal közvetlenül megtitrálható, ha kb. 5%-os bórsavas oldattal savanyítunk. 100 ml tioszulfát-oldatra elegendő 20—25 ml bórsavoldat. Bórsav jelenlétében szükségtelenné válik pl. az említett szabványban feltüntetett különböző oldatok használata.

A kísérleti eredményeket az 1. táblázatban állítottuk össze. Sósavas közegben is végeztünk kísérleteket, hogy az összehasonlítás teljesebb legyen, bár ez fordított titrálás, de szükségesnek látszott azért, hogy mérhető legyen a káliumjodidból a jódoldatba kerülhető jodátból felszabaduló jód is[2]. Az összeállításnál csak azok az adatok szerepelnek, amelyek a szórást is legjobban tükrözik.

[1] *F. P. Treadwell:* Kurzes Lehrb. d. anal. Chemie. Bd. I. 1923. 387. old.

[2] *F. P. Treadwell:* Kurzes Lehrb. d. anal. Chemie, Bd. II. 1927. 555. old.

1. táblázat

0,1 n jódoldat ml	Bórsavval savanyítva, fogyaszt 0,1 n nátriumtioszulfát-oldatot, ml	Sósavval savanyítva, fogyaszt 0,1 n nátriumtioszulfát-oldatot, ml	0,1 n nátrium-tioszulfát-oldat, ml	Bórsavval savanyítva, fogyaszt 0,1 n jódoldatot, ml
20	20,00	19,98	20	20,03
20	20,01	20,00	20	19,98
20	19,97	20,02	20	20,00
20	20,02		20	20,02

Amint látható, az eredmények egymás között és az ellenőrző mérések eredményeivel is jól megegyeznek. Tehát a bórsav vizes oldata tioszulfát-oldat közvetlen megsavanyítására jodometrikus titrálásoknál felhasználható. Nem bontja a tioszulfátot, nem zavarja a tioszulfát és jód közötti reakciót. Jelenlétében a reakció ugyanannyi idő alatt simán lefolyik, mint megfordított titrálásnál sósavval savanyított közegben. A keményítő indikátor színváltozása zavartalan. Olyan kísérleteket is végeztünk, amelyeknél a bórsavval savanyított tioszulfát-oldatot fél órai állás után titráltuk. Ugyanazt az eredményt kaptuk, mint a savanyítás után közvetlenül, azaz a tioszulfát bomlása még fél óra mulva sem indult meg. Mindezek alapján módszerünkkel a tioszulfát-tartalom közvetlenül és gyorsan meghatározható, elkerülhető pl. a szabvány bonyolult és hosszadalmas eljárása.

Módszerünket összehasonlítottuk a szabvány módszerével és a közvetett úton kapott titrálási eredményekkel is, amelyeknél a jódoldatot 2,0 n sósavoldattal savanyítottuk meg (2. táblázat).

2. táblázat

Szabvány szerinti titrálással kapott $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$-tartalom %-ban	Bórsavval való savanyítással kapott $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$-tartalom %-ban	Mérendő oldattal titrálva a sósavval savanyított jódoldatot, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$-tartalom %-ban
99,68	99,48	99,44
99,48	99,53	99,41
99,53	99,43	99,44
k. é.: 99,56	k. é.: 99,48	k. é.: 99,43

Az eredményekből látható, hogy a legnagyobb szórást a szabványmódszer szolgáltatja. Ez várható volt, mert ennél a keményítő indikátorszín változása kissé határozatlan, amelynek következménye lehet a túltitrálás. Ezzel szemben a sósavas közegeknél, de különösen bórsav jelenlétében, mindig kifejezett a jódkeményítő kék színe. A bórsavas közegben való méréseknél nincs várakozási idő. Elmaradnak a különféle közbeeső oldatok. Ezek mellőzésével gyorsabbá, egyszerűvé és közvetlenné válik a tioszulfát titrálása. Tehát módszerünk előnyösebben és megbízhatóbban használható fel, mint a szabvány módszere.

Különböző kísérleteink során észrevettük, hogy a bórsav igen erősen akadályozza a jód felszabadulását. Még órák mulva is alig szabadul fel észrevehető jódmennyiség a bijodátból és káliumjodidból. Ez a tapasztalatunk megegyezik *C. Jones*[3] megfigyelésével, aki más irányú kísérleteinél szintén észrevette, hogy a bórsav akadályozza a jód felszabadulását. A bórsavnak ez a tulajdonsága és a tioszulfátra való hatástalansága bizonyos előnyöket jelenthet. Így felhasználhatónak látszik pl. olyan reakciósebességi méréseknél, amelyeknél esetlegesen a jód felszabadulását mérjük, mert általa tetszés szerinti időben vagy szakaszban a reakciót nagyon lelassíthatjuk, azaz gyakorlatilag megállíthatjuk. Ilyen esetben egyidejűleg mint savanyító szer is szerepelhet.

Összefoglalás

A bórsavnak kb. 5%-os vizes oldatát felhasználhatjuk tioszulfát-oldat megsavanyítására anélkül, hogy annak kénkiválással járó bomlását okozná. Bórsavval savanyított közegben a tioszulfát közvetlenül jódoldattal megtitrálható. A titrálásoknál a bórsavat használhatjuk jódoldat megsavanyítására is. Nem használható fel a bórsavoldat bijodátoldat megsavanyítására, mert belőle káliumjodid jelenlétében még órák mulva is alig szabadul fel jód.

Massanalytische Bestimmung des Natriumthiosulfats in einer mit Borsäure angesäuerten Lösung. *E. A. Kotsis* und *V. Bizám*

Es kann eine wässerige Lösung mit cca 5% Borsäuregehalt zur Ansäuerung einer Thiosulfatlösung verwendet werden ohne das Zerfallen dieser Verbindung zu veranlassen, dass heisst: es kann die Ansäuerung ohne Schwefelausscheidung durchgeführt werden. In einer mit Borsäure angesäuerten Lösung kann man das Natriumthiosulfat direkt und glatt auf der bekannten Weise mit Jodlösung titrieren. Bei den Titrationen kann die Borsäure auch zur Ansäuerung der Jodlösung verwendet werden. Zur Ansäuerung von Jodkalium enthaltenden Bijodatlösungen ist die Borsäure nicht geeignet, da selbst während längerer Zeit kein elementares Jod freigesetzt wird.

Budapesti Kénsavgyár Laboratóriuma.
Érkezett: 1954. VI. 21.

[3] *C. Jones*: Amer. Journ. Soc. Silliman, 7. 1898. 147.

Hazai feketekőszén kéntelenítési kísérletei kohókoksz előállítása céljából

HAIDEGGER ERNŐ

Szenek kéntartalma káros szennyezésnek tekinthető, mert az elégetés vagy bármilyen lepárlás során képződött termékek az eredeti szén kéntartalmától függően kisebb nagyobb mennyiségű kénvegyületet tartalmaznak. A kéntartalom jelentős része az elégetésnél kéndioxid alakjában a füstgázokkal eltávozik, másik része pedig szulfát, szulfit, redukáló atmoszféra hatására szulfid alakban a hamuban visszamarad. A füstgáz nagyobb kéndioxid-koncentrációja a tüzelőberendezésben jelentős korróziót okozhat, míg a hamu növekvő kéntartalma semmilyen káros következménnyel nem jár. Ha a szén hamuja nagyobb mennyiségű kalciumoxidot tartalmaz, úgy a kalciumoxid a szén összes kéntartalmának 20—40%-át kalciumszulfát alakjában megköti. A nagyhőmérsékletű szénlepárlásnál képződő lepárlási gáz kéntartalma az úgynevezett száraz és nedves kéntelenítő eljárások bármelyikével minimálisra csökkenthető, de a koksz kéntelenítése ipari méretben a megoldatlan műszaki feladatok közé tartozik. A legnagyobb kokszmennyiséget igénylő vaskohászati ipar alapanyagának a kohókoksznak kéntartalma legfeljebb 1,5% lehet. A nagy kénmennyiség azért káros, mert a nagyolvasztóban a nyersvas a kén vasszulfid alakjában — 985 C°-on olvadó eutektikumot képezve — megköti, és az ilyen vas melegen törik. Kívánatos lenne a kokszolás folyamatára olyan irányú hatást gyakorolni, hogy az eredeti kéntartalomnak nagyobb része gázhalmazállapotú termékké alakuljon át, és ezzel együtt a képződött koksz kéntartalma kicsi legyen. Ez azzal a további előnnyel járna együtt, hogy a szén kéntartalmának nagyobb része válna felhasználhatóvá, vagyis a nem kívánatos kénszennyezés a szénnek gazdasági szempontból jelentős kísérőjévé alakulna át. Fejlett kohászati iparral rendelkező országok, mint a Szovjetunió, Egyesült Államok és Németország kis kéntartalmú sülőképes feketekőszén tartalékuk rohamos csökkenése miatt egyre nagyobb jelentőséget tulajdonítanak a különböző szén-kéntelenítési kísérleteknek. 1939-ben a Szovjetunióban, 1949—50-ben a Bureau of Mines kutató intézetben és 1953-ban *W. Fuchs* irányításával az aacheni főiskola kémiai technológiai intézetében végeztek ilyen irányú kísérleti munkát. Különösen jelentős a koksz kéntelenítésének kérdése hazai viszonylatban, mert sülőképes, vagyis kohókoksz előállítására megfelelő pécsvidéki és komlói szeneink nagy kéntartalmúak, másrészt az ország elemi kén szükséglete csak import anyagból biztosítható.

A szénben lévő kéntartalom elemi, szulfid, diszulfid, szulfát és szerves kén lehet. A kőszenek a szulfátként gipsz, a szulfid- és diszulfid-ként markazit illetőleg pirit alakjában tartalmazzák. A szén szerves kéntartalma kondenzált gyűrűben, poliszulfidos és alkilszulfidos kötésben van. A szén benzolos extraktumának kéntartalma nagyon kicsi, ami azt bizonyítja, hogy a szerves kén a szénben mint huminalkotórész található. Minél fiatalabb valamilyen kőszén, annál nagyobb a szerves kén és kisebb a piritkén mennyisége. *Szádeczky* szerint[1] a kőszén kéntartalma nagyobbrészt fehérjék bomlásából származik, melyek átlagos kéntartalma 0,3—2,2% között van. Baktériumok hatására a fehérjéből kénhidrogén szabadul fel, és a kénhidrogén vassal piritté alakul át. Pirit oxidatív bomlásából szulfátkén keletkezik. A fehérjék kisebb bomlásánál a kén nem távozik el kénhidrogén alakjában, hanem visszamarad az üledékben. A fehérjében gazdag baktériumok felhalmozódása a szerves kéntartalmat növeli. Ez akkor megy végbe, ha a lápok eredetileg savanyú vize lúgossá válik, pl. a környező területek mésztartalmú kőzeteiből kioldott kalcium hatására. *Györky*[2] vizsgálatai alapján megállapította, hogy hazai szeneink nagymennyiségű szerves ként tartalmaznak.

Kishőmérsékletű lepárlásnál a kéntartalom 70%-a marad a félkokszban, mintegy 3%-a a kátrányba kerül, és 25—27%-a gázhalmazállapotú termékké alakul át.

Nagyhőmérsékletű szénlepárlásnál a kéntartalom fele a kokszban marad, a kátrány kéntartalma megegyezik a kishőmérsékletű lepárlással kapott kátrány kéntartalmával, és a kéntartalom 45—50%-a kerül a gázba. Pirolíziskor a ként tartalmazó heterociklikus vegyületek egyrészt felbomlanak, és mint alifás kénvegyületek vagy mint gázhalmazállapotú elemi kén eltávoznak, másrészt hidrogén lehasadása közben aromatizálódnak. A kokszban visszamaradt kén- és szénatomok között *Fischer*[3] szerint kémiai kötés van. A kén valószínűleg kondenzált arómás rendszerben helyezkedik el, és feltételezhető, hogy a grafitrácsban néhány szénatomot kén köt össze.

Fuchs[4] termodinamikai számításokkal bebizonyította, hogy a lepárlási gázban csak kis mennyiségben jelenlévő merkaptánok és tioéterek[5] kis hőmérsékleten elemeikből képződnek, míg nagyobb hőmérsékleten olefinekre és kénhidrogénre vagy elemeikre bomlanak. Ezen a hőmérsékleten kénhidrogén és széndiszulfid keletkezik, a fenti termikus bomlásnál képződött kénből is.

Foerster és *Geissler*[6] a különböző kénvegyületek bomlási körülményeit vizsgálták a kis- és nagyhőmérsékletű lepárlás folyamán a szénben illetőleg a kokszban. Eredményeiket a következő táblázat foglalja össze:

[1] *Szádeczky-Kardoss E.*: Szénkőzettan, Budapest, 1952.
[2] *Györky J.*: Brennstoff Chemie, *14*. 1933. 84.
[3] *F. Fischer*: Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle, *9*. 1928—29. 347.
[4] *W. Fuchs*: Brennstoff Chemie, *32*. 1951. 274.
[5] *R. Wiczek*: Gas-Journal, 1903. 21.
[6] *F. Foerster, W. Geissler*: Z. angew. Chemie, *35*. 1922. 193.

	Szén	Félkoksz (a szénnek 74,2%-a)	Koksz (a szénnek 63%-a)
Összes kén	1,78	1,66	1,58
Piritkén	0,92	0,55	0,03
Szulfidkén	—	0,05	0,46
Szulfátkén	0,10	0,04	0,02
Szerves kén	0,76	1,02	1,07

A szulfátkén egy része már 500 C°-on, de 1000 C°-en majdnem teljes mértékben átalakul szulfidkénné, redukáló atmoszféra hatására. A piritkén 500 C°-on termikusan elbomlik szulfidkénné. *Mainz*[7] vizsgálatai szerint a lepárlás alatt a szénben lévő szerves kén kis része bomlik csak el a piritkén bomlásánál nagyobb hőmérsékleten. A koksz szerves kéntartalma kisebb a szén szerves kéntartalmánál, kivéve a nagymennyiségű piritként tartalmazó szeneket. Tehát a koksz grafitrácsban lévő szerves kéntartalma nagyobbrészt a szén szerves kén- és kisebb mértékben a szén piritkéntartalmából származik.

A koksz kéntartalmának csökkenése a lepárlás folyamán a kamrában uralkodó hidrogéngáz-atmoszférának és a szén nedvességtartalmából és bomlásából képződött vízgőznek tulajdonítható. Ezért a kamra közepén lévő koksz kéntartalma kisebb, mint a kamra fenekéről kivett kokszé. További kéntelenítést eredményez a lepárlás után a kamrából kivett koksz vizes hűtése is, amit *Foerster*[6] kísérleti adatokkal bizonyított. Főleg a szulfidkén- és szerves kéntartalom csökkenést találta számottevőnek.

Koksz kéntartalmának csökkentése lepárlás alatt az alábbi módszerekkel valósítható meg.

Ként megkötő szilárd adalékanyag használatával (pl. kalciumoxid) a kéntartalomnak csak kis részét lehet hamukénné átalakítani. Az eljárás nem kívánatos hamutöbbletet eredményez, és az így előállított koksz *Muhler*[8] szerint vizes oltás közben is szétesik.

A kamrakemencében a kokszrétegen áthajtott inert gáz pl. nitrogén használatának célja a gázfázisban a különböző kénvegyületek parciális nyomásának csökkentése. Kísérletileg megállapították, hogy a nitrogén-öblítőgázas lepárlásnál a koksz kéntartalma csak igen kissé csökkent.

A koksz gyulladási hőmérséklet alatti kb. 450—490 C°-on oxidáló hatású gáz- (pl. levegő-) atmoszférában végzett hevítésnél a kéntelenítés kéndioxidfejlődés elősegítésével az eddigieknél jobb hatásfokkal megy végbe. *Wunderlich*[9] valamint *Fuchs* és *Wunderlich*[10] szerint öt percnél hosszabb hevítés esetén a kéntelenítés független a hevítés időtartamától. Az eljárás ipari elterjedésének gátat szab az a körülmény, hogy a reakció exoterm volta miatt nagyobb berendezésben a pontos hőmérséklet nehezen biztosítható, a koksz túlmelegedése pedig a kokszréteg begyulladását eredményezheti. Fekete kőszenek oxidáló atmoszférában való kéntelenítésével *A. S. Jurovski* és munkatársai foglalkoztak[11], azonban a bitumenek jelentős részének elbomlása miatt a sülőképesség számottevő csökkenését tapasztalták.

A szén illetőleg koksz kéntartalmának egy része 7—900 C° közötti hőmérsékleten redukáló atmoszféra — generátorgáz, vízgáz, világítógáz vagy hidrogén — hatására kénhidrogénné alakul át. A kéntelenítési hatásfok kielégítő, különösen ha már kisebb hőmérsékleten is redukáló atmoszféra uralkodik. Jobb hatásfokkal kéntelenít az ammóniagáz, ugyanis nagyobb hőmérsékleten az ammónia jelentős része termikusan disszociál, és a képződött naszcensz hidrogén a molekulárisnál reakcióképesebb. Hidrogén fejlődhet még a szén és ammónia között lejátszódó alábbi reakció során is:

$$2\ NH_3 + C = H_2 + NH_4CN$$

Brewer és *Ghosh*[12] megállapították, hogy az ammónia-mennyiség növelésével és a használt szén szemcsenagyságának csökkentésével a kéntelenítő hatás növekszik. A hőmérséklet növelésével az ammónia bomlásának mértéke is nő 850—870 C°-ig, és e felett konstans marad. Ennek megfelelően a legjobb kéntelenítő hatást ezen a hőmérsékleten észlelték. Az atomos hidrogén kéntelenítő hatásának bizonyítására kísérleteket végeztek az elbomlott ammónia mennyiségével azonos mennyiségű hidrogén- és nitrogéngáz-atmoszférában. Az utóbbi kísérletnél a kéntelenítés hatásfoka sokkal kisebb volt. Szilárd anyagok Na_2CO_3, $NaHCO_3$, FeO, SiO_2 és Al_2O_3 — mint ként megkötő adalék és mint az ammónia disszociációját elősegítő katalizátor — hatását is vizsgálat tárgyává tették[13].

Fuchs és *Wunderlich*[10] városi gázzal azonos kéntelenítést ért el, mint az ammóniával, a hatásfok vízgőzadagolással még növelhető volt.

Sabott[14] etilénnel majd telítetlen szénhidrogénelegygyel végzett kísérletei arról tanúskodnak, hogy az összes kéntartalomnak csaknem 90%-a eltávolítható. Ennek az eljárásnak véleményem szerint inkább tudományos, mint gyakorlati jelentősége van, mert a telítetlen szénhidrogének a szerves kémiai iparban alapanyagként való felhasználásuk esetén sokkal nagyobb értéket képviselnek, minthogy — átmeneti megoldásoktól eltekintve — a szén-kéntelenítés üzemében nyerjenek elhelyezést. Állítható ez annál is inkább, mert ebben az esetben az eltávolított kén csak bonyolult műveletek után szolgálhat alapul a további feldolgozás számára.

Kísérleti rész

Kísérleti berendezés

A kéntelenítési kísérleteket 10 mm átmérőjű kvarccsöves elektromos csőkemencében végeztem. A kemence hőmérsékletét Hoskins-termoelemmel

[7] *H. Mainz*: Glückauf, *87*. 1951. 1045.
[8] *F. Muhlert*: Der Kohlenschwefel, Halle. 1930.
[9] *F. Wunderlich*: Z. f. Elektrochemie, *56*. 1952. 218.
[10] *W. Fuchs, G. Wunderlich*: Brennstoff Chemie, *34*. 1953. 108.
[11] *A. Jurovszky, M. Lifsic, A. Cseremisz, N. Milfort*: Koksz i Hin (SzSzSzR) *9*. (10,11) 1939. 16.
[12] *R. Brewer, J. Ghosh*: Industrial Eng. Chem., *41*. 1949. 2044.
[13] *J. Ghosh, R. Brewer*: Industrial Eng. Chem., *42*. 1950. 1550.
[14] *F. Sabott*: Quart. Colorado Scholl Mines, *47*. 1952.

mértem. A kvarccsőbe egy rudazott kvarcbetétet hegesztettem, melyen keresztül a gáz átáramolhatott. A kemencének az előírt hőmérsékleten való tartását ± 10 C°-os eltéréssel automatikus ejtőkengyeles hőmérsékletszabályozóval biztosítottam. A városi gázt illetőleg az ammóniagázt a kemence alsó részébe adagoltam. A kemencéből eltávozó gáz — a kátrány és szénporszemcsék visszatartására közbeiktatott — frakcionáló lombikon, üveggyapottal és vízzel töltött mosópalackon keresztül távozott el a rendszerből. Ez utóbbi volt hivatott megakadályozni, hogy lehűlés közben a még gyulladási hőmérséklet felett lévő kokszréteghez levegő jusson. Ammóniagázzal végzett kísérleteknél a kemencéből eltávozó gáz 2 n kénsavoldattal töltött mosópalackon buborékol át, és az el nem fogyott kénsavmennyiség visszatitrálásával a kemencében elbomlott ammónia mennyiségét meghatároztam. Néhány kísérletnél városi gáz illetőleg ammónia mellett a vízgőz kéntelenítő hatását is vizsgálat tárgyává tettem. Ezen kísérleteknél a gázt a kemence előtt 50 illetőleg 75 C°-ú vízfürdőn buborékoltattam át, melynek hőmérsékletét kontakt hőmérővel szabályoztam. Egy kísérlethez felhasznált anyag mennyisége minden esetben 10 g szárított koksz illetőleg szén volt. A lepárlás alatti súlycsökkenést a koksz visszamérésével szándékoztam meghatározni, de a gázáram több esetben porkokszot ragadott magával, és így a meghatározásnak ez a módja valóságnak meg nem felelő adatokat eredményezett. Az összes kéntartalmat Eschka-módszerrel határoztam meg. A szén és koksz kénféleségeinek mennyiségét *Powell* és *Parr*[15] módszerével határoztam meg. A kísérletekhez szükséges szén- és kokszmintát a Pécsi Kokszművek bocsátották rendelkezésemre.

»A« jelzésű szén 88,5% pécsi és 11,5% lengyel (Ryhmer) szén keveréke.

»A« jelzésű koksz fenti szénkeveréknek Pécsett a P,28-as szakaszos kemencében 1250 C°-ú 16 órás lepárlásból keletkezett.

»B« jelzésű szén 80% pécsi és 20% lengyel (Ryhmer) szén keveréke.

	»A« szén kéntartalma %-ban	»A« koksz kéntartalma %-ban
Szulfidkén	nyomokban	0,80
Szulfátkén	0,34	0,03
Piritkén	1,30	0,02
Szerves kén	1,82	2,16
Összes kén	3,46	3,01

	»B« szén kéntartalma %-ban	»B« koksz kéntartalma %-ban
Szulfidkén	0,02	0,69
Szulfátkén	0,31	0,17
Piritkén	1,10	0,04
Szerves kén	1,87	2,00
Összes kén	3,30	2,90

[15] *A. Powell*: Industrial Eng. Chem., *12*. 1920. 887.; *13*. 1923. 951.

»B« jelzésű koksz a fenti szénkeveréknek Pécsett a P,7 szakaszos kemencében 1250 C°-ú 18 órás lepárlásából keletkezett. A kísérletekhez a szén és kokszmintákat két szemcsenagyságban »nagy« jelzésű 1,41—0,75 mm átmérőjű és »kicsi« jelzésű 0,75—0,21 mm átmérőjű frakcióban használtam.

Eredmények

1. táblázat

»B« jelzésű szén (S = 3,35%) és koksz (S = 2,90%) kéntelenítése városi gázáramban

Kísérlet száma	Anyag	Hőmérséklet C°-ban	Idő órában	Összes gáz mennyisége literben	Kéntartalom %-ban
1.	»B« nagy szén	800	5	12	2,58
2.	«	850	5	12	2,38
3.	«	900	5	12	2,21
4.	«B» nagy koksz	800	5	12	2,70
5.	«	860	5	12	2,56
6.	«	900	5	12	2,40
7.	«	900	3	7,2	2,75
8.	»B« kicsi koksz	900	5	12	2,25
9.	»B« nagy koksz	950	5	57	2,60

Az 1. táblázatból látható, hogy a kéntelenítő hatás akkor nagyobb, ha az alapanyag nem koksz, hanem szén. Ebben az esetben ugyanis a kéntelenítés még a stabil szén—kén kötés kialakulása előtt végbemegy. 6. és 8. kísérleteket összehasonlítva megállapítható, hogy — a reakció heterogén volta miatt — a koksz szemcsenagyságának csökkentésével tehát a felület növelésével a kéntelenítés eredményesebb. 6. és 7. kísérletek eredményei arról tanúskodnak, hogy a reakcióidő és a gázmennyiség csökkentése rosszabb kéntelenítő hatást eredményez. A 9. kísérletnél a reakcióhőmérséklet 950 C° volt. Annak ellenére, hogy a gáz áramlási sebessége ötször nagyobb volt mint a 6. kísérletnél, a koksz kéntartalma 0,2%-kal nagyobb. Valószínű, hogy ezen a hőmérsékleten a kéntelenítéssel képződött kénhidrogén egy része az izzó koksszal reakcióba lép és szerves kén keletkezik.

2. táblázat

»A« jelzésű szén (S = 3,45%) és koksz (S = 3,01%) kéntelenítése városi gáz-áramban

Kísérlet száma	Anyag	Hőmérséklet C°-ban	Idő órában	Összes gáz mennyisége literben	Kéntartalom %-ban
10.	»A« kicsi szén	800	5	12	2,86
11.	«	850	5	12	2,63
12.	«	900	5	12	2,73
13.	»A« kicsi koksz	800	5	12	2,83
14.	«	850	5	12	2,87
15.	«	900	5	12	2,80
16.	«	900	5	57	2,29

A 2. táblázatban az »A« jelzésű szénnel és koksszal végzett kísérletek eredményei láthatók. Az előzőekben megállapított törvényszerűségek ezekre a kísérletekre is érvényesek.

3. táblázat

»A« és »B« jelzésű koksz kéntelenítése vízgőzzel telített város gáz-áramban

Kísérlet száma	Anyag	A vízgőzös telítés hőmérséklete C°-ban	Hőmérséklet C°-ban	Idő órában	Összes gáz mennyisége literben	Kéntartalom %-ban	Eltávolított kén mennyisége %-ban
18.	»A« kicsi koksz	50	900	5	57	2,21	26
19.	«	90	900	5	57	2,08	31
20.	»B« kicsi koksz	50	900	3	21	2,31	20
21.	«	50	900	5	57	2,22	24
22.	«	90	900	5	57	2,14	26

A 3. táblázat 50 és 90 C°-on vízgőzzel telített városi gáz-áramban végzett kísérletek eredményeit mutatja. Összehasonlítva a vízgőz nélküli, egyébként azonos körülmények közötti kísérletek (16., 17., 18.) adataival, leszögezhető, hogy a vízgőz a kéntelenítést elősegíti. 900 C°-on ugyanis a vízgőz egy része szénnel és szénmonoxiddal reakcióba lép, és a képződött hidrogén a gáz hidrogénkoncentrációját növeli.

$$2\ H_2O + C = CO_2 + 2\ H_2$$

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2$$

4. táblázat

»A« és »B« jelzésű koksz és szén kéntelenítése ammóniaáramban

Kísérlet száma	Anyag	Hőmérséklet C°-ban	Idő órában	Gáz mennyisége literben	Kéntartalom %-ban	Eltávolított kén mennyisége %-ban
23.	»B« nagy koksz	800	5	27	2,37	18,3
24.	«	850	5	27	2,16	25,6
25.	«	900	5	27	2,03	30,0
26.	»A« kicsi szén	800	5	27	2,10	30,3
27.	«	850	5	27	1,95	35,3
28.	«	900	5	27	1,86	38,3
29.	«	900	5	6	2,36	21,6
30.	»A« kicsi koksz	800	5	27	2,18	27,6
31.	«	850	5	27	2,26	25,0
32.	«	900	5	27	2,00	33,6
33.	«	900	5	16	2,28	24,5

A 4. táblázatban ammóniaáramban végzett kísérletek eredményei láthatók. Egyértelműen megállapítható, hogy az optimális hőmérséklet 900 C°, és az ammónia kéntelenítő hatása nagyobb, mint a városi gázé. Ammónia-atmoszférában szénből képződött koksz kéntartalma kisebb, mint abban az esetben, mikor az alapanyag koksz volt. A legnagyobb kéntelenítő hatás a 28. kísérletnél tapasztalható, ahol a képződött kokszban lévő kénmennyiség a szén kéntartalmának 53%-ára, és az üzemi lepárlásnál keletkezett koksz kéntartalmának 62%-ára csökkent.

Vizsgálat tárgyává tettem, hogy kéntelenítés hatására a különböző kénkomponensek mennyisége milyen mértékben változik. Ezen vizsgálatok eredményét az 5. és 6. táblázat mutatja.

5. táblázat

	»A« szén kéntartalma %-ban	Kéntelenítve (29. kísérlet)	»A« koksz kéntartalma %-ban	Kéntelenítve (31. kísérlet)	Eltávolított kén mennyisége %-ban
Szulfidkén	nyom	0,95	0,80	0,60	25
Szulfátkén	0,34	0,09	0,03	0,03	—
Piritkén	1,30	0,14	0,02	0,04	—
Szerves kén	1,82	1,18	2,16	1,59	20
Összes kén	3,46	2,36	3,01	2,26	24,6

6. táblázat

	»B« szén kéntartalma %-ban	Kéntelenítve (3. kísérlet)	»B« koksz kéntartalma %-ban	Kéntelenítve (24. kísérlet)	Eltávolított kén mennyisége %-ban
Szulfidkén	0,02	0,96	0,69	0,50	27
Szulfátkén	0,31	0,11	0,17	0,04	—
Piritkén	1,10	0,12	0,04	0,02	—
Szerves kén	1,87	1,02	2,00	1,60	24
Összes kén	3,30	2,21	2,90	2,16	25

Megállapítható tehát, hogy koksz-kéntelenítésnél szulfid- és szerves kéntartalom egyforma arányban csökken. Koksz helyett szén alapanyag kéntelenítésénél kapott eredményekből látható, hogy a képződött koksz szulfidkéntartalma nagyobb, mint a gázáram nélküli, vagyis közönséges lepárlással kapott kokszé. Ennek oka valószínűleg az, hogy üzemi kokszolás hőmérsékletén 1250 C°-on, a szulfidkén nagyobb része egyesül a lepárlási gáz hidrogéntartalmával kénhidrogénné. A feltevést igazolja, hogy az »A« és »B« jelzésű szenet a kísérleti csőkemencében 900 C°-on lepárolva a képződő koksz szulfidkéntartalma 1,03% és 0,95% volt, ellentétben a kamrakokszban lévő 0,80% és 0,69% szulfidkén-mennyiséggel. Szén alapanyag kéntelenítésénél a szerves kéntartalom jelentős csökkenése észlelhető, ha összehasonlítjuk a 29. és 3. kísérletek termékében lévő szerves kénmennyiséget az eredeti koksz szerves kéntartalmával. Ezekből látható, hogy a szerves kéntartalom 45,4%-illetőleg 49%-kal csökkent. Megállapítható tehát, hogy a szénben szervesen kötött kén redukáló atmoszféra hatására könnyebben eltávolítható, mint a szulfid- vagy a kokszrácsba ékelt stabil kén. A kéntartalmú huminitek pirolíziskor elbomlanak, és a városi gáz vagy ammónia a kén egy részét

magával ragadja és meggátolja, hogy ez a kénmennyiség a kokszba stabil kén alakjában szén—kén—szén kötésben beékelődjék.

A szervesen kötött kén ilyen eredményes eltávolításának lehetősége növeli a szénelőkészítés jelentőségét a kéntelenítés szempontjából is. A szérelés, fajtázás vagy egyéb előkészítő módszerekkel a piritkén bizonyos mértékig eltávolítható, és a kisebb mennyiségű szervetlen kéntartalmú szenet kétségtelenül eredményesen lehet kéntelenníteni, amint erről kísérleteim eredményei is tanúskodnak.

Összefoglalás

Vizsgálataim célja pécsvidéki feketekőszén kéntartalmának csökkentése volt. Az alapanyagként használt szén és koksz kéntelenítését 800—900 C°-on végeztem száraz, majd vízgőzzel telített városi gáz- és ammóniaáramban. A kéntelenítés hatásfokát a hőmérséklet, szemcsenagyság és gázmennyiség függvényében tettem vizsgálat tárgyává. A szénben különböző kötésben (szulfid, szulfát, pirit és szerves) lévő kénvegyületek mennyiségének változását a kéntelenítés során meghatároztam, és ennek alapján megállapítottam, hogy redukáló atmoszférában a szerves kén távolítható el legkönnyebben. A legjobb kéntelenítést ammóniával végzett kísérleteknél észleltem. Az eltávolított legnagyobb kénmennyiség szén esetében 38,3% kokszná 33,6% volt.

Experiments on desulphuration of Hungarian bitumenous coals for manufacturing metallurgical coke. *E. Haidegger*

The purpose of the experiments was the reduction of the sulphur content of a bituminous coal of Pécs. Desulphuration of the coal and coke used as raw material was carried out at temperatures as high as 800—900 C°, by means of dry and water vapor saturated lighting gas and ammonia as well. The efficiency of desulphuration was studied as a function of temperature, particle size and gas volume. The change in the amounts of the sulphur present in the coal variously bonded (sulphid, sulphate, pyrit and organic) was determined and thus it was ascertained that in a reducing atmosphere removal of organic sulphur can be accomplished the more readily. The best results were obtained when using gaseous ammonia. The greatest amounts of sulphur removed in the case of coal and coke were 38,3 and 33,6 per cent respectively.

Budapest, Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszék.

Érkezett: 1954. VI. 21.

A réz jodometriás meghatározása

BITSKEI JÓZSEF

A réz jodometriás meghatározására 1935-ben *Zecchini*[1] nyomdokain haladva közvetett eljárást dolgoztam[2] ki a

$$2\,Cu^{2+} + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,Cu^{+} + S_4O_6^{2-} \qquad (1)$$

egyenlet alapján. Módszerem lényege az volt, hogy a kuprisó oldatához nátriumacetátos-ecetsavas közegben fölös mennyiségű 0,1 n nátriumtioszulfát-oldatot csurgattam, és ez utóbbi fölöslegét 0,1 n jódoldattal mértem vissza. A fenti átalakulás után megmaradt tioszulfát-ionok azonban ninesenek azonnal visszamérhető állapotban, mert — legalább is egy részük — a kupro-ionokkal a

$$2\,Cu^{+} + S_2O_3^{2-} = Cu_2S_2O_3 \qquad (2)$$

és a

$$Cu_2S_2O_3 + S_2O_3^{2-} = [Cu_2(S_2O_3)_2]^{2-} \qquad (3)$$

egyenlet szerint komplex ionokba vannak zárva.

Gondoskodnom kellett ezért a tioszulfát-ionok szabaddá tételéről; de egyúttal gondolnom kellett a kupro-ionok esetleges oxidációjának elhárítására is. A tioszulfát-ionok kiszabadítására annak idején a káliumjodid és káliumrodanid együttes alkalmazását javasoltam, és ezzel — mivel utóbbi vegyület a kupro-ionokat a kuprojodidnál mintegy tízszer oldhatatlanabb kuprorodaniddá alakítja — az oxidáció elhárításának feladata is megoldódott. Célszerűnek találtam ezért a visszamérés előtt az elegyhez 3 g-nyi szilárd káliumjodid, majd 10 ml-nyi 10%-os káliumrodanid-oldat adagolását. Eljárásom hátránya, a nagymennyiségű káliumjodid és a jódoldat alkalmazása révén, a nagymérvű jódfogyasztás és szépséghibája, hogy az ibolyásfehérszínű elegy kékszínűre titrálása következtében nem tudta teljes mértékben kiküszöbölni a végpont észlelésekor a bizonytalanságot, amely az ugyancsak káliumrodanidot alkalmazó Bruhns-féle[3] közvetlen jodometriás módszernél nagy mértékben mutatkozott. Ezért törekedtem az (1) egyenleten alapuló, éles végpontot adó eljárás kidolgozására illetőleg ismertetett módszerem javítására.

Először is a káliumjodid elhagyására gondoltam remélve, hogy a fent vázolt két feladat megoldására a káliumrodanid magában is elegendőnek bizonyul. Ebben az esetben a (3) egyenletben szereplő kuprotioszulfát-ionok elbontása után a kupro-ionok közvetlenül egyesülhetnek a

$$2\,Cu^{+} + 2\,SCN^{-} = 2\,CuSCN \qquad (4)$$

egyenlet szerint hófehérszínű kuprorodaniddá.

Mivel e hófehér szín szennyeződése — nézetem szerint — főleg a jelenlévő jodid-ionok útján történik, a káliumjodid elhagyása azzal a reménységgel is kecsegtetett, hogy a hófehér alapon

[1] *Zecchini:* Chem. Zentralbl., 1899. I. 1085.
[2] *Bitskei J.:* Z. f. anal. Chem., *102.* 1935.
[3] *Bruhns:* Chem. Ztg., *42.* 1918. 301.

történő titrálás így simábban haladhat a végpont felé, melynek észlelését az elegyben utólag — a főesemények lezajlása után — a titráló oldat hozzácsepegtetésekor megjelenő jodid-ionok már csak elenyésző mértékben zavarják.

De bármilyen tetszetősnek is látszott egy segédanyagnak az elhagyása — főleg, ha ez az anyag éppen káliumjodid — mégis aggodalommal gondoltam javítási szándékkal módosított eljárásom jövőjére. Az előre adagolt káliumjodid ugyanis a jodid-ionok koncentrációjának tetemes növelésével a titráló jódoldat redoxipotenciálját csökkenti, és így a segédanyagként szereplő rodanid-ionok nem kívánatos oxidációját gátolja. Arra gondolva azonban, hogy a káliumjodidnak ezt a hatását a titrálandó rendszer p_H-értékének megfelelő kialakításával pótolhatom, mégis a káliumjodid elhagyása mellett döntöttem.

A megfelelő p_H-érték kikeresésekor két gyakorlati követelmény kielégítését tartottam szem előtt: 1. A rendszerben levő rodanid-ionok ne fogyaszszanak jódot és 2. a tioszulfát-ionok a titrálás ideje alatt a fenti reakcióegyenletekben kifejezett átalakuláson kívül egyéb változást — bomlást — ne szenvedjenek. Ezért számos gyenge savnak alkalmazásával végeztem rézmeghatározási kísérletet, de elfogadható eredmény nélkül. A kissé nagyobb savanyúság alkalmazása kevesebb, a kisebb savanyúságé pedig több tioszulfátfogyasztást eredményezett, mint a *Kolthoff*[4] által módosított De Haehn-féle módszer.

E kísérleteim mégsem voltak hiábavalók, mert ezek révén tudtam meg, hogy hófehér kuprorodanid csak akkor keletkezik, ha a gyengén savanyú kuprisó oldatát először tioszulfátfelesleggel — éspedig a reakcióhoz szükséges mennyiségnek mintegy kétszeresével — elegyítjük, és csak ezután adagoljuk a káliumrodanid-oldatot. A sorrend megfordításakor a titrálási eredmények javultak, de eleinte szürkésfehér, majd a titrálás közben egyre inkább ibolyásfehérszínű csapadékot tartalmazó elegy kékszínűre titrálása elmosódottá tette a végpontot. Tekintettel arra, hogy jelen dolgozatom célja éppen a végpont észlelhetőségének javítása volt, vagyis, hogy a májszínű vagy szennyes ibolyaszínű alapon történő titrálást, fehér alapúra változtassam, az első sorrend mellett maradtam, és kísérleteimet ebben az irányban folytattam.

Érdekes módon a legjobb eredményeket akkor kaptam, amikor a közeg savanyúságának mesterséges kialakítását is mellőztem. Eredeti módszeremből most már a káliumjodid után a nátriumacetát és ecetsav adagolása is elmaradt. A kuprisó oldatának savanyúsága így csak saját hidrolíziséből adódott. Módszerem ezek után abból állott, hogy a lemért kuprisó-oldathoz tioszulfátfelesleget, utána 5 ml-nyi 20%-os káliumrodanid-oldatot elegyítettem, majd a hófehérszínű csapadékot tartalmazó elegyet 2—3 ml-nyi keményítőoldattal ellátva 0,1 n jódoldattal a kék szín eléréséig titráltam. Hogy az így nyert eredmények mennyire közelítik meg a helyes értéket, az 1. táblázat adatainak összehasonlításakor tűnik ki.

[4] *Kolthoff*: Die Massanalyse, II. 463. old.

1. táblázat

A kísérlet száma	Lemért rézszulfátoldat ml	Adagolt 0,1 n tioszulfátoldat ml	Visszamérésre fogyott 0,1 n jódoldat ml	Fogyott 0,1 n tioszulfátoldat ml	Módszer
1.	10	—	—	10,10	*Kolthoff*
2.	10	—	—	10,10	«
3.	10	21,14	10,90	10,24	saját
4.	10	21,70	11,50	10,20	«
5.	20	42,17	21,52	20,65	«
6.	20	41,30	20,73	20,57	«

Megjegyzem, hogy a 3.—6. titrálások kuprisótartalommal növekedő eredményei csak azért lettek ennyire is jók, mert hasonlóan jártam el mind az adagolásnál, mind a titrálásnál. A végpontot pedig — az utolsó cseppek adagolása alkalmával mutatkozó elhúzódás miatt — minden esetben túltitrálással és visszaméréssel állapítottam meg.

Közismert tény, hogy számos anyagnak a levegő oxigénje hatására történő oxidációját a kupri-ionok katalizálják. Közelfekvő volt tehát a gondolat, hogy a nátriumtioszulfátban mutatkozó túlfogyasztás okozója valószínűleg a levegő oxigénje, amely az (1) egyenlet szerint keletkezett kupro-ionok egy töredékét kupri-ionokká oxidálja, és ezek redukálódva ismét tioszulfátot fogyasztanak.

A levegőoxidáció megakadályozása volt most már a legközelebbi feladatom. A levegőnek az oldat forralása útján való eltávolítása hatástalan maradt, ami várható is volt, hiszen a lehűtés és a tioszulfát-oldattal történő elegyítés alkalmával megint levegőhöz jut az elegy. Ugyancsak hatástalannak bizonyult közömbös sóknak az adagolása is.

Nem maradt más hátra, mint a munka ütemének gyorsítása, vagyis, hogy az oldatnak tioszulfátoldattal való elegyítése igen gyorsan történjék, és ezután rögtön adagoljuk a káliumrodanid-oldatot. De bármilyen gyorsan dolgoztam is, az eredmények lényeges javulást nem mutattak. A munka ütemének gyorsítása céljából célszerűnek mutatkozott a nátriumtioszulfát-feleslegnek (20—40 ml) a bürettából kisebb (50 ml-es) főzőpohárba csurgatása, mert így a tioszulfát egész mennyiségét egyszerre juttathatjuk a kuprisó oldatához. De célszerű ez abból a szempontból is, hogy a bemérésnél a bürettaállás leolvasáskor elkövethető hibát — különösen a kisebb ürtartalmú büretta esetében — a minimumra csökkenthessük. A káliumrodanid-oldatot ugyancsak hengeralakú (kb. 10 ml-es) edénykébe öntöttem a folyadéküvegből az általam alkalmazott jelig (kb. 5 ml); itt természetesen nincs szükség pontos bemérésre. Az adagolás ilyen előkészítése mellett az oldatok elegyítését mintegy 3 másodperc alatt elvégezhetjük. De még egy hibaforrás kiküszöbölésére kellett gondolnom, a rodanid-oldat esetleges jódfogyasztásának megakadályozására. Erre a célra közvetlenül a visszamérés előtt 1 ml-nyi 2%-os borostyánkősav-oldat

alkalmazása látszott célszerűnek. Ez az adagolás a »vak« kísérletek (5 ml 10%-os káliumrodanid-oldat + 50 ml desztillált víz + 20 ml 0,1 n tioszulfát-oldat + 1 ml 2%-os borostyánkősav-oldat) tanúsága szerint csak 4 perc eltelte után kezdte meg a tioszulfát elbontását. A másik »vak« kísérlet — melynél az előző adagolásból csak a tioszulfáté maradt el, és helyette 0,1 g-nyi káliumjodidot adagoltam — azt igazolta, hogy az adagolt rodanid-oldat így nem fogyaszt jódot. A 0,1 g-nyi káliumjodid alkalmazása indokoltnak látszott, hiszen a meghatározáskor a tioszulfát visszamérése alkalmával 3 ml-nyi káliumjodidos 0,1 n jódoldat révén máris lesz ennyi jodid az oldatban.

Módosított eljárásom szerint a kuprisó-oldatok réztartalmát az (1) egyenlet alapján, az el nem használt tioszulfát-oldat visszamérése útján tehát az alábbi módon határozhatjuk meg:

1. Kis főzőpohárba (50 ml-es) bürettából mintegy 40 ml-nyi 0,1 n nátriumtioszulfát-oldatot mérünk. (Második titrálásnál csak a fogyott mennyiség kétszeresét.)

2. Kis hengeralakú edénybe (10 ml-es mérőhengerbe) kb. 5 ml-nyi 20%-os káliumrodanid-oldatot öntünk.

3. A célszerűen szélesnyakú Erlenmeyer-lombikba mért kuprisó oldatához (ha ez savanyú volna, úgy n nátronlúgot csepegtetünk hozzá a kezdődő zavarosodásig, majd ennek eltűnéséig 2—3 cseppnyi borostyánkősav-oldatot) előbb a főzőpohár, majd rögtön utána a kis mérőhenger tartalmát öntjük. Az egész művelet 2—3 másodpercet igényel. A lombikot néhányszor körkörös irányba mozgatva az elegyítést befejeztük.

4. A főzőpohárban maradt tioszulfát-oldatot kevés desztillált vízzel, de két-háromszori öblítéssel a lombikba juttatjuk.

5. A finom hófehér csapadékot tartalmazó tejszerű folyadékhoz 2—3 ml-nyi keményítő- és végül — de csak közvetlenül a titrálás megkezdése előtt — 1 ml-nyi 2%-os borostyánkősav-oldatot elegyítünk.

6. A 80—100 ml-nyire felhígított elegyet 0,1 n jódoldattal addig titráljuk, míg a fehér alapon felbukkanó kék színeződés megmarad (legalább 3 percig). E titrálási eljárás eredményeinek és a Kolthoff-féle jodometriás módszerrel kapott eredmények összehasonlítására szolgálnak a 2. táblázat adatai.

2. táblázat

A kísérlet száma	Lemért rézszulfát-oldat ml	Adagolt 0,1 n tioszulfát-oldat ml	Visszamérésre fogyott 0,1 n jódoldat ml	Fogyott 0,1 n tioszulfát-oldat ml	Módszer
1.	10	—	—	9,85	*Kolthoff*
2.	10	20,20	10,30	9,90	saját
3.	10	20,35	10,40	9,95	«
4.	10	20,25	10,30	9,95	«
5.	20	—	—	19,70	*Kolthoff*
6.	20	40,15	20,20	19,95	saját
7.	20	40,43	20,50	19,93	«
8.	20	40,45	20,50	19,93	«

Módosított eljárásom tehát kb. 1%-kal nagyobb tioszulfátfogyasztást eredményez, mint a *Kolthoff* által módosított De Haehn-féle módszer. Tekintettel azonban arra, hogy az így kapott eredmények egymáshoz igen közel esnek, lehetővé válik, hogy megfelelő korrekcióval gyakorlatilag kielégítő eredményhez jussunk. Mivel a fogyott ml-ek számát 0,99 faktorral megszorozva, megközelítjük az elméleti tioszulfátfogyasztást, a réztartalmat a fogyott ml-ek számának 0,99-dal, és 6,357-del szorzásával számíthatjuk ki.

Eddigi tapasztalataim szerint ez a réz meghatározására szolgáló módosított eljárásom a gyakorlati igényeket kielégítheti, de elméletileg pontos értékhez éppúgy nem vezet, mint az először *R. Lang*[5] által ajánlott kakothelin nevű redoxindikátor alkalmazásával *F. Sierba* és *E. Monlorr*[6] által, erősen savanyú közegben 0,1 n nátriumtioszulfát-oldattal végzett közvetlen titrálásos eljárás.

A végpont észlelését megkönnyítő, esztétikailag is szép titrálás, és az egymással egyező eredmények arra indítottak, hogy eredeti módszerem további javítására irányuló kísérleteimet tovább folytassam. Most már a komplex kuprotioszulfát-ionok képződésének megakadályozását tűztem ki feladatul. E feladat megoldását abban láttam, hogy a tioszulfát- és kupri-ionok egymásra hatásakor a rodanid-ionok már ott legyenek, de előbb ne, vagy ha jelen vannak is, a kupri-ionoktól kissé elkülönülve legyenek.

Így jutottam arra a gondolatra, hogy a kuprionokat komplexkötésbe juttatva, a rodanid-ionok előre adagolása is lehetséges, mert ezek így — csak mintegy készenlétben lévén — lényeges hatást csak az utólag adagolt tioszulfát-oldat működése pillanatában gyakorolhatnak. Mivel előzetes kísérleteim elgondolásomnak megfelelően alakultak, és elég jó eredményekhez vezettek, megállapítottam a legcélszerűbbnek látszó munkamenetet. Eszerint a kuprisó oldatának réztartalmát a következőképpen határozhatjuk meg: A szélesnyakú Erlenmeyer-lombikba mért oldathoz 10 ml-nyi 20%-os Seignette-só-, utána 5 ml-nyi 20%-os káliumrodanid-oldatot adagolunk; a lombik körkörös mozgatása után az elegyhez 50 ml-es hengerpohárból egyszerre öntjük az előre lemért 0,1 n nátriumtioszulfát-oldat 40 ml-nyi (a második titrálásnál az először fogyott mennyiség kétszeres) mennyiségét. A lombik néhányszori körkörös mozgatásával az elegyítést befejezve, az elegyet 4—5 percig állni hagyjuk. (Erre szükség van, hiszen a tioszulfát adagolása után 10—30 másodperc mulva kezdődő zavarosodás a lefolyó reakciók lefékeződésére mutat.) A várakozási idő eltelte után a hengerpohár falához tapadt tioszulfát-oldatot kvantitatív az elegyhez öblítjük. Az elegyet végül deszt. vízzel 80—100 ml-nyire hígítva és közvetlenül a titrálás előtt 2 ml-nyi 2%-os borostyánkősav — és 2—3 ml-nyi keményítőoldattal ellátva 0,1 n jódoldattal

[5] *R. Lang*: Z. f. anal. Chem., *128*, 1948, 167.

[6] *F. Sierba* és *E. Monlorr*: Z. f. anal. Chem., *136*, 1952, 294.

a kék színeződés eléréséig titráljuk. Idevágó titrálási eredményeim a 3. táblázatban láthatók.

3. táblázat

A kísérlet száma	Lemért rézszulfátoldat ml	Adagolt 0,1 n tioszulfátoldat ml	Visszamérésre fogyott 0,1 n jódoldat ml	Fogyott 0,1 n tioszulfátoldat ml	Talált réz mennyisége mg	Módszer
1.	10	—	—	9,45	60,08	*Kolthoff*
2.	10	20,22	10,75	9,47	60,20	saját
3.	10	20,20	10,80	9,40	59,75	«
4.	10	20,34	10,90	9,44	60,02	«
5.	20	20,55	21,60	18,95	120,5	«
6.	20	40,40	20,10	19,00	120,8	«

Ez utóbbi módszerrel végzett meghatározások esetében feltűnő volt, hogy a kuprorodanid azonnal kristályos állapotban válik ki, és így a végpont igen élesen észlelhető.

Tekintettel arra, hogy az így kapott titrálási eredmények most már igen közel jutottak az elméleti eredményekhez, nem látszik adaptalannak az a reménység, hogy az utóbbi módszer — esetleg némi módosítással — hamarosan bejuthat a szép és egyúttal pontos jodometriás eljárások sorába.

Kötelességemnek tartom, hogy e helyen is köszönetet mondjak a Tanszék vezetőjének, *Proszt János* egyetemi tanárnak szívességéért, mellyel munkám elvégzését lehetővé tette.

Jodometrische Kupferbestimmung. *J. Bitskei*

Es wurde die auf die Gleichung: $2\,Cu^{2+} + 2\,S_2O_3^{2-} = 2\,Cu^{+} + S_4O_6^{2-}$ im Jahre 1935 begründete jodometrische Kupferbestimmungsmethode vom Autor auf folgende zwei Arten modificiert:

1. *Annähernde Methode.* Der abgemessenen neutralen Kupfer(II)salzlösung wird etwa 40 ml 1/10 n Natriumthiosulfatlösung in einem Guss zugegossen (die Lösung wird vorher in einem kleinen Becherglas aus Bürette genau abgemessen) und sofort darauf 5 ml 20%-ige Kaliumrodanidlösung zugegeben. Man wäscht den Thiosulfatrest zur Flüssigkeit, welcher noch 2—3 ml Stärkelösung und unmittelbar vor dem Zurücktitrieren des Thiosulfatüberschusses 1 ml 2%-ige Bernsteinsäure zugegeben wird. Die Mischung wird jetzt mit 1/10 n Jodlösung bis zur blauen Färbung titriert. Die Anzahl der verbrauchten ml Thiosulfatlösung sind mit 0,99 zu multiplizieren.

2. *Genauere Methode.* Der abgemessenen Kupfer-(II)salzlösung wird 10 ml 20%-ige Seignettesalz- und nachher 5 ml 20%-ige Kaliumrodanidlösung und nach Vermischen, aus einem kleinen Becherglas — in dem vorher etwa 40 ml 1/10 n Natriumthiosulfatlösung genau abgemessen wurde — Thiosulfatlösung in einem Guss zugegeben. Nach Wartezeit von 5 Min. wird der Thiosulfatrest vom Becherglas zur Mischung gewaschen, welche jetzt mit dest. Wasser auf 80—100 ml verdünnt wird. Nach Versetzen mit 2—3 ml Stärke- und 2 ml 2%-ige Bernsteinsäurelösung wird der Thiosulfatüberschuss mit 1/10 n Jodlösung sofort titriert.

Budapest Műszaki Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1954. VI. 23.

Acidimetriás és alkalimetriás titrálások „holtponti" (dead stop) végpontjelzéssel

MANN GYÖRGY

A holtponti (dead stop) titrálást számos esetben[1] igen kényelmesen és egyszerűen lehet használni végpontjelzésre. A módszer egyszerűségénél, igénytelenségénél, pontosságánál, sokoldalúságánál és használhatóságánál fogva különösen alkalmas arra, hogy az elektromos végpontjelzések között jelentősebb helyet foglaljon el. Kísérleteimben arra törekedtem, hogy a szerves titrálások területén, ahol számos titrálásnál a végpontjelzés bizonytalan és határozatlan, a holtponti módszert bevezessem.

Sav, lúg holtponti titrálása *Clippinger* és *Foulk*[2] jodid—jodát illetve indikátorrendszert ajánl. Szerves anyagok titrálására ezt egyéb hibái mellett azért sem lehet használni, mert az elemi jód jódozó hatása zavar. Bár a holtponti titrálásoknál igen bevált a jód-indikálás, a szerves természetű titrálásoknál, pl. a mi általunk jelenleg vizsgált savszám, elszappanosítási szám meghatározásánál, a jódozó hatás miatt nem ad a vizuális indikátorokkal egyező, reprodukálható értékeket. A jódozó hatás mellett ez arra is visszavezethető, hogy a szereplő szerves savak gyengesége miatt a jódkiválás lassú és az indikáló reakció időben elhúzódik. Ezért olyan redoxirendszert kerestünk, amely a számba jövő organikus anyagok többségével szemben indifferens, kellő polarizáló—depolarizáló hatása van és az egész indikáló rendszer egyensúlyi állapota pillanatszerűen beáll. Később részletezendő vizsgálatok azt mutatták, hogy erre a célra kinhidron igen alkalmas.

Kísérleti rész

1. *Sav, lúg titrálása vizes közegben*

a) *Platinaelektródokkal*

2 voltos akkumulátorból tolóellenálláson keresztül vettük le a polarizáló áramot úgy, hogy a bekövetkező feszültségváltozás a 0—8 mV mérés-

[1] *Csányi L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *59*, 1953, 366.
[2] *Clippinger* and *Foulk*: Ind. Eng. Anal. Ed., *11*, 1939, 216.

határú hőelemleolvasó galvanométer mérési területére essék. A kb. 0,2 mm átmérőjű, 8 mm hosszú, üvegesőbe forrasztott, sima platinahuzal-elektródokat minden mérés előtt gázlángban kizzítottuk. A titrálást magas formájú pohárban végeztük, a titrálófolyadékot mágneses keverővel erélyesen keverve. A titrálandó oldathoz, akár savas, akár lúgos volt az kezdetben, 100 ml-enként kb. 0,1 g kinhidront adtunk. A titrálás megkezdése előtt az oldat keverése mellett vezettük át a mérőgalvanométerre megfelelően beállított polarizáló áramot, hogy az oldatban és az elektródok felületén az egyensúly beálljon. A mérőoldat (0,1 n sósav vagy 0,1 n nátronlúg) lassú hozzáadására a galvanométer kitérése az ekvivalenciapontig csökken, itt minimumot mutat, majd a túltitrálással újból emelkedni kezd. Az összes kipróbált vizes oldószerű kinhidronos sav—lúg titrálásokra jellemző, hogy az átcsapási pontban van az áramminimum. A polarizáló áram feszültségének változása más lesz, ha savas tartományból megyünk az ekvivalenciapont felé, mint ha lúgos közeget titrálunk. A minimum helye sem lesz a galvanométerskálán ugyanott, azaz a polarizáció hiszterézist mutat. A neutralizációs pontot gyors ütemű titrálásnál 2 cseppnyi, lassú, gondos titrálásnál tört cseppnyi hibával meg tudjuk határozni. Néhány egyszerű titrálás vizuális és holtponti titrálásának összehasonlító eredményeit az 1. táblázat mutatja:

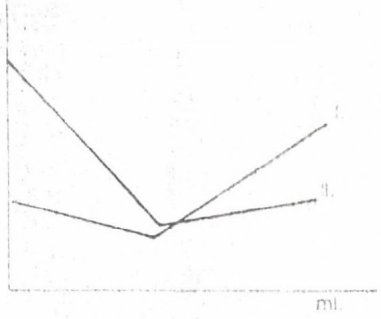
1. táblázat

Anyag	Vizuális indikátorral kapott érték mg-ban	Kinhidronos holtponti titrálással kapott érték, mg
$KHCO_3$	17,6	17,1
$NaHCO_3$	24,2	23,8
Na_2CO_3	50,4	50,1
Káliumbiftalát	43,1	43,2
NH_3	12,3	12,0
MgO	25,4	25,3
NaOH	18,3	18,2
KOH	21,4	21,6
HCl	16,3	16,4
HBr	14,8	14,8
H_2SO_4	12,0	12,0
$H_2C_2O_4$	14,6	14,5

A kísérletek szerint a meghatározást semleges sók, oxidáló, redukáló anyagok, festékek, kolloid anyagok, lebegő alkatrészek jelenléte nem zavarja.

b) *Alumíniumelektródokkal*

Vizes oldatban alumíniumelektródokkal sav—lúg titrálás igen jó eredménnyel volt végezhető. Elektródként 0,8 mm átmérőjű, polivinilklorid bevonatú alumíniumhuzalt használtunk, amelyről a szigetelést néhány mm-en eltávolítottuk és melegítéssel leolvasztottuk, hogy a szigetelés alá ne kerülhessen elektrolit. A titrálást alumíniumelektródok esetén nem végezhetjük sósavval vagy salétromsavval, hanem célszerűen kénsavval vagy szerves savval. Ha kénsavas vagy szerves savas mérőoldattal titrálunk kinhidron jelenlétében, akkor az áramgörbe a fogyás függvényében a következő lesz:



1. ábra
I. Sav titrálása lúggal
II. Lúg titrálása savval

A titrálási görbének ilyen lefutása az alumínium—alumíniumoxid elektródnak, mint egyenirányító szelepnek tulajdonságából következik. A galvanométer mutatójának mozgása tehát olyan, hogy savat lúggal titrálva, a mutató a savas tartományban majdnem nyugalmi helyzetben van, az ekvivalenciapontban hirtelen megindul és meredeken emelkedik. Fordított titrálásnál a mutató mozgása éppen ellenkező. Hasonló a titrálás indikálása akkor is, ha az egyik elektród platina és a másik alumínium. Klorid, nitrát, nitrit, egyéb erős oxidáló anyagok jelenlétében alumíniumelektródokkal nem megy a titrálás, míg szerves savak és bázisok titrálása igen pontos eredményeket szolgáltat. Ilyen módon pl. anilin, p-aminofenol sósavas titrálása teljesen kielégítő eredményt adott. Festékek, kolloidok, szuszpendált neutrális anyagok a kapott értékekre nincsenek befolyással. Az elektródok titrálás előtti kizításával illetve kimelegítésével az érzékenység növelhető. Általában a keverés sebességének növelésével és a titráló folyadék adagolásának lassításával a mutatós leolvasásnál a mérés érzékenysége nő. Néhány mérés összehasonlító értékéről a 2. táblázat ad felvilágosítást.

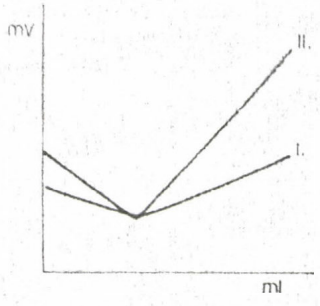
2. táblázat

Vizes közegű alumíniumelektródos titrálások

Anyag	Vizes indikátorral kapott érték mg-ban	Alumíniumelektródos holtponttal kapott érték mg-ban
$KHCO_3$	24,6	24,5
$NaHCO_3$	12,9	12,8
NH_3	7,7	7,7
MgO	12,5	12,5
NaOH	20,3	20,4
Anilin	1,23	1,25
p-Aminofenol	5,20	5,45
H_2SO_4	8,6	8,6
Citromsav	30,3	30,1
Borkősav	26,2	26,2
Oxálsav	23,8	23,7

2. *Sav, lúg titrálása alkoholos közegben*

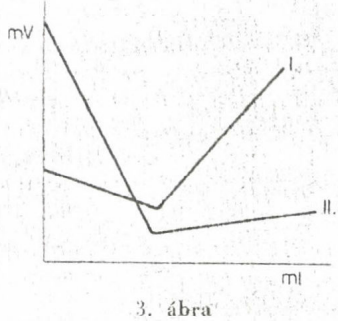
Metil-, etil-, n-butilalkoholos közegben platinaelektródokkal kinhidron jelenlétében a titrálási görbe lefutását a 2. ábra tünteti fel.



2. ábra

Pt-elektródos kinhidronos titrálás etilalkoholban
I. Lúg titrálása savval
II. Sav titrálása lúggal

Alumínium—kinhidron-elektródokkal a görbék lefutása hasonló jellegű, de a szelephatás természetesen itt is érvényesül (l. 3. ábrát).



3. ábra

Alumíniumelektródos—kinhidronos titrálás etilalkoholban
I. Sav titrálása lúggal
II. Lúg titrálása savval

Főleg alumíniumelektródok esetén, de platinaelektródoknál is célszerű a mérőoldatot ugyanolyan indikátor-elektróddal beállítani, mint amilyennel titrálni fogunk, ekvivalenciapontnak nem a minimumot, hanem a galvanométermutató felfelé indulását illetve megállását véve alapul, mert ez minden kétséget kizáró módon megfigyelhető, grafikon szerkesztésére nincs szükség.

3. *Sav—lúg titrálások alkoholos-benzolos közegben*

Zsírok, olajok esetén rendszerint benzol-alkoholos, magasabb, esetleg többértékű alkoholos közegben határozzuk meg a sav- és elszappanosítási számot. Sötétszínű termékek esetén az átcsapási szín megállapítása még nagy hígításnál is bizonytalan, akármilyen vizuális indikátort használunk (pl. alkálikék 6B). Sötét, esetleg regenerált ásványolajok, színezett viaszok titrálása vizuális indikátorral lehetetlen, míg kinhidronos holtponti módszerrel minden zavar nélkül, minden időveszteség nélkül végezhető el.

Összehasonlító méréseket végeztünk ásványolajok, kenőzsírok, növényi olajok, viaszok és egyéb termékek vizuális indikátorral és platinaelektródos valamint alumíniumelektródos, kinhidronos holtponti jelzésű titrálása útján való sav- és elszappanosítási szám meghatározására. Az eredmények legtöbb esetben jó egyezést mutattak, kivéve azokat az eseteket, amikor az oldat sötét volta miatt a vizuális indikátorokkal kapott érték az oldat erős színezettsége miatt nem volt jól meghatározható. Néhány mérési eredményt a 3. táblázatban közlünk:

3. táblázat

Sav- és elszappanosítási számok összehasonlító értékei

Olaj vagy zsír neve	Savszám vizuális módszerrel MNOSZ 3633 szerint	Savszám holtponti módszerrel	Elszapp. szám vizuál.	Elszapp. szám holtponttal
Ricinusolaj	5,30	5,14	181,4	179,6
Gyapotmagolaj	1,26	1,12	183,9	181,8
Repceolaj	0,94	0,81	164,6	162,5
Szójaolaj	7,54	7,42	193,4	192,2
Napraforgóolaj	0,16	0,08	187,2	186,1
Napraforgóolaj, nyers	3,20	2,46	171,4	167,2
Lenolaj	6,72	6,29	186,7	184,1
Pálmamagolaj	3,18	3,07	246,6	246,2
Marhafaggyú	0,95	0,90	194,6	193,6
Karnaubaviasz	7,80	7,68	77,3	76,2
Méhviasz	6,16	6,40	86,7	84,6
Kenőolaj	0,43	0,25	—	—
Turbinaolaj	2,46	1,83	—	—
Hengerolaj	0,18	0,06	—	—

Összefoglalás

Sav—lúg titrálásokra vizes és alkoholos közegben alkalmaztuk a holtponti (dead stop) végpontjelzést olyan módon, hogy a titrálandó oldatba kevés kinhidront adtunk és platina- vagy alumíniumelektródokon keresztül hőelemleolvasó műszerrel mértük a polarizáló áram változását. Az ekvivalenciapontban minden esetben jól értékelhető, grafikon nélkül leolvasható változás volt észlelhető az összes példákban.

Acidimetric and alcalimetric titrations with dead stop end-point. *Gy. Mann*

We applied the dead stop titration method to acid—alkali titrations in water and alcoholic media by adding quinhydron to the solution and measured the change of the polarising current between platinum or aluminum electrodes. There was in all cases a good visible change at the end point.

Budapest, Kereskedelmi Minőségellenőrző Intézet.
Érkezett: 1954. VI. 25.

Karbonátmentes alkáli-, földkáli- és tetraalkilammóniumhidroxid-oldatok előállítása

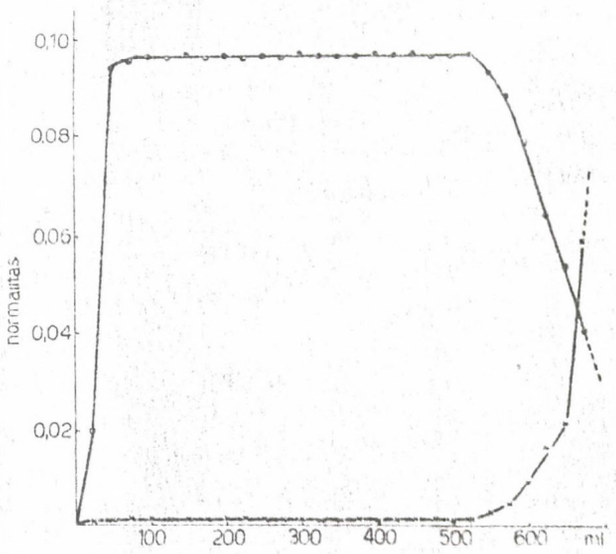
SÁNDI EMIL

Karbonátmentes mérőoldatok előállítása a térfogatos elemzésnél, pufferoldatok készítésénél és különösen a potenciometrikus titrálásoknál rendkívül fontos és klasszikus eszközökkel nehezen megoldható feladat. A kérdés jelentőségét mutatja az, hogy nagynevű kutatók egész sora behatóan foglalkozott vele: *Küster*, *Sörensen*, *Cl. Winkler*, *Kolthoff*, *Pregl* és még többen.

Az ioncserélő gyanták alkalmazása új, a régi módszereknél alkalmasabb utat nyitott karbonátmentes lúgok előállítására. *Davies* és *Nancollas*[1] valamint *Steinbach* és *Freiser*[2] mutattak rá először ennek lehetőségére, és leírták a karbonátmentes nátriumhidroxid-mérőoldat készítési módját. Ezen munkában azokról a vizsgálatokról számolok be, melyek alapján a módszer alkalmazhatóságát kiterjesztettem alkáliákon kívül a földalkálihidroxidokra és a potenciometriában és polarográfiában egyre nagyobb jelentőséggel bíró kvaterner ammóniumbázisokra is. Ez utóbbiaknál különösen fontosnak látszik az a tény, hogy a tetraalkilammóniumhidroxidok előállítása eddig kizárólag a megfelelő halogénsók és ezüstoxid reagáltatása útján, meglehetősen hosszadalmas és nehézkes módon történt, az ioncserélők felhasználása ez esetben nyilvánvalóan előnyösnek látszik.

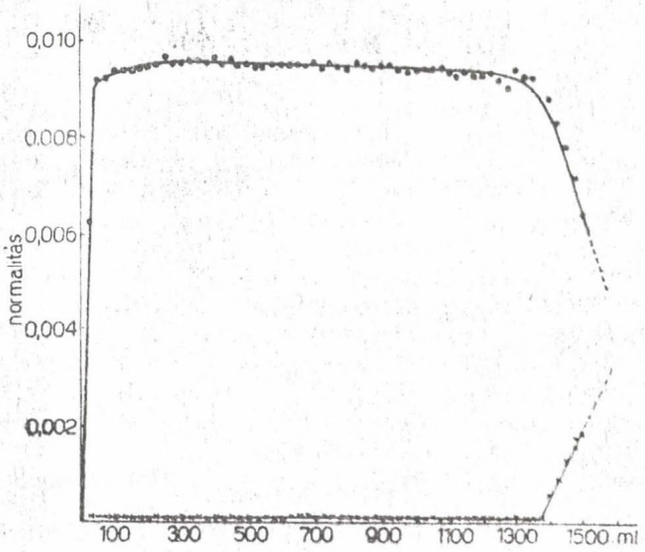
Lindsay és *d'Amico*[3] közleményéből tudjuk, hogy a Dowex 2 erősen bázikus ioncserélő gyanta egyaránt alkalmas erős és gyenge savak anionjainak megkötésére. Az egyes anionok megoszlási aránya az oldat és a gyanta között függ a p_H-értéktől, az alkalmazott koncentrációtól és valószínűleg a Donnan-egyenlet alapján számítható is lenne, ha a kérdéses ionok aktivitása a gyantán belül ismeretes volna. Mivel a modern, nagykapacitású gyantákban az ionkoncentráció többszörösen meghaladhatja az 1 n értéket és ezenkívül, különösen többértékű ionok megkötésénél, duzzadás is lép fel, a viszonyok olyan bonyolultak, hogy az aktivitások megállapítása mindeddig nem sikerült. Véges koncentrációjú oldatokkal dolgozva ezért csak empirikus adatokra támaszkodhatunk. Általános alapelvként azonban elfogadhatjuk, hogy az ionátmérő és a vegyérték növekedésével fokozódik az ionok megkötésének szilárdsága. Így a viszonyok kedveznek karbonátmentes lúgoldatok előállításának.

Az alább ismertetett berendezéssel először is ellenőrző vizsgálatokat végeztem a karbonátmentes lúgoldatok előállításával kapcsolatban. A hidroxidgyantával töltött oszlopon ismert normalitású sóoldatokat engedtem át, és a kifolyó oldat 25 ml-es részleteiben meghatároztam a hidroxil- és halogénionkoncentrációt. Az első és második ábrán a nátriumklorid illetve tetraetilammóniumbromid alkalmazása esetében kapott eredmények láthatók. A gyantáról lecsepegő lúgoldatban a halogén-ion koncentrációja a hidroxil-ion koncentrációjának 1/100 részét sem éri el, a karbonát koncentrációja



1. ábra

0,1 n nátriumklorid átalakítása nátriumhidroxiddá: Dowex 2 ioncserélő oszlop mérete 17 × 500 mm; a kifolyó oldat normalitása OH-ban (·—·—·) és Cl-ban (x—x—x) az átengedett oldat ml-jeinek függvényében



2. ábra

0,01 n tetraetilammóniumbromid-oldat átalakítása tetraetilammóniumhidroxiddá

A Dowex 2 ioncserélő oszlop mérete 17 × 100 mm; a kifolyó oldat normalitása OH-ban (·—·—·) és Br-ban (x—x—x) az átengedett oldat ml-jeinek függvényében

meg sem határozható. Tekintetbe véve, hogy a halogén-iont nagy koncentrációban vittük fel az oszlopra, továbbá, hogy a kétértékű karbonát-ion affinitása nagyobb a gyantához, mint a halogénioné és végül, hogy a halogénsó oldatának elkészí-

[1] *G. W. Davies* és *G. H. Nancollas*: Nature, *165*. 1950. 237.
[2] *J. Steinbach* és *H. Freiser*: Anal. Chem., *24*. 1952. 1027.
[3] *F. K. Lindsay* és *J. S. D'Amico*: Ind. and Eng. Chem., *43*. 1951. 1088.

tésénél vigyáztunk arra, hogy gyakorlatilag »karbonátmentes« legyen, biztosak lehetünk afelől, hogy az előállított lúgban a karbonát koncentrációja legalább 1—2 nagyságrenddel kisebb a halogén koncentrációjánál. Hasonló eredményeket értem el karbonátmentes káliumhidroxid, kalciumhidroxid és báriumhidroxid előállításánál is.

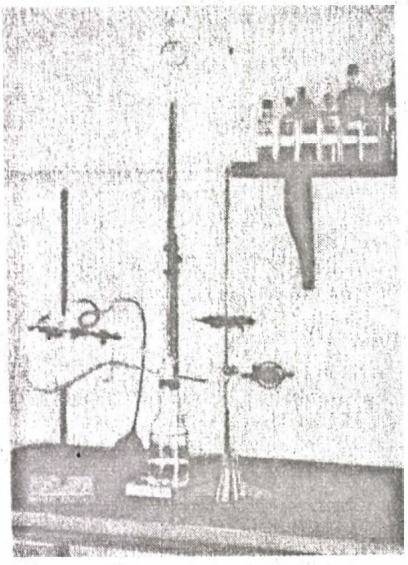
Kísérleti rész

Szükséges eszközök és anyagok

50 ml-es, csapos büretta, amelynek felső végére kb. 100 ml-es térfogatú gömböt fuvatunk.

Dowex 2 ioncserélő gyanta.

1 n NaOH, 35—40 százalékos, néhány napig állott törzsoldatból készítjük.



3. ábra

Megfelelő tisztaságú alkáli-, földalkáli- vagy tetraalkilammóniumsók.

1 n sósavoldat.

Valamennyi oldat jénai üvegből való Stadler-készüléken desztillált, kiforralt vízzel készült. Az oldatokat nátronmeszes elnyelőcsővel ellátott lombikokban tartjuk.

Az eljárás menete

A büretta oszlopkromatográfiás eljárásoknál szokásos módon megtöltjük ioncserélő gyantával. Erre a célra kb. 50 ml gyantát használunk fel. A gyanta kereskedelmi forgalomba klorid formában kerül, belőle az esetleg jelenlévő karbonátot úgy távolítjuk el, hogy az oszlopon kb. 200 ml 1 n HCl-oldatot csurgatunk át 5 ml/perc sebességgel. Az oszlopot ezután vízzel savmentesre mossuk. A regenerálást 1 n NaOH-oldattal végezzük, amelyet mindaddig csurgatunk az oszlopon keresztül, míg a kifolyó oldat kloridmentessé válik. Ezután az oszlopot vízzel semlegesre mossuk. Az első ábrán láthatjuk, hogy az így előkészített oszlop kb. 500 ml 0,1 n NaOH-ot tud előállítani nátriumkloridból úgy, hogy az elkészült oldat kloridtartalma minimális marad. Ezt a kapacitást azonban ne használjuk teljesen ki: legbiztonságosabb ha 400 ml 0,1 n oldatnak megfelelő alkáli-, földalkáli- vagy tetraalkilammóniumsót mérünk le, 50—100 ml vízben oldjuk, és ezt visszük rá az oszlopra. Az ioncserélő gyantát tartalmazó bürettát ezután nátronmészcsövekkel kellően védett, széndioxidmentes gázzal átöblített üvegedénnyel összekötjük és 2 ml/perc sebességgel engedjük átfolyni rajta az oldatot. A sóoldat átengedése után vízzel mossuk az oszlopot, éspedig először 2 ml/perc sebességgel, majd 5 ml/percre növeljük a mosás sebességét. A mosást addig folytatjuk, míg a kívánt térfogatot elérjük. Ezután meghatározzuk az oldat faktorát, ami, ha a térfogatot kellő pontossággal állítottuk be, csak kevéssel tér el az egységtől.

A használt ioncserélő gyantaoszlopot 1 n NaOH-dal a fent leírt módon regenerálhatjuk, 4—5 használat után azonban sósavas mosást is alkalmazunk a felhalmozódó karbonát eltávolítására.

Az általunk használt berendezés a 3. ábrán látható.

Összefoglalás

Dowex 2 ioncserélő gyanta segítségével karbonátmentes alkáli-, földalkáli- és tetraalkilammóniumhidroxid-mérőoldatokat állítottunk elő. A módszer előnye, egyszerűségén kívül abban is megmutatkozik, hogy a vele készült oldatok egyéb anyagokkal sincsenek szennyezve. Az egyetlen idegen anyag, ami jelen van, a felhasznált só anionja, ennek koncentrációja azonban legalább két nagyságrenddel kisebb, mint a hidroxidé. Ez a mennyiség az ionerősséget gyakorlatilag nem befolyásolja.

Herstellung von karbonatfreien Alkali-, Erdalkali und Tetraalkilammoniumhydroxyd - Lösungen. *E. Sándi*

Mittels Dowex 2 Ionenaustauscher wurden karbonatfreie Alkali-, Erdalkali- und Tetraalkilammonium Hydroxyd-Messlösungen hergestellt. Der Vorteil der Methode, ausser Einfachheit, besteht auch darin, dass die durch sie hergestellten Lösungen mit anderen Stoffen nicht verunreinigt sind. Der einzige anwesende Farbstoff ist das Anion des angewandten Salzes, die Konzentration desselben ist aber wenigstens um zwei Zehnerpotenzen niedriger, als die des Hydroxyds. Diese Menge aber beeinflusst praktisch die Ionenstärke nicht.

Budapest, Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet.

Érkezett: 1954. VI. 29.

A kémiai szerkezet-elmélet jelenlegi állásáról a szerves kémiában I.

O. A. REUTOV*

1951. júniusában a Sz. U. Tud. Akadémiájának Kémiai Osztálya összszövetségi konferenciát hívott egybe a szerves kémiai szerkezet-elmélet tárgyában.**

Az értekezlet megvitatta és jóváhagyta az »A kémiai szerkezet-elmélet állása a szerves kémiában« című referátumot,*** amelyet a Kémiai Osztály bizottsága készített el, *A. N. Terenin* akadémikus elnökletével.

Az értekezlet azonban a jelzett referátum egész sereg komoly hiányosságára is rámutatott. A referátum nem juttatta kifejezésre, hogy a kémiai elmélet kérdéseiben megmutatkozó ideológiai fordítések objektív kapcsolatban állnak a biológiában és fiziológiában jelentkező reakciós elméletekkel, és a reakciós burzsoá ideológia materializmusellenes harcának egységes frontját alkotják. A referátum hiányosan jellemezte a szerves kémia eredményeit, nem fordított elegendő figyelmet a kémiai folyamatok kinetikájára, a közeg hatására és a kémiai reagensek természetére. Nem világította meg eléggé a szabad gyökök kémiáját valamint a fontosabb intramolekuláris átrendeződések mechanizmusát. A referátum az atomok molekulán belüli kölcsönhatásának csupán a legismertebb formáit tárgyalta, amelyek azonban távolról sem merítik ki e jelenség sokrétű mivoltát.

A Sz. U. Tud. Akadémiája Kémiai Osztályának javaslatára a Kémiai Osztály Bizottsága a referátumot az összszövetségi konferencia útmutatásaival összhangban átdolgozta.

1953. júniusában a Kémiai Osztály tanácskozást hívott össze, az »A kémiai szerkezet-elmélet állása a szerves kémiában« című átdolgozott referátum megtárgyalására.

Ennek során ismét vita tárgyát képezték a kémiai szerkezet-elmélet alapvető kérdései. A tanácskozás megtárgyalta a kémiai szerkezet-elmélet kialakulásának történetét, *Butlerov* tanításainak lényegét és szerepét a kémiai fejlődésében, a kvantumkémia és a kémiai szerkezet-elmélet kapcsolatát; megbírálta az ún. rezonancia-elméletet illetve mezomeria-elméletet és egyes szovjet tudósok e téren elkövetett hibáit; megvizsgálta *Butlerov—Markovnyikov* tanításának jelenlegi állását (az atomok molekulán belüli kölcsönhatása és a reakcióképesség közötti összefüggés).

* * *

Az 1951. évi összszövetségi konferencia óta eltelt két éves időszak komoly eredménye, hogy végigvitték azon koncepciók bírálatát, amelyek elektron-rezonancia-elmélet« illetve »mezomeria-elmélet« néven ismeretesek, ami azt eredményezte, hogy ezen hibás koncepciókkal a Szovjetunióban teljesen szakítottak.

A rezonancia-elméletben és a mezomeria-elméletben a reakciós burzsoá tudósok idealista irányzatai nyertek kifejezést: a szubjektivizmus, az agnoszticizmus, a mechanicizmus. A tudományok története azt mutatja, hogy ezek az idealista irányzatok a legerélyesebben akkor nyilvánulnak meg, amikor az emberi tudás fejlődési folyamatában nehézségek lépnek fel, amikor a megtelelő elméleti elképzelések és fogalmak elégtelenekké válnak, nem felelnek meg többé az új tényanyagnak.

A »fizikai« idealizmus okait felfedve, *V. I. Lenin* ezt írta: »A reakciós törekvéseket maga a tudomány haladása szüli. A természettudomány nagy sikere az, hogy mind közelebb jut az anyag egyöntetű és egyszerű elemeihez, amelyeknek mozgási törvényei lehetővé teszik a matematikai feldolgozást, odavezet, hogy a matematikusok megfeledkeznek az anyagról. »Az anyag eltűnik«, csak egyenletek maradnak. A fejlődés újabb fokán és állítólag új módon a régi kanti gondolatot újítják fel: az ész szabja meg a természet törvényeit« (Materializmus és emperiokriticizmus, Szikra, 1948. 315. old.).

V. I. Lenin ezen megállapítását teljes joggal alkalmazhatjuk annak megvilágítására is, hogy milyen okból kifolyólag jelent meg a rezonancia-elmélet és a mezomeria-elmélet a kémiában.

A mezomeriáról alkotott elképzelés történelmileg korábban jött létre, és kezdetben az »elektron-rezonancia«-koncepciótól függetlenül fejlődött. A kémiai szerkezet-elmélet megalkotója — *A. N. Butlerov* — halála óta a kémiában sok olyan tényt fedtek fel, amely ezen elmélet továbbfejlesztését tette szükségessé. Így például bebizonyosodott, hogy a konjugált kötésű, az arómás illetve több másfajta vegyület szerkezetének fontos sajátságait a közönséges szerkezeti képletek nem képesek kifejezni.

Sok kémikus, nem értve meg, avagy elferdítve *A. M. Butlerov* tanításának igazi értelmét, e tények felfedezését úgy értékelte, mint annak tanúságát, hogy a kémiai szerkezet-elmélet elégtelen, korlátozott, válságba jutott.

Az előbb említett molekulaszerkezet-sajátosságokat Németországban *Arndt* és tőle függetlenül Angliában *Ingold* a mezomeria koncepciójával magyarázta. Ezen elképzelés szerint a molekulák tényleges állapota közbülső (»mezomer«) helyzetet foglal el két vagy több »határszerkezet« által ábrázolt állapot között, amelyek az adott molekulára a vegyértéktörvények alapján felírhatók.

E határszerkezetek egyikének sem felel meg a molekula valamely reális állapota; a molekula reális állapotát csupán a határesetek összessége írja le.

* Вопросы Философии, 1954. No. 3. 159.
** Вопросы Философии, 1951. No. 4. 157.
*** »A szerkezetelmélet jelenlegi állása a szerves kémiában. Összszövetségi konferencia, 1951. június 11—14. Gyorsírói jegyzőkönyv.« Akadémiai Kiadó, Budapest, 1954.

A mezomeria-elmélet ezen alaptételén kívül az elmélet apparátusához tartoznak az elektron-eltolódásokról alkotott elképzelések is, amelyek interpretálásában, megalapozásában és kísérleti ellenőrzésében *Ingold* játszotta a vezetőszerepet.

Az előbb említett alaptétel továbbfejlesztése során azonban *Ingold* hibát követett el. Nézetei szerint a molekula reális állapota a határállapotok »perturbációjának« eredményeképpen jön létre. A molekula tényleges állapotát tehát fiktív képek eredőjeként határozza meg. *Ingold* ezzel kapcsolatban egyenesen ezt írja: »Emellett figyelembe kell vennünk azt a körülményt, hogy célunk képet adni a nem-reális állapotokból kialakuló reális állapot létrejöttéről, nem pedig az, hogy a reális állapotoknak valamely külső behatása következtében fellépő megbomlását ábrázoljuk...« (»A szerves reakciók elektron-elméletének alapjai«. »Elektron-elmélet a szerves kémiában« című cikkgyűjtemény, 1936. 172. old., oroszul.)

Az objektíve létező molekula meghatározott sajátságainak magyarázata során a mezomeria-elmélet hívei a határszerkezetek analíziséhez folyamodnak, amely határszerkezeteknek pedig ... nemreális állapotok felelnek meg! Minthogy tehát a határszerkezeteknek megfelelő állapotok objektíve nem léteznek, ily módon — természetesen — a valóságban tapasztalt viszonyok ténylegesen nem magyarázhatók meg.

Az Ingold-féle mezomeria-elmélet alaptételének zavaros voltát valószínűleg maga az elmélet szerzője is érezte, hiszen az 1932—1934 között felbukkanó rezonancia-koncepciót olyan elméletnek tekintette, amely mintegy »szilárd elméleti alapot« kölcsönöz saját elképzeléseinek.

A valóságban a rezonancia koncepciója csupán látszatát keltette a mezomeria-elképzelések megalapozásának, ugyanakkor pedig elmélyítette ezen elképzelések alapvető hibáit. Az említett idő óta a szerves kémiában tulajdonképpen egy egységes »rezonancia—mezomeria«-koncepció kezdett el szerepelni.

A rezonancia-elmélet a molekulák egyes kvantummechanikai számítási módszereinek helytelen értelmezésén alapszik.

A molekulák egyik közelítő kvantummechanikai számítási módszere (a variációs módszer lineáris változata) a molekula állapotát az ún. hullámfüggvénnyel írja le. A hullámfüggvényt ennek során meghatározott szabályok szerint több összetevő segítségével állítják elő: $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \ldots$ E komponensek összegének tartalmaznia kell az elektronok atomon belüli eloszlásának minden lehetséges kombinációját.

Az összetevők egyenként nem fejezik ki a molekula valamely reális állapotát; e reális állapotot csupán a komponensek összege írja le. A rezonancia-elmélet szerzője, *L. Pauling* viszont a valóságban mindenegyes összetevőnek a molekula egy sajátos állapota értelmét tulajdonítja, és ezen állapotokat olyan szerkezeti képletekkel ábrázolja, amelyek a vegyérték-törvények alapján megszerkeszthetők.

Így például, *Pauling* azt tartja, hogy a benzol molekulája egyidejűleg öt állapotban létezhet, amely állapotokat különleges szerkezeti képletekkel ábrázolja. *Pauling* azt állítja, hogy mind az öt rezonancia-szerkezet kölcsönhatásban áll egymással, e kölcsönhatást pedig az elektron-rezonancia jelenségének nevezi. *Pauling* véleménye szerint az ilyen kölcsönhatás (rezonancia) energiacsökkenést és a benzol-molekula nagy stabilitását eredményezi, továbbá ez a kölcsönhatás okozza a benzolgyűrű arómás voltát és még sok más sajátságot.

A rezonancia-koncepció tehát tartalmilag arra az állításra redukálható, hogy a molekulákban valamilyen sajátos kvantummechanikai jelenség — a struktúrák rezonanciája — létezik, amely abban áll, hogy az egyes, a molekulában állítólag objektíve létező »állapotok« (struktúrák) egymásra szuperponálódnak, aminek következtében a molekula ezen struktúrákhoz viszonyítva valamely közbülső állapotba kerül; az említett szuperpozició (»rezonancia«) a molekulát stabilabbá teszi, és egyben oka minden fontosabb tulajdonságának, sőt puszta létének is.

A rezonancia-elmélet széleskörű alkalmazásával *Pauling* és követői arra törekszenek, hogy a legkülönbözőbb szerves vegyületek szerkezetében és reakcióképességében megfigyelhető törvényszerűségeket megmagyarázzák.

Minden ilyenfajta magyarázat azonban illuzórius, téves. Minthogy a hullámfüggvény egyes összetevői (Ψ_1, Ψ_2 = stb.) nem fejezik ki a molekula valamely reális állapotát, világos, hogy az ezeknek az összetevőknek megfelelő rezonancia-struktúrák sem tükrözhetik a molekula valamely állapotát. Más szavakkal, a rezonancia-struktúrák a molekulán belül reálisan nem léteznek, következésképpen semmiféle kölcsönhatás nem lép és nem is léphet fel közöttük. A struktúrák rezonanciája nem tekinthető fizikai jelenségnek.

A rezonancia koncepciója tehát a tükröződését tünteti fel tárgynak: a képzeletbelinek, a szubjektívnek (a rezonancia-struktúráknak) ezen elmélet szerint megvan az a képessége, hogy az objektum (a molekula) sajátságait és létezését előidézze.

Mint már rámutattunk, ilyen felcserélés található a mezomeria-elméletben is, már annak korábbi fejlődési szakaszán, még mielőtt az a látszat keletkezett, hogy a mezomeria-elképzeléseket a rezonancia-koncepció elméletileg megalapozza. A rezonancia-koncepció csak fokozta ezen elképzelések elvi hibáit, több új, hibás fogalmat illetve elképzelést vezetve be és befolyását az egész kémiára igyekezve kiterjeszteni. Filozófiai tartalmára nézve mind a mezomeria-elmélet, mind a rezonancia-elmélet szubjektivista, idealista.

(Folytatása következik)

(Oroszból fordította: *Gyenes Péter*)

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 800 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy-utca 2. — 34331/54 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. február.

Rf. tömegspektrométer néhány új vákuumtechnikai és kémiai alkalmazása I.

Rf. lyukkereső

SEBESTYÉN L. GÁBOR és VÁRADI F. PÉTER

Az utóbbi évtized technikájának fejlődése odavezetett, hogy tömegspektrométerekre nemcsak az atomfizikai, hanem a kémiai, biokémiai stb. laboratóriumokban is szükség van, sőt az ipar is egyre kiterjedtebben alkalmaz a felhasznált anyagok tisztaságának ellenőrzésére és összetételének megállapítására tömegspektrométereket.[1] Számos ipari felhasználásnál kívánatos lenne a sorozatgyártás közben végzett ellenőrzési műveleteknél is alkalmazni spektrométereket. Ezeknél a felhasználásoknál nincsen szükség az Aston- és Dempster-féle tömegspektrométerek illetve ezek modern változatainak nagy felbontóképességére, mert a feladat nem izotopok tömegének pontos megállapítása vagy gyakoriságuk mérése, hanem pl. olyan gázkeverékek analízise, amelyekben egymástól lényegesen eltérő tömegszámú gázok szerepelnek vagy pl. valamilyen gáz tisztaságának folyamatos ellenőrzése, amikor a szennyező elemek az alapgáztól lényegesen eltérő tömegszámúak.

A klasszikus mágneses eltérítést alkalmazó spektrométerek tömeges felhasználásának egyik akadálya, hogy a spektrométerek még korlátolt felbontóképességű kivitel esetén is nagyméretű, bonyolult és költséges berendezések. Súly és költség szempontjából egyik legkényesebb rész a homogén teret előállító mágnes. Éppen ezért az utóbbi években számos olyan kísérlet indult meg, amely a mágneses eltérítés helyett kizárólag elektromos erőterekkel igyekszik a tömegszétválasztást végrehajtani, illetve a mágnestér megtartása mellett kisméretű, olcsó és egyszerűen kezelhető berendezés kidolgozására irányul.

Az irodalomból igen nagyszámú különböző módszer ismeretes, amely tömegszétválasztásra és analízisre alkalmas (összefoglaló közlemény magyar nyelven megjelent a közelmúltban[2]); ezek két főcsoportba sorolhatók. Az egyiknél a különböző e/m viszonyú részecskék az elektromos és mágneses erőterek hatására különböző pályákat futnak be; a másik csoportnál a pálya közös, de a befutásához szükséges idő különbözik, az e/m viszonynak megfelelően.

A) Az első csoportba sorolhatók a klasszikus spektrométerek. Az újabb megoldások közül *Hipple, Thomas* és *Sommer* ciklotronelvet felhasználó »omegatron«-ját említjük meg [1, 3, 4, 5], amelynél a konstans mágnestérre merőleges nagyfrekvenciás elektromos erőtér hatására az ionok spirálalakú pályát futnak be, míg a kollektorra érnek. Ha a rádiófrekvenciát

$$\omega_1 = \omega_c = \frac{e \cdot H}{m \cdot c} \qquad (1)$$

értékre állítjuk be, ahol ω_c a ciklotron-frekvencia*, akkor a ionáram maximális értékű lesz a kollektoron és egy

$$\omega_2 = \omega_c + \frac{c\, U_0}{r_0\, H} \qquad (2)$$

frekvencia esetén zérus (U_0 a rádiófrekvencia amplitudója, r_0 a kollektor távolsága a körpálya origójától, ahol a nyaláb belép. H a mágneses térerősség, c a fénysebesség).

Az omegatron felbontóképessége a relatív egyszerű elrendezése mellett igen nagynak látszik: a felbontóképességről kimutatható, hogy első közelítésben

$$\frac{m}{\Delta m} = n\,\frac{\pi}{2} \qquad (3)$$

ahol n az ionok fordulatszáma, mielőtt a kollektort elérik; ez sokezer lehet.

[1] Т. П. Пук: Масс-спектроскопия, 1953. Москва.
[2] *Cornides J.*: Fizikai Szemle, *3*. 1953. 30.

[3] *J. A. Hipple, H. Sommer, H. A. Thomas*: Phys. Rev., *76*. 1949. 1877.
[4] *J. A. Hipple, H. Sommer, H. A. Thomas*: Phys. Rev., *78*. 1950. 332.
[5] *J. A. Hipple, H. Sommer, H. A. Thomas*: Phys. Rev., *82*. 1951. 697.

* B erősségű homogén mágnestérbe a tér irányára merőlegesen v sebességgel érkező részecske (elektron)

$$r = \frac{m\,v}{B\,e}$$

sugarú körpályán fog mozogni. A mozgás szögsebessége illetve körfrekvenciája

$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{B\,e}{m}$$

Ez utóbbit nevezik ciklotron-frekvenciának.

Ugyancsak nagy felbontóképességről számolnak be *Smith* »szinkrométer«-jénél [6, 7]. Itt az ionforrásból származó ionok 180°-os eltérítés és rövid időtartamú impulzussal történő késleltetés után mágnestérben keringenek; bizonyos számú fordulat és ismételt késleltetés után a kollektor elektródra futnak rá. A kollektorhoz való eljutásnak az a feltétele, hogy két feszültséglökés közötti időtartam az ionok futási idejének egész számú többszöröse legyen.

Keresztezett elektromos és mágneses teret alkalmaz *Bleakney* és *Hipple*[8]. Nagyobb méretű ilyen berendezés felállításáról számol be *Mariner* és *Bleakney*[9] és *Hipple* és *Sommer*[10], továbbá *Goudsmith*, *Hipple* és *Thomas* [11, 12].

B) A mi felosztásunk szerinti második csoportba tartoznak a tisztán elektromos erőtereket alkalmazó spektrométertípusok. Ezek azon az elven működnek, hogy az elektromos erőterek hatására a szétválasztandó ionok töltés: tömeg viszonyuknak megfelelően különböző sebességekre tesznek szert; bizonyos pálya befutásához szükséges időt mérve, tömegük megállapítható. Az egyik ilyen, *Stephens*[13] *Cameron* és *Eggers*[14] által leírt és kivitelezett berendezésnél az ionokat rövid időtartamú impulzusokkal felgyorsítják és a beérkezés idejét oszcillográfon széthúzva mérik. Ennek a berendezésnek a felbontóképessége igen kicsinek bizonyult[15].

Lényegesen megfelelőbbnek látszik az a lineáris gyorsítóra emlékeztető rendszer, amelyet *Bennett*[16, 17, 18], *Boyd* [19], *Heil* [20] és *Weiss* [21] írtak le. Itt maga az analizáló cső egészen egyszerű, és költsége normál rádió-vevőcsőéhez hasonló. A tömegszétválasztást teljesen elektromos erőterekkel végzik, ami felhasználását rendkívül leegyszerűsíti és tömeggyártásra alkalmassá teszi. A felbontóképessége erősen korlátolt, de számos feladat megoldására elegendő.

Végeredményben a különböző rendszereket a következő szempontok szerint lehet megítélni: 1. tömegfelbontóképesség, 2. legnagyobb (átlagos) ionáram, amely a legnagyobb felbontóképesség kihasználása mellett fellép, 3. költség és méretek, 4. kezelés egyszerűsége, segédberendezések száma, üzembiztonság, 5. alkalmasság egy-egy speciális feladat megoldására (izotop-szétválasztás, magreakciók vizsgálata, gőz- és gázanalízis, petroleumanalízis, kőzetek korának meghatározása, stb).

A vákuumtechnikai iparban sűrűn előforduló feladat olyan gázkeverékek analízise, amelyek egymástól jelentősen eltérő tömegű gázokból állnak, a követelmény így tehát az olcsó és egyszerű kivitel, könnyű kezelhetőség; a kis felbontóképesség viszont megengedhető. Ugyancsak növekvő jelentőségű problémája a vákuumtechnikai iparnak a tiszta fém és a fém-üveg, fém-kerámiacsövek elterjedése miatt a húzós helyek, lyukak megkeresése annyira, hogy modern vákuumtechnikai kézikönyvek jelentős helyet szánnak a problémának [22, 23].

A következőkben a Bennett-típusú rádiófrekvenciás spektrométer elvét és az ezzel kapcsolatos vizsgálatok első fázisában kidolgozott lyukkereső *(leak-detector, Leckprüfer)* berendezésünket ismertetjük.

[6] *L. G. Smith:* Rev. Sci. Instr., *22*. 1951. 115.
[7] *L. G. Smith:* Phys. Rev., *81*. 1951. 295.
[8] *W. Bleakney, J. A. Hipple:* Phys. Rev., *53*. 1938. 521.
[9] *Th. Mariner, W. Bleakney:* Rev. Sci. Instr., *20*. 1949. 297.
[10] *J. A. Hipple, H. Sommer:* Nat. Bur. of Standards, 1951.
[11] *S. A. Goudsmit:* Phys. Rev., *74*. 1948. 622.
[12] *J. A. Hipple, H. A. Thomas:* Phys. Rev., *75*. 1949. 1616.
[13] *W. E. Stephens:* Phys. Rev., *69*. 1946. 691.
[14] *E. A. Cameron, D. F. Eggers:* Rev. Sci. Instr., *19*. 1948. 605.
[15] *Weissberger:* Phys. Methods of Organic. Chem., 1949.
[16] *W. H. Bennett:* Phys. Rev., *74*. 1948. 1222.
[17] *W. H. Bennett:* Phys. Rev., *79*. 1950. 222.
[18] *W. H. Bennett:* J. of Appl. Phys., *21*. 1950. 143.
[19] *R. L. F. Boyd:* Nature, *165* 1950. 142.
[20] *H. Heil:* Zeitschr. für Physik, *128*. 1950. 36.
[21] *P. B. Weiss:* Phys. Rev., *70*. 1946. 91.
[22] *A. Guthrie, R. K. Wakerling:* McGraw-Hill 1949.
[23] *S. Dushman:* Vacuum Technique, NewYork, 1949.

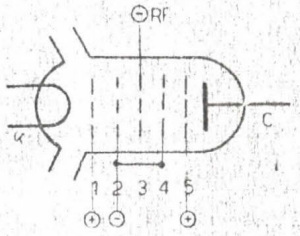
Rf. (rádiófrekvenciás) tömegspektrométer működési elve

A spektrométercső elvi vázlatát az 1. ábra mutatja.

A mérőcsőbe beáramló ismeretlen összetételű gázkeveréket a K katódból kilépő és 1. rács által felgyorsított elektronok ionizálják. Az 1. rács a katódhoz képest pozitív feszültségű. Ezt a pozitív feszültségű rácsot egymástól azonos távolságra elhelyezett 2., 3., 4. negatív feszültségű rácsok követik; ezek közül az első kiszívja a katód-rács térben keletkezett ionokat és ezek, minthogy az összes negatív rácsok azonos egyenfeszültségen vannak, erőmentes térben mozognak tovább (a negatív rácsok száma nemcsak 3, hanem ennél sokkal több lehet, a felső határ kb. 40). A negatív feszültségű rácsok közül minden másodikra az egyenfeszültséghez viszonyítva kis rádiófrekvenciás feszültséget adunk. A beáramló gázkeverék ionjai a töltés/tömeg viszonyoknak megfelelően különböző

$$v = \sqrt{\frac{2e_i}{m_i} V_0} \qquad (4)$$

sebességűek lesznek. Itt e_i az ion töltése, m_i a



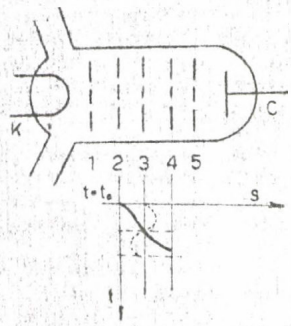
1. ábra

tömege és V_0 az ionok gyorsító feszültsége. Az ionok így különböző idő alatt futnak be két rács közötti távolságot és más-más időpontban érnek a rádiófrekvenciás rácshoz. Lesznek tehát közülük egyesek, amelyeket a rádiófrekvenciás tér gyorsít, melyek energiát nyernek a térből, lesznek viszont, amelyeket fékez, és lesznek olyanok, amelyek sebességük illetve energiájuk megváltozása nélkül futnak át a rácsrendszeren. A rácsrendszer utolsó (1. ábra, 5.) rácsának, megfelelő pozitív feszültséget adunk; ez az ionokat visszataszítja illetve csak azokat engedi át, amelyek a rádiófrekvenciás térből a legnagyobb energiát nyerték. A pozitív rácsot követő C kollektor elektródra tehát csak olyan ionok jutnak el, amelyek a rádiófrekvenciás térből a legnagyobb energiát nyerik. A rádiófrekvencia periódusa és a kollektorra eljutó ionok e/m viszonya között meghatározott összefüggés áll fenn; a rendszer tehát spektrométernek használható.

Az összefüggés a rádiófrekvencia periódusa és a kollektorra eljutó ionok töltés/tömeg viszonya között — amely a spektrométer alapvető összefüggése — egészen egyszerű fizikai meggondolások alapján nyerhető. Mint már leszögeztük, a maximális energianyereségű ionok jutnak a kollektorra,

a feladat tehát az energia nyereség kiszámítása. A 2. ábra a spektrométer első három negatív rácsát tünteti fel, tehát azokat, amelyek az ionforrást követik.

Tételezzük fel, hogy a cső összesen három negatív rácsot tartalmaz (ezt a következőkben egyfokozatú csőnek nevezzük). A 3. rácsra adjuk a rádiófrekvenciás feszültséget, a váltóáramra nézve földelt 2. és 4. rácshoz viszonyítva. A rádiófrekvenciás feszültségről feltételezzük, hogy amplitudója kicsi, és így az ebből származó sebesség az iongyorsító egyenfeszültségtől származó sebességhez viszonyítva kicsi. Nyilvánvaló, hogy az energianyereség két változónak lesz a függvénye, az egyik egy ion repülési ideje, míg egyik rácstól a másikig ér, a másik pedig a rádiófrekvencia kezdőfázisa; az energianyereség függ attól, hogy az ionok keletkezése és belépése a rádiófrekvenciás térbe statisztikus folyamat. A repülési idő ellenben az



2. ábra

iongyorsító feszültség függvénye. A 2. ábrán mindjárt egy olyan ionpályát tüntettünk fel, amelyik maximális energiát nyer, tehát eljut a kollektorra. Ennek az ionnak a repülési ideje olyan, hogy a rádiófrekvenciás tér félperiódusnyi változása alatt éppen befutja az utat a 2. és 3. rács között; ilyenkor a 2. és 3. rács közötti tér a teljes út befutása alatt gyorsítja; akkor ér a 3. rácshoz, amikor a tér előjelet vált, és így a 3.—4. rács közötti tér szintén gyorsítani fogja. Jelöljük a 2.—3. rács közötti repülési időt $\tau_{2,3}$-mal, és mint feltételeztük, a rádiófrekvenciás feszültség által okozott sebességváltozás kicsi az ion kezdősebességéhez képest. Abból a feltételből, hogy az ionnak a rádiófrekvencia félperiódusa alatt kell megtenni a 2.—3. rács közötti utat, következik, hogy

$$\tau_{2,3} = \frac{s}{v} = \frac{1}{2f} = \frac{s}{\sqrt{\frac{2e_i}{m_i} V_0}} \qquad (5)$$

azaz

$$\frac{e_i}{m_i} = 2\frac{s^2 f^2}{V_0} \qquad (6)$$

ahol s a rácstávolság, f a rádiófrekvencia periódusa, v az ion sebessége. Vezessük még be az $m = Mm_h$ jelölést, ahol M az ion tömegszáma, m_h a hidrogénion tömege. Az ábrából következik az is, hogy 3 negatív rács esetén a kezdőfázisnak közel kell lennie 0°-hoz. Nyilvánvaló azonban az is, hogy ha a fokozatok száma 1-től eltér, a kezdőfázis feltétele megváltozik. Jelöljük ezt egy K_1 arányossági tényezővel, amely tehát a fokozatok számának függvénye. Ezeket felhasználva a (6) egyenletből

$$M = K_1 \frac{V_0}{s^2 f^2} \frac{e}{2m_h} = K \frac{V_0}{s^2 f^2} \qquad (7)$$

ahol

$$K = K_1 \frac{e}{2m_h}$$

A rádiófrekvenciás térrel »szinkron futó« ion tömegszámát tehát — első közelítésben — ez az elemi úton nyert összefüggés adja meg; ez szolgál a spektrométer méretezéséhez kiindulásul.

A pontosabb matematikai analízishez célszerű az ionok mozgásegyenleteinek felírása helyett közvetlenül az energianyereségüknek tárgyalásából kiindulni. Erre vonatkozólag [24]-re hivatkozunk; itt csak a gondolatmenet néhány olyan lépésének összefoglalására szorítkozunk, amely a továbbiakhoz szükséges.

Feltételezve, hogy a rádiófrekvenciás tér következtében fellépő sebességváltozás kicsi az iongyorsító egyenfeszültség által előidézetthez viszonyítva, írható, hogy az energianyereség

$$\Delta W = \frac{1}{2} m (v_1^2 - v_2^2) = \frac{1}{2} m (v_1 + v_2)(v_1 - v_2) \cong$$

$$\cong v\, \Delta m v = v \int P dt \qquad (9)$$

ahol

$$P = eE = e \frac{U}{s} \mathrm{f}(\omega t + \Theta)$$

Itt E a térerősség, U a rádiófrekvenciás feszültség amplitudója, s a rácsok közötti távolság, $\mathrm{f}(\omega t + \Theta)$ a rádiófrekvencia hullámalakja, Θ pedig a rádiófrekvenciás feszültség kezdőfázisa; $\Theta = 0$ tehát azt jelentené, hogy az ion éppen akkor lép be a rádiófrekvenciás térbe, amikor egy periódus éppen kezdődik. Ezzel N számú rádiófrekvenciás fokozat esetén

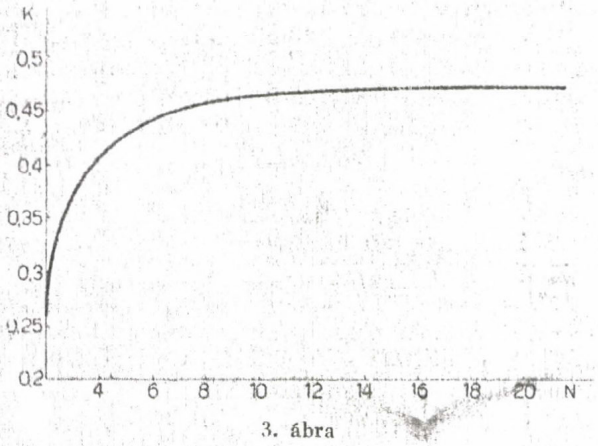
$$\Delta W = e \frac{U}{s} v \sum_{n=1}^{N} (-1)^{n+1} \int_{(n-1)\frac{a}{\omega}}^{n\frac{a}{\omega}} \mathrm{f}(\omega t + \Theta)\, dt \qquad (10)$$

Ennek a kifejezésnek kell a szélsőértékét keresni Θ és $a = \omega\tau = \frac{\omega s}{v}$ függvényében, azaz megállapítani, hogy milyen repülési szögű ion nyeri a maximális energiát, és hogy a maximális energianyereség érdekében ennek a rádiófrekvencia milyen fázisszögénél kell a térbe belépni. A számítás eredménye az, hogy elegendő nagy számú fokozat esetén a maximális energianyereségű ion repülési szöge közel van π-hez, ami egyébként a primitív fizikai képből már következik, továbbá, hogy más repülési szögű ionok ennél lényegesen kisebb ener-

[24] *P. A. Redhead:* Canadian J. of Physics, *30*. 1952. 1.

giát nyernek. Ugyanezt a gondolatmenetet alkalmazva, kiszámítottuk a (7) egyenlet K arányossági tényezőjének értékét, amelyet N függvényében a 3. ábra tünteti fel. (Megjegyezzük, hogy *Bennett* eredeti közleményében [18] a K arányossági tényezőt állandónak tekinti, holott ez függvénye a fokozatok számának.)

Minthogy a lyukkeresés szempontjából a felbontóképesség vizsgálatának nincsen jelentősége, így erre csak a gázanalízissel foglalkozó későbbi közleményünkben térünk rá; megjegyezzük, hogy az eddigi vizsgálatok során a Bennett-típusú spektrométerekkel elérhető legkedvezőbb felbontó-



3. ábra

képesség 100 körül van, ahol a felbontóképességet a spektrométereknél szokásos módon

$$R = \frac{m}{m_a - m_b} \qquad (11)$$

összefüggéssel definiáljuk. Itt m_a és m_b, m-től még szétválasztható tömeget jelent. A lyukkeresőként használt 5 rácsos csőnél a hozzátartozó elektronikus berendezéssel a legkedvezőbb felbontóképesség 8 körül van, amely a számított értéket jól megközelíti.

Lyukkeresési módszerek. Korábbi közleményünkben[25] utaltunk a rádiófrekvenciás tömegspektrométer néhány új felhasználási lehetőségére. Az ott említett lehetőségek közül először az rf. lyukkeresőt dolgoztuk ki. A következőkben az általunk kidolgozott rf. lyukkereső részletes ismertetését és néhány mérési eredményt adunk. Ki kell térnünk azonban az irodalomban eddig ismertetett és a gyakorlatban használt lyukkeresési módszerek rövid ismertetésére és ezeknek az új rf. lyukkeresővel történő összehasonlítására.

Lyukkeresési eljárásokon azokat a módszereket értjük, amelyek segítségével a vákuumedények mikroszkopikus méretű hibahelyeit fel lehet deríteni. Az eddig felhasznált módszereket a következő csoportokba oszthatjuk:

1. Primitív eljárások.
2. Ionizációs vagy Pirani-manométerek közvetlen leolvasással.
3. Palládium-membránós manométerek.
4. Tömegspektrométerek.

[25] Sebestyén L. G. és Váradi F. P.: Magy. Kém. Folyóirat, 60. 1954. 153.

1. *Primitív eljárások* között elsősorban a Tesla-transzformátort kell megemlítenünk, mely leginkább használatos. A Tesla-transzformátor azonban csak durvább lyukak, repedések kimutatására alkalmas és felhasználása csakis üvegedényeknél lehetséges. Itt is azzal a veszéllyel jár, hogy vékony üvegfalak esetén maga is képes lyukat előidézni. A Tesla-transzformátor fémek vagy fém-üveg összeforrasztási helyek és ezek körüli húzósság megállapítására nem alkalmas. Másik hátránya, hogy olyan lyukak, amelyek mellett a vizsgált rendszer nyomása 10^{-3} Hg-mm-nél alacsonyabb, általa nem mutathatók ki.

A primitív módszerek másik csoportja az ún. folyadékos eljárások. Ezeknél az eljárás az, hogy a vizsgált edény külső részét a vizsgáló folyadékba (szappanoldat, éter, petroleum stb.) mártják. A vizsgált edényt vagy nyomás alá helyezik és a buborékképződés, vagy vákuumot létesítenek benne és az átszivárgás helyét megjelölik. Ezek a módszerek csak egyes kisméretű daraboknál nyujthatnak felvilágosítást, hátrányaik miatt azonban inkább kerülik felhasználásukat.

Egy másik, szintén ebbe a csoportba tartozó módszer — melynek alkalmazása sok időt rabló — a lyukas helyeket tartalmazó egységek egyenkénti levizsgálása. Ez úgy történhet, hogy a hibásnak feltételezett egységeket egy manométerrel kötik össze, leszivattyúzzák, és bizonyos ideig lezárva tartják. A következtetést a manométer viselkedéséből vonják le.

2. *Ionizációs vagy Pirani-manométerek közvetlen felhasználása.*[23, 26] Ez az eljárás azon a kísérleti tényen alapszik, hogy a manométerek érzékenysége különböző gázokra más és más. Így pl. [23] az ionizációs manométer N_2-re hatszor érzékenyebb, mint He-ra. Így, ha levegő helyett a keresett lyukhoz egy szondáu át He-gázt vezetünk, He-gáz kerül be a rendszerbe, és a manométer látszólag kisebb nyomást fog mutatni. A gázszondás elv használhatóságát lerontja azonban, hogy a meghatározások nem egyértelműek és érzéktelennek bizonyultak.

Ugyanesak ide sorolható az az eljárás, amely felhasználja a W-katód emissziójának csökkenését, ha a rendszerbe oxigéngázt vezetünk. Így a lyuk helyzete az emissziós áram csökkenéséből meghatározható[27, 28].

A fenti eljárásokkal a lyukas részeket nem lehet mindig egyértelműen meghatározni. Ezeknek a módszereknek közös hátránya, hogy az emisszió megváltozása vagy Pirani-rendszerű manométer esetében a hővezetés megváltozása csak egyensúlyi esetben irányadó. A másik lényeges hátrány, hogy a mérés nem specifikus, az alkatrészek vagy falak gázleadása vagy gázmegkötése a mérést zavarja.

A direkt-manométeres módszerek ez utóbbi hibáinak kiküszöbölésére ajánlják az ún. differenciál-manométeres eljárást [29, 30]. Itt a vizsgáló anyag valamilyen organikus gőz (pl. benzol), mely a lyukas helyeken át a rendszerbe jut. A bejutott gőzzel kevert levegő nyomását két (pl. Pirani-) manométerrel mérjük. Az egyik manométer előtt a gőzöket kifagyasztjuk, míg a másik előtt nem. Így a két manométer nyomásdifferenciát fog mutatni, míg ha a lyukon tiszta levegő áramlik be, ez a nyomásdifferencia minimális. A módszer éppen a kondenzáló gőzök használata miatt, vákuumtechnikában nem előnyös.

A haloid lyukkereső [31, 32] már átmenetet képes a lyukkeresők 2. és 3. csoportja között. Az eljárás azon az elven alapszik, hogy izzó platina pozitív ion-emisszióját a platinaszálon adszorbeált alkáli-sók jelentősen befolyásolják. A módszer alkalmazásakor a vizsgált rendszerbe haloid-gőzök jutnak, ami a módszer használatát az elektroncső- és izzólámpaiparban eleve kizárja.

3. Specifikus, vagyis csak egyetlen gázra, a mérőgázra érzékeny a *palládium-membránós* módszer. A módszer azon a jelenségen alapszik, hogy egy felizzított palládium-membrán hidrogén számára átereszt, míg más gázra át nem ereszt. A palládium-membránós lyukkeresőnél egy leszivattyúzott, és a vizsgált edénytől palládium-membránnal elválasztott

[26] *T. R. Cuykendall*: Rev. Sci. Instr., *6*. 1935. 371.
[27] *E. J. Lawton*: Rev. Sci. Instr., 11. 1940. 134.
[28] *R. B. Nelson*: Rev. Sci. Instr., 16. 1925. 55.
[29] *J. Blears* és *J. A. Leck*: Brit J. of Appl. Phys., *2*. 1951. 227.
[30] *A. H. Beck* és *A. D. Brisbane*: Vacuum, *2*. 1952. 137.
[31] *W. C. White* és *J. S. Hickey*: Electronics, *21*. 1948. 100.
[32] *W. C. White*: Proc. I. R. E., *38*. 1950. 932.

manométert (ionizációs vagy Pirani [33, 34]) használunk fel. A palládium-membránt működés közben felizzítjuk. Ha a lyuk közelébe kerül a vizsgáló szonda, akkor a szivattyú a lyukon levegő helyett hidrogént szív be. A vizsgált térbe került hidrogén az izzó palládium-membránon átjut és megnöveli a manométercsőben a gáznyomást. Az eljárás előnye, hogy csak a hidrogéngázra érzékeny. Hátrányai közül[32] ki kell emelnünk, hogy a mérés nem lehet folyamatos: a manométercsőben felgyűlt gázt időnként el kell szivattyúznunk, és ezért a vizsgált térben is olyan alacsony nyomást kell előállítanunk, mint amilyen a csőben eredetileg volt. A másik hátránya a lassú érzékelés, melynek oka, hogy a mérőcső nincs a vizsgált vákuumtérbe közvetlenül behelyezve.

4. A lyukkeresésre legalkalmasabb eszköznek a *tömegspektrométer* bizonyult. A klasszikus tömegspektrométerrel történő lyukkeresésnél a tömegspektrométert a vizsgált rendszerhez csatolják. A lyuk letapogatása az előzőhez hasonlóan, külső szondával történik. A keresett lyukon beszivárgó gázt a spektrométer jelzi, és ebből a lyuk helye megállapítható. A speciálisan lyukkeresési célra épült tömegspektrométerek közül a *Nier*, *Stevens*, *Hustrulid* és *Abbot*[35] által épített berendezés kicsinyített mása az analízis céljait szolgáló spektrométernek; bár ezzel a módszerrel igen kis lyuk (0,01 μl/óra) viszonylag gyorsan megtalálható, maga a berendezés külön vákuumszivattyút igényel, építése és üzemben tartása költséges. Nagyjából ugyanez a helyzet a többi, speciálisan lyukkeresési célokra épített mágneses tömegspektrométereknél is [22, 35, 36, 37, 38], melyek elektromos és mágneses eltérítést alkalmaznak.

Az általunk kidolgozott *rádiófrekvenciás lyukkereső*, a rf. spektrométer speciális felhasználási területe. A rf. lyukkereső megtartja a spektrométerek előnyeit, azzal kibővítve, hogy lényegesen egyszerűbb, olcsóbb és bármely vákuumrendszerbe közvetlenül beépíthető. A hozzátartozó elektronikus berendezés segítségével, mint ionizációs manométer, egyszersmind a rendszer összenyomásának mérésére is felhasználható.

A spektrométercső

Az rf. lyukkereső kidolgozásakor a következő elveket tartottuk szem előtt:

Legyen

a) beépíthető bármely vákuumrendszerbe,

b) könnyen gáztalanítható és szerelhető,

c) mérete egyezzék meg egy normál ionizációs manométer méretével.

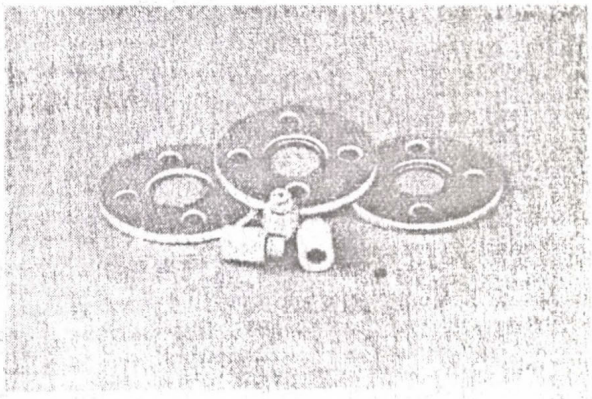
Mérje

d) mint ionizációs manométer egyúttal a rendszer összenyomását is.

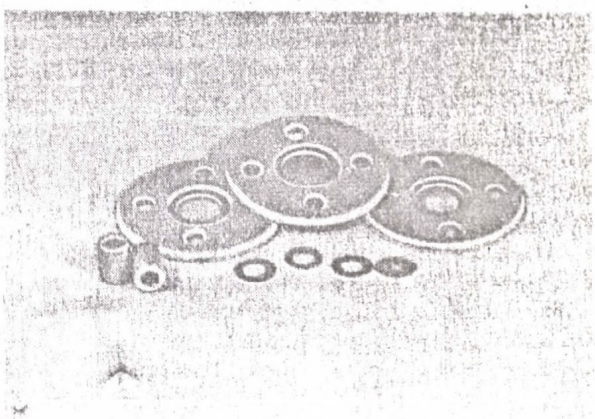
A fenti szempontok alapján a berendezést és a mérőcsövet a következő alakban dolgoztuk ki.

Az rf. lyukkereső spektrométer elvi vázlatát az 1. ábra adja meg. Láthatjuk, hogy a spektrométer alkatrészei a katódon kívül 5 rács és a kollektor elektród volt. Ezek alkották a spektrométer ionforrását és analizáló részét is.

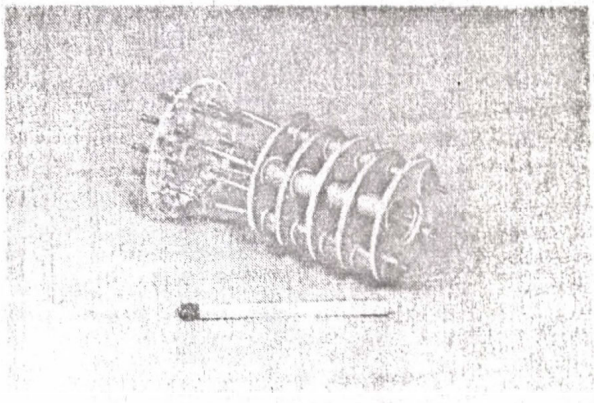
Ionforrás. Az rf. spektrométer szempontjából lényeges, hogy az analizációs rácstérbe belépő ionok energiája lehetőleg egyenlő legyen, másrészt viszont egy komplikált ionforrás a cső könnyű gáztalaníthatóságának és előállíthatóságának rovására menne. A probléma könnyítését az a feltétel adja meg, hogy a lyukkeresésre felhasznált gáz — a hidrogén — tömegszáma és ennek megfelelő rádiófrekvencia periódusa, messze esik a levegőben előforduló többi gáz frekvenciájától, tehát a mérőcsőnek nem szükséges jó felbontóképességgel rendelkeznie. Ionforrásnak a meggondolás szerint a feltételeknek legjobban megfelelő — legegyszerűbb — 3 elektródos rendszert választottuk.



4. a) ábra



4. b) ábra



4. c) ábra

A cső katódjául W-spirálist használtunk, hogy a cső a katód sérülése nélkül levegőztethető legyen.

Az analizáló rácsrendszerben az 1. ábrán látható 1. rács pozitív, míg a 2., 3., 4. rácsok azonos negatív egyenfeszültséget kaptak. A 2. és 4. rácsok

[33] *N. Ochert* és *W. Steckelmacher:* Vacuum, 2. 1952. 125.
[34] RCA Radio Tube Handbook.
[35] *A. O. Nier, C. M. Stevens, A. Hustrulid* és *T. A. Abbott:* J. Appl. Phys., 18. 1947. 30.
[36] *C. C. Milner:* J. Sci. Instr. Suppl., No. 1. 1951. 29.
[37] *H. A. Thomas, H. Sommer, R. Wall:* Proc. NEC Chicago, 3. 1947. 371.
[38] *G. P. Barnard:* Modern Mass Spectrometry London, 1953. p. 173.

kapták a szuperponált rádiófrekvenciát (az 1. ábrától eltérően). Az 5. rács pedig az ionokat taszító pozitív fékezőrács szerepét töltötte be. Az ionforrás és az analizáló rendszer összeépítése — ami a jelen esetben azt jelenti, hogy az ionforrásnak a pozitív ionokat gyorsító 2. rácsa egyszersmind a rádiófrekvenciás rácsrendszer első rácsa is, a felbontóképességet javította, mivel ezáltal a rádiófrekvenciás rések száma megnövekedett, vagyis megfelelt egy ún. kétlépcsős analizáló csőnek.

A kollektor elektródot a többi elektródtól szeparáltan, az üvegballon tetején vezettük ki.

A mérőcső felépítése és anyaga. A spektrométercső felépítése megköveteli a rácstávolságok pontos betartását, míg a gáztalaníthatóság és könnyű összeszerelés pedig az egyszerűséget és kevés anyag felhasználását teszi szükségessé.

Az egyes rácsok egymástól történő elszigeteltségét, a pontos rácstávolságok betartását a 4. ábrán látható alkatrészekkel oldottuk meg. Kísérleteinkben a távoltartó gyűrűk közötti eltérés 0,02 mm volt. A felhasznált alkatrészeket, rácstartókat, rácsokat, kollektort nikkelből készítettük. Célszerű volt az izzó W-katód közelében lévő rácsokat aranyozni, hogy meleg állapotban történő hirtelen lelevegőztetés, esetleg hosszabb ideig rossz vákuumban történő működés következtében ezek az alkatrészek ne oxidálódjanak. A távolságtartó gyűrűket kerámiából készítettük. Kísérleti célra réz távolságtartó gyűrűket is alkalmaztunk, ekkor a szigetelést csillámgyűrűkkel oldottuk meg [4. ábra a), b), c].

Foglalkoznunk kell még a rácsok kérdésével is. Kísérleteinkhez sík rácsokat alkalmaztunk, melyek szintén a 4. ábrán láthatók. A cső szerelésénél ügyeltünk, hogy a rácsfonalak egymás fölé kerüljenek, vagyis felülnézetben fedést mutassanak.

A cső üvegballonját úgy képeztük ki, ahogyan a rendszerbe történő elhelyezés azt megkívánta. Érzékenyebb a berendezés akkor, — és ez előny a palládium-membránnos és a mágneses tömegspektrométeres eljárással szemben, — ha a csövet a szivattyúzott gázáram útjába, vagyis a diffúziós szivattyú és a vizsgált vákuumedény közé helyezzük el.

A spektrométercső mérete, mint ahogyan az ábrából is látszik, egy normál rádiócső méretével egyezik meg.

Az elektronikus berendezés leírása

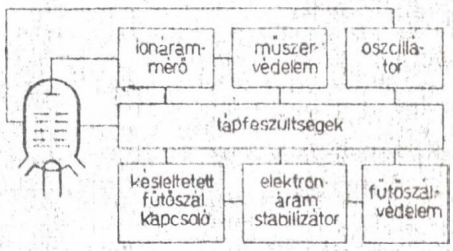
Az elektronikus berendezéssel szemben támasztott követelmények a következők:

1. A lyukkereső legyen ionizációs manométerként is használható, tehát az elektronikus berendezés tartalmazza mindazokat az elemeket, amelyeket egy szokásos ionizációs manométer.

2. Az ionárammérő érzékenysége olyan legyen, hogy legalább 10^{-10} A ionáram mérhető legyen, mégpedig elektrométercső alkalmazása nélkül.

Az elektronikus berendezés blokksémáját az 5. ábra mutatja. Az egyes elemek célja és működése a következő: (l. kapcsolási rajzot, 6. ábra).

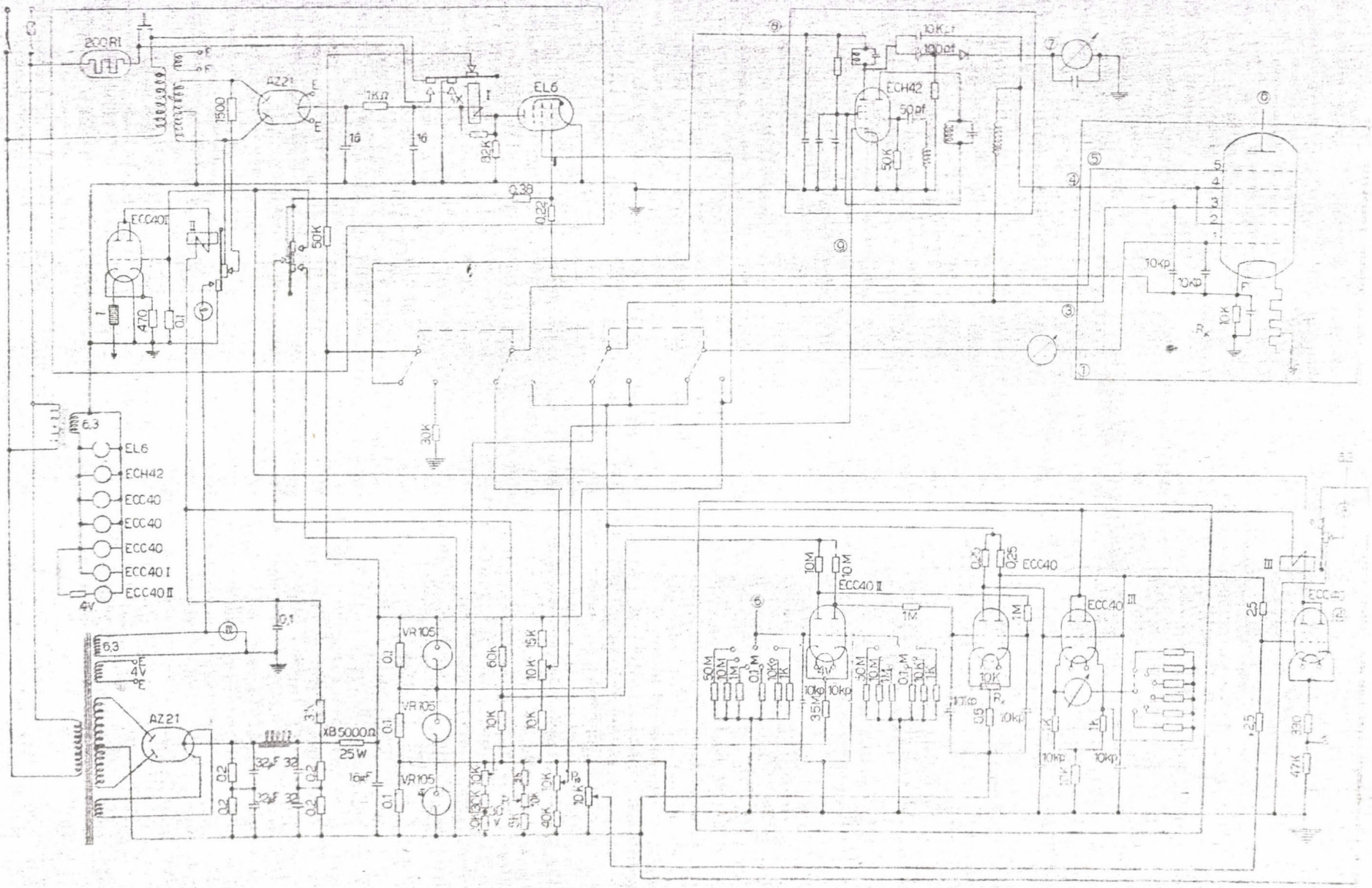
Késleltetett fűtőszál bekapcsolás célja az, hogy a spektrométercső fűtőszála a hálózati feszültség bekapcsolása után csak akkor legyen bekapcsolható, ha már az egész berendezés bemelegedett és a fűtőszálbiztosítás működik. A spektrométercső ugyanis összeköttetésben áll azzal a vákuumtérrel, amelyen a keresett lyuk van. Fennáll tehát az a veszély, hogy a vákuum annyira rossz, hogy a fűtőszál kiég. Ilyen esetekben a fűtőszálat automatikus berendezés védi. Ezt az automatizálást az EL6-os cső végzi. Az 1-es jelű ECC40 fűtése úgy van beállítva, hogy csak az EL6 cső bemelegedése után húzza meg az anód körében elhelyezett II relét, amely a fűtés kapcsolásának előfeltétele, mert ameddig az ECC40 I be nem melegedett, az EL6 nem kap anódfeszültséget és nem zárja a fűtéskör primerjét.



5. ábra

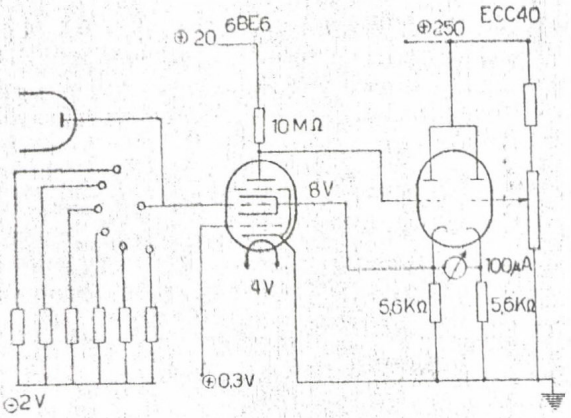
Elektronáram stabilizátor feladata, hogy az elektronáramot, amely az 1. rács és katód között folyik, állandó értéken tartsa, mégpedig függetlenül a tápfeszültség ingadozásától és függetlenül attól, hogy a csőben fellépő gáznyomás-változásának megfelelően a fűtőszál hőmérséklete változik. A fűtőszál és az 1. rács által alkotott dioda telítésben dolgozik, az elektronáram tehát rendkívül érzékeny a fűtőszál-hőmérséklet illetve fűtőfeszültség ingadozására. Az elektronáram-stabilizátor működése a következő: ha az elektronáram értéke megváltozik, pl. azért, mert a gáznyomás változik, akkor R_k ellenálláson fellépő feszültségváltozás következtében megváltozik az EL6 cső anódárama. Az EL6 csövet ugyanaz a transzformátor táplálja, amely a spektrométercső fűtését adja; ennek a transzformátornak primer körében egy vashidrogén ellenálláscső van elhelyezve. Ha az anódáramfogyasztás megváltozik, megváltozik a fűtőfeszültség olyan értelemben, hogy a hibajel megszűnjék és visszaálljon az eredeti állapot.

Fűtőszál- és műszervédelem. Az elektronikus berendezésnek gondoskodnia kell arról, hogy ha a spektrométercsőben a gáznyomás akár hirtelen gázbetörés következtében, akár lassú ütemben 10^{-3} Hg-mm-nél nagyobbra nő, akkor a fűtőszálat kikapcsolja. A szokásos megoldás ilyenkor az, hogy ha a gáznyomással együtt növekvő ionáram bizonyos határt elér, akkor egy relé a fűtőszálat kikapcsolja. Esetünkben a műszervédelmet a 4 jelű ECC40 anódkörében elhelyezett relé végzi olyan módon, hogy ha az ionáram (bármely méréshatárban állva) a műszer végkitérésének megfelelő értéknél nagyobbra nő, a III jelű relé meghúz és negatív feszültséget ad az I jelű ECC40 rácsra,


200RI
AZ21
1500
1KΩ
16
16
EL6
82K
0,38
0,22
ECC40I
470
0,1
50K
30K
ECH42
50pf
50K
10Kpf
100pf
10Kp
10Kp
10K
6,3
EL6
ECH42
ECC40
ECC40
ECC40
ECC40 I
ECC40 II
4V
6,3
4V
AZ21
XB 5000Ω
25 W
16μF
VR105
VR105
VR105
60K
15K
10K
10K
10K
10K
40K
10K
10M
10M
ECC40 II
ECC40
ECC40
1M
1M
10Kp
10Kp
10Kp
10Kp
10Kp
10Kp
10K
25
25
330
47K

6. a) ábra

amely az EL6 anódfeszültségét rövidre zárva, lekapcsolja a fűtést. Ez az áramkör egyúttal arról is gondoskodik, hogy ha a megnövekedett gáznyomás miatt a készülék egyszer bekapcsolt, mindaddig ne lehessen újból bekapcsolni, amíg a gáznyomás el nem érte a megengedhető értéket, tehát úgy működik, mint a szokásos erősáramú biztosító automata: rövidzárlat esetében nem engedi a zárlatos részt bekapcsolni. E védelem jól működik, ha a műszert ionáram mérésére használjuk, de nem véd lyukkeresőként történő alkalmazásnál, mégpedig két oknál fogva is. Az egyik ok, hogy lyukkereső állásban a berendezés lényegesen érzékenyebb a vizsgáló gázra, mint a többire és előfordulhat, hogy a csőben már a fűtőszálat veszélyeztető nyomás uralkodik, de csak a vizsgáló gázra



6. b) ábra

érzékeny ionárammérő nem mutatja. A másik ok, hogy lyukkeresésnél a később ismertetendő módon a műszer 0-pontját szándékosan eltoljuk, úgyhogy akkor sem jut végkitérésbe, ha az ionáram lényegesen nagyobb, mint ami végkitérésnek megfelel. Ilyenkor az elektronáram gáznyomástól függő változásán alapuló *fűtőszálvédelem* lép működésbe. A gáznyomás növekedése ugyanis a fűtőszál-hőmérséklet csökkenését vonja maga után, emiatt az elektronáram csökkenne. Ilyenkor azonban az előbbiekben leírt elektronáram-stabilizáció növeli a fűtőszál hőmérsékletét, ugyanakkor csökkenti az EL6 anódáramát, amelynek anódkörében a fűtés primerjét megszakító I jelű relé van. Az EL6 cső úgy van beállítva, hogy 10^{-3} Hg-mm nyomásnál az anódárama annyira csökken, hogy kiengedi az I relét és ezzel a fűtés megszűnik.

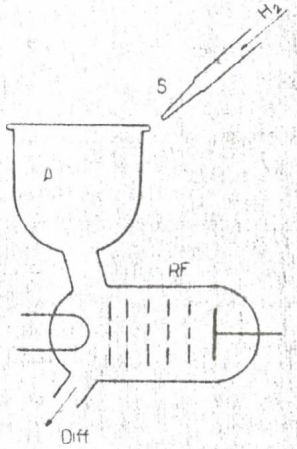
Az ionáram mérése. Az irodalomban ismertetett igen nagyszámú megoldás[39, 40, 41, 42] stb. egyike sem látszott céljainknak közvetlenül megfelelőnek. Maga a spektrométercső — gyártási és szivattyúzási szerelhetőség egyszerűsége érdekében — nincsen fémbúrával árnyékolva; a méréshatár átkapcsolásnál az ionizációs manométer rész miatt megkövetelt 1 : 100.000 feszültség illetve áramtartományváltoztatás miatt a rácslevezető ellenállás változtatása látszott célszerűnek. A spektrométereknél leginkább alkalmazott nagy stabilitású 100% negatív visszacsatolási típus igen nagy rácslevezető ellenállást igényel, esetünkben pedig, minthogy maga a spektrométercső nincsen árnyékolva, túlságosan nagy rácslevezető ellenállás használata a felvett zavarok miatt nem célszerű.

Kívánatos volt továbbá a rácslevezető ellenállás hideg végének földhöz kötése, ami a negatív visszacsatolás alkalmazását megnehezíti. Két megoldást mutatunk be: a 6. a) ábrán kielégítő megoldásnak látszott a kettős triodák alkalmazása ún. differenciál-erősítő kapcsolásban[43]. Az elektrométerkapcsolásban működő II jelű ECC40 cső rácsárama 10^{-10} A-nál kisebb, fűtése 4 V, anódfeszültsége 5 V. A szükséges stabilitást a nagy katódejtő ellenállások biztosítják. A 6. b) ábra az egyenáram erősítő egy újabb megoldását mutatja be.

Az elektronikus berendezés további része változtatható egyenfeszültségeket szolgáltat a spektrométercsőnek, és lyukkereső-ionizációs manométer átkapcsolás esetén különböző egyenfeszültségeket ad. Az átaresztőcsöves feszültségstabilizátor alkalmazása helyett egyszerű glimm-lámpás stabilizálás elegendőnek látszott.

Az oszcillátor szokásos kapcsolású ECH42-ből áll. A heptodarész elválasztó erősítőként működik. Frekvenciája különböző mérőgázok számára állítható.

A lyukkeresési módszer leírása. Vizsgálatainkhoz a 7. ábrán látható elrendezést használtuk fel. A szivattyú és a vizsgált edény közé iktattuk be az rf. spektrométercsövet. A vizsgáló gáz hidrogén volt, melyet az *S* szondán vezettünk a vizsgált



7. ábra

térig. Az *S* szondát alkotó kvarckapillárisból kiáramló hidrogéngázt meggyújtottuk és beállítottunk egy kb. 2 cm magas lángot, az 1 mm-es kapilláris átmérő mellett. A lángot ezután elfújtuk és a szondán az *A* edény mellett szisztematikusan végigvittük. A lyukas hely közelébe érve, a hidro-

[39] *Bones—Brujevics:* Az elektroncső fizikai alkalmazásai, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1952. VII. fej. és IV. fej. 4. old.

[40] *Moody:* Rev. Sci. Instr., *22*. 1951. 236.
Nielsen: Rev. Sci. Instr., *18*. 1947. 18.

[41] *I. Pelchowitch, J. J. Zaalberg van Zelst:* Rev. Sci. Instr., *23*. 1952. 73.

[42] *Tarnay K.:* M. Híradástechnika, 7.—9. sz. 1952. 137.

[43] *Valley* és *Wallmann:* Vacuum Tube Amplifiers, McGraw-Hill, 1948.

génre érzékennyé tett spektrométer ionáram jelző műszere a gáz jelenlétét kimutatta. A szondát most már az észlelési hely környezetében lassan mozgatva, a legnagyobb kitérés helye a lyuk jelenlétét mutatta. A szondával távolodva, a kitérés csökkent.

A spektrométercső elektródjai rendre a következő feszültségeket kapták:

1. rács = + 40 V
2. rács = — 50 V + 9 V rádiófrekvencia
3. rács = — 50 V
4. rács = — 50 V + 9 V rf.
5. rács = + 85 V
kollektor = — 20 V

Az 1. rácsra 2 mA elektronáram futott, melyet az előzőkben leírt elektronikus stabilizátor konstans értéken tartott. A lyukkereséshez 5 rácsos csőnél 7 mm-es rácstávolságokat használtunk, és a fenti értékek mellett a hidrogén maximuma 5,6 Mc/sec. frekvenciánál jelentkezett.

A továbbiakban a felhasználás szempontjából fontos két jellemző adatra szeretnénk kitérni.

1. A műszer érzékenységére.
2. A válaszolási időre.

1. *Az rf. lyukkereső érzékenysége.* A lyukkereső érzékenységén azt a legkisebb tömítetlenséget értjük, amelyet még ki lehet általa mutatni. Az rf. spektrométerrel elérhető legnagyobb érzékenység eléri a mágneses tömegspektrométer lyukkereső érzékenységét. Ez főleg annak következménye, hogy az rf. spektrométer a vizsgált rendszerbe beépíthető, míg a mágneses spektrométer nem.

A rádiófrekvenciás spektrométernél, a mágneses tömegspektrométerhez hasonlóan, felmerült az a jelenség, hogy a rendszerben lévő gáz nyomása a mérés érzékenységét korlátozza. Ez azt jelenti, hogy a mérő gáztól eltérő tömegű gázok ionjai is képesek bizonyos mértékben energianyereségre. Ha ezen eltérő tömegű gázok mennyisége igen nagy a vizsgáló gázhoz viszonyítva, akkor viszonylag sok »idegen« ion is fog a kollektoron jelentkezni. Ez az idegen ionok által alkotott nívó, melyet alapnívóáramnak nevezhetünk, a gáznyomás növekedésével mind magasabb lesz. Abban az esetben, ha egy viszonylag nagy gáznyomásból kell egy kis parciális nyomású komponenst meghatároznunk, úgy ezt megnehezíti, hogy egy viszonylag nagy alapnívó magassághoz viszonyítva, kis »jel ionáram«-ot kell mérnünk. A mágneses tömegspektrométerrel kapcsolatban *A. O. Nier* és munkatársai[35] a hasonló problémát úgy igyekeztek megoldani, hogy az ionnyalábot egyrészt elektromos térrel, másrészt mechanikai úton igyekeztek »megszűrni«. Ezen komplikált elrendezés mellett a jel ionáram/alapnívó-ionáram viszonyban csak egy kétszeres faktort értek el.

A rádiófrekvenciás spektrométer esetében is felmerült az alapnívónak zavaró hatása. Első kísérleteinknél a fékező feszültség utánaállításával igyekeztünk az alapnívót lejjebb nyomni. Ez a változás kb. 10-szeres faktort eredményezett. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy ezzel a módszerrel mind a mágneses spektrométereknél *Nier* esetében, mind pedig az rf. spektrométereknél a mi általunk végzett kísérletekben egyúttal az érzékenység csökkenése következik be, ami érthető is, ha meggondoljuk, hogy a fékező potenciál emelése a »jó« ionok közül is sokat visszataszít.

Az érzékenység növelése érdekében más utat kellett tehát választanunk. Itt abból a meggondolásból indultunk ki, hogy a mérőműszernél igyekezzünk az alapnívót leszorítani, lehetőleg 0-ra. Ezt megoldhatjuk úgy is, hogy az ionárammérő műszeren beálló alapnívót az R_x potenciométer (6. ábra) segítségével úgy csökkentjük, hogy műszer mutatóját 0-ra állítjuk vissza. Ezután a műszer érzékenyebb mérési tartományára térhetünk át. Ezt a műveletet megismételjük mindaddig, amíg az R_x potenciométer segítségével a műszer mutatója visszaállítható.

Méréseinknél az a tapasztalat adódott, hogy $5 \cdot 10^{-4}$ Hg-mm össznyomás esetében, ahol az alapnívó 10^{-8} A-nak adódott, 10^{-10} A nagyságrendű jelet élesen ki lehetett mutatni. Ezzel a módszerrel tehát a műszer érzékenységét két nagyságrenddel lehetett javítani és a zavaró körülményeket kiküszöböltük.

Vizsgálataink azt mutatták, hogy az rf. spektrométerrel kimutatható legkisebb tömítetlenség 0,05 μl/óra.

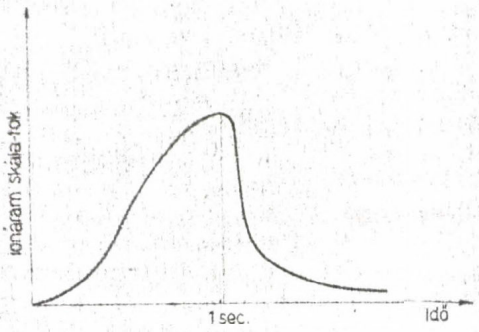
2. *Válaszolási idő.* A lyukkeresési módszerek jelzési idejét elsősorban a vizsgált rendszer szabja meg. Így függ a szívási sebességtől, a vákuumvezetékek ellenállásától, a vizsgált térfogattól. Egy másik tényező az alkalmazott lyukkereső saját válaszolási ideje. Az rf. lyukkereső saját válaszolási idejét az elektronikus berendezés jelzési ideje szabja meg. Ez utóbbi 0,5 sec., melyet azért nem rövidítettünk le, hogy az érzékeny méréshatárban a műszer ingadozását elkerüljük.

Megemlítjük, hogy méréseket végeztünk az rf. lyukkereső válaszolási karakterisztikájára. A mérés úgy történt, hogy a lyukat $T = 1$ sec. ideig hidrogénáram alatt tartottuk, 1 sec. után a hidrogénáramot megszüntettük és az egész folyamat alatt állandóan észleltük a műszer kitérését. Vizsgálatainknál a szívási sebesség S és a vizsgált térfogat V aránya

$$\frac{S}{V} = 100$$

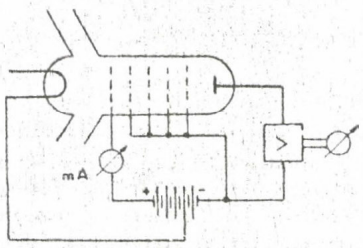
esetében a 8. ábrán látható görbét nyertük. A görbéből láthatjuk, hogy a lyuk helyét a lyuktól való távolodással sokkal élesebben lehet meghatározni, mint a lyukas hely felé való közeledéssel. Ez ellentmond *R. B. Jacobs*[44] dolgozatában szereplő méréseknek. Az ellentmondás okát abban lehet keresni, hogy *Jacobs* méréseit mágneses spektrométerrel végezte el, és a tömegspektrométer nincs a vizsgált rendszerbe beépítve, míg nálunk az rf. spektrométeren a vizsgáló gáz keresztülhaladt. Ezzel lehet azt is magyarázni, hogy az $S/V = 100$ értékre már olyan éles görbét kapunk, amelyet ő az $S/V = 300$ értékre ért el.

[44] *R. B. Jacobs*: Ind. Eng. Chem., *60*, 1948, 791.



8. ábra

Az rf. lyukkereső szélesebb körű felhasználhatósága érdekében a műszer átkapcsolásával a rendszer összenyomását is méri — *mint ionizációs manométer.* Kapcsolási rajzát a 9. ábra adja meg. Mint látjuk, az 1. rács kapja az elektrongyorsító pozitív feszültséget, míg a többi rács és a kollektor iongyorsító negatív feszültséget kap. Az elektronáramot az elektronikus stabilizátorral 2 mA-en tartottuk ebben az esetben is. A 2., 3., 4., 5. rácsok és a kollektor azonos negatív feszültséget kaptak ugyan, de az átvezetések elkerülése végett ionáramot csak a kollektoron mértünk. Ezt megtehettük, mert a spektrométerhez szükséges erősítő a többi rácsok által felvett ionok mennyiségét nélkülözni tudta.

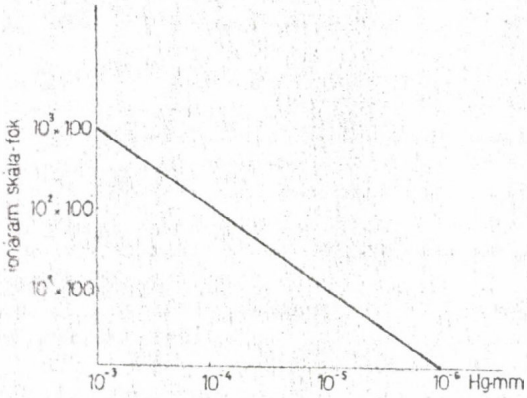


9. ábra

Mérési eredmények. A spektrométercső a 9. ábrán látható, külső kollektoros kapcsolásban használva, mint ionizációs manométer a következő táblázatban feltüntetett karakterisztikus adatokkal rendelkezik:

Vf	If	Ie	C	Vg	Va
4,0 V	3,0 V	2 mA	0,5	+ 200 V	— 20 V

A kalibrációs méréseket 10^{-3}—10^{-6} Hg-mm között végeztük el egy hiteles McLeod-manométer segítségével. A kalibrációs görbét a 10. ábra szemlélteti. Ba-getterrel javított vákuumban végzett méréseink azt mutatják, hogy a linearitást feltételezve 10^{-7} Hg-mm nyomás a műszerrel mérhető.



10. ábra

A fentiekben leírt műszer könnyen kezelhető és számos vákuumtechnikai problémára egyszerű megoldást nyújtó eszköznek látszik. Felhasználásával különösen fém—üveg, fém—kerámia csöveknél, de számos más vákuumtechnikai feladat megoldásánál is jelentős időt, anyagot és munkát takaríthatunk meg.

A dolgozat benyujtása óta mind a spektrométercsövet, mind az elektronikus berendezést az üzemi tapasztalatoknak megfelelően módosítottuk. A spektrométercső új konstrukciója kevesebb gáztalanítandó alkatrészt tartalmaz, és egyszerű gyártási eljárást igényel. Az elektronikus berendezésen is néhány módosítást hajtottunk végre, melynek eredményeként a berendezés érzékenysége megnőtt és kezelése egyszerűsödött.

A probléma felvetéséért és a fejlesztés menetének irányításáért köszönettel tartozunk *Winter Ernő* akadémikusnak. Köszönetet mondunk *Rieger Éva*nak a kifejlesztésnél nyújtott értékes segítségéért, továbbá *Hegedüs Sándor*nak, aki az elektronikus berendezések kivitelezését valamint *Navradszky László*nak, aki a kísérleti csövek elkészítését végezte.

Összefoglalás

Ismertetjük a rádiófrekvenciás tömegspektrométer elvét és felhasználását vákuumedények tömítetlenségeinek, húzós helyeinek megkeresésére. Áttekintjük a különböző lyukkeresési eljárásokat és leírjuk a lyukkeresés céljára kifejlesztett spektrométercsövet és elektronikus berendezést.

Rf. leak-detector. *L. G. Sebestyén* and *F. P. Váradi*

A brief survey is given on the principles and characteristic features of the more recent types of mass spectrometers and a simple theory of the Bennett-type radi frequency-mass-spectrometer is described. This device, in spite of its poor resolution seems to be fit for solving many problems of the vacuumindustries especially of the radio-tube manufacture. The problem of leak detection on vacuum equipment is considered in some detail. A simple apparatus has been developed for leak detection purposes, based on the Bennett-type spectrometer, which has the advantages of the conventional mass-spectrometer leak-detectors, without beeing bulky and expensive. The spectrometer tube itself is resembling to a radio receiving valve and needs no separate pump. The description of the apparatus and details of the electronic equipment are given.

Budapest, Távközlési Kutató Intézet.
Érkezett: 1954. VII. 2.

Tioszulfát és szulfit meghatározása rézcianidos galvánfürdőben

STRAUB GYULA és KISS A. SÁNDOR

A rézcianid-tartalmú galvánfürdők analízisével a tioszulfát és szulfit külön meghatározását az eddig leírt módszerekkel nem lehetett elvégezni. Szükségesnek mutatkozott új eljárás kidolgozása.

A rézcianidos galvánfürdők szokásos összetétele:

Nátriumkarbonát	5—15 g/l
Nátriumszulfát	10—30 g/l
Nátriumhidroxid	2—10 g/l
Káliumcianid	1— 2 g/l
Káliumréz(I)cianid	15—40 g/l
Nátriumhidrogénszulfit	10—25 g/l
Nátriumtioszulfát	0,1—0,5 g/l

Először a tioszulfát meghatározására vonatkozó vizsgálatokat tárgyaljuk és utána a szulfitmeghatározást.

Tioszulfát-meghatározási kísérletek

A meghatározást elsősorban a szulfit és a szabad cianid zavarja, ezért ezeket formaldehiddel akartuk semlegesíteni. A szulfitet[1] lúgos közegben a formaldehid megköti:

$$SO_3^{2-} + CH_2O + H_2O = CH_2OHSO_3^- + OH^-$$
$$HSO_3^- + CH_2O = CH_2O \cdot HSO_3^-$$

A cianidot a formaldehid a

$$CH_2O + KCN = CN \cdot CH_2OK$$

egyenlet értelmében köti meg[2]. A formaldehides reakció után ecetsavval savanyítja meg az oldatot, a tioszulfát megtitrálható lenne jóddal.

A káliumréz(I)cianid azonban erős savaktól elbomlik cianhidrogénre és réz(I)cianidra[3]. Azt tapasztaltuk, hogy a komplex csak kb. 7,2 p_H-ig állandó. A bomláskor keletkező szabad cianid és réz(I)cianid jódot fogyaszt. Ez a módszer tehát nem alkalmas a tioszulfát meghatározására.

Megpróbáltuk a káliumréz(I)cianidot savanyítással elbontani és a keletkező réz(I)cianidot leszűrve, az előző formaldehides módszerrel meghatározni a tioszulfátot. A savanyítást 4,3 p_H-ig végeztük, de nem bomlott el az összes rézkomplex. A savanyítást nem folytathattuk tovább, mert a tioszulfát csak $p_H = 4$-ig állandó[4].

Schulek E. és *Kőrös E.*[5] által más esetekben ajánlott bórsavas kiűzés ebben az esetben nem vált be, mert a komplexből felszabaduló rézionok reagálnak a tioszulfáttal:[6]

$$2Cu^{2+} + 4\,S_2O_3^{2-} + 2Na^+ = Na_2[Cu_2(S_2O_3)_2] + S_2O_6^{2-}$$

Spacu G. — Spacu P.[7] etiléndiaminos kvalitatív tioszulfát-meghatározási módszerét próbáltuk felhasználni. Bár szerzők azt írják, hogy a szulfit nem zavar, vizsgálataink szerint nagy negatív hibát okoz. Részben ezért, másrészt mert cianiddal is csapadékot ad az etiléndiamin, a módszer nem volt felhasználható.

Próbáltuk a tioszulfátot leválasztani bárium-kloriddal. Tioszulfát mellett levált a szulfát, szulfit és karbonát is. A csapadékot savban oldva, a felszabaduló kénessavat és tiokénessavat jóddal való titrálással határoztuk meg. Egy másik próbában stronciumkloriddal választottuk le a szulfitot, szulfátot és karbonátot, míg a tioszulfát oldatban maradt. A csapadékot szűrve, a szulfitot savval elbontva, jóddal titráltuk. A báriumos és stronciumos leválasztás utáni titrálásnál tapasztalt két fogyásbeli különbség adja a tioszulfátra eső jód mennyiségét. A tioszulfát mennyisége olyan minimális, hogy a módszer hibahatárain (5—10%) belül esik, így ez sem alkalmas a meghatározásra.

Felvetődött az a gondolat, hogy a komplex rezet lehetne-e elektrolitikus úton elválasztani. Kísérleteinknél 5,5 V feszültséggel 0,3 A/dm² áramsűrűséggel, rézháló katód és forgó platinaspirál anóddal végeztük az elektrolízist. Az elektrolízis végére a tioszulfát elbomlott.

A. Kurtenacker[8] módszert ír le a tioszulfátnak cianiddal lúgos közegben rodaniddá való átalakítására. A keletkező rodanidot ezüstnitráttal való titrálással határozza meg. A tioszulfát cianiddal főzés közben rodaniddá alakul.

$$S_2O_3^{2-} + CN^- = SO_3^{2-} + SCN^-$$

A módszer ezen alakjában nem használható, mivel az ezüstnitrátos titrálást oldatunk esetén több komponens zavarja.

Előző rodaniddá történő átalakítást próbáltuk felhasználni azzal a változtatással, hogy a rodanidot mint ferrirodanidot fotometrálással határozzuk meg. A rodaniddá való átalakítás sikerült is, de itt is savanyítani kellett, mivel a ferrirodanid csak savas közegben állandó. A savanyítás hatására a rézkomplex elbomlott. A kivált réz(I)cianidot szűréssel eltávolítottuk, de a csapadékban maradt a rodanid egy része is, részben rézrodanid alakjában. A rodanid-megkötés mértéke függ a csapadékleválás, azaz a savanyítás sebességétől. Így ez a módszer sem volt jó ebben a formájában.

[1] *Prakke, F., Stiasny E.*: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas, *52*. 1933. 615.
[2] *Polstoff, K., Mayer, H.*: Z. anal. Chem., *51*. 1912. 601.
[3] *Gmelin—Kraut's*: V. 1909. 1103. old.
[4] *Dupre, Korn, W.*: Z., f. angew. Chem., *15*. 1902. 225.
[5] *Schulek E.* és *Kőrös E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *56*. 1950. 421.
[6] *Plank J.*: Szervetlen kémiai elemzési módszerek, I. 1941. 60. old.
[7] *Spacu, G., Spacu, P.*: Z. anal. Chem., *89*. 1932. 192.
[8] *Kurtenacker, A.*: Analyt. Chem. d. Sauerstoffsäuren d. Schwefels, 1938. 120. old.

Gyakran zavart a cianid, mert a vassal kék vaskomplexet adott. A cianid okozta zavarás kiküszöbölésére a formaldehiddal való megkötést próbáltuk meg. A komplex állandóságát $p_H = 7{,}2$ értéken tartással akartuk biztosítani. Ezért a rodaniddá átalakított tioszulfátos oldatot keverékindikátor segítségével sósavval $p_H = 7{,}2$ értékre állítottuk be. (Indikátornak neutrálvörös és brómtimolkék alkoholos oldatának 1 : 1 arányú elegyét használtuk[9].) A fölös cianidot formaldehiddal kötöttük meg. A formaldehid hozzáadásakor kezdetben semmi változást nem észleltünk. Rövid várakozás után az oldat pillanatszerűen visszalúgosodik, később ugyanilyen gyorsan csapadék válik le. A csapadékot szűrve és a szüredékhez vas(III)kloridot adva, megkaptuk a vas(III)rodanid jellemző vörös színét. A szín intenzitása azonban hamarosan csökkent, miközben barna opalizáció indult meg. A leváló csapadék *Rammelsberg*[10] szerint réz(I)cianidból és vas(III)hidroxidból áll. A meghatározás így sem hajtható végre.

A rodanid meghatározására megpróbáltuk a rézpiridines fotometrálást is[11]. Mivel a piridin cianiddal és oxidáló szerekkel csapadékot ad[12], ez sem volt járható út.

A káliumréz(I)cianid higanysókkal sárgászöld csapadékot ad[13]. Ezen az alapon próbáltuk meg a komplex zavarását megszüntetni. A leválasztás teljes mértékben sikerült, és vas(III)kloriddal a rodanid maradandó vörös színeződést adott a higany(II)réz(I)cianid-csapadék leszűrése után. Ezen kvalitatív vizsgálat után mennyiségi meghatározásokat végeztünk.

A mennyiségi vizsgálatoknál azt tapasztaltuk, hogy a vas(III)rodanid színintenzitása a higany(II)klorid-felesleg növekedésével csökken, sőt teljesen eltűnik.

A higany(II)klorid intenzitást csökkentő hatását mutatja az 1. táblázat. A táblázatban a higany(II)klorid-felesleg és a mért extinkció van feltüntetve azonos rodanid- és vas(III)klorid-tartalom esetén.

1. táblázat

$HgCl_2$ ml	S 47 szűrő	S 53 szűrő
2	0,84	0,31
2,5	0,78	0,28
3	0,69	0,26
10	nincs színeződés	

[9] *Kolthoff, Stenger:* Volumetric Analysis, II. 1947. 59. old.

[10] *Rammelsberg:* Ann. d. Phys. u. Chem., *42.* 1937. 124.

[11] *Snell* and *Snell:* Colorimetric Methods of Analysis. 1951. 783.

[12] *Pratesi, P., Celeghini, R.:* Gazz. Chim. Ital., *66.* 1936. 365.

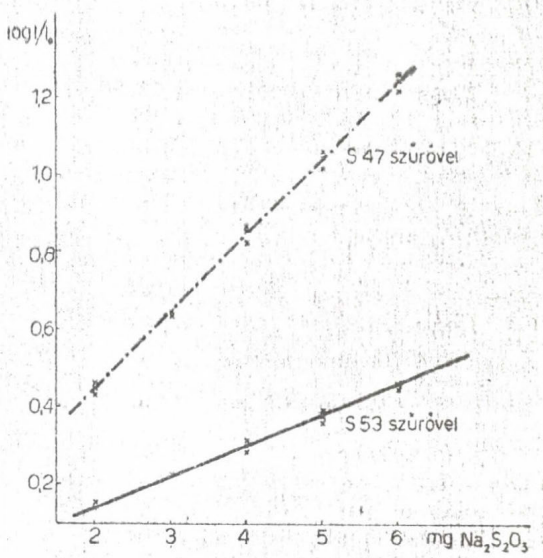
[13] *Gmelin—Kraut's:* V. 1909. 1103. old.

D. J. Siera Jimenez[14] szerint a rodanid higany(II)-ionokkal komplex vegyületet képez:

$$4\,KSCN + HgCl_2 = K_2Hg(SCN)_4 + 2\,KCl$$

Előbbi meggondolás és méréseink alapján tioszulfát meghatározására a következő módszert dolgoztuk ki:

10—15 ml vizsgálandó oldathoz 5 ml káliumcianid-oldatot adunk, majd homokfürdőn (110—120 C°) 10 percig melegítjük. Melegítés után büretából, az opalizáció bekövetkeztéig engedünk hozzá higany(II)kloridot (30—40 ml) és még utána 2 ml-t. A csapadékos oldatot visszatesszük a homokfürdőre és a csapadék tömörödéséig melegítjük. Az oldatot lehűtjük és kék sávos (S. & S. 589[3]) szűrőpapíron szűrjük 100 ml-es mérőlombikba. (A szüredék gyakran opalizál.) A sárgászöld csapadékot 2—3 ml hideg vízzel mossuk. A szüredékhez 20 ml vas(III)klorid-oldatot adunk (ekkor az esetleges opalizálás megszűnik) és vízzel 100 ml-re töltjük fel. 5 perc várás után Pulfrich-fotométerben mérjük. Legcélszerűbb S 53-as vagy S 47-es szűrőt



1. ábra

használni. Ismert tioszulfát-tartalmú, de egyébként azonos összetételű oldatok hasonló módon mért extinkcióiból készített mérőgörbén olvashatjuk le a tioszulfát-tartalmát.

A mérésnél használt oldatok koncentrációi:

Káliumcianid-oldat	100 g/lit.
Higany(II)klorid	hidegen telített oldat
Vas(III)klorid $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	50 g/lit. és
konc. HCl	75 ml/lit.

A módszer pontossága $\pm 2\%$.

A mérés pontossága nagy mértékben függ a higany(II)klorid-adagolás pontosságától.

Méréseink eredménye a 2. táblázatban és az 1. ábrán látható.

[14] *D. J. Siera Jimenez:* Annales Univ. Murcia. (Spain) Curso., 1949—50. 1. Trimest. 49.

2. táblázat

Tétel-szám	$Na_2S_2O_3$, mg	Extinkció		Mért $Na_2S_2O_3$		Hiba			
		S 53	S 47	S 53	S 47	S 53		S 47	
						mg	%	mg	%
1.	2	0,14	0,44	2,0	1,98	—	—	0,02	—1,0
2.	2	0,15	0,45	2,04	2,0	0,04	+2,0	—	—
3.	3	0,23	0,63	3,06	2,94	0,06	+2,0	0,06	—2,0
4.	4	0,29	0,81	4,06	3,94	0,06	+1,5	0,06	—1,5
5.	4	0,31	0,85	4,05	4,02	0,05	+1,2	0,02	+0,5
6.	5	0,39	1,01	5,05	4,95	0,05	+1,0	0,05	—1,0
7.	6	0,44	1,23	5,92	6,0	0,08	—1,3	—	—
8.	2	0,14	0,43	2,0	1,96	—	—	0,04	—2,0

Szulfit-meghatározási vizsgálatok

A módszer lényege: Báriumkloriddal leválasztjuk a szulfitot csapadék alakjában. A vele együtt leváló más anionok a tioszulfát kivételével a meghatározást nem zavarják. A levált csapadékban lévő báriumszulfitból sósavval felszabadított kénessav jodometriásan meghatározható.

$$BaSO_3 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2SO_3$$
$$H_2O + H_2SO_3 + J_2 = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

Egyedül a tioszulfát zavar, mert a bárium-tioszulfát sósav hatására szintén elbomlik.

$$BaS_2O_3 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2S_2O_3$$

és a felszabadult tiokénsav szintén jódot fogyaszt.

A tioszulfát-tartalom ismeretében a tioszulfátnak megfelelő jódfogyasztást kiszámítjuk és ezt levonjuk a kapott értékből. Az így kapott szulfit mennyisége 5,5%-kal kevesebb a ténylegesnél. Mivel állandóan 5,5% a hiba, ezért ez számításba vehető (3. táblázat). Így a hiba 1% alá szorítható le.

J. Rogowicz[15] báriumszulfit vízoldhatósági adataival végzett számításaink azt mutatják, hogy ez az 5,5%-os állandó negatív hiba, a báriumszulfit vízben való oldódásától származik.

A szulfitmeghatározás menete: A vizsgálandó oldatból 5 ml-t 250 ml-es jódszám-lombikba mérünk. Az oldathoz vékony sugárban 10 ml 20%-os bárium-klorid-oldatot adunk. A csapadékos oldatot 15 percig állni hagyjuk, majd kék sávos (S. & S. 589[3]) szűrőpapíron szűrjük. A csapadékot nem kell tökéletesen a szűrőre vinni. A csapadékot 2 × 10 ml forró vízzel mossuk, majd szűrőpapírral együtt visszatesszük a jódszám-lombikba. Ezután 25 ml 0,1 n jód-mérőoldatot adunk hozzá és 20 ml 10%-os sósavval megsavanyítjuk. A jódveszteség elkerülésére a lombikot bedugjuk. A savanyítás után 10 percig állni hagyjuk, miközben többször rázogatjuk. A jódfelesleget 0,1 n tioszulfát-mérőoldattal, keményítő indikátor jelenlétében visszatitráljuk. A tioszulfát-tartalomnak megfelelő jódmennyiséget a kapott jódfogyásból levonjuk és ezután számítjuk ki a szulfit mennyiségét. Az így kapott szulfit mennyisége 5,5%-kal kevesebb a ténylegesnél, ezért 5,5%-ot hozzá kell adni. 1 ml 0,1 n jód egyenértékű 5,203 mg nátriumhidrogénszulfittal.

[15] *J. Rogowicz*: Z. Vereins Rübenzucker-Ind., 1905. 938.

3. táblázat

Tétel-szám	Szulfit, mg	Talált szulfit, mg	Korrekcióval, mg	Hiba, mg	Hiba, %
1.	115,7	109,3	115,3	0,4	0,34
2.		109,6	115,6	0,1	0,08
3.		109,4	115,4	0,3	0,26
4.		109,6	115,6	0,1	0,08
5.	72,5	78,0	82,3	0,2	0,17
6.		77,3	81,6	0,9	0,78
7.		77,6	81,9	0,6	0,52

Összefoglalás

Szükségesnek mutatkozott rézcianidos galvánfürdőkben több zavaró ion mellett tioszulfát és szulfit külön való meghatározása. Szerzők több eljárást próbáltak, melyek közül legjobbnak bizonyult tioszulfátnak rodaniddá való átalakítása és a rodanid fotometrikus úton való meghatározása. A zavaró ionokat higany(II)kloriddal választják le. A szulfit meghatározását báriumkloriddal való leválasztással és ebből savas-jodometriás úton való titrálással végzik.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА И СУЛЬФИТА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ВАННЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЦИАНИСТУЮ МЕДЬ, *ДЬЮЛА ШТРАУБ И А. ШАНДОР КИШШ*

Необходимо было определить тиосульфат и сульфит в гальванической ванне, содержащей цианистую медь, при наличии многих мешающих ионов. Авторы испробовали многие методы, из которых наилучшим оказался мерод превращения тиосульфата в родания и определение роданида фотометрическим путем. Мешающие ионы отделяются хлоридом ртути(II). Определение сульфита производится после отделения его хлоридом бария и последующего титрования его кислотно-иодометрическим методом.

Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszéke.

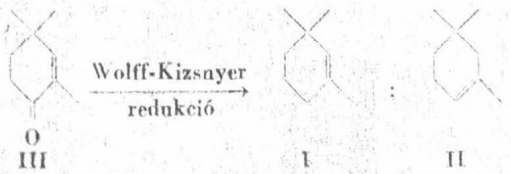
Érkezett: 1954. VII. 6.

Kísérlet a β-ciklogeraniolén szintézisére

ALKONYI ISTVÁN és SZABÓ DEZSŐ

Az eddig még tiszta állapotban ismeretlen β-ciklogeraniolén létezéséről *F. Tiemann*[1] számolt be először, aki a geraniolén kénsavas ciklizációjával az α- (II) és β-ciklogeraniolén (I) keverékét nyerte, amelyben azonban túlnyomórészt az α-vegyület volt kimutatható. Ezt a tényt később *O. Wallach* is megerősítette[2].

Tiszta β-ciklogeraniolénre törekedvén, úgy véltük, hogy ehhez egy lépésben eljuthatunk, ha sikerül az 1,1,3-trimetilciklohexen(2)-on(4)-t (III) Wolff-Kizsnyer szerint redukálnunk:



III I II

Dolgozatunkban be szeretnénk számolni először a III keton előállítása körül szerzett tapasztalatainkról, majd az ezzel elvégzett Wolff-Kizsnyer-féle redukcióról.

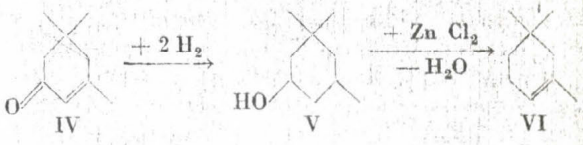
Az 1,1,3-trimetilciklohexenont *Wallach*[2] szintetizálta geraniolénből. Ezt ciklizálta, a kapott α-ciklogeraniolént nitrozáttá alakította, ebből nátriummetiláttal a megfelelő ketoximot nyerte, amelyből kénsavas hidrolízissel a III ketonhoz jutott, és ennek szerkezetét igazolni is tudta.

Az α-ciklogeraniolén előállítására a geraniolénnél könnyebben hozzáférhető kiindulási anyag kínálkozott, az α-izoforon, miután *Wallach* egy későbbi munkájában[3] leírta, hogy ha transz-dihidroizoforolt (V) cinkkloriddal vagy foszforpentoxiddal kezelt, akkor érdekes módon a vízlehasadás mellett a kettős kötés eltolódása is bekövetkezik és így α-ciklogeraniolén (VI) keletkezik.

Midőn a Wallach-féle kísérleteket meg kívántuk ismételni, mindjárt az első lépésnél érdekes jelenségre bukkantunk. *Wallach* az ún. transz-dihidroizoforolt *Knoevenagel* nyomán[4] úgy készítette, hogy izoforont (IV) alkoholos oldatban fémes nátriummal redukált. Mi ezzel szemben katalitikus hidrogénezést alkalmaztunk, miután az előbbi eljárás gyenge termeléssel jár. Az izoforon könnyen felvett két mól hidrogént, és ezen az úton egy kristályos dihidroizoforolt nyertünk (V), amely 56,5 C°-on élesen olvadt. A Knoevenagel-féle ún. transz-dihidroizoforol olvadáspontja ezzel szemben 34,5 C°[4]. Ha még figyelembe vesszük, hogy *Knoevenagel* az ő transz-dihidroizoforolja mellett egy folyékony, általa cisz-dihidroizoforolnak minősített anyagot is izolált, akkor három különböző dihidroizoforol létezésével kell számolnunk, noha az elmélet csupán csak egy cisz és egy transz módosulat létezésére enged következtetni. Megjegyezzük, hogy *A. Skita* és *W. A. Meyer* dihidroizoforont kolloid platinával katalitikusan hidrogénezve, egy 52 C°-on olvadó dihidroizoforolt nyert[5]. Feltehető azonban, hogy *Skita* és *Meyer* anyaga azonos a miénkkel, csupán a miénk tisztább. Kristályos dihidroizoforolt előállított még *Kerp*[6], aki ennek olvadáspontját 37 C°-nak adta meg, továbbá utalás történik erre a vegyületre a 848,493. sz. DBR szabadalomban is, ahol az olvadáspontot 32,5 C°-ban jelölik meg.

Knoevenagel az általa nyert kristályos vegyületet (o. p. 34,5 C°), szemben a nem kristályosítható dihidroizoforollal, analógiák alapján *transznak minősítette*. Viszont a kristályos származékok két különböző olvadáspontú módosulatra csoportosíthatók. Az alacsonyabb olvadáspontúak (32,5—34,5—37 C°) közötti különbségek éppenúgy, mint a magasabb olvadáspontúak közti különbségek (52—56,5 C°) egymás között csekélyek és feltehetően kísérleti hibákból származnak.

Jelen dolgozatunkban nem célunk a trimetilciklohexanolok térbeli viszonyaival foglalkozni, csupán azt szeretnénk megjegyezni, hogy jelenleg két különböző olvadáspontú kristályos és egy nem kristályosodó olyan anyagot ismerünk, melyek valamennyien 1,1,3-trimetilciklohexanol(5)-nek bizonyultak és ezek közül a magasabb olvadáspontú anyagot mi állítottuk elő tisztán.



IV V VI

A kristályos dihidroizoforolból továbbmenve az 1,1,3-trimetilciklohexen(2)-on(4)-ig, preparatív szempontból mennyiségileg értékelni próbáltuk azokat a reakciókat, melyekről csupán kvalitatív ismereteink vannak. Így aztán kiderült, hogy az α-ciklogeraniolén nitrozátja igen rossz termeléssel állítható csak elő: 10 ml (8 g) szénhidrogénből 1 g körüli nitrozát-mennyiséget lehet nyerni. A többi reakció jó termelési hányaddal megy végbe.

A fentebb említett Wolff—Kizsnyer-féle redukciót a trimetilciklohexenon (III) szemikarbazonján keresztül kívántuk végrehajtani, mivel ez könnyen képződik és egyszerűen tisztítható. Nátriummetiláttal bombacsőben hevítve, a redukció bekövetkezett, de emellett más is történt: a gyűrűben a kettőskötés a β-helyzetből α-helyzetbe vándorolt, azaz a várt β-ciklogeraniolén helyett α-ciklogeraniolént kaptunk.

Az effajta átalakulás nem meglepő, mert *H. Köster* vizsgálataiból tudjuk, hogy α- vagy β-jonon lúg[7] hatására izomerizálódik. *Karrer* és *Jucker* α-karo-

[1] *F. Tiemann*: Ber. dtsch. Chem. Ges., *33*. 1900. 3710.
[2] *O. Wallach*: Ann. d. Chemie, *324*. 1902. 99.
[3] *O. Wallach*: Ann. d. Chemie, *324*. 1902. 112.
[4] *Knoevenagel*: Ann. d. Chemie, *297*. 1897. 194.
[5] *A. Skita* és *W. A. Meyer*: Ber. dtsch. Chem. Ges., *45*. 1912. 3593.
[6] *Kerp*: Ann. Chemie, d. *290*. 1895. 139.
[7] *H. Köster*: Ber. dtsch. Chem. Ges. *77*. 1945. 553.

tint illetve xantofillt nátriumetiláttal hevítve, β-karotint illetve zeaxantint nyertek[8].

Ciklogeraniolén esetében ez az átalakulás tehát β → a irányban ment végbe. Összevetve ezt a tényt a transz-dihidroizoforol érdekes dehidratálódásával, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a trimetilciklohexen-gyűrűben a kettőskötés *a*-helyzetben sokkal stabilabb, mint β-helyzetben.

Kísérleti rész

Transz-dihidroizoforol (V)

2,5 g platina-fekete jelenlétében 100 ml jégecetben oldottunk 26,55 g izoforont. Erre a mennyiségre fogyott 9490 ml 734 Hg-mm nyomású és 15,5,C°-ú hidrogéngáz. Ennek alapján a felvett hidrogén 2,01 mól.

A hidrogénezett oldatot a platináról leszűrtük és jéghűtés mellett számított mennyiségű tömény nátriumhidroxid-oldattal semlegesítettük. Az elváló olajat kiétereztük. Az éteres oldatot szárítás után bepároltuk. A visszamaradó olaj hűtésre kristályosan megdermedt. Ezt az anyagot 14 Hg-mm mellett desztilláltuk. A párlat a szedőben azonnal kristályossá dermedt. Súlya 23,1 g. O. p.: 56,5 C°.

$C_9H_{18}O$: számított C: 75,94% H: 12,75%
talált C: 75,81% H: 12,91%

1,1,3-*trimetilciklohexen*(3); *a-ciklogeraniolén* (II)

23,1 g kristályos transz-dihidroizoforolt összekevertünk 40 g vízmentes cinkkloriddal és gömblombikban, visszafolyó hűtő alatt, 160 C°-os olajfürdőn egy órán át melegítettük. Lehűlés után a keveréket kiétereztük, az éteres oldatot nátriumszulfát felett szárítottuk, és az éter ledesztillálása után a maradékot közönséges nyomás mellett frakcionáltuk. A 138—142 C° között lejövő párlatot külön fogtuk fel és fémes nátriumból még egyszer ledesztilláltuk. F. p.: 138—140 C°. Termelés 12 g (60%-a az elméletinek). $n_D^{21} = 1{,}4450$.

1,1,3-*trimetilciklohexen*(3)-*nitrozát*: *a-ciklogeraniolén-nitrozát*

10 ml (8 g) szénhidrogént oldottunk 25 ml jégecetben és 8 ml frissen készült izoamilnitrettel elegyítve, hűtőkeverékben lehűtöttük az elegyet. A 0 C° alá hűlt keverékbe, állandó rázás közben 12 ml tömény salétromsavat csepegtettünk. Rövid idő múlva fehér, kristályos anyag vált le, melyet leszűrtünk, vízzel, majd éterrel jól kimostunk és vákuumexszikkátorban kalciumklorid felett szárítottunk. Termelés: 1,0—1,1 g. O. p.: 103 104 C°.

1,1,3-*trimetilciklohexen*(2)-on(4) (III)

4,7 g nitrozátot 4 g fémes nátriumból és 60 ml abszolút metanolból készült nátriummetilát-oldattal főztünk két óra hosszat. A nitrozát lassan feloldódott, és nátriumnitrát vált ki a metanolos oldatból. A reakcióelegyet kétszeres térfogatú vízre öntöttük és kiétereztük, majd az éteres frakciókat egyesítettük és nátriumszulfáttal megszárítottuk. Az éter ledesztillálása után a maradék sárga kristályok alakjában megdermedt. Az így kapott oximot további tisztítás nélkül 100 ml híg kénsavval főztük két órán át, és lehűlés után az elváló olajat kiperforáltuk éterrel. Az éter lehajtása után visszamaradt egy sárga, tanacet-szagú folyadék: 3,2 g. Ezt kevés alkoholban feloldottuk és a szükséges mennyiségű szemikarbazidacetáttal elegyítettük. Némi állás és lehűtés után bőséges kristályleválás következett be. Termelés: 2,3 g. Vizes metanolból kétszer átkristályosítva, p. o. 158 C°.

$C_{10}H_{17}ON_3$: számított N: 21,53%
talált N: 21,49%

A következő reakcióhoz az egyszer átkristályosított, 147 C°-on olvadó készítményt használtuk fel.

1,1,3-*trimetilciklohexen*(2)-*on*(4)-*szemikarbazon Wolff-Kizsnyer-féle redukciója*

Bombacsőben egy g fémes nátriumot oldottunk 20 ml 96%-os alkoholban. Az így készült oldathoz adtunk 2,2 g fenti szemikarbazont. A leforrasztott bombacsövet 8 órán keresztül 165 C°-on tartottuk. Lehűlés után a cső tartalmát éter és víz kombinálásával feloldottuk, és az éteres fázist vízzel többször kimostuk, majd nátriumszulfát felett megszárítottuk. Az éter lehajtása után 0,8 g szénhidrogént nyertünk. A szénhidrogént 30 ml petroléterben oldottuk és 2,4 g káliumpermanganát 100 ml vízzel készült oldatával a permanganát színének eltűnéséig rázógépben rázattuk (2 nap). Ezután az elegyet foszforsavval óvatosan megsavanyítottuk és 30%-os hidrogénperoxiddal a mangándioxidot feloldottuk. A savas-vizes oldatot a petrolétertől elválasztva, éterrel kiperforáltuk, és az éteres és petroléteres részeket egyesítve, bepároltuk. A maradékhoz 50 ml vizet adtunk, majd ezt vakuumban ledesztilláltuk az illó alkatrészek eltávolítása céljából. A maradékot éterben oldottuk és nátriumhidrogénkarbonát-oldattal extraháltuk. A vizes oldatot foszforsavval savanyítva újra éterrel kiperforáltuk. Az éteres oldat szárítása és bepárlása után a maradék sárga olajat 5 ml forró vízben oldottuk és 0,5 g szemikarbazidklórhidrát és 1 g nátriumacetát 3 ml vízzel készült oldatába beleszűrtük. 24 órai állás után (jégszekrényben) színtelen kristályok váltak le (118 mg). Szűrés után alkoholból átkristályosítottuk az anyagot. Szűrés és szárítás után nyertünk 87 mg színtelen tűs kristályokból álló anyagot. O. p.: 193 C°. Az olvadáspont alapján az anyag geronsav-szemikarbazon nem lehet, hanem csak izogeronsav-szemikarbazon.

$C_{10}H_{19}ON_3$: számított N: 18,33%
talált N: 18,73%, 18,85%

Összefoglalás

A tiszta állapotban mind ezideig ismeretlen β-ciklogeraniolén szintézisét kívántuk oly módon megoldani, hogy a könnyen hozzáférhető *a*-izoforont katalikusan redukáltuk az ún. transzdihidroizoforollá, amelyből vízlehasítás és az így képződő *a*-ciklogeraniolén nitrozálása révén néhány lépésben az 1,1,3-trimetilciklohexen(2)-on(4) szemi-

[8] *Korrer* és *Jucker*: Helv. chim. Acta, *30*. 1947. 266.

karbazonját állítottuk elő. E szemikarbazon Wolff-Kizsnyer szerinti redukciója egyértelműen a kívánt β-ciklogeraniolént eredményezte volna, ha a redukciónál alkalmazott erősen lúgos közeg hatására nem az α-ciklogeraniolén képződött volna vissza. Ez a jelenség éles fényt vet a trimetilciklohexenek molekuláiban uralkodó stabilitási viszonyokra.

Versuch zur Synthese des β-Cyclogeraniolens. *I. Alkonyi* und *D. Szabó*

Es wurde versucht die Synthese des bisher rein nicht bekannten β-Cyclogeraniolens durch katalytische Hydrierung des leicht darstellbaren Isophorons zu erzielen. Das so gewonnene trans-Dihydroisophorol wurde über Dehydratation, Nitrosierung und Abspaltung von Salpetersäure in 1,1,3-Trimethylcyclohexen(2)-on(4)-oxim umgewandelt. Das über saure Hydrolyse des Oxims darstellbare freie Keton wurde in das Semicarbazon übergeführt und dieses nach Wolff-Kishner reduziert. Statt des erwarteten β-Cyclogeraniolens entstand die α-Modification, deren Struktur durch oxydativen Abbau bewiesen wurde.

Pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézete.
Érkezett: 1954. VII. 6.

Szulfát-ionok gyors térfogatos meghatározása báriumklorid-mérőoldattal

BAKÁCSNÉ POLGÁR ERZSÉBET

A szulfát-ionok térfogatos meghatározásának igen sokféle módja ismeretes. Egyes szerzők a szulfát-ionokat ólomnitráttal titrálják, alkoholos közegben, káliumjodid indikátor mellett[1], mások a báriumkromát-szuszpenzióból a szulfát-ionok által kiszorított kromát-ionok mennyiségét titrálják jodometriásan [2,3]. Ismeretes a szulfát-ionok acidimetriás meghatározása, benzidinhidroklorid segítségével[4,5]. Titrálhatók a szulfát-ionok közvetlenül is báriumklorid-mérőoldattal, nátriumrodizonát indikátor jelenlétében [6,7]. A felsorolt alapelvek szerinti szulfátmeghatározások sokféle változatban ismeretesek, a meghatározást azonban részben sok ion zavarja, részben hosszadalmasak. Ujabban a szulfát-ionokat felesleges báriumklorid-oldattal lecsapják, és a bárium-ionok feleslegét komplexon III-mérőoldattal titrálják[6].

Kísérleteim szerint a szulfát-ionok alkoholos oldatban 10-es p_H mellett közvetlenül titrálhatók báriumklorid-mérőoldattal. Indikátornak eriokromfekete T-t és komplexon III-mal álcázott magnézium-ionokat használtam. A titrálás folyamán a bárium-ionok a szulfát-ionokkal oldhatatlan csapadék alakjában kiválnak. Az ekvivalenciapontban a bárium-ionok — több szulfát-ion az oldatban nem lévén — a magnéziumkomplexonátból a magnézium-ionokat kiszorítják, melyek az eriokromfekete T eredeti kék színét borvörösre festik.

A komplexon III mind a magnézium-, mind a bárium-ionokat komplexként megköti. A komplexon III magnéziummal alkotott vegyülete az irodalmi adatok szerint stabilisabb, mint a báriumma alkotott. *Schwarzenbach* szerint[8] BaY^{2-} komplex stabilitása ($10^{7,76}$) kisebb, mint a MgY^{2-} ($10^{8,69}$) komplexé, ezért titrálása komplexon III-mérőoldattal a kiszorításos módszer szerint nem végezhető el. *Singer* és más szerzők szerint[9] azonban a bárium-ionok titrálása is elvégezhető, ha olyan komplexon III-oldattal titráljuk, mely megfelelő mennyiségű $(CaY)^{2-}$ és $(MgY)^{2-}$-t is tartalmaz. Ilyenkor *Singer* szerint az alábbi egyensúly tolódik el a felső nyíl irányában.

$$MgY\ (10^{8,69}) + BaF\ (10^{3}) \rightleftarrows BaY\ (10^{7,76}) + MgF\ (10^{7,0})$$

Y-nal jelölve a komplexon III anionját, F-fel jelölve az eriokromfekete T anionját.

Kísérleteim szerint azonban megfelelő körülmények között a bárium-ionok a magnéziumkomplexonátból a magnéziumot kiszorítják (kalcium-ionok jelenléte nélkül is).

Az eriokromfekete T a magnézium-ionokat borvörös színnel megköti (alkoholos oldatban ez a szín vöröscsibolya árnyalatú), míg a báriumionokkal nem alkot színes komplexet.

Ha tehát eriokromfekete T jelenlétében (10-es p_H mellett) magnézium-ionokat adunk az oldathoz, az eriokromfekete T eredeti kék színe vörösre változik. Ha most ehhez az oldathoz komplexon III-at adunk, ez kivonja a festékből a magnéziumionokat, mert vele stabilabb komplexet képez, s az eriokromfekete T eredeti kék színe újra megjelenik[8].

Kísérleteim szerint mind vizes, mind alkoholos oldatban 10-es p_H mellett (tompító oldatnak ammóniumhidroxid és ammóniumklorid elegyét használva) az eriokromfekete T-t és magnéziumkomplexonátot tartalmazó kékszínű oldathoz

[1] *Z. Mindalew:* Z. Anal. Chem., *75.* 1928. 392.
[2] *Andrews:* J. Am. Chem., *11.* 1889. 567.; Z. Anal. Chem., 29. 1890. 684.
[3] *Erdey L.:* Bevezetés a kémiai analízisbe, II. rész. 194. old.
[4] *Raschig:* Z. angew. Chem., *16.* 1903. 617.
[5] *Erdey L.:* Bevezetés a kémiai analízisbe, II. rész. 104. old.
[6] *J. R. Munger, R. W. Nippler, R. S. Ingols:* Anal. Chem., *22.* 1950. 1455.
[7] Am. Pub. Health. Assoc. »Standard Methods for Examination of Water and Sewage« 9th. ed. New-York, American Public Health Association, 1946.
[8] *W. Biedermann, G. Schwarzenbach:* Chimia, 2. 1948. 56.
[9] *T. J. Manns, M. V. Reschovszky, A. J. Certa:* Anal. Chem., *24.* 1952. 908.

bárium-ionokat juttatva, a festék borvörösszínű lesz a kiszorított magnézium-ionoktól.

Ha megfelelő alkoholkoncentráció mellett szulfát-ionokat, magnéziumkomplexonátot és komplexon III-at feleslegben tartalmazó oldathoz bárium-ionokat adagolunk, akkor a bárium-ionok először a komplexon III feleslegével reagálnak, majd annak elfogyta után a szulfát-ionokkal, s ha ezek is elfogytak, a bárium-ionok kiszorítják a magnézium-komplexonátból a magnézium-ionokat. Eszerint tehát komplexon III a vizsgálatnál feleslegben nem alkalmazható, mert mérőoldat-túlfogyást okoz.

A titrálás tehát alkoholos közegben 10-es p_H mellett eriokromfekete T és magnéziumkomplexonát jelenlétében történik, báriumklorid-mérőoldattal. A titrálás végpontjában az első csepp feleslegés báriumklorid-oldattól az eriokromfekete T eredeti kék színe a kiszorított magnézium-ionoktól vörösesibolyába csap át.

Ha az oldat savanyú kémhatású, pl. H_2SO_4-tól, akkor metilvörös mellett semlegesítjük, majd annyi tömény alkoholt adunk hozzá, hogy az oldat alkoholra nézve 60%-os legyen. Ezután 6—8 csepp tompító oldatot adagolunk, majd 0,015—0,020 eriokromfekete T-t szórunk bele (káliumkloriddal felhígítva 1 : 100 arányban), a kékszínű oldathoz egy csepp híg (kb. 0,05 m) magnéziumklorid-oldatot adunk, ettől vörösesibolyaszínű lesz. Majd cseppenként addig adagolunk hozzá 0,01 m komplexon III-oldatot, míg az oldat visszanyeri eredeti kék színét. (Metilvöröstől a színárnyalat zöldeskék.) Ezután — az elején nem túl gyorsan — kis részletekben titrálunk 0,01 m báriumklorid-mérőoldattal, állandó rázogatással segítve elő a báriumszulfát-csapadék leválását. Egyszerre túlsok mérőoldat adagolásától óvakodjunk, különösen a végén, mert túl nagy bárium-ion fölösleg kiszoríthat egy kevés magnéziumot, amely az eriokromfekete T-vel vörös színű komplexet adván — még nyomokban is —, ibolyás árnyalatúra festi az oldatot, és ez az átcsapást zavarja. A folyamat azonban elég nagy (kísérleteim szerint 60%-os) alkoholkoncentráció mellett reverzibilis. Amíg szulfát-ionok vannak az oldatban, a báriumszulfát, ha lassabban is, de leválik, s a magnézium-ionok újra kötődnek a komplexon III-hoz, s az oldat visszakékül. A titrálás elején, amíg sok szulfát-ion van jelen, az oldat egy kevés rázogatással hamar visszanyeri eredeti kék színét. A titrálás vége felé (kb. 1/2 ml-rel a végpont előtt) célszerű a titrálást lassan végezni, minden csepp után rázogatva a lombikot, mert a szulfát-ionok mennyisége lecsökkenvén, a báriumszulfát leválása lassúbb, és könnyebben előáll helyi magnézium-kiszorítás. Rázogatással azonban az oldat színe, lassabban, mint a titrálás elején, de visszakékül. A végpont előtt az oldat átmeneti ibolyáskék színt ölt, majd a végpontban vöröses-ibolyába csap át.

Az átmenet, a szín változása jól látszik. Még jobban érzékelhető a szín változása, ha a titrálandó oldathoz széntetrakloridot öntünk. Ekkor rázogatáskor (legmegfelelőbb üvegdugós lombik, de nem okvetlenül szükséges) a széntetraklorid-cseppek magukkal ragadják a báriumszulfát-részecskéket, és a fehér csapadékos réteg fölött a kristálytiszta folyadékgyűrű színe jól látható.

Titráltam 0,02 m H_2SO_4-oldatból 3 és 5 ml-es részleteket, 0,01 m báriumklorid-mérőoldattal. A meghatározásokat elvégeztem széntetraklorid hozzáadásával és anélkül is. Mind a két esetben hasonló fogyásokat észleltem, így csak egy táblázatot közlök. A széntetraklorid az átmenet észlelését segíti elő.

1. táblázat

Bemért H_2SO_4 mennyisége g-ban	Fogyott 0,01 m $BaCl_2$-ml-einek száma	Talált H_2SO_4 mennyisége g-ban	Eltérés, %
0,00581	5,95	0,00583	+ 0,34
	5,98	0,00586	+ 0,86
	5,93	0,00582	+ 0,17
	5,98	0,00586	+ 0,86
	6,00	0,00588	+ 1,26
0,009742	10,00	0,00981	+ 0,66
	9,98	0,00978	+ 0,41
	10,05	0,00985	+ 1,17
	10,02	0,00981	+ 0,75
	9,98	0,00978	+ 0,41

Hasonló eredményeket kaptam további 40 mérésnél.

A H_2SO_4 titerét $KHCO_3$-tal állapítottam meg.

A titrálást a leggyakrabban előforduló fémionok közül egyik sem zavarja, mert ezek komplexon III-mal álcázhatók, a bárium-ionok csak a magnézium-ionokat tudják a komplexből kiszorítani.

A leggyakrabban előforduló anionok közül nem zavarnak a kloridok és a nitrátok csekély mennyiségben. A karbonátok előzetes savas forralással könnyen eltávolíthatók. A foszfát-ionok előzőleg magnéziumkloriddal megtitrálhatók[10], s ugyanabban az oldatban tovább titrálhatók a szulfát-ionok a fentiek szerint. (Foszfát- és szulfát-ionok egymás melletti térfogatos meghatározásáról később kívánok beszámolni.)

Kísérleti rész

Szükséges kémszerek:

Mérőoldat: 0,01 m $BaCl_2$-oldat.

Tompító oldat: 50 g NH_4Cl- és 400 ml konc. NH_4OH-ot 1000 ml-re oldunk.

Indikátor: eriokromfekete T káliumkloriddal 1 : 100 arányban elkeverve (előzőleg finomra elporítva).

Magnéziumklorid-oldat: kb. 0,05 m.

Komplexon III-oldat: 0,01 m.

96%-os alkohol.

Metilvörös indikátor.

Híg NH_4OH-oldat.

[10] *Bakácsné:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 229.

Az eljárás leírása

Kb. 0,005—0,010 g szulfát-ionnak megfelelő mennyiségű anyagot mérünk be, lehetőség szerint üvegdugós lombikba. Feloldjuk kb. 3—5 ml deszt. vízben és annyi alkoholt adunk hozzá, hogy az oldat alkoholra nézve kb. 60%-os legyen. Egy csepp metilvörössel megfestjük és addig adunk hozzá híg ammóniát, amíg sárgaszínű lesz. 6—8 csepp pufferoldatot adunk hozzá, majd 0,015—0,020 g káliumkloriddal 1:100 arányban felhígított eriokromfekete T-t szórunk bele. A magnéziumklorid-oldatból egy cseppel vörösesibolyára festjük az oldatot, majd 0,01 m komplexon III-oldattal cseppenként zöldeskékszínűre állítjuk be. Az oldat össztérfogatával kb. egyező térfogatú széntetrakloridot adunk hozzá és 0,01 m báriumklorid-oldattal kis részletekben adagolva a mérőoldatot (célszerű csepegtetve), heves rázogatás közben eleinte gyorsan titrálunk, a végén lassabban. A végpont közelében minden csepp után összerázzuk az oldatot, a csapadékot ülepedni hagyjuk és figyeljük a felette kialakuló gyűrű színét. (Az ülepedés és tiszta gyűrű kialakulása másodpercek alatt történik.) Az eljárás elvégezhető széntetraklorid hozzáadása nélkül is.

Köszönetet mondok *Szekeres László* tanszékvezetőnek, amiért e kérdésre figyelmemet felhívta és munkám iránt állandó figyelmet tanúsított.

Összefoglalás

Eljárást dolgoztam ki a szulfát-ionok gyors térfogatos meghatározására. A meghatározást alkoholos közegben 10-es p_H mellett 0,01 m bárium-klorid-mérőoldattal végeztem. Indikátornak komplexon III-mal álcázott magnézium-ionokat és eriokromfekete T-t használtam. Az ekvivalenciapontban a bárium-ionok a magnéziumkomplexonátból a magnézium-ionokat kiszorítják, melyek az eriokromfekete T kék színét borvörösre festik.

Az eljárás elvégezhető széntetraklorid hozzáadásával és anélkül is. A folyadékot titrálás közben széntetrakloriddal rázogatva, a báriumszulfát-csapadék alsó széntetrakloridos fázisba kerül és a fehér csapadékos réteg fölött a kristálytiszta folyadékgyűrű színe jól látható.

Eine titrimetrische Schnellmethode zur Bestimmung der Sulfationen mit Bariumchlorid als Massflüssigkeit. *E. Bakács*

Nach dem ausgearbeiteten Verfahren wird zur volumetrischen Bestimmung von Sulfationen eine 0,01 m Bariumchloridlösung als Massflüssigkeit in alkoholhaltiger Lösung bei $p_H = 10$ verwendet.

Als Indikator wurden Eriochromschwarz T und mit Komplexon getarnte Magnesiumionen benutzt.

Im Aequivalenzpunkt verdrängen die Bariumionen vom Magnesiumkomplex die Magnesiumionen, welche das Eriochromschwarz weinrot farben.

Die Methode kann auch unter Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt werden. So gelangt beim Schütteln der Bariumsulfatniederschlag in die untere Phase (Tetrachlorkohlenstoff) und so wird die Färbung in der klaren Flüssigkeit über der weissen Schicht gut sichtbar.

Budapest, Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1954. VII. 6.

Kismennyiségű titán(IV) kolorimetriás meghatározása nagymennyiségű vas(III) mellett

SZARVAS PÁL és CSISZÁR BÉLA

A titán(IV) kellő érzékenységű, gyors meghatározása ma fontos problémája az analitikának. A legújabb időkben számos dolgozat jelent meg,[1,2,3,4,5] amelyek legtöbbje a Ti(IV) különböző fenolokkal és fenolszármazékokkal mutatott érzékeny színreakcióit használja fel kolorimetriás meghatározási módszer kidolgozására. E reakciókat általában zavarja a vas, vanádium, molibdén stb., ami a gyakorlati alkalmazás terén súlyos nehézséget jelent. Fokozódik a nehézség, ha kismennyiségű titánt nagymennyiségű vas mellett lehető pontosan kell meghatározni, pl. különböző titánacélok elemzésénél. A vas zavaró hatását legtöbbször elválasztással igyekeznek kiküszöbölni[3,6,7,8]. Ez azonban a módszereket nehézkessé teszi és pontosságukat csökkenti. Célunk volt tehát olyan módszer kidolgozása, amellyel a titán nagymennyiségű vas mellett, elválasztás nélkül is, igen pontosan meghatározható.

A módszer elvi alapja

Mindenekelőtt az irodalmi adatok alapján legmegfelelőbbnek tűnő tironos eljárást[2] vizsgáltuk meg közelebbről.

[1] *Ziegler, M. Glemser, O.:* Z. für anal. Chem., *139.* 1953. 92.
[2] *Yoe, J. H., Armstrong, A. R.:* Anal. Chem., *19.* 1947. 100.
[3] *Gardner, K.:* Analyst, *76.* 1951. 485.
[4] *Ovenston, T. C. J., Parker, C. A.:* Anal. Chim. Acta, *6.* 1952. 7.
[5] *Griel, J. V., Robinson, R. J.:* Anal. Chem., *23.* 1951. 1871.
[6] *Pickering, W. F.:* Anal. Chim. Acta, *9.* 1953. 324.
[7] *Almássy Gy., Szarvas P.:* A Magyar Tudományos Akadémia VII. Osztályának Közleményei, *3.* 1953. 413.
[8] *Přibil, R.—Schneider, P.:* Chem. Listy, *45.* 1951. 7.

A *dinátrium-1,2-dihidroxibenzol-3,5-diszulfonát* reagenst Fe(III) meghatározására *Yoe* és *Jones* ajánlották[9]. Titán meghatározását ugyanezen reagenssel pedig *Yoe* és *Armstrong*[2] dolgozták ki. (A reagens *tiron* elnevezése azt kívánja kifejezésre juttatni, hogy mind titán, mind vas (iron) meghatározására alkalmas.)

Szerzők a titán meghatározásánál a vas(III) zavaró hatását úgy küszöbölik ki, hogy a Fe(III)-iont nátriumditionittal 4,7 p_H-nál redukálják Fe(II)-vá, amely már nem reagál a tironnal. A módszer részletes tanulmányozásánál azonban azt tapasztaltuk, hogy a leírt vas melletti titánmeghatározási eljárásnak bizonyos hátrányai vannak. A vas(III) redukciója nátriumditionittal vizsgálataink szerint csak kisebb vaskoncentrációknál vezet kielégítő eredményre, nagyobb vaskoncentráció esetén a vas(III)—tiron komplexet még a nagy fölöslegben alkalmazott nátriumditionit sem képes elszínteleníteni. Maguk a szerzők is csak a titánkoncentrációval azonos nagyságrendű vaskoncentráció esetére ajánlják az eljárást. Hátrányként jelentkezik továbbá a szerzők által is említett ama körülmény, hogy a ditionit-tartalmú 4,7 p_H-jú oldatok 20 pere alatt megzavarosodnak, továbbá a levegő oxigénje ugyancsak visszahozhatja a vas(III)—tiron komplex kék színét. Ezért pl. a szilárd alakban alkalmazott nátriumditionit oldásánál azt ajánlják, hogy ez »minimális rázogatás« mellett történjék. Nem kétséges, hogy ez igen kényelmetlen. Az sem szerencsés körülmény, hogy a nátriumditionit már a mérésre kiválasztott hullámhossznál (410 mμ) némileg szintén abszorbeál. Ugyancsak figyelemre méltó, hogy már kevéssel az ajánlott 4,7 p_H fölötti p_H-értéknél (5,0 felett) a vas(II) is színes komplexet ad a tironnal.

Mindezek a hátrányok kísérleteink szerint kiküszöbölhetők, ha a vas—tiron komplex elbontására nátriumditionit helyett komplexon III-at alkalmazunk. A komplexon III ugyanis mind a vas(III)-mal, mind a vas(II)-vel igen stabilis, csaknem színtelen komplexet ad, amely tironnal nem reagál, viszont a titán(IV)—tiron komplex színére 6,0 p_H alatt a komplexon III-nak nincs befolyással. Ha tehát a titán(IV) nagymennyiségű vas(III)-at tartalmazó oldatához komplexon III-at, majd tiront valamint megfelelő tompító oldatot adunk, a titán—tiron komplex citromsárga színe tisztán előáll és fotometrálható.

Kísérleti rész

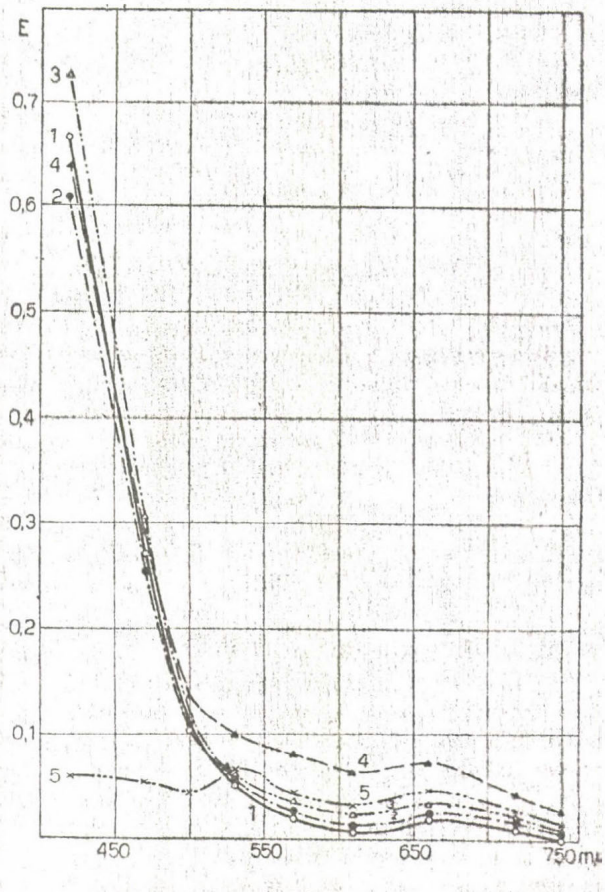
A spektrofotometriás méréseket Zeiss-gyártmányú Pulfrich-fotométerrel, *S* jelű szűrősorozattal, kalibrált 1 cm rétegvastagságú küvettával végeztük. A p_H mérése *Metrohm* üvegelektróddal, Metrohm-gyártmányú E 116 jelzésű titriszkóppal történt. A tompító oldatokat puriss. nátriumacetátból és p. a. ecetsavból készítettük.

A standard titán(IV)-oldat készítése a következőképpen történt: 1 g p. a. titándioxidot, 40 ml p. a. tömény kénsav és 16 g p. a. vízmentes nátriumszulfát segítségével melegítéssel feltártunk. Kihűlés után a víztiszta oldatot desztillált vízzel 1 literre hígítottuk. Az így elkészített oldat titántartalmát gravimetriásan határoztuk meg.

A tiron reagenst magunk készítettük p. a. pirokatechinből 20% SO_3-tartalmú oleummal való szulfonálással. A szulfurált terméket vízzel hígítottuk fel, majd a fölös kénsav legnagyobb részét $BaCO_3$-tal semlegesítettük. A $BaSO_4$-tól megszűrt oldat semlegesítését (kongóvörös) Na_2CO_3-tal fejeztük be. Az így nyert sötétszínű oldatot csontszénnel derítettük, majd vákuumban való betöményítés után a tiront konyhasóval csaptuk ki. A szilárd halmazállapotú tiront alkoholból való többszöri átkristályosítással tisztítottuk. Azonosságáról az irodalomban leírt reakcióival valamint a vas(III)-mal alkotott komplexe p_H-tól függő fényabszorpciójának mérése útján győződtünk meg. Célszerű a reagensek friss 1%-os oldatát használni, ugyanis néhány heti állás után az oldat megsárgul. A komplexon III 0,05 mólos vizes oldatát használtuk (18,6 g komplexon III 2 H_2O/l).

A módszer kidolgozása

Elsősorban a titán—tiron komplex színének a p_H-tól való függését vizsgáltuk. E célból 95,20 γ Ti(IV)-tartalmú oldatot mértünk be 25 ml-es mérőlombikokba, hozzáadtunk 5 ml 1%-os tironreagenst, majd 10—10 ml különböző p_H-jú acetát-



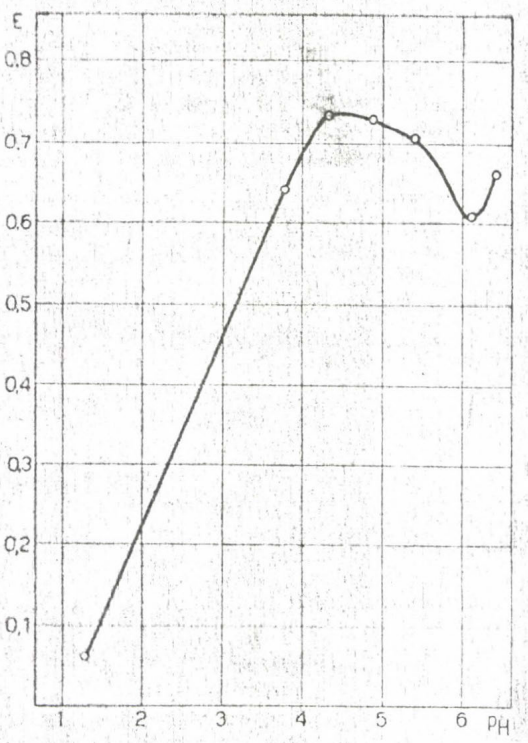
1. ábra

1. görbe: $p_H = 6,3$ 2. görbe: $p_H = 6,1$
3. görbe: $p_H = 4,9$ 4. görbe: $p_H = 3,8$
5. görbe: $p_H = 1,3$

[9] *Yoe, J. H., Jones, A. L.:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *16.* 1944. 111.

puffert, vízzel jelig töltöttük, és összekeverés után 1 cm-es küvettában fotometráltuk. A nyert színgörbéket az 1. ábra tünteti fel. Látható, hogy az abszorpciós görbék 660 mμ táján kisebb maximumot mutatnak, amelynek hullámhossza és magassága a p_H függvénye. A maximumnak megfelelő extinkció értéke 6,3—3,8 p_H-ig fokozatosan emelkedik. 500 mμ-tól rövidebb hullámhosszak felé haladva az extinkció általában igen meredeken nő és 420 mμ-nál igen nagymértékű, úgyhogy e hullámhossznál való fotometrálás analitikai célra jól kihasználható: igen érzékeny és pontos Ti-meghatározást tesz lehetővé.

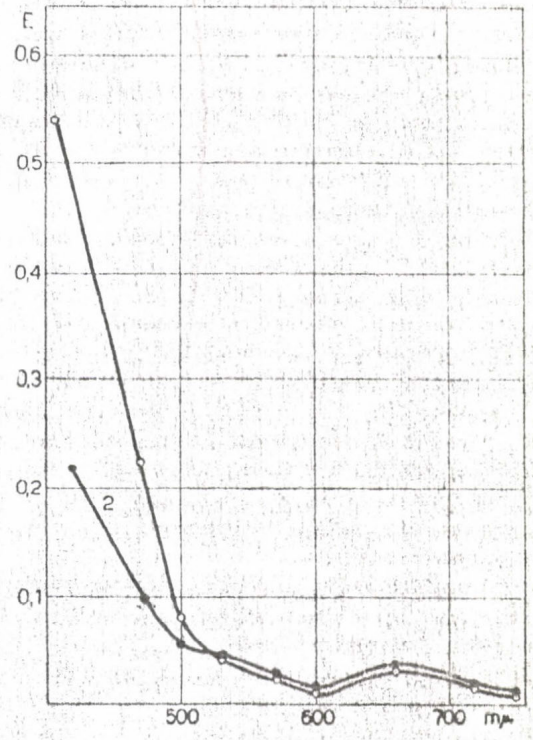
Ha e hullámhossznál (420 mμ) feltüntetjük az azonos Ti(IV)- és tiron-koncentrációjú, de különböző p_H-jú oldatok extinkcióját mint a p_H függvényét (2. ábra), úgy látható, hogy 1,3 p_H-nál az extinkció még igen kicsiny, 1,3—3,8 p_H között igen nagy mértékben nő, 3,8 és 6,35 p_H között már nem változik nagy mértékben, és elég nagy értéket mutat ahhoz, hogy érzékeny Ti-meghatározást tegyen lehetővé.



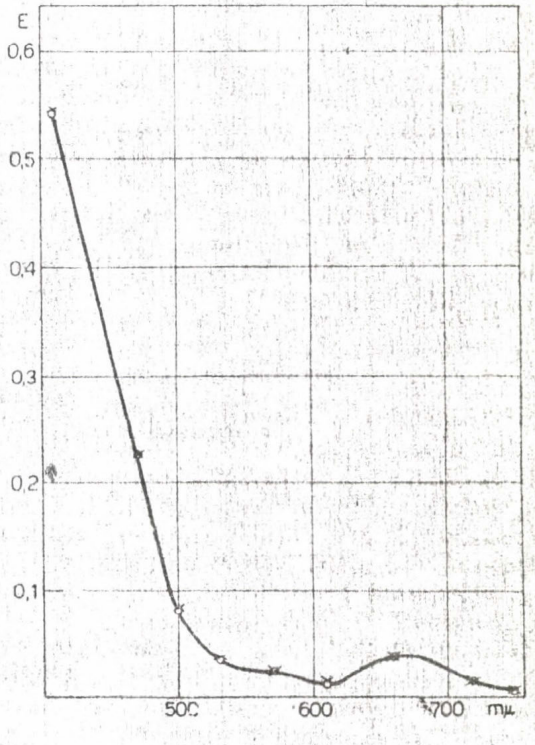
2. ábra

E vizsgálatainknál az is kitűnt, hogy a szín intenzitása nagy mértékben függ a titán—tiron- és acetátpuffer-oldatok elegyítési sorrendjétől. Ha a titán-oldathoz előbb a tiront adjuk, s csak azután acetát tompító oldatot (3. ábra, 1. görbe), úgy erősebb a szín, ha viszont a titán-oldathoz előbb acetátpuffert adunk, s csak azután tiront (3. ábra, 2. görbe), úgy 420 mμ-nál lényegesen kisebb az extinkció.

Ezek után az *etiléndiamintetraecetsavas dinátrium* (komplexon III) hatását tanulmányoztuk. A komplexon III önmagában titán(IV)-gyel színes komplexet nem ad, bármilyen p_H mellett vizsgáljuk, a titán(IV)—tiron komplex színére azonban elég savanyú közegben (2—3 p_H-nál) befolyással van. A citromsárga titán—tiron komplexet tartalmazó oldathoz komplexon III-at adva, hagymavörösszínű titán—tiron—komplexon III komplex keletkezik, amelynek stabilitása azonban a p_H emelkedésével rohamosan csökken. Acetátpuffer hozzáadásával



3. ábra



4 ábra

különböző p_H-ra beállított oldatokat megfigyelve azt találtuk, hogy a hagymaszínű komplex 2 p_H-nál az időben stabilis, 4,32 p_H-nál időben bomlik ugyan, de a bomlás még 20 óra alatt sem fejeződik be teljesen, 5,3–6,3 p_H-nál viszont a hagymaszínű komplex elbomlása pillanatszerű és visszaalakul az eredeti citromsárgaszínű titán–tiron komplexszé. A 4. ábrán látható, hogy 6,3 p_H-nál a komplexon III-tartalmú titán—tiron—acetát-oldat abszorpciós görbéje (×jelzés) teljesen megegyezik a komplexon nélküli oldat abszorpciós görbéjével (○ jelzés).

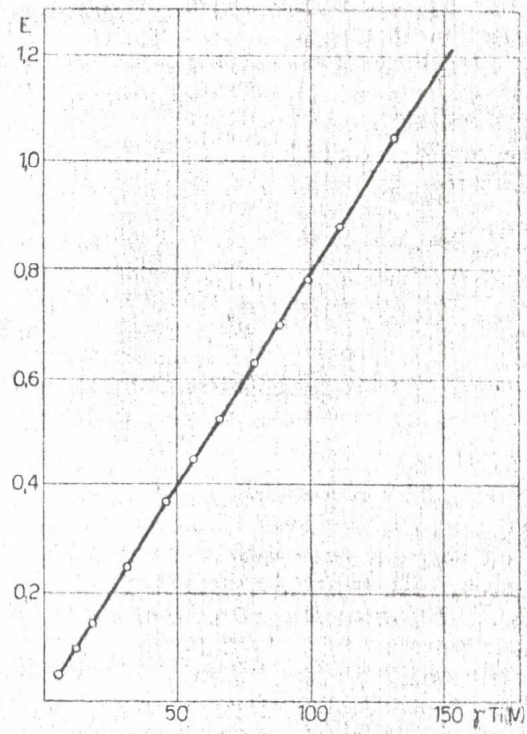
A vas(III)-ion tironnal a p_H-tól függőleg különböző színű komplexeket ad, mint ezt *Yoe* és *Jones* részletesen tanulmányozták[9]. A szerzők ez irányú észleléseit mindenben megerősíthetjük, így erre részletesebben nem térünk ki. A komplexon III hatását tanulmányozva a vas(III)—tiron komplexre, megállapíthattuk azonban, hogy az a vas(III)—tiron komplexet 6,0 p_H alatt bármely p_H-n azonnal elbontja, és gyakorlatilag színtelen, illetőleg nagy vas(III)-koncentrációk esetén (100 γ/ml felett) enyhén sárgásszínű vas(III)—komplexon III komplexet képez.

Ezt a tényt összevetve a komplexon III-nak 5,3—6,3 p_H-n a titán—tiron komplexre való hatástalanságával, felhasználhatjuk tehát a titánnak vas melletti egyszerű, kényelmes és igen pontos meghatározására. Nagyobb vas(III)-koncentráció esetén pedig a vas(III) zavaró hatását egyszerűen úgy küszöböljük ki, hogy a vizsgálandó oldat másik részletén a vas(III)—komplexon komplex színét állítjuk elő, és ezt használjuk a fotométerben összehasonlító oldatként desztillált víz helyett. Ily módon a mért extinkció csak a titán—tiron komplex koncentrációjának lesz függvénye, a vas(III)-koncentrációjától azonban teljesen független.

A módszer leírása

Előkísérleteink alapján tehát a titán(IV)-ion nagymennyiségű vas(III) melletti közvetlen meghatározása a következőképpen végezhető el. A vizsgálandó, kb. 2 n H_2SO_4-tartalmú és kb. 3—100 γ/ml Ti(IV)-et és 0—10 mg/ml Fe(III)-at tartalmazó oldat alkalmas lemért azonos mennyiségét (pl. 1—1 ml-t) egy-egy 25 ml-es mérőlombikba visszük, s az egyikbe 5 ml 1%-os tiron-oldatot, majd összekeverés után 5 ml 0,05 mólos komplexon III-oldatot, végül 10 ml 1 mólos nátriumacetát-oldatot adunk és a lombikot vízzel jelig töltjük. A másik lombikba nem adunk tiron reagenst, hanem a vizsgálandó oldathoz 5 ml 0,05 mólos komplexon III-oldatot és 10 ml 1 mólos nátriumacetátot adva, vízzel jelig töltjük. A két oldatot azonos rétegvastagságú, pl. 1—1 cm-es küvettában Pulfrich-fotométerrel, S 42 szűrőt használva, egymással szemben fotometráljuk. A mért extinkció a jelenlévő Fe(III)-koncentrációtól független és csak a Ti(IV)-ion koncentrációjára jellemző.

A standard görbét (5. ábra) úgy vettük fel, hogy a 25 ml-es mérőlombikba változó mennyiségű (6,6—132 γ)Ti(IV)-et tartalmazó oldatot mértünk be, és az előbb leírt módon az említett reagenseket adtuk hozzá. Összehasonlító oldatként desztillált vízzel 25 ml-re feltöltött 5 ml 0,05 mólos komplexon III- + 10 ml 1 mólos nátriumacetát-oldat szolgált. Az oldatra a Lambert—Beer-törvény érvényesnek bizonyult, mint az 5. ábrából is leolvasható. E standard görbe felhasználásával ismert Ti(IV)-mennyiségeket különböző vas(III)-tartalom (1000 — 10 000 γ Fe(III) mellett határoztunk meg. Az eredményeket az 1. táblázatban állítottuk össze. Látható, hogy igen kismennyiségű Ti(IV) még több nagyságrenddel nagyobb mennyiségű Fe(III) mellett is a fotometriás eljárásoknál szokásos pontossággal meghatározható.



5. ábra

Megjegyezzük, hogy módszerünk nemcsak Fe(III), hanem Fe(II) és V(V) jelenlétében is alkalmas a Ti(IV) meghatározására. Erre vonatkozó részletes vizsgálataink folyamatban vannak. A módszert mint gyors és pontos titánmeghatározást, titánacél-elemzéseket szériában végző gyári laboratóriumok részére is ajánljuk.

1. táblázat

Bemért Ti(IV) mennyisége, γ	1000 γ vas(III) mellett			5000 γ vas(III) mellett			10 000 γ vas(III) mellett		
	Meghatározott Ti(IV) γ	Eltérés, γ	Hiba, %	Meghatározott Ti(IV) γ	Eltérés, γ	Hiba, %	Meghatározott Ti(IV) γ	Eltérés, γ	Hiba, %
79,2	78,5	—0,7	—0,9	78,9	—0,3	—0,4	78,9	—0,3	—0,4
66,0	67,2	+1,2	+1,8	66,6	+0,6	+0,9	66,0	±0,0	±0,0
46,2	46,6	+0,4	+0,9	47,4	+1,2	+2,5	46,0	—0,2	—0,5
33,0	33,4	+0,4	+1,2	33,2	+0,2	+0,6	34,0	+1,0	+3,0
19,8	19,9	+0,1	+0,5	20,2	+0,4	+2,0	19,1	—0,7	+3,5
13,2	13,0	—0,2	—1,5	13,6	+0,4	+3,0	13,6	+0,4	+3,0
6,6	6,4	—0,2	—3,3	6,6	±0,0	±0,0	7,0	+0,4	+6,0
3,3	3,4	+0,1	+3,3	3,3	±0,0	±0,0	3,1	—0,2	—6,6

Összefoglalás

Spektrofotometriás módszert dolgoztunk ki kismennyiségű titán(IV) (néhány γ/ml) nagyságrendileg nagyobb mennyiségű Fe(III) (néhány mg/ml) mellett való meghatározására.

A titán(IV) kolorimetriás meghatározása tiron reagenssel nagyobb mennyiségű Fe(III) mellett a *Yoe* és *Armstrong* féle nátriumditionitos redukciós módszerrel nem végezhető el kielégítően. Vizsgálataink szerint azonban komplexon III jelenlétében kb. 5,6 p_H-nál a tiron reagenssel minden nehézség nélkül meghatározható kismennyiségű titán(IV) még több nagyságrenddel nagyobb mennyiségű Fe(III) mellett is. A meghatározás célszerűen úgy végzendő, hogy a kb. 5,6 p_H-ra beállított tiron- és komplexon III-tartalmú oldatot ugyanezen, de tiron reagens nélküli oldattal szemben fotometráljuk.

Kolorimetrische Bestimmung von Ti(IV) neben viel Fe(III). *P. Szarvas* und *B. Csiszár*

Es wurde eine einfache spektrophotometrische Methode für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Ti(IV) (einige γ/ml) neben viel Fe(III) (einige mg/ml) ausgearbeitet. Die Natriumdithionit-Reduktionsmethode von *Yoe* und *Armstrong* entspricht den Forderungen neben viel Fe(III) nicht mehr. Nach unseren Versuchen ist aber das Reagens Tiron von *Yoe* und *Armstrong*, zu diesem Zwecke in Gegenwart von Komplexon(III), bei $p_H = 5{,}6$ ohne Schwierigkeiten verwendbar. Die Bestimmung wird zweckmässig so ausgeführt dass man die Tiron und Komplexon(III) enthaltende Lösung von Ti(IV) und Fe(III) bei $p_H = 5{,}6$ gegen dieselbe Lösung, aber ohne Tiron photometriert.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. VII. 8.

Az izopolisavak képződéséről

Alkáli-l-molibdenát-ionok sav hatására lefolyó aggregálódása

CSÁNYI LÁSZLÓ

Nemrégiben, a polimolibdenát-ionok és a hidrogénperoxid közötti reakciót tanulmányozva[1] azt találtuk, hogy a peroxidálódás miatt bekövetkező dezaggregálódás során felszabadult erős sav mennyisége attól függ, hogy milyen molibdenát-aggregátum lép reakcióba. Dimolibdenát-ionok esetében erős sav nem szabadul fel, trimolibdenát esetén kb. 1 mól, tetramolibdenátnál kb. 2 mól, hexamolibdenátnál pedig kb. 4 mól erős savat mértünk. Ezek alapján az egyszerű ionokra való szétesést a következő egyenlettel jellemeztük.

$$Me_2O \cdot X\,MoO_3 + 2\,X\,H_2O_2 \rightleftarrows X\,HMoO_6^- + (X-2)H^+ + 2\,Me^+ + (X+1)\,H_2O$$

Idézett dolgozatunkban leírtuk továbbá azt is, hogy a kereskedésbeli ammónium-7-molibdenát és az általunk készített paramolibdenát ($HMo_6O_{21}^{5-}$) esetében jelentős eltérést találtunk a fenti egyenlet alapján várható értékektől. A feltűnő az, hogy az eltérés kizárólag »többprotonos« polisavszármazékok esetében jelentkezik. Felvetődhet tehát az a kérdés, hogy léteznek-e egyáltalában többprotonos polimolibdénsavak, vagy egyszerűen csak arról van szó, hogy a többprotonos savnak vélt anyag kisebb aggregátumok keverékéből, pl. a heptamolibdénsav tulajdonképpen hexa- és mono- vagy tri- és tetra- vagy tetra- és mono-molibdenátok keverékéből áll.

A feltevést támogatják a következő megfigyelések:

a) A fenti egyenlet alapján dimolibdenát-ionok esetében erős savképződés nem várható, (mérhető mennyiségű erős savat nem is találunk!) mégis ha dimolibdenát-ionokhoz hidrogénperoxidot adunk, jelentős p_H-csökkenés figyelhető meg. Az oldat p_H-ja a kezdeti 5,3 értékről 4,1 értékre csökken. A p_H-csökkenés azzal magyarázható, hogy a dimolibdénsav mellett csekély mennyiségben nagyobb aggregátum is van jelen, melynek peroxidálódása folytán igen kevés erős sav keletkezik.

b) Tetramolibdénsav esetében az egyenlet alapján várható 2 mól erős sav helyett 1,9 mólt találtunk. Ez arra mutat, hogy a tetramolibdenát mellett kisebb aggregátumok, esetleg változatlan monomolibdenát-ionok is jelen vannak.

Ezen problémák tisztázása érdekében szükségesnek tartottuk a sav hatására történő aggregálódási folyamat megvizsgálását. Az aggregálódás mibenlétére több megfigyelés szolgálhat felvilágosítással.

1. Az aggregáció folyamatában a vegyület hidroxil-csoportjának alapvető szerepe van. A korábbi kísérletek világosan mutatták, hogy a molibdenátionok sav hatására csak hidrogénperoxid távollétében polimerizálódnak. Hidrogénperoxid jelenlétében, mivel a hidroxil-csoportok perhidroxil-csoportokkal cserélődtek ki, az aggregálódás elmarad.

2. Az aggregálódás a kevéssé savas hidroxil-csoportokkal kapcsolatos, mely csoportok nagy hajlamot mutatnak kondenzációs reakcióra. Így találjuk ezt a krómsavnál ($K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$), a kovasav esetében ($K_1 = 2 \cdot 10^{-10}$). Ugyanígy, a heteropolisavképzésre hajlamos savak is kivétel nélkül kevéssé disszociáló hidroxil-csoportokkal rendelkeznek (1. pl. a foszfor- és arzénsavat). A megfigyelések szerint minél gyengébb a savas disszociáció, annál nagyobb a kondenzáció mértéke (1. kovasavat).

Ezek előrebocsájtása után vizsgáljuk meg, hogyan áll a helyzet a monomolibdénsav esetében. Mint ismeretes, a monomolibdénsav kézbázisú sav.

[1] *Csányi L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 1.

Első disszociációs konstansát korábban *Novoselova*[2], újabban pedig *I. M. Issa* és *H. Khalifa*[3] határozták meg. A konstans értéke $K_1 = 10^{-2}$. A második disszociációs konstans meghatározása a poli-ionok keletkezése miatt nehézségbe ütközik. A konstans nagyságrendjére azonban egyrészt abból következtethetünk, hogy a teljesen tiszta alkálimolibdenát-oldat 8,0 — 8,5 p_H-jú, továbbá abból, hogy az alkálimolibdenát-ionok savas titrálásakor a félneutralizáció p_H-ja 5,5 körül van. Ennek alapján K_2 értéke $10^{-5} - 10^{-6}$ között lehet. Ezért várható, hogy az alkáli-1-molibdenát-ionok sav hozzáadásakor már $p_H = 6$ körül aggregálódni kezdenek.

Az aggregálódás lezajlását a következő módon gondoljuk. Mivel a kondenzációs reakcióhoz a kevéssé savas hidroxil-csoportok felszabadítása szükséges, ezért a bevezető lépés a savanyú só képződése lesz:

$$2\,Na_2MoO_4 + 2\,HCl \rightarrow NaHMoO_4 + 2\,NaCl$$

A savanyú sók azután vízkilépés közben kondenzálódnak:

$$2\,NaOMoO_2OH \rightarrow NaOMoO_2—O—MoO_2ONa + H_2O$$

További sav hatására savanyú dimolibdenát-ionok keletkeznek ($NaHMo_2O_7$), melyek kondenzálva tetramolibdenátot adnak és í. t. Ilyen módon azonban nemcsak páros számú molibdén-atomot tartalmazó aggregátumok keletkeznek, hanem pl. egy savanyú mono- és dimolibdenát-ion trimolibdenáttá is kondenzálhat, azokból pedig további sav hatására hexamolibdenát keletkezhet, s. í. t. A nagyobb mólsúlyú képződmények kialakulása szempontjából is a gyengén savas jellegű hidroxil-csoportok disszociációja felelős. A nagyobb mólsúlyú molibdénsavak disszociációviszonyait nem ismerjük, de analógiák alapján várható, hogy a sav erőssége a mólsúly növekedésével — ha nem is nagy mértékben — növekedni fog.

Az aggregálódás tehát mindaddig tart, míg az adott hidrogénion-koncentráció elegendő lesz a kevéssé savas jellegű hidroxil-csoportok disszociációjának visszaszorításához. Mivel feltehetően, az egyes polisavak gyengén savas hidroxil-csoportjainak disszociációs konstansai nem különböznek egymástól jelentősen, elképzelhető, hogy bizonyos mennyiségű sav hozzáadásakor nem keletkezik egységes termék, hanem különböző mólsúlyú képleteket tartalmazó aggregációs egyensúlyi rendszer alakul ki. Véleményünk szerint az aggregációs egyensúlyi rendszert egy részről a disszociációs viszonyok, más részről az egyes aggregátumok térelrendeződése fogja megszabni. Ha ez így van, az adott közegben kedvezőbb disszociációs viszonyokkal rendelkező ionok, továbbá a szterikusan kedvezőbb felépítésű ionok nagyobb, mások pedig kisebb mértékben fognak tovább kapcsolódni és ezért kisebb illetve nagyobb mennyiségük járul hozzá az aggregációs egyensúlyi rendszer kialakításához. Az előbb említett elképzelésünk az aggregálódási folyamatról alkotott korábbi felfogással szemben újat annyiban jelent, hogy a mono- és polisavak disszociációs viszonyainak valamint térelrendeződésének fontosságát hangsúlyozzuk. Ezzel pedig két, eddig még nem vizsgált kérdés merül fel. Az egyik kérdés az, hogy a savhozzáadással előidézett polimerizáció alkalmával egységes termék keletkezik-e, vagy az általunk feltételezett aggregációs egyensúlyi rendszer létezik. A másik kérdés pedig az, hogy az aggregálódás kondenzációs folyamat-e (azaz az egyszerű ionok vízkilépés közben kapcsolódnak) vagy polimerizáció (vízkilépés nincs), vagypedig a nagyobb mólsúlyú képződmények részben kondenzációval, részben polimerizációval keletkeznek. Ha csak kondenzáció folyik le, akkor akár páros, akár páratlan számú molibdén-atom építi fel a nagyobb molekulát, csak és kizárólag két protonos savszármazék keletkezhet; míg a polimerizálódás többprotonos savak keletkezését is lehetővé teszi.

Az aggregálódásról alkotott elképzelésünk bizonyítása a mondottak szerint tehát kettős feladat. Egyrészről meggyőző módon ki kell mutatni, hogy a mono-molibdenát-ionokból különböző »számított« savmennyiség alkalmazása esetén is több ionfajta keletkezik, másrészről el kell dönteni azt, hogy a keletkezett aggregátumok két- vagy többprotonos savak.

Az irodalomból rendelkezésünkre álló adatok az első kérdést illetőleg a fenti feltevésünket erősítik meg. Ezzel kapcsolatban megemlítjük *Brintzinger* és *Ratanarat*[4] dialízis-méréseinek eredményét. Eszerint alkáli-1-molibdenát-oldatban $p_H = 6$ körül a dialízis-koefficiens értéke az idő előrehaladásával állandóan csökken, és ez egy előrehaladó polimerizálódásra utal. Véleményük szerint $p_H = 6$ körüli közegben az oldat összetétele nem egységes, hanem mono-, tri- és hexamolibdenát-ionok vannak jelen. Abban az esetben, amikor a molibdenát-oldat hidrogénion-koncentrációját növelték ($p_H = 5 - 1{,}5$), a dialízis-koefficiens értéke függetlenné vált a dialízis idejétől. A nyert adatok segítségével számított ionsúly a hexamolibdenát-ionok ($Mo_6O_{20}^{4-}$) jelenléte mellett szólt.

J. F. Keggin[5] a heteropoli-volframsav kristályszerkezetének meghatározásakor a molekulában trivolframát-csoportokat talált. Ez a tény arra utal, hogy az adott körülmények között *Jander* és munkatársai által egyedül exisztenciaképesnek talált hexavolframsav mellett a kisebb trivolframát-aggregátum is jelen van.

A felmerült második kérdés szempontjából a korábbi adatok egy része a kondenzáció, más része pedig a polimerizáció feltevését erősíti. Így pl. a tri-, tetra-, okta-, deka-, hexadeka-molibdenátokat különböző szerzők kétprotonos savként formulázták,[6] míg elsősorban *Jander* és munka-

[2] *A. W. Novosselova*: Zs. Obs. Him. USSR, *1*. 1931. 668.
[3] *I. M. Issa* és *H. Khalifa*: J. Indian Chem. Soc., *31*. 1954. 91.
[4] *H. Brintzinger* és *Ch. Ratanarat*: Z. anorg. und allg. Chem., *224*. 1935. 97.
[5] *J. F. Keggin*: Nature, *132*. 1934. 351.; Proc. Roy. Soc., *A 144*. 1934. 75.
[6] *F. Ullik*: Lieb. Ann., *144*. 1867. 204. 320.; *153*. 1870. 373.
G. Wempe: Z. anorg. und allg. Chem., *78*. 1912. 298.
A. Rosenheim, J. Felix: Z. anorg. und allg. Chem., *79*. 1913. 292.

társai[7] vezetőképességi és termometrikus titrálások eredményei alapján többprotonos hexamolibdénsav-származékokat vetettek fel. Véleményünk szerint az analízisek adatai éppen az aggregációs egyensúlyi rendszer kialakulása miatt nem alkalmasak arra, hogy eldönthessük, két- vagy többprotonos származékok vannak-e jelen, mivel csak átlageredményeket szolgáltatnak. A vezetőképességi és termometrikus titrálások, továbbá az ionsúly meghatározására szolgáló diffúziós és dialízismérések pedig nem annyira pontosak, hogy segítségükkel eldönthessük, hogy az oldatban pl. $Mo_6O_{20}^{4-}$- vagy $Mo_6O_{19}^{2-}$-ion van-e jelen, mivel az említett két ion súlya alig 1%-ban különbözik egymástól. Tehát éppen akkora a különbség, mint amekkora az ionsúly meghatározására szolgáló diffúziós és dialízismérések hibahatára.

Miután a korábbi adatok nem elégségesek elképzelésünk helyességének bizonyításához, további, az előbb említetteknél alkalmasabb módszerhez kellett folyamodnunk. Jelen dolgozatunkban azonban csak az aggregációs egyensúlyi rendszer bizonyításával foglalkozunk.

A bizonyítást papírkromatográfiás módszer segítségével kíséreltük meg, azon feltevés alapján, hogy a mono- és a polimolibdenát-ionok jellemző és megkülönböztethető foltokat adnak. A papírkromatográfiás módszer választásához *J. P. Ebel* és *Y. Volmar*[8] valamint *Westman* és munkatársainak[9] kísérletei adtak ösztönzést. Az említett szerzők ugyanis sikerrel oldották meg az egymáshoz nagyon hasonló kondenzált foszfátok elválasztását és kimutatását. Más részről bizonyos mértékű támpontot adtak *Almássy Gy.* és *Straub J.*[10] eredményei is. Ez utóbbi szerzők a molibdenátionok más anyagok mellett történő kimutatásával és közelítő pontosságú meghatározásával foglalkoztak. Dolgozatukban megemlítették, hogy etanol és víz megfelelő arányú elegyét használva oldószerként, a molibdenát-ionok kromatografálása alkalmával kevés sav jelenlétében hosszan elnyúló foltokat nyertek, a savkoncentráció növelésével viszont a folt hosszúsága csökkent.

A molibdenát-ionok papírkromatográfiás vizsgálatára vonatkozó egyéb korábbi adatok egyáltalában nem értékesíthetők. A kísérleteket ugyanis mindig nagymennyiségű ásványi sav alkalmazásával végezték. Ilyenkor a vizsgált anyag oldatának valamint az oldószernek a p_H-ja alacsonyabb, mint a molibdénsav izoelektromos pontja ($p_H = 1{,}4$), és így a kromatogramokon nem várható különbség, mivel az izoelektromos pont p_H-ja alatt az oldatban egységes molibdén-trioxihidrát van jelen.

Kísérleteinknél a felszálló módszert alkalmaztuk. A folt előhívását káliumferrocianid savanyú oldatával végeztük. Az első méréseknél kerekedésbeli ammónium-7-molibdenát 0,01 m oldatát használtuk ($p_H = 5{,}16$). Whatman 1 szűrőpapírra 0,04 ml oldatot cseppentettünk fel (a megcsöppentési folt átmérője 12 mm) és perklórsavval 5,2 p_H-ra beállított desztillált vizet használtunk oldószerként. Ebben az esetben a molibdén főtömege az oldószerfronttal együtt haladt, ezenkívül azonban a megcseppentési helytől az oldószerfrontig terjedően egy összefüggő, struktúra nélküli, kevés molibdént tartalmazó sávot is megfigyeltünk. Ezután megfelelőbb oldószert kerestünk és a legalkalmasabbnak a következőt találtuk: 40 ml víz + 30 ml izopropilalkohol + 30 ml etanol. A további méréseknél ezt az oldószert használtuk. Az oldószert perklórsav hozzáadásával $p_H = 5{,}3$-re állítottuk be, mivel a használt oldatok legtöbbje ilyen p_H-val rendelkezett. Az alkalmazott molibdenát-oldatok molibdénre nézve 0,05 m voltak, kivéve a heptamolibdenátot, amely molibdénre nézve 0,07 m volt.

1. táblázat

Anyag (Készítés: 1 mól monomolibdenátra számítva)	Foltok (R_F-értékek) I.	II.
Monomolibdenát (+ 0,00 mól sav)	—	0,58
»Dimolibdenát« (+ 1,00 mól sav)	0,23	0,58
»Paramolibdenát« (+ 1,17 mól sav)	0,23	0,58
»Tetramolibdenát« (+1,50 mól sav)	0,23	0,58
»Hexamolibdenát« (+ 1,67 mól sav)	0,23	—
»Heptamolibdenát« (kereskedésbeli)	0,22	0,58 valamint 0,30, 0,34, 0,42 R_F-értékű, kevésbé jól kiértékelhető folt

A kromatografáláshoz 20 × 30 cm méretű papírcsíkot használtunk, amelyre egymástól mintegy 3,5 cm távolságban cseppentettük fel az egyes oldatokat. Ezután a papírt levegőn megszárítottuk, majd hengerré alakítva egy 10 cm átmérőjű 35 cm magas üveghengerbe helyeztük, amelynek gőztere az oldószergőzökkel már előzőleg telítve volt. Az üveghengert lefedtük, és kb. 22—25 cm emelkedés után (kb. 10—12 óra) a kromatografálást befejeztük. A papírt 50—80 C°-on megszárítottuk, majd gyengén savanyú káliumferrocianid-oldattal előhívtuk. A nyert értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az adatok a következőket mutatják: Alkáli-1-molibdenát kb. 0,58 R_F-értéknél jól definiált foltot ad, ami azt jelzi, hogy a gyengén savas oldószer hatására észrevehető aggregálódás nem következett be (1. ábra, 1. kromatogram). Ha 1 mól alkáli-1-molibdenáthoz 1 mól perklórsavat adunk és ezáltal »dimolibdenátot« hozunk létre, az előzővel szemben már két jól kivehető foltot találunk (1. és 2. ábra, 2. kromatogram). Az első folt 0,23,

[7] *G. Jander* és *K. F. Jahr*: Kolloid Beih., *41*. 1934. 1. 297.; *43*. 1936. 295.

[8] *J. P. Ebel* és *Y. Volmar*: C. Rend. Akad. Sci., Paris, *233*. 1951. 415.; *234*. 1952. 621. 732.

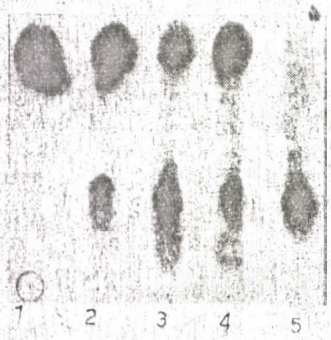
[9] *A. E. R. Westman, A. E. Scott, J. T. Pedley*: Chem. Can., *4*. 1952. 189.

A. E. R. Westman, A. E. Scott: Nature, *168*. 1951. 740.

F. H. Pollard és *J. F. W. McAmie*: Chromatographic Methods of Inorganic Analysis, London, Butterworths, 1953.

[10] *Almássy Gy.* és *Straub J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 104.

a második 0,58 R_F-értékű. Az első és második folt méretének viszonya kb. 1/4, ami azt jelenti, hogy a bevitt 1 mól sav hatására a jelenlévő molibdenát-ionoknak mindössze 1/5-e kapcsolódott nagyobb agregátummá, 4/5 része változatlanul maradt. Az ábrán jól látható, hogy a két foltot egy halványabb struktúra nélküli sáv köti össze, ami valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a mono- és a 0,23 R_F-értéknél jelentkező polimolibdenát-ionon



1. ábra

1. 0,04 ml 0,05 m mono-molibdenát
2. 0,04 ml 0,05 m di- «
3. 0,04 ml 0,05 m tetra- «
4. 0,04 ml 0,05 m para- «
5. 0,04 ml 0,05 m hexa- «

kívül alárendeltebb mennyiségben még kisebb aggregátumok is képződtek, és ezek eredményezik az elmosódott sávot.

Abban az esetben, amikor 1 mól monomolibdenáthoz 1,5 mól perklórsavat adtunk (»tetramolibdenát«) az előbbihez hasonló szerkezetű kromatogramot nyertünk (1. ábra, 3. kromatogram). Ezek szerint tehát ebben az esetben sem egységes aggregátum képződött, hanem a bevitt molibdén-ion kb. 30—35%-a változatlanul monomolibdenátként, míg mintegy 45—50%-a nagyobb aggregátum alakjában van jelen (0,23 R_F-érték). A többi molibdén a struktúra nélküli sáv kialakításában vesz részt.



2. ábra

1. 0,04 ml 0,05 m mono-molibdenát
2. 0,04 ml 0,05 m di- «
3. 0,04 ml 0,05 m para- «
4. 0,04 ml 0,05 m hexa- «
5. 0,04 ml 0,05 m hepta- «

Paramolibdenát esetében (1 mól monomolibdenáthoz 1,17 mól perklórsavat adva) ugyancsak két foltot találtunk (1. ábra 4. és 2. ábra 3. kromatogram). 0,58 R_F-értéknél található a jelenlévő molibdén-ionok mintegy 75%-a változatlan monomolibdenát alakjában és kisebb mennyiségben 0,23 R_F-értéknél egy nagyobb aggregátum jelentkezik. A két foltot itt is elmosódott folytonos sáv köti össze.

Hexamolibdenát esetében (1 mól molibdenáthoz 1,67 m sav) már csak egy foltot tudunk megkülönböztetni, azonban ez a folt kevésbé jól definiált, mint az előzőek, a centrum körül elég nagy udvar található. Ezen kívül 0,58 R_F-értékig húzódó igen halvány folytonos sáv is megfigyelhető (1. ábra 5. és 2. ábra 4. kromatogram).

Kereskedésbeli ammónium-7-molibdenát esetében 0,22—0,42 R_F-érték között erősebb, több centrumot tartalmazó foltot találtunk. A 0,23 R_F-nél jelentkező fő centrumon kívül még 3 kisebb, alig kiértékelhető centrum is megfigyelhető. A sötétebb folton kívül itt is jelentkezik egy halvány elmosódott sáv a nagyobb R_F-értékek felé (2. ábra, 5. kromatogram).

A bemutatott kromatogramok 0,58 R_F-értéknél jelentkező foltja minden kétséget kizáróan monomolibdenát-ionoktól származik. Az ásványi sav hozzáadással létrehozott nagyobb aggregátumoknál a 0,58 R_F-értékű folton kívül egy újabb is jelentkezik 0,23 R_F-értéknél. Mivel ez utóbbi folt minden esetben megtalálható, feltehető, hogy ez az aggregátum igen nagy stabilitású. A félkvantitatív adatokból arra következtethetünk, hogy ez a stabilis aggregátum a hexamolibdenátion. Így pl., mint már említettük, a dimolibdenátionok peroxidálódása alkalmával erős savképződés nem tapasztalható, ugyanakkor a kromatogram tanúsága szerint nem elhanyagolható mennyiségű nagyobb aggregátum is képződik. A kisebb és nagyobb R_F-értékű foltok aránya 1/4, ami azt jelenti, hogy az 1 mól monomolibdenátból a bevitt 1 mól sav hatására 1/5 mól hexamolibdenát keletkezik és 4/5 mól monomolibdenát változatlanul marad. Az 1/5 mól hexamolibdenát peroxidálódása alkalmával 4/5 mól erős sav szabadul fel, ugyanakkor a változatlanul maradt monomolibdenát-ionok peroxidálódása alkalmával 4/5 mól lúg szabadul fel. Ilyenformán tehát a »dimolibdenát« peroxidálódása során valóban nem tapasztalhatunk erős savképződést. Ugyanerre az eredményre jutunk akkor is, hogyha a »tetramolibdenátot« vizsgáljuk. Ebben az esetben a jelenlévő alkáli-1-molibdenát mintegy 3/5 része alakult át hexamolibdenáttá és 2/5 része változatlan monomolibdenát alakban van jelen. A 3/5 rész hexamolibdenát peroxidálódásakor 12/5 rész erős sav keletkezik, míg a monomolibdenát hidrogénperoxid reakciója 2/5 mól lúgot termel, tehát végeredményben 10/5, azaz 2 mól erős sav felszabadulást kell észlelnünk. (A kvantitatív méréseknél 1,9 mólt találtunk.) Ugyancsak a hexamolibdenát-ionok képződését bizonyítják *Britzinger* és *Ratanarat*-nak az előzőekben már említett mérései is, melyek alapján $p_H = 5 - 1{,}5$ között a hexamolibdenátnak megfelelő ionsúly adódott.

Az előbbiekben előadott bizonyítékok valamint más szerzők korábbi eredményei is az aggregálódásról alkotott elképzelésünk helyessége mellett szólnak: az izopolisav-képződés alkalmával aggregációs egyensúlyi rendszer alakul ki, ami miatt nem kapunk egységes terméket.

Felfogásunk teljes bizonyításához azonban még hátra van annak az eldöntése, hogy az aggregálódás valóban kondenzációs folyamat-e, ahogyan mi gondoljuk, vagypedig polimerizáció, amikor többprotonos savak képződése is lehetséges. Erre vonatkozólag a papírkromatográfiás kísérletek nem adhattak választ. A kérdés eldöntése csak akkor lehetséges, ha a kialakult egyensúlyi rendszer összetevőit sikerül szétválasztanunk, és az elkülönített aggregátumokat egyenként vethetjük vizsgálat alá. A kérdés megoldását ioncserélő gyanták alkalmazásával reméljük, és ebben az irányban a kísérleti munkát megkezdtük.

Köszönettel tartozom *Szabó Zoltán* egyetemi tanár, akadémiai lev. tagnak, az intézet igazgatójának állandó szíves érdeklődéséért, továbbá *Beck Mihály* kartársnak, aki a kromatogramok elkészítésében volt szíves segítségemre lenni.

Összefoglalás

Papírkromatográfiás módszer segítségével igazolható, hogy a monomolibdenát-ionok sav hatására lefolyó aggregációja alkalmával nem keletkezik egységes termék, hanem egy aggregációs egyensúlyi rendszer alakul ki. Az egyensúlyi rendszer kialakulása az egyszerű és polimolibdenát-ionok disszociációs viszonyaitól és térelrendeződésétől függ. Az adott kísérleti körülmények között keletkezett poli-ionok közül valószínűleg a hexamolibdenát-ionok a legstabilisabbak.

On formation of isopoly acids. Paper chromatographic study of the aggregation process of molybdic acid. *L. J. Csányi*

It is shown by paper chromatographic method that aggregating of monomolybdate ions effected by an acid does not yield a uniform product, but an equilibrium system of different aggregates is reached. This aggregation equilibrium system depends on the dissociation conditions and spatial arrangement of the mono- and polymolybdic ions. It is very probable that the hexamolybdate ions are the most stable of the polymolybdate ones, formed under the prevailing experimental conditions.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. VII. 9.

A kémiai szerkezet-elmélet jelenlegi állásáról a szerves kémiában II.

O. A. REUTOV*

A Szovjetunióban lezajlott szerkezetelméleti vita magára vonta a külföldi tudósok széleskörű érdeklődését.

A rezonancia-elmélet teoretikusainak jellemző vonása a mechanicizmus, amelynek lényege — mint ismeretes — a magasabbnak az alacsonyabbra való visszavezetésében, a minőségi különbségeknek mennyiségiekre való redukálásában áll. A rezonancia teoretikusainak azon törekvése, hogy a molekulák rendkívül sokféle tulajdonságát az általános »kvantummechanikai rezonanciára«, a »rezonancia-struktúrák« szuperponálódására vezessék vissza, arról tanúskodik, hogy ezek a teoretikusok tagadják az anyag kémiai mozgásformájának minőségi oldalát, és lehetségesnek tartják — ha csak elvileg is —, hogy e mozgásforma törvényszerűségeit a kvantummechanika törvényeire vezessék vissza. Ezen tendencia hibás volta szembeszökő, minthogy a magasabb mozgásforma elvileg nem vezethető vissza az alacsonyabbra.

A mechanisztikus elképzelések a kémiában, minthogy azt a látszatot keltik, hogy a kémia visszavezethető a kvantummechanikára, *objektíve* a befejező láncszem szerepét játszák, a mechanisztikus irányzat egységes láncában, amely olyan reakciós koncepciókat foglal magába, mint a szociáldarwinizmus, a maltuzianizmus, a wirchovianizmus, a weissmanizmus—morganizmus, a »fizikai« idealizmus. A mechanisztikus koncepciók e láncának objektív szerepe a tudományban az, hogy az emberi társadalom fejlődéstörvényeit a kvantummechanika törvényeire vezesse vissza, amelyben — az idealisztikus beállítottságú fizikusok szerint — az indeterminizmus uralkodik. A mechanisták ezen fegyvertárából a burzsoá társadalomtudósok »érveket« merítenek a marxizmus elleni harchoz, az indeterminizmus mellett kardoskodva a társadalom fejlődése területén.

Ebből következik, hogy a kémiai elmélet terén fellépő ideológiai ferdítések objektív kapcsolatban állnak a szovjet tudomány által leleplezett biológiai és fiziológiai tudományellenes koncepciókkal és, hogy lényegükre nézve részét képezik a reakciós burzsoá ideológia harci egységfrontjának a dialektikus materializmus ellen.

* * *

A vita anyagának nagy része megjelent Kínában, Lengyelországban, Magyarországon és a többi népi demokratikus országokban, továbbá Németországban, Franciaországban, Angliában az Egyesült Államokban, Japánban és másutt.

Vizsgáljuk meg az irodalomban az utóbbi időkben ezzel kapcsolatban megjelent amerikai, japán és nyugateurópai tudósok közleményeit, minthogy a rezonancia-elmélet leginkább ezen tudósok között terjedt el.

Az Egyesült Államokban, szovjet kémikusoknak több olyan cikke jelent meg, amelyek a rezo-

* Вопросы Философии, 1954. № 3. 159.

nancia-elmélet bírálatával és a kémiai szerkezet-elmélet jelenlegi állásával foglalkoznak.

Így például: 1952-ben a Journal of Chemical Education című folyóiratban (*29.* 1. sz. 2—13.) megjelent a Sz. U. Tud. Akadémiája Szerves Kémiai Intézetében működő tudósok egy csoportjának (*D. N. Kurszanov* és mások) »a kémiai szerkezet-elmélet jelenlegi állásának kérdéséhez« című cikke, amely 1952-ben az Uszpehi Himii című szaklapban (XIX. 5. kiad., 1950. 529—544.) látott napvilágot, továbbá kivonatok (részletek) jelentek meg *V. M. Tatevszkij* és *M. I. Sahparonov* »Egy machista kémiai elméletről és annak terjesztőiről« című cikkéből, amelyet a Voproszü Filoszofii című folyóirat 1949. évi 3. száma közölt.

E cikkrészleteket a folyóirat szerkesztőségének következő előszava vezeti be: »Az alábbiakban néhány részletet közlünk az említett cikkből (*V. M. Tatevszkij* és *M. I. Sahparonov* cikke. — *O. R.*), adalékul az előző cikkhez (*D. N. Kurszanov* stb. cikke. — *O. R.*). A közölt részleteket ugyanaz a szellem hatja át és ugyanazt a célt szolgálják — a rezonancia-elmélet megbírálását, mint olyan elméletét, amely összeférhetetlen az oroszok gondolkodásának alapjaival. Ezen elmélet lényegét — amely ellen az oroszok olyan erőszakosan tiltakoznak, egy, *Wheland* »A rezonancia-elmélet és alkalmazása a szerves kémiában« című könyvéből vett következő idézet fejezi ki: »Az előbbiekből látható, hogy a rezonancia a többi fizikai elmélethez képest a legszubjektívebb (man-made) koncepció. Nem magának a molekulának valamely belső sajátságát fejezi ki, hanem olyan matematikai módszer, amelyet a fizikusok vagy kémikusok saját kényelmükre dolgoztak ki«.*

Ebben a rövid bevezetésben az amerikai folyóirat szerkesztősége két hibát követ el.

Azt írva, hogy a rezonancia-elmélet »összeférhetetlen az oroszok gondolkodásának alapjaival«, a szerkesztőség hallgatólag azt hiteti el az olvasóval, hogy az amerikaiak, angolok franciák, németek stb. gondolkozásának alapjaival ez az elmélet összefér.

Mint ismeretes, nemzeti »gondolkodási alapok« nincsenek. Vajjon összebékíthetők-e a hellén *Demokritosz* és *Platón*, a francia *Gassendi* és *Descartes*, az angol *Bacon* és *Berkeley*, a német *Feuerbach* és *Hegel* »gondolkozásának alapjai« egymással?

A rezonancia-elmélet idealista lényege nem fér össze a dialektikus materializmussal, amely irány viszont jelenleg nemcsak az oroszok világnézete, hanem a világ minden haladó emberéé.

Meg kell továbbá jegyeznünk, hogy »az oroszok« távolról sem azon nézőpont ellen »tiltakoznak oly erélyesen«, amely *Wheland* könyvének idézett részletében jut kifejezésre.

Senki sem fogja vitatni új matematikai módszerek felfedezésének jogos voltát, ha azok például a számítás kényelmességét célozzák. Senki sem fog tiltakozni, mondjuk, a többdimenziós térről alkotott fogalmak vagy fiktív értékek használata ellen.

A hiba abban a pillanatban kezdődik, amikor ezeket a matematikai módszereket objektivizálják, amikor tudatunktól független realitást tulajdonítanak nekik. A rezonancia-elméletben pedig éppen ez történik.

F. Engels, a matematikusokat az idealista hibáktól, az anyagról való megfeledkezéstől óvva, ezt írta: »... ha azonban egyszer már hozzászoktunk ahhoz, hogy a $\sqrt{-1}$-nek vagy a negyedik dimenziónak fejünkön kívül bármilyen realitást tulajdonítsunk, akkor már nem sokat számít, továbbmegy-e valaki még egy lépéssel és a médiumok szellemvilágát is elfogadja.« (A természet dialektikája, Szikra, 1948. 70. old.)

A Journal of Chemical Education című szaklap szerkesztőségének előbb idézett kísérő sorai azt mutatják, hogy a szerkesztőség még nem érti meg (vagy nem akarja megérteni) a rezonancia-elmélet azon bírálatának jellegét, amelyben az a Szovjetunióban részesült.*

A Chemical and Engineering News című lap hasábjain (*30.* 24. sz. 1952. 2474.) megjelent *G. Kosolapoff* amerikai kémikus »A rezonancia hiányáról Kelet és Nyugat között« című írása, amely e folyóirat kiadójának szólt (*G. M. Kosolapoff*: »On «Nonresonance» between East and West«).

Kosolapoff azt tartja, hogy a rezonancia-elméletnek a szovjet kémikusok általi megbírálása félreértésen alapszik, amely azáltal jött létre, hogy *Pauling* eszméit mind a szovjet kémikusok, mind pedig sok nyugati kémikus pontatlanul interpretálta. *Kosolapoff* azt állítja, hogy a valóságban *Pauling* szerint a rezonanciáról alkotott elképzelések azonos értelműek az elektrontautomeriáról alkotott elképzelésekkel.

»A szovjet kémikusok támadásának legfőbb tárgya az« — írja *Kosolapoff* —, hogy több szerkezeti képletet használnak azon anyagok molekuláinak ábrázolására, amelyekben a jelenleg rezonanciának nevezett jelenség megfigyelhető. A szovjet kémikusok főként azon elképzelés iránt viselkednek ellenszenvvel, hogy ezek a külön-külön vett individuális struktúrák nem jelentik a molekulát, fiktív szuperpozíciójuk azonban a sajátságok összességét ábrázolja.

A helyzetet egyáltalában nem könnyítették meg azok a kijelentések, amelyek Nyugaton e kérdés vitája kapcsán elhangzottak; e kijelentések értelmében alá kell húzni, hogy a rezonáló molekula nem tekinthető úgy, mintha az a Kekulé-féle oszcilláció állapotában volna és, hogy a rezonancia-struktúrák összességét nem dinamikus típusú rend-

* A közölt idézet, éppen úgy, mint az összes további idézetek (a japán szaklapból vett idézet kivételével) e közlemény szerzőjének fordítása. — A szerk.

* Meg kell említenünk, hogy *V. M. Tatevszkij* és *M. I. Sahparonov* cikkének idézett részleteit tendenciózusan válogatták össze. Az említett vitacikk több helyen — sajnos — olyan éles kifejezéseket tartalmaz, amelyek csupán zavarhatják a kérdés lényegének tisztázását. A Journal of Chemical Education című szaklap szerkesztősége viszont, elhagyva *V. M. Tatevszkij* és *M. I. Sahparonov* cikkéből a rezonancia-elmélet bírálatának minden lényeges részét, csupán azokat a részleteket közölte, ahol a szerzők túlzottan éles vitakifejezéseket használnak. Mint ismeretes azonban, a vitában nem az egyik vagy másik vitacikk hangja a döntő, hanem a felhozott érvek összessége.

szerként kell kezelni, hanem a részek sztatikus fiktív összegezése gyanánt.

Ha nem teljesen tévedek dr. *Pauling* világos munkájának interpretálásában, az előbb kifejtett elképzelés szöges ellentétben áll a rezonancia tényleges megértésével. A rezonancia dinamikus jellegű koncepció, amely a molekulán belüli interatomális távolságoknak a hőmozgás eredményeképpen bekövetkező változását veszi figyelembe. E vibrálás során egyes molekulákban az atomok és a hozzájuk kötődő elektronok rezgés-amplitudói időnként meghaladják az interatomális távolságokat, aminek következtében lehetővé válik az elektronok átrendeződése és olyan alakzatok létrejötte, amelyeket például úgy nevezhetünk, mint az egyszerű kötésekből időlegesen történő kettőskötés-kialakulást illetve ennek fordítottját. Ez az elképzelés teljesen világos, logikus és elkerülhetetlen (inescapable).

Mégis, a szerves kémiai könyvekben állandóan találhatók olyan állítások, hogy a rezonancia nem tekintendő dinamikus egyensúlynak; ezen állítások szemantikusan betiltják a dinamikus rendszer koncepcióját, s így aligha lehet csodálkoznunk, hogy ellenvetések hangzanak el velük szemben, és ezek az ellenvetések a jövőben mind hangosabbakká fognak válni.

Anélkül, hogy az elektrontautomeria eszmei lényegének bírálatába bocsájtkoznánk, megjegyezzük, hogy *Kosolapoff* írása más szempontból is érdekes. E cikk megmutatta, hogy a »rezonancia« nem csupán az Óceán két partján élő kémikusok között »hiányzik«, hanem még az amerikai kémikusok között is.

Bár *Pauling* »A kémiai kötés természete« című könyvének (1947) van egy olyan fejezete, amely könnyen taglalható az elektron-tautomeria szellemében (lásd a 413. oldalt), a rezonancia-koncepció azonban egészében véve távolról sem azonos értelmű, sőt még csak nem is analóg sem fizikailag, sem metodológiailag az elektron-tautomeria elképzelésével.

Azelektron-tautomeria-koncepció mellett kardoskodva *Kosolapoff* lényegében véve elveti *Pauling* rezonancia-elméletét.

Nem csodálatos, hogy a rezonancia Kosolapofffféle interpretálása erélyes visszautasításra talált *D. Wheland* részéről, aki ugyanezen szaklapban »Ismét a rezonancia« címen jelentetett meg cikket (*G. Wheland:* »Resonance Again«. Chemical and Engineering News, *30.* 31. sz. 1952. 3560.).

Jellemző tehát, hogy még az amerikai kémikusok között — akik sok éve alkalmazzák a rezonancia-elméletet — sincs összhang abban a tekintetben, hogy a rezonancia-elmélet voltaképpen mit is jelent.

Wheland előbb említett írásában van néhány olyan kijelentés is, amelyet — úgy látszik — a szovjet kémikusok rezonancia-bírálatára adott válasznak kell tekinteni.

Így például, *Wheland* elismeri, hogy a szovjet kémikusok »... tökéletesen pontosan és helyesen mutatták ki, hogy a (»rezonanciában« — *O. R.*) részt vevő struktúrák nem lehetnek reálisak...«

A továbbiakban azonban *Wheland* egyszerre csak arról akarja meggyőzni az olvasót, hogy az egész csetepaté onnan származik, hogy »az oroszok a helytelen interpretációt tévesen magával a rezonancia-elmélettel azonosítják«.

Nem tudjuk, hogy milyen anyagok alapján alkotta meg *Wheland* ezt az álláspontját a szovjet kémikusok véleményével kapcsolatban. Ismeretes azonban, hogy angol nyelvre elegendő mennyiségben fordítottak le olyan szovjet anyagot, amelynek alapján lehetővé válik határozott ítéletet alkotni arról, hogy szóba sem jöhet az, hogy a szovjet tudósok helytelenül interpretálnák a rezonancia koncepcióját.

Wheland előbbi megállapításának tarthatatlansága minden objektív olvasó számára világos.

Ha *Wheland* a Chemical and Engineering News szerkesztőjének írt levelét bizonyos mértékig válasznak tekinti a szovjet tudósok bírálatára, úgy az ilyen válasz nem kielégítő és elégtelen volta kizár minden kétséget.

A kémiai szerkezet-elméletnek a szovjet tudósok által felvetett kérdései Japánban is visszhangra találtak, a Kémiai Évkönyv című folyóirat hasábjain (»Kagaku-no roiki«, 7. 1. kiad., 1953. 6—29. old.), ahol a legjelentősebb japán kémikusok tizenegy cikke jelent meg. Sajnálatos módon a szovjet tudósok munkái közül a vita alapját csupán *D. N. Kurszanov* és munkatársainak cikke képezte (Uszpehi Himii. XIX. 5. kiad., 1950. 529—544.) valamint néhány töredék *V. M. Tatevszkij* és *M. I Sahparonov* cikkéből (Voproszü Filoszofii, 3. sz. 1949. 176.); az említett anyagot a Journal of Chemical Education című amerikai szaklapból fordították japánra (*29.* 1952. 1. sz. 2—13.). Sem más szovjet vitacikkekkel sem pedig a Sz. U. Tud. Akadémiája Kémiai Osztályának referátumával, amely a szovjet tudósok főálláspontját fejezi ki, a japán kémikusok nem ismerkedtek meg. Természetes, hogy ez a körülmény jelentékeny mértékben csökkenti a Japánban lezajlott vita értékét, minthogy a japán tudósok egész sereg kérdésben vagy nem ismerik a szovjet kémikusok álláspontját, vagy helytelen elképzeléseik vannak arról.

Csaknem mindegyik japán kémikus megjegyzi, hogy kevéssé van tisztában a szovjet tudósok álláspontjával, némelyikük pedig elégedetlenségét fejezik ki a vita megszervezésével, különösen pedig a Journal of Chemical Education című lap álláspontjával kapcsolatban. Így például, *Tamura Szaburo* (tokiói egyetem) ezt írja: »... arra, hogy a »rezonancia-elmélet« nem áll szoros kapcsolatban a kvantummechanikával, a szovjet tudósokon kívül sok más fizikus és kémikus is rámutatott. De akkor a folyóirat szerkesztője látva, hogy a bírálat a Szovjetunióból jön, szükségesnek tartja e bírálat azonnali visszautasítását ... Ha a lap szerkesztője valóban a kémiai szerkezet-elmélet továbbfejlesztését kívánja, és ha tényleg azt akarja, hogy a Journal of Chemical Education az »egészséges tudomány menedékhelyévé« váljék, úgy gyökerében más álláspontot kellene elfog-

lalnia. Ahelyett, hogy e tanácskozás referátumát* közölné, abban az irányban kellene erőfeszítéseket tennie, hogy a szovjet tudósok nagyszámú szerkezetelméleti cikkéből készítsen áttekintést — amely cikkek ezen értekezlet referátumának alapját képezték — és ezáltal az olvasó szabad véleményére bízza annak eldöntését, hogy helyes-e, avagy nem helyes a szovjet kémiai szerkezet-elmélet. A Journal of Chemical Education szerkesztősége által elfoglalt álláspontot valahogy nem tudok, nem érezni egy egészségtelen politikai mellékízt: a szerkesztőség az értekezlet referátumát a szerkesztő szubjektív megjegyzéseivel együtt tette közzé, a kommentár pedig két cikkre hivatkozik, amelyek egyikét a lap csupán töredékesen közli«.

A japán tudósok véleménye a rezonancia-elmélet kérdésében igen különböző. A japán kémikusok többsége a rezonancia-elméletet tévesen a kvantummechanika elszakíthatatlan részének tekinti (*Kirijama Josziti, Koidzumi Maszao, Kodzima Hidzo, Morino Jonedzo*), és csupán kevesen veszik észre, hogy nincs szerves kapcsolat a kvantummechanika és a rezonancia-elmélet között.

A japán kémikusok nem foglalkoznak azzal a kérdéssel, hogy fizikai jelenség-e a rezonancia; egyikük sem adja meg a rezonancia-elmélet világos meghatározását, bár mindegyikük másképp fogja fel azt. Így *Koidzumi Maszao*, *Kodera Akira* és mások aláhúzzák, hogy a rezonancia-struktúrák nem léteznek. *Hirota Kodzo* ugyanakkor, éppen ellenkezőleg, azt írja a rezonancia-elméletről, hogy: »... az ezen elmélet által előre megjósolt mindenható rezonancia-struktúrákat mindeddig nem találták meg kísérletileg, és emellett felfedezésük valószínűsége elméletileg igen csekély.« Minthogy annak felfedezési lehetősége, ami nem létezik, elméletileg is, gyakorlatilag is a nullával egyenlő, világos, hogy *Hirota Kodzo* a rezonancia-struktúrák létezését elektron-tautomerek formájában tartja lehetségesnek.

Nagai Joszio, *Goto Nabujuki* és *Hagata Hirobumi* sajnálatukat fejezik ki, hogy a rezonancia-elmélet bírálata csak a legutóbbi időben vette kezdetét, nem pedig tíz évvel korábban. Ezt írják: »Jelenleg, amikor a rezonancia-elmélet bírálata napról-napra szélesedik, meg kell mondanunk, hogy azt, ami ez idő szerint a kritika tárgyát képezi, a rezonancia-elmélet elméletileg is, logikailag is már elejétől fogva tartalmazta ... Az, hogy napjainkban, ha elkésve is, megszületett a rezonancia-elmélet bírálata — kitűnő. A bírálat az elmélet mozgatója; kialakul majd egy kielégítőbb elmélet is ...«

Több tudós (*Tamura Szaburo*, *Kodzimo Hidzo*) aláhúzza, hogy *Pauling* elméletének metodológiai alapja az Amerikában elterjedt pragmatizmus, továbbá bírálja az elmélet megalapozásának pragmatikus módszerét.

Egyes japán kémikusok megkísérlik, hogy képet alkossanak *Butlerov*nak a kémiai szerkezet-elmélet létrehozásában játszott szerepéről, mindezek a kísérletek azonban jelentékeny mértékben találgató jellegűek, minthogy *Butlerov* munkáit a japán tudósok egyáltalában nem ismerik és *Butlerov*ról először csupán *D. N. Kurszanov* és munkatársainak cikkében hallottak. Meg kell általában említenünk, hogy a japán tudósok keveset tudnak a Szovjetunió tudományos életéről.

Nem lehet nem egyetértenünk *Tamura Szaburo*nak e helyzet okairól alkotott véleményével. Az említett tudós így ír: »Amikor arról beszélünk, hogy a politika uralkodik a tudomány fölött, elsősorban a magunk portáján kell körülnéznünk — ninesenek-e vajjon környezetünkben is hasonló tények. Vajjon a japánok, ezen belül a japán tudósok is, nem tesznek-e szemükre szemellenzőt, vagy nem csinálja-e meg ezt velük valaki más, utána pedig nem tekintik-e ezt az ellenzőt olyan vasfüggönynek, amelyet az ellenfél bocsátott le.«

A rezonancia-elmélet első bírálója Németországban az ismert elméleti szerves kémikus, *Walter Hückel* volt.* *Hückel* a következő módon bizonyítja be, hogy a rezonancia fogalmát el kell vetnünk: «*L. Pauling* rendszerint a különböző struktúrák közötti rezonancia fogalmát használja. Abból a tökéletlen analógiából indul ki, amely egy konjugált mechanikai rendszer és a *Pauling* által használt közelítő számítási módszer struktúra-eloszlása között fennáll. Minthogy e fogalom használata hamis elképzelést szül az említett eloszlást illetőleg, el kell azt vetnünk (t. i. a fogalmat — *O. R.*), mint olyat, amely hibákhoz vezet (*W. Hückel*: Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, B. 2., 363. old. Leipzig, 1948.).

P. Rumpf francia tudós »Az anyagszerkezeti elképzelések és a szerves kémiai képletek fejlődése a XIX. század kezdetétől napjainkig« című cikke (*Paul Rumpf*: »L'évolution des idées sur la structure de la matière et sur la signification des formules de la chimie organique, depuis le debut du XIX-e siècle«), amely a La Pensée című folyóiratban (41. sz. 97—106. és 41. sz. 32—48. 1952.) jelent meg, a kémiai elmélet több fontos kérdésének történelmi tárgyalása található meg. A cikk nagy figyelmet fordít a Szovjetunióban lezajlott szerkezetelméleti vitára. A »Rezonancia-álelmélet« című fejezetben *P. Rumpf* történetileg taglalja a koncepció létrejöttét és közli a szovjet kémikusok ezzel kapcsolatos bírálatát.

P. Rumpf osztja és támogatja a szovjet tudósoknak a rezonancia-koncepcióval kapcsolatos álláspontját.

Egészben véve *P. Rumpf* munkája jó illusztrációja e szerző helyes következtető képességének, amely szerint az elméleti kémia egészen 150 esztendős története az ismeret olyan fogalmához vezet, mint amelyet *V. I. Lenin* határozott meg a »Filozófiai füzetek«-ben: »A megismerés a gondolkozás örökös, végtelen közeledése a tárgyhoz. A termé-

* Itt *D. N. Kurszanov* és munkatársainak korábban már említett cikkéről van szó, amely nem más, mint a Sz. U. Tud. Akadémiája Szerves Kémiai Intézete Bizottságának referátuma; e referátumot 1950-ben készítették el az Intézet Tudományos Tanácsának ülésén. Sok japán tudós ezt a dokumentumot tévesen a Sz. U. Tud. Akadémiája Kémiai Osztálya referátumának tekinti, amely 1951-ben hangzott el és a kémiai zerkezet-elmélet kérdéseivel foglalkozott.

* Maga *W. Hückel* a mezomeria-koncepció híve, amelyet azonban rendszerint a vegyérték- vagy elektrontautomeria szellemében tárgyal.

szetnek az ember gondolkodásában való tükröződését nem »élettelenül«, nem »absztrakt módon«, nem mozgás nélkülinek, ellentmondás nélkülinek kell felfognunk, hanem a mozgás örök folyamatában, az ellentétek keletkezésének és megoldódásának folyamatában kell vizsgálnunk« (Filozófiai füzetek, 168. old., 1947. oroszul).

Az utóbbi időben a rezonancia-elméletet több angol kvantummechanikai teoretikus is bírálta. Így például *Coulson* rámutatott, hogy e koncepció alapjai önkényesek. *Longuet—Higgins* aláhúzta, hogy a rezonancia-elméletet, mely mindez ideig a legáltalánosabb elmélet, »... nehéz úgy tekintenünk, mint a vegyérték-elmélet szigorú kiterjesztését, minthogy a rezonancia-elmélet a vegyérték-elméletből inkább intuitív egyszerűsítések, mint a szigorú logika alapján keletkezett.« [*H. C. Longuet—Higgins*: »Progrès récents dans la theorie de la liaison chimique«. A Francia Fizikai-Kémiai Társaság 3. évi ülésének referátuma (az ülés tárgyát a molekulaszerkezet tanulmányozásának új eredményei képezték; ideje: 1953. június)].

Nem beszélve arról, hogy a rezonancia-elméletnek az angol teoretikusoktól származó ezen bírálata elkésett, e bírálat egyoldalú és tökéletesen nem-kielégítő is egyben.

Az 1951. évi összszövetségi konferencia eredményei Angliában a Nature és a The Modern Quarterly című folyóiratok hasábjain láttak napvilágot.

A Nature 1952. évi januári számainak egyikében (*169*. No. 4290. 92—94.) nyomtatásban megtalálható az összszövetségi konferencia határozata; ugyanezen lap márciusi számában pedig az »A kémiai szerkezet-elmélet a szerves kémiában: *A. M. Butlerov*« című anonim cikk (*169*. No. 4296. 353.), májusban pedig *A. E. Stubbs* »A molekulaszerkezet problémájának jelenlegi megoldása a Szovjetunióban« című cikke (*169*. No. 4308. 860.).

A két utóbbi cikknél meg kell kissé állapodnunk. Mint ismeretes, az 1951. évi összszövetségi konferencia határozata rámutat, hogy a rezonancia illetve a mezomeria koncepciója, minthogy fizikailag tarthatatlan és gyakorlati szempontból terméketlen, ellentétekben áll *A. M. Butlerov* kémiai szerkezet-elméletének alaptételeivel, amelyeken az egész modern szerves kémia nyugszik.

A Nature névtelen cikkének szerzője úgy véli, hogy »az ilyen indokolatlan állítások ellenőrzendők«; cikke éppen ezzel az »ellenőrzéssel« foglalkozik. Az anonim szerző helyesen állapítja meg, hogy a tautomeria jelenségét *A. M. Butlerov* fedezte fel és értékelte helyesen (1877-ben), majd később, más vegyületeken *A. Bayer* (1883-ban). Az említett cikk teljes egészében *A. M. Butlerov* és *A. Bayer* a tautomeriával kapcsolatos nézeteinek ismertetésével foglalkozik.

E nézeteket kifejtve azonban a szerző váratlanul az alábbi összefoglaláshoz érkezik el: »*Butlerov*nak és *Bayer*nek a tautomeriával kapcsolatos nézeteiben nincs semmiféle közös vonás a mezomeria-elmélettel, amely nem az atomok elrendeződését írja le, hanem csupán egy rögzített kötésű egységes struktúra elektron-elrendeződését« (Nature, *169*, 1952. No. 4296. 353.).

Jegyezzük meg mindenekelőtt, hogy az általunk idézett befejező mondat önmagában véve tökéletesen helyes. A tautomeria területe és a mezomeria területe valóban két különböző terület. Minthogy azonban a szerző e gondolatot vitacikkben szerepelteti, a szovjet kémikusoknak ezáltal (bár csak hallgatólagosan) ezzel ellenkező, tehát helytelen gondolatot tulajdonít. Ki és mikor állította a szovjet kémikusok közül, hogy a tautomeria-elképzelések és a mezomeria-elképzelések alkalmazási területe egy és ugyanaz? Ki állította a szovjet kémikusok közül, hogy a mezomeria-elméletet egyedül amiatt kell elvetni, mivel ellentmond *Butlerov* tautomeria-elképzeléseinek? Az összszövetségi tanácskozás határozatában erről szó sincs. Nincsen szó erről a Sz. U. Tud. Akadémiája Kém. Osztályának referátumában sem, amelyet az említett tanácskozáson vitattak meg.

A névtelen cikk szerzője tehát maga tulajdonít a szovjet kémikusoknak helytelen álláspontot, amelyet azután — természetesen — könnyen megcáfol.

Ezzel azonban nem merítettük ki az említett cikk furcsaságait. A cikk a következő címet viseli: »A kémiai szerkezet-elmélet a szerves kémiában: *A. M. Butlerov*«, naiv módon pedig csupán *A. M. Butlerov*nak a tautomeriával kapcsolatos elképzeléseit tartalmazza. A cikkben egyetlen betű sincs *A. M. Butlerov* voltaképpeni szerkezetelméletéről, sem pedig annak alaptételeiről. A szerző tehát (ismét csak hallgatólagosan) azt a benyomást igyekszik kelteni az olvasóban, hogy *A. M. Butlerov* kémiai szerkezet-elmélete lényegében a tautomeriáról alkotott elképzelésekre redukálható.

Nehéz eldöntenünk, hogy e tárgyalásmódot a jóindulatúnak nem mondható vitafogások közé kell-e sorolnunk, avagy annak kell tulajdonítanunk, hogy a szerző kevéssé ismeri az általa taglalt kérdést. Csupán azt sajnáljuk, hogy a Nature című folyóirat szerkesztősége minden kommentár nélkül közli az ismeretlenség homályába burkolózó szerzőnek a valóságot ennyire elferdítő cikkét.

Stubbs »A molekula-szerkezet problémájának mai megoldása a Szovjetunióban« című cikke (Nature, *169*. No. 4308. 1952. 860.) meglehetősen részletes összefoglalása a Szovjetunióban lezajlott szerkezetelméleti vitának. Ezen összefoglalás alapját az képezte, hogy a szerző tanulmányozta az 1951. évi összszövetségi tanácskozás anyagait, továbbá a szovjet kémikusok több vitacikkét, amelyek e tanácskozásig jelentek meg, végül olyan cikkeket, amelyek a tanácskozás eredményeit ismertették (l. a Voproszü Filoszofii című folyóirat 1951. évi 4. számát).

Az említett szerző gyakran idézi a szovjet szakirodalomban megjelent anyagok egyes részleteit, azonban ritkán és szűkszavúan közli saját nézeteit a tárgyalt kérdésekkel kapcsolatban.

Stubbs kezdetben helyesen fejti ki *Butlerov* kémiai szerkezet-elméletének alaptételeit; *Butlerov*nak és *Kekulé*nak a cikkben idézett megállapításaiból világosan kiderül, hogy a két tudós nézetei elvileg különböztek egymástól, mivel *Kekulé* 1861 után is megmaradt a típus-elmélet mellett.

A cikk továbbá kifejti a rezonancia-elmélet illetve mezomeria-elmélet vitájának lényegét valamint a kvantummechanikai számítások kémiai alkalmazásával kapcsolatos polémia tartalmát. Befejezésül a szerző rámutat, hogy »a szerves molekulák reakcióképességének az indukció, a konjugáció, a gyökeffektusok stb. alapján való értelmezése ismerős számunkra és általában elfogadható (t. i. a nyugati kémikusok számára. — A ford.)«.

A *Stubbs* által hozzáfűzött magyarázatok közül kettő különösebb figyelmet érdemel.

*A. M. Butlerov*nak a szerves kémia elméleti továbbfejlesztésében játszott szerepének ismertetése során a szerző ezt írja: »*Butlerov* elemezte az izomeria jelenségét, amely magában foglalja a tautomeriát is (1862). Utóbbi, természetesen, semmi módon nem fér össze egy olyan elmélettel, amely a szerves anyagok számára *egyetlen egységes* struktúrát posztulál« (ritkítás tőlem — *O. R.*). Utóbbi mondat alapján az olvasóban az a benyomás alakulhat ki, hogy a tautomeriáról alkotott elképzelések nem egyeztethetők össze a szerves anyagok többstruktúrájúságának tételével. Ez azonban, valószínűleg, a félreértés eredménye. A választ erre a kérdésre maga *Butlerov* adta meg.*

Butlerov, kiindulva az atomok molekulán belüli dinamikus kölcsönhatásának elképzeléséből, csupán a kémiai szerkezet fogalmának megállapítása után láthatta előre a tautomeria jelenségét. Ezt írta: »Az esetek túlnyomó többségében olyan anyagokkal van dolgunk, amelyeknek gázalakú, vagy folyékony anyagában — közönséges körülmények között — a kémiai egyensúlynak az felel meg, hogy egy bizonyos, meghatározott kémiai szerkezettel rendelkező részecskék végtelenül sokszor nagyobb számban vannak jelen, mint a más, (az előbbivel izomer) szerkezetű részecskék, azonban valószínű, hogy egyes esetekben találkozhatunk olyan testekkel is, amelyek anyaga állandóan tartalmaz észrevehető mennyiségben különböző kémiai szerkezetű, izomer részecskéket, egymással állandóan »vetélkedő«, egyik szerkezetből a másikba átcsoportosuló részecskéket. Az első esetben bátran beszélhetünk az adott test meghatározott kémiai szerkezetéről, a második esetben viszont az a megállapítás, hogy a részecskéknek egyetlen meghatározott szerkezete van, haszontalan, minthogy a kérdéses anyagban különböző (pl. kétféle) szerkezetű részecskék vannak jelen, és ha a részecskék hajlamosak az átrendeződésre, az egész anyag — magától értetődőleg — vagy az egyik, vagy a másik szerkezetnek megfelelő reakciókra lesz hajlamos, függően a ható reagens természetétől, hogy úgy mondjuk, a reakció irányító hatásától. Ilyen kettős szerkezetű részecske lesz például a ciánsav, a kéksav stb. Ebből a nézőpontból haszontalannak tűnnek azok a törekvések, amelyek annak eldöntésére irányulnak, hogy a ciánsav hidrát- avagy karbimidszerkezetű, illetve a kéksav nitril- vagy pedig karbilaminszerkezetű stb. Ez a nézőpont kizárja a kémiai szerkezettel kapcsolatos túlzottan abszolút elképzeléseket és — úgy vélem — meg képes magyarázni egynémely jelenséget, például a melléktermékek képződését egyes reakciók esetén stb.« (*A. M. Butlerov:* »Válogatott szerves kémiai munkái«, 371—372. old., Szovjet Akadémiai Kiadó, 1951. oroszul.)

Felvázolva a közönséges szerkezeti elképzelések alkalmazhatóságának határait, *Butlerov* egyúttal aláhúzza, hogy minden adott molekulához egy meghatározott szerkezet tarozik. Így, *N. A. Mensutkin*nak válaszolva, aki »szerves kémiai előadásaiban« pontatlanul fejtette ki *Butlerov* nézeteit, a következőket írta: »Ezt olvasva arra lehet gondolni, hogy én lehetségesnek tartom, hogy ugyanazon részecskének egyidejűleg különböző szerkezetei vannak. Az efféle feltételezés nyilvánvaló badarság volna; az. hogy egy anyagban különböző szerkezetű részecskék vannak egyszerre jelen, egyáltalában nem mond ellent a kémiai szerkezet fogalmának« (ugyanott, 457. old.).

Az előbbiekből világos, hogy szó sem lehet arról, hogy a tautomeriáról alkotott elképzelés és az egyes vegyületek többstruktúrájúságának elképzelése összeférhetetlen.

Amikor a rezonancia-elmélet illetve mezomeria-elmélet vitájának jellegét ismerteti, *Stubbs* így ír: »*Butlerov* elméletét úgy tekintik (a szovjet kémikusok — *O. R.*), mint azon helyes irányt, amelyben a modern kvantummechanikai elektron-elméletnek tovább kell fejlődnie; emellett azt tartják, hogy a rezonancia- (mezomeria-) elmélet azon formájában, ahogyan általában használatos, nem egyeztethető össze ezzel az elmélettel, mivel lehetségesnek tartja, hogy egy meghatározott anyag molekulájában egynéhány különböző struktúra van jelen, amelyek egymástól a vegyérték-kötések eloszlásában minőségileg különböznek.

A rezonancia-vitában feltűnő az olyan kísérleti tényekre való utalás hiánya, mint a termokémiai adatok vagy a kötéstávolságok. Valójában vévo, ezt az elmélotet nem azon az alapon vetették el, hogy nem felel meg a kísérleti tényeknek, hanem metodológiai és filozófiai alapon (ritkítás tőlem — *O. R.*). Az ellenvetések három csoportba oszthatók: idealizmus, önkényesség (arbitrariness) és mechanicizmus«.

Ami az »olyan kísérleti tényekre való utalást« illeti, »mint a termokémiai adatok vagy a kötéshosszúságok«, — a rezonancia-elmélet, természetesen, könnyen meg tudott »magyarázni« bármely kísérleti tényt. Hiszen e célból elegendő csupán valamilyen új rezonancia-struktúrát felírni, és kijelenteni, hogy éppen ez a struktúra felelős a kérdéses anyag újonnan felfedezett tulajdonságáért.

* Ez az állítás csupán egyetlen esetben helyes, nevezetesen akkor, ha »szerves anyag« kifejezés alatt nem csupán az olyan testeket értjük, amelyek egynemű molekulákból állnak, hanem az olyan testeket is, amelyek tautomer anyagok egyensúlyi elegyének tekinthetők. *Stubbs* azonban — valószínűleg — nem veszi figyelembe ezt az utóbbi esetet, minthogy ezen anyagokat jelenleg rendszerint »allelotrop elegyeknek« nevezik.

A rezonancia-elmélet — mint a maga idejében a típus-elmélet — csak a kísérletek mögött kullogh atott. Meg kell jegyeznünk, hogy a rezonancia-elmélet egyenlő sikerrel támasztotta alá mind a helyes, mind a helytelen kísérleteket.

Ebből a szempontból érdekes a véleménye a rezonancia-elmélet Szovjetunió-beli volt legaktívabb híveinek: *Ja. K. Szürkin* professzornak, a Sz. U. Tud. Akadémiája levelező tagjának és *M. E. Djatkina*nak, a kémiai tudományok doktorának.

Saját hibáikat elemezve és a rezonancia- illetve mezomeria-elméletet bírálva, *Ja. K. Szürkin* és *M. E. Djatkina* a következőket írják: A »rezonancia-elmélet« rezonancia-struktúrákat alkalmaz a kémiai kísérletek eredményeinek megmagyarázására. Ez mindenekelőtt lehetőséget nyujt arra, hogy a kísérletek bármely hibájára »magyarázatot« találjunk. Így például, azon hibás kísérleti adatokat, amelyek értelmében a dibenzil két metilén-csoportja között állítólag megnövekedett távolság van, minden nehézség nélkül úgy értékelték, mint a dibenzil szétesési tendenciáját két tolil-gyökre,* aminek folytán a kérdéses molekulán belüli távolságnak meg kellett növekednie. A további kísérletek azonban azt mutatták, hogy e távolság a normálisnál kisebb, ahelyett, hogy nagyobb volna. Pontosan ugyanígy a hibás spektrográfiai vizsgálatok magyarázatára be kellett »bizonyítani«, hogy a benzoesav ionjának gyűrűjében az elektronok eltolódnak, s így ez az ion orto- és para-helyzetbe orientálódik. A »magyarázatot« azonnal megtalálták. Felírták a benzoesav ionjának egy olyan struktúráját, amelyben a karboxil-csoport két oxigén-atomja között vegyértékvonal szerepel, aminek következtében a negatív töltés a gyűrű orto-helyzetébe tolódik el. Utóbb kiderült, hogy kísérleti hibáról van szó. Mindig meg volt tehát a lehetőség arra, hogy valamilyen fiktív »struktúrát« találjunk és ezzel megnyugodjunk. Lehetővé vált továbbá bonyolult és az első látásra még fel-nemderítettnek tűnő tények megmagyarázása is, esetről esetre ad hoc kitalált struktúrákkal. Így például, a fluor-organikus vegyületekben szereplő megrövidült távolságot úgy értelmezték, hogy a fluornak kétvegyértékű állapotot és pozitív töltést tulajdonítottak. Az adott bonyolult speciális esetben tehát a fluor — a Mendelejev-féle periódusos rendszernek ezen legnegatívabb eleme — elektropozitívvá és kétvegyértékűvé válik. Így keletkeztek a látszólagos magyarázatok.

A hibák e típusához tartoznak azok a magyarázatok, amelyek alapját a kémiai feladatoknak néhány struktúrára, avagy néhány struktúra és a közönséges illetve megnyúlt kötések közötti összehasonlításra való redukálása képezte. A struktúrák felírásához a »rezonancia-elméletben« formális sémákat használnak, amelyek nem fejezik ki a molekula reális állapotát. Ennek folytán lehetővé válik egy tetszőleges struktúra előtérbe hozása, ugyanakkor pedig esetről esetre egymást kizáró feltételezésekkel találkozhatunk. Így pl. a trifenil-, fluor-, klór-, bróm- és jódmetánnormális dipólusmomentum-értékének megmagyarázása céljából fel kell tenni, hogy valami gátolja a negatív töltéseknek a fenil-gyűrűkről az elektronegatív halogénekre való átvándorlását. És megfordítva, annak megmagyarázására, hogy a nitrobenzolnak a nitrometánhoz képest nagy a dipólusmomentuma, fel kell tenni, hogy a negatív töltések könnyebben tolódhatnak el a nitro-csoport elektronegatív oxigénatomjai felé. Vagyis létrejön a mindent-megmagyarázás készsége és képessége. Be kell látnunk, hogy az efféle magyarázatok nem mondhatók kielégítőnek.

A molekulaszerkezettel kapcsolatos, említett hibákat kiterjesztették a reakcióképesség kérdéseire is (a molekulákra vonatkoztatva azt, a reakció folyamán). Attól függően, hogy milyen lefolyású a reakció, kijelentik, hogy a molekula »egyik vagy másik rezonancia-formája reagál«. Ez több szerves reakció mechanizmusának tisztázásánál hibákat okozott (*Ja. K. Szürkin* és *M. E. Djatkina*: »A rezonancia- illetve mezomeria-elméletről«, Izvesztija Akademii Nauk SzSzSzR Kémiai Szekció, 1952. évi 6. sz. 1120. old.).

Stubbs megjegyzésével kapcsolatban rá kell mutatni, hogy az említett elmélet metodológiai és filozófiai hibáit ő — valószínűleg — nem tartja elegendőnek ahhoz, hogy e koncepciót elvesse. Ez az álláspont hibás. A rezonancia-elmélet nem az egyetlen és távolról sem az első olyan metodológiailag hibás koncepció, amelyben a tükröződést a tükrözendő tárgy gyanánt tüntetik fel. A tudomány története egész sereg ilyen koncepciót ismer, amelyek egyike-másika hosszabb időn át uralkodott. Ismeretes pl., hogy a termikus flogiszton-elmélet értelmében a hőt csaknem két évszázadon keresztül nem a közönséges anyag mozgásformájaként tekintették, hanem sajátos, titokzatos anyagnak tartották. Csak a mechanikai hőelmélet állította helyre e téren a rendet.

A flogiszton-elméletben a való viszonyok szintén a fejük tetején álltak; e téren a rend csupán az oxigén — a flogiszton reális ellenmérge — felfedezésével állt helyre.

Aligha akad ma már olyan tudós, aki kétségbe vonná a flogiszton-elmélet hibás voltát. A rezonancia-elmélet azonban ugyanabban a hibában szenved, mint a flogiszton-elmélet. A reálisan létező molekulák szerkezetét és sajátságait ezen elmélet szerint a reálisan nem létező rezonancia-struktúrák, az adott esetben objektíve nem létező rezonancia jelensége okozzák. Vajjon nem elegendő-e ez ahhoz, hogy egy komoly tudós elforduljon a rezonancia-elmélettől?

(Folytatása következik)

(Oroszból fordította: *Gyenes Péter*)

* Az idézett szerzők közleményében ehelyütt sajtóhiba van. Az említett gyökök nem tolil-, hanem benzil-gyökök.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 800 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 34993/55 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. március

Plazma-pótló dextrán heterodiszperzitásának és molekulaszerkezetének vizsgálata

KASSZÁN BÉLA, HEGEDŰS LÁSZLÓ, GUBA FERENC, BÁRÁNY MIHÁLYNÉ, TÖMÖRKÉNY ENDRE

A dextrán glukóz-molekulákból 1,6-α-kötéssel felépülő poliszacharid. A molekula láncalakú, és 1,4-kötésű elágazásokat is tartalmaz. Mikrobiológiai szintézissel keletkezik vagy állítható elő. A *Leuconostoc* fajhoz tartozó *L. mesenteroides* és *L. dextranicus* alkalmas táptalajon szacharózból szintetizál dextránt úgy, hogy enzimrendszerével a glukóz-fruktóz kötést bontja, majd a fruktózt visszahagyva a glukózt dextránná alakítja át. A dextrán kémiai identifikálása még a múlt században történt és *Scheibler* nevéhez fűződik,[1] aki mint a cukorfinomító eljárásnál a szűréseket megnehezítő kellemetlen szennyezést észlelte. Az 1940-es évekig a dextrán megmaradt tudományos jellegű problémának és csak keveset hallottunk róla az irodalomban. Ma azonban a kémiai, biológiai, orvosi folyóiratokban igen gyakran találkozunk vele, ipari jelentőségűvé vált. Ennek oka az a *Grönwall*tól és *Ingelman*tól származó felfedezés,[2] hogy bizonyos molekulasúlyú dextrán-preparátumok a plazmatérfogat pótlásával a plazma fizikai feladatát, a vérnyomás fenntartását elvégzik. Azóta más iparágakban, más munkaterületeken is alkalmazást nyer a dextrán illetőleg legkülönbözőbb származékai[3], a legjelentősebb azonban a plazmatérfogat-pótlóként való alkalmazása. Nem kívánunk itt kitérni a plazmatérfogat-pótlással kapcsolatos összes kérdésekre, azaz, hogy milyen feltételeket kell kielégítenie a jó plazmatérfogat-pótló anyagnak, hogyan lehetséges ezek alkalmazása, milyen eredményeket ismer ezen a területen az irodalom, stb.; ezekkel a kérdésekkel kapcsolatban utalunk a Magyar Kémikusok Lapja 1953. júliusi számában megjelent közleményre[4].

A dextrán a plazmatérfogat-pótlás terén ma már, ha sokszor vitatott, de mégis elismert, alkalmazott készítmény. A legjobb minőség legfontosabb kritériuma, — nem említve természetesen most azt, hogy semmiféle káros mellékhatást ne okozzon — hogy a lecsökkent vérnyomást minél gyorsabban és minél tartósabban állítsa vissza. Ez pedig az átlag molekulasúllyal illetőleg az átlag molekulasúly körüli eloszlással, a heterodiszperzitással van szoros összefüggésben. A nagy molekula szerepe a vérnyomás tartós helyreállításában abban áll, hogy megfelelő ozmózisnyomást biztosítson, a molekula ne diffundáljon át gyorsan a szövetnedvekbe, illetőleg ne ürüljön ki gyorsan a vesén keresztül. Ez a molekulasúly kérdésében felső és alsó határt szab meg, ami konkréten 30—150 ezer molekulasúly-intervallumnak felel meg, figyelembe véve, hogy a természetes plazmafehérjék átlag molekulasúlya kb. 70—80 ezer. Nem szükséges azonban, hogy a plazmatérfogat-pótló anyag ennyire homodiszperz legyen, sőt bizonyos szempontból még előnyös is, ha relatíve kisebb illetőleg nagyobb molekulákat is tartalmaz. A kisebb molekulák gyorsabban állítják helyre a vérpálya kolloid-ozmózisnyomását — természetesen gyorsabban is ürülnek ki a szervezetből — míg a nagyobb molekulák hosszabb ideig képesek azt fenntartani.

A mikrobiológiai szintézissel készült dextrán több milliós, sőt több tízmilliós molekulasúlyú. Ezért a nyers terméket megfelelő módszerekkel a kívánt molekulasúly értékéig le kell bontani. A lebontás módszerei közül a savas[5], lúgos[6] és enzimes[6a] hidrolízis, a termolízis[7], a váltakozó árammal[8] és ultrahanggal[9] történő lebontás ismeretes. Csak az utóbbi két módszer kecsegtet azzal a reménnyel, hogy (mivel a behatás csak a nagyobb mole-

[1] *Scheibler, E. F. Lafar:* Handbuch der technologischen Mykologie, Bd. I. und II. 2. Aufl., Jena, G. Fischer, 1904—14.

[2] *A. J. T. Grönwall, B. G. A. Ingelman:* Acta Physiol. Scand., 7. 1944. 97.; 9. 1945. 1.

[3] *G. L. Stahly, W. W. Carlson:* U. S. Patent 1,203,702.; 2,249,544. old.

[4] *Kasszán Béla:* Magy. Kémikusok Lapja, 7. 1953. 205.

[5] *A. J. T. Grönwall, B. G. A. Ingelman:* U. S. Patent 2,437,518.

A. R. Lockwood and *Swift:* U. S. Patent 2,565,507.

[6] *M. Stacey:* Abstracts of Papers, XIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, New-York, N. Y. Sept. 10 to 13, 1951. 623. old.

[6a] *B. Ingelman:* Acta Chem. Scand., 2. 1948. 803.

[7] *M. Stacey* and *F. G. Pautard:* Chem. and Ind., 1952. 1058.

I. A. Wolff, P. R. Watson, J. W. Sloan and *C. E. Rist:* Ind. Eng. Chem., 45. 1953. 755.

[8] *F. G. Pautard:* Chem. and. Ind., 1953. 1316.

[9] *A. R. Lockwood, A. E. James, F. G. Pautard:* Research (London), 4. 1951. 46.

M. Stacey: Research (London), 4. 1951. 48.

kulákat érinti) megfelelő körülmények alkalmazásával egy adott határértékig végezhetjük a lebontást, és ezáltal közvetlenül igen homodiszperz anyagot kaphatunk (ekkor is előfordul azonban, hogy már eredetileg, a lebontás előtt is voltak a nyers termékben a kívánt határértékek alatti molekulasúlyú frakciók). A többi eljárással kapott, kétségtelenül sokkal inkább heterodiszperz termékből utólag kell szeparálni a megfelelő intervallumba eső molekulasúlyú részt. A legújabb irodalmi adatok szerint lehetséges a közvetlen plazmatérfogat-pótlására alkalmas molekulasúlyú termék mikrobiológiai szintetizálása is[10]. A kapott anyag ekkor is meglehetősen heterodiszperz és a frakcionálás ugyancsak szükséges. Az eljárás egyetlen előnye, hogy az értékes frakciónak az összdextránra számított kitermelése sokkal jobb, mint más eljárás esetén. A heterodiszperzitás felderítésének illetőleg a homogénebb termékek előállításának módszere a *frakcionálás* és a lebontott anyag illetőleg az ebből nyert frakciók *molekulasúly-meghatározásai*.

Közleményünkben ismertetjük savas hidrolízissel készült, 0,16—0,21 viszkozitás-számmal jellemzett plazmatérfogat-pótló dextrán minták heterodiszperzitásának, a frakciók molekulasúlyainak és a molekulákban levő 1,6- és 1,4-kötések arányának meghatározását.

Frakcionálás

A frakcionálásnál szerepet játszó tényezők a következők: az oldat dextránkoncentrációja, a kicsapószer minősége és koncentrációja, a p_H és a hőfok. Bár az utóbbi két tényező is kétségkívül lényeges, a frakcionálásnál nem a p_H és hőfok függésére helyeztük a fősúlyt, mert a heterodiszperzitás szempontjából közömbös, hogy milyen p_H-n és hőfokon válnak le a frakciók. Az optimális p_H és hőfok az ipari kivitelezésnél és az értékes frakció jó kitermelésénél lényeges, ezért miután anyagaink heterodiszperzitását és molekulasúly viszonyait kísérleteinkben felderítettük, megállapítottuk ezen tényezők optimális viszonyait is. Minthogy megfigyeléseink szerint a dextrán csupán kifejezetten savas p_H-n csapódik ki rosszul, kísérleteinket szobahőfokon (23—26 C°) és 6—7 p_H között végeztük. Kicsapószernek 96%-os etanolt használtunk, nem találtunk azonban lényeges különbséget metanol vagy aceton alkalmazása esetén sem. A frakcionálandó dextrán-oldat koncentrációja lényeges abból a szempontból, hogy az egyes frakciók jól mérhető kicsapószerkoncentráció-különbségeknél váljanak le. Minél hígabb a dextrán-oldat, annál jobban és élesebben tudunk frakcionálni. A túlzottan híg oldatok azonban nagy térfogatokkal való munkát jelentenek, ha azt akarjuk, hogy az egyes frakciók legalább néhány grammnyi mennyiségűek legyenek. Ezért kísérleteinket 2 és 6%-os dextrán-koncentrációban végeztük. Az 1. táblázat mutatja, hogy ugyanazon kicsapószerkoncentráció esetén a dextrán-oldat koncentrációjától függően, ugyanazon dextrán esetén, az egyes kiváló frakciók az összanyag hány százalékát tsszik ki.

1. táblázat

D. 14—15 *jelű* ($[\eta] = 0{,}19$) *dextrán frakcionálása* 2%- *és* 6%-*os oldatban*

6%-os oldat		2%-os oldat	
Etanol térf.-%	Kivált frakció %	Etanol térf.-%	Kivált frakció %
40,0	48,3	40,0	22,6
42,2	59,1	42,2	36,0
44,3	74,1	44,3	47,6
46,2	80,0	46,2	65,3
48,1	85,8	48,1	77,0
50,0	92,5	50,0	83,6
66,6	100,0	66,6	100,0

A frakcionálást a következőképpen végeztük:

A dextrán-oldatot választótölcsérbe öntöttük, majd állandó rázás közben óvatosan megkezdtük az etanol adagolását. Megfelelő lassú adagolással és gyakori összerázással elérhető, hogy túrós kicsapódás ne következzék be. Az adagolást addig folytattuk, amíg egészen finom, de már szemmel is látható zavarosodás lépett fel. Ekkor az egész oldatot jól összeráztuk és ülepedni hagytuk. Sok esetben pár óra múlva, de 24 óra után feltétlenül, élesen szétvált két réteg, melyek teljesen kitisztultak. Az alsó, viszkózus rész a kicsapódott dextránt, vizet és kevés kicsapószert tartalmaz, ez egyszerűen leengedhető, így az elválasztás sokkal élesebb, mintha más edényben végezve a frakcionálást az elválasztás dekantálással történne. A választótölcsér leeresztő csövéhez odaragadt dextránt vízzel kvantitatíve hozzámoshatjuk a leengedett részhez. A következő frakció kiválasztását rendszerint már úgy végeztük, hogy előre meghatározott etanol-mennyiséget folyattunk a dextrán-oldathoz, ismét összeráztuk és ülepedni hagytuk. Az összerázás előnye a keveréssel szemben, hogy nincs keverő, amire rátapadhat a kicsapódó dextrán, és ha az etanolhozzáadást lassan, gyakori összerázás közben végezzük, az edény falához sem ragad a kiváló frakció.

Jelentősen meggyorsíthatjuk a frakcionálást a következőképpen: a dextrán-oldatot bürettából mérjük be centrifugacsőbe. Ugyancsak bürettából adagoljuk a kicsapószert. A zavarosodás fellépésekor az ülepedést centrifugálással gyorsítjuk, a centrifugacsöveket befedjük, hogy a kicsapószer jelentős párolgását elkerüljük; centrifugálás után a felső tiszta folyadékot egy másik csőbe öntjük át és a frakcionálást folytatjuk. Így néhány óra alatt 4—5 fő frakcióra bonthatjuk a vizsgálandó anyagot.

A frakcionálást 3 elv szerint hajtottuk végre: a) *egy* oldatból újabb és újabb kicsapószer-adagolással több egymásutáni frakciót választottunk le (differenciál-frakcionálás); b) több azonos mennyiségű és koncentrációjú oldathoz különböző mennyiségű kicsapószert adagolva, különböző mennyiségű első frakciót választottunk le (integrál-frakcionálás); c) néhány fő frakciót készítettünk a) mód-

[10] *H. Nadel, C. I. Randles, G. L. Stahly:* Appl. Microbiol., *1.* 1953. 217.

szer szerint, majd az első frakciót többször refrakcionáltuk. (Az adatokat a 2., 3., 4. táblázatok tartalmazzák.) Ez utóbbit az a több kísérletünkben tapasztalt tény tette szükségessé, hogy az első frakció mindig magával ragad kisebb molekulasúlyú részeket is, melyek molekulasúly nagyságrendben a második, esetleg harmadik fő frakció alá esnek, így az első frakció átlag molekulasúlyát jelentősen befolyásolják. Ezektől a kisebb molekulasúlyú részektől az első frakció többszöri refrakcionálásával szabadulhatunk meg.

2. táblázat

D. Ü/I. *jelű* ([η] = 0,19) *dextrán differenciál frakcionálása 6%-os oldatban*

Etanol. térf.-%	Kivált frakció %
37,5	10,5
38,2	10,5
39,1	21,4
39,8	7,5
40,4	7,5
41,8	2,7
42,5	4,4
43,1	1,7
44,4	7,5
45,8	3,7
46,8	4,7
47,9	3,7
48,9	1,7
50,0	1,4
52,3	3,7
54,5	3,7
58,3	3,7

3. táblázat

D. Ü/I. *jelű* ([η] = 0,19) *dextrán integrál frakcionálása 6%-os oldatban*

Frakció jele	Etanol térf.-%	Kivált frakció %
1a	37,5	15,6
1b	54,5	84,4
2a	41,4	53,3
2b	54,5	56,7
3a	44,4	66,6
3b	54,5	33,4
4a	47,3	90,0
4b	54,5	10,0
5a	50,0	96,6
5b	54,5	3,4

4. táblázat

D. 14–15. *jelű* ([η] = 0,19) *dextrán-oldat A frakciójának refrakcionálásai*

Frakció jele	Frakcionált oldat. konc., %	Etanol térf.-%	Kivált frakció % az eredeti összes anyagra számítva
A	6,0	40,0	48,3
A/1	2,2	37,5	19,7
A/2	2,2	41,1	15,4
A/3	2,2	50,0	11,9
A/1a	1,0	37,5	9,8

A dextrán-oldatok koncentrációinak meghatározására valamint a frakcionálás menetének kvantitatív ellenőrzésére az igen egyszerű, gyors és kielégítően pontos polarimetriás méréseket alkalmaztuk. (Dextrán-mintáink: $[\alpha]_D^{20°} = +192°$)

Frakcionálatlan termékek és frakciók molekulasúly-meghatározásai

Viszkozitásmérések és viszkozitásadatok.

A viszkozitásadatokból egyszerűen a molekulasúlyt számítani nem lehet. A mérés gyorsasága és egyszerűsége azonban arra késztet, hogy empírikus összefüggést keressünk a viszkozitás-adatok és más, exakt módszerrel meghatározott molekulasúly-adatok között. Ezért a továbbiakban közölt diffúziós és ultracentrifugás méréseink ismertetése előtt, melyekkel anyagaink molekulasúlyát meghatároztuk, viszkozitásméréseinket ismertetjük.

A nagy molekulájú anyagok egyik jellemző adata a viszkozitás-szám:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta/\eta_0 - 1}{c} \quad \textit{ahol}$$

$[\eta]$ = viszkozitás-szám
η = az oldat viszkozitása
η_0 = az oldószer viszkozitása
$\eta/\eta_0 - 1 = \eta_{sp.}$ = fajlagos viszkozitás
c = koncentráció (g oldott anyag 100 ml oldatban)

A viszkozitás-szám meghatározását Ostwald-féle viszkoziméterben végeztük 25 C°-on. A dextránt foszfátpufferban oldottuk (0,025 m Na_2HPO_4 és 0,025 m NaH_2PO_4; $p_H = 6,7$), 0,8 — 0,4 — 0,2%-os koncentrációban mértük a relatív viszkozitást, majd 0 koncentrációra extrapoláltunk. A mérések eredményeit az 5. és 6. táblázatok tartalmazzák. (A táblázatban közölt D. 530815 és D. 530816 jelű dextránok középfrakciók, melyeket $[\eta] = 0,16$ és 0,17-ig hidrolizált bruttó anyagból nyertünk a felső és alsó 10—15%-nyi frakciók levágásával.) Az adatokból kitűnik, különösen ha egybevetjük a 7. táblázat molekulasúly-adataival is, hogy az egyes frakciók viszkozitás-szám értékei aránylag szűk határok közé esnek, ugyanakkor a molekulasúly-adatok az anyag nagyfokú heterodiszperzitását mutatják. Ugyanazon viszkozitás-szám értékhez pl. kb. 2 milliós és kb. 1/2 milliós molekulasúly is tartozik, mivel még frakciók esetén is a viszko-

5. táblázat

D. 5308 15 *jelű dextrán frakcióinak* [η] *adatai*

Frakció jele	Frakció mennyisége az összes anyag %-ában	$\eta_{sp.}$ $c=0{,}8-0{,}4-0{,}2$ %	[η]
1a*	18,6	0,37 0,35 0,35	0,35
1b*	11,5	0,25 0,23 0,25	0,25
2.	18,1	0,28 0,30 0,29	0,29
3.	15,3	0,23 0,22 0,25	0,23
4.	7,0	0,21 0,23 0,21	0,21
5.	13,4	0,19 0,19 0,18	0,18
6.	5,8	0,19 0,19 0,16	0,17
7.	6,1	0,13 0,11 —	0,12
8.	2,5	0,12 0,12 —	0,12

1a* és 1b* frakciók a 1. frakció refrakcionálása útján készültek.

6. táblázat

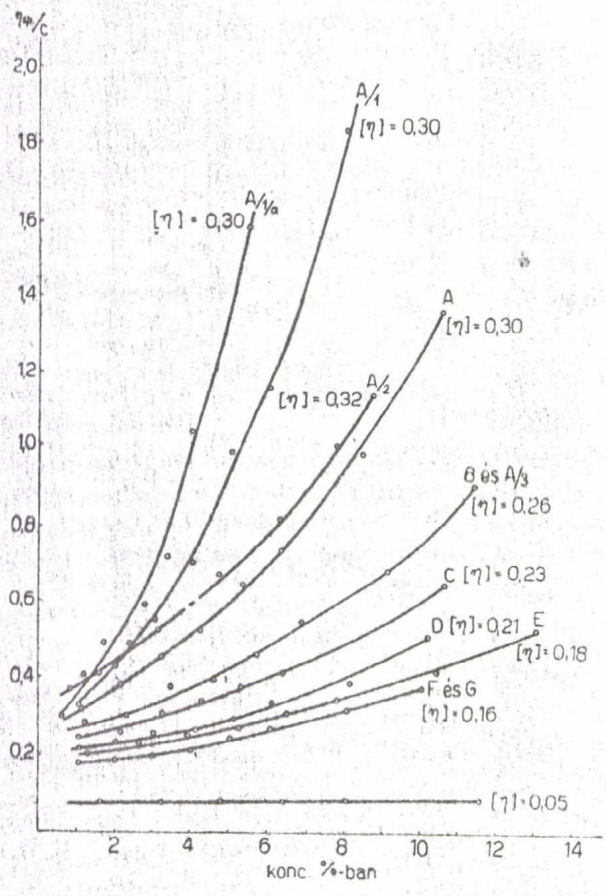
D. 5308 16 *jelű dextrán frakcióinak* [η] *adatai*

Frakció jele	Frakció mennyisége az összanyag %-ában	$\eta_{sp.}$ $c=0{,}8-0{,}4-0{,}2$ %	[η]
1a*	13,6	0,42 0,33 0,27	0,27
1b*	8,0	0,29 0,27 0,26	0,26
2.	22,4	0,35 0,31 0,27	0,27
3.	19,5	0,26 0,27 0,22	0,22
4.	5,5	0,26 0,25 0,21	0,21
5.	15,2	0,19 0,19 0,16	0,17
6.	6,2	0,19 0,18 0,16	0,16
7.	5,8	0,13 0,12 —	0,12
8.	2,4	0,10 0,08 —	0,09

1a* és 1b* frakciók az 1. frakció refrakcionálása útján készültek

zitás-szám értékét a homogenitás illetve heterogenitás nagy mértékben befolyásolja (pl. egy teljesen homogén 100 000 molekulasúlyú anyag viszkozitás-száma lényegesen nagyobb, mint egy kb. 100 000 átlagmolekulasúlyú anyagé, melyben pl. 10%-ban 1 milliós és 90%-ban 1000-es molekulasúlyú rész van; ekkor az átlagmolekulasúly 100 900, tehát alig tér el a 100 000-es értéktől, mégis a 90%-ban jelenlevő 1000-es molekulasúlyú rész a viszkozitás-szám értékét erősen leszállítja). A viszkozitás-szám meghatározásánál elkövethető hiba is sokszor elég jelentős (0,20-os viszkozitás-szám értéknél 0,02 eltérés már 10%-os hibát jelent). A hibaforrások a következők: 0,2%-os koncentráció esetén az oldat lefolyása és a viszkoziméter vízértéke között, ha a vízérték kb. 1 perc körüli, különösen kisebb molekulasúlyok esetén, igen csekély a különbség (kb. 5—6 század perc), és 1 század perc hiba már igen jelentős. A pontosság fokozható, ha szűkebb kapillárissal, vagyis nagyobb vízértékkel dolgozunk (pl. 3 perc körüli vízérték). Ilyen szűk kapilláris alkalmazása esetén azonban igen nagy gondot kell fordítanunk az oldatok teljes tisztaságára, por- és szálmentességére, mert egyébként igen eltérő eredményeket kapunk. A pontosság fokozása tehát növeli a kivitelezés nehézségeit, ez pedig ipari ellenőrző módszer esetén nem előnyös. A hibát fokozhatják az igen híg oldatok koncentráció-beállításánál fellépő pontatlanságok is.

Ezért a viszkozitás-szám meghatározása mellett gyors, kevesebb hibalehetőségű, ipari ellenőrző módszernek alkalmas összefüggést állapítottunk meg, ami lineáris nagy-molekulák esetén ismert összefüggés és heterogén anyagok esetén is jobban jellemzi a molekulasúlyviszonyokat. A viszkozitás-szám meghatározásánál alkalmazott koncentrációknál lényegesen nagyobb koncentrációkban meghatároztuk az $\eta_{sp.}/c$ értékeket, és ezeket illetőleg ezek logaritmusát a koncentráció függvényében ábrázoltuk (1., 2., 3., 4. ábra). Így a különböző frakciók esetén görbesorozatokat, illetőleg a logaritmikus ábrázolás esetén közel lineáris összefüggéseket kaptunk. Az 1. ábrából kitűnik, hogy egy heterodiszperz dextránminta frakciói a nagyobb koncentrációk felé erősen divergáló összefüggéseket adnak. A nagy molekulasúlyú frakciók görbéi meredeken emelkednek, míg az extrém alacsony molekulasúlyú frakciók esetén szinte teljesen lineáris és a koncentráció-abszcisszával párhuzamos

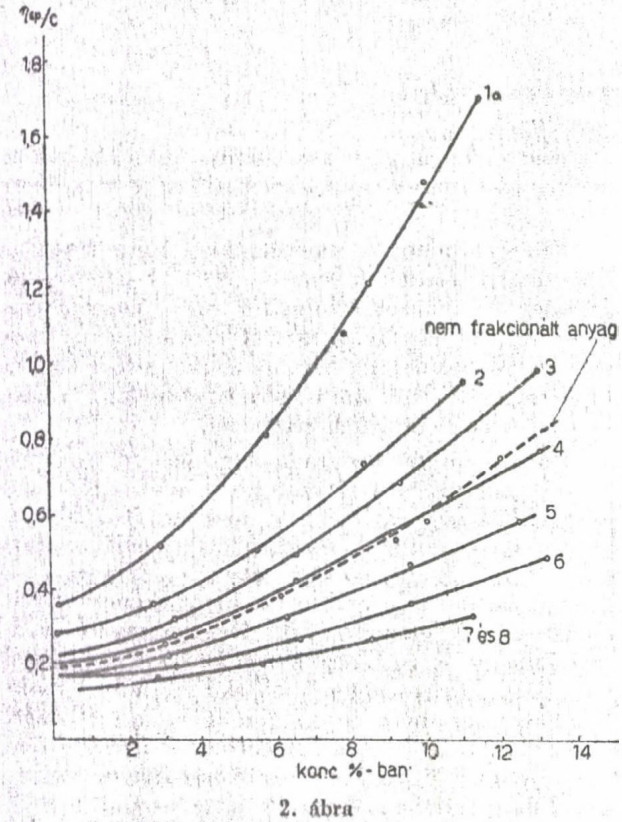


1. ábra

D 14—15 frakcióinak és egy $[\eta] = 0{,}05$-dal jellemzett dextrán $\eta_{sp.}/c \rightarrow c$ összefüggései (konc. %-ban)

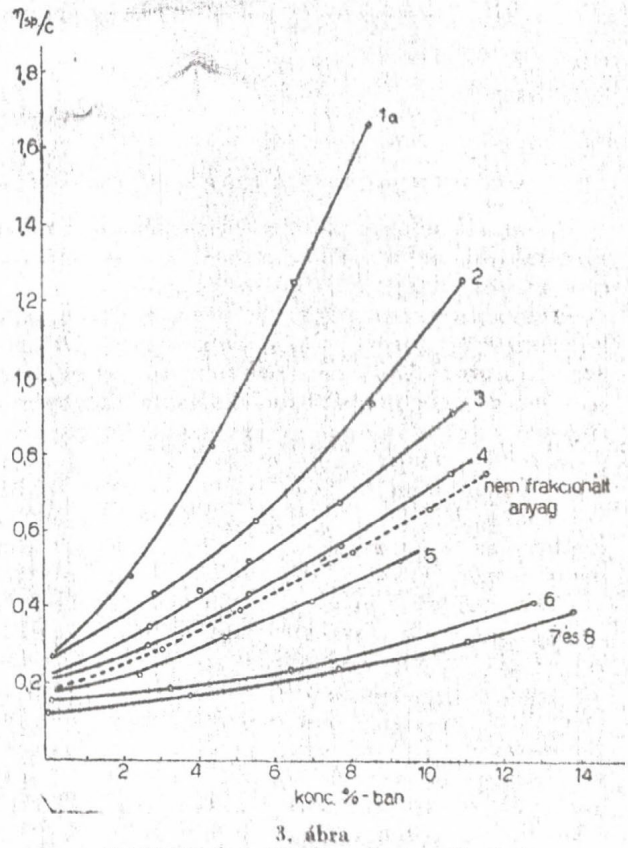
Frakciók jelzései	Frakciók mennyisége az összanyag %-ában
A	48,3
B	10,8
C	15,0
D	5,9
E	5,8
F	6,7
G	7,5
A/1	19,7
A/2	15,4
A/3	11,0
A/1/a	9,8

egyenest kapunk. Mint említettük, a 0 koncentrációra extrapolált $\eta_{sp.}/c$ értékek az igen eltérő molekulasúlyok esetén is közel esnek egymáshoz, a mérésnél elkövetett kis hiba is már lényeges eltérést okozhat, azonkívül nagy mértékben függenek az anyag heterodiszperzitásától is. A nagyobb koncentrációjú oldatok viszkozitásméréseinél a hibalehetőségek lényegesen kisebbek, mind a koncentráció pontos beállítására, mind a lefolyási idő észlelésére vonatkozóan, a görbék lefutása pedig jó jellemzi a frakciók molekulasúlyviszonyait.



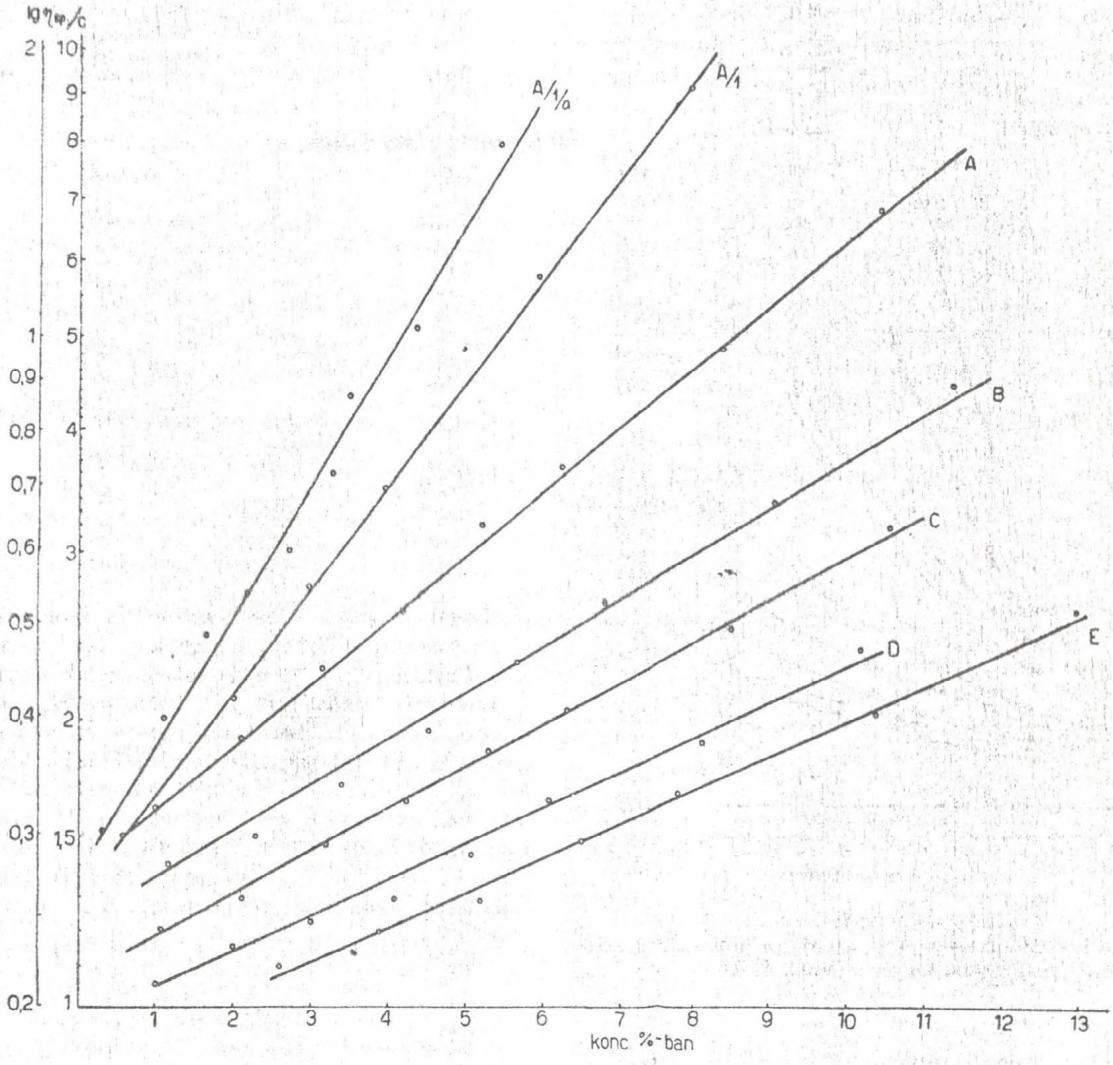
2. ábra

D 530 815 frakcióinak $\eta_{sp.}/c$ összefüggései



3. ábra

D 530 816 frakcióinak $\eta_{sp.}/c$ összefüggései



4. ábra
D. 14—15 frakcióinak log $\eta_{sp.}/c$ összefüggései

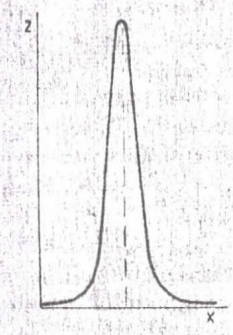
Ultracentrifugás és diffúziós mérések

A mérési adatok közlése előtt néhány szóban megemlítjük a heterodiszperzitás és a szedimentációs görbék alakja közti összefüggéseket.

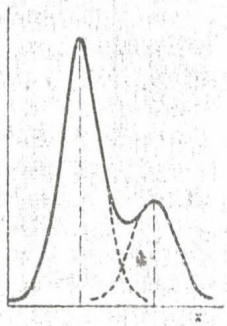
Homodiszperz anyagok esetében a szedimentációs koncentrációgradiens görbék szimmetrikus haranggörbék (5. ábra). Két- vagy többkomponensű rendszer esetében a haranggörbék a molekulasúlykülönbségtől függően vagy elkülönülnek egymástól (6. ábra) — ilyen rendszereknél a komponensek ülepedési sebességét külön-külön ki lehet mérni — vagy többékevésbé egymásba olvadnak (7. ábra). Ez utóbbi esetben az egymáshoz közel álló molekulasúlyú komponensek egyetlen deformálódott, aszimmetrikus haranggörbe alatt jelentkeznek. Ezeknek a komponenseknek csak egy közös, átlagos ülepedési sebességét tudjuk kiszámítani. A 8. ábra szerinti görbéket erősen polidiszperz rendszereknél kapjuk, melyeknél az egyes komponensek molekulasúlya többé-kevésbé folytonos átmenetet képez a legkisebb és legnagyobb értékek között. Ez utóbbi típusú görbékből rendszerint csak kvalitatív következtetéseket tudunk levonni. Meg kell jegyeznünk, hogy az itt kiemelt négy görbetípus mellett még több más átmeneti jellegű görbét is kaphatunk. (A különböző görbetípusok egymás mellett is jelentkezhetnek stb.)

Többkomponensű rendszereknél a gradiens-görbék alatti területek arányosak a komponensek százalékos koncentrációjával; így planimetriás mérés útján felvilágosítást nyerhetünk a 6. ábra szerinti görbék esetén az anyag mennyiségi összetételéről (a 7. és 8. ábra szerinti görbéknél természetesen ezt nem lehet elvégezni).

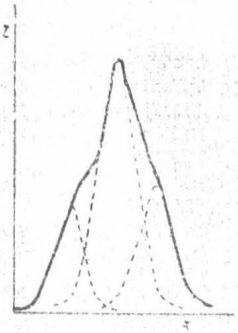
Ha a koncentrációgradiens-görbék időbeli változását nézzük, azt látjuk, hogy azok egyre alacsonyabbak és szélesebbek lesznek, továbbá a görbe alatti területek csökkenő tendenciát mutatnak. Homogén anyagok esetében a jelenségeket a diffúzióval és a centrifugált oldat koncentrációcsökkenésével magyarázzuk. Heterodiszperz rendszereknél az egymáshoz közel álló molekulasúlyú részecskék közül a nagyobbak előresietnek, a kisebbek hátramaradnak, ily módon egyetlen széthúzott görbét kapunk (7. ábra). A görbék elszélesedéséhez tehát a diffúzió és koncentrációcsökkenés mellett a polidiszperzitás is hozzájárul. A szedimentációs görbék időbeli változásából diffúziós állandó is



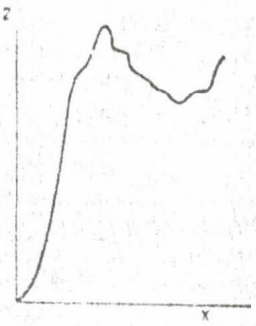
5. ábra



6. ábra



7. ábra



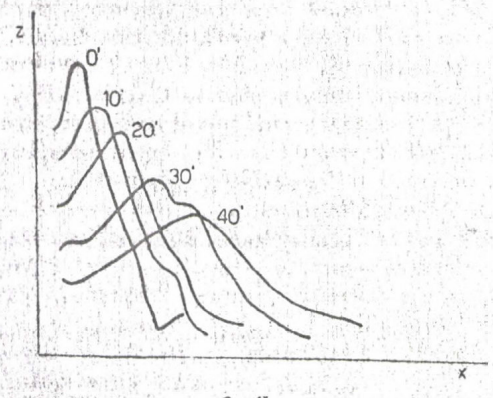
8. ábra

Szedimentációs görbetípusok

számítható. Az így számított illetve a közvetlen diffúziómérésekből nyert diffúziós állandók egyezése a homodiszperzitás legbiztosabb kritériuma. Ha a kétféleképpen kapott diffúziós állandók egymástól különböznek, az elsősorban a heterodiszperzitásnak tudható be.

A következőkben ismertetjük egy dextránminta illetőleg frakcióinak ultracentrifugás és diffúziós vizsgálatait.

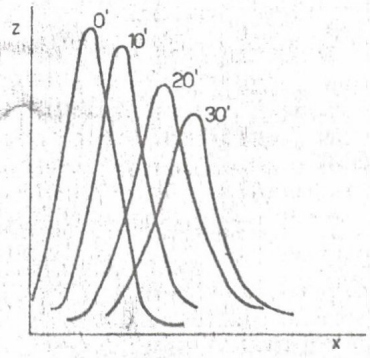
A mérések adataiból számítottuk a molekulasúlyt és a formafaktort[11,12]. Az ultracentrifugás



9. ábra
D. Ü./I. jelű frakcionálatlan dextrán szedimentációs görbéi

méréseket PHYWE gyártmányú, légturbinás ultracentrifugával végeztük, 12 mm-es analitikai cellában. Az ülepedés regisztrálására a Lamm-féle skálamódszert használtuk. Diffúzióméréseink Lamm-féle diffúziós készülékkel történtek. A dextránfrakciókat a már említett foszfát-pufferban oldottuk és az összes méréseket 1%-os dextrán-koncentrációban végeztük.

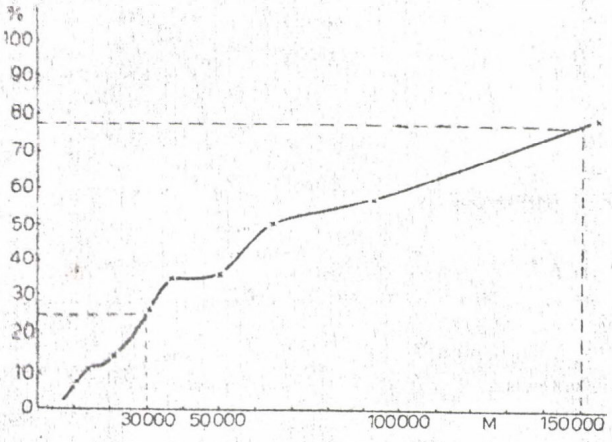
A frakcionálatlan kiindulási anyag szedimentációs képe a várakozásnak megfelelően nagyfokú polidiszperzitást mutat (9. ábra). A görbék alakja alig hasonlít az ideális haranggörbéhez, időben gyorsan laposodik és szélesedik. Ez a jelenség sem a diffúzióval, sem a koncentrációcsökkenéssel kellőképpen nem magyarázható. A görbék kezdőpontja nem az ordináta 0 értékénél van, ami arra mutat, hogy a kimértnél még kisebb méretű komponensek is jelen vannak az oldatban. Nagyobb méretű komponensek viszont még a teljes fordulatszám elérése illetőleg a regisztrálás előtt is kiülepedhettek. Későbbi vizsgálatainkban kimutattuk, hogy ilyen gyorsabban ülepedő komponensek is valóban vannak a rendszerben. A 9. ábrán látható görbeseregből számított szedimentációs állandó $s_{20} = 2{,}1 \cdot 10^{-13}$ cm/sec. din. Ez az adat természetesen csak a megfigyelhető részre vonatkozó átlagérték, és mint említettük, ennél lassabban és gyorsabban ülepedő komponenseket is tartalmaz az anyag. Ezen frakcionálatlan dextrán diffúziós állandójául $D_{20} = 2{,}3 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec. átlagértéket kaptunk. Ezekből az adatokból számított molekulasúly 66,000.



10. ábra
D. Ü./I. jelű dextrán 11. frakciójának szedimentációs görbéi

A frakciók kettő kivételével a 10. ábrán látható szedimentációs görbéket adták. Ezek a görbealakok már közel állnak az ideális Gauss-görbékhez, csak kisfokú polidiszperzitásra utalnak. A szedimentációgörbékből számított és a közvetlen diffúziós mérésekből kapott diffúziós állandók 70—90%-ban megegyeznek. Az első frakció, amely az összes anyagnak mintegy 10%-át teszi ki, meglehetősen heterodiszperz és az utána következő frakciónál jóval nagyobb molekulasúlyú. A második frakció két egymástól erősen eltérő molekulasúlyú és külön-külön meglehetősen homodiszperz komponensből tevődött össze (6. ábra). A komponensek százalékos aránya 70 : 30. Többkomponensű anyag közvetlen diffúzióméréseinél nem tudjuk meg

[11] *T. Svedberg*: The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
[12] *Bárány Mihályné, Hegedüs László*: Magy. Kémikusok Lapja, *8*. 1953. 268.



11. ábra
A D. Ü./I. jelű dextrán molekulasúlyeloszlási integrálgörbéje

7. táblázat

D. Ü/I. *jelű* ([η] = 0,19) *dextrán frakcióinak ultracentrifugás-diffúziós mérési eredményei**

A frakció száma	A frakció mennyisége, összes anyag %	[η]	$s^0_{20} \cdot 10^{13}$ cm/sec. din	$D^0_{20} \cdot 10^7$ cm²/sec.	Molekulasúly	Formafaktor f/f_0
1.	10,5	0,30	33,9	1,1	2 240 000	2,4
2.	10,5	0,30	10,9 3,3	1,9	416 000 126 000	— —
3.	21,4	0,285	4,9	2,3	155 000	2,7
4.	7,5	0,26	3,6	2,8	93 000	2,6
5.	7,5	0,25	3,0	3,4	64 000	2,4
6.	2,7	0,24	2,9	3,7	57 000	2,3
7.	4,4	0,235	2,86	3,9	53 000	2,3
8.	1,7	0,23	2,8	4,1	50 000	2,2
9.	7,5	0,20	2,2	4,4	36 000	2,3
10.	3,7	0,185	2,1	5,0	31 000	2,1
11.	4,7	0,16	2,0	5,2	28 000	2,2
12.	3,7	0,16	1,9	5,3	26 000	2,2
13.	1,7	0,15	1,6	5,4	21 000	2,2
14.	1,4	0,14	1,7	6,6	19 000	1,9
15.	3,7	0,11	1,4	7,6	13 000	1,8
16.	3,7	0,10	1,25	8,3	11 000	1,8
17.	3,7	0,10	1,2	11,1	8 000	1,4

*A dextrán fajlagos térfogata $V = 0{,}66$ cm³/g.

határozni külön-külön a komponensek diffúziós állandóit, hanem az egész rendszerre egy átlag diffúziós állandót kapunk. Így a második frakció esetében mindkét komponens molekulasúly-számolásánál egyetlen diffúziós állandót helyettesítettünk be. Ezért az első komponens tényleges molekulasúlya nagyobb, a másodiké kisebb a számítottnál.

Méréseink adatait összefoglalóan a 7. táblázat tartalmazza. A frakciók szedimentációs állandói csökkenő, diffúziós állandói növekvő tendenciát mutatnak, illetőleg, ami ezzel szoros összefüggésben van, a molekulasúlyok monoton csökkennek.

Ha a frakciók összegyűjtött mennyiségét és a hozzájuk tartozó molekulasúlyt diagrammon ábrázoljuk, megkapjuk a vizsgált dextrán-készítmény molekulasúly-eloszlásának integrálgörbéjét (11. ábra). A görbe azt mutatja, hogy az anyagnak mintegy 25%-a 30 ezernél kisebb molekulasúlyú, kb. 50%-a 30—150 ezer közé esik, a többi pedig 150 ezernél nagyobb molekulasúlyú, egészen a milliós nagyságrendig (ez az utóbbi rész az ábrán nincs feltüntetve).

Az 1,6- és 1,4-kötések arányának megállapítása

Különböző eredetű dextránféleségek szerkezetét metilezési módszerrel [13,14,15,16] és perjodátos oxidációval [17] vizsgálták. E vizsgálatok eredményeképpen megállapítható volt, hogy a molekula α-d-gluko-piranozból épül fel, főként 1,6-kötéssel, amely mellett az eredettől függően változó arányban 1,4-kötés is előfordul. Ezek szerint a molekula alakját az 1,6- és 1,4-kötések aránya befolyásolja. Az 1,6-kötés mennyisége 60—98% között változik az eddig ismert, le nem bontott dextránféleségekben. A perjodátos oxidációval kapott értékeket legújabban összevetették az illető minták trikarbanilátjainak optikai forgatóképességével és a közölt adatokból megállapították, hogy az $[\alpha]_D$-értéke nő az 1,6-kötés arányának növekedésével[18].

8. táblázat

Dextránminták 1,6—1,4-kötés-arányának megállapítása

Minták száma	[η]	Képződött HCOOH/glukózanhidrid mólokban	HJO_4-fogyás mólokban/glukózanhidrid	
			észlelt	számított
1.	—	0,73	1,68	1,73
2.	0,21	0,86	1,84	1,86
3.	0,27	0,85	1,84	1,85
4.	0,17	0,84	1,84	1,84
5.	0,07	0,91	1,84	1,91
6.	0,04	1,02	1,90	2,02

Dextránmintáink szerkezetét perjodátos oxidációval állapítottuk meg eredeti (le nem bontott) illetőleg különböző mértékig hidrolizált állapotban.

[13] *Peat, Schlüchterer* and *Stacey:* J. Chem. Soc., 1939. 581.
[14] *Hassid* and *Barker:* J. Biol. Chem., *134.* 1940. 163.
[15] *Levi, Hawkins* and *Hibbert:* J. Am. Chem. Soc., *64.* 1942. 1959.
[16] *Stacey* and *Swift:* J. Chem. Soc., 1948. 1555.
[17] *A. Jeanes* and *Wilham:* J. Am. Chem. Soc., *72.* 1950. 2655.
[18] *I. A. Wolff, P. R. Watson, C. E. Rist:* J. Am. Chem. Soc., *75.* 1953. 4897.

Az általunk használt módszer nagyjából egyezett *Allen Jeanes* és *C. A. Wilham* módszerével[17]. Szobahőfokon kb. 0,1%-os koncentrációban, anhidroglukózra számított 3 molekula nátriummetaperjodáttal oxidáltuk a dextránt. A reakció lefolyását JO_4^- illetőleg HCOOH-meghatározással követtük. A vizsgálatok eredményét a 8. táblázat tartalmazza. A számításnál feltételeztük, hogy egyéb dextránféleségekkel megegyezően mintáink sem tartalmaznak 1,6- és 1,4-kötésen kívül egyéb kötést. A táblázat első oszlopa tartalmazza a vizsgált minta számát, a második a viszkozitás-számot, a harmadikban az 1 mól glukózanhidridre eső hangyasav-mennyiség található. Hangyasav csak olyan glukózanhidridből képződhet dextrán esetén, melyben vicinális triglikol van, tehát mely 1- vagy 1,6-kötéssel kapcsolódik és 1,4-helyzetben elágazás nincs, vagy amelyik redukáló végcsoport. (A harmadik oszlop adatai tehát százzal szorozva százalékban fejezik ki a molekula 1,6-kötés-tartalmát.) A 4. oszlop 1 mól glukózanhidridre eső észlelt illetőleg számított perjodát-fogyást mutatja. A számítás feltételezi, hogy a képződött hangyasavval ekvivalens perjodát mellett még 1 mól perjodát fogy glukozanhidrid-mólonként. E feltételezés a redukáló végcsoportot leszámítva helytálló, ugyanis a csupán 1- vagy 1,6-kötéssel kapcsolódó glukopiranoz rész összesen 2 mól perjodátot fogyaszt. Ahol pedig 1,4-helyzetben van elágazás, ott vicinális diglikol lévén, csak 1 mól perjodát fogy. Redukáló végcsoportoknál 4 mól perjodát fogy a képződő 4 mól hangyasavra, ez azonban nagyobb molekulasúly esetén nem zavar.

Összefoglalás

Plazmatérfogat-pótlás céljaira alkalmas, savasan hidrolizált, 0,16—0,21 viszkozitás-számmal jellemzett dextránminták heterodiszperzitását, molekulasúlyát és a molekulák 1,6—1,4-kötéseinek arányát vizsgáltuk. Kísérleteink során a következő eredményekhez jutottunk:

1. Laboratóriumi metodikát dolgoztunk ki dextrán-oldatok frakcionálására.

2. A lebontott és frakcionált dextrán frakcióinak molekulasúlyviszonyait a viszkozitás-számon kívül az $\eta_{sp.}/c$-nek 1—10%-os koncentrációban mért összefüggésében grafikusan ábrázolva jellemeztük. A 6%, 8%, 10%-os oldatban mért $\eta_{sp.}/c$ értékeket anyagaink molekulasúlya jellemzésére megfelelőbbnek találtuk, mint a viszkozitás-szám értéket.

3. Ultracentrifugás és diffúziós mérésekkel határoztuk meg dextránmintáink és a frakciók molekulasúlyait. A mérésekből megállapítottuk, hogy a savas hidrolízissel lebontott, 0,16—0,21 viszkozitás-számmal jellemzett, de nem frakcionált dextrán erősen heterodiszperz, és így plazmatérfogat-pótlás céljaira egy, esetleg többszöri frakcionálás szükséges az igen nagy és igen alacsony molekulasúlyú részek eltávolítására.

4. Megállapítottuk, hogy lebontott és frakcionált dextránmintáink kb. 85%-ban tartalmaznak 1,6-kötést. Ettől lényeges eltérést csak a le nem bontott (73% 1,6-kötés) és a nagy mértékben lebontott (91% 1,6-kötés) minták mutatnak.

Investigations on the heterodispersity and molecule structure of dextran used as plasma volume substitute. *B. Kasszán, L. Hegedűs, F. Guba, K. Bárány, E. Tömörkény*

Samples of acid hydrolysed dextran — plasma substitute with an intrinsic viscosity of 0,16—0,21 were examined for molecular weight, heterodispersity and for proportion of 1,6 to 1,4 glycosidic bonds. The experiments gave the following results:

1. A laboratory method was elaborated for fractionation of dextrans.

2. The molecular weight of degraded and fractionated dextrans were characterized beyond the intrinsic viscosity by the grafical interpretation of $\eta_{sp.}/c$ values measured in concentrations from 1 to 10 per cent (w/v). The $\eta_{sp.}/c$ values measured in 6, 8 and 10 per cent solutions seem more suitable for characterization of the molecular weights than the intrinsic viscosity values.

3. The molecular weight of dextran and its several fractions were determined by diffusion and ultracentrifuging. It could be stated that acid degraded, unfractionated dextrans with an intrinsic viscosity of 0,16—0,21 are very heterodisperse and in order if used as plasma substitutes, it is necessary to remove fractions of very low and very high molecular weights by one or more fractionations.

4. The glycosidic bonds of the examined samples of degraded and fractionated dextrans are in about 85% of the 1,6 type. Noteworthy differences could be found only in non degraded (73% 1,6 bonds) and in overhydrolysed dextrans (91% 1,6 bonds.)

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet és Magyar Tudományos Akadémia Méréstechnikai és Műszerügyi Intézete Elektronmikroszkóp Osztálya.

Érkezett: 1954. VIII. 2.

Vizsgálatok a tropinon szintézisével és meghatározásával kapcsolatban

GÁL GYÖRGY, SIMONYI ISTVÁN, TOKÁR GÉZA

A tropánvázas alkaloidok közül gyógyászati szempontból a kolinerg hatást gátló atropin, novatropin és homatropin bír jelentőséggel. Előállításuk részben növényi drogokból, részben szintetikusan történik. Szintetikus előállításuknál fontos közbenső termék a tropinon (tropanon—3).

A tropinon klasszikus szintézisét először *Willstätter*[1], majd egy lépésben és egyszerűen kivitelezhető módon *Robinson*[2] oldotta meg. A tropinon-képződés optimális körülményeit *Schöpf* és *Lehmann*[3], majd legújabban *Keagle* és *Hartung*[4] vizsgálták.

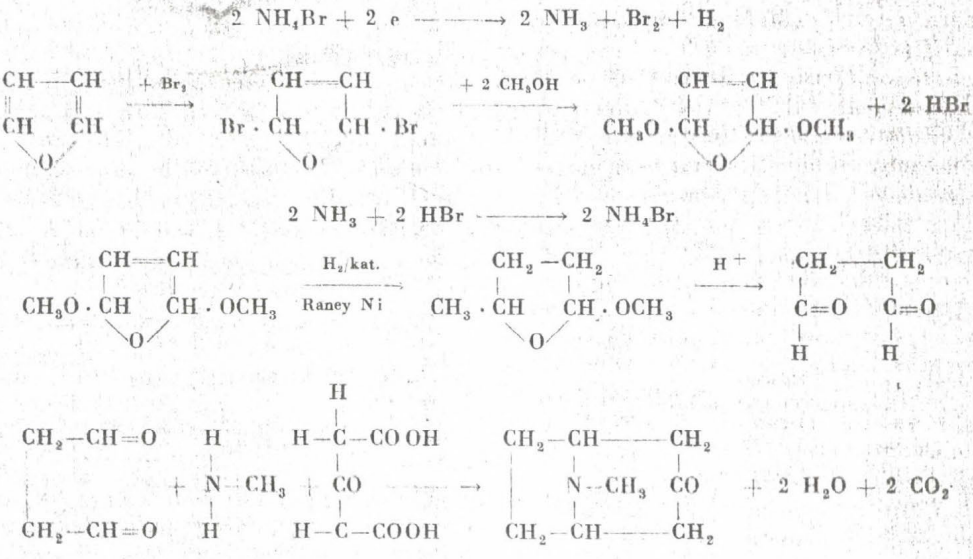
A Robinson-féle tropinon-szintézis gyakorlati kivitelezésénél a legnagyobb nehézséget a szukcindialdehid körülményes előállíthatósága és a vegyület nagyfokú érzékenysége okozta. Az utóbbi években *N. Clauson—Kaas* és munkatársai[5] γ-dikarbonil-vegyületek előállítására könnyen kivitelezhető eljárást dolgoztak ki.

A 2,5-dimetoxi-tetrahidrofurán az irodalomban nem ismert vegyület annak ellenére, hogy a tetrahidrofurán más alkoxiszármazékait (dietoxi, dipropoxi, dibutoxi) már 1950-ben előállították[6].

A 2,5-dimetoxitetrahidrofurán színtelen folyadék. Hideg vízben rosszul, organikus oldószerekben jól oldódik. F. p. 760 mm-en 143—144 C°. $n_D^{25} = 1{,}4158$. Ezt a szukcindialdehid előállítása szempontjából fontos terméket elsőízben *Fodor Gábor*, *Kovács Ödön*, *Mészáros Lajos*, *Weisz Imre* állították elő (Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete).

A szukcindialdehid híg vizes oldatban acetondikarbonsavval[7] és metilaminnal szobahőmérsékleten $p_H = 4{,}5—10$ között tropinonná kondenzálódik.

A legutóbb megjelent, a tropinon képződését vizsgáló közleményben[4] megerősítették *Schöpf* és



Lehmann észleléseit, mely szerint a tropinon képződését a vizsgált $p_H = 5—10$ értékek között a p_H lényegében nem befolyásolja.

Az eljárás szerint furánt illetve furánszármazékot elektrolitikus alkoxilálásnak vetettek alá. Az első lépésben az alkalmazott ammóniumbromidból elektrolitikusan képződött bróm 1-4 addíciójával a megfelelő 2,5-dibróm-3,4-dihidrofurán keletkezik, amely nagy reakciókészsége következtében a nagy feleslegben levő alifás alkohollal szubsztitúciós reakció révén 2,5-dialkoxi-3,4-dihidrofuránná alakul. Ez a vegyület katalitikus hidrogénezéssel könnyen átalakítható 2,5-dialkoxitetrahidrofuránná, mely vegyület híg ásványi savak hatására 70—80 C°-on szukcindialdehiddé hidrolizálódik.

Kísérleteiknél 0,2 mól szukcindialdehid-dioximból 90%-os konverzióval előállított szukcindialdehidet, 0,32 mól acetondikarbonsavval és 0,32 mól metilaminklórhidráttal reagáltattak vizes oldatban. A reakcióelegy össztérfogata 2 l volt. A kondenzációnál pufferként szekunder nátriumfoszfátot használtak. Az oldatot három napig szobahőfokon állni hagyták, majd a keletkezett tropinont a reakcióelegy alikvot részéből lúgosítás után éterrel kivonták, és a tropinont pikrát illetve a

[1] *Willstätter:* Ber., *29.* 1896. 396. 947.; Ber., *31.* 1898. 1540.; Ber., *33.* 1900. 1169; Ann., *422.* 1926. 30.
[2] *R. Robinson:* J. Chem. Soc., *111.* 1917. 766.
[3] *C. Schöpf, Lehmann:* Ann., *518.* 1935. 1.
[4] *L. R. Keagle, W. H. Hartung:* J. Am. Chem. Soc., *68.* 1946. 1608.
[5] *N. Clauson—Kaas, F. Limborg* és *K. Glens:* Acta chem. Scand., *6.* 1952. 531.
[6] *J. Fakstorp, D. Raleigh* és *L. E. Schnepp:* J. Am. Chem. Soc., *72.* 1950. 869.
[7] *Organic Synthesis* Coll. Vol. I. 1946. 10. old.

piperonilidén vegyület formájában határozták meg. A tropinon-nyeredék szukcindialdehidre számítva $p_H = 6-10$ értékek között átlagban 60—65% között váltakozott.

A tropinon tiszta, desztillált formában való kinyerése azonban a kivonás és főleg a desztilláció közben jelentkező 10—13%-os veszteségek miatt csak 54%-os nyeredékkel volt megvalósítható.

Saját kísérleteink során igyekeztünk olyan körülményeket találni, melyek lehetővé teszik, hogy a tropinont tiszta formában magasabb nyeredékkel tudjuk előállítani. Különböző növényi savak illetve azok alkálisóiból készített pufferoldatok alkalmazásával végeztünk kísérleteket. A legjobb eredményt nátriumcitrát-pufferoldat jelenlétében kaptuk. A vizsgálatokat az irodalomban[4] közöltekhez hasonlóan különböző p_H-értékek mellett és különböző hígításokban végeztük el. Eredményeink teljes összhangban voltak *Keagle* és *Hartung* észleléseivel, amennyiben a tropinon nyeredéket az alkalmazott $p_H = 5-10$ intervallumban a p_H nem befolyásolja. Ellenben a 60—65%-os kitermelési értékek helyett nátriumcitrát-puffer alkalmazásával 87—93%-os kitermelést sikerült elérni.

Megfigyeléseink szerint a keletkezett tropinon mennyisége a fentieken kívül nagy mértékben függ attól, hogy a reakciókomponenseket milyen sorrendben és milyen p_H-értékek mellett hozzuk össze. A kondenzációt az általunk közölt módon kivitelezve az oldat mindvégig élesen tiszta marad és színe borsárga. Abban az esetben, ha a szukcindialdehid és acetondikarbonsav savanyú oldatához a 4,5—5 p_H-értékre való beállítás előtt adjuk a metilamin vizes oldatát, helyi felmelegedés lép fel, oldatunk színe hamarosan sötétbarna lesz és változó mennyiségű amorf csapadék válik ki.

Az irodalmi közlemények szerint [1, 2, 3, 4] nem végeztek olyan irányú kísérleteket, melyek alkalmasak lettek volna megállapítani a tropinonképződés reakciósebességét. Abból a megfigyelésből kiindulva, hogy a 4,8 p_H-nál történő kondenzációnál az élénk CO_2-fejlődés néhány óra alatt befejeződik, szükségesnek láttuk megvizsgálni a tropinonképződés sebességét. Fenti észlelésből következtetve feltehető volt, hogy az irodalomban szereplő 2—3 napos reakcióidőkre nincsen szükség, és esetleg előfordulhat, hogy a huzamos állás közben a keletkező tropinon kisebb részben bomlást szenved. Ezt a kérdést csak úgy tudtuk megoldani, hogy kidolgoztunk olyan tropinon-meghatározási módszert, mely alkalmas közvetlen a reakcióelegyből, adott időpontban kivett mintában a tropinon gyors és pontos meghatározására. Az ismeretes kétféle tropinon-meghatározási módszer — pikrinsavval illetve piperonallal — célkitűzéseinknek ugyanis nem felelt meg, mert egyrészt azok hosszadalmas kivitelezési módjukkal reakciósebesség mérésére alkalmatlanok, másrészt a nagyhígítású oldatokból a tropinon kivonása sohasem kvantitatív. A hibákat még növeli, hogy a tropinon pikrinsavval illetve piperonallal képezett vegyületei sem teljesen oldhatatlanok.

Hosszas próbálkozás után sikerült olyan reagenst találnunk, mely sem acetondikarbonsavval, sem metilaminnal, sem szukcindialdehiddel nem reagál, ugyanakkor alkalmas arra, hogy nagyhígítású oldatokból is kvantitatív leválassza a tropinont. Ez a reagens, a Reinecke-só $H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, igen érzékeny és specifikus. Egy mól tropinon egy mól Reinecke-sóval képez vízben teljesen oldhatatlan, halvány eperszínű, selymesfényű kristályokat. Analízis alapján a tropinon-Reineckat összetétele:

$$C_8H_{13}ON \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$$

A Reinecke-sóval történő meghatározási módszer alkalmas volt a tropinon-képződés reakciósebességének megállapítására. Kísérleteinkből kitűnt, hogy a 2—3 napos kondenzációs időkre nincs szükség, ugyanis 22 C°-on az első órában már 60%-os nyeredékkel képződik a tropinon és a 6. órában a reakció gyakorlatilag befejeződött. 32 C°-on végzett kondenzációnál a tropinon keletkezése a 4. órában már teljessé vált. A reakcióelegy további állása után tropinon-tartalomban 50 óráig csökkenést nem észleltünk.

Kísérleti rész

Tropinon meghatározása reakcióelegyben

A tropinon Reinecke-sóval történő meghatározási módszere alkalmazhatóságának vizsgálatát a tiszta tropinon-Reineckat előállításával kezdtük meg.

A vizsgálatokhoz alkoholból háromszor átkristályosított tropinon-klórhidrátot használtunk, melynek o. p.-ja 189 C° (irodalmi o. p.: 189 C°).

$C_8H_{13}ON \cdot HCl$ (mólsúly: 175,57):
számított HCl: 20,77%
talált HCl: 20,83%

1,00%-os tropinonhidroklorid vizes oldatához 1%-os szűrt Reinecke-só-oldatot adtunk 30% feleslegben. A tropinon-Reineckat kiválása azonnal megindul, halvány eperszínű, csillogó, selymesfényű kristályok alakjában. A tropinon-Reineckat a reagens feleslegében, vízben, alkoholban, savakban nem oldódik. Lúgban, acetonban és általában alifás ketonokban jól oldódik. O. p.: 180—182 C°, bomlás közben. A vegyület összetétele:

$C_8H_{13}ON \cdot H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$:
számított N: 9,05% Cr: 11,34%
talált N: 9,05% Cr: 11,15%

Az 1. táblázatban azokat az eredményeket tüntettük fel, melyeket különböző hígítású tropinon-oldatok $p_H = 2$ illetve $p_H = 6$ értékeknél történő vizsgálatakor kaptunk. A vizsgálatokat a következőképpen végeztük:

100 ml-es főzőpohárba bemértünk 1—8 ml 1,00%-os tropinon-oldatot, majd az oldat térfogatát desztillált vízzel 30 ml-re egészítettük ki. Az oldat p_H-ját n HCl- illetve n NaOH-dal 2-re illetve 6-ra állítottuk és Reinecke-só 1%-os szűrt vizes oldatát adtuk hozzá olyan mennyiségben, hogy a reagens kb. 20—30% feleslegben volt. A csapadék feletti oldat színének határozott rózsa-

színűnek kell maradnia. Az oldat térfogatát végül desztillált vízzel 50 ml-re egészítettük ki. A csapadékot egy órán át ülepedni hagytuk, majd 1G3 üvegszűrőn szűrtük, kevés desztillált vízzel, majd kétszer 5 ml 96%-os alkohollal mostuk. 105 C°-on 30 percig szárítottuk és exszikkátorban való lehűtés után mértük.

1. táblázat

Bemért 1%-os tropinon-oldat ml	Tropinon-Reineckat		Tropinon, talált		Tropinon, számított	Eltérés %	
	$p_H = 2$ g	$p_H = 6$ g	$p_H = 2$ g	$p_H = 6$ g	g	$p_H = 2$	$p_H = 6$
1	0,0328	0,0328	0,00995	0,00995	0,0100	−0,5	−0,5
2	0,0655	0,0658	0,01987	0,01996	0,0200	−0,4	−0,2
3	0,0980	0,0979	0,02973	0,02970	0,0300	−0,9	−1,0
4	0,1301	0,1308	0,03947	0,03968	0,0400	−1,3	−0,8
5	0,1660	0,1635	0,05036	0,04960	0,0500	+0,7	−0,8
6	0,1980	0,1960	0,06007	0,05946	0,0600	+0,1	−0,9
7	0,2301	0,2280	0,06981	0,06917	0,0700	−0,3	−1,2
8	0,2660	0,2610	0,08070	0,07918	0,0800	+0,8	−1,1

A fenti vizsgálatok elvégzése után a tropinont tartalmazó reakcióelegyből választottuk le a tropinon-Reineckatot. A kapott anyag o. p. és analízis alapján azonos volt a tiszta tropinonból készített Reineckattal.

Számított N : 9,16% Cr : 11,34%
Talált N : 9,09% Cr : 11,18% o. p. : 181-182 C°

A p_H és a koncentráció befolyása a tropinon keletkezésére

Keverővel, hőmérővel felszerelt háromnyakú két literes gömblombikba, melyet vízfürdőbe állítottunk, bemértünk 1000 ml n sósavat. Az oldatot felmelegítettük 80 C°-ra és hozzáadtunk 132 g (1 mól) 2,5-dimetoxitetrahidrofuránt, és húsz percig kevertük 80 C°-on. A halványsárgaszínű, szúrós szagú oldatot ezután jeges vizes fürdőbe állítva +10 C°-ra gyorsan lehűtöttük. Az oldat szukcindialdehid-tartalmát meghatározva azt találtuk, hogy oldatunk 74,82 g dialdehidet tartalmazott. Nyeredék : 87%.

Az így előkészített oldatból 645 ml-t, mely 43 g (0,5 mól) szukcindialdehidet tartalmazott, betöltöttük keverővel ellátott 2 l-es háromnyakú gömblombikba. Az oldathoz keverés közben 117 g (0,8 mól) acetondikarbonsavat adtunk. Ennek feloldódása után hűtés közben az oldatot K_2CO_3-tal $p_H = 5$-re állítottuk. Végezetül 500 ml 12%-os neutrális nátriumcitrát-oldatot és 54 g $CH_3NH_2 \cdot HCl$-ot (0,8 mól) adtunk az oldathoz.

Az oldatot desztillált vízzel 1300 ml-re egészítettük ki és a vizsgálatok elvégzése céljából tíz egyenlő részre osztottuk szét. A második táblázatban feltüntetett p_H-értékekre és hígításra való beállítás után az oldatokat két napig szobahőfokon állni hagytuk, majd káliumkarbonáttal történő telítés után az oldat alikvot részéből éterrel a tropinont kivontuk és pikrát formájában meghatároztuk. Párhuzamosan a reakcióelegyekből közvetlenül határoztuk meg a tropinont Reineckat formájában.

2. táblázat

Kísérlet sz.	Térfogat ml	p_H a reakció		Keletkezett tropinon, meghatározva mint			
		kezdetén	végén	pikrát		Reineckat	
				g	%	g	%
1.	130	4,8	5,3	5,42	78,2	6,05	87,2
2.	130	6,1	6,8	5,83	84,0	6,30	91,1
3.	130	7,2	7,8	5,61	81,0	6,19	89,0
4.	130	8,1	8,6	5,79	83,5	6,06	87,5
5.	130	8,8	8,8	5,26	76,0	5,90	84,8
6.	130	10,0	10,0	5,50	79,4	6,00	86,3
7.	130 + 130 víz	4,8	5,3	4,02*	58,0	6,20	89,4
8.	130 + 260 víz	4,8	5,2	2,92*	42,0	6,05	87,2
9.	130 + 520 víz	4,8	5,0	1,32*	19,0	5,87	84,7
10.	130 + 1040 víz	4,8	4,9	0,84*	12,0	6,10	88,1

Tropinon-képződés reakciósebessége

A fentiek szerint készült szukcindialdehid-oldatból 250 ml-es keverővel ellátott háromnyakú gömblombikba 64,5 ml-t töltöttünk be. Az oldat 4,3 g (0,05 mól) szukcindialdehidet tartalmazott. Az oldathoz keverés közben hozzáadtunk 11,7 g (0,08 mól) acetondikarbonsavat. K_2CO_3-tal az oldatot $p_H = 5$-re állítottuk be, majd 60 ml 12%-os neutrális nátriumcitrát-oldatot és 5,4 g (0,08 mól)

3. táblázat

Óra	Keletkezett tropinon			
	1. kísérlet		2. kísérlet	
	g	%	g	%
1	0,46	66,5	0,45	65,0
2	0,53	76,5	0,57	82,5
3	0,60	86,0	0,60	86,0
4	0,61	88,0	0,605	87,5
5	0,625	90,1	0,62	89,7
6	0,633	91,1	0,635	91,5
20	0,632	91,0	0,630	90,9
40	0,634	91,3	0,634	91,3
50	0,632	91,0	0,633	91,2

A táblázatban szereplő tropinon-értékek 15 ml reakcióelegyre (0,005 mól szukcindialdehidre) vonatkoznak.

metilaminklórhidrátot adtunk az oldathoz. Desztillált vízzel az oldat térfogatát 150 ml-re egészítettük ki. Az oldatot két egyenlő részre elosztva az 1. minta p_H-ját 4,8-re, a 2. minta p_H-ját 8,2-re állítottuk be. A lombikot termosztátba állítva, a kondenzáció időtartama alatt a hőmérsékletet

* A nagyhígítású oldatoknál éteres kivonással és pikrát formájában való meghatározással igen alacsony értékeket kaptunk. Egy-egy minta alikvot részét ötször 80 ml éterrel ráztuk ki. A táblázatban szereplő értékek a tropinon súlyát jelentik.

22 C°-on tartottuk. A keletkezett tropinon mennyiségét óránként határoztuk meg Reineckat formájában. A kapott értékeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A méréseket 32 C°-on elvégezve, a kapott értékeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

Óra	Keletkezett tropinon			
	1. kísérlet		2. kísérlet	
	g	%	g	%
1	0,55	79,2	0,53	76,5
2	0,57	82,5	0,562	81.0
3	0,605	87,5	0,610	88,0
4	0,635	91,5	0,637	91,8
5	0,632	91,0	0,635	91,5
6	0,634	91,3	0,637	91,8
20	0,632	91,0	0,633	91,2
40	0,634	91,3	0,634	91,3
50	0,633	91,2	0,635	91,5

A táblázatban szereplő tropinon-értékek 15 ml reakcióelegyre (0,005 mól szukcindialdehidre) vonatkoznak.

A tropinon kinyerésénél jelentkező veszteségek

Az előzőekben leírtak szerint 10 mól szukcindialdehidből kiindulva végeztünk kísérletet annak eldöntésére, hogy a reakcióelegyből a tropinon kinyerésekor illetve az alkalmazott oldószer valamint a tropinon desztillálásakor milyen veszteségek jelentkeznek.

A 10 mólos kísérletnél a kondenzációt 30 C°-on végeztük. A reakcióelegy térfogata 26 l volt A kondenzáció negyedik órájában az oldat 1260 g tropinont tartalmazott (Reineckat formájában meghatározva). Ez a mennyiség az elméletileg számított érték 91%-a. A 6. óra után az oldatot K_2CO_3-tal telítettük, és négyszer 10 l benzollal 10—10 percig kikevertük. A negyedik kikeverés után az oldatban maradt tropinon mennyisége 28 g volt. Az oldószer ledesztillálása közben csekély mennyiségű tropinon a benzollal együtt átdesztillált. A ledesztillált benzol mintájából híg sósavval kivontuk a tropinont és Reineckat formájában meghatározva azt találtuk, hogy az egész benzolmennyiséggel (40 l) 8,5 g tropinon desztillált át. A benzol ledesztillálása után visszamaradt nyers tropinont 7 mm-es vákuumban ledesztillálva 1130 g 42 C° o. p.-jú tropinont kaptunk.

Veszteségek megoszlása a tropinon izolálásakor és tisztításakor

Keletkezett tropinon: 1260 g		
Vizes oldatban maradt tropinon:	28 g	2,22%
Benzollal átdesztillált tropinon:	8,5 g	0,68%
7 mm-es vákuumban történő desztillációnál elkátrányosodott tropinon:	93,5 g	7,42%
Összes veszteség a tropinon kinyerésénél:	130,0 g	10,32%

Tehát a tropinon nyeredéke szukcindialdehidre számítva

a) reakcióelegyben 1260 g = 90,7%
b) desztillált tropinon 1130 g = 81,2%

Ez úton mondunk köszönetet *Krasznai Istvánné* vegyésztechnikusnak a kísérleteknél végzett értékes közreműködéséért.

Összefoglalás

Kísérleteket végeztünk tropinon előállítására szukcindialdehid, acetondikarbonsav és metilamin kondenzációjával nátriumcitrát jelenlétében. *Keagle* és *Hartung*[4] szekunder nátriumfoszfát-puffer alkalmazásával végzett kondenzációjánál elért 54%-os nyeredékkel szemben, nátriumcitrát-puffer jelenlétében 80%-os kitermeléssel sikerült szukcindialdehidre számítva a tropinont előállítani.

Analitikai módszert dolgoztunk ki tropinon meghatározására Reinecke-sóval, mely alkalmas közvetlen reakcióelegyből tropinon gyors és pontos meghatározására. Az új analitikai módszer alkalmazásával megvizsgáltuk a tropinon-képződés reakciósebességét és megállapítottuk, hogy az irodalomban szereplő 2—3 napos reakcióidő szükségtelen, mert 22 C°-on 6 óra, 32 C°-on 4 óra alatt megy végbe a tropinon keletkezése.

Untersuchungen über die Herstellung und Bestimmung von Tropinon. *Gy. Gál, I. Simonyi* und *G. Tokár*

Zur Herstellung von Tropinon wurden Versuche mit Kondensierung von Succindialdehyd, Acetondicarbonsäure, Methylamin in der Gegenwart von Alkalisalzen verschiedener Pflanzensäuren durchgeführt. Im Gegensatz zu der Methode von *Keagle* und *Hartung*[4] die, die Kondensierung mit sekundären Natriumphosphat als Puffer durchführten und eine Ausbeute von 54% erreichten, gelang es uns in Gegenwart von Natriumcitrat als Puffer — auf Succindialdehyd gerechnet — eine Ausbeute von 80% zu erzielen.

Zur Bestimmung des Tropinons wurde mit Hilfe des Reineckesalzes eine analytische Methode ausgearbeitet, welche es ermöglicht direkt aus dem Reaktionsgemisch das Tropinon rasch und genau zu bestimmen. Mit Hilfe dieser neuen analytischen Methode haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit der Tropinon-Bildung untersucht und festgestellt, dass eine Reaktionszeit von 2—3 Tagen überflüssig ist, da die Tropinon-Bildung bei 22° C unter 6 Stunden, bei 32° C unter 4 Stunden vorsich geht.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Laboratóriuma.

Érkezett: 1954. VII. 16.

Alkálimentes szuszpenziós pufferek

LENGYEL BÉLA és CSÁKVÁRI BÉLA

Az üvegelektród lúgos hibájának tanulmányozása során olyan pufferrendszerekre volt szükségünk, melyek alkáli-ionoktól mentesek, lehetőleg nagy és különösen a lúgos terület felé kiterjedő p_H-tartományt ölelnek fel, a levegő CO_2-jával szemben érzéketlenek és ezen felül alkáli-ionok bevitelével különböző alkáli-ionkoncentrációjú, de azonos p_H-jú rendszerek előállítására alkalmasak. Minthogy ilyen pufferek más vonatkozásban is hasznosak lehetnek, az alábbiakban ismertetjük néhány általunk vizsgált rendszer főbb tulajdonságait.

Tudennham és *Anderson*[1] a szilárd $Ca(OH)_2$-ot tartalmazó telített $Ca(OH)_2$-ból és $CaCl_2$-ból álló szuszpenziós puffert tanulmányozta, és azt jól reprodukálható p_H-júnak, időben állandónak és kielégítő kapacitásúnak találta. E rendszer gyakorlatilag csupán a 11,0—12,3 közötti p_H-tartományban használható.

Hasonló szerkezetű puffereket azonban más anyagpárokkal is fel lehet építeni, amivel a p_H-határ mindkét irányban jelentékenyen kitolható. Ilyenekként a $Ba(OH)_2$—$BaCl_2$, $Mg(OH)_2$ — $MgSO_4$ és $Zn(OH)_2$ — $ZnSO_4$ rendszereket találtuk alkalmasnak, melyekkel az előbbit kiegészítve a 13,5—5 p_H-ig terjedő területet átfogó puffersorozatot kapunk, miként azt az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

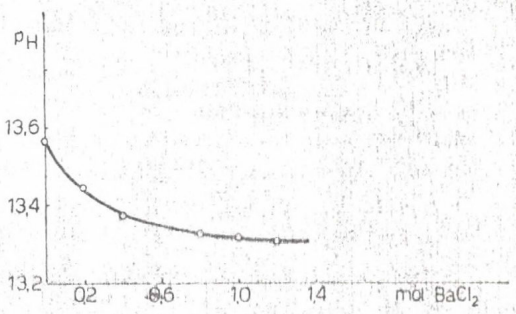
Pufferrendszer	p_H
$Ba(OH)_2$ — $BaCl_2$	13,5—12,9
$Ca(OH)_2$ — $CaCl_2$	12,3—11,0
$Mg(OH)_2$ — $MgSO_4$	10,0— 8,9
$Zn(OH)_2$ — $ZnSO_4$	6,4— 5,2

A pufferek vizsgálata a p_H-nak a sókoncentrációtól való függésére, a p_H temperaturakoefficiensére és a pufferkapacitásra terjedt ki. A méréseket $\pm$ 0,5 C° pontossággal beállítható termosztátban végeztük, a p_H-t hidrogénelektróddal határoztuk meg, összehasonlító elektródokként állandóan ellenőrzött 0,1 n és telített kalomelelektródot használva. Az e. m. e. mérése Radiometer csővoltmérővel, $\pm$ 0,5 mV pontossággal történt.

$Ba(OH)_2$—$BaCl_2$ rendszer

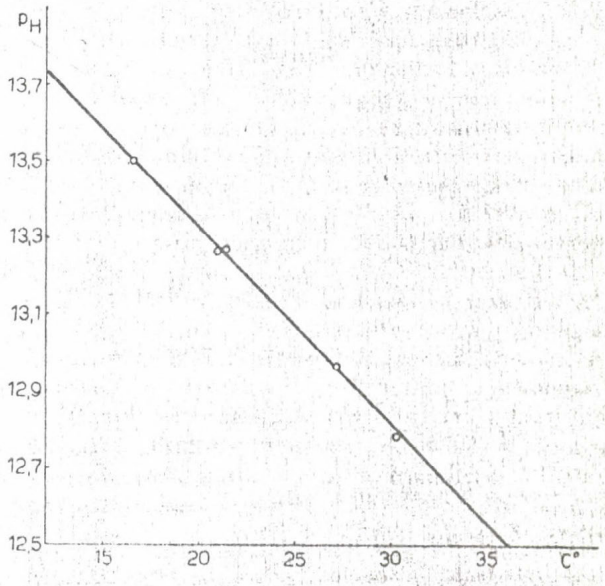
158 g puriss. $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$-ot és 0,8 mól p. a. $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$-ot 1 lit. desztillált vízben oldottunk, és rázógépen egy órán át ráztuk. 24 órás állás után a puffer p_H-ja 20 C°-on 13,34. A reprodukálhatóság $\pm$ 0,02 p_H-n belül van. Egy évi állás után a puffer p_H-ja ugyanilyen határon belül állandó.

Annak eldöntésére, hogy a p_H milyen mértékben függ a rendszer báriumklorid-tartalmától, a puffert a fenti módon, de különböző mennyiségű $BaCl_2$-dal készítettük el és megmértük a p_H-ját. A 20 C°-on végzett mérések eredményeit az 1. ábra tünteti



1. ábra

fel, melyből látható, hogy a só mennyiségének változására a p_H nem nagyon érzékeny, megfelelően annak, hogy a $Ba(OH)_2$ oldhatósága aránylag nagy. A további vizsgálatokhoz a 0,8 mól $BaCl_2$-ot tartalmazó oldatot választottuk, mivel az ábrából megállapíthatóan a p_H-nak a só mennyiségétől való függése e tartományban a legkisebb, másrészt a rendszer még nem éri el a $BaCl_2$-ra a telítettségi állapotot, amely utóbbi az esetleges hőmérsékleti ingadozások folytán kedvezőtlen volna. A p_H-nak a hőmérséklettől való függését a 2. ábra szemlélteti, amelyből leolvasható, hogy a hőmérsékletet a p_H pontossága iránt támasztott igénynek megfelelően milyen mértékben kell figyelembe venni.

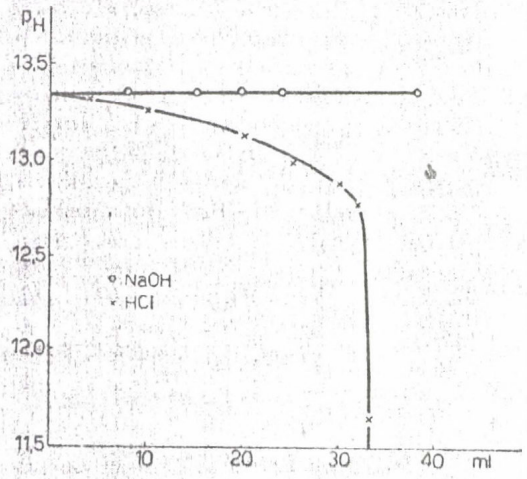


2. ábra

A puffer kapacitását 20 C°-on 0,1 n HCl-val illetve 0,1 n NaOH-dal határoztuk meg akként,

[1] *Tudennham* és *Anderson*: Anal. Chem., 22. 1950. 1146.

hogy 10 ml pufferhez a savat illetve lúgot fokozatosan hozzáadva észleltük a p_H-ban mutatkozó változást. Az eredményt a 3. ábra mutatja. Mint



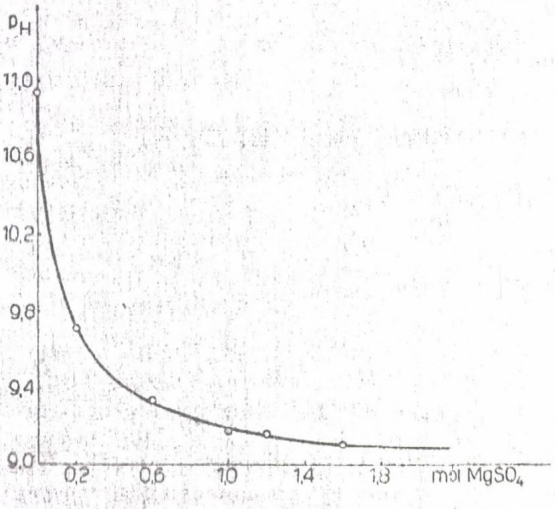
3. ábra

látható, a kapacitás lúggal szemben igen nagy és savval szemben is megfelelő. A savas görbe letörése természetesen a szilárd $Ba(OH)_2$ mennyiségének növelésével eltolható.

A puffer alkáli-iontartalmát megfelelő sók bemérésével lehet beállítani. A gyakorlatilag tekintetbe jövő alkálisótartalom a puffer p_H-ját észrevehetően befolyásolja, így az egy literre bemért 1 mól, 0,1 mól, 0,01 mól LiCl-ot, NaCl-ot, KCl-ot vagy $CsNO_3$-ot tartalmazó, de azonos báriumsótartalmú pufferek p_H-ja között az eltérés $\pm$ 0,02 p_H-n belül van.

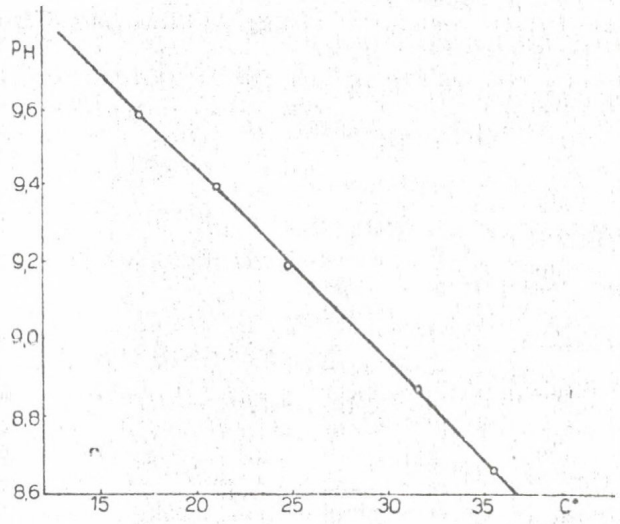
$Mg(OH)_2$ — $MgSO_4$ rendszer

10 g alkálimentes MgO-ot és 1 mól puriss. $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$-ot 1 liter vízben oldottunk, majd rázógépben egy órán át ráztuk. 24 órás állás után 25 C°-on a puffer p_H-ja 9,18. A reprodukálhatóság $\pm$ 0,03 p_H-n belül van, és a puffer az időben ugyanilyen értékhatáron belül állandó.

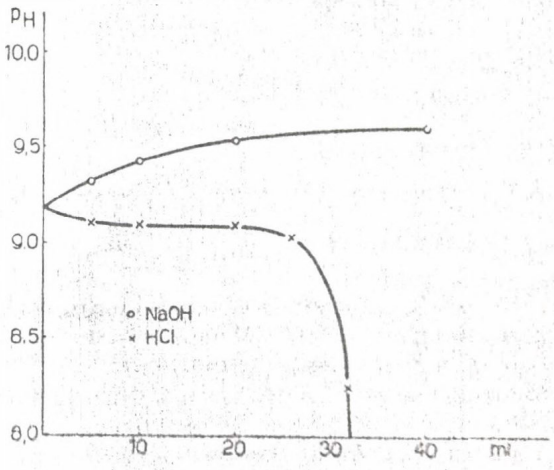


4. ábra

E rendszert az előbbihez hasonló vizsgálatoknak vetettük alá. A p_H-nak a só mennyiségéve való változását 25 C°-on a 4. ábra tünteti fel. Mivel az $Mg(OH)_2$ oldékonysági szorzata csekély, a sókoncentrációtól való függés különösen kis sómennyiségek esetén igen kifejezett, ezért a mérésekhez célszerű nagyobb sókoncentrációjú puffert használni, ahol a görbe már a vízszintes felé tart.



5. ábra



6. ábra

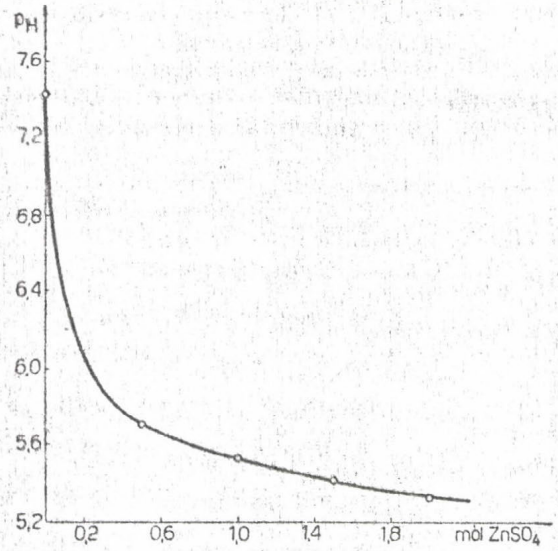
Az 1 mól $MgSO_4$-ot tartalmazó puffer p_H-jának a hőmérséklettől való függését az 5. ábra, a puffer kapacitását a 6. ábra tünteti fel.

$Zn(OH)_2$ — $ZnSO_4$ rendszer

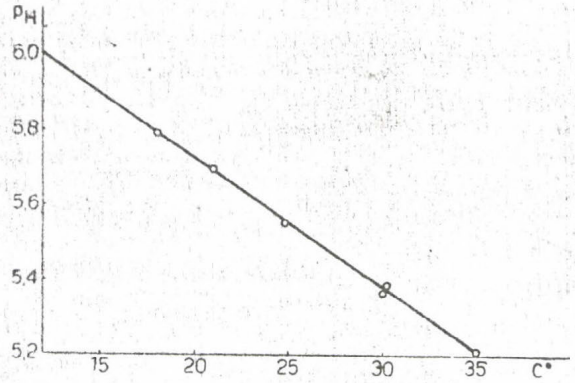
10 g alkálimentes ZnO-ot és 1 mól puriss. $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$-ot 1 liter vízben oldottunk, egy órán át rázógépen ráztuk. 24 órás állás után a puffer p_H-ja 25 C°-on 5,55. A reprodukálhatóság és az állandóság az előbbivel azonos.

A p_H változását a $ZnSO_4$ mennyiségének függvényében 25 C°-on a 7. ábra mutatja be, mely annak megfelelően, hogy a használt bázisok közül a $Zn(OH)_2$ oldékonysági szorzata a legkisebb, a legmeredekebben fut le. Az 1 mól $ZnSO_4$-ot tartalmazó puffer p_H-jának a hőmérséklettel való

változását a 8. ábra, a pufferkapacitásra vonatkozó görbéket a 9. ábra szemlélteti.



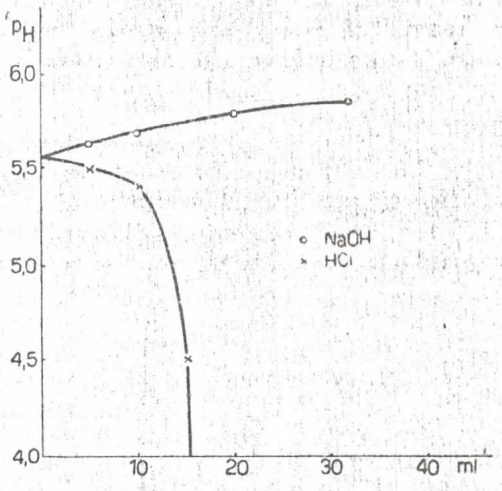
7. ábra



8. ábra

A vizsgált pufferrendszerek bemutatott sajátságaik alapján a célnak jól megfelelnek. A levegő széndioxidjával szemben mindaddig érzéketlenek, amíg az oldat a hidroxidokra nézve telített, ezért e szuszpenziós puffereket levegővel lehet keverni.

A puffereket használat előtt fel kell rázni és a



9. ábra

10 percenyi állás után keletkező finom szuszpenziót használjuk, mert a viszonylag gyorsan ülepedő durva szuszpenzió p_H-ja — az ülepedési potenciál miatt — néhány század egységgel ingadozik.

Alkalifreie Suspensionspuffer. *B. Lengyel* und *B. Csákvári*

Es werden zu verschiedenen Zwecken, z. B. zu Messungen mit der Glaselektrode oft Pufferlösungen benötigt, welche auch im alkalischen Gebiet alkalifrei und gegen CO_2 des Luftes unempfindlich sind. Diesen Bedingungen entsprechen folgende Systeme:

$Ba(OH)_{2\ ges.} - BaCl_2$
$Mg(OH)_{2\ ges.} - MgSO_4$
$Zn(OH)_{2\ ges.} - ZnSO_4$

Diese Puffersysteme wurden aus der Suspension der Basen und aus den Salzen verschiedener Konzentration dergestellt und folgende Eigenschaften experimentell untersucht: Abhängigkeit des p_H von der Salzkonzentration, Temperaturkoeffizient des p_H und Pufferkapazität.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszéke.

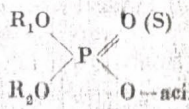
Érkezett: 1954. VIII. 5.

Újabb foszfortartalmú szerves vegyületek, mint inszekticidek I.

Vegyes anhidridek

SZABÓ KÁROLY és MATOLCSY GYÖRGY

Ismeretes, hogy a foszforsavak organikus származékai között sok kiváló hatású inszekticid van. *G. Schrader* monografikus munkájában[1] általában hatásosnak tartja a

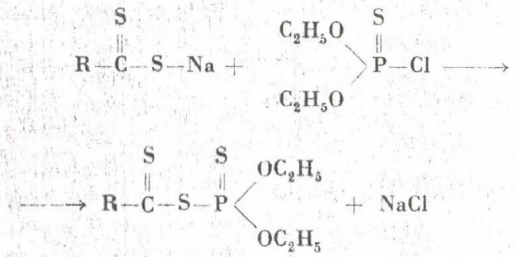


általános képletű vegyületeket, ahol R_1, R_2 alkilgyök. E vegyületek alkalmazhatóságát mérgező-hatásuk és magas áruk korlátozza.

[1] *G. Schrader:* Die Entwicklung neuer Insekticide auf Grund organischer Fluor- und Phosphorverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim, 1952.

Mindezek figyelembevételével olyan foszfortartalmú szerves vegyületek előállítását tűztük ki célul, amelyek viszonylag könnyen hozzáférhető anyagokból, egyszerű eljárással készíthetők és inszekticid hatásuk valószínű. Ebből a szempontból célszerűnek láttuk, hogy az eddig még le nem írt új vegyülettípust, nevezetesen a savgyökükben kenet tartalmazó savaknak O,O—dialkiltiofoszforsavval képezett *vegyes anhidridjeit* állítsuk elő. E vegyületek előállítása során a savanhidridek szokásos készítési módszerét alkalmaztuk: az egyik savkomponens kloridját, éspedig — egyetlen kivétellel — dietiltiofoszforkloridot a másik savkomponens sójával illetőleg (egyetlen esetben) a szabad savval reagáltattuk.

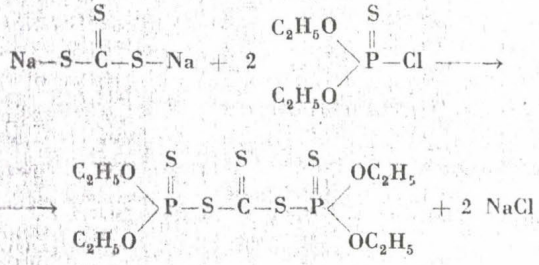
Az e típusba tartozó vegyületek legtöbbjét az alábbi egyenletnek megfelelően állítottuk elő:



ahol R alkoxi-, amino- vagy helyettesített aminocsoport.

Ennek megfelelően állítottuk elő a xantogénsavaknak és ditiokarbaminsavaknak dietiltiofoszforsavval képezett vegyes anhidridjét. A reakció során legmegfelelőbbnek az acetonos közeg bizonyult. Ezek a reakciók viszonylag nagy aktiválási energiát igénylő, exoterm folyamatok. Ezért előállításuknál úgy jártunk el, hogy a megfelelő nátriumsó (ammóniumsót csak egyetlen esetben: a ditiokarbaminsav esetében alkalmaztunk) acetonos szuszpenziójába illetőleg oldatába, kezdeti melegítést alkalmazva, keverés közben csepegtettük a dietiltiofoszforilkloridot; a reakció beindulása után a melegítést megszüntettük, majd — a folyamat teljessé tétele érdekében — ismét melegítettük az elegyet, amikor a reakció sebessége csillapodni kezdett.

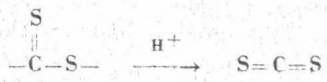
Ugyanezzel a módszerrel állítottuk elő a tritiokarbonsavnak dietiltiofoszforsavval képezett vegyes anhidridjét az alábbi egyenlet szerint:



A leírt módszer szerint előállított termékek sárga, olajszerű anyagok, melyek vízben gyakorlatilag nem oldódnak, de jól oldódnak szerves oldószerekben. Elkülönítésüket, tisztításukat rendkívül megnehezíti az a körülmény, hogy nem kristályosodnak, ugyanakkor forráspontjuk igen magas, ezért még magasfokú vákuumban sem desztillálhatók annak veszélye nélkül, hogy fel ne lépjen a tiofoszforsav-származékoknál ismeretes, hő hatására bekövetkező irreverzibilis átrendeződés a

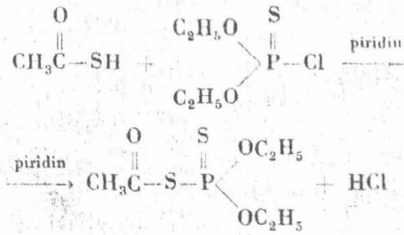


képletnek megfelelően. Ilyenformán egyszerűbb analízis nem nyujthatott teljes biztonságot a termékek azonosságát illetően. Ezért inkább annak bizonyítására szorítkoztunk, hogy a keletkezett termék molekulája változatlanul tartalmazza-e a molekula feltehetően leglabilisabb részét: a  atomcsoportot. Ennek megállapítására a kérdéses anhidridet híg kénsavval forraltuk, ezáltal a



képletnek megfelelően széndiszulfidot téve szabaddá. Ennek kimutatására az ismert xantogenát-módszert[2] alkalmaztuk.

A fentebb leírt módszertől némileg eltérően jártunk el a tioecetsav és dietiltiofoszforsav vegyes anhidridjének előállítása során. Ez esetben ugyanis tioecetsavból és dietiltiofoszforilkloridból indultunk ki, piridint használva a kilépő sósav lekötésére, az alábbi egyenletnek megfelelően:



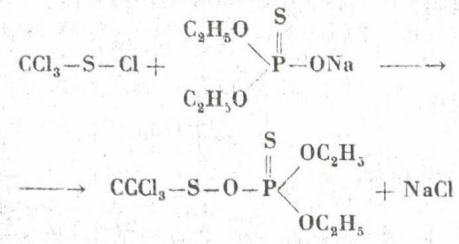
Szükségesnek tartjuk azonban megjegyezni, hogy a reakció és a kapott termék közelebbi felderítése további vizsgálatokat tesz szükségessé. A kapott termék ugyanis nem egységes, amit az a tény bizonyít, hogy egy része 10% nátronlúgoldat hatására hőfejlődés közben spontán hidrolizál, ugyanakkor másik része a lúg-oldattal 3 órán át tartó, keverés közben végzett forralás ellenére is változatlan marad. Így a piridinhidroklorid kilépése csak annyiban bizonyítja a fenti egyenlet helyességét, amennyiben az az elsődleges reakciót jellemzi.

A fent leírtaktól eltérő módon állítottuk elő a triklórmetánszulfénsavnak dietiltiofoszforsavval képezett vegyes anhidridjét. Ebben az esetben azért kellett a szokásos módszertől eltérnünk, mert a triklórmetánszulfénsav ($CCl_3—S—OH$) nem ismeretes, igen könnyen előállítható azonban kloridja, a triklórmetánszulfenilklorid ($CCl_3—S—Cl$) széndiszulfid klórozása, majd a termék frakcionált desztillációja útján[3]. Ezt a vegyületet — ugyan-

[2] *L. Rosenthaler:* Der Nachweis organischer Verbindungen. F. Enke, Stuttgart, 1914. 646. oldal.

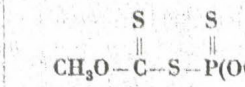
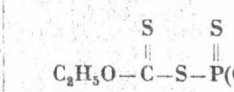
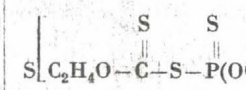
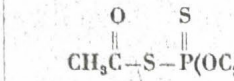
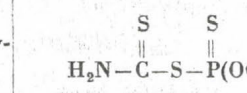
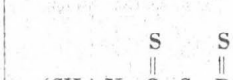
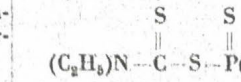
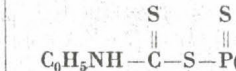
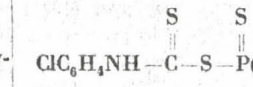
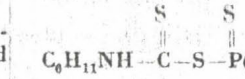
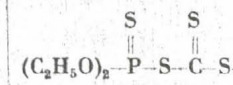
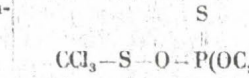
[3] *G. M. Dyson:* Org. Synth. Coll. J. Wiles, New-York, 1948. Vol. I. 506. old.

csak benzolos közegben — nátrium-dietiltiofoszfáttal reagáltattuk, az alábbi egyenlet szerint:



Az így nyert termék — eltérően az előbb felsorolt többi anhidridtől — bomlékony: hosszabb állás után megfeketedik és kellemetlen szagúvá válik. E vegyület esetében szerkezetbizonyítást nem végeztünk. A fenti képlet helyességét illetőleg a termék azonosságát valószínűsíteni azonban részint a nátriumklorid kvantitatív kiválása, részint pedig az a körülmény, hogy a triklórmetánszulfenilklorid négy klóratomja közül, mint legmozgékonyabb, a kénhez kapcsolódó klóratom vesz részt

1. táblázat

A vegyület neve	Képlet	n_D^{20}	A vegyület 1%-os porának hatása az alábbi rovarokra						Mérgezőségi vizsgálatok fehéregéren (Mus musculus)
			Házilégy (Musca domestica)		Levéltetű (Doralis fabea)		Gabonazsizsik (Calandra granaria)		
			hatás bekövetkeztéhez szükséges idő	mortalitási %	hatás bekövetkeztéhez szükséges idő	mortalitási %	hatás bekövetkeztéhez szükséges idő	mortalitási %	
Metilxantogénsav-dietil-tiofoszforsav-anhidrid		—	2 óra	100	24 óra	30	—	—	
Etilxantogénsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid		1,4855	1 óra 30′	100	24 óra	100	—	—	
Tiodiglikolil-dixantogénsav-dietiltiofoszforsav-dianhidrid		1,4956	24 óra	60	5 óra	90	24 óra	20	
Tioecetsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid		1,4749	—	—	1 óra	100	—	—	200 mg/kg nem okoz észlelhető elváltozást
Ditiokarbaminsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid			1 óra 20′	100	4 óra	100	24 óra	80	
Dimetilditiokarbaminsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid		1,4814	30′	100	2 óra	100	24 óra	75	200 mg/kg 55′ alatt, 500 mg/kg 55′ alatt mortális
Dietilditiokarbaminsavdietiltiofoszforsav-anhidrid		1,5029	1 óra 40′	100	2 óra 30′	50	24 óra	80	500 mg/kg nem okoz észlelhető elváltozást
Fenilditiokarbaminsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid		1,4938	2 óra	100	3 óra 20′	90	24 óra	50	
m-Klórfenilditiokarbaminsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid			2 óra	100	3 óra 50′	90	24 óra	10	
Ciklohexilditiokarbaminsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid		1,4997	2 óra	100	4 óra	90	24 óra	100	
Tritioszénsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid		1,5286	1 óra 50′	60	—	—	24 óra	16	
Triklórmetánszulfensav-dietiltiofoszforsav-anhidrid			50′	100	1 óra	100	24 óra	100	10 mg/kg/15′ alatt 1 mg/kg/ 24 óra alatt mortális
DT (kontroll)							48 óra 72 óra	65 100	

* A hatástani vizsgálatokat Intézetünk toxikológiai csoportja végezte, melyért köszönetet e helyen nyilvánítunk.

elsősorban kémiai reakcióban. Az —O—S— kötés lehetséges voltát pedig igazolja *Rheinboldt*[4] közlése, aki — az általunk végzett reakcióval némileg analóg módon — tercier-butil-szulfeniljodidból és nátrium-etilátból etoxi-tercier-butil-merkaptidet állított elő az alábbi egyenlet szerint:

$$(CH_3)_3-C-S-J + NaOC_2H_5 \rightarrow (CH_3)_3C-S-O-C_2H_5 + NaJ$$

Az általunk előállított vegyületek biológiai adatait az 1. táblázatban tüntetjük fel.

A táblázatból látható, hogy a xantogénsavaknak dietiltiofoszforsavval képezett anhidridjei gyenge inszekticid hatást mutatnak. Hatékonyabbak a ditiokarbaminsavnak és N-szubsztituált származékainak dietiltiofoszforsavval képezett anhidridjei, különösen az alifás N-szubsztituált származékok. Gyakorlati szempontból ezek közül is kitűnik a dietil-ditiokarbaminsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid, melegvérűek iránti kisfokú toxicitása miatt.

Az anhidrid-sorozat legaktívabb tagjai azok a vegyületek, melyek nem tartalmazzák a S
-kötést. Ezek közül — erős inszekticid ha-
—C—S—
tása ellenére is — gyakorlatilag értéktelennek bizonyult a triklórmetánszulfénsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid melegvérűekkel szembeni rendkívül erős mérgezőhatása, kellemetlen szaga és bomlékonysága miatt. Annál biztatóbb a tioecetsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid, amely erős inszekticid hatása mellett melegvérűekre alig ártalmas. Ez a vegyület az előzetes laboratóriumi kísérletek során igen hatékonynak bizonyult burgonyabogár-lárva ellen is.

Kísérleti rész

A xantogénsavaknak, ditiokarbaminsavnak, N-szubsztituált ditiokarbaminsavaknak, tritioszénsavnak dietiltiofoszforsavval képezett vegyes anhidridjeit teljesen azonos módon állítottuk elő, ezért az eljárás illusztrálására csupán egyetlen kiragadott példát ismertetünk.

Dietil-ditiokarbaminsav-dietil-tiofoszforsav-anhidrid

Mechanikus keverővel, reflux-hűtővel és csepegtetőtölcsérrel ellátott lombikba 17,1 g (0,1 mól) nátrium-dietilditiokarbamátot és 100 ml acetont tettünk. Az elegyet melegíteni kezdtük, majd mikor az aceton forrni kezdett, állandó keverés közben 18,8 g (0,1 mól) dietiltiofoszforilkloridot kezdtünk az elegybe csepegtetni, egyidejűleg megszüntetve a hevítést. A csepegtetés ütemét úgy állítottuk be, hogy a felszabaduló reakcióhő forrásban tartsa az acetont. Mikor a forrás megállt, az elegyet ismét forrásig melegítettük, és a melegítést a csepegtetés befejezte után még 30 percen át folytattuk. Ezután az elegyet hűlni hagytuk, a kivált nátriumkloridot nuccsolással eltávolítottuk, a szűredéket vízbe öntöttük, a kivált olajos részt elválasztottuk. A vizes részt éterrel kiráztuk, az éteres rázadékokat az olajos résszel egyesítettük. Az éteres oldatot vízzel mostuk, vízmentes nátriumszulfáttal szárítottuk, végül az étert vákuumban ledesztilláltuk. A keletkezett termék jellegzetes szagú, olajszerű, sárgás folyadék. Termelés: 20,9 g (69%).

A S
‖
—C—S— *-kötés jelenlétének kimutatása*

Háromgolyós feltéttel ellátott desztilláló készülék desztilláló lombikjába a kérdéses anhidrid 1—2 ml-es részletét és 5 ml 20%-os kénsavat, a szedőlombikba 5 ml 10%-os alkoholos kálilúgoldatot tettünk. Ezután a desztilláló lombik tartalmát 15—20 percen át forraltuk, ami elég volt a széndiszulfid felszabadításához és átdesztillálásához. A szedőlombik tartalmát ezután visszafolyó hűtő alatt 20 percen át forraltuk. Az elegy sárgulása csakhamar jelezte a kálium-etilxantogenát képződését. A lombik tartalmát vízzel hígítottuk, majd néhány csepp réz(II)klorid-oldatot adtunk hozzá, mire a sárga, majd fokozatosan sötétülő, végül pedig fekete rézxantogenát kiválása jelezte, hogy a szedőlombikba valóban széndiszulfid desztillált át. A keletkező csapadék 40°-on való szárítás után mérhető.

Triklórmetánszulfénsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid

Mechanikus keverővel, reflux-hűtővel és csepegtetőtölcsérrel ellátott lombikba 19,2 g (0,1 mól) nátrium-dietiltiofoszfátot és 80 ml benzolt tettünk, majd jéghűtés és keverés közben 18,6 g (0,1 mól) triklórmetánszulfenilkloridot és 20 ml benzol elegyét csepegtettük a lombikba, úgy vezetve a reakciót, hogy az elegy hőmérséklete 10—15° között maradjon. A becsepegés befejeztével az elegyet visszacsepegő hűtővel egy órán át melegítettük, majd a kivált nátriumkloridot nuccsolással eltávolítottuk. Benzollal való mosás és szárítás után a nátriumklorid mennyisége az elméletivel pontosan megegyezett. Ezután a szűredéket vízbe öntöttük, a kivált olajos részt elválasztottuk, a vizes részt éterrel többször kiráztuk, az éteres rázadékokat az olajos résszel egyesítettük, az éteres oldatot izzított nátriumszulfáttal szárítottuk, majd az étert vákuumban ledesztilláltuk. A maradék 13 g sötétszínű olaj (az elméleti mennyiség 40,7%-a).

Tioecetsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid

18,8 g (0,1 mól) dietiltiofoszforilklorid és 7,6 g (0,1 mól) tioecetsav elegyébe erőteljes keverés és jéghűtés közben 8 g piridint csepegtettünk, úgy vezetve a reakciót, hogy az elegy hőmérséklete 5—10° között maradjon. A csepegtetés befejeztével az elegyet szobahőmérsékleten egy órán át kevertük, majd a terméket a kivált piridinhidrokloridtól nuccsolással elválasztottuk, éterben fel-

[4] *H. Rheinboldt:* Rev. brasil. chim., *4.* 1937. 169.; C. A., *32.* 1938. 484.

vettük, az éteres oldatot vízzel mostuk, kiizzított nátriumszulfáttal szárítottuk, végül az étert vákuumban ledesztilláltuk. Maradék 12 g sárga, szúrós szagú olaj.

Összefoglalás

1. A foszfortartalmú szerves vegyületek eddig még le nem írt, új típusát állítottuk elő: a dialkiltiofoszforsavaknak (dietiltiofoszforsavnak) savgyökükben egy vagy több kénatomot tartalmazó szerves savakkal képezett vegyes anhidridjeit.

2. A xantogénsavaknak, ditiokarbaminsavaknak, N-szubsztituált ditiokarbaminsavaknak és tritioszénsavnak O,O-dietiltiofoszforsavval képezett vegyes anhidridjeit dietiltiofoszforilkloridból és a megfelelő tiosavak nátrium- (ammónium-) sójából állítottuk elő. A tioecetsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid előállításánál tioecetsavból és O,O-dietiltiofoszforilkloridból indultunk ki, piridint használva savlekötőként. A triklórmetánszulfénsav-dietiltiofoszforsav-anhidridet triklórmetánszulfenilkloridból és nátrium-dietiltiofoszfátból állítottuk elő.

3. Két vegyület: a tioecetsav-dietiltiofoszforsav-anhidrid és a triklórmetánszulfénsav-dietiltiofoszforsav igen erős inszekticid-aktivitást mutat. Az utóbbi azonban gyakorlati alkalmazás szempontjából nem jöhet számításba melegvérűek iránti nagyfokú mérgezőhatása, kellemetlen szaga és bomlékonysága miatt.

4. A xantogénsavak és ditiokarbaminsavak származékai előbbieknél gyengébb hatásfokú, de gyakorlati szempontból is értékes inszekticidek.

New organic phosphorous compounds as insecticides I. Mixed anhydrides. *K. Szabó* and *Gy. Matolcsy*

Authors have prepared a new tipe of organic compounds, containing phosphorous: the mixed anhidrides of diethylthiophosphoric acid and organic acides, containing one or more sulphur-atom in the acid radical (xantogenic acids, dithiocarbamic and N-substituded dithiocarbamic acids, trithiocarbonic acid, thioacetic acid, trichloromethanesulfenic acid). These compounds can easily be prepared from O,O-diethylthiophosphorylchloride and the alkali salt of the sulphurcontaining acid or from O,O-diethylthiophosphorylchloride and the free acid, in the presence of pyridin (as in case of thioacetic acid-diethylthiophosphoric acid). As exception served the trichloromethanesulfenic-acide-diethylthiophosphoric-acide-anhidride, which we have prepared from trichloromethane-sulfenyl chloride and the natrium salt of O,O-diethylthiophosphoric acid.

Two of these compounds: the thioacetic-acide-diethyl-thiophosphoric-acide-anhidride and the trichloromethanesulfenic-acide-diethylthiophosphoric-acide-anhidride are wery active insecticides: the latter however cannot be used for practical purposes because of its extremly high toxicity to warmblooded animals, its desagreable odour and its tendency to decompose.

The xanthogenic and dithiocarbamic acid derivatives are some less actives, but significant insecticides.

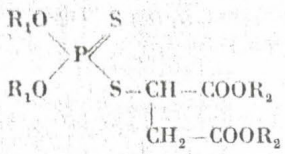
Budapest, Növényvédelmi Kutató Intézet.
Érkezett: 1954. VIII. 10.

Újabb foszfortartalmú szerves vegyületek, mint inszekticidek II.

S-(2-acetil-2-karboetoxi)-alkil-O,O-dimetil-ditiofoszforsavak és származékaik előállítása és inszekticid hatása

SZABÓ KÁROLY ÉS GÖRÖG LÁSZLÓNÉ

T. Cassaday[1] szabadalmi leírásából ismeretes, hogy a

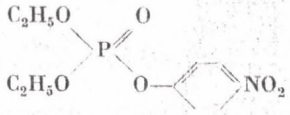
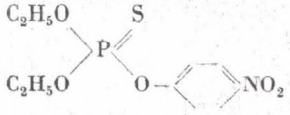
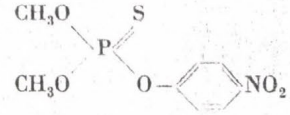
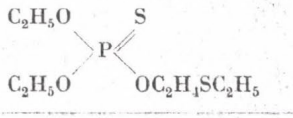
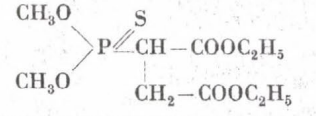
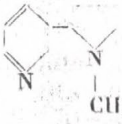
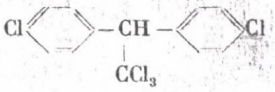


általános képletű vegyületcsoport, melyben R_1 és R_2 alkil-gyököket jelent, igen hatásos rovarölő szer. Ennek a vegyületcsoportnak tagja a külföldön forgalomban levő és gyakorlatban bevált S(1,2-dikarboetoxi-)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát alapú »Malathion« nikotinpótszer. Előnye az eddig elég nagy számban ismert kiváló inszekticid hatású, de melegvérű állatokra is erősen mérgező foszforsavészter-származékokkal szemben, hogy melegvérűekre veszélytelen. Ez a sajátság a szer gyakorlati alkalmazhatósága szempontjából nagyon fontos. Az előbbieket ugyanis sok helyen, így pl. hazánkban is erős mérgezőhatásuk miatt nem alkalmazzák szélesebb körben a nikotin pótlására.

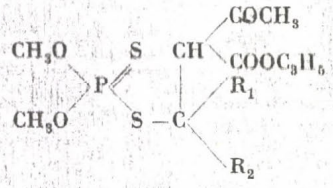
Az 1. táblázat tájékoztatást nyújt a különböző külföldön forgalomban levő foszforsavészter alapú nikotinpótszerek melegvérű állatokkal szembeni toxicitásáról. A halálos adag jellemzésére általában a medialis letalis dózist adjuk meg — LD_{50}-nek jelölve —, melynél a kísérleti állatok 50%-a pusztul el.

[1] *J. T. Cassaday:* U. S. szabadalom 2,578,652.

1. táblázat

A vegyület neve	Képlete	LD_{50}
Dietil -p-nitrofenilfoszfát (E 600)[2]		0,6—0,8 mg/kg egérre
O,O-dietil -O-p-nitrofeniltiofoszfát (E 605) *(Parathion)*[3]		3—20 mg/kg egérre
O,O-dimetil-O-p-nitrofeniltiofoszfát[4]		50—60 mg/kg egérre
O,O-dietil-O-(β-oxidietilszulfid)-tiofoszfát[5]		15—20 mg/kg egérre
Oktametilpirofoszforsavamid[6]		10 mg/kg egérre
S-(1,2-dikarbetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát *(Malathion)*[7]		930 mg/kg egérre
Nikotin; β-piridil-α-metil-pirrolidin[8]		3—10 mg macskán nyúlon 20—40 mg emberen
β,β,β-bisz-(4-klórfenil)-triklóretán[9]		448 mg/kg egérre

Ennek analógiájára készítettük el a

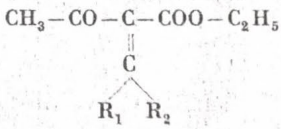


általános képletnek megfelelő vegyületcsoportot, amelyben az R_1 hidrogén-, alkil-, halogénezett alkil- illetve aralkil-gyök, R_2 pedig hidrogén- vagy alkil-gyök.

Munkánknál az a gondolat vezetett, hogy a S-(2-acetil-2-karboetoxi)-alkil-O,O-dimetil-ditiofoszforsav származékokat struktúrájuk az S-(1,2-dikarboalkoxi)-etil-O,O-dialkilditiofoszfáthoz hasonló aktivitású inszekticiddé és melegvérű állatokkal szemben alacsony toxicitásúvá teszi.

Az anyagok elkészítése három lépésre tagolható:

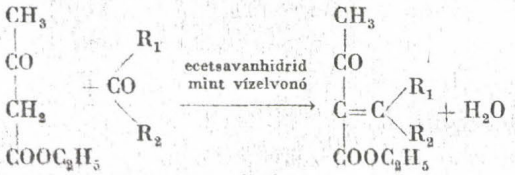
a) Az első lépés a



általános képletnek megfelelő telítetlen acetecetetilészter-származékok előállítása volt, ahol R_1 hidrogén-, alkil-, szubsztituált alkil- illetve arilgyökkel, az R_2 pedig hidrogén- illetve alkilgyökkel helyettesíthető.

[2] *P. Müller, M. Spindler:* Experientia, *10.* 1954. 91.
[3] *M. Spindler:* Praxis, *38.* 1949. 936.
[4] *G. Schrader:* Die Entwicklung neuer Insecticide. Verlag Chemie GMBH, Weinheim, 1952. 49. old.
[5] *W. Wirth:* Arch. Exp. Path. Pharm. *217.* 1953. 144.
[6] *J. Dubois, H. P. Kenneth, J. Doul:* Pharmacol. Exptl. Therap., 99. 1950. 376.
[7] *G. A. Johnson, J. H. Fletcher:* J. Ecom. Entomol., *45.* 1952. 279.
[8] *Issekutz Béla:* Gyógyszertan. Egészségügyi Kiadó, Budapest, 1954. 146. old.
[9] *T. F. West, G. A. Campbell:* DDT and never persistent insecticides. Chapman Hall Ltd. London, 1950. 116. old.

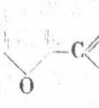
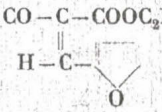
A reakció a következő képlet szerint megy végbe:



E csoporton belül a következő vegyületeket készítettük el (2. táblázat):

Az irodalmi adatok is ezt az eljárást ajánlják a triklór-etilidén-acetecetsavas-etilészter[10] és furilidén-acetecetsavas-etilészter esetében[11]. A többi anyagokra vonatkozólag azonban más — kísérleteink szerint nem megfelelő — leírásokat adnak meg. Így pl. a metilén-acetecetsavas-etilésztert acetecetészter formaldehid és nátriumacetát vizes oldatából,[12] az etilidén-acetecetsavas-etilésztert pedig acetecetsavas-etilészterből és acetaldehidből sósavas illetve piperidines katalizátorral[13] illetve

2. táblázat

Reakciókomponensek		R_1	R_2	Keletkező vegyület képlete
$CH_3-CO-CH_2COOC_2H_5$	$(CH_2O)_{12}$	H	H	$CH_3-CO-C(=CH_2)-COOC_2H_5$
$CH_3-CO-CH_2COOC_2H_5$	CH_3-CHO	CH_3	H	$CH_3-CO-C(=CH-CH_3)-COOC_2H_5$
$CH_3-CO-CH_2COOC_2H_5$	CCl_3-CHO	CCl_3	H	$CH_3-CO-C(=CH-CCl_3)-COOC_2H_5$
$CH_3-CO-CH_2COOC_2H_5$	CH_3-COCH_3	CH_3	CH_3	$CH_3-CO-C(=C(CH_3)_2)-COOC_2H_5$
$CH_3-CO-CH_2COOC_2H_5$			H	

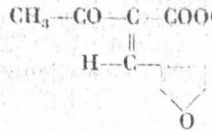
A kísérleti metódus az irodalmi adatoktól eltérően, az egyes anyagok előállításánál azonos volt. 1 mól acetecetsavas-etilésztert, 1 mól megfelelő aldehidet illetve ketont és 1,5 mól ecetsavanhidridet 10 óra hosszat olajfürdőn forraltunk. A reakcióelegyről a változatlan ecetsavanhidridet, a keletkező ecetsavat és a nem reagált reakciókomponenseket ledesztilláltuk, és a terméket frakcionált vákuumdesztillációval tisztítottuk.

acetecetészterből, acetilénből, higanysó és rézrezinát katalizátorral[14] állítják elő.

A kapott termékek fizikai állandóit és termelési százalékát a 3. táblázat mutatja.

[10] *L. Claisen, F. Matthews:* Liebigs Annalen, *218.* 1883. 172.
[11] *A. Hinz, G. Meyer:* Ber. *76.* 1934. 676.
[12] *K. Nakazawa, S. Matsuura:* C. A., *45.* 1951. 9484.
[13] *B. Knoevenagel:* Ber., *31.* 735.
[14] *R. L. Adelman:* J. Org. Chem., *14.* 1949. 1057.

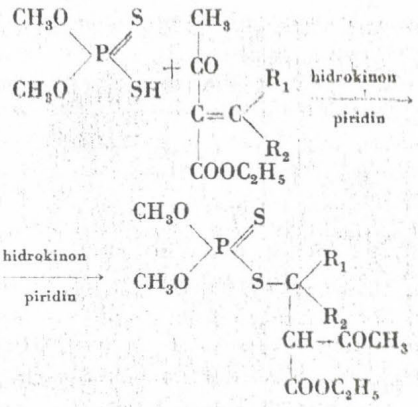
3. táblázat

A vegyület neve	Képlete	Termelési%	Talált forrpont	Talált fajsúly	Talált refr.	Irodalmi forrpont	Irodalmi fajsúly	Irodalmi refr.	Analízis
Metilén-acetecetsavas-etilészter	$CH_3-CO-C(=CH_2)-COOC_2H_5$	35	120-126°/ 8 mm	1,096	1,4620	—	—	—	
Etilidén-acetecetsavas-etilészter	$CH_3-CO-C(=CH-CH_3)-COOC_2H_5$	37	100-110°/ 10 mm	0,998	1,454	98—100°/ 12,5 mm	1,002	1,4583	
Triklóretilidén-acetecetsavas-etilészter	$CH_3-CO-C(=CH-CCl_3)-COOC_2H_5$	67	130-140°/ 7 mm	1,323	1,4917	—	1,342	—	Elméleti Cl:41,04% Talált Cl:41,24%
Izopropilidén-acetecetsavas-etilészter	$CH_3-CO-C(=C(CH_3)_2)-COOC_2H_5$	75	74—80°/ 7 mm	1,012	1,4160	70—73°/ 2—3 mm	1,010	—	
Furilidén-acetecetsavas-etilészter		59	154-160°/ 7 mm	1,125	1,5583	188—189°/ 30 mm	—	—	

b) A második lépés az O,O-dimetilditiofoszforsav előállítása. Ezt *J. H. Fletcher* és *J. C. Hamilton*[15] leírása alapján készítettük el a következőképpen: a foszforpentaszulfid benzolos szuszpenziójához 65°—80°-on keverés közben hozzácsepegtettük a számított mennyiségű metilakoholt. 30 percig forralás közben kevertük, majd az oldószert vákuumban ledesztilláltuk.

c) Az utolsó lépés a telítetlen acetecetetilészter-származék és O,O-dimetilditiofoszforsav addicionálása.

Mivel az acetecetészter-származék polarizált C=C kettős kötést tartalmaz, az addició során a nukleofil anionoid jellegű kénatom a legkisebb elektronsűrűségű szénatomhoz kapcsolódik, pl.:

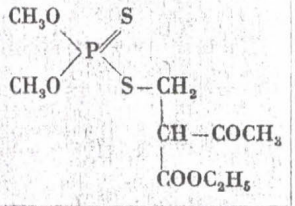
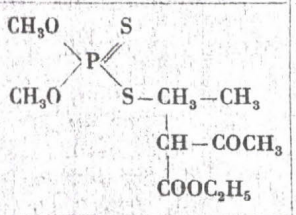
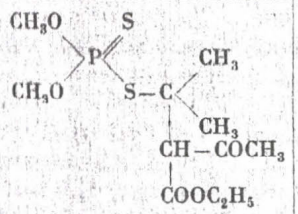
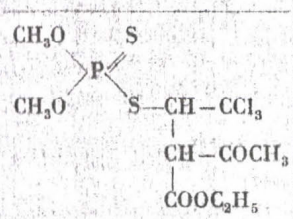
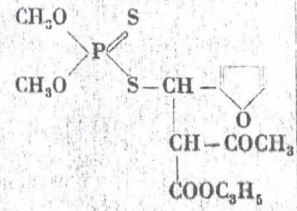


Az addició kivitelezésében *J. T. Cassaday*[1] S-(1,2-dikarboalkoxi)-etil-O,O-dialkilditiofoszfátokra vonatkozó eljárásának analógiájára jártunk el:

Visszacsepegő hűtővel felszerelt gömblombikban 0,1 mól O,O-dimetilditiofoszforsavat és 0,1 mól telítetlen acetecetetilészter-származékot 0,05 g hid-

[15] *J. H. Fletcher, J. C. Hamilton:* J. Am. Chem. Soc., 2. 1950. 2461.

4. táblázat

A vegyület képlete	Neve	Hőmérséklet-vált. C°	Termelés %	Refr.	Fajsúly	Desztillációs próba	Ledeszt. anyag refr.	Ledeszt. anyag refr.
	S-(2-acetil, 2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát	22—35	70	1,4960	1,1223	0,5 mm-en 95 C°-on (150 C°-os olajfürdőn) 20% kátrány maradt	1.4978	1,1167
	S-(1-metil-2-acetil,2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát	22—37	100	1,4961	1,0835	0,05 mm-en 80 C°-ig (150—190 C°-on olajfürdőn) 42% kátrány maradt	1,4872	1,1042
	S-(1,1-dimetil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát	—	97	1,4810	1,1068	0,05 mm-en 80 C°-ig (160—180 C°-os olajfürdőn) 50% kátrány maradt	1,4790	1,0967
	S-1-triklórmetil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát	22—51	69	1,5203	1,2939	0,5 mm-en füst és gázfejlődés közben bomlik	1,5059	1,2512
	S-(1-furil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát	22—27	73	1,5278	1,1537	0,05 mm-en 70—75 C°-on (150—190 C°-os olajfürdőn) 20% kátrány maradt	1,5229	1,1878

rokinon és két csepp piridin jelenlétében 24 órán át 60—70 C°-on reagáltatunk. A hidrokinon a telítetlen észter polimerizációjának meggátlására, a piridin — mint tercier amin — az addició katalizálására szolgál. Ezután 30 ml benzolban felvesszük 1×20 ml 10%-os natriumkarbonát-oldattal, majd 2×20 ml vízzel kirázzuk. Nátriumszulfáton szárítjuk és az oldószert 30 mm-es vákuumban ledesztilláljuk. A terméket 0,5—0,05 mm vákuumban kíséreltük meg ledesztillálni.

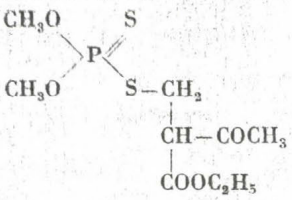
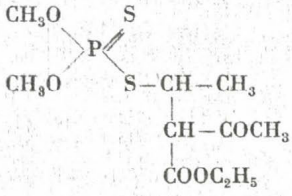
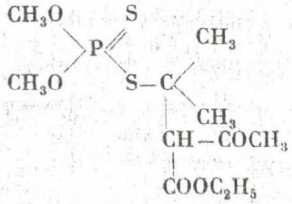
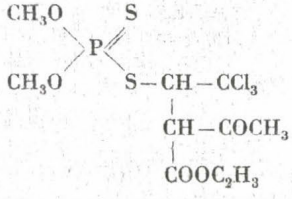
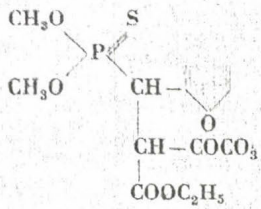
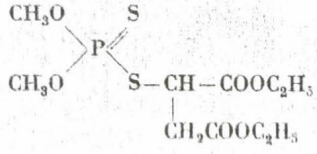
A reakciónál fellépő hőmérsékleti viszonyokat (változást) a keletkezett anyag termelési hányadát, fizikai jellemzőit és a desztillációs kísérletek eredményeit a 4. táblázat foglalja össze.

A desztillációs próbák alapján megállapíthatjuk, hogy az anyagok bomlékonyak és izolálásukra desztilláció nem ajánlható. A reakció lezajlását kétségtelenül igazolja, hogy a kiindulási anyagok forráspontjánál a desztilláció nem indul meg, másrészt a reakcióhő képződése is arra utal.

Az anyagok inszekticid értékét a Növényvédelmi Kutató Intézet toxikológiai osztálya állapította meg laboratóriumi kísérletek során. A kísérleti rovar levéltetű (Doralis fabae) és légy (Musca domestica) volt. Melegvérűekkel szembeni hatásukat egereken (Mus musculus) próbáltuk ki, a hatóanyagot parafinolajban feloldva subcutan injektálva. E biológiai eredményekre az 5. táblázat utal.

A vizsgálatok szerint a vegyületcsoportból az S-(1-triklórmetil-2-acetil-2-karboetoxi-1-(etil-O,O-dimetilditiofoszfát és a S-(1-furil-2-acetil-2-karboe-

5. táblázat

Képlet	Levéltetű		Légy		Egéren 500 mg/kg
	1% por	2% por	1% por	2% por	
	24 100%	24 100%			Elváltozás nem figyelhető meg
	24 100%	24 100%			«
	24 100%	24 100%			«
	24 100%	24 100%	1h 45' 100%	1h 45' 100%	«
	6 100%	6 100%	24 60%	24 80%	«
	3 100%	2 100%	3 100%	1h 45' 100%	«

toxi-1-(etil-O,O-dimetil-ditiofoszfát a leghatásosabb inszekticidek. Hatásuk megközelíti a »Malathion«-ét. Melegvérűekkel szemben nem toxikusak, rovarölőszerként való alkalmazásuk tehát gyakorlati szempontból is számításba jöhet.

Összefoglalás

1. Előállítottunk különböző új S-(2-acetil-2-karboetoxi)-etil- illetve szubsztituált etil-O,O-dimetilditiofoszfátokat, alkilén- illetve szubsztituált alkilén-acetecetsavas-etilészterből és O,O-dimetilditiofoszforsavból, piridin és hidrokinon katalizátorral.

Az előállított vegyületek a következők:

S-(2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát, S-(1-metil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát, S-(1,1-dimetil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát, S-(1-triklórmetil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetil-ditiofoszfát, S-(1-furil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát.

2. Ezek közül a leghatásosabb inszekticid a S-(1-triklórmetil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát és a S-(1-furil-2-acetil-2-karboetoxi)-etil-O,O-dimetilditiofoszfát, amelyek megközelítik a »Malathion« hatásfokát.

3. Az előállított vegyületek melegvérűekkel szemben nem veszélyes mérgek.

New organic compounds as insecticides II. Preparing and insecticid value of the S-(2-acetyl-2-carbethoxy)-alkyl-O,O-dimethyldithiophosphate and derivatives. *K. Szabó* and *K. Görög*

We are preparing as insecticides various compounds of S-(1-acetyl-1-carboetoxy)-alkyl- and substituated alkyl-O,O-dimethyldithiophosphate from alkylen or from substituated alkylen-ethyl-acetoacetate and from dimethylester of dithiophosphoric acid using pyridine and hydrochinon as catalytic agents. The prepared compounds are the follows:

S-(2-acetyl-2-carbethoxy)-ethyl-O,O-dimethyldithiophosphate, S-(1-methyl-2-acetyl-2-carbethoxy)-ethyl-O,O-dimethyl-dithiophosphate, S-(1,1-dimethyl-2-acetyl-2-carbethoxy)-ethyl-O,O-dimethyldithiophosphate, S-(1-trichlormethyl-2-acetyl-2-carbethoxy)-ethyl-O,O-dimethyldithiophosphate, S-(1-furil-2-acetyl-2-carbethoxy)-ethyl-O,O-dimethyl-dithiophosphate.

Two of these compounds: the S-(1-trichlormethyl-2-acetyl-2-carbethoxy)-ethyl-O,O-dimethyldithiophosphate and the S-(1-furil-2-acetyl-2-carbethoxy)-ethyl-O,O-dimethyl-dithiophosphate are very active insecticides.

The compounds are less toxic to warm-blooded animals as DDT.

Budapest, Növényvédelmi Kutató Intézet.
Érkezett: 1954. VIII. 17.

Rövid közlemények

Adatok az anyarozsalkaloidok meghatározásához kloroformos p-toluolszulfosavval

GYENES ISTVÁN

Alkaloidok vízmentes közegben történő mikromeghatározásához 0,001—0,005 n p-toluolszulfosavat alkalmazunk[1]. A módszer nem specifikus ugyan, de alkalmas tiszta anyarozsalkaloidok kristályvegyületei bázistartalmának meghatározására. Ilyen kristályvegyületek, pl. az ergotoxinbenzolkristály, ergokrisztinacetonvegyület stb., melyeket standardként alkalmazunk az anyarozsalkaloidok *fluorimetriás* meghatározásához[2]. Az alkaloidkristályvegyületeket előzőleg minőségi próbáknak vetjük alá: optikai forgatóképesség és papírkromatográfiás vizsgálat[3].

Tizedmilligramm pontossággal lemérünk 20—40 mg tiszta anyarozsalkaloid-kristályvegyületet és 50 ml-es mérőlombikban vegytiszta, víz- és etanolmentes, 1 tf.-% petroléterrel állandósított kloroformban oldjuk. A törzsoldatból 5—20 ml-es részleteket 1—3 csepp 0,1%-os kloroformos dimetilaminoazobenzol jelzőoldat mellett világos szegfűpiros színre titráljuk. Egy ml 0,005 n kloroformos

1. táblázat

Ergokrisztinacetonvegyület
$C_{35}H_{39}O_5N_5 \cdot CH_3COCH_3$
Számított bázistartalom 91,3%

Minta száma	Bemért kristályvegyület, mg	Talált bázis, mg	Bázis, %	Eltérés a k. é.-től, %
1.	5,98	5,42	90,6	0
	11,96	10,87	90,9	+ 0,3
	17,94	16,20	90,3	— 0,3
			k. é.: 90,6	
2.	5,54	5,42	92,85	+ 0,6
	11,08	10,16	91,8	— 0,3
	16,62	15,24	91,7	— 0,3
			k. é.: 92,1	

Egy ml 0,005 n p-toluolszulfosav egyenértékű 3,048 mg ergokrisztinnel.

[1] *Gyenes I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *56.* 1950. 383.; *59.* 1953. 12. 352.

[2] *G. Ceriotti*: C. A., *46.* 1952. 10535.

[3] *G. E. Foster, J. MacDonald, T. S. G. Jones*: J. Pharm. Pharmacol., *1.* 1949. 802.; C. A., *44.* 1950. 1229.

H. Brindle, J. E. Carless, H. B. Woodhead: J. Pharm. Pharmacol., *3.* 1951. 793.; C. A. *46.* 1952. 1710.

A. M. Berg: Pharm. Weekblad, *87.* 1952. 282. 69.; C. A., *46.* 1952. 8325. 8809.

V. E. Tyler, A. E. Schwarting: J. Am. Pharm. Assoc., *41.* 1952. 354.; C. A., *46.* 1952. 9782.

K. Macek, A. Cerny, M. Semonsky: Die Pharmazie, *9.* 1954. 388.

K. Macek: Die Pharmazie, *9.* 1954. 420.

p-toluolszulfosav egyenértékű 0,005 milliekvivalens egysavas alkaloidbázissal.

Az 1. táblázatban néhány tájékoztató kísérleti adatot közlünk.

A talált bázistartalom alapján felvett fluorimetriás kalibrációs görbét ergokrisztinetánszulfonát bázistartalmának kiszámításához alkalmazzuk. Tiszta ergokrisztinetánszulfonát számított bázistartalma 84,7%, fluorimetriás eljárással pedig 84,1%.

2. táblázat

Ergotoxinbenzolkristály bázistartalma

Minta száma	Bemért ergotoxinbenzolkristály, mg	Talált ergotoxinbázis, mg	Bázis, %
3	11,36	8,84	77,8
4	11,08	8,70	78,5
	11,08	8,71	78,6
	11,08	8,76	79,1
5	5,48	4,21	76,8
6	5,18	4,15	80,1
7	5,13	4,22	82,2
	10,26	8,45	82,3
	15,39	12,61	81,9
8	5,08	3,97	78,1
	10,16	7,95	78,3
	15,24	11,91	78,2
9	5,26	4,04	7,68
	10,52	8,02	76,2
	15,78	12,06	76,4

Egy ml 0,005 n p-toluolszulfosav 2,865 mg ergotoxinbázissal egyenértékű.

Mint ismeretes, az ergotoxin három alkaloid izomorf keveréke. Molekulasúlyát a keverék aránya szabja meg. Számításainkhoz *Molnár* és *Uskert* közleményében közölt molekulasúlyt vettük alapul[4].

Átlagosan tehát az ergotoxinbenzolkristály bázistartalma 78—79% ergotoxin. Ugyanígy határoztuk meg az ergotaminacetonvegyület, ergotaminbenzolkristály és sensibaminbenzolvegyület bázistartalmát is.

Összefoglalás

Anyarozsalkaloidok fluorimetriás meghatározásához használt standard anyagok — mint ergotoxinbenzolkristály, ergokrisztinacetonvegyület — bázistartalmát vízmentes közegben kloroformos 0,005 n p-toluolszulfosavval határoztuk meg.

The determination of ergot alkaloids with 0,005 N p-toluenesulphonic acid. *I. Gyenes*

The alkaloid base content of some ergot compounds — as ergotoxine benzene-crystal, ergocristine acetone-compound — used as standard for the fluorimetric determination of ergot alcaloids, has been determined in nonaqueous medium by means of 0,005 N p-toluenesulphonic acid in chloroform[5].

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár Analitikai Laboratóriuma.

Érkezett: 1954. VII. 12.

[4] *Molnár I., Uskert A.*: Magy. Kém. Folyóirat, *56.* 1950. 230.

[5] *I. Gyenes*: C. A., *46.* 1952. 1916.

Szacharinnátrium meghatározása jégecetes 0,1 n perklórsavval

GYENES ISTVÁN és VÁLI ALAJOS*

Jégecetes közegben a szacharinnátrium o-benzoesavszulfimidre és nátriumacetátra bomlik. A jégecet dielektromos állandója kisebb, mint a vízé (víz: 81 és jégecet: 6,17), a nátriumacetát bizonyos mértékben mégis disszociál és az acetát-ion, mint bázis, perklórsavval titrálható. Jelen esetben tehát az acetát-ion a protonfelvevő és a mérőoldatban jelenlévő acetacidium-ion (az acetacidium-perklorátból) a protonleadó [1,2]:

$$CH_3COOH + HClO_4 \rightleftarrows [CH_3O(OH)_2]^+ + ClO_4^-$$
$$CH_3COO^- + [CH_3C(OH)_2]^+ = 2\,CH_3COOH$$

A szacharinnátrium meghatározását eddig kénsavas hidrolízis, a keletkező ammóniumszulfátból az ammóniának Schulek—Vastagh-féle készülékben való lepárlása útján végeztük. A hidrolízis visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban[3] és vízfürdőn, nyitott Erlenmeyer-lombikban is elvégezhető. Mind a két módszer hátránya azonban, hogy a hidrolízis legkisebb időtartama kb. három óra. A meghatározás gyorsítása végett megkíséreltük a szacharinnátrium közvetlen titrálását vízmentes közegben jégecetes perklórsav mérőoldattal. A meghatározás időtartama így mindössze 15—20 perc. A vizsgálathoz vízmentes ecetsav, jégecetes 0,1 n perklórsavoldat és kristályibolya indikátor szükséges. Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±0,5%.

Tizedmilligramm pontossággal lemérünk kb. 200 mg finomra porított szacharinnátriumot és vízmentes ecetsavban oldjuk. Tíz ml oldószerre egy csepp 1%-os jégecetes kristályibolya jelzőoldatot

*Kéziratunk írása közben megjelent egy referátum a következő címmel: »Titration of nonaqueous solutions of drugs and chemicals. I. Determination of salts of barbituric acid derivatives and sodium saccharin inglacial acetic acid.« *Tetsu Kashima*, J. Pharm. Soc. Japan, *74.* 1954. 101.; C. A., *48.* 1954. 5440. A referátum nem tér ki a szacharinnátrium meghatározására.

[1] *P. C. Markunas, J. A. Riddick*: Anal. Chem., *23.* 1951. 337.

[2] *N. F. Hall, J. B. Conant*: J. Am. Chem. Soc., *49.* 1937. 3047.

[3] *K. H. Bauer*: Die organische Analyse, Akad. Verlagsgesellschaft, 1950.

adunk, és 0,1 n perklórsavval kék színre (első átcsapás) vagy smaragdzöld színre (második átcsapás) titráljuk. A mérőoldat beállítását difenilguanidinre végezzük el, azonos körülmények és indikátor színátcsapás mellett.

Egy ml 0,1 n jégecetes perklórsav egyenértékű 20,52 mg szacharinnátriummal, 24,12 mg szacharinnátriumdihidráttal és 18,32 mg o-benzoesavszulfimiddel.

1. táblázat

Kísérleti adatok

Sz.	Hidrolízissel: vízfürdőn, %	Hidrolízissel: visszafolyó hűtővel %	0,1 n perklórsavval, %	Sz.	Hidrolízissel: vízfürdőn, %	Hidrolízissel: visszafolyó hűtővel, %	0,1 n perklórsavval, %
1.	90,3	88,1	93,4	6.	89,9	88,8	90,0
	90,5	90,2	92,8		91,5	88,1	89,5
2.	85,3	85,8	90,1	7.	82,0	87,2	94,1
	86,1	85,6	90,7		82,2	86,7	94,6
3.	90,9	88,3	92,4	8.	85,2	89,5	91,1
	90,2	89,0	92,4		84,7	90,0	90,3
4.	85,6	93,1	93,0	9.	86,9	90,1	92,7
	84,5	94,3	93,1		87,5	90,3	92,9
5.	83,5	88,7	90,6	10.	86,5	88,8	91,6
	84,0	88,5	91,0		86,0	89,6	91,9

% = kristályvízmentes szacharinnátrium.

Összefoglalás

Szacharinnátrium jégecetes közegben benzoesavszulfidra és nátriumacetátra bomlik. Az acetát-ion, mint bázis, jégecetes közegben perklórsavval titrálható. Kristályibolya jelzőoldat mellett 0,1 n jégecetes perklórsavval a meghatározás pontossága $\pm 0{,}5\%$.

The determination of saccharin sodium by titration with 0,1 N perchlorid acid. *I. Gyenes* and *A. Váli*

Saccharin sodium decomposes in glacial acetic acid medium in o-benzoic-sulphimide and sodium acetate. The acetate ion may be titrated in glacial acetic with perchloric acid as a base[1]. Using 0,1 N perchloric acid in glacial acetic acid and crystal violet as indicator, the error of a single determination is $\pm 0{,}5$ per cent.

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár Analitikai Laboratóriuma.

Érkezett: 1954. VII. 12.

Hígításos papírkromatográfia és alkalmazása fenol—formaldehid gyanták vizsgálatára

(Előzetes közlemény)

ZICHY ERNŐ

Üzemünk különleges alkalmazású fenol—formaldehid gyanták előállításával foglalkozik. Szükség volt egy olyan vizsgálati módszerre, amely az üzemi laboratórium egyszerű felszerelésével is lehetővé teszi a gyanták felépítésének meghatározását és jól reprodukálható, megbízható eredményeket ad. A papírkromatográfia mellett döntöttünk. Az irodalomban aránylag kis számban található idevonatkozó eljárások inkább a szerkezetkutatás céljait szolgálják és kész gyantaféleségek vizsgálata szempontjából nem bizonyultak megfelelőnek.

Legutóbb *Reese*[1] foglalkozott fenol—formaldehid gyanták kromatográfiás vizsgálatával. Indikálási módszerét részben át is vettük, eredményeit azonban nem tudtuk teljes mértékben reprodukálni.

Goldblum[2] gyanták kicsapásos vizsgálatai alapján, abból az elgondolásból kiindulva, hogy a gyantákat alkotó vegyületek különböző arányú aceton—víz elegyekben az aceton-koncentrációtól függően eltérő oldékonyságot fognak mutatni, megkíséreltük a gyanták »futtatását« folyamatosan csökkenő koncentrációjú aceton—víz keverékekkel.

Az eluensként használt acetont futtatás közben mikrobürettából kapillárison keresztül becsepegtetett desztillált vízzel folyamatosan hígítottuk. Az általunk használt Schleicher—Schüll 2043/A jelzésű papíron a víz kb. 2—3-szor olyan gyorsan fut föl, mint az aceton. Feltételeztük tehát, hogy a papírba felszívódott folyadékoszlopon belül kevés késéssel beáll a futtató aceton—víz elegy folyamatosan változó koncentrációja és a folyadékoszlopon belül nem kell nagyobb koncentráció-gradienssel számolnunk.

Kísérleteink eredménnyel jártak. Sikerült a gyantákat alkotó vegyületeket két fő csoportra bontanunk. Az egyik csoport fémezüstté redukálja az ammóniás ezüstnitrát-oldatot, és így kimutatható. A másik csoport nem redukálja az ezüstkomplexet és a *Reese*[1] által javasolt diazotált szulfanilsavval képezett különböző színű festékek alapján mutatható ki.

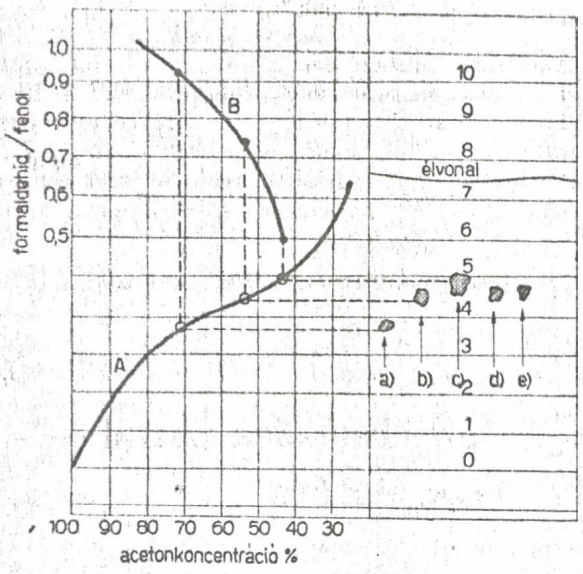
Mindkét vegyületcsoport a hígítás kezdetén fennálló nagy acetonkoncentrációknál az oldószerfronttal halad, viselkedésük azonban a hígítás során teljesen eltérő. Az ezüstöt redukáló vegyületcsoport még nagy hígításban is kb. 0,7—0,8 R_F-értékkel vándorol. Ez a csoport minden gyantaféleségnél kimutatható kisebb-nagyobb mennyiségben. Az idetartozó vegyületek további vizsgálatával még nem foglalkoztunk.

A másik vegyületcsoportra jellemző, hogy az R_F-értékek bizonyos kritikus acetonkoncentrációknál elérik a nullát, a foltok jól reprodukálható koncentrációknak megfelelő magasságokban megállnak a papíron. Ezeket a foltokat tehát nem R_F-értékeik alapján, hanem azzal a kritikus aceton-

[1] *Reese, J.*: Angew. Chem., *66*. 1954. 170.
[2] *Goldblum, K. G.*: Ind. Eng. Chem., *44*. 1952. 359.
[3] *Dobing, A., Murray, G., Schatz, F.*: Ind. Eng. Chem., *44*. 1952. 354.

koncentrációval jellemezzük, amely akkor állott fenn, amikor a front a kérdéses folt magasságában volt. Az ebbe a csoportba tartozó vegyületek által alkotott foltok rendkívül jellegzetesek az egyes gyantaféleségekre.

A foltok elhelyezkedése alapján — feltételezve, hogy a nagyobb mólsúlyú és kevesebb metilolcsoportot tartalmazó vegyületek már nagyobb acetonkoncentrációknál válnak oldhatatlanokká, — tehát foltjuk alacsonyabban áll meg a papíron — sikerült igazolnunk *Goldblum*[2] valamint *Debing*,



1. ábra

Vázlatos hígításos kromatogram és kiértékelő diagram »A« hígítási görbe, »B« mólarány—acetonkoncentráció görbe a kicsapódási ponton; a) savas novolakk: 0,5 formaldehid/fenol arány; b) 0,73 formaldehid/fenol arány; c) 0,93 formaldehid/fenol arány; d) ammóniás kondenzátum 0,8 formaldehid/fenol arány; e) ammóniás kondenzátum 0,08 formaldehid/fenol arány

Murray és *Schatz*[3] megállapításait az ammóniásan, lúgosan és savasan katalizált fenol—formaldehid reakciók kinetikájára vonatkozóan. Erről a munkánkról későbbi időpontban fogunk beszámolni.

Igazolható volt ezenkívül *T. T. Jones*[4] megállapítása a kezdeti formaldehid/fenol arány befolyásáról a gyantatermék mólsúlyára savas novolakkok esetében.

Savas novolakkok esetében a kész gyanta mólsúlya majdnem kizárólag a kezdeti formaldehid, fenol aránytól függ. Ammóniás kondenzátumok esetében ez a tényező alig játszik szerepet, itt nagyobb befolyása van a hőkezelésnek.

Az idézett szerzők itt röviden összefoglalt megállapításait az 1. ábra jobboldalán vázlatosan közölt kromatogramnak a hígítási diagram alapján történő kiértékelése által igazolhatjuk. A diagram ordinátáján az »A« jelzésű görbéhez az oldószerfront magasságát illetve a »B« jelzésű görbéhez a kezdeti formaldehid/fenol arányt, az abszcisszán pedig a százalékos acetonkoncentrációt tüntettük fel. A kromatogram baloldalán a), b) és c) jelzéssel 0,5, 0,74 és 0,93 formaldehid/fenol aránnyal, egyébként azonos körülmények között készült savas novolakk gyanták jellemző, diazotált szulfanilsavval előhívott, ezüstöt nem redukáló foltjai láthatók. A foltokat alkotó gyantavegyületek az »A« jelzésű hígítási görbe szerint 43%, 53% és 71% acetonkoncentrációnál váltak oldhatatlanokká. A formaldehid/fenol arány és a kicsapódási acetonkoncentráció között a diagram »B« görbéje által ábrázolt összefüggés áll fenn. A görbe hajlásszöge 0,6—0,9 formaldehid/fenol arány tartományban 45° körül van, a kicsapódási koncentráció tehát alkalmas a kiindulási formaldehid/fenol arány kielégítő pontossággal való meghatározására.

A d) és e) jelzésű foltok ammóniával kondenzált, egyébként a savas novolakkokkal azonos körülmények között készült gyantáktól származnak, — a d) jelzésű folt 0,8 formaldehid/fenol aránnyal, az e) jelzésű folt pedig 0,08 formaldehid/fenol aránnyal készült gyantától. Ez a két folt jól bizonyítja, hogy ammóniás katalízis esetében a kezdeti formaldehid/fenol arány nincs befolyással a gyanta nagy molekulájú vegyületeinek kialakítására. A kromatogramokat felszálló eljárással készítettük, a hígításhoz használt desztillált vizet mikrobürettából kapillárison keresztül csepegtettük be. A papírt beosztással láttuk el. Amikor az eluens frontja elérte az egyes beosztásokat, leolvastuk az időt és a desztillált víz-fogyást a bürettán. Az adatokat a diagram »A« jelzésű görbéje tartalmazza. Ebből közvetlenül leolvasható az egyes magasságoknak megfelelő acetonkoncentráció, a »B« görbére történő vetítés pedig közvetlenül a formaldehid/fenol arányt adja.

Munkánk folytatását, — egyrészt a hígításos papírkromatográfia elméleti megalapozását, másrészt a gyantavizsgálat részletes kidolgozását és az egyes ipari gyantaféleségek kromatográfiai »kartotékozását« *Lutter Béla* tanszékvezető docens szíves hozzájárulásával a Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Intézetében végezzük. Ezért a nagy segítségért ez úton is köszönetemet fejezem ki.

Dilution paperchromatograhpy and its application to the analysis of phenol-formaldehyde resins. (Preliminary communication) *E. Zichy*

The method involves the elution of chromatogramms with continuously diluted eluents. Using aceton and water the R_F values of one group of the resin-forming compounds tend towards $R_F = 0$ for given concentrations of aceton. The spots come to rest at well reproducible individual critical concentrations which are very typical for the various resins.

Hajdú-Biharmegyei Mechanikai és Műanyaggyártó Vállalat üzemi laboratóriuma.

Érkezett: 1954. VI. 26.

[4] *Jones, T. T.*: J. Appl. Chem., *2*. 1952. 134.

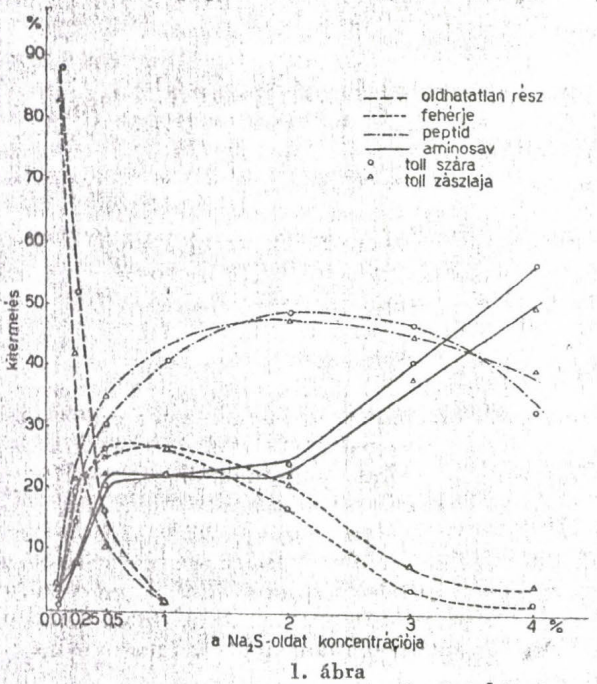
Antibiotikus hatású termékek előállítása keratin részleges hidrolizátumainak peptid-frakciójából

(Előzetes közlemény)

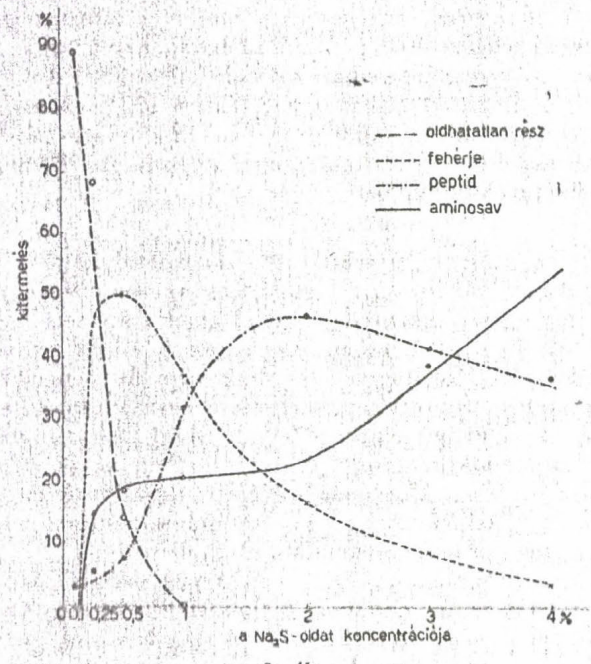
GÁL ILONA

A Magyar Tudományos Akadémia ösztöndíjával keratintartalmú hulladékanyagok: tyúktoll, gyapjúhulladék és sertéspata különböző módon való feltárásával foglalkoztam.

Nátriumszulfid-oldattal való feltárás alkalmával többek között elkülönítettem a jégecettel már ki nem csapható, de dialíziskor a cellofánzacskóban még visszamaradó »peptid«-frakciót (1., 2. és 3. ábra).

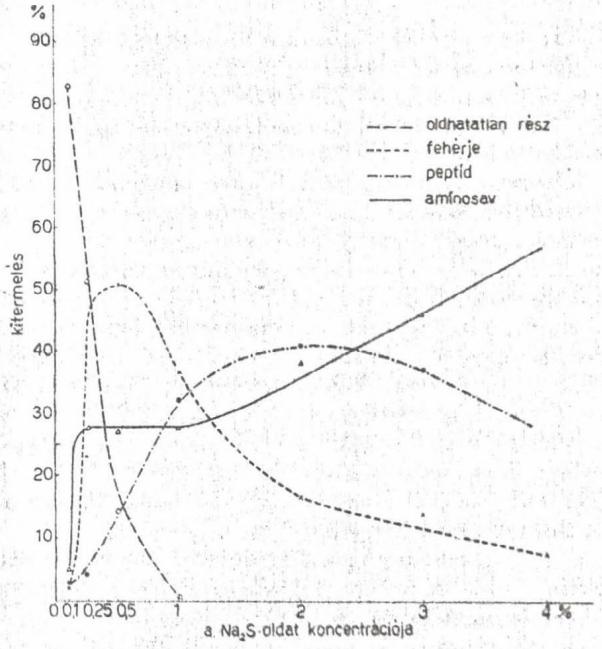


1. ábra
Forró Na_2S-oldat hatása tyúktollra (30′ alatt)
1 g toll 25 ml feltáró oldatban



2. ábra
Forró Na_2S-oldat hatása gyapjúra (30′ alatt)
1 g gyapjú 25 ml feltáró oldatban

Ez a frakció vízfürdőn beszárítva pozitív pikrinsav-reakciót adott, ami anhidridek, piperazingyűrűk jelenlétére vall. A lúgos lebontó közeg racemizáló hatása folytán *d*-aminosavaknak is jelen kellett lenniök. Tekintettel arra, hogy az antibiotikumok egy hatalmas csoportja polipeptid, melyre a gyűrűs szerkezet jellemző és túlnyomó részükben *d*-aminosavak is előfordulnak, kézenfekvő gondolat volt kipróbálni, vajjon a nyert peptid-részlegek nem antibakteriális hatásúak-e? Az eredmény negatív volt, amennyiben a vízfürdőn beszárított peptidek *Staphylococcus aureus*-ra és *Bacterium coli*-ra — 5%-os vizes oldatban — hatást nem gyakoroltak.



3. ábra
Forró Na_2S-oldat hatása sertéspatára (30′ alatt)
1 g pata 25 ml feltáró oldatban

A továbbiakban a gyűrűképződés fokozása céljából az *A. Fodor* és munkatársai által kidolgozott, *N. Lichtenstein*-től szintetikus polipeptidekre alkalmazott anhidrolitikus hőkezelésnek vetettem alá a (1—2%-os Na_2S-oldattal nyert) peptideket, vagyis 3 órán át 135—142° között tartottam ötszörös mennyiségű β-naftolban. A β-naftolnak éterrel való teljes kioldása után a hőkezelt peptidek 5%-os vizes oldatai *Staphylococcus aureus*-szal szemben antibiotikus hatást mutattak, *Bacterium coli*-val szemben nem. A hatás a penicillin hatásánál 8—30-szor gyengébb volt. Tyúktollat 2%-os forró nátronlúg-oldatban is alávetettem részleges hidrolízisnek (15 percig), úgyszintén auto-

[1] *A. Fodor* és munkatársai: Enzymologia, *1.* 1936. 311.; *4.* 1937. 36.; *5.* 1938. 60.; *6.* 1938/39. 108.; 1939. 194. 201. 207.; *8.* 1940. 219.

[2] *N. Lichtenstein*: J. Am. Chem. Soc., *60.* 1938. 560.

klávban 3—4 atm. nyomáson 6 órán át is bontottam. A peptid-részlegek naftolos kezelése után antibakteriális hatás ezeknél is mutatkozott.

További kísérleteket szándékozom folytatni a hatásnak egyéb teszt-baktériumokkal szemben valamint in vivo való kipróbálására, más fehérjékből nyert peptidek viselkedésének megállapítására, az antibiotikus hatást okozó vegyület(ek) izolálására, szerkezetének felderítésére stb.

Antibiotic products obtained from the peptide-fraction of partial hydrolysates of keratine. (Preliminary communication) *I. Gál*

From partial hydrolysates of hen's-feathers, wool and swine's hoof, treated with 1—2% Na_2S solutions peptide-fractions were isolated and heated in β-naphtol for 3 hours at 135—142° C. After removal of the β-naphtol with ether, the 5% aqueous solutions of the peptides showed an antibacterial activity against Staphylococcus aureus, being 8—30 times weaker than the antibiotic action of penicillin. The products obtained from hen's feathers by partial alkaline hydrolysis or in the autoclave showed — on condition of the same further treatment — a similar antibiotic power. — Further investigations are carried on.

Budapest, Fővárosi Vegyészeti Intézet.
Érkezett: 1954. XI. 15.

A kémiai szerkezet-elmélet jelenlegi állásáról a szerves kémiában III.

O. A. REUTOV*

Tartalmas cikket közölt »A szovjet kémiai vita« címen a Szovjetunióban lezajlott szerkezetelméleti vita menetével és jellegével kapcsolatban *H. F. W. Taylor*, a The Modern Quarterly című angol szakfolyóiratban (7. No. 3. 1952. 147.).

A rezonancia-elmélettel kapcsolatban, amikor ismerteti a szovjet tudósok ezzel kapcsolatos bírálatának alapvető irányait, *Taylor* így ír: »... gyakorlatilag a rezonancia-elmélet ahhoz az állásponthoz vezetett, hogy a rezonanciastruktúrák reálisan léteznek, sőt, mi több, nagyszámú felületes, következésképpen haszontalan spekulációt eredményezett. E tendencia az idők folyamán inkább nőtt, mint csökkent. Feltétlenül látnunk kell, hogy a szovjet kémikusok nagy szolgálatot tettek a tudománynak, amikor aláhúzták azt a tényt, hogy az igazi haladás csak komoly kísérleti és elméleti kutatások eredményeképpen veheti kezdetét...

A konferencia (az 1951. évi moszkvai tanácskozás — *O. R.*) nem foglalkozott közvetlenül a szervetlen kémia problémáival. Ez bizonyos mértékig sajnálatosnak mondható, minthogy a rezonancia-elmélet gyengesége a szervetlen vegyületek területén vehető észre legvilágosabban.«

A szovjet kémikusok rezonancia-kritikájának eredményeit taglalva, *Taylor* így ír: »Ha megvizsgáljuk a rezonancia-elmélet szovjet bírálatát, azt magától értetődőnek, világosnak találjuk. A rezonancia-elmélet ennek ellenére húsz év leforgása alatt nem részesült alapos bírálatban. Lehetséges, hogy belső ellentmondásainak kifejlődése végső soron a dialektikus materializmus eszméit tudatosan magukévá nem tevő kémikusokat is szembe fordította volna ezzel az elmélettel. Tény marad azonban, hogy ezt az elméletet elsőnek a szovjet kémikusok vetették el, akik közül igen sokan úgy jutottak el a problémához, hogy tudatosan alkalmazták a dialektikus materializmus tételeit. Az tehát hogy a dialektikus materializmus alkalmas eszköz a kétes elméletek elleni harcra, gyakorlati alátámasztást nyert.

Szöges ellentétben áll ez az idealizmus különböző válfajainak a kapitalista országok tudósai között való, egyre növekvő elterjedésével. Az idealizmus különböző válfajai csak a hibák elkerülésének lehetőségét csökkentik, és így gátolják a tudomány fejlődését. Közeledik az idealizmus minden formájának elvetése és a következetes materializmus diadala; elengedhetetlen feltétele ez a tudomány további előrehaladásának.«

Az utóbbi két év* kémiai szakirodalmának analízise, különösen pedig a szovjet rezonancia-bírálat külföldi visszhangjának elemzése azt mutatja, hogy ez az elmélet »utolsó napjait« éli; A rezonancia-elmélet a legközelebbi jövőben kétségkívül kikerül az összes országok kémikusainak tudományos fegyvertárából.

A szovjet tudósok, akik a világ békeharcosainak élvonalában haladnak, a legnagyobb mértékben célszerűnek tartják a tudományos információcsere kiterjesztését, és a különböző országok tudósai közötti tudományos kapcsolatok fejlesztését. A szoros együttműködés nagy mértékben elő fogja segíteni a tudomány fejlődését és a világ haladó tudósainak erőit egyesíteni fogja a tudományellenes irányzatokkal vívott harcban.

* * *

Az atomok molekulán belüli kölcsönhatásáról és a reakcióképességről szóló tanítás mai állásának kérdése az a központi kérdés, amelynek megoldásától függ gyökerében a szerves kémia további fejlődése. Minthogy e kérdést egy folyóiratcikk keretében lehetetlen részletesen megvilágítani, csupán az idevágó alapproblémák rövid tárgyalására szorítkozunk, a részletek tekintetében az olvasót a Sz. U. Tud. Akadémiája Kémiai Osztálya Bizottságának referátumára (A kémiai szerkezet-elmélet állása a szerves kémiában) utalva.

A tárgyalandó kérdés rendkívül sokrétű. Idetartoznak: az anyagok reakcióképességének függése azok szerkezetétől, a molekulán belüli atomok illetve atomcsoportok kölcsönhatásaival kapcsolatos elektron-elképzelések, a kémiai folyamatok

* Вопросы философии, 1954. №. 3. 159.

kinetikájának kérdései, a közeg és a kémiai reagens természetének befolyása a reakció jellegére stb.

Mindezen rendkívül fontos problémák közül a megoldást azonban leginkább az atomok kölcsönhatásának elektron-interpretációja követeli meg, minthogy ez a kérdés az, amely szakadatlan, éles vita tárgyát képezi.

E kérdésben a Kémiai Osztály referátuma nem törekszik elvileg új elképzelések kifejtésére. A legközelebbi feladat e téren abban áll, hogy elvetve a rezonancia-elmélet illetve mezomeria-elmélet által e kérdésbe becsempészett metodológiai ferdítéseket, összegezzük a legfőbb eredményeket és metodológiailag helyesen, materialista módon tárgyaljuk az említett probléma jelenlegi állását.

Milyen is az elektron-mechanizmusa az atomok molekulán belüli kölcsönhatásának?

A legintenzívebb kölcsönhatást azok az atomok mutatják, amelyek közvetlen kapcsolatban állnak egymással. Attól függően, hogy az adott atom milyen más atomhoz kapcsolódik, kémiai viselkedése eléggé tág határok között változhat. Így pl. a sziliciumhoz kötődő klór-atom (például a szilíciumtetrakloridban) könnyen helyettesíthető víz hatására hidroxil-csoporttal, a szénatomhoz kapcsolódó klór-atom viszont képtelen erre; az oxigénhez kötődő hidrogén a vízmolekulából könnyen kiszorítható fémnátriummal, a szénhez kapcsolódó hidrogén viszont (például a metánban) nem szorítható ki ilyen módon stb.

Az egymáshoz közvetlenül kapcsolódó atomok kölcsönhatásának jellegét befolyásoló tényezők rendszerint nem képezik vita tárgyát. Ilyen tényező mindenekelőtt az atomok természete és vegyértékállapota. E tényezők határozzák meg az összekapcsolt atomok más jellemzőit: az atomok közötti távolságokat, a kötések polaritását, a térbeli konfigurációt stb.

Csekélyebb, bár igen gyakran észrevehető mértékben mutatkozik meg két, közvetlenül kapcsolódó atom kölcsönhatásának jellegén azon atomok illetve atomcsoportok jellege, amelyek a vizsgált két atomhoz kapcsolódnak.

Bonyolultabb a helyzet az egymással közvetlen kapcsolatban nem álló atomok kölcsönhatásának interpretálása esetén. E kérdésben is vannak azonban olyan megállapítások, amelyek nem adnak okot a vitára.

Minden kémikus egyetért azzal, hogy az alifás, telített szerves vegyületek molekuláiban fellép az atomok ún. i n d u k t í v kölcsönhatása. E kölcsönhatás lényege abban áll, hogy bármely két különböző atom kötésének elektromos aszimmetriája (pl.: C — Cl) meghatározott mértékben lefékezi az elektronok elmozdulását azon többi atomok lánca mentén, amelyek a két előbbihez kapcsolódnak. Az atomok induktív kölcsönhatása okozza például a halogén-szubsztituált savak erős savjellegét, a trifluordimetilkarbinol szokatlanul erős savasságát, a perfluortrimetilamin bázikus sajátságainak hiányát és még sok más tényt.

Ellentmondó vélemények uralkodnak a kémikusok között a telítetlen vegyületek szerkezetének és reakcióképességének kérdéseiben.

A telítetlen, konjugált kötéssel bíró vegyületek molekuláiban, továbbá az arómás és heterociklusos vegyületek molekuláiban az induktív hatással egyidejűleg fellép még egy másik, minőségileg különböző, erősebb kölcsönhatás-féleség is. Sok kémiai valamint még több fizikai sajátság mutat arra, hogy a konjugált rendszerek kettős kötései különböznek az izolált kettős kötésektől. E különbséget a konjugált rendszerek telítetlen atomjainak sajátos kölcsönhatása okozza. Az atomok e sajátos kölcsönhatását úgy interpretálhatjuk, mint két vagy több konjugált kettős kötés π-elektronjai kölcsönhatásának eredményét. Ennek következtében az említett kölcsönhatás-féleséget célszerű k ö t é s k o n j u g á c i ó n a k neveznünk.

Az idetartozó jelenségek köre rendkívül széles és magába foglalja a konjugált kötésű alicíklusos vegyületek kémiájának oroszlánrészét, továbbá az arómás és heterociklusos vegyületek kémiájának jelentős hányadát.

A kölcsönhatás két említett faja nemcsak a nemreagáló molekulában lép fel, hanem megmutatkozik a reakció pillanatában is.

Az induktív hatásról és a konjugációról alkotott elképzelések metodológiai alapjának egyik oldalát összehasonlítás módszere képezi a kémiában.

Nyilvánvaló, hogy a kémiai szerkezet és a reakcióképesség közötti kapcsolatból levont következtetések, ha azoknak alapja az egyes anyagok szerkezetének és sajátságainak külön-külön való vizsgálata, nem lehetnek tökéletesek. Feltétlenül figyelembe kell vennünk a vizsgált anyag és a többi anyagok közötti hasonlóságot illetve különbségeket valamint ezen anyagnak a többi anyagok között elfoglalt helyét is. Ennélfogva valamely anyag reakcióképességének jellemzésére szolgáló, metodológiailag helyes és termékeny módszer ezen anyagnak kémiai és fizikai sajátságainak összehasonlítása azon anyagok megfelelő kémiai illetve fizikai sajátságaival, amelyek a vizsgált anyaghoz kémiai szerkezetük tekintetében közel állnak illetve azzal genetikai kapcsolatban vannak, avagy valamely olyan tulajdonsággal bírnak, amely objektíve lehetővé teszi, hogy azokat összehasonlítás céljára használjuk fel.

Az összehasonlítás módszere alapvető módszer az atomok kölcsönhatásának tisztázása terén valamint a kötéskonjugációval kapcsolatos elképzelések kialakításában. Az a körülmény, hogy például az anilin molekulájában az aminocsoport és a fenilgyök kölcsönhatásban van, csak azáltal vehető észre, hogy az anilin amino-csoportjának jellegét összehasonlítjuk az alifás aminok amino-csoportjáéval, nemkülönben a fenil-gyök jellegét az anilinban összehasonlítjuk — például — a benzolban levő fenil-gyök jellegével. Azt a körülményt, hogy a butadién molekulájában a kettős kötések nem izoláltak, hanem konjugáltak, csak úgy vehetjük észre, ha e kötések jellegét összehasonlítjuk — például — az etilén, a butilén stb. kettős kötéseinek jellegével.

Az összehasonlítás módszere nélkül tehát halvány fogalmunk sem lehetne az induktív kölcsönhatásról és a kötéskonjugációról, sem pedig az atomok kölcsönhatásáról általában.

Az 1953. évi értekezlet vizsgálat tárgyává tette

az arómás vegyületek és a konjugált kettős (illetve hármas) kötéseket tartalmazó alifás vegyületek szerkezeti képletének írásmódjait.

Mielőtt ítéletet alkotnánk a képletírás módjairól, meg kell állapítanunk, hogy mit is kell kifejeznie a szerkezeti képletnek. Csupán a molekula kémiai szerkezetét kell-e kifejezésre juttatnia, avagy a szerkezettel egyidejűleg a sajátságokat is ki kell-e fejeznie?

A szerves kémia fejlődésének minden tapasztalata azt mutatja, hogy a szerkezeti képlet közvetlenül csak a kémiai szerkezetet fejezheti ki. A szerkezeti képlettel szemben olyan követelést támasztani, hogy az a kémiai sajátságokat is kifejezze, azt jelenti — lényegében véve —, hogy elkerülhetetlenül reakcióképletekhez (nem pedig szerkezeti képletekhez) jutunk, ami valóban meg is történt a típus-elmélet és különösképpen a rezonancia-elmélet esetében.

A kémikusok minden nehézség nélkül ábrázolják az atomok kapcsolódásainak mikéntjét a molekulában, a kötések többszörös voltának ábrázolása viszont alapvető nehézségeket okoz.

Az a jelenleg érvényben lévő osztályozás, amelynek értelmében a kötéseket egyszerű, kettős illetve hármas kötésekre osztjuk, a legcsekélyebb mértékben sem meríti ki a kötések tényleges sokféleségét. A képleteknek a három kötéstípus alkalmazásával történő felírása sok esetben csak durva közelítést szolgáltat.

Abból a célból, hogy a képletek a valóságnak jobban feleljenek meg, az alábbi utakat javasolták.

Először, a molekulaszerkezetet kielégítőbben ábrázolhatjuk, ha az előbb említett három kötéstípust nyilakkal látjuk el. Ezen az úton halad jelenleg a kémikusok nagyobb része. A módszer hiányossága az ábrázolás e fajtájának jól ismert korlátozottságában rejlik.

Másodszor, javaslatba hozták a nem-egészszámú (például másfeles) kötések pótlólag való ábrázolásának bevezetését, abból a célból, hogy a szerkezeti képletek pontosabban fejezzék ki a kötések többszörös voltát. Ez a javaslat azonban aligha válik elfogadhatóvá.

A harmadik út az egyes molekuláknak több képlet segítségével történő ábrázolásában áll. Ezen ábrázolási módszer nehézkes és, ha nem eléggé óvatosan alkalmazzuk, azt a helytelen elképzelést szülheti, hogy a molekulák többstruktúrájúak.

Végül a negyedik út a többszörös kötések fogalmának teljes elhagyása, és a molekulák szerkezetének olyan ábrázolása, amely csupán az atomok kémiai kötéseinek egymásutánját veszi figyelembe. Ezt az álláspontot több tudós teszi a magáévá. Legkövetkezetesebben *A. E. Csicsibabin* munkáiban (Vizsgálatok a háromatomos szénnel kapcsolatban. Moszkva, 1912.) jutott kifejezésre ez az álláspont.

Nyilvánvaló, hogy nem feltétlenül szükséges az előbb közölt ábrázolásmódoknak csupán egyikét vagy másikát javasolni. Különböző esetekben — minden bizonnyal — az lesz a helyes és célszerű, ha a szerkezeti képletek írásának más-más módszerét használjuk.

* * *

A szovjet kémikusok, kutatásaikban *A. M. Butlerov* kémiai szerkezet-elméletére támaszkodva és továbbfejlesztve azt, jelentős sikereket értek el a szintézis területén. A szintézissel kapcsolatos munkák mellett évről évre nő a Szovjetunióban megjelenő elméleti kémiai munkák jelentősége és száma.

A kémiai tudományának még eredményesebb továbbfejlesztéséhez azonban számos nehézség leküzdése szükséges. E nehézségek között jelentős helyet foglalnak el azok, amelyek a szovjet elméleti szerves kémia terén mutatkozókkal kapcsolatosak.

Mindenekelőtt meg kell említenünk azt, hogy feltétlenül szükséges az atomok molekulán belüli kölcsönhatásaival kapcsolatos jelenlegi elképzeléseink mélyrehatóbb kidolgozása. A probléma azon megoldása, amelyet a Sz. U. Tud. Akadémiája Kémiai Osztályának referátuma tartalmaz, csak az első lépést jelenti ebben az irányban; távol áll attól, hogy tökéletes legyen és egyáltalában nem bizonyul az egyetlen lehetséges útnak. Minden módon elő kell segítenünk e téren a fejlődést.

Rendkívül fontosak továbbá a sztereokémiai valamint a kémiai reakciók mechanizmusának tanulmányozásával kapcsolatos munkák, nemkülönben a szerves anyagok fizikai módszerekkel való vizsgálatára irányuló kutatások további kiszélesítése.

Fel kell vennünk a harcot az empirizmus irányzatával, amely egyes szovjet tudósoknál igen észrevehetően mutatkozott meg az utolsó három év során, a rezonancia-elmélettől való elfordulás után. Erélyes bírálatban kell emellett részesítenünk egyes szovjet tudósok olyan kísérleteit, hogy ilyen vagy olyan alapon gyöngítsék a rezonancia-elmélet és más idealista kémiai koncepciók ellen vívott küzdelmet.

A szerves kémiai elméletben kialakult bizonyos mértékig szerencsétlen helyzetre vall az, hogy a Szovjetunióban az utóbbi 20 év során egyetlen olyan főiskolai szerves kémiai tankönyv sem jelent meg, amelynek elméleti színvonala kielégítené a korszerű tudományos követelményeket. Természetes, hogy ennek meg kellett mutatkoznia a vegyészhallgatók képzésének elméleti színvonalán.

Az előbb felsorolt hiányosságok kiküszöbölésére az összes szovjet kémikusok együttes erőfeszítései szükségesek.

A szovjet kémikus-tudósok, akik kutató munkájukat olyan országban végzik, ahol a párt és a kormány az eredményes alkotómunka minden feltételét megteremtette, erőiket teljes egészében a kémia tudományának továbbfejlesztésére fordítják.

(Oroszból fordította: Gyenes Péter)

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin-utca 11—13, Távbeszélő: 130—282
Készült 900 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 35246/55 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam 1955. április

Vízoldékony polimerek IV.

Az N-vinil-5-metil-2-pirrolidon polimerizációja

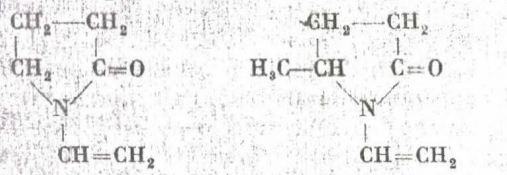
BÁCSKAI RÓBERT

A polivinillaktámok iránti érdeklődés az utóbbi években igen megnövekedett. Számos kutató foglalkozott e vegyületcsoport legjelentősebb képviselőjének, a polivinilpirrolidonnak fizikai, kémiai és különösképpen kolloidkémiai sajátságaival[1, 2, 3]. E vegyületcsoport azért tett szert oly nagy népszerűségre a makromolekulákkal foglalkozó szakemberek körében, mert vízoldhatósága folytán a hidrofil kolloidok elméletének kialakításánál, mint modell-anyag rendkívül alkalmas. Az elméleti jelentőségen kívül e vízoldékony kolloidok közül a polivinilpirrolidon a gyógyászatban olyan jelentőségre tett szert[4, 5, 6, 7], ami indokolttá teszi az ezzel a vegyületcsoporttal való foglalkozást.

Ez a munka az N-vinil-5-metil-2-pirrolidon polimerizációjával kapcsolatos kutatásainkat és azok eredményeit tárgyalja.*

Homopolimerizáció

Az a nagy szerkezeti hasonlatosság, ami az N-vinil-2-pirrolidon és az N-vinil-5-metil-2-pirrolidon monomerek között fennáll (továbbiakban V. P. illetve V. M. P., polimereknél P. V. P. illetve P. V. M. P.)



N-vinil-2-pirrolidon (V. P.)

N-vinil-5-metil-2-pirrolidon (V. M. P.)

arra engedne következtetni, hogy polimerizációjuk is hasonlóan megy végbe. A tapasztalat azonban nem ezt mutatja. Míg a V. P. polimerizációját levegő, tehát molekuláris oxigén jelenléte nem gátolja, addig a megfelelő metilszármazék levegő jelenlétében 100 C° alatt nem polimerizál, ennél magasabb hőmérsékleten pedig csak erősen elszíneződött, folyékony, kis polimerizációs fokú termékek keletkeznek. Amint kizárjuk azonban a reakcióközegből a levegőt (pl. nitrogéngáz bevezetésével), a polimerizáció már 60—80 °-on is simán lejátszódik, a kapott polimerek fehér, szaru-szerű kemény anyagok.

Nagy különbséget tapasztalunk ezenkívül a V. P. és a V. M. P. polimerizációs sebessége között. A V. P. peroxid-típusú iniciátor hatására 10—15 perc alatt kvantitatíve polimerizálódik, ezzel szemben a metilszármazék ugyanolyan mennyiségű iniciátor jelenlétében csak kb. 2 óra alatt polimerizál. Megfigyeléseink szerint a V. M. P. mind peroxid iniciátorok, mind Friedel—Crafts-típusú katalizátorok hatására képes polimerizálódni. Erről számol be az 1. táblázat.

1. táblázat

V. M. P. polimerizációja különböző iniciátorokkal

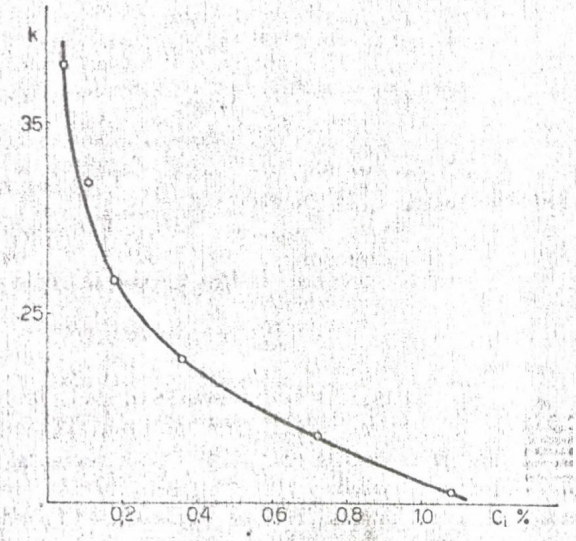
Iniciátor	Polimerizációs hőfok, C°	Polimerizációs idő, óra	Polimer
30%-os H_2O_2	80	2	fehér, kemény
Benzoilperoxid	80	24	nem polimerizál
Ciklohexanol-1--hidroperoxid	80	5	fehér, kemény
t-butil-hidroperoxid	80	12	fehér, kemény
t-butil-perbenzoát	80	12	fehér, kemény
BF_3 (dietiléter)	80	12	sötétvörös, igen viszkózus folyadék

A táblázatból mint érdekesség kitűnik, hogy a benzoilperoxid, a polimerizációs technika egyik leghasználatosabb iniciátora, a V. M. P. monomert nem képes polimerizációra bírni.

Ezután vizsgálat alá vettük, hogy egy bizonyos iniciátor jelenlétében milyen törvényszerűség áll fenn az iniciátor-koncentráció és a kapott polimer molekulasúlya között. Vizsgálataink céljára a legegyszerűbb peroxid-típusú vegyületet, a H_2O_2-t választottuk ki. Azt találtuk, hogy egyértelmű összefüggés áll fenn az iniciátor-koncentráció és a

[1] *Dialer, Vogler:* Makromol. Chem., *VI.* 1951. 191.
[2] *Miller, Hamm:* J. Physical. Chem., *57.* 1953. 110.
[3] *Jirgensons:* Makromol. Chem., *VI.* 1951. 30.
[4] *Weese:* Dtsche. Med. Wschr., *76.* 1951. 23. 757.
[5] *Bäckai R., Halmos L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 8.
[6] *Bácskai R., Halmos L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 43.
[7] *Bácskai R., Barabás J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 145.
* A monomer szintézisére vonatkozólag l. a [7] utalást.

molekulasúly között, mégpedig csökkenő H_2O_2-koncentrációval a molekulasúly eleinte lassan, majd 0,3% H_2O_2-koncentráció alá menve rohamosan növekszik. Erről számol be az 1. ábra.



1. ábra
P. V. M. P. molekulasúlyának változása az iniciátor koncentrációjával

A polimerizációs fok, tehát a molekulasúly jellemzésére, a Fikentscher-féle k értéket használtuk, amely a következő egyenlet által van definiálva[8]:

$$\log \eta_{rel.} = \frac{75\,k^2\,c}{1 + 1{,}5\,kc} + kc$$

ahol $\eta_{rel.}$ az oldatnak az oldószerre vonatkoztatott relatív viszkozitása, c pedig az oldott anyag koncentrációja g/100 ml-ben. A k értéket 1%-os oldatban, 25 C°-on szokás mérni és a kis számok elkerülése végett a kapott érték ezerszeresét veszik.

Viszkozimetriás értékek másik, molekulasúllyal összefüggő megadása a *viszkozitásszám (intrinsic viscosity)* meghatározása[9, 10].

Ezen kifejezés szerint

$$[\eta] = \lim\,(\eta_{sp.}/c)_{c=0}$$

ahol $[\eta]$ = viszkozitásszám
$\eta_{sp.}$ = specifikus viszkozitás = $\eta_{rel.} - 1$
c = a polimer koncentrációja g/100 ml
$\eta_{sp.}/c$ = redukált specifikus viszkozitás

Staudinger szerint[11]:

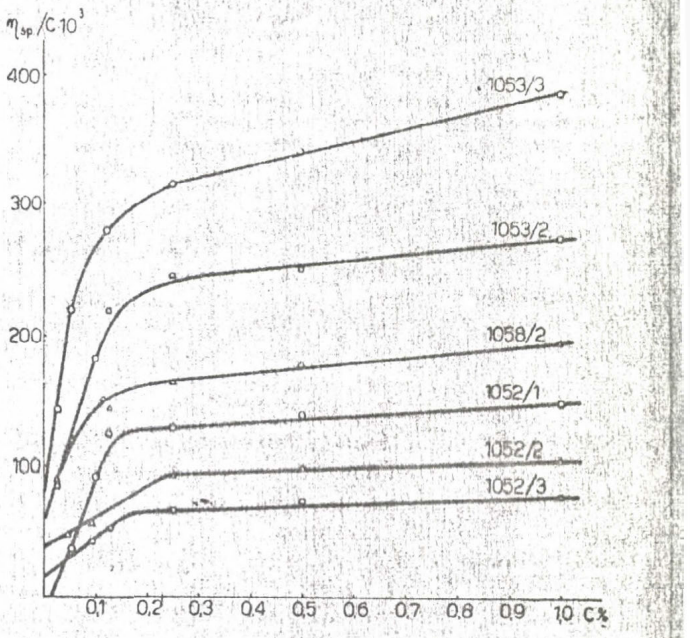
$$[\eta] = K_m \cdot P$$

ahol P = polimerizációs fok
K_m = az anyagtól függő állandó.

Ezek szerint egy polimer homológ soron belül a viszkozitásszám jellemző a molekulasúlyra.

Vizes oldatokban elvégeztük P. V. M. P. polimerjeinknél a viszkozitásszám meghatározását, és az eredmények a 2. ábrában vannak feltüntetve.

Mint látható, kb. 0,1—1%-os koncentrációig az összefüggés lineáris, 0,1%-os koncentrációnál azonban valamennyi egyenes hirtelen törést mutat.



2. ábra
A P. V. M. P. redukált specifikus viszkozitásának változása a koncentrációval

Ilyen módon tehát a $c = 0$ koncentrációra való extrapolálás nehézségekbe ütközik. Mivel nem tudni, hogy az extrapoláció a 0,1—1%-ig terjedő egyenes részből elvégezhető-e (az elmélet megalkotói erről említést nem tesznek), az egész *viszkozitásszám* fogalom ennél az anyagtípusnál bizonytalanná válik. A 0—0,1%-os koncentrációig terjedő szintén egyenes rész nem használható fel $[\eta]$ meghatározására, mivel ilyen kis koncentrációknál a relatív viszkozitás meghatározása, a kifolyási idők egymáshoz való közelsége folytán, már csak igen nagy hibaszázalékkal végezhető el* [12].

A redukált specifikus viszkozitásnak a koncentrációval való ilyen változását a következőképpen értelmezhetjük: mivel P.V.M.P. esetében hidrofil kolloiddal van dolgunk, feltehető, hogy oldatában polimer aggregátumok vannak, amelyeket ezenkívül számos vízmolekula vesz körül. Viszkozitásmeghatározásnál a belső súrlódási effektus kifejtésénél természetesen ezek a

$$(m\ \text{polimer} - n\ H_2O)\ (m \text{ és } n \gg 1)$$

asszociátumok a mértékadók. Mindaddig, amíg a P. V. M. P. ily módon elképzelt »molekuláris« felépítésében változás nem történik, a redukált specifikus viszkozitás és a koncentráció között fennálló összefüggés lineáris. A »molekuláris« felépítésben létrejövő változásokra mutat a minden egyes görbén kb. 0,1%-nál bekövetkező töréspont. Ezek szerint tehát joggal feltételezhetjük, hogy a

[8] *Fikentscher*: Die Messung der Viskosität solvatisierter Sole. Ludwigshafen, 1941.
[9] *Kraemer, Lansing*: J. physic. Chem., *39*. 1935. 156.
[10] *Schulz*: Koll. Z., 115. 1949. 90.
[11] *Staudinger, Warth*: J. prakt. Chem., *155*. 1940. 261.

* Különleges követelmények betartásával kis koncentrációknál is pontosan elvégezhető a relatív viszkozitás meghatározása.
[12] *Umstätter*: Makromol. Chem., *10*. 1953. 30.
Signer, Berneis: Makromol. Chem., *8*. 1952. 268.

polimer asszociátum bizonyos hígításban hirtelen disszociál, a viszkozitás-effektus szempontjából számba jövő részecskék a hígítással aránytalanul megkisebbednek és a redukált specifikus viszkozitás is a szabályszerűnél nagyobb mértékben csökken.

Asszociátumok jelenlétére majd szétesésére mutat egyébként az a tény is, hogy a görbék 0 koncentrációra extrapolált határértékei sokkal közelebb fekszenek egymáshoz, mint pl. az 1%-os koncentrációnak megfelelő $\eta_{sp.}/c$-értékek. Ha a kísérleti hiba nem lenne olyan nagy a kis koncentrációknál végzett viszkozitásmeghatározásoknál, ez a közelség valószínűleg még jobban kidomborodna. Az a jelenség, hogy nagy koncentrációban az $\eta_{sp.}/c$-értékek jobban eltérnek egymástól, mint pl. 0 koncentrációban, arra mutat, hogy nagy koncentrációknál a polimer aggregátok aránytalanul több vízmolekulát tartanak megkötve, mint a kis koncentrációkban (0,1% alatt) jelenlevő polimermolekulák. Ily módon nagy koncentrációkban

$$(m \text{ polimer} \text{ —— } n\ H_2O)$$

egységek, míg kis koncentrációban

$$(\text{polimer} \text{ —— } j\ H_2O)$$

egységek fejtik ki hatásukat az oldat belső súrlódására, amely kifejezésekben

$$m,\ n \text{ és } j \geqslant 1, \text{ de } j < n/m$$

Ezzel a felfogással ellentéteset vall *Scholtan*[13] P.V.P.-oldatokon végzett mérései alapján. Az említett szerző lineáris összefüggést talált a redukált specifikus viszkozitás és a koncentráció között a 0,1—5%-os koncentráció-tartományban. Ő ebből arra következtet, hogy P.V.P.-oldatokban nincsenek polimer aggregátumok.

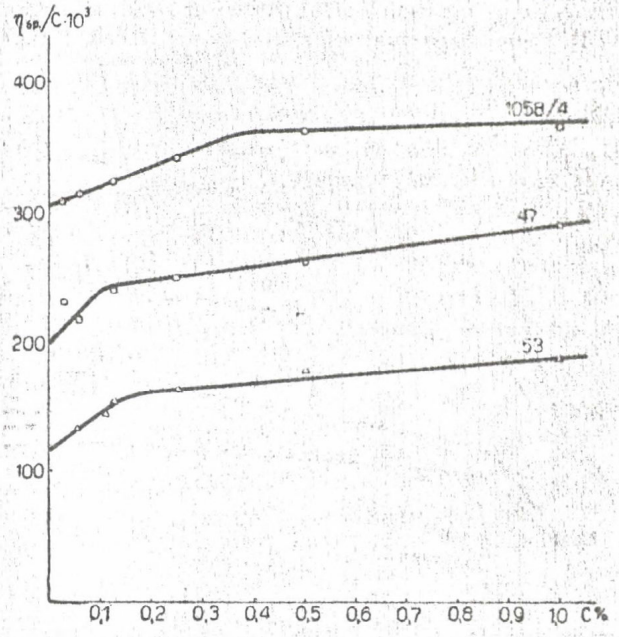
Számunkra már eleve gyanusnak látszott két ilyen közeli szerkezeti rokonságban lévő makromolekula különböző reológiai viselkedése, ezért elhatároztuk, hogy méréseinket P. V. P-oldatokra is kiterjesztjük. A kapott eredményeket a 3. ábra tünteti fel.

Mint látható, a *Scholtan* által megmért linearitás valóban fennáll, de csak egy bizonyos koncentrációhatárig. Kis koncentrációknál (*Scholtan* méréseit csak 0,1%-os koncentrációig végezte el) a görbe feltétlenül lehajlik, ami az előbb már részletesen kifejtett okokra vezethető vissza[14].

Hangsúlyozni kívánjuk mégegyszer, hogy a kis koncentrációkban elvégzett relatív viszkozitásmeghatározások mérési hibája igen nagy, így a kapott görbékből kvantitatív törvényszerűségeket megállapítani nem lehet (pl. az asszociáció foka nem állapítható meg az $\eta_{sp.}/c$ $c = 0$-ra extrapolált határértékéből), azonban az asszociáció és az avval kapcsolatos disszociációs effektus még így is jól kitűnik.

[13] *Scholtan*: Makromol. Chem., *VII*. 1952. 209.

[14] Hasonló kísérleti eredményekről számol be anélkül, hogy a jelenség magyarázatát adná, *Batzer*: Makromol. Chem., *XII*, 1954. 145.



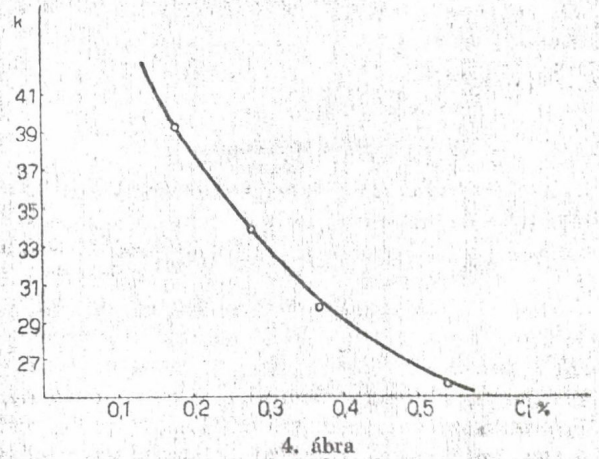
3. ábra
A P. V. P. redukált specifikus viszkozitásának változása a koncentrációval

Kopolimerizáció

Miután tisztázódtak a V. M. P. polimerizálhatóságának feltételei, érdemesnek látszott megvizsgálni, hogyan viselkedik a V. P.—V. M. P. rendszer polimerizációs iniciátorok jelenlétében.

Megállapítottuk, hogy V. M. P. és V. P. együttes jelenléte esetén is a polimerizáció csak nitrogénatmoszférában végezhető el eredményesen. A kopolimerizáció sebességéről azt lehet mondani, hogy annál gyorsabb, minél nagyobb a monomer V. P.-tartalma.

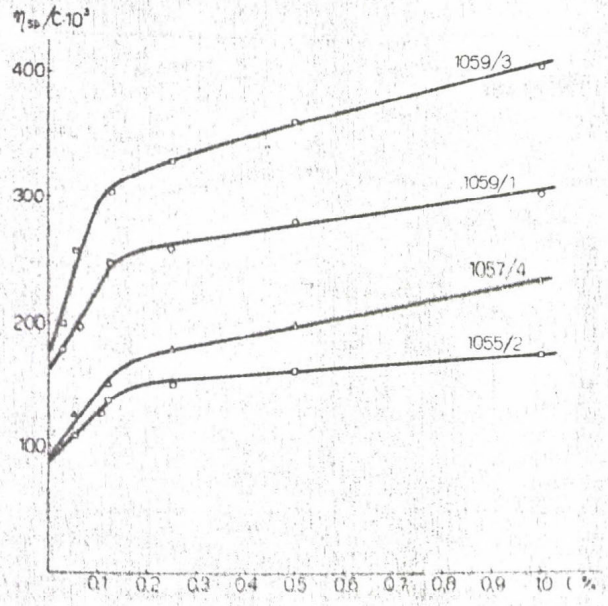
Elsősorban azt vizsgáltuk meg, hogy azonos kiindulási monomer-összetétel mellett hogyan változik a kapott kopolimerizátum molekulasúlya, ha a H_2O_2 iniciátor mennyiségét változtatjuk. Az eredményekből, melyek a 4. ábrán vannak feltüntetve, kitűnik, hogy a minőségi összefüggés nagyjából ugyanaz, mint tiszta V. M. P. esetén volt.



4. ábra
A kopolimer molekulasúlyának változása az iniciátor koncentrációjával

Elvégezve a redukált specifikus viszkozitásmeghatározásokat és az eredményeket a koncent-

ráció függvényében feltüntetve, szintén a tiszta V.M.P.-nál tapasztaltakat kaptuk (5. ábra). Ez az

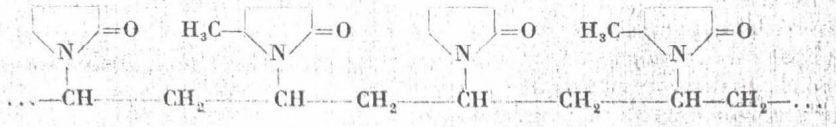


5. ábra
A kopolimer redukált specifikus viszkozitásának változása a koncentrációval

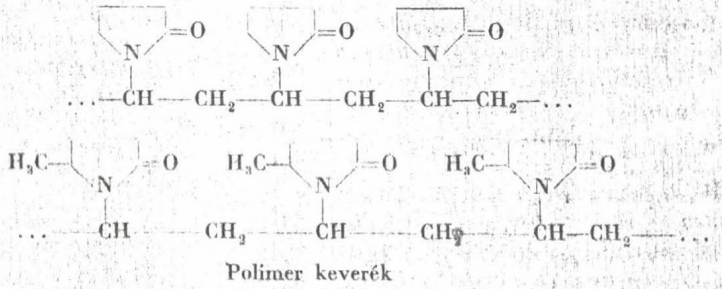
egyezés csak még jobban megerősíti a polivinillaktámok vizes oldatainak belső szerkezetéről az előbbiekben már részletesebben kifejtett véleményünket.

Maradt azonban az idáig még nem említett, de a kopolimerizáció szempontjából igen fontos elméleti probléma, hogy vajjon az az anyag, amit a polimerizáció után kapunk, valódi kopolimer-e, vagy csak két különböző polimer keveréke.

A kérdés tehát az, hogy milyen szerkezetet tulajdonítsunk a polimerizátumnak.



Kopolimer



Polimer keverék

A kérdés eldöntése nem könnyű még igen különböző szerkezetű monomerekből kapott polimerizátumok esetén sem, itt azonban a probléma szinte megoldhatatlannak látszott az első próbálkozások után.

Megkíséreltük először, hogy oldékonyság tekintetében különbséget tegyünk a P.V.P., P.V.M.P. és »kopolimerünk« között. Az eredmények a 2. táblázatban vannak feltüntetve.

2. táblázat

Oldószer	P.V.P.	P.V.M.P.	„Kopolimer"
Víz	+	+	+
Etanol	+	+	+
Metanol	+	+	+
Aceton	+	+	+
Kloroform	+	+	+
Széntetraklorid	—d	—d	—d
Etilacetát	+	+	+
Dietiléter	—	—	—
Dioxán	+	+	+
Benzol	—d	—d	—d
Petroléter	—	—	—
Jégecet	+	+	+
Piridin	+	+	+

+ = oldódik
— = nem oldódik
—d = nem oldódik, duzzad

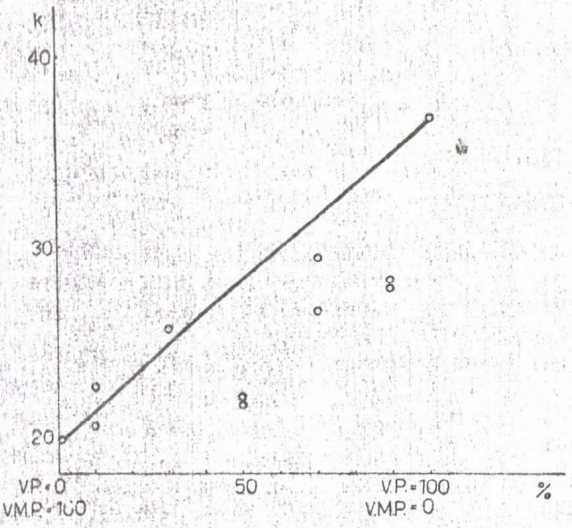
Mint látható, a P.V.P, a P.V.M.P. és a feltételezett kopolimer az oldószerek széles skáláján keresztül megvizsgálva azonosan viselkedik, így a probléma megoldása ilyen kiindulási alapon nem várható.

Közelebb kerültünk a kérdés megoldásához, mikor azt vizsgáltuk, hogyan változik állandó H_2O_2 iniciátor-koncentráció esetén, különböző kiindulási relatív monomer-összetételek mellett, a polimerizátum molekulasúlya. Az így kapott értékek a 6. ábrán vannak feltüntetve.

A 6. ábrán levő egyenes azt a két pontot köti össze, ami a tiszta V.P.-ból illetve tiszta V.M.P.-ból kapott értékeknek felel meg. A kopolimerizáció létrejöttének bizonyítására gondolatmenetünk a következő:

Ha polimerizátumaink csupán P.V.P. és P.V.M.P. mechanikus keverékéből állnának, akkor a kapott pontok a kísérleti hiba határain belül egy egyenesen helyezkednének el. Mivel méréseink szerint ez nem áll fenn, nem marad más eshetőség, csak a kopolimerizáció feltételezése, legalábbis azokban az esetekben, mikor a pontok az egyenestől

elég távol vannak. Annak ellenőrzésére, hogy az egyes pontok mennyire reprodukálhatók, egyes kopolimerizációkat megismételtünk és mint az



6. ábra
A kopolimer molekulasúlyának változása a monomer összetételével

eredményekből látható, legalább két esetben (50% V.P. — 50% V.M.P és 90% V.P. — 10% V.M.P.) a kopolimerizáció fellépése ennek a gondolatmenetnek elfogadása esetén valószínű.

Természetesen ez a bizonyítás, mint a negatív érvelések általában, nem tekinthető exaktnak, mégis a kopolimerizáció létrejöttét, véleményünk szerint erősen valószínűsíti. A kopolimerizáció létrejöttének eldöntése hasonló szerkezetű monomerek polimerizációja esetén igen nehéz és ma még meg nem oldott feladat, és így ez a próbálkozás talán közelebb visz a probléma teljes megoldásához.

Kísérleti rész

Homo- és kopolimerek előállítása

A kísérletek során felhasznált monomereket magunk állítottuk elő[7, 15]. Többszörös gondos frakcionálás után a vegyületek törésmutatója a következő volt:

$$\text{V.P.} \quad n_D^{25} = 1{,}5093$$

$$\text{V.M.P.} \quad n_D^{25} = 1{,}4990$$

Az egyes kísérleteket 1—1 g monomerrel végeztük. Valamennyi polimerünket tömbpolimerizációval (blokkpolimerizáció) kémcsőben készítettük. A polimerizációkat nitrogénáramban hajtottuk végre*, a gázt a monomereken keresztül buborékoltattuk, majd a monomerek megszilárdulása után a gázt a félig kész polimerek felületére vezettük. Valamennyi polimerizációt termosztátban 80 °-on végeztük, melynek hőmérsékletét ±1 C° pontossággal állandónak tartottuk.

A polimerizációk befejeződése után a kémcsövet a polimer felületéről letörtük, az anyagot 10 ml vízben feloldottuk és a vizes oldatot 3×5 ml éterrel extraháltuk (a polimer éterben nem oldódik). Így az esetleg el nem reagált monomert a polimertől eltávolítottuk. A vizes oldatot vákuumban bepároltuk és a kiváló anyagot 1—2 Hg-mm nyomáson P_2O_5 felett megszárítottuk. A polimerek fehér habszerű anyagként maradnak vissza és mozsárban jól elporíthatók. Az egyes kísérletekről részletesebben a 3. táblázat tájékoztat.

3. táblázat

Homo- és kopolimerek előállítása 80 C°-on

Minta jelzése	Monomer	Polimerizációs idő, óra	Konverzió	H_2O_2 %	k
1053/3	1 g V.M.P.	48	85	0,05	38
1053/2	1 g V.M.P.	48	53	0,11	31,7
1058/2	1 g V.M.P.	44	65	0,18	26,7
1052/1	1 g V.M.P.	34	70	0,36	22,5
1052/2	1 g V.M.P.	34	85	0,72	18,5
1052/3	1 g V.M.P.	34	70	1,08	15,5
1059/3	0,3 g V.P. + 0,7 g V.M.P.	24	65	0,18	39,1
1059/1	0,3 g V.P. + 0,7 g V.M.P.	24	70	0,28	33,7
1057/4	0,3 g V.P. + 0,7 g V.M.P.	24	73	0,37	29,5
1055/2	0,3 g V.P. + 0,7 g V.M.P.	24	73	0,54	25,3
1058/1	0,1 g V.P. + 0,9 g V.M.P.	12	75	0,54	22,7
1064/1	0,1 g V.P. + 0,9 g V.M.P.	20	50	0,54	20,5
1055/3	0,5 g V.P. + 0,5 g V.M.P.	24	83	0,54	21,6
1063/1	0,5 g V.P. + 0,5 g V.M.P.	15	85	0,54	22,0
1055/4	0,7 g V.P. + 0,3 g V.M.P.	24	81	0,54	29,3
1064/3	0,7 g V.P. + 0,3 g V.M.P.	20	60	0,54	26,5
1061/2	0,9 g V.P. + 0,1 g V.M.P.	18	100	0,54	27,9
1063/2	0,9 g V.P. + 0,1 g V.M.P.	15	100	0,54	27,7
1058/4	1 g V.P.	44	85	0,54	37,0

Viszkozitásmérések

Az egyes polimerekből 1%-os oldatokat készítettünk és ezekből hígítással állítottuk elő a kívánt koncentrációjú oldatokat. Mérés előtt minden oldatot jénai G3 üvegszűrőn szűrtünk.

Az oldatok relatív viszkozitását Ostwald—Fenske-típusú kapilláris viszkoziméterrel határoztuk meg, melynek kifolyási ideje víz esetén 178,7 sec. volt. A viszkoziméter 25 C°-os termosztátba merült, melynek hőmérsékletét ±0,05 C° pontossággal állandónak tartottuk. A kifolyási időket olyan beosztású stopperórával mértük, melyen az 0,05 mp-eket becsülni lehetett. Egy-egy lefolyási idő meghatározásánál a mérési hiba 0,05 sec. volt. Az egyes mérési adatok viszonylagos pontosságára jellemző $t - t_0$ értékek (t = oldat kifolyási ideje, t_0 = víz kifolyási ideje) a 4., 5. illetve 6. táblázatban vannak feltüntetve.

[15] Polivinilpirrolidon laboratóriumi előállítása I. Műanyagipari Kutató Intézet jelentése.

* Az acélpalackból vett nitrogént az oxigénnyomok eltávolítására olyan oldattal mostuk, amelynek 100 ml-ében 33 g KOH-ot és 15 g pirogallolt oldottunk.

4. táblázat

P. V. M. P.-oldatok viszkozitásának meghatározása 25 C°-on

Minta jelzése	c g/100 ml	$t - t_0$ sec.	$\eta_{sp.} \cdot 10^3$	$\eta_{sp.}/c \cdot 10^3$
1053/3	1,00	69,20	387,2	387,2
	0,50	30,40	170,1	340,2
	0,25	14,05	78,6	314,4
	0,125	6,35	35,5	284,2
	0,063	2,45	13,7	219,4
	0,031	0,80	4,5	143,0
1053/2	1,00	48,95	274,0	274,0
	0,50	22,35	125,0	250,0
	0,25	10,90	61,0	244,0
	0,125	4,80	27,0	218,0
	0,104	3,40	19,0	182,9
	0,052	1,15	6,4	123,7
	0,026	0,40	2,2	85,8
1058/2	1,00	35,30	197,5	197,5
	0,50	16,15	90,4	180,8
	0,25	7,35	41,1	163,7
	0,125	3,20	17,9	143,2
	0,114	3,05	17,1	149,6
	0,057	1,25	7,0	122,6
	0,028	0,45	2,5	88,3
1052/1	1,00	26,45	148,0	148,0
	0,50	12,50	70,0	139,0
	0,25	5,70	32,0	130,0
	0,125	2,70	15,0	124,0
	0,108	1,75	9,8	90,7
	0,054	0,35	1,9	36,3
1052/2	1,00	19,10	107,0	107,0
	0,50	8,75	49,0	99,0
	0,25	4,10	23,0	93,0
	0,094	0,95	5,3	56,6
	0,047	0,25	1,4	29,8
1052/3	1,00	14,30	80,0	80,0
	0,50	6,80	38,0	76,0
	0,25	3,05	17,0	68,0
	0,125	1,25	7,0	56,0
	0,092	0,75	4,2	45,6

Ez úton kívánok köszönetet mondani *Böhm Pál* tudományos munkatársnak, e munka elvégzése közben nyújtott értékes tanácsaiért.

Water-soluble polymers IV. The polymerization of N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone. *R. Bácskai*

The polymerization of N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone with peroxidic and cationic type

5. táblázat

P. V. P.-oldatok viszkozitásának meghatározása 25 C°-on

Minta jelzése	c g/100 ml	$t - t_0$ sec.	$\eta_{sp.} \cdot 10^3$	$\eta_{sp.}/c \cdot 10^3$
1058/4	1,00	66,15	370,2	370,2
	0,50	32,65	182,7	365,4
	0,25	15,40	86,2	344,7
	0,125	7,30	40,9	182,7
	0,063	3,55	19,9	317,8
	0,031	1,75	9,8	313,4
47	1,00	52,55	294,1	294,1
	0,50	23,65	132,3	264,7
	0,25	11,25	63,0	251,8
	0,125	5,35	29,9	239,5
	0,063	2,45	13,7	219,4
	0,031	1,25	7,0	223,8
53	1,00	34,20	191,4	191,4
	0,50	16,10	90,1	180,2
	0,25	7,35	41,1	164,5
	0,125	3,55	19,9	158,9
	0,063	1,65	9,3	147,7
	0,031	0,75	4,2	134,3

6. táblázat

P. V. P—P. V. M. P. kopolimerek viszkozitásának meghatározása 25 C°-on

Minta jelzése	c g/100 ml	$t - t_0$ sec.	$\eta_{sp.} \cdot 10^3$	$\eta_{sp.}/c \cdot 10^3$
1059/3	1,00	72,90	407,9	407,9
	0,50	32,40	181,3	362,6
	0,25	14,90	83,4	333,5
	0,125	6,80	38,1	304,4
	0,063	2,85	15,9	255,0
	0,031	1,10	6,1	196,8
1059/1	1,00	54,75	306,4	306,4
	0,50	25,40	142,1	278,1
	0,25	11,45	64,1	256,3
	0,125	5,50	30,8	246,2
	0,063	2,20	12,3	197,0
	0,031	1,00	5,6	178,9
1057/4	1,00	42,40	237,3	237,3
	0,50	18,00	100,7	201,4
	0,25	8,10	45,3	181,3
	0,125	3,30	18,5	147,7
	0,063	1,40	7,8	125,3
	0,031	0,55	3,1	98,5
1055/2	1,00	32,45	181,6	181,6
	0,50	14,80	82,8	165,6
	0,25	6,85	38,3	153,2
	0,125	3,05	17,1	136,8
	0,110	2,50	14,0	127,2
	0,055	1,05	5,9	106,8
	0,027	0,30	1,7	61,0

iniciators is being reported. Experimental results indicate that the *k* value of the polymers can be effectively varied with the quantity of H_2O_2 used. From the rheologic behaviour of highly diluted poly-N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone solutions, the author concludes the existence of polymer aggregates, up to the limit concentration 0,1%. This is in contradiction to former theories[14].

The copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone with the methyl analogue has been performed, too. The existence of a true copolymer (distinguished from polymer-mixtures), is ascertained by a new method.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet Monomer Osztálya.

Érkezett: 1954. V. 22.

Aromás szulfokloridok bimolekulás redukciója, mint a tiofenolok képződésének mechanizmusa II.

Tiolszulfonátok felépítése antrakinon-1-szulfénsav és aromás szulfinsavak kondenzációja útján

VINKLER ELEMÉR és KLIVÉNYI FERENC

Első közleményünkben[1] megállapítottuk, hogy a benzolszulfoklorid (I) tiofenollá (V) való redukciója cinkkel és savval *Bourgeois*[2] által feltételezett bimolekuláris redukciós termékeken, benzoltiolszulfonsavas fenilészteren (III) és difenildiszulfidon (IV) át fut le. A benzolszulfoklorid és a III vegyület közötti redukciós lépcsőnek, több szerző[3] feltevését elfogadva, a benzolszulfinsavat (II) tekintettük.

$$2\,C_6H_5{-}SO_2Cl \xrightarrow{4H} \underset{\text{I}}{} \; 2\,C_6H_5SO_2H \xrightarrow{2H} \underset{\text{II}}{}$$

$$\xrightarrow{2H} C_6H_5{-}SO_2{-}S{-}C_6H_5 \xrightarrow{4H} \underset{\text{III}}{} \; C_6H_5{-}S{-}S{-}C_6H_5 \xrightarrow{2H} \underset{\text{IV}}{}$$

$$\xrightarrow{2H} 2\,C_6H_5SH \quad (\text{V})$$

Dolgozatunk célja e mechanizmus további részleteit felderíteni.

a) *A benzolszulfinsav képződése*

Mint már első közleményünkben[1] említettük *de Smet*, úgyszintén *Schiller* és *Otto* munkái alapján a benzolszulfoklorid cinkes-savas tiofenolredukciója első lépcsőjének a benzolszulfinsav tekinthető. Előbbi szerző ugyanis aromás szulfokloridokat katalitikusan, jó termeléssel szulfinsavakká redukált. Utóbbi szerzők a benzolszulfokloridot feles cinkkel — víz vagy alkohol jelenlétében — reagáltatva szulfinsavas cinkké alakították, melyből vizes nátriumkarbonát-oldattal nátriumsót készítettek. E nátriumsóból a sav felszabadítása nem járt nehézséggel. *Schiller* és *Otto* a cink feleslegének jelenléte miatt — a cinksóból nem szabadíthatták fel közvetlenül a szulfinsavat, ugyanis ez további redukciós termékekké redukálódott volna. *Whitmore* és *Hamilton*[4] e reakciót úgy módosítják, hogy számított mennyiségű cinkport alkalmaznak, és a nyert szulfinsavas cinket a nátriumsón át dolgozzák fel szulfinsavra. Előző reakciók a szulfokloridok tiofenol-redukciójakor intermedieren képződő szulfinsavat *közvetlenül* nem igazolják. *Közvetlen* bizonyíték két feltétele ugyanis az lenne, ha a benzolszulfoklorid cinkes-savas tiofenolredukcióját a szulfinsav lépcsőnél megállítani sikerülne, és ha a szulfinsavat az utána következő redukciós termékké lehetne mellékreakciók kikapcsolásával alakítani. Mivel a cink mennyiségének alkalmas növelésével — víz vagy alkohol jelenlétében — a cinksóból a benzolszulfinsav további redukciós termékei (tiolszulfonsavészter, diszulfid illetve tiofenol) nem keletkeznek, — a cink feleslege pedig változatlanul megmarad — *Schiller* és *Otto* reakciója, a benzolszulfinsav intermedier keletkezését közvetve bizonyítja ugyan, *közvetlen* igazolására azonban nem alkalmas. *De Smet* katalitikus redukciója e mechanizmust *közvetlenül* szintén nem bizonyítja, mivel a redukció-sor további termékei hidrogén feleslegével nem keletkeznek.

A benzolszulfinsav intermedier képződését oly módon sikerült *közvetlen* úton igazolni, hogy a benzolszulfokloridot a reakcióegyenlet alapján számított mennyiségű *cinkkel és savval* — tehát a tiofenol keletkezésének körülményei között reagáltattuk. A benzolszulfinsav jó termeléssel keletkezett:

$$C_6H_5{-}SO_2Cl + 2\,H = [C_6H_5SO_2]^- + Cl^- + 2\,H^+$$

Analóg módon sikerült az o-toluolszulfokloridot és a 4-klórbenzolszulfokloridot is megfelelő szulfinsavakká redukálni.

Analóg módszerrel végrehajtott redukciót a rendelkezésünkre álló irodalomban nem találtunk. Ezzel kapcsolatban hivatkozunk *Otto* munkájára[5]. Szerinte a nascens hidrogén (cink és sav) a benzolszulfokloridot »semmiképp sem« (»durchaus nicht«) redukálja szulfinsavvá. Valószínűnek tartjuk, hogy emiatt nem tekintették a benzolszulfoklorid tiofenol-redukciójánál a szulfinsav intermedier képződését igazoltnak[3].

A benzolszulfoklorid szulfinsavvá való redukciója a kísérleti körülményektől függően kétféle-

[1] *E. Vinkler, F. Klivényi*: Acta Chim. Hung., *1*. 1951. 319.
[2] *E. Bourgeois*: C., 1900. I. 252.
[3] L. pl. *Ch. M. Suter*: The Org. Chem. of Sulfur, New-York, 1948. 498. old.
[4] *R. Asmus*: Org. Synth., Braunschweig, 1937. 493. old.
[5] *R. Otto*: Ber., *26*. 1893. 2052.

képpen mehet végbe. 1. Ha a redukciót úgy végezzük, hogy a szulfokloridot előbb cinkkel hozzuk össze s a savat csak azután adjuk a reakcióelegyhez, úgy előbb szulfinsavas cink keletkezik, melyből a sav szulfinsavat tesz szabaddá. 2. Ha ellenben a szulfoklorid és sav keverékéhez a cinket adagoljuk, úgy közvetlen reduktív dehalogénezésről van szó. Tiofenol előállításánál rendszerint utóbbi módon járnak el[6].

Teljesen azonos körülmények között további — reakcióegyenlet alapján számított — cink alkalmazásával a benzolszulfinsav jó termeléssel benzoltioszulfonsavas fenilészterré (röviden tiolszulfonáttá) redukálható. E kísérleteket első közleményünkben[1] már leírtuk.

Kísérleteink *közvetlenül* igazolják, hogy szulfinsavak a szulfokloridok cinkes-savas tiofenolredukciójának intermedier termékei.

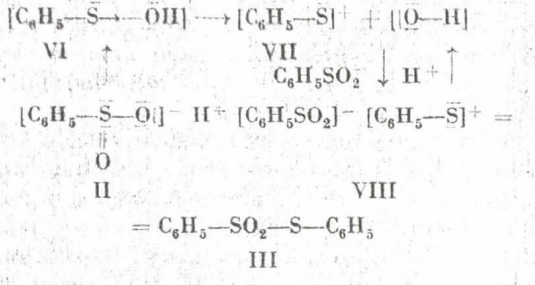
Redukciós kísérletek alkalmával a benzolszulfinsav mellett kisebb mennyiségű difenil-α-diszulfon is keletkezett.

$$2\,C_6H_5SO_2Cl + Zn = C_6H_5{-}SO_2{-}SO_2{-}C_6H_5 + Zn^{++} + 2\,Cl^-$$

E folyamat a benzolszulfinsav képződését kísérő mellékreakció. Nem tételezhető fel ugyanis, hogy a szulfinsav e diszulfon redukciója révén keletkezik, mivel utóbbi, kísérleteink szerint, cinkporral és savval nem redukálható vegyület.

b) *A benzoltiolszulfonsavas fenilészter képződése*

A benzoltiolszulfonsavas fenilészter szulfinsavból való keletkezését *Hinsberg*[7] úgy magyarázta, hogy a szulfinsav (II) előbb hipotétikus szulénsavvá (VI) redukálódik, majd ez egy második molekula szulfinsavval kondenzálódva — ekkor még be nem bizonyított szerkezetű — tiolszulfonáttá (III) egyesül:

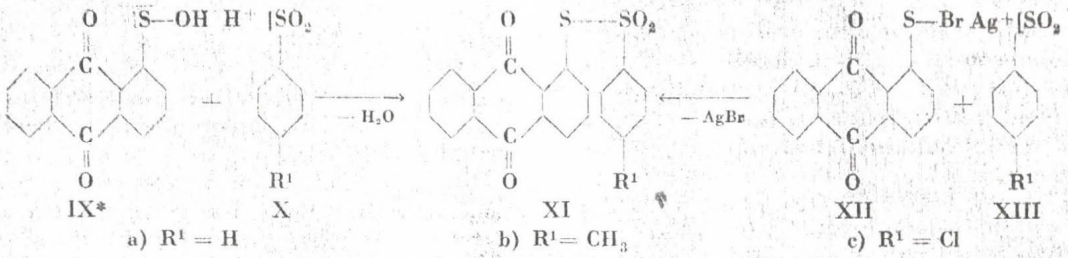


$$= C_6H_5{-}SO_2{-}S{-}C_6H_5 \quad \text{III}$$

Hinsberg feltevésének közelebbi vizsgálata csak akkor vált lehetségessé, amikor az aromás tiolszulfonátok szerkezetét bizonyítani sikerült. E problémát *Cymmerman* és *Willis*[8] spektroszkópiai vizsgálatai oldották meg. E munkától függetlenül a tiolszulfonátok szerkezetét szerves kémiai úton mi[9] is igazoltuk. Beigazolódott, hogy a tiolszulfonátok helyes szerkezetét a III képlet adja meg. Ilyen szerkezetű vegyület — amint ez a szulfinsav cinkes-savas redukciójának bruttó egyenletéből következik — nagy valószínűséggel úgy jön létre, hogy egy előző lépésben valamilyen oxigénben szegényebb vegyületté redukálódott szulfinsav-molekula, egy változatlan szulfinsav-molekulával vízkilépés közben egyesül. A tiolszulfonátok felépítése és képződése *Hinsberg* hipotézisével tehát teljes összhangban van. E feltevés helyességét — a rendelkezésünkre álló irodalmi adatok szerint — kísérletileg még nem bizonyították be.

E feltevés első lépése — a szulfénsavvá való redukció — azért tekinthető valószínűnek, mivel III szerkezetű vegyület képződése így értelmezhető legkevésbé erőltetetten. A szulfénsav közbeeső képződését azonban kísérletileg még nem sikerült igazolni. Ennek igazolását tűztük ki célul. Mindez ideig a szulfénsavak közül csak az antrakinon-1-szulfénsavat[10] (IX) sikerült előállítani, és lehetséges, hogy más szulfénsav bomlékonyság miatt nem is létképes. Ezért az antrakinon-1-szulfinsavat kíséreltük meg a reakcióegyenlet alapján számított cink és sav alkalmazásával IX szulfénsavvá redukálni. E kísérletek nem jártak eredménnyel, mert az esetleg keletkezett szulfénsav a jelenlevő ásványi sav hatására nem kívánt termékekké alakult át.

Hinsberg hipotézisének második lépését úgy kíséreltük meg igazolni, hogy megvizsgáltuk, vajon a szulfénsavak víz és sav jelenlétében — tehát a redukció körülményei között — szulfinsavakkal tiolszulfonátokat képeznek-e? Előző kísérleteinkhez hasonlóan az antrakinon-1-szulfénsavat választottuk modell-vegyületnek. A IX szulfénsavat néhány aromás szulfinsavval [X a), X b), X c)] vittük reakcióba. Oldószerül vizes acetont illetve ecetsavat használtunk. A várt vegyes tiolszulfonátok [XI a), XI b), XI c)] jó termeléssel keletkeztek. A XI vegyületek azonosságához nem férhet kétség, mivel *Zincke*[11] módszerével antrakinon-1-szulfenilbromidból (XII) és megfelelő szulfinsavas ezüstsóból



a) $R^1 = H$ b) $R^1 = CH_3$ c) $R^1 = Cl$

[6] *R. Asmus:* l. c. 505. old.
[7] *O. Hinsberg:* Ber., *41.* 1908. 2838.
[8] *J. Cymmerman* és *J. B. Willis:* J. Chem. Soc. (London), *153.* 1951. 1132.
[9] *E. Vinkler* és *F. Klivényi:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 13.; Acta Chim. Hung., *4.* 1954. 271.
[10] *K. Fries:* Ber., *45.* 1912. 2965.
[*] Több szerző pl. *N. Kharasch* és munkatársai[12] e szerkezetet nem tekintik a szulfénsavak kizárólagos szerkezetének. Lehetségesnek tartják, hogy e szerkezet »pszeudoalakká« rendeződhet át. Mivel a szulfinsavakkal végzett kondenzációs reakciók a pszeudoszulfénsav-szerkezettel nem értelmezhetők, e szerkezetet nem vettük figyelembe.
[11] *Th. Zincke:* Ann., *391.* 1912. 67.
[12] *N. Kharasch* és munkatársai: Chem. Rev., *39.* 1946. 276.

(XIII) a XI származékokkal azonos termékeket nyertünk.

Kísérleteink szerint az antrakinon-1-szulfénsav *hidroxil-ion* leszakadásával lép reakcióba a szulfinsav protonjával, bizonyítva, hogy ilyen típusú reakciók lehetségesek. E folyamat *Hinsberg* feltevésének legtámadhatóbbnak látszó lépése, hiszen szulfénsavból hidroxil-ion lehasadást tételez fel. Kísérleteink a tiolszulfonátok ilyen mechanizmus révén való keletkezését igen valószínűvé teszik. A rendelkezésünkre álló irodalomban a IX szulfénsav hasonló reakcióját nem találtuk. Megjegyezzük azonban, hogy az ilyen analógián alapuló bizonyítást nem tekintünk feltétlenül döntőnek.

A folyamat ilyen értelmezése megfelel *Foss*[13] megállapításának. Szerinte a szulfenil-vegyületek anionoid reagensekkel (esetünkben a szulfinil-ionnal) szemben kationoid reakciókészséget mutatnak. Feltevésünk szerint e reakciót a szulfénsavak szulfenil-kationra (VII) és hidroxil-ionra való bomlása vezeti be. E bomlás következik a molekula elektronszerkezetéből is. Az oxigénatom elektronegativitása ugyanis a kénatoménál nagyobb, s így az —S—O— kötőelektronpár bizonyos minimális mértékben az oxigénatom irányában mozdul el. Ez az elmozdulás a szulfinsav protonjának jelenlétében hidroxil-ion leszakadásáig fokozódhat. Az előzők alapján igen valószínű, hogy a szulfenil-kationt (VII) nukleofil-reagensként a szulfinát-anion szulfenil-szulfinát (VIII), vagyis tiolszulfonát (III) képződése mellett köti meg.

Sav jelenlétének szükségessége *Hookway*[14] vizsgálataiból következik. Szerinte a p_H értékének csökkenése — tehát sav jelenléte — a tiolszulfonátok hidrolízisét nagy mértékben visszaszorítja, vagyis a tiolszulfonát-képződésnek kedvez.

Mint már említettük a benzolszulfoklorid cinkes-savas redukciós termékei között előfordul kisebb mennyiségben a difenil-α-diszulfon is. Felmerülhet a kérdés, vajon tiolszulfonát keletkezésekor nem fut-e úgy le a reakció, hogy a szulfokloridból előbb α-diszulfon keletkezik, mely a következő lépésben tiolszulfonáttá redukálódik? E lehetőség azonban elesik, mivel az α-diszulfonok kísérleteink szerint ilyen körülmények között nem redukálható vegyületek.

c) *A difenildiszulfid képződése*

Az egyszerű tiolszulfonátok (Ar = Ar') diszulfid-redukciójával egyik előző közleményünkben[9] részletesen foglalkoztunk. Bebizonyítottuk, hogy a cinkes-savas redukció a tiolszulfonátok $-SO_2-S-$ kapcsolatának felszakadása nélkül, közvetlenül egy lépésben játszódik le:

$$C_6H_5-S(=O)-S-C_6H_5 + 4\,H \longrightarrow C_6H_5-S-S-C_6H_5 + 2\,H_2O$$

[13] *O. Foss*: Acta Chem. Scand., *1*, 1947. 307.
[14] *H. T. Hookway*: J. Chem. Soc. (London), *152*, 1950. 1932.

Kísérleti rész

(Az olvadáspontok nincsenek korrigálva)

*Benzolszulfinsav***

17,65 g (0,1 mól) frissen desztillált benzolszulfoklorid 100 ml éterrel készült oldatához 13,4 g 48,8% Zn-tartalmú cinkport adtunk. Ehhez a keverékhez jéghűtés és állandó kavarás közben — 30 perc alatt — 70 ml füstölgő sósavat csepegtettünk. A sósav hozzáadása után a reakcióelegyet a cink feloldódásáig vízfürdőn visszafolyáson melegítettük. Kihűlés után az éteres réteget elválasztottuk és 10%-os ammóniával kimerítően mostuk. Az egyesített lúgos mosófolyadékokat tömény sósavval megsavanyítottuk. A szulfinsav színtelen tűk alakjában csapódott ki. Szűrés és szárítás után 79—80°-on olvad[15]. Kitermelés 11,5 g (81%). Hiteles készítménnyel való keveréke olvadáspontcsökkenést nem mutatott. Az ammóniával mosott éteres oldatot vízzel való ismételt mosás után kalciumkloridon megszárítottuk. Az oldószer ledesztillálása utáni kristályos maradékot (0,3 g) benzolból átkristályosítottuk. Színtelen prizmák, amelyek 189—190°-on olvadnak[16]. Hiteles difenil-α-diszulfonnal való keveréke olvadáspontcsökkenést nem mutatott. Úgy is eljárhatunk, hogy a benzolszulfoklorid éteres oldatához előbb a sósavat adjuk, a cinkport pedig apránként adagoljuk.

*2-metilbenzolszulfinsav***

9,5 g (0,05 mól) frissen desztillált 2-metilbenzolszulfoklorid[17] 100 ml éteres oldatát 4,1 g 78,9% Zn-tartalmú cinkporral és 20 ml füstölgő sósavval redukáltuk. Kitermelés 5,7 g (74%) csaknem színtelen olaj. Jellemzése céljából vas(III)-sóját nátriumhipoklorittal 2-metilbenzolszulfonamiddá alakítottuk át[18]. Vízből kétszer átkristályosítva 151—152°-on olvadt[19]. Hiteles készítménnyel való keveréke olvadáspontcsökkenést nem mutatott.

*4-klór-benzolszulfinsav***

42 g (0,2 mól) nyers 4-klórbenzolszulfoklorid[20] 200 ml éteres oldatát 31,8 g 41% Zn-tartalmú cinkporral és 100 ml füstölgő sósavval redukáltuk. Kitermelés 26 g (75%). Vízből egyszer átkristályosítottuk. Színtelen tűk, amelyek 93—94°-on olvadnak[20]. Hiteles készítménnyel való keveréke olvadáspontcsökkenést nem mutatott.

Benzoltiolszulfosavas-1-antrakinonilészter [XI a)]

1,42 g (0,01 mól) benzolszulfinsav [X a)] 3 ml víz és 30 ml acetonos oldatában 2,56 g (0,01 mól) tisztított antrakinon-1-szulfénsavat (IX) szuszpen-

** A reakciót visszacsepegő hűtővel, cseppentő tölcsérrel és mechanikai keverővel felszerelt háromnyakú lombikban végeztük.

[15] *R. Otto*: J. prakt. Chem., (2) *30*. 177.
[16] *Th. P. Hilditch*: J. Chem. Soc. (London), *93*. 1907. 1526.
[17] *L. Vanino*: Handb. d. Präp. Chemie. III. Aufl., Stuttgart, 1937. 657. old.
[18] *J. Thomas*: J. Chem. Soc. (London), *95*. 1909. 342
[19] *Ch. M. Suter*: loc. cit. 467.
[20] *R. Pumerer*: Ber., *42*. 1909. 1802

dáltunk[10]. A reakcióelegyet 1 óráig vízfürdőn 60—70°-on melegítettük. Az oldószer ledesztillálása után a szilárd maradékot 1%-os nátriumhidroxid-oldattal kimerítően mostuk, majd szűrtük. A lúgos mosást mindaddig folytattuk, amíg a mosófolyadék többé nem színeződött. Végül vízzel mostuk, majd megszárítottuk. Kitermelés 2,3 g (60,5%), sárga porszerű kristályok. Benzol és alkohol 2 : 1 arányú elegyéből háromszor kristályosítottuk. Apró sárga prizmák. Bomláspont 177—178°.

Analízis: $C_{20}H_{12}O_4S_2$ (380,21):
számított S: 16,86%
talált S: 16,90%

4-metil-benzoltiolszulfosavas-1-antrakinonilészter [XI b)]

1,56 g (0,01 mól) 4-metil-benzolszulfinsav [X b)] 3 ml víz és 30 ml acetonos oldatában 2,56 g (0,01 mól) tisztított antrakinon-1-szulfénsavat (IX)*** szuszpendálunk. Kitermelés 2,36 g (60%). Egyszer toluolból kétszer alkohol és benzol 1 : 1 arányú elegyéből kristályosítottuk. Sárga összenőtt prizmák. Bomláspont 169—170°. A XII vegyületből 4-metil-benzolszulfinsavas ezüsttel nyert vegyülettel[22] való keverékének bomláspontja nem változott.

Analízis: $C_{21}H_{14}O_4S_2$ (394,23):
számított S: 16,26%
talált S: 15,92%

4-klór-benzoltiolszulfosavas-1-antrakinonilészter [XI c)]

1,76 g (0,01 mól) 4-klór-benzolszulfinsav[21] [X c)] 4 ml víz és 40 ml acetonos oldatában 2,56 g (0,01 mól) tisztított antrakinon-1-szulfénsavat (IX) szuszpendáltunk fel.* Kitermelés 3,2 g (78%). Alkohol és benzol 1 : 5 arányú elegyből háromszor kristályosítottuk. Sárga prizmák. Bomláspont 167—168 C°.

Analízis: $C_{20}H_{11}O_4S_2Cl$ (414,66):
számított S: 15,46% Cl: 8,55%
talált S: 15,44% Cl: 8,30%

Benzoltiolszulfosavas-1-antrakinonilészter [X a)] *(ezüstszulfinátból)*

0,96 g (0,003 mól) antrakinon-1-szulfenilbromidot[9] (XII) feloldottunk 30 ml benzolban és az oldathoz 0,74 g (0,003 mól) benzolszulfinsavas-ezüstöt[23] [XIII a)] adtunk. A reakcióelegyet vízfürdőn 1 óráig főztük. A kihűlés után a kivált ezüstbromidot kiszűrtük, majd az oldószert ledesztilláltuk. A maradék (0,7 g) sárga, apró kristályokból álló tömeg. Kitermelés 61%. Benzol és alkohol 2 : 1 arányú oldószerelegyből háromszor kristályosítottuk. Sárga prizmák. Bomláspont 176—177 C°. A kondenzációval kapott vegyülettel való keverékének bomláspontja nem változott.

Analízis: $C_{20}H_{12}O_4S_2$ (380,21):
számított S: 16,86%
talált S: 16,76%

4-klór-benzoltiolszulfosavas-1-antrakinonilészter [XI c)] *(ezüstszulfinátból)*

0,96 g (0,003 mól) antrakinon-1-szulfenilbromidot (XII) feloldottunk 30 ml benzolban és az oldathoz 0,84 g (0,003 mól) 4-klór-benzolszulfinsavas ezüstöt[23] adtunk.* Kitermelés 0,90 g (72%). Alkohol és benzol 1 : 5 arányú elegyéből háromszor kristályosítottuk. Sárga prizmák. Bomláspont 167—169 C°. A kondenzációval kapott vegyülettel való keverékének bomláspontja nem változott.

Analízis: $C_{20}H_{11}O_4S_2Cl$ (414,66):
számított S: 15,46%
talált S: 15,77%

Über die bimolekulare Reduktion aromatischer Sulfochloride als Mechanismus der Thiophenolbildung II. Über die Synthese von Thiolsulfosäureestern durch Kondensation aus Anthrachinon-1-sulfensäure und aromatischer Sulfinsäuren. *E. Vinkler* und *F. Klivényi*

Es konnte auf direktem Wege experimentell nachgewiesen werden, dass die einleitende Stufe bei der Reduktion des Benzolsulfochlorids zu Thiophenol die Benzolsulfinsäure ist. Bei Anwendung von auf Grund der Reaktionsgleichung berechneten Zinkmengen konnten in mineralischsaurem Medium verschiedene Arylsulfochloride zu den entsprechenden Sulfinsäuren reduziert werden.

Die zweite Stufe dieser Reduktion ist höchstwahrscheinlich — entsprechend der Annahme von *Hinsberg* — Arylsulfensäure, die mit der im Überschuss vorhandenen Sulfinsäure zu Thiolsulfonat kondensiert wird. Diese Hypothese wird unterstützt durch die erfolgreich — unter den Bedingungen der Reduktion — durchgeführten Versuche zur Kondensation verschiedener aromatischen Sulfinsäuren mit Antrachinon-1-sulfensäure. Die erwarteten Arylthiosulfosäure-1-antrachinonylester entstanden in guter Ausbeute.

Szegedi Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1954. VIII. 19.

* További eljárás azonos a XI a) vegyületnél megadottal.

[21] *L. Gattermann:* Ber., 32. 1899. 1142.

[22] *Hmelnyitzkája:* C., 1954. 6718.; Zs. Prik. Him. 27. 1952. 1201.

[23] *A. Rosenheim és L. Singer:* Ber., 37. 1904. 2154.

* További eljárás azonos a XI a) (ezüstszulfinátból) vegyületnél megadottal.

Az oxalát-ion mikrokimutatása és kolorimetriás mikromeghatározása aktivált reakcióval

ALMÁSSY GYULA és DEZSŐ ISTVÁN

A különböző komplexképzők reakció-gyorsító hatását vizsgálva megállapítható, hogy bizonyos oxidációs folyamatok sebességét az oxálsav igen nagy mértékben megnöveli.

Az oxálsav reakció-gyorsító, aktiváló hatását analitikai célokra is felhasználták. *O. H. Gaebler* és *M. Baty*[1] a kromát—jodid reakciót oxalát-ionnal gyorsítva, módszert dolgozott ki a kromát-ion meghatározására. *Wm. Mc. Kinlay*[2] oxalát segítségével lehetővé tette az indigó krómmal történő titrálását. A vanádium(V)–anilin,[3] króm(VI)–metilnarancs,[4] króm(VI)—mangán(II)[5] reakciók szintén aktiválhatók oxalát-ionnal, és ennek alapján a V(V), Cr(VI) és Mn(II) aktivált reakció segítségével meghatározható.

Az oxalát-ion aktiváló hatása azonban nemcsak az említett fémek meghatározására használható fel, hanem az oxalát-ion kimutatására illetve meghatározására is alkalmas.

Az oxalát-ion kimutatása

Az oxalát-ion aktiváló hatásából kiindulva, annak kimutatására elvileg minden olyan reakció alkalmas, melyben az oxalát-ion valamilyen színképződéssel egybekötött folyamatot megindít, illetve egy kis sebességű színreakció sebességét szemmel láthatóan megnöveli. Az irodalomban ismertetett kromát—indigó reakciót *N. A. Tananajev* és *A. A. Budkewitsch*[6] írta le az oxalát-ion kimutatására. A reakció azonban nem nagyon érzékeny, 0,05 ml oldatban kb. 30 γ oxálsav (kristályos) mutatható ki.

Az 1. táblázatban összefoglaltuk azokat a színreakciókat, melyeket az oxalát-ion kimutatását illetően megvizsgáltunk.

Az 1. táblázatban feltüntetett reakciók segítségével — az elsőt (vanádium—anilin) kivéve — kb. 0,1—0,5 mg oxalát-ion mutatható ki egy ml oldatban. Ezeknek a reakcióknak az érzékenysége tehát nem nagy. A vanádium(V)—anilin reakció vizsgálatánál azonban azt tapasztaltuk, hogy a többinél jóval érzékenyebb és vele 1 ml vizsgálati oldatban 1 γ oxalát-ion kimutatható.

Az oxalát-ion kimutatását a vanádium(V)—anilin reakció segítségével a következőképpen végeztük: Kémcsőbe 1 ml legfeljebb 0,1 n ásványi savas oxalát-oldatot mértünk. Ehhez az oldathoz 5 csepp normál sósavat, 3 csepp sósavas anilint (10 ml anilin-olajat 40 ml tömény sósavban és 50 ml desztillált vízben oldunk; az oldatot csontszénnel derítjük és a tiszta szűrletet használjuk a reakcióhoz) és 3 csepp 0,1 n V(V)-oldatot (9,1 g V_2O_5-ot 25 g NaOH-dal és 100 ml desztillált vízzel oldunk; az oldatot 75 ml tömény salétromsavval megsavanyítjuk és a térfogatot desztillált vízzel 1000 ml-re kiegészítjük) adtunk. Oxalát-ion jelenlétében a töménységtől függően azonnal vagy néhány perc múlva zöldeskék színeződést, majd csapadékképződést észleltünk.

1. táblázat

Oxidáló ion megnevezése	Redukálószer megnevezése	Oldat p_H-ja	Oxidált termék színe
V(V)	anilin	1—2	zöldeskék
Cr(VI)	szulfanilsav	1—2	vörös
V(V)	p-brómanilin	1—2	vörös
Cr(VI)	metilnarancs	1—2	színtelen
Cr(VI)	leukomalachitzöld	3—4 (ecetsavas)	zöldeskék
Cr(VI)	m-dietilaminofenol	1—2	barna
Cr(VI)	p-aminoazobenzol	1—2	barna
*Cr(VI)	Mn(II)	2—3 (foszforsavas)	zöld (Cr^{3+})
Cr(VI)	alkoholos jódoldat+ +keményítő	1—2	színtelen

* A reakciót forró oldatban végezve a kromát krómivá redukálódik.

A reakciót különböző oxalát-mennyiségekkel 0,5 cm-es küvettában is elvégeztük és Pulfrich-fotométerrel S 72 szűrő alkalmazásával fél percenként észlelve az extinkciót, felvettük a reakciósebességi görbéket. Ilyenfajta méréseink eredményeit az 1. ábra tartalmazza.

Az 1. ábra alapján megállapítható, hogy 1 ml oldatban 1 γ oxalát-ion kimutatása lehetséges. Igaz ugyan, hogy az oxalát-mentes próba is mutat némi extinkciót, megjegyezzük azonban, hogy a vakpróba színe zöldessárga, míg az oxaláttartalmúé zöldeskék. 1 γ oxalát okozta színképződés észleléséhez 5—10 perc szükséges. 1—20 γ oxalát vizsgálatánál ajánlatos mindig vakpróbát is beállítani.

Idegen ionok vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy a következő fémionok még ezerszeres mennyiségben sem zavarnak: Al^{3+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}, Mo^{6+}, Bi^{3+}, U^{6+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}.

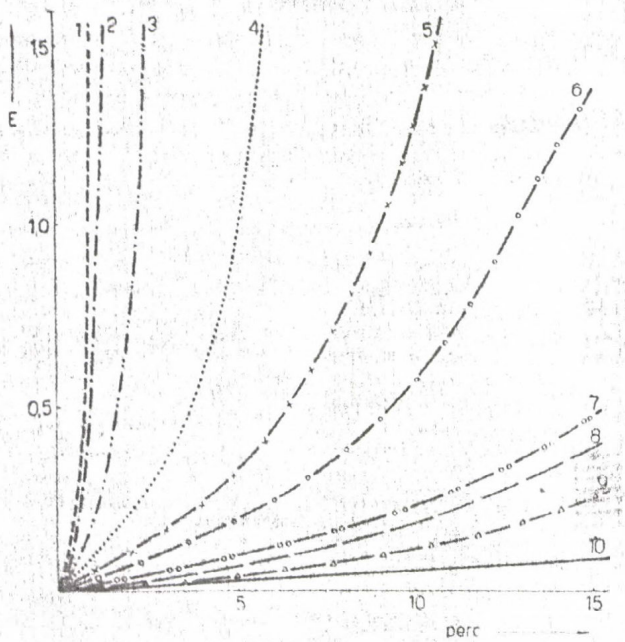
A színes ionok közül a Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} és Cu^{2+} 1 mg-nyi mennyiségben szintén nem zavarnak.

Sok idegen ion jelenlétében, minthogy azok oxalát-ionnal általában komplexet képeznek, az aktivált reakció sebessége többé-kevésbé lecsökken.

Az anionok közül a Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, BO_3^{3-} még 4000—5000-szeres mennyiségben sem zavar. PO_4^{3-} és F^- jelenlétében 1 ml oldatban 50 γ

[1] *O. H. Gaebler, M. Baty:* Anal. Chem., *13.* 1941. 442.
[2] *Wm. Mc. Kinlay:* Chem. News., *8.* 1863. 284.
[3] *Almássy Gy., Nagy Z.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 118.
[4] *Almássy Gy., Kovács E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 182.
[5] *Almássy Gy., Dezső I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 215.
[6] *N. A. Tananajev, A. A. Budkewitsch:* Z. anal. Chem., *103.* 1935. 353.

oxalát-ion mutatható ki, és a két anionnak 5—5 mg-nyi mennyisége nem zavar. A reakció 1 percen



1. ábra
1. görbe = 1000 γ oxalát, 2. görbe = 500 γ oxalát, 3. görbe = 250 γ oxalát, 4. görbe = 100 γ oxalát, 5. görbe = 50 γ oxalát, 6. görbe = 25 γ oxalát, 7. görbe = 10 γ oxalát, 8. görbe = 5 γ oxalát, 9. görbe = 1 γ oxalát, 10. görbe = 0 γ oxalát, t = 25 C°

belül megindul, míg oxalát nélkül PO_4^{3-} és F^- jelenlétében a reakció szemmel látható megindulásához 5—10 perc szükséges.

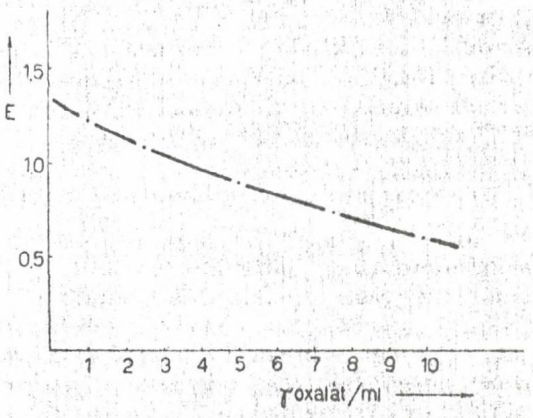
Az oxalát-ion meghatározása

A meghatározáshoz a króm(VI) és mangán(II) közötti oxaláttal aktiválható reakciót[5] használtuk fel. Ez a reakció azon alapszik, hogy foszforsavas oldatban, oxalát-ion jelenlétében, a króm(VI) a mangán(II)-t manganioxalát komplexszé oxidálja, mely forralva CO_2-fejlődés közben Mn(II)-vé redukálódik. A reakciók mindaddig megismétlődnek, míg oxalát-ion van jelen. Az oxalát-koncentrációnak megfelelően bizonyos kromátmennyiség elhasználódik és vagy a megmaradt kromátmennyiséget vagy a képződött króm-tartalmat mérve, az oxalát-koncentráció kiszámítható.

Meghatározásainkat mikroméretben végeztük és az oxidációhoz olyan híg $K_2Cr_2O_7$-oldatot alkalmaztunk, hogy sem a kromát-, sem pedig a króm-ion közvetlen fotometriás mérése nem látszott célszerűnek. Úgy jártunk el, hogy az oxalát-meghatározást a difenilkarbazidos kromát-meghatározással[7] kapcsoltuk össze, tehát az oxidáció folyamán változatlanul maradt kromátot, difenilkarbaziddal reagáltatva, fotometriásan mértük.

A meghatározást a következőképpen végeztük: 15 ml-es mérőlombikokba 0,5—10 ml Na-oxalát-oldatokat (10 γ oxalát/ml) mértünk, és a térfogatot minden esetben 10 ml-re kiegészítettük. Ezután az oldathoz 0,5 ml tömény foszforsavat, 1 ml 10%-os Na_2CO_3-ot (kristályosra számolva), 1 ml Mn(II)-oldatot (1000 γ Mn/ml) és 0,5 ml 0,02%-os $K_2Cr_2O_7$-oldatot adtunk. Ezután a mérőlombikokat összeráztuk és 10 percre 100 C°-os vízfürdőbe helyeztük. 10 perc eltelte után a lombikokat lehűtöttük és tartalmukat 50 ml-es mérőlombikokba mostuk át. A mérőlombikokba ezután 2 ml difenilkarbazid reagenst[7] (10 g ftálsavanhidridet 175 ml 95%-os alkoholban oldunk és ehhez az oldathoz hozzáadjuk 0,625 g difenilkarbazid 50 ml alkoholos oldatát, majd a térfogatot alkohollal 250 ml-re kiegészítjük) mértünk és térfogatukat desztillált vízzel 50 ml-re kiegészítettük. Az oldatokat öt-percnyi állás után Pulfrich-fotométerrel, 3 cm-es küvettában, S 53 szűrő alkalmazásával fotometráltuk. Összehasonlító oldatként desztillált vizet használtunk.

A különböző oxalát-mennyiségeknek megfelelő extinkció-értékeket a 2. ábra tartalmazza.



2. ábra

A 2. ábra alapján megállapítható, hogy a fényelnyelés nem követi a Lambert—Beer-törvényt, tehát minden mérés illetve méréssorozat alkalmával összehasonlító grafikon felvétele szükséges. A meghatározás 0,5—10 γ oxalát/ml koncentrációban végezhető el. Egy meghatározáshoz legkevesebb 5 γ oxalát szükséges.

Hogy az oxalát-ion oxidációjához 10 perces 100 C°-os vízfürdő elegendő, kísérletileg is megállapítottuk. 10 azonos oxaláttartalmú (50 γ) próbát állítottunk be és az oxidáció megindítása után 5 percenként egy próbát kivettünk a forró vízfürdőből, és a már ismertetett módon eljárva megállapítottuk az oldat extinkcióját. Méréseink eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

A 2. táblázatból megállapítható, hogy az oxidáció 10 perc alatt végbemegy és a kromáttartalom tovább nem csökken, tehát az oldatok extinkciói 10 perctől kezdve állandóak.

A meghatározást megvizsgáltuk, mint a bemért oxalát-oldat p_H-jának függvényét és megállapítottuk, hogy a vizsgálati oldat ásványi savra nézve legfeljebb 0,1 n lehet. Ez a megállapítás arra az esetre vonatkozik, amikor a meghatározáshoz 10 ml oldatot használunk fel.

Ezután idegen ionok zavaró hatását vizsgáltuk, és azt tapasztaltuk, hogy a következő ionok a

[7] *B. E. Saltzman:* Anal. Chem., *24.* 1952. 1016.

2. táblázat

Forralás időtartama, perc	Az oldat extinkciója
5	0,95
10	0,9
15	0,91
20	0,9
5	0,895
30	0,9
35	0,9
40	0,905
45	0,905
50	0,9

feltüntetett mennyiségben nem zavarnak: 3 mg Fe^{3+}, 1 mg Al^{3+}, 5 mg Ca^{2+}, 5 mg Mg^{2+}, 3 mg Zn^{2+}, 5 mg Cd^{2+}, 1 mg Co^{2+}, 1 mg Ni^{2+}, 100 mg Na^+—K^+—NH_4^+, 30 mg Cl^-, 30 mg NO_3^-, 20 mg SO_4^{2-}, 100 mg PO_4^{3-}.

3. táblázat

Bemért oxalát, γ/ml	Idegen ion megnevezése és mennyisége össztérfogatra számítva	Talált oxalát, γ/ml	Hiba %
0,55	—	0,60	+9,1
1,10	—	1,05	−4,5
2,20	—	2,10	−4,5
4,40	—	4,45	+1,1
6,60	—	6,73	+1,9
8,80	—	8,50	−3,4
0,55	0,5 mg Fe^{3+} + 1 mg Ca^{2+} + + 1 mg Mg^{2+}	0,59	+7,2
1,10	1 mg Fe^{3+} + 0,5 mg Al^{3+} + + 1 mg Zn^{2+} + 3 mg Cd^{2+}	1,00	−9,1
2,20	1 mg Ni^{2+} + 50 mg Na^+ + + 0,5 mg Co^{2+} + 30 mg KCl	2,35	+6,8
4,40	3 mg Fe^{3+} + 1 mg Al^{3+} + 3 mg Ca^{2+} + 3 mg Mg^{2+} + 50 mg NH_4NO_3	4,50	+2,2
6,60	5 mg Fe^{3+} + 5 mg Ca^{2+} + 5 mg Mg^{2+} + 5 mg Cd^{2+} + 20 mg Na_2SO_4 + 50 mg Na_2HPO_4	6,85	+3,7
8,80	5 mg Fe^{3+} + 5 mg Ca^{2+} + 5 mg Mg^{2+} + 5 mg Cd^{2+} + 20 mg Na_2SO_4 + 50 mg Na_2HPO_4	8,45	−3,9

Tiszta oxalát-oldatokkal és idegen ionokat tartalmazó oxalát-oldatokkal végzett meghatározásaink eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

A 3. táblázat alapján megállapítható, hogy az aktivált reakción alapuló módszerünk kis mennyiségű oxalát-ion meghatározására alkalmas.

Összefoglalás

Leírtunk néhány színváltozással egybekötött redoxfolyamatot, melyeket az oxalát-ion jelentősen meggyorsít. Ezen az alapon kidolgoztuk az oxalát-ion mikrokimutatását; a kimutatáshoz felhasználtuk a vanádium(V) és anilin közötti oxaláttal aktiválható reakciót. A reakció segítségével 1 ml oldatban 1 γ oxalát-ion mutatható ki.

Kvantitatív módszert dolgoztunk ki az oxalát-ion mikromeghatározására, mely módszernél a króm(VI) és mangán(II) közötti reakciót alkalmaztuk. Minthogy a reakció folyamán el nem használt kromát mennyisége oly kicsi, hogy közvetlen fotometriás mérésre nem alkalmas, módszerünket összekapcsoltuk a difenilkarbazidos eljárással. A módszer segítségével 1 ml vizsgálati oldatban 0,5 γ oxalát-ion meghatározható.

Mikronachweis und kolorimetrische Mikro-Bestimmung von Oxalat-Ion mit Hilfe einer aktivierten Reaktion. *Gy. Almássy* und *I. Dezső*

Einige von Farbenumschlag begleiteten Redoxvorgänge werden beschrieben, auf welche Oxalat-Ionen stark beschleunigend wirken. Auf diesem Grunde wurde ein Mikronachweis für Oxalat-Ionen ausgearbeitet. Der Nachweis beruht auf der von Oxalat aktivierten Reaktion zwischen Vanadin(V) und Anilin. Mit Hilfe dieser Reaktion kann 1 γ Oxalat-Ion in 1 ml Lösung noch nachgewiesen werden.

Eine quantitative Methode für die Mikrobestimmung von Oxalsäure wurde ausgearbeitet, welche auf der Reaktion von Chrom(VI) mit Mangan(II) beruht. Die Menge des in der Reaktion nicht verbrauchten Chromats ist zu klein, um unmittelbar photometrisch gemessen zu werden, die Bestimmung wurde daher mit der Diphenylcarbazid-Methode der Chromat-Bestimmung kombiniert. In 1 ml Lösung kann 0,5 γ Oxalat-Ion bestimmt werden.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1954. IX. 2.

Az urán(VI) papírkromatográfiás elválasztása

ALMÁSSY GYULA és VIGVÁRI MIHÁLY

A fémek papírkromatográfiás elválasztása szempontjából lényeges szerepet játszik az oldószer savkoncentrációja. Azonos anyagi minőségű, de különböző savkoncentrációjú oldószerek esetén egy adott fémion különböző R_F-értékekkel vándorol. A Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} és Cd^{2+}-ionok R_F-értéke sósavas butanol esetén a savkoncentráció növekedtével nő[1]. Butanol—salétromsav oldószer esetén a salétromsav-koncentráció növekedtével a legtöbb

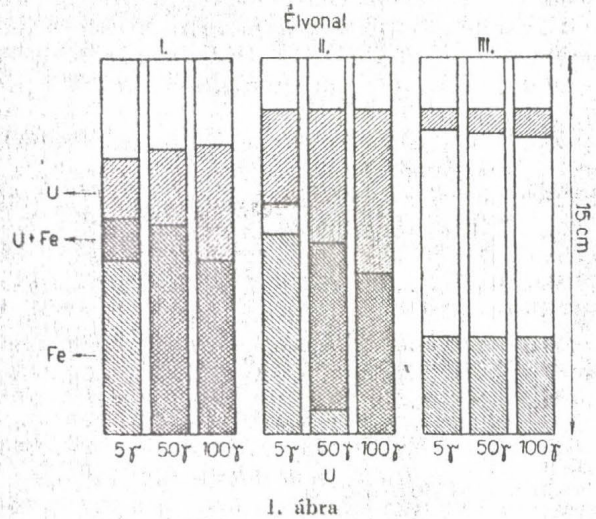
[1] *F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead* and *R. A. Wells*: J. Chem. Soc., 1950. 516.

E. Lederer and *M. Lederer*: Chromatography, Elsevier Publishing Company, Amsterdam—Houston—London—New-York, 1953. 325. old.

kation R_F-értéke szintén nő[2]. A savkoncentráció variálásával kikereshető egy olyan oldószer összetétel, melynél a vizsgált fémion elválása a többi fémiontól a legjobb.

Az oldószer savkoncentrációjának változtatása azonban nemcsak az optimális elválás, hanem a folt tömörsége szempontjából is kívánatos. A papírkromatográfiában igen gyakori az elhúzódó folt képződése, mely a nem egyenes adszorpciós izotermára vezethető vissza. Bizonyos koncentráció esetén az adszorpciós izoterma eléri a telítettségi értéket és ilyenkor a vándorló folt hosszú szakállt húz maga után. Az általunk vizsgált fémek esetén megállapítottuk, hogy az oldószer hidrogénion-koncentrációjának növekedtével a telítési érték változik, nő s így a folt tömörebbé válik. A molibdén, továbbá a titán, cirkon és tórium papírkromatográfiás vizsgálatával kapcsolatban az oldószer savkoncentrációjának szisztematikus változtatásával[3, 4] sikerült olyan módszereket kidolgozni, melyek tömör foltokat eredményeztek.

Uránvizsgálatainknál szintén az volt a célunk, hogy az uránt a többi fémtől tömör folt alakjában választuk el. Hogy az urán-folt tömörsége valóban nő az oldószer savkoncentrációjának növelésével, következőképpen igazoltuk: Növekvő savkoncentrációval három különböző oldószert készítettünk (összetételt l. 1. ábrán) és mindegyikkel ugyanannyi (5—50—100 γ) uránt vándoroltattunk. Vizsgálatainkat 25 C°-on, Macherey Nagel 214 sz. szűrőpapírral, a felszálló technika alapján végeztük, és a kapott kromatogramokat szkematikusan az 1. ábrán tüntettük fel.



1. ábra

Oldószerek összetétele:

I. 70 ml éter + 30 ml alkohol + 0,07 ml konc HNO_3
II. 70 ml éter + 29,3 ml alkohol + 0,7 ml konc. HNO_3
III. 70 ml éter + 23 ml alkohol + 7 ml konc. HNO_3

Az 1. ábra alapján megállapítható, hogy a II., még inkább az I. oldószernél a telítettségi érték kicsi, s már 50 γ uránnál hosszú megnyúlt folt képződik. A viszonylag nagy hidrogénion-koncentrációjú III. oldószer alkalmazásánál 5,50 és 100 γ urán esetén is tömör foltok keletkeznek, tehát az oldószer savkoncentrációjának növelésével valóban nő a telítési érték, a folt tömörülése valóban fokozódik.

A fémek papírkromatográfiás elválasztásánál tehát az oldószer savkoncentrációjának variálásával ki lehet keresni azt az oldószerösszetételt, melynél az elválás kvantitatív, de ugyanakkor a folt tömörsége is kielégítő.

Ezen az alapon dolgoztuk ki az urán(VI) papírkromatográfiás elválasztását és félkvantitatív meghatározását.

Az urán(VI) papírkromatográfiás elválasztása

Az irodalomban közölt eljárások vagy olyan oldószereket említenek (etilalkohol—kénsav[5], butanol—salétromsav[6]), melyek alkalmazásánál az urán elválását már 4—5-szörös mennyiségű kísérő ion befolyásolja, vagypedig olyanokat (2-metil-tetrahidrofurán vagy -tetrahidropirán és salétromsav[7]), melyek nehezen szerezhetők be.

Ismeretes, hogy az uranilnitrát salétromsavas oldatból éterrel extrahálható[8] és az uránnak ezt a tulajdonságát fel is használják az urán analitikájában. Az urán makro méretben történő elválasztására ismeretes olyan eljárás, amelynél az uránt cellulózoszlopon adszorbeáltatják éter—salétromsav oldószer alkalmazásával[9]. Ez az oldószer azonban mindez ideig a papírkromatográfiában nem terjedt el.

Uránvizsgálatainknál megpróbáltuk az éter—salétromsav oldószert alkalmazni, azonban azt tapasztaltuk, hogy az uranilnitrát éterben való nagyfokú oldhatósága miatt az urán foltja az élvonalba szalad és ott szétfolyik. Ez viszont a kromatogram kiértékelését megnehezítette. Éppen ezért a továbbiakban az oldószer összetételén olyan minőségi változást eszközöltünk, melynek révén az uranilnitrát oldhatósága, ennélfogva R_F-értéke csökkent. Oldékonyság-csökkentő anyagként etilalkoholt alkalmaztunk. Vizsgálatainkat vas(III) és urán(VI)-tartalmú oldatokkal végeztük, melyek nitráton kívül más aniont nem tartalmaztak. A vándoroltatáshoz Macherey Nagel 214 sz. szűrőpapírt használtunk, melyre 20 γ uránt és 100 γ vasat vittünk fel. A szűrőpapírra vitt, legfeljebb 0,1 ml oldatot tartalmazó folt átmérője kb. 0,5 cm volt. A kromatogram fejlesztését a felszálló technika alapján végeztük, és az oldószer frontja

[2] *I. I. M. Elbeih, J. F. W. McOmie* and *F. H. Pollard*: Discuss. Faraday Soc., *7*. 1949. 183.
E. Lederer and *M. Lederer*: l. c. 322. old.

[3] *Almássy Gy., Straub J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 104.

[4] *Almássy Gy., Nagy Z.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 206.

[5] *A. Weiss, S. Fallab* und *H. Erlenmeyer*: Helv. Chim. Acta, *35*. 1952. 1588.

[6] *M. Lederer*: Anal. Chim. Acta (Amsterdam), *4*. 1950. 629.
M. Lederer: Anal. Chim. Acta (Amsterdam), *5*. 1951. 185.
W. R. Walker and *M. Lederer*: Anal. Chim. Acta (Amsterdam), *5*. 1951. 191.

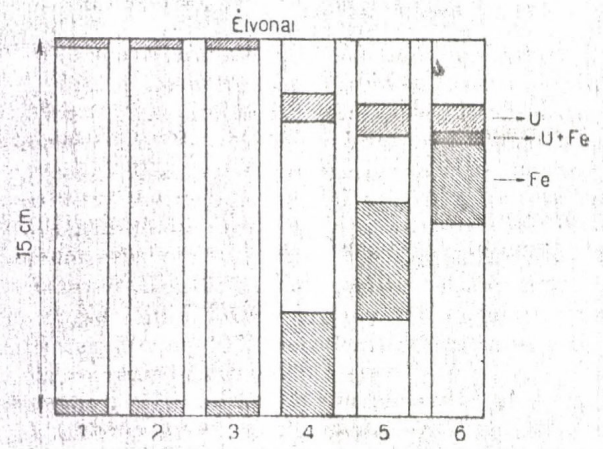
[7] *T. V. Arden, F. H. Burstall, R. P. Linstead*: Compt. rend. Acad. Sci. (Paris), *230*. 1950, 1176.; Z. anal. Chem., *132*. 1951. 432.

[8] *R. Bock, E. Bock*: Z. anorg. und allg. Chem., *263*. 1950. 146.

[9] *F. H. Burstall* and *R. A. Wells*: Analyst, *76*. 1951. 396.
E. Lederer and *M. Lederer*: l. c. 344. old.

minden esetben 15 cm-t ért el. A vándoroltatás előtt a szűrőpapírt egy órán át lógattuk az oldószer és desztillált víz gőzterébe. Vizsgálatainkat 25 C°-on végeztük. A kromatogramot 5%-os káliumferrocianid-oldattal hívtuk elő.

A különböző összetételű oldószerekkel végzett vándoroltatások eredményeit a 2. ábra tartalmazza.



2. ábra

Oldószerek összetétele:

1. 80 ml éter + 6 ml konc. HNO_3 + 14 ml H_2O 2. 80 ml éter + 9 ml konc. HNO_3 + 11 ml H_2O csak az éteres fázist használtuk, 3. 91 ml éter + 9 ml konc. HNO_3, 4. 70 ml éter + 7 ml konc. HNO_3 + 23 ml alkohol, 5. 60 ml éter + + 5 ml konc. HNO_3 + 23 ml alkohol + 12 ml H_2O, 6. 60 ml éter + 3 ml konc. HNO_3 + 23 ml alkohol + 14 ml H_2O

A 2. ábrán látható, hogy az alkoholt nem tartalmazó oldószerekkel az urán minden esetben az élvonalba futott. Az alkoholtartalmú oldószerek közül a legnagyobb salétromsav-koncentrációjú (4.) az optimális.

A kromatogram kvalitatív kiértékelése

A 4. oldószerrel végezve a vándoroltatást, az UO_2^{2+} R_F-értéke 0,84-nak a Fe^{3+}-é pedig 0,14-nak adódott. Az R_F-értékek számítása az alapvonal és a foltközép közötti távolság alapján történt.

Az említett oldószerrel 3 γ urán még elválasztható és káliumferrocianiddal kimutatható.

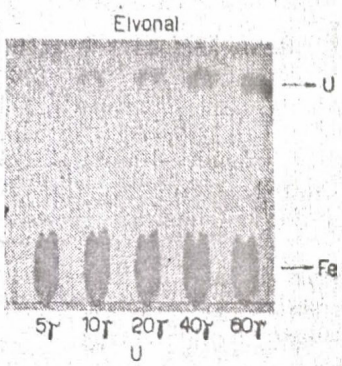
Idegen ionok közül a következőket vizsgáltuk: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, V^{5+}, Mo^{6+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Th^{4+}. Megállapítottuk, hogy a fenti ionok nem zavarnak, mert R_F-értékük nem haladja meg a Fe^{3+} R_F-értékét.

A kromatogram kvantitatív kiértékelése

A foltok színerősségének és területnagyságának alapján az urántartalom $\pm 30\%$ hibával meghatározható. Ennek feltétele azonban, hogy az ismeretlennel együtt, ugyanazon szűrőpapíron készítsük az összehasonlító kromatogramot is, melyhez ismert uránmennyiségek felvitele útján juthatunk el.

Egy összehasonlító kromatogramot a 3. ábrán mutatunk be.

Mint a 3. ábrán látható, összehasonlító kromatogram felvételénél az U(VI)-ot Fe(III)-mal (100 γ) együtt vándoroltattuk, minthogy tapasztalatunk szerint vasmentes urán-oldat esetén az UO_2^{2+} R_F-értéke valamivel kisebb, mint 0,84. Úgyszintén, ha az ismeretlen urán oldatok vas(III)-t nem tartalmaztak, a szűrőpapírra vitt uránfolthoz minden esetben adtunk 100 γ vas(III)-t.



3. ábra

A meghatározás alsó határa: 5 γ U.

Az urán gyors kimutatása

Az UO_2^{2+} és a többi ionok R_F-értékének nagy különbsége módot nyujt az urán gyors kimutatására, csupán a vándoroltatás hosszát és a szűrőpapír vízgőzzel való telítésének idejét kell lecsökkenteni.

Úgy jártunk el, hogy az 5 × 20 cm-es szűrőpapírt (Macherey Nagel 214), melyre felvittük az urán foltját, 5 percig forrásban lévő víz gőzébe tartottuk, majd 250 ml-es magas főzőpohár aljára öntött oldószerbe (70 ml éter + 23 ml alkohol + + 7 ml konc. HNO_3) mártottuk. Vándoroltatás alatt a főzőpohár nyitott volt és az oldószer frontja mindössze 5 cm-t ért el. Az UO_2^{2+} R_F-értéke 0,75—0,9 volt, míg a vas(III)-é és a többi ioné (l. előbb) nem haladta meg a 0,1-et. A kromatogramot szintén 5%-os káliumferrocianiddal hívtuk elő. Egy kimutatás 10—15 percnél nem tart tovább. Kimutatási határ: 1 γ U.

Összefoglalás

Az oldószer savkoncentrációjának változtatásával optimális oldószer-összetételt állapítottunk meg az urán papírkromatográfiás elválasztására. Ez az oldószer-összetétel a következő: 70 ml éter + + 23 ml alkohol + 7 ml konc. HNO_3.

Az elválasztást a többi fémion nem zavarja. Kimutatási határ: 1 γ U.

A kromatogram félkvantitatív kiértékelésre is alkalmas. A meghatározás alsó határa: 5 γ U/0,1 ml oldat.

Papierchromatographische Trennung von Uran-(VI). *Gy. Almássy* und *M. Vigvári*

Die Säurekonzentration des Lösungsmittels wurde systematisch geändert und eine optimale Zusammensetzung für die papierchromatographische Trennung von Uran ausgearbeitet. Das Lösungsmittel besteht aus 70 ml Äther + 23 ml Alkohol + 7 ml konzentrierte HNO_3. Die Trennung wird von anderen Metallionen nicht gestört. Nachweisgrenze: 1 γ U.

Das Chromatogramm kann auch semiquantitativ ausgewertet werden. Untere Grenze der Bestimmung: 5 γ U in 0,1 ml Lösung.

Debrecéni Kossuth Lajos Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete.

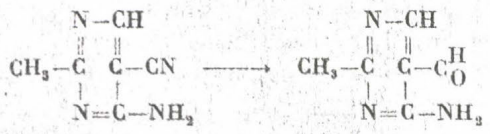
Érkezett: 1954. IX. 2.

Adatok a 2-metil-4-amino-pirimidin-5-aldehid előállításához

GERECS ÁRPÁD, FEHÉR ÖDÖN és FUCHS OSZKÁR

Alábbiakban 2-metil-4-amino-5-cián-pirimidin katalitikus hidrogénezése kapcsán 1945-ben és 1949-ben végzett kísérleteink egy részéről számolunk be.*

Azt találtuk, hogy katalitikus hidrogénezéssel 2-metil-4-amino-5-cián-pirimidinből jó termeléssel juthatunk a megfelelő aldehidhez :



Ezt az aldehidet elsőnek *M. Delepine* állította elő. 2-metil-4-amino-5-cián-pirimidint hidrogénezett ammóniás metanolban Raney-nikkellel az 5-aminometil-származék előállítása céljából, és a termékek közt a 2-metil-4-amino-pirimidin-5-aldehid aldiminjének nikkelsóját ($C_{12}H_{14}N_8Ni$) izolálta, melyből híg ecetsavas forralással az aldehidhez jutott[1]. Amikor kevés metanolt tartalmazó vizes ammóniában nikkelklorid jelenlétében végezte a hidrogénezést, több aldehid keletkezett, mint 5-aminometil-származék[1]. Az aldehidet egyébként más úton is előállították[2,3,4].

Tekintettel arra, hogy a 2-metil-4-amino-5-cián-pirimidin hidrogénezésénél az első lépés aldimin-képződés, kézenfekvő, hogy aldehidhez jutunk, ha úgy választjuk meg a közeget, hogy az aldimin hidrolízise gyorsan menjen végbe. A vizes—sósavas közeg erre a célra igen alkalmasnak bizonyult. Az aldehidig történő hidrogénezést lehetővé tette az a körülmény is, hogy a reakció során keletkező aldehid adott körülmények között sokkal lassabban hidrogénezhető, és így a reakció vége biztonsággal állapítható meg. Katalizátorként palládium-csontszenet használtunk.

Az optimális átalakulás elérésére legalább 3 mól sósavra van szükség. 3,5—4 n sósavval szobahőfokon, 1,5—2 n sósavval pedig 40°-on végeztük a hidrogénezést az optimális termelés érdekében.

Az átalakulás mértékét úgy állapítottuk meg, hogy a katalizátor leszűrése után a kellő töménységű oldatból ammóniával csaptuk ki a nyers aldehidet, és ennek aldehidtartalmát a vizes oldatból ammóniás nikkelsó-oldat hatására spontán kiváló aldimin-nikkelsó[1] alapján határoztuk meg. Az aldimin nikkelsóját preparatív célokra is felhasználtuk, amennyiben annak híg ecetsavas bontásával tiszta aldehidet állítottunk elő, úgy ahogyan azt *M. Delepine* is leírta[1].

* 1952-ben *Halmos Imre* (Chinoin Gyógyszer és Vegyitermékek Gyára kutatólaboratóriuma) a jelen közleményben foglaltakhoz hasonló eredményre jutott tőlünk függetlenül (*Halmos Imre* szóbeli közlése).

[1] *M. Delephine :* Bull. Soc. chim. France,(5) 5. 1938. 1539.
[2] *D. Price, E. L. May, F. D. Pickel :* J. Am. Chem. Soc., *62.* 1940. 2818.
[3] *M. Sekiya :* J. Pharm. Soc. Japan, *70.* 1950. 62.
[4] Japán szab. 172.540. C. A., *43.* 1949. 7051.

Kísérleti rész

(Az olvadáspontok nem korrigáltak)

1. 0,67 g csontszenes palládiumkatalizátort 10 ml 1 n sósavban hidráltunk, majd 6,7 g 2-metil-4-amino-5-cián-pirimidint adtunk hozzá 70 ml 2 n sósavban oldva. A hidrogénezést 40°-on végeztük. A számított mennyiségű hidrogénnek 98%-át vette fel az anyag öt óra leforgása alatt. A katalizátor leszűrése után az oldatot vákuumban bepároltuk kb. 35—40 ml-re, majd 20 ml tömény vizes ammóniát adtunk hozzá. 10°-ra lehűtöttük, a csapadékot lenuccsoltuk, kevés jeges vízzel kimostuk, majd vákuum-szárítószekrényben 50°-on megszárítottuk. Így 5,55 g nyers aldehidet kaptunk, az anyalúgból bepárlással még további 1,55 g anyagot nyertünk ki. A homogenizált nyers aldehid 1 g-jából nikkelsót készítettünk az aldehidtartalom meghatározása céljából. A meghatározás alapjául azt tekintettük, hogy azonos körülmények között tiszta aldehidből mennyi nikkelsó keletkezik. Ezt a következőképpen állapítottuk meg :

1 g analitikai tisztaságú aldehidet 25 ml forró vízben oldottunk, majd hozzáadtunk 8 ml tömény vizes ammóniában oldott 1,8 nikkelformiátot. Fél óráig vízfürdőn melegítettük, majd jégbehűtöttük az elegyet. A kivált vörösszínű nikkelsót lenuccsoltuk, kevés hideg vízzel kimostuk, végül vákuum-pisztolyban 100°-on súlyállandóságig szárítottuk. 1,2 g nikkelsót kaptunk. Nikkeltartalom : 17,05% (számított Ni % $C_{12}H_{14}N_8Ni$-re 17,84%). Ennek alapján a termék 95,54%-os tisztaságú és megfelel 1,147 g tiszta nikkelsónak.

Azonos módon állítottuk elő a nikkelsót a nyers aldehidből, amelyből 0,87 g nikkelsót kaptunk, Ni % : 17,5%. Ennek alapján a só 98,1%-os és 0,853 g tiszta nikkelsónak felel meg. A fenti kontrollkísérlet figyelembevételével, ez 0,744 g tiszta aldehiddel egyenértékű, a nyers aldehid tehát 74,4%-os.

Végeredményben 5,284 g tiszta aldehid keletkezett, ami az elméletinek 77,1%-a.

2. 10 g csontszenes palládiumkatalizátort 150 ml normál sósavban meghidráltunk, majd hozzáadtunk 100 g 2-metil-4-amino-5-cián-pirimidint 1050 ml 4 n sósavban oldva. A cián-pirimidin-oldatot előzőleg 5 g csontszénnel derítettük. A hidrogénezést szobahőfokon (22°) végeztük. A számított mennyiségű hidrogénnek 99%-át vette fel az anyag 30 óra alatt. A katalizátort leszűrtük, háromszor 20 ml normál sósavval mostuk, majd a szüredéket 350 ml tömény vizes ammóniával elegyítettük. Sűrű pépszerű, hófehér csapadék vált ki, jégszekrényben hagytuk állni, majd lenuccsoltuk, háromszor 50 ml jeges vízzel mostuk és vákuum-szárítószekrényben 50°-on megszárítottuk. 109,8 g nyersterméket kaptunk, o. p. (171)—175—177°.

20 g nyers aldehidet feloldottunk 500 ml forró vízben, majd hozzáadtunk 160 ml tömény vizes

ammóniában oldott 36 g nikkelformiátot. Vízfürdőn 30 percig melegítettük, majd lehűtöttük, és a kivált nikkelsót nucsoltuk, háromszor 50 ml jeges vízzel mostuk, végül vízfürdőn megszárítottuk. 17,23 g nikkelsót kaptunk, nikkeltartalom 17,1%, ennek alapján a termék 95,85%-os és 16,51 g tiszta nikkelsónak illetve 14,40 g tiszta aldehidnek felel meg. A nikkelsó alapján számítva tehát 79,09 g aldehid keletkezett, ami az elméletinek 77,4%-a.

Delepine előírása szerint híg ecetsavban bontva a nikkelsót, 14 g nikkelsóból 9,6 g aldehidet kaptunk, o. p. 194—195°, *Delepine* 192°-ot,[1] *D. Price* 195—196°-ot[2] ad meg. Fenti aldehidből 15-szörös forró vízből csontszenes derítés után átkristályosítva 195—196°-on olvadó 2-metil-4-amino-5-pirimidin-aldehidet kaptunk.

Összefoglalás

Szerzők a 2-metil-4-amino-5-cián-pirimidint híg vizes sósavban palládiumkatalizátor segítségével hidrogénezve jó termeléssel állították elő a 2-metil-4-amino-pirimidin-5-aldehidet.

Beiträge zur Darstellung von 2-Methyl-4-amino-pyrimidin-5-aldehyd. *Á. Gerecs, Ö. Fehér* und *O. Fuchs*

Es wurde 2-Methyl-4-aminopyrimidin-5-aldehyd durch Hydrierung von 2-Methyl-4-amino-5-cianpyrimidin mit Palladium-Katalysator in verdünnter wässerigen Salzsäure in guter Ausbeute dargestellt.

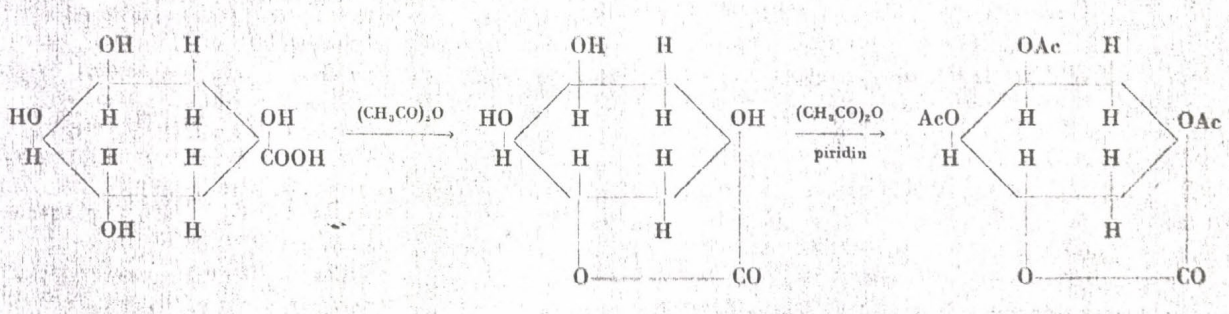
Budapest, Chinoin Gyógyszer- és Vegyitermékek Gyára kutatólaboratóriuma.

Érkezett: 1954. IX. 5.

A kinasav néhány származékáról

ZEMPLÉN GÉZA, DŐRY ISTVÁN és MÉSZÁROS ZOLTÁN

Intézetünkben a közelmúltban kísérleteket folytattunk a kinasavból előállított trioxiciklohexanon térszerkezetének felderítésére[1]. E kísérletek során a kinasav számos származékát állítottuk elő, melyeket az irodalom egyáltalán nem vagy csak hiányosan ismer; ezeknek megállapítottuk pontos fizikai állandóit és kémiai jellemzőit. A kinasav több származékának előállítására új eljárást dolgoztunk ki, melyek e vegyületeket nemcsak könnyebben hozzáférhetőkké teszik, hanem képződésük mechanizmusára vonatkozólag is újabb adatokat szolgáltatnak. Nem látszik érdektelennek ezeket a kísérleteinket rövid közleményben összefoglalni.



A kinasav lakton-származékát a triacetilkinidet *Erwig* és *Koenigs*[2] állították elsőnek elő azáltal, hogy kinasavat nagymennyiségű ecetsavanhidriddel hosszabb időn keresztül forraltak. Ugyanezt a vegyületet *H. O. L. Fischer*[3] a kinasavlaktonból piridin–ecetsavanhidrides acetilezéssel állította elő jobb termeléssel. Feltehető volt, hogy *Erwig*ék eljárásánál is először a laktonképződés megy végbe az ecetsavanhidrid hatására, s ezt követi a szabad hidroxilok észtereződése. Feltevésünket igazolta az a tény, hogy kinasavat ecetsavanhidriddel felforralva, majd piridinnel állni hagyva ugyanezt az elegyet, igen jó termeléssel nyertünk triacetilkinidet: *Erwig* és *Koenigs* módszerével csak 50—60%-os termeléssel nyerhető a triacetilkinid, mivel a kinasav az ecetsavanhidrid jelenlétében történő hosszas forralás folyamán valószínűleg mélyrehatóbb változásokat szenved. Az általunk biztosított lényegesen enyhébb körülmények között a triacetilkinid-nyeredék jelentékenyen emelhető.

Triacetilkinidből metilalkoholos ammóniával könnyen nyerhetünk kinasavamidot, melyet hasonló eljárással *Knöpfer*[4] állított elő kinasavmetilészterből. *Knöpfer* a kinasavamid olvadáspontját 132°-nak adja meg. *Karrer* és munkatársai[5] *Knöpfer* kísérletét megismételve 141—142° olvadáspontú kinasavamidot nyertek. Mi az amidot többször átkristályosítva az olvadáspontot 150°-nál találtuk állandónak.

[1] *G. Zemplén, L. Mester, I. Dőry:* Hung. Chim. Acta, *1*. 1954. 151.

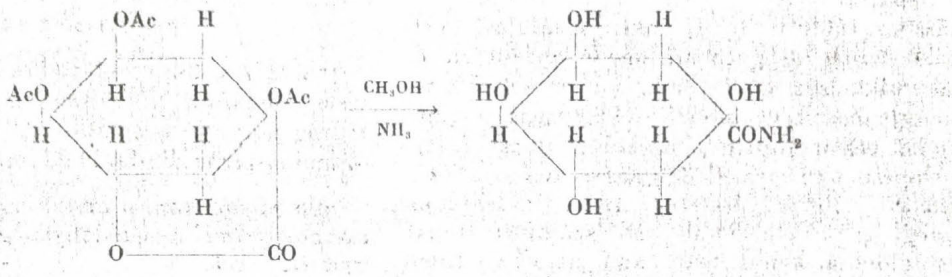
[2] *E. Erwing, W. Koenigs:* Ber., *22*. 1889. 1458.

[3] *H. O. L. Fischer:* Ber., *54*. 1921. 782.

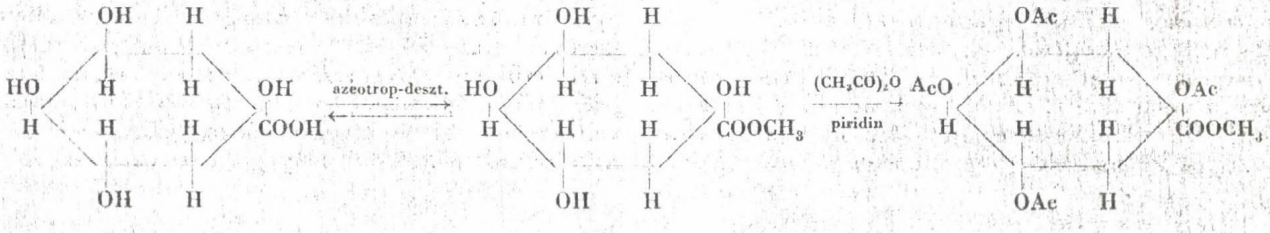
[4] *G. Knöpfer:* Archiv d. Ph., *245*. 1907. 78.

[5] *P. Karrer, R. Widmer, P. Riso:* Helv. Chim. Acta, *8*. 1925. 201.

[6] *O. Hesse:* Ann., *110*. 1859. 342.
R. Fittig, W. F. Hildebrand: Ann., *193*. 1878. 194.
P. Echtermeier: Archiv d. Ph., *244*. 1906. 43.
G. Knöpfer: Archiv d. Ph., *245*. 1907. 78.



A kinasav észtereinek előállítása a múltban kinasavas sókból alkilhalogenidekkel történt[6]. Az irodalom mind máig nem említi, hogy az alkoholokkal lejátszódó szabályszerű észterezési reakciókat kinasav esetében sikerrel alkalmazták volna. Mi a tetraacetil-kinasav etilészterét és metilészterét úgy állítottuk elő, hogy a kinasavat alkohollal észtereztük, a reakció egyensúlyát azeotropos desztillációval tolva el az észterképződés irányában, és a nyert észtereket piridin—ecetsavanhidrid keverékkel acetileztük. Az etilészter esetében az észterezési reakció egyensúlyának eltolására a benzolos azeotrop-desztillációt alkalmaztuk, míg a metilészter esetében monoklórecetsavmetilészter segítségével hajtottuk ki a reakcióelegyből a vizet $CH_3OH - H_2O - CH_2Cl \cdot COOCH_3$ összetételű ternér elegy alakjában. Az átalakításokat az irodalomban eddig részletesen le nem írt tetraacetil-kinasavmetilészter példáján szemléltetjük:



A kinasav tetrametiléterének metilészterét *Herzig* és *Ortony* készítették el először[7] a kinasav kimerítő metilezése útján, 9—10-szer ismételve a metiljodid—ezüstoxidos kezelést. Ez az eljárás egyrészt rendkívül hosszadalmas, másrészt nagy anyagveszteségekkel jár és csak rossz termeléssel eredményezi az éter-észtert. Alapvetően új eljárást dolgoztunk ki a tetrametil-kinasavmetilészter előállítására, mely általánosan alkalmazható polioxikarbonsavak kimerítő metilezésére. Eljárásunk lényege, hogy a vízben jól oldódó kinasavat először részlegesen metilezzük lúgos közegben dimetilszulfáttal, majd metilalkohol és kénsav segítségével észterezzük; az így éter-oldhatóvá vált termék metilezését éteres közegben $CH_3J + Ag_2O$-dal tesszük teljessé.

[7] *J. Herzig, H. Ortony:* Archiv d. Ph., *258.* 1920. 91.
[8] *P. Karrer, R. Widmer, P. Riso:* Helv. Chim. Acta, *8.* 1925. 195.

A tetrametil-kinasavmetilészter báriumhidroxiddal végzett elszappanosítása útján előállítottuk az irodalomban eddig ismeretlen tetrametil-kinasavat, melyet különböző eljárásokkal igyekeztünk brómozni. Brómozási kísérleteink minden esetben dibrómhidrokinon-dimetilétert eredményeztek, miáltal bizonyítottnak látszik az a feltevés, hogy nemcsak a szabad kinasavnak, hanem származékainak is[9] rendkívül nagy hajlamuk van az aromatizálódásra.

Egyéb kísérleteink is azt bizonyították, hogy a kinasav éterszármazékai savas kémhatású reagensek hatására nemcsak éter-hasadást, hanem egyúttal aromatizálódást is szenvednek.

Az irodalmi adatok felkutatásában *Dőryné Kowal Krisztina* nyújtott köszönetet érdemlő segítséget. Köszönettel tartozunk *Börcsné Holtzhacker Erzsébet*nek, aki a kísérletek elvégzésében működött közre, továbbá *Batta Ilona*nak a mikroanalitikai munkák elvégzéséért.

Kísérleti rész

Triacetilkinid új előállításmódja

5,00 g (0,026 mól) kinasavat 35 ml ecetsavanhidridben szuszpendálva visszafolyó hűtő alatt lassan felforralunk és három percig forrásban tartunk. Ezalatt a sav teljesen oldatba megy. A lehűtött elegyhez 10 ml piridint adunk, s másnapig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. 150 g jeges vízre öntve kikristályosodik a triacetilkinid, melyet lenuccsolunk, vízzel mosunk és vákuumexszikkátorban szárítunk: 6,92 g (az elméletinek 88%-a). Ötszörös mennyiségű alkoholból átkristályosítva o. p.: 134—135°. Keverék-olvadáspontja *Erwig* szerint készült triacetilkiniddel[2] depressziót nem mutat: 134—135°. Forgatóképessége abszolút acetonban:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}425 \cdot 10}{1 \cdot 0{,}3120} = -13{,}6°$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}49 \cdot 10}{1 \cdot 3725} = -13{,}1°$$

Az irodalomban közölt adatok[3]:

o. p.: 134—135°

$[\alpha]_D^{20} = -13{,}23°$

Triacetilkinid ammónolízise

3,00 g (0,01 mól) triacetilkinidet 25 ml absz. metilalkoholban szuszpendálunk, s az elegyet jéghűtés mellett száraz ammóniával telítjük, majd három napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk; ezalatt az anyag maradéktalanul oldatba megy. Az oldószert vákuumban ledesztillálva 3,2 g halvány, majdnem színtelen szirup marad vissza, mely kapargatásra részben kristályosodik. A kristályokat 20 ml absz. éterben szuszpendáljuk, leszivatjuk, lehűtött ecetészterrel mossuk, majd metilalkohol és etilacetát 1 : 1 arányú elegyében (négyszeres mennyiségben) forrón oldjuk, és cseppenként petrolétert adunk hozzá maradandó zavarosodásig. Jégszekrénybe állítva 1,90 g kinasavamid kristályosodik ki (közel kvantitatív). O. p.: 150°

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-0{,}74 \cdot 15}{1 \cdot 0{,}2264} = -49{,}1° \text{ (vízben)}$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-1{,}91 \cdot 5}{1 \cdot 0{,}1949} = -49{,}0° \text{ (vízben)}$$

Analízis: $C_7H_{13}O_5N$ (191):

számított: N: 7,35%
talált: N: 7,42%, 7,39%

Tetraacetil kinasavmetilészter

2,00 g (~0,001 mól) kinasavat 50 ml absz. etilalkoholban szuszpendálunk és egy csepp tömény kénsav jelenlétében felforraljuk, mire az feloldódik. 10 ml száraz benzolt adva hozzá 30 elméleti tányérszámú kolonnán kidesztilláljuk a benzol—víz—alkohol azeotropot (64—68°-ig). A visszamaradó oldatot káliumkarbonáttal semlegesítjük, derítjük, szűrjük és vákuumban szárazra pároljuk. A nyert mézgára (2,35 g) 10 ml ecetsavanhidrid és 15 ml piridin elegyét öntjük, és másnapig állni hagyjuk. Vízreöntéskor olajosan válik ki a tetraacetilkinasavetilészter, mely jégszekrényben hamarosan kristályosodik: 2,95 g (az elméletinek 73%-a). Négyszeres mennyiségű 50%-os etilalkoholból átkristályosítva 135—136° olvadáspontú anyagot kapunk, mely a poláros fény síkját kloroformban —24°-kal forgatja.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-1{,}27 \cdot 5}{1 \cdot 0{,}2636} = -24{,}1°$$

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-2{,}01 \cdot 10}{1 \cdot 0{,}8430} = -23{,}8°$$

Analízis: $C_{17}H_{24}O_{10}$ (388):
számított: C: 52,60%; H: 6,18%
talált: C: 51,92%, 52,77%; H: 6,11%, 6,19%

Tetraacetil-kinasavmetilészter

100 ml absz. metilalkoholban 5,00 g (0,026 mól) kinasavat két csepp tömény kénsav jelenlétében felforralva oldunk és fél óráig forraljuk az oldatot. 2 ml monoklórecetsav-metilésztert adva hozzá 30 elméleti tányérszámú kolonnán 64,2°-on ledesztilláljuk a víz—monoklórecetsavmetilészter—metanol terner elegyet (20 ml), majd a visszamaradó oldatot szódával semlegesítjük, derítjük, szűrjük és szárazra pároljuk. A maradék mézgát (5,2 g) 25 ml ecetsavanhidrid és 35 ml piridin elegyében oldjuk, két napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. 250 ml vízbe öntve olajos anyag válik ki, mely állás közben (0°-on) kristályosodik: 7,50 g (az elméletinek 76,5%-a). Tízszeres mennyiségű 33%-os metilalkoholból átkristályosítva 3,45 g tetraacetilkinasavasmetilésztert kapunk, mely 99—101°-on olvad. Jól oldódik metanolban, benzolban, kloroformban és ecetészterben; nehezebben oldódik vízben, igen rosszul petroléterben. Optikai forgatóképessége absz. metanolban:

$$[\alpha]_D^{?} = \frac{-1{,}36 \cdot 5}{1 \cdot 0{,}3109} = -21{,}9°$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-1{,}90 \cdot 5}{1 \cdot 0{,}4473} = -21{,}3°$$

Analízis: $C_{16}H_{18}O_{22}$ (374):
számított: C: 51,35%; H: 5,88%
talált: C: 51,08%, 51,14%; H: 5,63%, 5,86%

Tetrametil-kinasavmetilészter

a) *Dimetilszulfátos metilezés.* 30,0 g (0,157 mól) kinasavat 50 ml vízben oldunk; 125 ml széntetrakloridot és 90 ml dimetilszulfátot téve hozzá 50°-ra melegítjük. Keverés közben 3 óra alatt 100 ml lúgoldatot (232 g nátriumhidroxid 400 ml vízben) csepegtetünk hozzá. Ezután egymással párhuzamosan 160 ml dimetilszulfátot és 300 ml lúgoldatot (a fent írt oldat megmaradt részét) adagolunk be 4 óra alatt, miközben a hőmérsékletet 70°-ig emeljük. Végül félórán át 100°-on keverjük az elegyet (a habzás csökkentésére kevés amilalkoholt adva hozzá). Közben a széntetraklorid teljesen ledesztillál. A keverés közben lehűtött elegyet 50%-os kénsavval semlegesítjük, majd 10 ml jégecettel megsavanyítjuk ($p_H = 4—5$) és a nátriumszulfátot lenuccsoljuk, az anyalúgot pedig szárazra pároljuk. A nátriumszulfátot és a száraz maradékot metanollal (700 ml) melegen extraháljuk, a sótömegről a metanolt leszivatjuk (100 ml metanollal utánamossuk), és toluolt (100 ml) adva hozzá a szüredéket szárazra pároljuk.

b) *Kénsavas észterezés.* A visszamaradt mézgát 400 ml absz. metanol és 6 ml tömény kénsav elegyében felvéve 2 óra hosszat visszafolyó hűtő alatt forraljuk. A kihűlt elegyet 25%-os káliumkarbonátoldattal (50 ml) semlegesítjük ($p_H = 6$): hidegen csontszénnel derítjük és jégbe hűtve lenuccsoljuk. A sótömeget metanollal (100 ml) mossuk, és a szüredéket vákuumban bepároljuk, toluollal (50 ml) vízmentesítve. A visszamaradt mézgát vízmentes nátriumszulfáttal (20 g) összegyúrva Soxhlet-hüvelybe helyezzük.

c) *Metiljodidos metilezés.* A részben metilezett kinasavésztert Soxhlet-készülékben 200 ml absz. éterrel extraháljuk keverővel ellátott lombikba, melybe kisebb részletekben ezüstoxidot és metiljodidot adagolunk. 84 óra alatt összesen 120 g ezüstoxidot és 100 ml metiljodidot viszünk a rendszerbe, melyet állandóan keverünk és erős forrásban

tartunk. Ezalatt a nátriumszulfátos mézgából a kinasav-származék maradéktalanul kioldódik és egyidejűleg metileződik. Az extraktumot az ezüstcsapadékról leszűrjük, utóbbit metanollal (100 ml) és éterrel (100 ml) mossuk, és a szüredéket szárazra pároljuk. A beoltásra kristályosodó tetrametil-kinasavmetilésztert (38 g, az elméletinek 92,5%-a) 3-szoros mennyiségű petroléterből kristályosítjuk át, az oldatot nyitott edényben bepárologtatva. 34—35 g 63,5°-on olvadó, színtelen kristályos anyagot kapunk, mely vákuumban és közönséges nyomáson is bomlás nélkül desztillálható: $fp._{0,05\ mm} = 109°$; $fp._{760\ mm} = 280°$ Jól oldódik vízben, alkoholban, éterben, benzolban, kloroformban; elég jól oldódik metanolban és forró petroléterben. Fajlagos forgatóképessége 96%-os alkoholban mérve:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,89 \cdot 5}{1 \cdot 0,2630} = -16,9°$$

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-1,00 \cdot 5}{1 \cdot 0,2967} = -16,9°$$

Analízis: $C_{12}H_{22}O_6$ (262):
számított: C: 54,96%; H: 8,46%
talált: C: 54,86%, 55,19%; H: 8,49%, 8,52%

Tetrametil-kinasav

2,62 g (0,01 mól) tetrametil-kinasavmetilésztert 20 ml vízben oldunk és 2,00 g kristályos báriumhidroxidot adva hozzá 1 órán át forraljuk. Kihűlés után szűrjük, 50%-os kénsavval (1 ml) savanyítjuk és ismét szűrjük. A szüredéket sok kloroformmal (80 + 40 + 20 ml) extraháljuk, a kloroformos kivonatot szárítjuk (Na_2SO_4) és szárazra pároljuk: 2,35 g (az elméletinek 95%-a) tetrametil-kinasav marad vissza, mely oltókristállyal kristályosítható. Az anyagot 0,1 Hg-mm nyomáson ledesztilláljuk: $fp._{0,1\ mm} = 163—164°$ és absz. éterből (2-szeres térfogatúból) átkristályosítjuk. 72—73°-on olvadó sugaras tűk. Az anyag jól oldódik metil- és etilalkoholban, ecetészterben, kloroformban, éterben, acetonban, nehezebben benzolban és vízben: petroléter igen nehezen oldja. Fajlagos forgatóképessége absz. alkoholban:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-0,64 \cdot 5}{1 \cdot 0,2201} = -15,7°$$

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0,81 \cdot 10}{1 \cdot 0,4933} = -16,4°$$

Analízis: $C_{11}H_{20}O_6$ (248):
számított: C: 53,20%; H: 8,10%
talált: C: 53,34%, 53,24%; H: 8,38%, 8,23%

Tetrametil-kinasav reakciója brómmal

5,00 g (0,02 mól) tetrametil-kinasavat 10 ml száraz kloroformban oldunk és visszafolyó hűtő alatt forralva 2,1 ml brómot csepegtetünk hozzá ½ óra alatt. Ultraibolya fénnyel megvilágítva 5 órán keresztül forraljuk. Mikor a bróm színe elhalványodik, lehűtjük az elegyet, 100 ml kloroformmal hígítjuk, és a szokásos módon feldolgozzuk (nátriumtioszulfáttal, szódával és vízzel mossuk, nátriumszulfáton szárítjuk). Az oldatot szárazra párolva 2,65 g mézga marad vissza, mely állás közben hamarosan kristályosodik. 25-szörös mennyiségű absz. metilakoholból átkristályosítva 145—145,5°-on olvadó, hófehér kristályokat nyerünk, melyek a poláros fény síkját nem forgatják. Hidrokinonból készített 2,5-dibrómhidrokinon-dimetiléterrel keverve az anyag olvadáspont-depressziót nem mutat. A nyert termék súlyából ítélve, a reakcióba vitt tetrametil-kinasav kvantitatíve aromatizálódott, s brómozódás következtében 2,5-dibróm-hidrokinon-dimetilétert szolgáltatott.

Analízis: $C_8H_8O_2Br_2$ (296):
számított: C: 32,40%; H: 2,70%; Br: 54,10%
talált: C: 32,73%, 32,17%; H: 2,87%, 2,66%
Br: 54,20%

Összefoglalás

1. Új eljárásokat dolgoztunk ki a kinasav több származékának (triacetil-kinid, kinasavamid, tetraacetil-kinasavetil- és metilészter) előállítására.

2. Tetrametil-kinasavmetilészter készítésére új módszert írunk le, mely általánosan alkalmazható polioxikarbonsavak kimerítő metilezésére.

3. Előállítottuk az eddig ismeretlen tetrametil-kinasavat.

4. Tetrametil-kinasav brómozási kísérletei során a vegyület aromatizálódását figyeltük meg.

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИННОЙ КИСЛОТЫ. *Г. ЗЕМПЛЕН, И. ДЭРИ и З. МЕСАРОШ*

1. Разработаны новые методы получения некоторых производных хинной кислоты (триацетилхинид, амид хинной кислоты, метиловый и этиловый эфиры тетраацетил-хинной кислоты.)

2. Записан новый метод приготовления метилового эфира тетраметил-хинной кислоты, который может вообще применяться к исчерпывающемуся метилированию полиокси-карбоновых кислот.

3. Получена до сих пор неизвестная тетраметилхинная кислота.

4. При исследованиях бромирования тетраметилхинной кислоты наблюдалось ароматизирование соединения.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1954. IX. 5.

Az alkálifémek lángfotometriás vizsgálata

PUNGOR ERNŐ és ZAPP ERIKA ÉVA

Az utóbbi években számos dolgozat foglalkozott az alkálifémek lángfotometriás vizsgálatával. A vonatkozó irodalom különösen nagy terjedelemben tárgyalja a nátrium, a kálium valamint a litium különböző összetételű lángokban mutatott viselkedését. Ezzel kapcsolatban utalunk a közelmultban megjelent lángfotometriás összefoglaló munkára[1], mely az alkálifémek megfelelő irodalmát is tartalmazza.

A gyakorlat részére az alkálifémek közül a nátrium és a kálium mérése a leglényegesebb. A A belső standard lángfotometria[1] ugyanakkor a litium számára is biztosított jelentőséget. Újabban *H. E. Freytag*[2] módszerével a kálium és rubidium egymás mellett mérhető. Vizsgálatait színszűrős lángfotométerrel végezte és megfelelő eredményeket korrekciós számítással ért el. A kálium és rubidium vonalainak nagymérvű zavarását, melyet a két fém közös oldatának vizsgálatánál tapasztalt, főképpen a színszűrők rovására írta, megemlítve, hogy az addiciótól való eltérésnek több oka van. Színszűrők használata esetén a zavarás oka nem látható tisztán, mert a színszűrők — különösen olyan közelfekvő vonalaknál, mint a kálium és a rubidium vonalai — nem biztosítanak teljesen szelektív szűrést, s így ez a hiba a különben is fellépő zavaráshoz hozzáadódik.

Ugyancsak színszűrővel dolgoztak *W. Schuhknecht* és *St. Ingbert*[3] is, kik a litium, a nátrium és a kálium emissziós vonalain számos fém zavaró hatását vizsgálták. A zavaró fémek a kalcium, stroncium, bárium, króm, mangán, alumínium, magnézium, kadmium és cink voltak. A kapott eredményeket nem értelmezik, mivel — mint közleményük végén megállapítják — az exakt méréshez lángspektrofotométer szükséges, s a vizsgálandó sóoldatokat külön porlasztókkal célszerű bejuttatni a ködkamrába. Ezzel elkerülhetők a porlasztásnál előálló hibák. Az idegen só ugyanis megváltoztatja az oldat felületi feszültségét, sűrűségét és belső súrlódását. Ezek a tényezők viszont a köd diszperzitásfokát szabják meg, s a ködkamrás készülékeknél a köd ülepedését szabályozzák. Ily módon az idegen só, melynek az emisszió során jelentkező zavarását óhajtottuk megvizsgálni, kifejti zavaró hatását, mielőtt az anyag az égőbe kerülne.

Az a tény, hogy a fémek egymás emisszióját befolyásolják, az alkáliföldfémek esetében[4] is jól megfigyelhető. A kalcium, a stroncium és a bárium a nagyobb hullámhosszaknál egymás emisszióját kisebb-nagyobb mértékben zavarja. Érdekes ugyanakkor, hogy a nagyobb gerjesztési energiát igénylő sugárzásoknál e három alkáliföldfém nem zavarja egymást.

[1] *Pungor E., Hegedűs A.:* Magy. Kémikusok Lapja, 9. 1954. 178., 201.
[2] *Freytag H. E.:* Z. anal. Chem., *136.* 1952. 161.
[3] *Schuhknecht W., Ingbert St.:* Optik, *10.* 1953. 243.
[4] *Hegedűs A., Millner T., Pungor E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *59.* 1953. 304.

A fentiek szem előtt tartásával vizsgálatainkat azzal a célkitűzéssel kezdtük meg, hogy az alkálifémek egymás emissziójára gyakorolt hatását megállapítsuk.

A készülék leírása

Vizsgálatainkat Beckmann DU spektrofotométerrel végeztük. Az alkalmazott porlasztókészülék ködkamra nélküli, koncentrikus fémporlasztó, mely Magyarországon készült. Anyaga saválló acél, a porlasztócső nikkelkapilláris[1].

Lángfotometriás méréseinknél a fotocella árama az elektrométercső vezérlőrácsára kapcsolt 10 000 Mohmos ellenálláson folyt át. Nagy alkálifém-koncentrációk esetén ötször kisebb érzékenységgel, vagyis 2000 Mohmos ellenállással dolgoztunk.

A spektrofotométer rését 0,1 mm-re állítottuk be.

A porlasztó kapillárisa a körülötte elhelyezkedő csőhöz képest állítható és porlasztás közben centrálható. Előbbivel a porlasztás sebessége, utóbbival a láng alakja változik.

Méréseinket hidrogén—oxigén lángban végeztük. A gáznyomásokat úgy szabályoztuk, hogy a láng összetétele közelítőleg a durranógáznak megfelelő legyen.

A vizsgálatok leírása

A kísérletekhez felhasznált törzsoldatokat p. a. minőségű alkálisókból készítettük. A litium, a nátrium és a kálium esetében a megfelelő karbonátokat lemérésük után sósavban oldottuk. A rubidium és a cézium törzsoldatait p. a. kloridjaik közvetlen lemérésével állítottuk elő. Törzsoldataink tehát kizárólag klorid-aniont tartalmaztak.

Az alkálifémek egymásra gyakorolt hatását a lángfotometriás mérés előtt a törzsoldatokból megfelelően hígított oldatokkal vizsgáltuk.

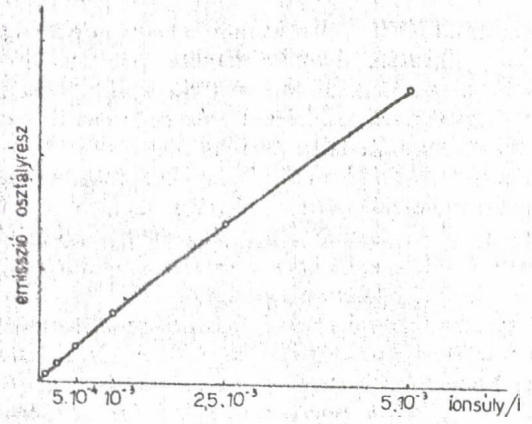
A későbbiek folyamán — *Schulek* professzor javaslatára — az anionok zavaró hatásával foglalkoztunk. A vizsgálatoknál valamennyi anion esetében előbb meggyőződtünk arról, hogy az anion oldata szennyezésként nem tartalmazza-e a vizsgálandó alkálifémet. Ezt a vakpróbát lángfotométerrel végeztük, és a vak-értéket a mérési eredményekből levontuk. Az alkalmazott anionoldatok részben savak, részben ammóniumsók voltak. Ezekből előbb ugyancsak törzsoldatot készítettünk és a vizsgálat előtt a fémion oldatával összeelegyítve hígítottuk fel a kívánt koncentrációra.

A vizsgált sóoldatok koncentrációja 10^{-4} ionsúly/litertől $5 \cdot 10^{-3}$ ionsúly/literig változott. A sókeverékeknél az egyes alkatrészek koncentrációját ugyanezen határok között változtattuk. Az anionok zavaró hatását 0,1 mól/l koncentrációjú oldataikban mértük. Kivételt képezett az oxálsav és az oxalát oldata, melynek koncentrációja 0,02 mól/l volt.

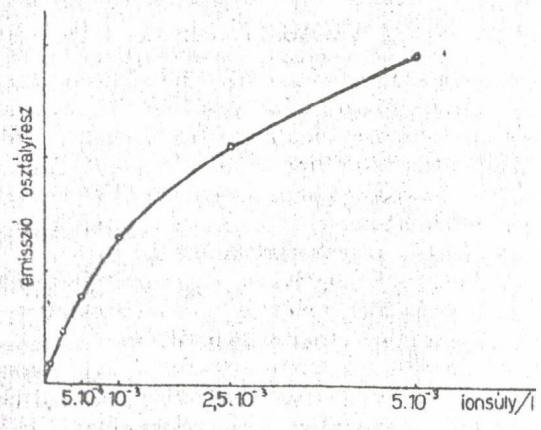
A vizsgálatok eredményei

Mérési eredményeink összefoglalásaként öt grafikont és hat táblázatot készítettünk.

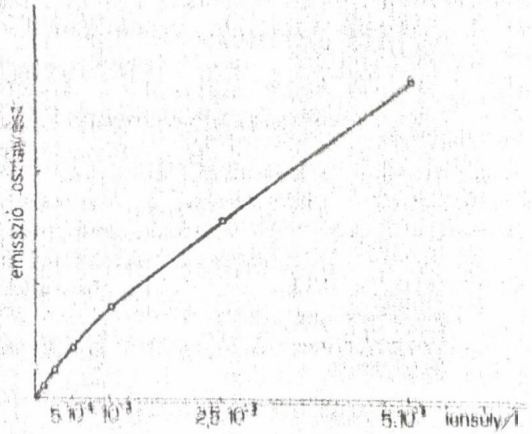
A grafikonokon látható, hogy a litium, a nátrium és a kálium hitelesítő görbéje (koncentráció—emisszió összefüggés) a mérés intervallumában telítési jellegű. A cézium esetében jól megfigyelhető, hogy az alacsonyabb koncentrációknál a görbe lassan emelkedik, a nagyobb koncentrációk esetén pedig az összefüggés lineárissá válik. A rubidium hitelesítő görbéje a kálium és a cézium hitelesítő görbéi közé eső típus.



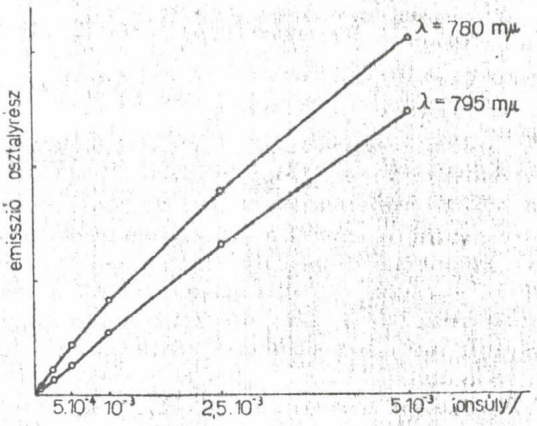
1. ábra
A litium hitelesítő görbéje



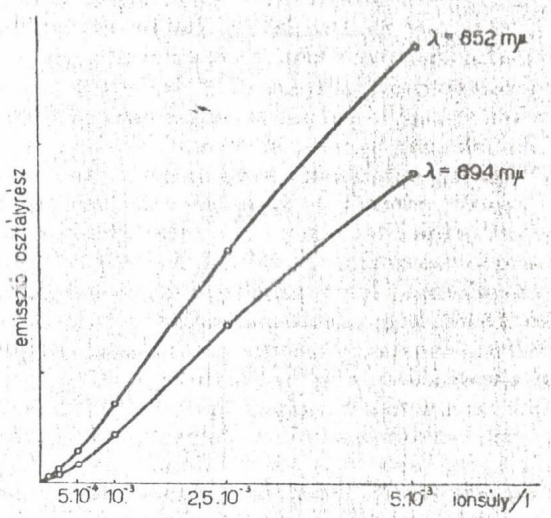
2. ábra
A nátrium hitelesítő görbéje



3. ábra
A kálium hitelesítő görbéje



4. ábra
A rubidium hitelesítő görbéje



5. ábra
A cézium hitelesítő görbéje

A görbék alakja a porlasztott anyag két állandójával függ össze; nevezetesen a termikus disszociációs és az ionizációs állandóval[1]. Ha mindkét állandó kicsi, vagyis a termikus disszociáció és az ionizáció egyaránt kismérvű, akkor a hitelesítő görbe telítési típusú. Ha pedig mind a termikus disszociáció, mind az ionizáció nagymérvű, akkor — nagy koncentráció-intervallumban végezve a vizsgálatokat — a görbe S-alakú. A mi esetünkben a céziumnál ennek az S alaknak csak az alsó fele látható, mert a vizsgált koncentrációsáv nem volt elegendő nagy. Az elmondottakból következik, hogy a hitelesítő görbék alakja nagy mértékben függ a hőmérséklettől. Erre az összefüggésre vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Táblázataink ismertetése előtt megemlékezünk a bennük nem szereplő azon eredményeinkről, melyek a további analitikai munka szempontjából jelentősek. Méréseink során megvizsgáltuk, hogy az alkálifémek (litium, nátrium, kálium, rubidium, cézium) egymás emisszióját — különböző koncentrációjú oldataikban — milyen mértékben változtatják meg. Megállapítottuk, hogy a litium és a nátrium emisszióját kb. durranógáz-összetételű hidrogén—oxigén lángban egyik alkálifém sem zavarja, még ötvenszeres feleslegben sem. A nátrium emissziójára igen kis nátrium-koncentrációknál (10^{-4}

ionsúly/l alatt) nagy káliumfelesleg csekély zavaró hatást fejt ki. Azt is megállapítottuk, hogy a kálium, a rubidium és a cézium emisszióját a litium és a nátrium nem zavarja.

Nagy emisszióváltozás jelentkezik azonban akkor, ha a kálium mellett rubidium vagy cézium, a rubidium mellett kálium vagy cézium és a cézium mellett kálium vagy rubidium van jelen az oldatban.

1. táblázat

A kálium emissziójának változása rubidium és cézium jelenlétében

Mérés a 766 és 769,9 mμ-os dubletten

Kálium-koncentráció, ionsúly/l	A zavaró ion		Emisszióváltozás %-ban
	minősége	koncentrációja, ionsúly/l	
10^{-4}	Rb	$5 \cdot 10^{-5}$	+ 4,5
		$5 \cdot 10^{-4}$	+ 6,3
		$5 \cdot 10^{-3}$	+25,7
10^{-3}		$5 \cdot 10^{-5}$	+ 1,9
		$5 \cdot 10^{-4}$	+ 4,7
		$5 \cdot 10^{-3}$	+23,6
$5 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-5}$	+ 0,2
		$5 \cdot 10^{-4}$	+ 3,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 8,0
10^{-4}	Cs	10^{-4}	+ 0,4
		10^{-3}	+21,6
		$5 \cdot 10^{-3}$	+42,5
10^{-3}		10^{-4}	+ 1,0
		10^{-3}	+10,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	+27,3
$5 \cdot 10^{-3}$		10^{-4}	0
		10^{-3}	+ 6,9
		$5 \cdot 10^{-3}$	+12,9

2. táblázat

A rubidium emissziójának változása kálium és cézium jelenlétében

Rubidium-koncentráció, ionsúly/l	A zavaró ion		Emisszióváltozás %-ban	
	minősége	koncentrációja ionsúly/l	$\lambda = 780$ mμ	$\lambda = 795$ mμ
			hullámhosszakon	
$5 \cdot 10^{-5}$	K	10^{-4}	+ 9,1	
		10^{-3}	+ 9,1	
		$5 \cdot 10^{-3}$	+76,0	
$5 \cdot 10^{-4}$		10^{-4}	+ 8,6	
		10^{-3}	+ 11,0	
		$5 \cdot 10^{-3}$	+49,0	
$5 \cdot 10^{-3}$		10^{-4}	+ 2,3	
		10^{-3}	+ 4,0	
		$5 \cdot 10^{-3}$	+10,5	
10^{-4}	Cs	10^{-4}	+ 1,8	0
		10^{-3}	+ 52,0	+ 40,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	+126,0	+112,0
10^{-3}		10^{-4}	+ 0,3	0
		10^{-3}	+ 18,8	+ 19,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 57,5	+ 56,5
$5 \cdot 10^{-3}$		10^{-4}	+ 1,0	− 0,6
		10^{-3}	+ 2,9	+ 3,6
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 14,6	+ 14,4
10^{-4}	Cs*	10^{-4}	+ 4,1	+ 11,0
		10^{-3}	+ 51,2	+ 55,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	+122,0	+134,0
10^{-3}		10^{-4}	+ 2,4	+ 4,8
		10^{-3}	+ 18,3	+ 22,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 46,0	+ 63,2
$5 \cdot 10^{-3}$		10^{-4}	0	+ 0,7
		10^{-3}	0	+ 2,6
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 9,9	+ 15,6

A * alatt közölt értékeket hatszoros porlasztási sebesség mellett kaptuk.

Az 1. táblázat a rubidiumnak és a céziumnak a kálium emissziójára gyakorolt hatását mutatja. A táblázat negyedik oszlopában található a zavarás százalékában kifejezett értéke. Látható, hogy az emisszióváltozás elsősorban a vizsgált és a zavaró elem koncentrációviszonyától függ. A táblázatból leolvasható, hogy a kálium emisszióját a cézium jelenléte — ugyanazon koncentrációarány mellett — nagyobb mértékben változtatja meg, mint a rubidiumé.

A 2. táblázat a rubidium emisszióváltozásait tartalmazza kálium és cézium jelenlétében. Az 1. táblázatra mondottak értelemszerűen erre a táblázatra is vonatkoznak. A cézium, a rubidium emissziójára nagyobb zavaró hatást fejt ki — ugyanazon koncentrációarány mellett —, mint a kálium. A táblázat olyan méréssorozatot is tartalmaz, melyben a porlasztás sebessége nagyobb volt, mint a többi esetben.* Ezt a mérést a cézium jelenlétében végeztük. Jól megfigyelhető, hogy a porlasztás sebességének változása esetén, — ugyanazon hidrogén—oxigén nyomásértékek mellett — a zavarás mértéke nem változik lényegesen. A 2. táblázat értékeiből leolvasható továbbá az is, hogy a rubidium dublettjén a százalékos zavarás nagyjából azonos mértékű.

A 3. táblázatban a cézium emissziójának a kálium- és rubidiumsók jelenlétében mért változását találjuk. Az előbbi két táblázat adataival kapcsolatban mondottak — mutatis mutandis — erre a táblázatra is érvényesek.

A 4., 5. és 6. táblázatban a különböző anionoknak a litium, nátrium és kálium emissziójára kifejtett zavaró hatását foglaltuk össze.

A 4. táblázatban látható, hogy a litiumklorid emissziójára a feltüntetett anyagok közül — számításba veendő mértékben — csupán a kénsav, a foszforsav valamint ezek sói csökkentik. Kiemeljük, hogy az ammóniumszulfát és -foszfát a litiumklorid emissziójára lényegesen nagyobb mértékben csökkenti, mint a megfelelő savak.

Az 5. táblázat néhány savnak és sónak a nátriumklorid emissziójára gyakorolt hatását mutatja. A kénsav itt nem zavar, az ammóniumszulfát és -foszfát azonban csökkenti a nátrium emisszióját. A perklórsav a nátrium emisszióját növeli.

A 6. táblázatban látható az anionoknak a kálium emissziójára gyakorolt zavaró hatása. Nagy mértékben zavar az ammóniumfoszfát, kis mértékben az ammóniumszulfát. Kiemeljük, hogy a perklórsav a kálium emisszióját nem zavarja.

* A porlasztás sebességét a kapilláris állításával változtattuk.

3. táblázat

A cézium emissziójának változása kálium és rubidium jelenlétében

Cézium-koncentráció, ionsúly/l	A zavaró ion		Emisszióváltozás %-ban	
	minősége	koncentrációja ionsúly/l	$\lambda = 852$ m μ	$\lambda = 894$ m μ
			hullámhosszakon	
10^{-4}	K	10^{-4}	+ 13,4	0
		10^{-3}	+ 38,8	+ 32,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	+126,0	+117,0
10^{-3}		10^{-4}	+ 6,0	+ 6,3
		10^{-3}	+ 20,6	+ 18,9
		10^{-3}	+ 48,6	+ 53,0
$5 \cdot 10^{-3}$		10^{-4}	+ 4,0	+ 3,3
		10^{-3}	+ 8,1	+ 2,6
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 15,8	+ 14,2
10^{-4}	Rb	10^{-4}	0	0
		10^{-3}	+ 51,5	+ 90,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	+203,0	+290,0
10^{-3}		10^{-4}	+ 0,5	− 0,3
		10^{-3}	+ 21,3	+ 21,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 76,2	+ 76,0
$5 \cdot 10^{-3}$		10^{-4}	0	− 0,5
		10^{-3}	+ 3,2	+ 4,6
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 13,6	+ 15,2
10^{-4}	Rb*	10^{-4}	0	+ 16,6
		10^{-3}	+ 54,7	+106,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	+188,0	+228,0
10^{-3}		10^{-4}	+ 2,0	+ 3,0
		10^{-3}	+ 17,0	+ 17,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 60,0	+ 61,0
$5 \cdot 10^{-3}$		10^{-4}	0	0
		10^{-3}	+ 6,0	+ 3,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	+ 12,6	+ 12,6

A * alatt közölt értékeket ötszörös porlasztási sebesség mellett kaptuk.

4. táblázat

A litium emissziójának változása anionok jelenlétében

A zavaró anyag		A LiCl koncentrációja, mól/l		
minősége	koncentrációja, mól/l	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
		emisszióváltozás %-ban		
HCl	0,1	0	+ 0,2	0
H_2SO_4	0,1	− 8,9	− 4,25	− 3,12
H_3PO_4	0,1	−11,1	− 4,5	− 3,7
$H_2C_2O_4$	0,02	− 7,8	+ 0,2	− 0,45
NH_4OH	0,1	− 8,9	− 0,94	− 0,45
$(NH_4)_2SO_4$	0,1	−22,2	−14,8	−10,8
$(NH_4)_3PO_4$	0,1	−21,0	−10,6	− 9,2
$(NH_4)_2C_2O_4$	0,02	− 5,55	− 1,2	+ 0,45

5. táblázat

A nátrium emissziójának változása anionok jelenlétében

A zavaró anyag		A NaCl koncentrációja, mól/l		
minősége	koncentrációja, mól/l	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
		emisszióváltozás %-ban		
HCl	0,1	0	+ 1,13	0
H_2SO_4	0,1	0	+0,32	0
$HClO_4$	0,1	+23,5	+4,85	0
$H_2C_2O_4$	0,02	0	+0,32	−0,42
NH_4OH	0,1	0	+0,32	0
$(NH_4)_2SO_4$	0,1	−11,8	−9,6	−6,35
$(NH_4)_3PO_4$	0,1	− 5,9	−6,15	−4,25
$(NH_4)_2C_2O_4$	0,02	0	+0,32	0

6. táblázat

A kálium emissziójának változása anionok jelenlétében

A zavaró anyag		A KCl koncentrációja, mól/l		
minősége	koncentrációja, mól/l	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
		emisszióváltozás %-ban		
HCl	0,1	+ 0,33	− 1,48	− 1,29
H_2SO_4	0,1	0	0	− 3,2
$HClO_4$	0,1	+ 0,83	0	− 0,65
$H_2C_2O_4$	0,02	0	0	− 0,97
NH_4OH	0,1	0	0	− 0,97
$(NH_4)_2SO_4$	0,1	− 3,3	− 2,6	− 3,2
$(NH_4)_3PO_4$	0,1	−36,5	−28,5	−10,0
$(NH_4)_2C_2O_4$	0,02	+ 0,83	− 1,5	− 1,29

Elméleti következtetések

Vizsgálati eredményeink alapján az alábbiakban adunk számot az alkálifémek lángban megfigyelhető sajátságairól.

A porlasztóból a lángtérbe kerülő ködrészecskék folyadékkomponense elpárolog, s az eredetileg oldott anyag szilárd halmazállapotúvá válik. A lángtérben levő szilárd anyag a hőenergia hatására termikusan atomokra illetve gyökökre disszociál. A termikus disszociáció mértéke a sót alkotó kation és anion kémiai jellegétől, kötésviszonyaitól és a hőmérséklettől függ. Jól megítélhető ez a hitelesítő görbék alakjából és az anionok jelenlétében mért emissziócsökkenésből. Ha a hitelesítő görbék nagyobb koncentrációk esetén a koncentrációtengely felé hajlanak, az kismérvű termikus disszociációra utal. Ugyanazon anion jelenlétében (méréseinkben klorid-aniont alkalmaztunk) a kation rádiuszának növekedésével egyirányban mindinkább eltűnik a hitelesítő görbe telítési jellege. Látható tehát, hogy a kation rádiuszának növelése a termikus disszociációt segíti elő. Ugyancsak a termikus disszociáció különböző mértékével nagyarázható az anionok zavaró hatása is. Az egybázisú savmaradékok (klorid, bromid stb.) valamint a lángban elégő anionok (oxalát, perklorát stb.) csak akkor zavarnak, ha elégésük oly nagy reakcióhőt termel, hogy ezzel a láng hőmérséklete lokálisan jelentékenyen emelkedik.

A 4., 5. és 6. táblázat adataiból látható, hogy a kénsav és a foszforsav csökkenti a litium emisszióját. (A foszforsavnak a nátrium és kálium emissziójára gyakorolt zavaró hatását, annak magas nátrium- és kálium-tartalma miatt, nem tudtuk megvizsgálni.) A kénsav zavaró hatása a nátrium

és kálium esetében gyakorlatilag elhanyagolható. Az ammóniumszulfát és az ammóniumfoszfát zavaró hatása mindhárom vizsgált alkálifémnél jelentékeny. A semleges és a savanyú oldatban jelenlévő szulfát és foszfát zavaró hatása között fennálló különbség azzal magyarázható, hogy a lángtérben az oldószer elpárolgásának hatására bekövetkező betöményedéskor a semleges oldatban normális só, savanyú oldatban pedig savanyú só keletkezik. Azonos hőmérsékleten, a lángtérben levő összes fém mennyiségére vonatkoztatva, a savanyú só termikus disszociációjából nagyobb százalékban keletkezik atomos állapotban levő fém, mint a normális sóéból.

A termikus disszociáció után a hőenergia két effektust hozhat létre: az egyik az atom gerjesztése, a másik az atom ionizálása. Az utóbbinak fellépte egy kationt tartalmazó oldatban két tényezőtől függ: a láng hőmérsékletétől és az atomosan jelenlévő fém ionizációs energiájától. Az alkálifémek ionizációs és gerjesztési energiáját a 7. táblázat tartalmazza[5].

7. táblázat

Atom vegyjele	Hullámhossz, mμ	Gerjesztési energia, eV	Ionizációs energia, eV
Li	670,8	1,85	5,39
Na	589,6 589,0	2,10	5,14
K	769,9 766,5	1,62	4,34
Rb	794,8 780,0	1,57	4,17
Cs	894,4 852,1	1,42	3,89

Az ionizációs állandó és a hőmérséklet valamint az ionizációs energia között közelítőleg a következő összefüggés áll fenn:

$$K = f_1(T)\, e^{-f_2\left(\frac{E}{T}\right)}$$

ahol

K = ionizációs állandó

T = hőmérséklet Kelvin fokokban

E = ionizációs energia

e = a természetes logaritmus alapja

f_1, f_2 = függvényjelzés.

Minél magasabb tehát a hőmérséklet és minél kisebb az ionizációs energia, annál nagyobb az ionizációs állandó. Így tehát azonos hőfokon az alkálifémek közül legjobban ionizálódik a cézium és legkevésbé a litium. A periódusos rendszer három hosszú periódusának első eleménél — a káliumnál, a rubidiumnál és a céziumnál — az ionizációs energia közel esik egymáshoz, ugyanakkor a nátrium és a litium ionizációs energiája ezektől távol fekszik.

A káliumnál, a rubidiumnál és a céziumnál ezért közelfekvő jelenségeket, a nátriumnál és a litiumnál lángfotometriás szempontból a másik három alkálifémtől eltérő sajátságokat várunk.

Várakozásunkat az alkálifémek egymás jelenlétében végzett mérési eredményei kielégítik. Az ionizáció következtében ugyanis pozitív ion és elektron kerül a lángba[6]. A lángban levő szabad elektronoknak tulajdoníthatók azok a jelenségek, melyek több alkálifémet tartalmazó sóoldatok lángfotometriás vizsgálatánál tapasztalhatók. Ha az ionizációs energia aránylag nagy, mint pl. a litium és a nátrium esetében, akkor az általunk használt hidrogén—oxigén lángban a porlasztott anyagnak csak kis mennyisége ionizálódik. A lángtérbe jutó, könnyen ionizálódó fém (pl. rubidium, cézium) által leadott elektronok emiatt nem változtatják meg észlelhető mértékben az ionizációs egyensúly visszaszorítása után sem a nehezen ionizálódó fémek atomos koncentrációját. Természetesen a nehezen ionizálódó fém sem gyakorol a könnyen ionizálódó fémre az általa termelt elektronok kis száma miatt számba vehető hatást. Ez az oka annak, hogy a litium és a nátrium az általunk vizsgált koncentrációtartományban a többi alkálifém emisszióját nem zavarja.

Ha az ionizációs energiák kisebbek, akkor az egyik atom (pl. kálium) által leadott nagymennyiségű elektron az ugyancsak jól ionizált másik atom (pl. rubidium) ionizációs egyensúlyát visszaszorítja, ezzel megnő az utóbbi atomos koncentrációja a lángtérben, s ez emissziónövekedést eredményez. Az egyensúly visszaszorítása természetesen kölcsönös (l. az 1., 2., 3. táblázatot). Ezt az elektrokémiai reakciót teszi valószínűvé az a körülmény is, hogy a dublett vonalak intenzitása azonos mértékben nő meg a zavaró alkálifém jelenlétében (l. a 2., 3. táblázatot).

Ha a porlasztás sebességét megnöveljük, akkor azt találjuk, hogy nagy koncentrációknál a százalékos emissziónövekedés — zavaró alkálifémsók jelenlétében — nem olyan nagy, mint kisebb porlasztási sebesség mellett (l. 3. táblázatot). Ezt a jelenséget azzal magyarázzuk, hogy a lángtérbe került nagy folyadékmennyiség elpárologtatására, a gerjesztésre stb. elhasznált hőenergia következtében a láng hőmérséklete csökken, s így az anyag csak kisebb mértékben ionizálódhat. Ebből következik, hogy a zavarás mértéke is csökken.

Külön kell szólnunk a perklorát-ion jelenlétében megfigyelt jelenségekről. Véleményünk szerint a perklórsavnak a lángban történő bomlásakor lezajló reakciója energiát közöl a közelében levő fématommal, s így annak gerjesztését illetve ionizá-

[5] *Wolf K. L.*: Theoretische Chemie. 3. Aufl. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1954. 116. old.

[6] *Andrew E. R., Axford D. W. E., Sugden T. M.*: Trans. Faraday Soc., *44*. 1948. 427.

lódását elősegíti. Ha a fém gerjesztési és ionizációs energiája egyaránt nagyobb, akkor a perklorát-ion jelenléte, lángfotometriásan észlelhető mértékben, a gerjesztést segíti elő (pl. nátrium esetében; l. az 5. táblázatot). Ugyanakkor, ha mind az ionizációs energia, mind a gerjesztési energia kisebb, az energiaközlés mindkét reakciót egyenlő mértékben segítheti elő, s így a perklorát-ion jelenléte nem okoz emisszióváltozást (pl. kálium esetében; l. a 6. táblázatot).

Vizsgálat tárgyává tettük az elmondottakon kívül a lánghőmérséklet változtatásának és más fémsók jelenlétének befolyását is az alkálifémek emissziójára. Az erre vonatkozó eredményeinkről későbbi időpontban számolunk be.

Flammenphotometrische Untersuchung der Alkalimetalle. *E. Pungor* und *E. E. Zapp*

Es wurde festgestellt, dass die flammenphotometrischen Eigenschaften der Alkalimetalle von Li bis Cs sich stetig ändern. Die grösste Rolle bei der Entstehung der Konzentration—Emission Zusammenhang spielt bei den ersten Gliedern (Li, Na) die thermische Dissoziation und bei den anderen die Ionisation. Die Emission der letzten Glieder wird von einander sehr streng beeinflusst. Auch einige Anionen üben eine grosse Wirkung auf die Emission.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. IX. 16.

Új eljárás az aneurin mennyiségi meghatározására

RÓZSA PÁL

A B_1-vitamin a vízben oldódó N-tartalmú vitaminok csoportjába tartozik. A B-vitamincsoportba tartozó eddig ismert vitaminok (B_1—B_7) kémiai összetétel és fiziológiai hatás tekintetében különböznek. Az emberek és állatok zavartalan életműködéséhez szükséges B-vitaminok kémiai szerkezete és élettani szerepe jól ismert, a kevésbé ismertek vagy ismeretlenek szerkezetének felderítése és szerepének tisztázása pedig folyamatban van.

A B_1-vitamint 1896-ban *Ch. Eijkmann*[1] holland orvos fedezte fel a beri-beri betegséggel kapcsolatban. Kristályos alakban 1926-ban *Jansen* és *Donath*[1] állította elő. Az első szintetikus B_1-vitamin *Andersag*, *Westphal* és *Williams*[1] munkájának eredménye.

A B_1-vitamin az állati szervekben általában kis mennyiségben, a növény alkotórészeiben rendszerint nagyobb mennyiségben — leggyakrabban a B-vitamincsoport többi tagjainak kíséretében — fordul elő.

Az aneurin rövid idő alatt a gyógyászatban fontos szerephez jutott. Ideggyulladások legkülönbözőbb fajtáinál, továbbá rekonvaleszcenciánál és roborálásnál gyakran eredménnyel alkalmazzák. Nálunk szintetikusan állítják elő, és a gyógyászatban kizárólag ezt a formáját használják.

Az aneurin kémiailag egy pirimidin- és egy tiazol-vegyület kondenzációjából létrejött vegyületnek fogható fel. A szervezetben, mint a kokarboxiláze enzim alkotórésze, a sejtekben végbemenő oxidációs folyamatok körül van igen fontos szerepe. A szintetikus készítmény többnyire mint sósavas só jön forgalomba.

Gyógyszerellenőrző munkánk folyamán gyakran kell különböző gyógyszerformákban, pl. injekciókban és tablettákban aneurint meghatározni. A meghatározásokra ma már kémiai módszerek állnak rendelkezésünkre, amelyek a költséges, hosszadalmas és nagy kísérleti hibákkal járó állatkísérletek helyett teljes biztonsággal használhatók.

A kémiai eljárások közül legelterjedtebb a *B. Jansen*[2] által javasolt, majd *W. Karrer* és *U. Kubli*[2] által a gyakorlatba bevezetett tiokrómmetódus és a *K. Slotta* és *K. Neisser*[2]-féle jodometriás eljárás.

Az előbbi meghatározás azon alapszik, hogy az aneurin lúgos közegben végrehajtott óvatos oxidációval tiokrómmá alakítható, mely vegyület kék színben fluoreszkál, míg az eredeti aneurin nem. Megfelelő módon kirázva és a fluoreszcencia intenzitását mérve, a B_1-vitamin mennyiségileg meghatározható.

Az aneurin tiokrómmá alakulása[1] a következőképpen zajlik le. Az aneurin-diklorid 1 molekula lúggal monokloriddá alakul, ebből további lúg hatására N-tiazoliumhidroxid keletkezik, mely egyidejűleg pszeudobázissá alakul. A létrejött karbinol maga is fogyaszt lúgot, miközben a tiazol-gyűrű felhasad. A bázisképződés és a gyűrű felnyílásának folyamata egy időben egymás mellett halad. Ha ilyenkor enyhe oxidálószerek hatnak a vegyületre, a karbinol ketonná oxidálódik, és az aminocsoporttal kapcsolódva a gyűrű záródik: tiokróm keletkezik.

A jodometriás eljárás[2] azon alapszik, hogy az aneurin lúgos közegben ismert titerű fölös jóddal végrehajtott enyhe oxidációval diszulfiddá alakítható, s az oxidációra fogyott jód mennyiségéből az aneurin mennyisége megállapítható. A tiazol-gyűrűn levő CH_2CH_2OH-csoport esetleges oxidációjának megakadályozása végett a reagáltatást olvadó jég hőmérsékletén kell végezni.

[1] *Hans Vogel:* Chemie und Technik der Vitamine, 1943.

[2] *Fritz Gstirner:* Chemisch-physikalische Vitaminbestimmungsmethoden. 1940.

Erős alkáliákkal az aneurin sárga- és fehérszínű sót képez[1]. A fehérszínű módosulat jóddal enyhén oxidálva diszulfiddá alakul, melyet ha vizes oldatban hőhatásnak teszünk ki, a karbinol ketonná oxidálódik s az aminocsoporttal kapcsolódva a gyűrű záródik: tiokróm keletkezik.

Az aneurin fluorometriás meghatározásával Intézetünkben *Vastagh G.* foglalkozott[3].

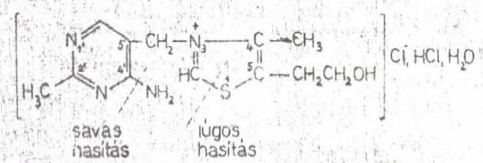
Az ismertetett eljárások hátránya az, hogy velük a bomlatlan és bomlott aneurint együtt mérjük.

Tekintettel arra, hogy a forgalomban levő injekciók és tabletták aneurintartalma 10—50 mg között váltakozik, továbbá fotométer nem mindenkinek áll rendelkezésére, a hosszadalmas kirázásos és a körülményes *K. Slotta* és *K. Neisser*-féle eljárás helyett a vizsgálatokhoz olyan egyszerű módszert dolgoztam ki, amellyel a B_1-vitamint tartalmazó készítmények B_1-vitamintartalma a gyakorlatnak megfelelő kielégítő pontossággal meghatározható és amellyel a bomlott aneurin a bomlatlan aneurin mellett is kvantitatíve mérhető.

Az általam kidolgozott eljárással az aneurin meghatározható a metilaminopirimidin komponens amino-csoportjának savanyú közegben történő hidrolízise révén keletkező, ledesztillálható ammónia alapján, továbbá a tiazol-gyűrűnek lúgos közegben történő felnyílása után hozzáférhető szulfid-kénnek szulfát-kénné oxidálása útján.

Az eljárás első része a pirimidin-gyűrűhöz kapcsolódó primer amin azon tulajdonságán alapszik, hogy az erős ásványi savakkal, 50—70 %-os kénsavval lehasítható, s a keletkezett vegyület ammónia komponense fölös lúggal szabaddá téve a lúgos közegből ledesztillálható.

A meghatározás második része pedig azon alapszik, hogy a tiazol-gyűrű erős alkáliákkal (NaOH) felnyitható, s az ily módon hozzáférhető szulfid-kén savanyú közegben szulfát-kénné oxidálható.



Az aneurin meghatározását az amino-csoport alapján a következőképpen végeztem. A 105°-on kiszárított, vízmentes aneurin 0,1 mg pontossággal mért 10—20—40 mg-os mennyiségét a Schulek—Vastagh-desztilláló becsiszolt nyakú, visszafolyó hűtőre szerelhető lombikjába tettem, 5 ml 50%-os kénsavban oldottam, és üveggyöngyöt téve a lombikba, a hűtőre szerelt lombik tartalmát — kis lánggal melegítve — egy órán át élénk forrásban tartottam. Egy óra múlva a forralást beszüntettem, a hűtőt 2 ml vízzel a lombikba mostam, s lehűlés után az oldathoz 1 csepp metilvöröst téve, a lombikot a desztillálóra szereltem. A feltét kis csapos tölcsérének csapját vízzel megnedvesítettem, s a tölcsérkébe 30 ml kiforralt 10%-os nátriumhidroxid-oldatot öntöttem. Előtétnek 100 ml űrtartalmú Erlenmeyer-lombikot használtam, amelybe 10 ml 0,02 n kénsavat s 1 csepp metilvöröst tettem. A hűtő csövét enyhén a lombik fenekéhez szorítottam s megkezdtem a desztillációt. A lombik tartalmát élénken forraltam. A levegő kiűzése után, midőn a folyadék a hűtő szárában felemelkedett, a kis tölcséren át annyi lúgot csepegtettem az elegybe, amíg annak vörös színe sárgába csapott át, s ezen felül még 20 cseppet, kb. 1 ml-t. A desztillálást addig folytattam, amíg a folyadék a kristályalakban kivált nátriumszulfáttól megzavarosodott és lökdösni kezdett. Ez kb. 15 ml maradványnál következik be. A tölcsérke csapját kinyitva 3 ml vizet folyattam a lombikba, amitől a kivált nátriumszulfát ismét feloldódott, s a desztillációt az újból beálló kásásodásig folytattam. Ezután a tölcsér csapját kinyitottam, s ezzel a desztillációt megszakítottam. A hűtő csövét a szedőbe öblítettem s a desztillátum CO_2-tartalmát — kevés horzsakőport adva a folyadékhoz — kiforraltam. A lehűtött oldatban a savfelesleget — metilvöröst használva jelzőként — 0,02 n szénsavmentes nátriumhidroxid-oldattal visszamértem. 1 ml 0,02 n kénsav 6,743 mg vízmentes aneurint jelent.

A hidrolízis ideje 10—15 percre csökkent, ha a hasítást 70%-os kénsavval végeztem. Kísérleteimhez azért használtam 50%-os kénsavat, mert a különböző gyógyszerformákból metil- és etilalkohol aa. p. elegyével izolált aneurin mellett a nyomokban kioldódó tejcukor, keményítő 50%-os kénsavban a forralásnál kevésbé karamelizálódik, továbbá kevesebb lúg (30 ml 10%-os NaOH) kell a közömbösítéséhez.

Az amino-csoportnak lehasítása és ledesztillálása a molekuláról — azonkívül, hogy ezen az alapon a vegyület meghatározható — azért fontos, mert az amino-csoport eltávolításával a tiokróm képződését megakadályozzuk. A tiokrómban ugyanis a kén a gyűrűben foglal helyet és savanyú közegben az eljárásban leírt körülmények között nem oxidálódik.

Mivel számos kísérlettel meggyőződtem arról, hogy az ammónia szabaddátételéhez használt, kb. 1 ml 10%-os nátriumhidroxid-oldatfelesleg a közölt összetételű és térfogatú folyadékban elég a tiazol-gyűrű felnyitásához és ez a desztillálás ideje (kb. 30 perc) alatt végbemegy, az ily módon hozzáférhetővé vált szulfid-kén szulfát-kénné oxidálását a következőképpen végeztem.

Először a már ismertetett módon az amino-csoportot hasítottam le, s a fölös nátriumhidroxiddal szabaddá tett ammónia ledesztillálása után visszamaradt, kb. 15 ml lúgos oldatot lehűlés után 500 ml térfogatú, üvegdugós brómozó lombikba öntöttem. A lombikot 25 ml víz 5 ml-es részleteivel utánaöblítettem. Ezután 1 g káliumbromidot oldottam a folyadékban, majd 10 ml 0,1 n káliumbromát-oldatot, végül gyors mozdulattal 10 ml 38%-os sósavat öntöttem a lombikba, s vízzel megnedvesített dugójával elzártam és összerázás után félretettem. Zárófolyadékként a dugó melletti, kehelyszerűen kiszélesedő részben 10 ml vizet használtam. 60 perc múlva vákuum előidézése végett a lombikot lehűtöttem, s a kehelyszerűen kiszélesedő részébe 10 ml 5%-os káliumjodid-oldatot öntöttem. A dugót óvatosan meglazítva, a káliumjodid-oldatot brómveszteség nélkül a lombikba juttattam, tartalmát összeráztam és 100 ml vizet adva hozzá, a kivált jódot — keményítőt használva jelzőül — 0,1 n nátriumtioszulfát-oldattal visszamértem.

Ha *Schulek* által ajánlott evakuálható brómozó lombikot használtam, akkor a sósavat és 60 perc múlva a káliumjodid-oldatot szivatás útján juttattam a lombikba.

Az oxidációra fogyott n/10 káliumbromát mennyiségéből kitűnt, hogy az aneurin egyenértéksúlya ebben a reakcióban molekulasúlyának nyolcadrésze, tehát 1 ml n/10 káliumbromát-oldat 4.210 mg vízmentes aneurint jelent.

Az oxidáció ideje a felére csökkent (30 perc), ha az oxidáláshoz szükséges bróm szabaddátételéhez 10 ml 38%-os sósav helyett 10 ml 50%-os kénsavat használtam. Ebben az esetben a közeg össztérfogata a kénsavval együtt 50 ml. (Az ammónia ledesztillálása után visszamaradt folya-

[3] *Vastagh G.*: Magyar Gyógyszerésztud. Társ. Értesítője, *16*, 1940. 56.

dék 15 ml, mosófolyadék 5×3 ml + 10 ml n/10 ml $KBrO_3$ + 10 ml savanyításhoz használt 50%-os kénsav, összesen: 50 ml.)

Mivel a sósavas és a kénsavas közegben végzett oxidációval kapott eredmények azonosak voltak, időnyerés szempontjából a kénsavas közegben 30 percig végzett oxidációt ajánlom.

Az a körülmény, hogy az aneurin a brómos oxidációjánál nyolcszoros egyenértéksúlyú brómmal illetve oxigénnel reagál, valószínűvé tette, hogy a lúgos kezelésnél a tiazol-gyűrű felhasad, s az ilyen módon hozzáférhetővé vált szulfid-kén szulfát-kénné oxidálódik.

Ezt oly módon bizonyítottam be, hogy kb. 0,04 g aneurint visszafolyó hűtőre szerelhető lombikba tettem, 10 ml 1%-os nátriumhidroxidot tartalmazó oldatban oldottam, s horzsakőport téve hozzá, kis, 1 cm magas lángon öt percig forrásban tartottam. Kihűlés után 500 ml térfogatú brómozó lombikba öntöttem, 5×5 ml vízzel utánaöblítettem, s a továbbiakban a már ismertetett módon jártam el.

Egy óra múlva a folyadékot 100 ml-es hengerpohárba öntöttem, a bróm feleslegét forralással kiűztem, s vízfürdőn 50 ml-re bepárologtattam. Ezután — metilvöröst használva jelzőként — 25%-os ammónia-oldattal semlegesítettem s 0,5 g ammóniumkloridot oldva a folyadékban, 0,5 ml n sósavval megsavanyítottam, s a szulfát-iont *Winkler* szerint 5 ml 5%-os báriumklorid-oldattal lecsaptam. A levált csapadék báriumszulfátnak bizonyult.

A módszer használhatóságát általam összemért tablettaanyagra is kipróbáltam.

A tabletták meghatározását oly módon végeztem, hogy az átlagsúly megállapítása után a finoman porított tablettaanyagból 0,1 mg pontossággal 50—60 mg aneurinnak megfelelő mennyiséget lemértem, 50 ml-es mérőlombikba tettem, s 30 ml, kálilúgról ledesztillált metilalkohol és etilalkohol aa. p. elegyében rázogatva oldottam. 15—20 perc múlva a lombik tartalmát a fenti alkoholeleggyel kiegészítettem, s a papíron átszűrt oldat 10—15 ml-es részletét visszafolyó hűtőre szerelhető, csiszolt nyakú lombikba pipettáztam. Az alkoholt vízfürdőn elűztem, a tökéletesen száraz maradékot pedig 5 ml 50%-os kénsavban oldottam. Előbb az amino-csoport hidrolízise révén keletkező, ledesztillálható ammónia alapján, a lombikban maradt részből pedig a szulfid-kénnek szulfát-kénné oxidálása útján határoztam meg az aneurin mennyiségét.

A különböző úton kapott eredmények egymással és az általam bemért aneurin mennyiségével a kísérleti hibák határán belül — 1% pontossággal — megegyeztek, ami azt bizonyítja, hogy az eljárás egyszerűsége és megbízhatósága alapján alkalmas az injekciók és tabletták aneurintartalmának meghatározására.

Az ismertetett eljárásnak előnye az eddigiekkel szemben — azonkívül, hogy egyszerűsége mellett megbízható értékeket ad — az, hogy a bomlatlan aneurin az eljárásban közölt feltételek mellett egy óra alatt sem oxidálódik (fogyaszt brómot), a bomlástermék viszont igen, s a közölt módon 0,1 n káliumbromáttal mérhető.

Ha tehát arról akarunk meggyőződni, hogy vizsgálandó készítményünk (injekció, tabletta) tartalmaz-e bomlásterméket (tiazol-gyűrű felnyílása révén hozzáférhető szulfid-kenet), akkor a készítményből 0,02—0,04 g aneurinnak megfelelő mennyiséget 500 ml térfogatú üvegdugós brómozó lombikba teszünk (tabletták esetén a kioldáshoz használt szer-

1. táblázat

A 105°-on kiszárított aneurin meghatározása a metil-aminopirimidil amino-csoportjának 50%-os kénsavval történő hidrolízise révén keletkező ledesztillálható ammónia alapján, továbbá a tiazol-gyűrűnek lúgos közegben történő felnyitása után hozzáférhető szulfid-kénnek szulfát-kénné oxidálása útján

A vizsgálat céljából bemért aneurin mennyisége, g	A ledesztillált ammónia titrálására fogyott 0,02 n kénsav ml-einek száma	A semlegesítésre fogyott 0,02 n kénsav mennyiségéből számított aneurin, g	Eltérés %	A szulfid-kén oxidációjára fogyott 0,1 n $KBrO_3$ mennyisége, ml	Az oxidációra fogyott 0,1 n $KBrO_3$ mennyiségéből számított aneurin, g	Eltérés %
0,02	2,95	0,0199	−0,5	4,8	0,0202	+1,0
0,02	2,98	0,02	±0,0	4,73	0,01994	−0,3
0,02	2,95	0,0199	−0,5	4,70	0,0198	−1,0
0,02	2,94	0,0198	−1,0	4,76	0,0201	+0,50
0,04	—	—	—	9,54	0,04022	+0,55
0,04	—	—	—	9,56	0,04030	+0,75
0,5 g tabl.-massza 50 ml metil- és etilalkohol aa. p. elegyében oldva — 10 ml = 0,015 g aneurin	2,19	0,0148	−1,33	3,52	0,0148	−1,33
	2,21	0,0149	−0,66	3,51	0,0148	−1,33

A bemérés törzsoldatból történt.

Az általam összemért tablettamassza összetétele 0,1 g átlagsúlyra számítva:

Aneurin hydrochloric.	0,015 g
Amylum solani	0,03 g
Saccharum lactis	0,05 g
Stearin ad	0,10 g

ves oldószer, metil- és etilalkohol aa. p. elegyét vízfürdőn teljesen elűzzük), vízzel 30 ml-re kiegészítjük, 1 g KBr-ot és 10 ml 0,1 n $KBrO_3$-oldatot adunk hozzá, majd 10 ml 50%-os kénsavval megsavanyítjuk. 30 perc múlva 10 ml 5%-os káliumjodidot juttatunk a lombikba, tartalmát összerázzuk, és 100 ml vizet adva hozzá, a kivált jódot — keményítőt használva jelzőül — 0,1 n nátriumtioszulfát-oldattal mérjük. Az oxidációra fogyott 0,1 n $KBrO_3$-fogyás alapján a bomlott aneurin mennyisége kiszámítható. 1 ml 0,1 n $KBrO_3$ 4,216 mg vízmentes aneurint jelent.

Ha pedig a bomlatlan és bomlott aneurin együttes mennyiségét kívánjuk meghatározni, akkor azt a metilaminopirimidin komponens aminocsoportjának savanyú közegben történő hidrolízise révén keletkező, ledesztillálható ammónia alapján, továbbá a tiazol-gyűrűnek lúgos közegben történő felnyitása után hozzáférhető szulfid-kénnek szulfátkénné oxidálása útján a dolgozatban leírt módon végezzük.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Aneurins.
P. Rózsa

Der Verfasser empfiehlt ein neues Verfahren zur Bestimmung des B_1-Vitamins. Das durch Hydrolyse der Methylaminopyrimidin-Gruppe der Verbindung in 50%-iger Schwefelsäure entstandene Ammoniak kann abdestilliert und bestimmt werden, ebenso der Sulfidschwefel nach alkalischer Aufspaltung des Thiazolringes und Oxydation zur Schwefelsäure.

Der Wirkstoff wird aus den Tabletten mit von Kaliumhydroxyd frisch abdestillierten Methyl- und Aethylalkohol aa. p. herausgelöst und ein Teil der Lösung, 10—20 mg Substanz entsprechend, in einen Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen pipettiert. Der Alkohol wird abdestilliert und der Trockenrückstand in 5 ml 50%-iger Schwefelsäure gelöst und 1 Stunde über eine kleine Flamme erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kühler mit 2 ml Wasser in den Kolben gespült. Man gibt 1 Tropfen Methylrotlösung zur Lösung und verbindet den Kolben mit den Destillierapparat nach Schulek—Vastagh.

Als Vorlage benutzt man 10 ml 0,02 n Schwefelsäure. Man giesst in den Trichter des Destillieraufsatzes 10%-ige ausgekochte Natriumhydroxydlösung und beginnt zu destillieren. Nachdem die Luft aus dem Kolben verdrängt ist, gibt man bis zum Gelbwerden tropfenweise Natronlauge in die Lösung und noch weitere 1 ml. Man destilliert so lange, bis die Flüssigkeit zu stossen beginnt, was erfahrungsgemäss dann erfolgt, wenn die Flüssigkeit auf etwa 15 ml eingedickt ist. Die Destillation wird jetzt unterbrochen. Aus dem Destillat wird die Kohlensäure ausgekocht und in der abgekühlten Lösung die überschüssige Säure mit 0,02 n Natronlauge titriert.

Die in den Destillierkolben zurückgebliebene stark alkalische Flüssigkeit spült man mit 25 ml Wasser in einen Bromierungskolben von 500 ml. Die Lösung wird nach Zusatz von 1 g Kaliumbromid und 10 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung schnell mit 10 ml 38%-iger Salzsäure angesäuert. Nach 60 Minuten wird der Kolben abgekühlt, der Inhalt mit 10 ml 0,5%-iger Kaliumjodidlösung versetzt und das freigewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Oxydationsdauer kann auf 30 Minuten gekürzt werden, wenn man zur Ansäuerung 10 ml 50%-iger Schwefelsäure benutzt. So ist das Gesamtvolum des Reaktionsgemisches auf 50 ml vermindert. (Die zurückbleibende Flüssigkeit beträgt nach der Ammoniak-Destillation 15 ml, Waschflüssigkeit 5×3 ml + 10 ml 0,1 n $KBrO_3$ + 10 ml 50%-ige Schwefelsäure).

1 ml 0,02 n Schwefelsäure zeigt 6,743 mg, bzw. 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung 4,214 mg Aneurin an.

Budapest, Országos Közegészségügyi Intézet Kémiai Osztálya.

Érkezett: 1954. IX. 11.

Hozzászólás Csurgay Klára és Sólyom Barna Zoltán „A gumi súlyváltozása oldószerekben" című dolgozatához

SZŐR PÉTER és B. FRIGYES ÉVA

Dolgozatunk[1] elkészülte után jelent meg *Csurgay Klára* és *Sólyom Barna Zoltán* »A gumi súlyváltozása oldószerekben« című dolgozata[2]. A szerzők ezen dolgozatban kísérleteik alapján arra a következtetésre jutnak, hogy egy meghatározott idő alatt felvett oldószermennyiség a próbatest felületével arányos. E megállapítással kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy ezt a törvényszerűséget csak addig lehet érvényesnek tekinteni, míg a próbatest különböző oldalfelületéről beáramló oldószerrészlegek egymás diffúzióját nem zavarják. Ez az állapot csak a duzzadás elején és annál hosszabb ideig áll fenn, minél kisebb a diffúziós állandó és minél távolabb vannak egymástól a felületek. Rá kell viszont mutatnunk, hogy ha a próbatestek azonos fajlagos felületűek, akkor akár az egységnyi tömegre, akár az egységnyi felületre számítjuk a felvett oldószert, az ugyanahhoz az időhöz tartozó értékek a duzzadás bármely szakában megegyeznek.

Ha megfigyeljük a szerzők által a »Perbunán 85« jelzésű anyaggal kapcsolatban közölt adatokat, láthatjuk, hogy az egységnyi felületre vonatkozó

[1] *B. Frigyes Éva* és *Szőr Péter*: Magy. Kém. Folyóirat, 60, 1954. 377.

[2] *Csurgay K.* és *Sólyom B. Z.*: Magy. Kém. Folyóirat, 60, 1954. 264.

duzzadási értékek átlagai a 0,7 és a 0,29 cm vastagságú anyagoknál 0,48 g/dm², míg 0,14 cm vastagságú anyagnál, ha a 19 sz. minta kieső értékét figyelmen kívül hagyjuk, 0,58 g/dm². Hogy ezen utóbbi próbatestek átlagértéke miért tér el az első két csoport átlagértékétől, az előzőek szerint könnyen belátható. Tekintetbe véve a középbenzin kis diffúzióját Perbunánban, a vastagabb próbatesteknél még feltehető, hogy a 24 órai duzzasztás után a különböző oldalfelületeken bediffundáló oldószerrészlegek gyakorlatilag még egymás diffúzióját nem zavarják. A vékony 0,14 cm vastag próbatestnél ez már nem áll fenn, és így jön létre az eltérő érték.

Meg kell jegyeznünk azonban, hogy a vizsgálatnál használt ugyanolyan vastagságú anyagok fajlagos felületei közel esnek egymáshoz (pl. a 0,14 cm vastag próbatesteknél a fajlagos felület 11 és 12,7 cm²/g között változik), és így egy ilyen csoporton belül nemcsak az egységnyi felületre vonatkoztatott duzzasztási értékek esnek közel egymáshoz, hanem az egységnyi tömegre vonatkoztatott értékek is. Pl. a fent említett esetben az egységnyi felületre vonatkoztatott adatok legnagyobb eltérése a középértéktől ± 9,6%, míg a tömegegységre vonatkoztatott adatoknál ± 8,4%. Ugyanez az eset áll fenn a 45% Buna S3-t és 69% hevea kaucsukot tartalmazó mintáknál is. Ezen két utóbbi csoportnál a duzzadás mértéke már olyan nagy, hogy itt a kezdeti gyakorlatilag egyirányú diffúziós állapot már egyáltalán nem állhat fenn. Hogy mégis azonos duzzasztási értékeket kapnak a szerzők, akár az egységnyi felületre, akár az egységnyi tömegre vonatkoztatják, annak az az oka, hogy a használt próbatestek közel azonos fajlagos felületűek (a 25.—29. sz. mintáknál 8,4—9,0, a 30—33 sz. mintáknál 9,6—10,9 cm²/g között változnak az értékek).

Budapest, Gumiipari Központi Kutató Laboratórium.
Érkezett: 1954. XI. 10.

Válasz Szőr Péter és B. Frigyes Éva hozzászólására

SÓLYOM BARNA ZOLTÁN

A vizsgálatom célja pusztán az volt, mint a bevezetésből kitűnik, hogy kimutassam a helytelenségét azoknak az átvételi előírásoknak, melyek a súlygyarapodást, meghatározott idő eltelte után súlyszázalékban írják elő. Kimutattam azt, hogy a súlyváltozást helyesen a próbatest felületegységére kell vonatkoztatni.

Értekezésemben nem foglalkoztam az oldószerek diffúziójának sebességével és a folyamat lefolyásával. Így ez a kérdés teljesen nyitva maradt.

Budapest, Bőr-, Cipő- és Szőrmeipari Központi Kutató Laboratórium
Érkezett: 1955. I. 13.

Könyvismertetés

Erdey-Grúz Tibor és Schay Géza: Elméleti fizikai kémia I—II. Tankönyvkiadó, Budapest 1952—1954. 622 + 864 oldal

A tanév elején jelent meg *Erdey-Grúz Tibor* és *Schay Géza* »Elméleti fizikai kémiá«-jának második kötete. Az így teljessé vált mű nagy értéke a magyar kémiai irodalomnak.

I.

Erdey-Grúz Tibor és *Schay Géza* »Elméleti fizikai kémiá«-ja *egyetemi tankönyv*. Nem az utóbbi években megszokott az a fajta tankönyv, amely az előadó tanár előadásainak írásbeli foglalata, s amely csupán a vizsgaanyagot tartalmazza. Eleve olyan tankönyvnek szánták, amely az ország összes egyetemén a főtárgyként számító fizikai-kémiai kollégiumok tankönyve lehet, azaz az összes speciális igényt képes kielégíteni. Márcsak ezért is újfajta tankönyvet kellett szerkeszteni. Az »Elméleti fizikai kémia« tankönyv újfajta jellegének azonban mélyebb okai vannak. A fizikai kémia nehéz studium; megtanulása, a vizsgára készülés a hallgatóktól sok munkát kíván. És kétféle felkészülést is: elsősorban a fizikai kémia nagyobb összefüggéseinek felismerését, másfelől a részletekbe menő tárgyi tudás elsajátítását. A fizikai-kémia e kétféle értelemben vett ismerete jelenti a fizikai kémiának a tudását, azt a sajátságos gondolkodásmódot, amely aztán azt eredményezheti, ami a fizikai kémia tanulásának a végső értelmét adja, azt tudnillik, hogy más tantárgyakban is (vegyészmérnököknél pl. legfőképpen a technológiában) alkalmazható, felhasználható legyen. A tanuló munkáját mindkét vonatkozásban igyekeztek a szerzők megkönnyíteni. A nehézség abban van, hogy a vizsgaanyagot tartalmazó tankönyvekhez — és tankönyveink javarésze ilyen — és a sokszorosított jegyzetekhez szokott egyetemi hallgatóságot most egy újfajta tanulásra szoktatja: arra tudniillik, hogy az előadások alapján és a tankönyv segítségével az anyagot *feldolgozza*. Ennek a pedagógiai elvnek az érvényesítése érdekében valóban többet ér egy jó tankönyv és adekvát előadás, mint számos szervezeti intézkedés. Viszont tény, hogy a könyvnek

nemcsak jellege eltérő és újszerű, hanem terjedelme is szokatlanul nagy. Úgy véljük azonban, hogy a tankönyveket nem súly szerint kell összemérni. Ha figyelembe vesszük az »Elméleti fizikai kémia« terjedelme mellett tartalmát és szerkezetét is, figyelembe vesszük azt a kétségkívül nélkülözhetelen segítséget, amelyre a hallgatóknak szüksége van ahhoz, hogy *ebből* a tankönyvből tanuljanak, s amit az előadások és tanterni gyakorlatok megadhatnak, s emellett nem feledkezünk meg arról sem, hogy a hallgatók heti óraelfoglaltsága 36 óra, akkor ezekben az összefüggésekben a könyvet nem lehet túlzott terjedelműnek tekinteni.

Mindezekből az is következik, hogy az »Elméleti fizikai kémia« nemcsak tankönyv, hanem kézikönyv is, vagyis olyan könyv, amelyben a gyakorló vegyész könnyen megtalálja adott problémával kapcsolatosan azt, amire a fizikai kémiából legalábbis kiindulásképpen szükség van. Ez azért van így, mert a könyvből hiányoznak a kizárólag didaktikai célokat szolgáló részletek; valamilyen tárgykörbe nem egyetlen összefüggő iramban vezeti be az olvasót, hanem úgy, hogy a különálló jelenségek egymásutáni, részletes ismertetése után végzi el azok szintézisét. (Ez nem hátrány a hallgatók szempontjából sem, mert hozzászoknak ahhoz, hogy az egyetemi előadások nyomán a könyvet lapozgassák, tehát ne elejétől végig a lapszámok sorrendjében olvassák, hanem paragrafusonként, olyan sorrendben, ahogy szükség van rá.) A tapasztalat azt mutatja, hogy vegyészeink az országban mindenütt szívesen használják ezt a fizikai kémia könyvet. Ez fontos, mert arra utal, hogy korszerű magyar fizikai kémia könyvre nemcsak az egyetemi hallgatóságnak volt szüksége, hanem vegyészeinknek is, s ez is s fizikai kémia iránti érdeklődés örvendetes fokozódására mutat. A könyv sikerét ebben a vonatkozásban is nagy mértékben érthetővé teszi a következő momentum.

A könyv címében az *elméleti* szó bizonyos hangsúlyt kapott. (A fizikai kémia ugyanis par exellence elméleti tudomány: a német és francia szóhasználatban az *elméleti* kémia és a *fizikai* kémia közé egyenlőségjelet lehet tenni.) A világirodalom legtöbb fizikai kémia könyve ragaszkodik is az elméleti jelleghez és az elmélet gyakorlati oldalával keveset vagy egyáltalán nem foglalkozik. Ugyanakkor alig van olyan fizikai kémia könyv, amely elméleti jellegének ilyen hangsúlyozása mellett a gyakorlati alkalmazhatóság lehetőségeit ennyire kiemelné és kidolgozná. Mindez szoros összefüggésben van a könyv szerzőinek előadási módszerével. A problémákat a lehetőség szerint experimentális oldalról vetik föl, a kísérleti tények magyarázatára dolgozzák ki az elméleti fizikai kémia tételeit, s aztán visszatérnek a gyakorlathoz, az elméleti tételek gyakorlati alkalmazásához. Nincs nagyszerűbb propagandája a fizikai kémiának, mint éppen ez a módszer, mint annak a konkrét és azonnali demonstrálása, hogy a fizikai kémia a tudományos előrelátást biztosítja a kémikusnak, a gyakorlati vegyésznek, az iparban dolgozó technológusnak. Valóban mi értelme volna a fizikai kémia elsajátításának, ha nem lehetne ezt a tudományt a gyakorlat számára értékesíteni? Ha az elméleti fizikai kémia nem *több*, mint a praxis és a kísérlet, és nem útmutató, nem visz *előre*, nem érdemes fárasztani vele az egyetemi hallgatókat és a gyakorlat embereit. Ez a könyv, amikor a legtöbb kérdés tárgyalásában igen szerencsésen egyesíti a szigorú elméleti tárgyalást a gyakorlati alkalmazások szinte egyidejű ismertetésével, nemcsak a dialektikus materializmus elmélet és gyakorlat egységéről szóló ismert tételét alkalmazza és mutatja be a fizikai kémián, hanem azt példázza, hogy minél mélyebben hatolunk bele az elméletbe, annál többet kuphatunk a gyakorlat oldalán. Ebben van az elméleti fizikai kémia értelme, haszna és ma még kellőképpen meg nem becsült jelentősége.

Az »Elméleti fizikai kémia« ilyenformán állásfoglalás a praktikizmussal és szakácskodással szemben.

Az elméleti fizikai kémia jelentőségének felismerése erről az oldalról messzemenő kouzekvenciával jár a könyv anyagának kiválasztását és a tárgyalásmódot illetően. A követelmény a fizikai kémia tudományának korszerű és teljes anyaga, amelyet öncélúságtól mentes szigorú tárgyalási móddal kell feldolgozni. Akárhogyan is nézzük a dolgot, a könyv nagy terjedelme ezzel magyarázható és ez előny, nem pedig hátrány. Ebből a szempontból azonban két megjegyzést lehet tenni. Úgy véljük, hogy hiányzik a könyvből egy önálló fejezet, amely a kolloidikát tárgyalja. Igaz ugyan, hogy ebben a tárgykörben a magyarnyelvű szakirodalom magáénak mondhatja *Buzágh Aladár* »Kolloidika«-ját és rendelkezésre áll *Lipatov* munkája is. A dolog természetéből következik viszont az, hogy az »Elméleti fizikai kémia« már nagyon sok mindent tartalmaz a fizikai kémiából, amelynek segítségével egy megfelelő méretű és tartalmú kolloidikai fejezetet kiépíteni nem lett volna túlságosan nehéz. Néhány helyen (például az adszorpcióról szóló fejezetben is) a szerzők akaratlanul is átlépik a kolloidika »határait«.

A második megjegyzés a szovjet fizikai kémiai irodalom tárgyalására vonatkozik. A korszerűség és a teljesség követelménye egyértelmű azzal, hogy a könyvben — saját rendszerének megfelelően — feldolgozásra kerül a szovjet fizikai-kémiai irodalom is. A könyv példamutató ebből a szempontból, mert nem a szovjet tudomány jelentőségéről ír, hanem valóban feldolgozza a szovjet irodalmat. (Egészen kitűnő például a szovjet adszorpciós iskola eredményeinek bemutatása). Valóban az a helyzet, hogy a szovjet tudománynak ma nem a szavakban való propagandájára van szükség, nem az a lényeg, hogy a szovjet tudományt egekig dícsérjük, hanem arra, hogy a szovjet tudományt a könyv rendszerében a megfelelő helyen megfelelő módon ismertessük. Így látszódik az, hogy a szovjet tudomány része az egységes és osztatlan tudománynak, mégpedig fontos része, amely sok mindenben jelentős kezdeményezések bölcsője, másfelől pedig kifejtője, kibontakoztatója és kritikai továbbvitele más, fejlett tudománnyal rendelkező országokban született eredményeknek. Szerintünk ebben a kölcsönösségben és összefüggésben áll a szovjet tudomány élenjáró jellege, s ez érvényes a fizikai kémiára is. Az »Elméleti fizikai kémia« nagy lépéssel ment előre a szovjet irodalom ilyen értelemben vett feldolgozásában. Néhány területen még tovább kellene haladni, így például a fizikai-kémiai analízis ismertetésében vagy a reakciókinetikában, ahol főképp a diffúzió és hőátadás szerepéről viszonylag kevés szó esik (bár egy lábjegyzet tanúsága szerint a szerzők ezt a területet nem is tartják a könyv kereteibe illeszthetőnek). Itt sem azért kellene továbbhaladni, mert a *szovjet* tudomány tette a legtöbbet e területen, hanem azért, mert hozzátartoznak a korszerű fizikai kémiához. Mint ahogy hozzátartoztak a honi eredmények is. A szerzők nem becsülik le ezeket az eredményeket, ismertetik azokat. Szerencsés megoldás itt az, hogy az eredmények egy részét jelentőségükhöz mérten egy-egy nagyobb összefüggés tárgyalásában példaként használják.

A szigorú tárgyalási mód következetesen vonul végig a könyvön. Két jellegzetes megnyilvánulásával kell külön foglalkozni.

A definiciók, meghatározások, fogalmak precizitása rendkívül jellegzetes és kétségkívül nagyon fontos. Lazaságra és elkenésre semmiféle lehetőséget nem szabad adni, mert az aztán később, zavart okoz, hibás következtetésekhez vezet. Azonban egyszerre és egyidejűleg a lényeget adni és megfogalmazni s ugyanakkor az elhatárolásokat és kikötéseket is közölni nem szerencsés, mert éppen a lényegről vonják el a figyelmet, s a tárgykörben nem jártas olvasónál a fogalomalkotás folyamatát megnehezítik (például a reakciósebesség fogalmát a IX. fejezet 2. §-ában).

A szigorú tárgyalási mód nemcsak a precíz fogalmazást követeli meg, hanem a matematikai apparátus alkalmazását is. A szerzők nem is félnek a matematikai apparátus használatától, és nincs is erre ok a félelemre. A veszélyt nem is ez jelenti általában, hanem az, hogy a formulák levezetése után elmarad a fizikai-kémiai értelmezés, ami nem képleteknek megfogalmazása szavakban, hanem azok lényeges tartalmának magyarázata. A matematika elősegíti a megértést vagy hátráltatja a szerint, hogy mire s hogyan használjuk a matematikát, képesek vagyunk-e a mindenképpen absztrakt matematikai nyelven kifejezett mondanivalót valamiféleképpen konkrétabbá, szemléletesebbé, kézzelfoghatóbbá tenni, általános magyarázattal vagy példával. A szerzők nagy tapasztalattal és szerencsésen járnak ezen az úton. Gyakran nem könnyű ezt megtenni, s ilyenkor segíthet a számpélda, amit a szerzők általában és szándékosan nem használnak, de egyes esetekben éppen e célból mégis elővesznek. (Nagyon szépen mutatja ezt a megoldást a szimultán egyensúlyokról szóló fejezetben lévő két példa). Igen nagy érdeme

a szerzőknek, hogy a matematikai formalizmust elkerülik. Viszont nem tartjuk szerencsésnek azt, hogy egyes problémák matematikai kezelésénél a pusztán matematikai feladat megoldását elhagyják és más könyvre *(Alexits—Fenyő)* hivatkozva a végeredményt adják. Ez a módszer ugyan elkerülhetetlen olyan esetekben, amikor a matematikai megoldás kidoldozása a vegyészek szokásos matematikai felkészültségét meghaladja, azonban más esetekben a matematikai megoldás kidolgozása hasznos, tanulságos és egyben a matematikai apparátus használatára nevel. Erre nemcsak az egyetemi hallgatóknak van szüksége, hanem az »Elméleti fizikai kémiát« kézikönyvként használó olvasóknak is.

Egészben véve a könyv szigorú tárgyalásmódja következtében is világos, viszonylag könnyen érthető.

II.

Erdey-Grúz Tibor és *Schay Géza* »Elméleti fizikai kémiá«-ja nagy mértékben viszi előre a fizikai kémia ügyét hazánkban. Nemcsak kitűnő, újtípusú tankönyv, hanem magasszínvonalú jól használható kézikönyv, s minden tekintetben felülmúlja a szerzők másfél évtizeddel ezelőtt *Gróh Gyulával* közösen írt »Fizikai kémiá«-ját. Méltán kél versenyre a magyar kémiai irodalom ez új alkotása a világirodalom bármely más hasonló könyvével, *Brodszkij*, *Glasstone*, *Pascal* vagy *Wolf* fizikai kémiájával. Számos része sok vonatkozásban többet ad, mint a fizikai kémia egyik vagy másik nagyobb tárgykörével foglalkozó speciális tan- vagy kézikönyv, így például a termodinamikai részek *Dodge*, *Steiner*, *Hougen—Watson* vagy *Karapetjanc* vegyészmérnökök számára írt kémiai termodimanika könyveit tartalmilag felülmúlják. Az »Elméleti fizikai kémia« így tehát könyvkiadásunk nagy sikere.

A magyar tudomány szempontjából a könyv jelentősége azonban nem csupán abban van, hogy kémiai irodalmunk egy kitűnő munkával lett gazdagabb. Úgy véljük, hogy közvetlenül és közvetve is, ez a könyv tudományos életünk és működésünk számos napirenden lévő vagy rövidesen napirendre kerülő problémájának megoldásához vihetne közelebb. Az »Elméleti fizikai kémia« jó alapot adna például a technológiai kutatásban alkalmazott fizikai-kémiai módszerek felülvizsgálatára, s egy ilyen részletes felülvizsgálat nagyban emelhetné a technológiai kutatás színvonalát. Az »Elméleti fizikai kémia« jó alapot adna könyvkiadási programunk kidolgozásában: ki lehetne tűzni azokat a szűkebb tudományterületeket (ilyen például a kromatográfia), amelyeken monográfiákat kellene kiadni. Az »Elméleti fizikai kémia« jó alapot adna tudományos életünk szokásos megmozdulásai (ankétok, konferenciák, pályatételek) tematikái kitűzésében stb... E néhány példában megvilágított értelemben az »Elméleti fizikai kémia« tudományos életünkben vezérfonal lehetne a cselekvéshez.

Benedek Pál

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130-282
Készült 900 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 35699/55 — Felelős vezető: ifj Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. május

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Szukcesszív egyensúlyok számításáról

HUHN PÉTER és BECK MIHÁLY

I.

Ha egy oldatban Me kation és olyan X anion van jelen, melyek egymással MeX_n összetételű komplexeket képezhetnek, felírható a következő egyensúly :

$$Me + nX \rightleftarrows MeX_n$$

melyre érvényes a tömeghatás törvénye :

$$\varkappa_n = \frac{[MeX_n]}{[Me]\,[X]^n} \quad (n = 0, 1, 2, \ldots, N; \varkappa_0 = 1) \quad (1)$$

ahol N jelenti a Me-ion maximális koordinációs számát.* (A $\varkappa_0$ állandó bevezetésének a későbbiekben fellépő formulák egységes írásmódja szempontjából van jelentősége.)

Ha ismeretesek a $\varkappa_n$ komplex-szorzatok, a szabad ligand koncentrációja, továbbá az oldatba vitt központi Me-ion totális koncentrációja (c_{Me}), akkor az evidens módon érvényes

$$c_{Me} = \sum_{n=0}^{N}{}' [MeX_n] \quad (2)$$

egyenletből (1) segítségével kiszámíthatók az egyes komplexek koncentrációi. (1) szerint ugyanis $[MeX_j] = \varkappa_j\,[Me]\,[X]^j$ helyettesíthető és ezzel a (2) egyenlet a

$$[Me] \sum_{j=0}^{N}{}' \varkappa_j [X]^j = c_{Me} \quad (3)$$

egyenletbe megy át, amelyből [Me] közvetlenü meghatározható az

$$[Me] = \frac{c_{Me}}{\sum_{j=0}^{N}{}' \varkappa_j [X]^j} \quad (4_0)$$

egyenlet szerint, ezzel viszont (1) alapján az $[MeX_n]$ koncentrációk számíthatók ki az

$$[MeX_n] = \frac{\varkappa_n [X]^n}{\sum_{j=0}^{N}{}' \varkappa_j [X]^j} c_{Me} \quad (4_n)$$

összefüggésből.

A feladat megoldásához azonban a $\varkappa_j$ szorzatok és c_{Me} ismerete esetén nincsen szükség a szabad ligandkoncentráció ismeretére, hanem elegendő a totális ligandkoncentrációt ismernünk ahhoz, hogy a komplexegyensúlyra nézve fennálló formulák alapján meghatározhassuk a szabad ligandkoncentrációt és vele az egyes komplexek koncentrációit. Ugyanis, c_X-szel jelölve az összes ligand koncentrációját, az előbbi (2) és (3) egyenlet mellé felvehetjük a totális és szabad ligandkoncentráció között fennálló

$$c_X = [X] + \sum_{j=0}^{N}{}' j\,[MeX_j] \quad (5)$$

összefüggést, amely (1) figyelembevételével

$$c_X - [X] = [Me] \sum_{j=0}^{N}{}' j\varkappa_j [X]^j \quad (6)$$

alakban írható, s ebből és (3)-ból [Me] kiküszöbölésével [X]-re nézve egy $(N + 1)$-ed fokú algebrai egyenletet nyerünk, amely numerikus módszerekkel kényelmesen megoldható. A szóban forgó egyenlet legegyszerűbben (6) és (3) osztásával származtatható és a következő alakban írható :

$$\frac{c_X - [X]}{c_{Me}} = \frac{\sum_{j=0}^{N}{}' j\varkappa_j [X]^j}{\sum_{j=0}^{N}{}' \varkappa_j [X]^j} \quad (7)$$

vagy [X]-re vonatkozóan kifejtve :

* Az (1) összefüggésekben a szegletes zárójelek tulajdonképpen a megfelelő ionok aktivitását jelentik. Azonban állandó ionerősségnél az aktivitási tényezőkből alkotott korrekciós tényező konstans, ennélfogva $\varkappa_n$-be beolvasztható. Így az (1) egyenletek formailag az egyes ionok koncentrációival is felírhatók, mindössze a $\varkappa_0$ állandók bizonyos mértékig más jelentésével. Kicsiny koncentráció esetén természetesen a korrekciós tényező jó megközelítéssel 1-nek vehető, és ebben az esetben az (1) egyenletek $\varkappa_n$ állandók eredeti jelentésével írhatók fel koncentrációkra nézve is.

Meg kell egyébként jegyezni, hogy a komplexképződés vizsgálatával foglalkozó irodalomban általában ez az egyszerűsítés képezi a szukcesszív egyensúlyokra vonatkozó megfontolások alapját. Jelenleg igen kicsiny azoknak a kísérleteknek a száma, amelyek arra törekszenek, hogy a koncentrációk helyett az aktivitásokkal fejezzék ki a komplexképződési viszonyokat.

$$\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [X]^{j+1} - \sum_{0}^{N} (c_X - j c_{Me}) \varkappa_j [X]^j = 0 \qquad (7')$$

Az egyenlet (7) alatti írásmódja alapján könnyen igazolható, hogy a pozitív koncentrációtartományban $[X] = 0$ és $[X] = c_X$ között egyetlen megoldása van. Nyilvánvaló először is, hogy a (7) egyenlet baloldala ebben a koncentrációtartományban [X]-szel monoton csökken, éspedig a pozitív c_X/c_{Me} értéktől zérusig. Ugyanakkor az egyenlet jobboldalán álló kifejezés az $[X] = 0$ helyen 0-val egyenlő, s könnyen igazolható, hogy [X]-nek monoton növekvő függvénye. Ez az utóbbi állítás közvetlenül adódik a kifejezés [X] szerinti differenciálhányadosának

$$\frac{\sum_{j=0}^{N} j^2 \varkappa_j [X]^{j-1} \sum_{i=0}^{N} \varkappa_i [X]^i}{\left(\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [X]^j\right)^2} -$$

$$- \frac{\sum_{j=0}^{N} j \varkappa_j [X]^j \sum_{j=0}^{N} i \varkappa_i [X]^{i-1}}{\left(\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [X]^j\right)^2} =$$

$$= \frac{\sum (j^2 + i^2 - 2ij) \varkappa_i \varkappa_j [X]^{i+j-1}}{\left(\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [X]^i\right)^2}$$

alakjából. Ezen kifejezés számlálója ugyanis csupa pozitív tagokból áll, aminek következtében a tört $[X] > 0$ esetén pozitív. Így, miközben [X] 0-tól c_X-ig növekszik, a törtkifejezés 0-tól növekedve, valamilyen pozitív értékig változik. Ennélfogva az intervallum egyetlen [X] helyén az egyenlet jobb- és baloldala egymással megegyezik.

Az egyenlet megoldásához mindenekelőtt néhány próbálgatással arra vonatkozóan igyekezünk tájékozódni, hogy az egyenlet gyöke c_X-hez viszonyítva milyen nagyságrendű. Ha sikerült megállapítani, hogy $c_X \cdot 10^{a-1} < [X] < c_X \cdot 10^a$, akkor $[X] = c_X \cdot 10^a x$ helyettesítéssel a (7) egyenletet úgy alakíthatjuk át, hogy az numerikus számolások szempontjából lényegesen egyszerűbbé válik (mivel a baloldalán álló tagok nem nagy mértékben különböző nagyságrendű hatványokból származtathatók). Az egyenlet gyöke egyébként nyilvánvalóan 0,1 és 1 közé esik.

Különös érdekességgel bírnak az autokomplexek képzésére hajlamos elektrolitok oldataira vonatkozó számítások. Autokomplexképzőknek tekintjük az olyan MeX_ν elektrolitokat, melyeknek oldatában a disszociációs termékek mellett anionoid jellegű komplexek is fellépnek, tehát olyan MeX_n összetételű képződmények megjelenésével kell számolnunk, amelyekben $0 \leqq n \leqq N$. (X-et egyszerűség kedvéért egyvegyértékűnek tekintjük, és ebben az esetben ν az Me-ion vegyértékét jelenti. Ez a feltétel nem jelent lényeges megszorítást, részint mert a gyakorlati alkalmazásokban éppen az egyvegyértékű ligand esete a legjelentősebb, részint mert megfontolásaink egyszerű módosítása az általánosabb esetre való átvitelt is lehetővé teszi.) Ebben az esetben c_{Me} és c_X között az egyszerű $c_X = \nu c_{Me}$ összefüggés áll fenn, és ennélfogva a (7) egyenlet a következőképpen módosul:

$$\frac{\nu c_{Me} - [X]}{c_{Me}} = \frac{\sum_{j=0}^{N} j \varkappa_j [X]^j}{\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [X]^j} \qquad (7'')$$

Ennek az előbbiekben látott átalakítása [X]-re nézve ugyancsak $(N + 1)$-ed fokú, amely 1 : 2 típusú elektrolitok esetében $N = 3, 4$, míg 1 : 3 típusú elektrolitok esetén $N = 4, 5, 6$ esetekben bír különös jelentőséggel. Az egyenlet (7')-vel analóg alakja

$$\sum_{0}^{N} \varkappa_j [X]^{j+1} + c_{Me} \sum_{0}^{N} (j - \nu) \varkappa^j [X]^j = 0 \qquad (7^*)$$

A (7'') összefüggéssel kapcsolatban egy további következtetést is levonhatunk. Az előbb már láttuk, hogy az egyenletnek adott c_{Me} esetén [X]-re nézve a reális koncentrációtartományban egyetlen megoldása van. A c_{Me} és [X] közötti reláció azonban meg is fordítható, adott [X]-hez egyetlen olyan c_{Me} érték tartozik, amelynél a (7'') egyenlőség fennáll. Ez nyilvánvaló módon következik c_{Me}-nek az alábbi módon való kifejezhetőségéből — ugyanis (7*) átrendezésével kapjuk:

$$c_{Me} = \frac{\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [X]^{j+1}}{\sum_{j-0}^{N} (\nu - j) \varkappa_j [X]^j} \qquad (8)$$

A nevezőben álló $\sum_{j=0}^{N} (\nu - j) \varkappa_j [X]^j$ kifejezésnek egyetlen 0-helye van, nevezetesen az izoelektromos pontnak[1] megfelelő szabad ligandkoncentráció. Ugyanis az izoelektromos pontra vonatkozó

$$\sum_{j=0}^{N} (\nu - j) MeX_j = 0 \qquad (9)$$

feltétel (1) szerinti átalakítása és [Me]-vel való egyszerűsítés után a

$$\pi(X) = \sum_{j=0}^{N} (\nu - j) \varkappa_j [X]^j = 0 \qquad (10)$$

egyenletbe megy át, amelynek baloldala éppen a (8) összefüggésben szereplő nevezővel azonos. A (10) egyenlet baloldalán álló polinomban egyetlen jelváltás van, ennélfogva annak pontosan egy pozitív

[1] *Beck M.*: Magy. Kém. Folyóirat, *59*. 1953. 326.

gyöke van. Jelöljük ezt a koncentrációértéket $[X]_i$-vel. Világos, hogy a π (X) polinom a $0 \leqq X < X_i$ intervallumban pozitív, $[X] > [X]_i$ esetén negatív. Ennélfogva, mivel a (8) összefüggés számlálója minden [X]-re pozitív, ez az utóbbi összefüggés kizárólag a $0 \leqq X < X_i$ esetben állhat fenn a pozitív koncentrációtartományban. A $X = X_i$ érték már csak mint határeset állhat elő, mivel $[X] \to [X]_i$ esetén $c_{Me} \to \infty$ következnék. Ez azt jelenti, hogy egy autokomplex esetében minden körülmények között fennáll a $[X] < [X]_i$ egyenlőtlenség, más szóval tehát az, hogy egy autokomplex oldatában, külön ligand hozzáadása nélkül, az izoelektromos pont nem érhető el. Ennek ellenére — mint a mellékelt táblázatokból látható — stabilis autokomplexek esetén már túlságosan tömény oldatokban is meglehetősen megközelíti a rendszer az izoelektromos pontot.

Általános esetben, amikor c_{Me} és c_X között nincs sztöchiometriai arány, az izoelektromos pont elérhető. Erre vonatkozóan megjegyezzük, hogy ebben az esetben a komplex közepes koordinációs száma éppen ν-vel, az Me-ion vegyértékével egyenlő. Ugyanis a

$$\frac{\sum_{j=0}^{N} j[MeX_j]}{\sum_{j=0}^{N} [MeX_j]} = \frac{\sum_{j=0}^{N} j\varkappa_j [X]^j}{\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [X]^j} = \nu \qquad (11)$$

összefüggés átrendezése éppen a (10) egyenlethez vezet. Ennek a megjegyzésnek az izoelektromos ponthoz tartozó szabad ligandkoncentrációjának mérése szempontjából van jelentősége. Ugyanis, ha sikerül arról meggyőződni, hogy a rendszer az izoelektromos pontban van, akkor a (7) egyenlet szerint

$$\frac{c_X - [X]_i}{c_{Me}} = \nu \qquad (12)$$

és így

$$[X]_i = c_X - \nu c_{Me} \qquad (12')$$

Ezen egyenlet szerint az izoelektromos ponthoz tartozó szabad ligandkoncentráció közvetlenül jól mérhető koncentrációadatokból számítható ki. Az izoelektromos pont szabad ligandkoncentrációjának meghatározása a (10) egyenleten alapuló meghatározással szemben nem a $\varkappa_j$ komplexszorzatok ismeretét tételezi fel, hanem az izoelektromos pont valamikénti éles indikálásának lehetőségét. Nem felel meg a célnak például olyan jelenség, amely jelentős koncentrációintervallumon mutatja azonosnak az elektrolit viselkedését. (Ilyen például *Babko*nak az Fe^{3+} — SCN^--rendszer elektromos vezetőképességére vonatkozóan nyert kísérleti tapasztalata[2]. E szerint a rendszer 0,05—0,1 mól/liter rodanid koncentrációtartományban nem mutat orientált ionvándorlást egyik elektród felé sem, hanem mindössze a színes zóna kiszélesedését. A rendszernek a (10) egyenlet szerint meghatározott izoelektromos pontja $[SCN]_i = 0{,}091$ mól/liter, ami beleesik az előbbi koncentrációtartományba. Ezzel szemben látható, hogy a szóban forgó koncentrációtartomány túlságosan nagy ahhoz, hogy belőle a rendszer izoelektromos pontjára nézve következtetni lehessen. Ezzel kapcsolatban természetesen azt is meg kell jegyezni, hogy az orientált vándorlás elmaradása csak első megközelítésben vehető fel az izoelektromos pont indikálására, pontosabb értelemben azonban nem[3, 4].

A (11) és (12) formulákkal kapcsolatban még egy megjegyzést tehetünk. Ezek a formulák igen szemléltetően világítják meg azt a körülményt, hogy egy autokomplex oldatában — külön ligand hozzáadása nélkül — az izoelektromos pont nem érhető el. A (11) formula szerint az látható, hogy az izoelektromos pontban a centrális ion vegyértékének megfelelő mennyiségű ligand van komplexben megkötve. Ennek az állapotnak a fenntartására szükséges a még ezen kívül fellépő szabad ligandkoncentráció. Ez annyit jelent, hogy az izoelektromos pontban összesen több ligandnak kell jelen lennie, mint νc_{Me}.

Mint ismeretes, a Cd^{2+}-ion sói különösen hajlamosak autokomplexképzésre. Ezért néhány kadmiumsó esetében *Leden* adatai alapján[5] számításokat végeztünk arra vonatkozóan, hogyan változik a só koncentrációjával az egyes ionok koncentrációja. Ezeknek a számításoknak az eredményét az 1.—4. táblázatokban tüntettük fel.

[2] *Babko A. K.*: Zs. O. H., *16*. 1946. 1549.
[3] *Kőrösy F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 101.
[4] *Beck M.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 103.
[5] *Leden I.*: Z. Phys. Chem., *183*. 1941. 160.

1. táblázat

Az ionfajták koncentrációja kadmiumjodid-oldatokban

$\varkappa_1 = 120$; $\varkappa_2 = 500$; $\varkappa_3 = 10^5$; $\varkappa_4 = 3{,}1 \cdot 10^6$

c	$[J^-]$	$[Cd^{2+}]$	$[CdJ^+]$	$[CdJ_2]$	$[CdJ_3^-]$	$[CdJ_4^{2-}]$
10^0	$2{,}66 \cdot 10^{-2}$	$1{,}25 \cdot 10^{-1}$	$4{,}00 \cdot 10^{-1}$	$4{,}32 \cdot 10^{-2}$	$2{,}36 \cdot 10^{-1}$	$1{,}94 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	$6{,}44 \cdot 10^{-2}$	$2{,}03 \cdot 10^{-1}$	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$9{,}98 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	$2{,}37 \cdot 10^{-2}$	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$	$4{,}41 \cdot 10^{-2}$	$4{,}37 \cdot 10^{-3}$	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	$1{,}53 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}13 \cdot 10^{-2}$	$9{,}26 \cdot 10^{-3}$	$2{,}37 \cdot 10^{-2}$	$2{,}10 \cdot 10^{-3}$	$8{,}99 \cdot 10^{-3}$	$5{,}94 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}	$1{,}17 \cdot 10^{-2}$	$3{,}73 \cdot 10^{-3}$	$5{,}22 \cdot 10^{-3}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$	$5{,}91 \cdot 10^{-4}$	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}24 \cdot 10^{-3}$	$2{,}57 \cdot 10^{-3}$	$2{,}24 \cdot 10^{-3}$	$6{,}76 \cdot 10^{-5}$	$9{,}79 \cdot 10^{-5}$	$2{,}20 \cdot 10^{-5}$
10^{-3}	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$	$8{,}19 \cdot 10^{-4}$	$1{,}79 \cdot 10^{-4}$	$1{,}36 \cdot 10^{-6}$	$4{,}94 \cdot 10^{-7}$	$2{,}79 \cdot 10^{-8}$

2. táblázat

Az ionfajták koncentrációja kadmiumbromid-oldatokban

$\varkappa_1 = 57$; $\varkappa_2 = 220$; $\varkappa_3 = 2100$; $\varkappa_4 = 5000$

c	$[Br^-]$	$[Cd^{2+}]$	$[CdBr^+]$	$[CdBr_2]$	$[CdBr_3^-]$	$[CdBr_4^{2-}]$
10^0	$1{,}28 \cdot 10^{-1}$	$5{,}69 \cdot 10^{-2}$	$4{,}14 \cdot 10^{-1}$	$2{,}04 \cdot 10^{-1}$	$2{,}49 \cdot 10^{-1}$	$7{,}57 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	$3{,}36 \cdot 10^{-2}$	$2{,}23 \cdot 10^{-1}$	$1{,}00 \cdot 10^{-1}$	$1{,}12 \cdot 10^{-1}$	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	$7{,}13 \cdot 10^{-2}$	$1{,}41 \cdot 10^{-2}$	$5{,}74 \cdot 10^{-2}$	$1{,}58 \cdot 10^{-2}$	$1{,}08 \cdot 10^{-2}$	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$4{,}89 \cdot 10^{-2}$	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	$5{,}73 \cdot 10^{-3}$	$2{,}67 \cdot 10^{-3}$	$3{,}11 \cdot 10^{-4}$
10^{-2}	$1{,}49 \cdot 10^{-2}$	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	$4{,}46 \cdot 10^{-3}$	$2{,}57 \cdot 10^{-4}$	$3{,}65 \cdot 10^{-5}$	$1{,}30 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$8{,}30 \cdot 10^{-3}$	$3{,}39 \cdot 10^{-3}$	$1{,}60 \cdot 10^{-3}$	$5{,}13 \cdot 10^{-5}$	$4{,}07 \cdot 10^{-6}$	$8{,}03 \cdot 10^{-8}$
10^{-3}	$1{,}90 \cdot 10^{-3}$	$8{,}96 \cdot 10^{-4}$	$9{,}71 \cdot 10^{-5}$	$7{,}12 \cdot 10^{-6}$	$1{,}29 \cdot 10^{-8}$	$5{,}84 \cdot 10^{-11}$

3. táblázat

Az ionfajták koncentrációja kadmiumklorid-oldatokban

$\varkappa_1 = 38{,}5$; $\varkappa_2 = 170$; $\varkappa_3 = 270$

c	$[Cl^-]$	$[Cd^{2+}]$	$[CdCl^+]$	$[CdCl_2]$	$[CdCl_3^-]$
10^0	$2{,}64 \cdot 10^{-1}$	$3{,}59 \cdot 10^{-2}$	$3{,}65 \cdot 10^{-1}$	$4{,}27 \cdot 10^{-1}$	$1{,}72 \cdot 10^{-1}$
10^{-1}	$8{,}84 \cdot 10^{-2}$	$1{,}69 \cdot 10^{-2}$	$5{,}76 \cdot 10^{-2}$	$2{,}25 \cdot 10^{-2}$	$3{,}04 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}	$1{,}58 \cdot 10^{-2}$	$6{,}06 \cdot 10^{-3}$	$3{,}68 \cdot 10^{-3}$	$2{,}57 \cdot 10^{-4}$	$6{,}20 \cdot 10^{-6}$
10^{-3}	$1{,}93 \cdot 10^{-3}$	$9{,}30 \cdot 10^{-4}$	$6{,}92 \cdot 10^{-5}$	$5{,}90 \cdot 10^{-7}$	$1{,}74 \cdot 10^{-9}$

4. táblázat

Az ionfajták koncentrációja kadmiumrodanid-oldatokban

$\varkappa_1 = 24{,}5$; $\varkappa_2 = 96$; $\varkappa_3 = 380$

c	$[SCN^-]$	$[Cd^{2+}]$	$[CdSCN^+]$	$[Cd(SCN)_2]$	$[Cd(SCN)_3^-]$
10^0	$2{,}20 \cdot 10^{-1}$	$6{,}61 \cdot 10^{-2}$	$3{,}57 \cdot 10^{-1}$	$3{,}08 \cdot 10^{-1}$	$2{,}69 \cdot 10^{-1}$
10^{-1}	$9{,}13 \cdot 10^{-2}$	$2{,}31 \cdot 10^{-2}$	$5{,}17 \cdot 10^{-2}$	$1{,}85 \cdot 10^{-2}$	$6{,}68 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$6{,}95 \cdot 10^{-3}$	$2{,}85 \cdot 10^{-3}$	$1{,}87 \cdot 10^{-4}$	$1{,}24 \cdot 10^{-5}$
10^{-3}	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$9{,}54 \cdot 10^{-4}$	$4{,}57 \cdot 10^{-5}$	$3{,}50 \cdot 10^{-7}$	$2{,}70 \cdot 10^{-9}$

A vizsgált kadmiumkomplexek (10) szerint számított izoelektromos pontjait az 5. táblázat tartalmazza. Mivel az izoelektromos pont és a komplexvegyületek oldékonysága közötti összefüggéssel más helyen részletesen foglalkozunk, itt csak annak a kvalitatív körülménynek megemlítésére szorítkozunk, hogy minél kisebb az izoelektromos pontban a szabad ligand koncentrációja, annál kisebb az elektrolit oldékonysága.

5. táblázat

Néhány kadmiumkomplex izoelektromos pontja

	$[X^-]_i$
$Cd^{2+}-J^-$	$2{,}696 \cdot 10^{-2}$
$Cd^{2+}-Br^-$	$1{,}421 \cdot 10^{-1}$
$Cd^{2+}-Cl^-$	$4{,}085 \cdot 10^{-1}$
$Cd^{2+}-SCN^-$	$2{,}877 \cdot 10^{-1}$
$Cd^{2+}-CN^-$	$1{,}543 \cdot 10^{-5}$

II.

Teljesen analóg számításokat végezhetünk többértékű savak esetében azzal a megjegyzéssel, hogy a

$$H_{n-j}\,Ac \rightleftarrows H_{n-j-1}\,Ac + H^+ \quad (j = 0, 1, \ldots, n-1)$$

egyensúly disszociációs konstansából, azaz a

$$K_j = \frac{[H_{n-j-1}\,Ac]\,[H^+]}{[H_{n-j}\,Ac]} \quad (j = 0, 1, \ldots, n-1) \qquad (13)$$

törtkifejezésekből, az előbbi tárgyalásnak megfelelő $\varkappa_j$ stabilitási szorzatokat a

$$\varkappa_j = \prod_{n-j+1}^{n} \frac{1}{K_i} \qquad (\varkappa_0 = 1) \qquad (14)$$

összefüggéssel lehet származtatni. Ebben az esetben a hidrogénion koncentrációjára nézve a következő egyenlet nyerhető :

$$\sum_{j=0}^{N} \varkappa_j [H^+]^{j+1} + \sum_{j=0}^{N} c\,(j-n)\,\varkappa_j [H^+]^j = 0 \qquad (15)$$

$n = 1$ esetén (15) a következő egyenletet eredményezi

$$\varkappa_1 [H^+]^2 + [H^+] - c = 0$$

ami egyenértékű az Ostwald-féle hígítási szabállyal

$$K = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

Az egyenletet hasonlóan a komplexekre vonatkozó megfontolásokhoz $[H^+] = nc \cdot 10^a x$ helyettesítéssel úgy alakítjuk át, hogy megoldása az $0{,}1 \leqq x \leqq 1$ intervallumba essék. Az egyenlet alapján elvégeztük a kénsav, oxálsav, citromsav és pirofoszforsav oldataiban a hidrogénion koncentrációjának kiszámítását[6]. Ezeknek a számolásoknak eredményeit a 6.—9. táblázatok foglalják össze.

[6] Az adatokat *Lange N. A.:* Handbook of Chemistry, (*Sandusky*, 1940.) könyvéből vettük.

Formuláink alkalmasak többértékű savak disszociációs állandóinak meghatározására, ha a hidrogénion koncentrációjának mérésére elegendő pontosságú eljárás áll rendelkezésre. Ez egyszerűen következik abból, hogy a (15) egyenlet c és $[H^+]$ ismerete esetén a benne szereplő $\varkappa_i$ konstansokra nézve lineáris egyenletként fogható fel, és így több mérés alapján az ismeretlen $\varkappa_j$ állandók egy-egy lineáris egyenletrendszer megoldásaként állíthatók elő.

6. táblázat

Az ionfajták koncentrációja kénsav-oldatokban

$\varkappa_1 = 4 \cdot 10^{-1}$; $\varkappa_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$

c	$[H^+]$	$[SO_4^{2-}]$	$[HSO_4^-]$	$H_2SO_4]$
10^1	$1{,}82 \cdot 10^0$	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$	$2{,}86 \cdot 10^0$	$7{,}13 \cdot 10^0$
10^0	$4{,}75 \cdot 10^{-1}$	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$	$4{,}52 \cdot 10^{-1}$	$5{,}36 \cdot 10^{-1}$
10^{-1}	$9{,}26 \cdot 10^{-2}$	$9{,}53 \cdot 10^{-3}$	$2{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}70 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$1{,}43 \cdot 10^{-2}$	$4{,}48 \cdot 10^{-3}$	$5{,}33 \cdot 10^{-3}$	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$1{,}86 \cdot 10^{-3}$	$8{,}65 \cdot 10^{-4}$	$1{,}34 \cdot 10^{-4}$	$6{,}25 \cdot 10^{-7}$
10^{-4}	$1{,}98 \cdot 10^{-4}$	$9{,}84 \cdot 10^{-5}$	$1{,}66 \cdot 10^{-6}$	$8{,}05 \cdot 10^{-10}$

7. táblázat

Az ionfajták koncentrációja oxálsav-oldatokban

$\varkappa_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$; $\varkappa_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$

c	$]H^+]$	$[(COO)_2^{2-}]$	$[HC_2O_4^-]$	$[H_2C_2O_4]$
10^0	$2{,}26 \cdot 10^{-1}$	$6{,}10 \cdot 10^{-5}$	$2{,}24 \cdot 10^{-1}$	$7{,}76 \cdot 10^{-1}$
10^{-1}	$5{,}45 \cdot 10^{-2}$	$6{,}09 \cdot 10^{-5}$	$5{,}44 \cdot 10^{-2}$	$4{,}56 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$8{,}87 \cdot 10^{-3}$	$6{,}02 \cdot 10^{-5}$	$8{,}75 \cdot 10^{-3}$	$1{,}19 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$5{,}46 \cdot 10^{-5}$	$9{,}31 \cdot 10^{-4}$	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$
10^{-4}	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	$3{,}17 \cdot 10^{-6}$	$6{,}82 \cdot 10^{-5}$	$1{,}38 \cdot 10^{-7}$

8. táblázat

Az ionfajták koncentrációja citromsav-oldatokban

$\varkappa_1 = 8{,}7 \cdot 10^{-4}$; $\varkappa_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $\varkappa_3 = 4{,}0 \cdot 10^{-6}$

c	$[H^+]$	$[H_5C_6O_7^{3-}]$	$[H_6C_6O_7^{2-}]$	$[H_7O_6O_7^-]$	$[H_8C_6O_7]$
10^{-1}	$8{,}90 \cdot 10^{-3}$	$8{,}08 \cdot 10^{-9}$	$1{,}80 \cdot 10^{-6}$	$8{,}90 \cdot 10^{-3}$	$9{,}11 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$2{,}56 \cdot 10^{-3}$	$2{,}77 \cdot 10^{-8}$	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	$2{,}53 \cdot 10^{-3}$	$7{,}45 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	$6{,}12 \cdot 10^{-4}$	$1{,}11 \cdot 10^{-7}$	$1{,}68 \cdot 10^{-5}$	$5{,}73 \cdot 10^{-4}$	$4{,}02 \cdot 10^{-4}$
10^{-4}	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	$3{,}69 \cdot 10^{-7}$	$9{,}68 \cdot 10^{-6}$	$8{,}03 \cdot 10^{-5}$	$9{,}68 \cdot 10^{-6}$

9. táblázat

Az ionfajták koncentrációja pirofoszforsav-oldatokban

$\varkappa_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-1}$; $\varkappa_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$; $\varkappa_3 = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$; $\varkappa_4 = 4{,}06 \cdot 10^{-10}$

c	$[H^+]$	$[P_2O_7^{4-}]$	$[HP_2O_7^{3-}]$	$[H_2P_2O_7^{2-}]$	$[H_3P_2O_7^-]$	$[H_4P_2O_7]$
10^{-1}	$7{,}55 \cdot 10^{-2}$	$1{,}18 \cdot 10^{-16}$	$2{,}20 \cdot 10^{-8}$	$7{,}92 \cdot 10^{-3}$	$5{,}98 \cdot 10^{-2}$	$3{,}23 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$1{,}88 \cdot 10^{-15}$	$6{,}27 \cdot 10^{-8}$	$4{,}03 \cdot 10^{-3}$	$5{,}44 \cdot 10^{-3}$	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$1{,}84 \cdot 10^{-3}$	$2{,}12 \cdot 10^{-14}$	$9{,}61 \cdot 10^{-8}$	$8{,}43 \cdot 10^{-4}$	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$	$2{,}02 \cdot 10^{-6}$
10^{-4}	$1{,}98 \cdot 10^{-4}$	$2{,}13 \cdot 10^{-13}$	$1{,}04 \cdot 10^{-7}$	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	$1{,}94 \cdot 10^{-6}$	$2{,}75 \cdot 10^{-11}$
10^{-5}	$2{,}06 \cdot 10^{-5}$	$1{,}97 \cdot 10^{-12}$	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	$9{,}88 \cdot 10^{-6}$	$2{,}04 \cdot 10^{-8}$	$3{,}01 \cdot 10^{-12}$

Szabó Zoltán akadémikusnak munkánk iránt tanúsított szíves érdeklődéséért és értékes tanácsaiért valamint *Tóth Kálmán*nak a számítások során nyújtott segítségéért köszönetünket fejezzük ki.

Összefoglalás

A szerzők egyszerű módszert közölnek a szabad ligandkoncentráció meghatározására a komplexszorzatok és a totális koncentráció ismerete alapján. A módszer alkalmas többértékű savak disszociációjának tanulmányozására is.

On the calculation of successive equilibria. *P. L. Huhn* and *M. T. Beck*

A simple method is desribed for the determination of free ligand concentration, knowing the complex products and the total concentration. The method is also suitable for the study of the dissociation of polyvalent acids.

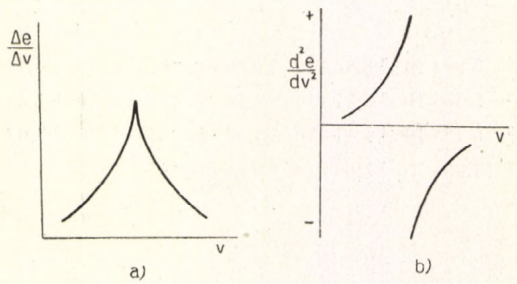
Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. IX. 21.

Potenciometrikus titrálás új módszerrel

DÉVAY JÓZSEF és BÉRESNÉ TRIZNYAI MÁRIA

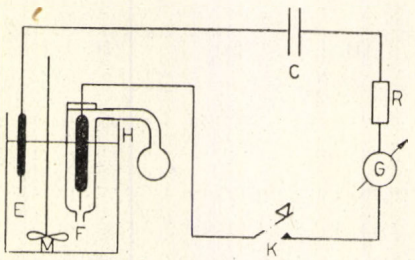
Ismeretes, hogy a potenciometrikus titrálás végpontját a titráló oldatnak az a térfogata adja, amelynek hozzáadásakor a titrálandó oldatban helyet foglaló, a titráló vagy titrálandó ionra nézve reverzibilis elektród potenciálváltozását leíró S-alakú görbe a legmeredekebb[1]. Ha tehát a titráló oldat Δv ml-ének a titrálandó oldathoz való adagolása Δe potenciálváltozást hoz létre az oldatban, akkor a $\frac{\Delta e}{\Delta v}$ értékeket mint a titráló oldat felhasznált v térfogatának függvényét feltüntető görbe (az $e = f(v)$ függvénynek a térfogat szerinti első deriváltja) maximumot mutat az ekvivalenciaponton (l. a) ábra).



1. ábra

$\frac{\Delta e}{\Delta v}$ értékét közvetlenül megmérhetjük a *McInnes* és *Jones*[2] valamint *Müller*[3] által bevezetett »fékezett elektród« módszerével. A gyakorlatban a mérést legtöbbször úgy végzik, hogy a szabad és fékezett elektródra kapcsolt közönséges feszültségmérő műszer kitéréseit jegyzik fel. Így nagy az elektródok polarizációjának veszélye.

Megkíséreltük az $e = f(v)$ függvény v szerinti második deriváltjának közvetlen megmérését. A $\frac{d^2 e}{dv^2}$ függvény alakját az 1. b) ábrán láthatjuk. Az ekvivalenciapont a szakadásnak (előjelváltásnak) megfelelő térfogatnál van. A méréshez kondenzátort kapcsoltunk a fékezett elektród áramkörébe és a titrálást a titráló folyadék kis egyenlő részleteinek adagolásával végeztük. A titrálás előrehaladása folyamán egészen az ekvivalenciapontig a fékezett és a szabad elektród közötti potenciálkülönbség állandóan nőtt (l. 1 a) ábrát), így a kondenzátor fokozatosan nagyobb és nagyobb potenciálkülönbségekre töltődött fel a fékezett és szabad elektród által alkotott galvánelemből mint áramforrásból. A körben folyó áram irányát egy bekapcsolt galvanométerrel észleltük. Az ekvivalenciapont után a szabad és fékezett elektród közötti potenciálkülönbség a titrálás folyamán fokozatosan csökkent, így a két elektród közötti potenciálkülönbség kisebb lett, mint a kondenzátor fegyverzetei közötti, a titráló oldat utolsó adagjának hozzáadása előtti elektródpotenciál-különbséggel egyenlő potenciálkülönbség. Ennek következményeképpen az áramkörben a kondenzátor szolgált áramforrásul, fokozatosan kisült, a körben folyó áram iránya megfordult.



2. ábra

A kísérleteinknél használt berendezés vázlatos rajzát a 2. ábra mutatja. Az E szabad elektród és az F fékezett elektród közötti potenciálkülönbséget K kapcsolón, G 10^{-9} A érzékenységű galvanométeren és R ellenálláson keresztül C kondenzátorra kapcsoltuk. C 6 μF kapacitású, kis átvezetésű olajkondenzátor volt. A titrálandóoldatot M motormeghajtású keverővel kevertük.

A titráló oldatot egyenlő adagokban adtuk a titrálandó oldathoz, és minden adag hozzáadása után K lenyomásakor észlelt áralmlökés irányát feljegyeztük. Az áramkörben áramaó töltés tulajdonképpen az 1. b) ábrához hasonló előjelváltozást mutató $\frac{\Delta^2 e}{\Delta v^2}$ függvényt szolgáltatja, mert a titráló oldatot véges adagokban alkalmaztuk. Az ekvivalenciapont megállapításához azonban nem szükséges a töltésváltozások ismerete, elég a G galvanométeren észlelhető áramlökés irányváltozásának megállapítása. Az észlelések után K kapcsolóval az áramkört megszakítottuk, és a H oldalcsövön való befúvással a fékezett elektród körüli oldat koncentrációját az oldat többi részének összetételével azonossá tettük.

A használt kondenzátor kis átvezetése lényeges követelmény, mert ha az ekvivalenciapont után a kondenzátor spontán kisülése miatt a fegyverzetek közötti potenciálkülönbség a titrálló oldat következő adagjának hozzáadása után fetépő, a fékezett és szabad elektród közötti polenciálkülönbség alá csökken, akkor a kondenzátor nem szolgálhat árramforrásként és nem kapunk az ekvivalenciapont előttivel elletétes áramlökést.

Módszerünkkel az ekvivalenciapont olyan pontossággal állapítható meg, amilyen adagokban a titráló oldat hozzáadását végeztük. A pontosságnak határt szab az, hogy az alkalmazható kon-

[1] *Hahn* és *Frommer*: Z. physikal. Chem., *127*. 1927. 1. *Hahn, Frommer* és *Schulze*: Z. physikal. Chem., *133*. 1928. 390. *Hahn*: Z. physikal. Chem., *A. 146*. 1930. 363.

[2] *McInnes* és *Jones*: J. Am. Chem. Soc., *48*. 1926. 2831.

[3] *Müller*: Z. angew. Chem., *41*. 1928. 1152.

denzátorok kapacitása nem lehet határtalanul nagy, hogy a kondenzátornak bizonyos átvezetése van és a galvanométer érzékenysége is korlátozott.

A módszert Cl^--nak $AgNO_3$-tal és Fe^{2+}-nak $KMnO_4$-tal H_2SO_4-as közegben való titrálásának esetében próbáltuk ki 0,1 n oldatokban. 16—16 mérés elvégzéséből kiderült, hogy az áram-irányváltozásokból és az elektroncsővoltmérővel végzett közönséges potenciometrikus titrálásból nyert eredmények a titráló oldat adagjainak megfelelő pontossággal megegyeznek. Mikrobüretta használatával berendezésünkkel az ekvivalenciapontot 0,01 ml pontossággal tudtuk megközelíteni. Az 1. táblázatban Cl^--nak 0,1 n $AgNO_3$-oldattal való titrálása esetén az ekvivalenciapont közelében észlelt adatok egy tipikus példáját láthattuk. Itt a titráló oldatot 0,1 ml-enként adagoltuk.

1. táblázat

Argentometriás titrálás

Titráló oldat, ml	$\frac{\Delta e}{\Delta v}$ a csővoltmérővel való pot. titr.-ból számítva	A galvanométer kitérésének iránya kétszer derivált pot. titr.-nál
9,6		jobb
9,7	6,5	jobb
9,8	13,0	jobb
9,9	22,0	bal
10,0	15,2	bal
10,1	6,2	bal

Az áramkörbe kapcsolt R ellenállás nagyságának változtatása semmi befolyással sem volt az ekvivalenciapont helyére sem az argentometriás, sem a redox-titrálásnál, tehát az elektródok polarizációja a titrálás szempontjából elhanyagolható volt. Még akkor is a potenciometrikus titrálással várható pontosságig megegyező eredményt kaptunk, ha az áramkörbe nem kapcsoltunk be ellenállást. A szabad és fékezett elektród közötti oldatrész argentometriás titrálásnál kb. 18 000 Ω-nyi és redox-titrálásnál kb. 200 Ω-nyi ellenállása elég volt ahhoz, hogy az áramlökések áramerősségének értékét a polarizáció szempontjából veszélyes érték alatt tartsa. Az argentometriás titrálásnál használt ezüstelektródok látszólagos felülete 0,6 cm^2, a redox-titrálásnál használt sima platinaelektródoké pedig 2,4 cm^2 volt.

A módszer előnye az egyszerűség, és a fékezett elektród használatával szemben az a körülmény, hogy a kondenzátor töltésváltozásainak megfelelő rövid ideig tartó áramlökés a polarizáció szempontjából kevésbé veszélyes, mint egy műszer állandó bekapcsolása, valamint hogy az észleléseket nem kell feljegyezni és utólagos számolást nem igényel. Hátránya, hogy a titráló oldat hozzáadását egyenlő adagokban kell végezni, és az ekvivalenciapont csak ezen adagoknak megfelelő pontossággal közelíthető meg, valamint hogy olyan jóminőségű kondenzátorra van szükség, amely töltését hosszú ideig megtartja.

Összefoglalás

Módszert dolgoztunk ki az elektródpotenciálnak a potenciometrikus titrálás alatti változását leíró függvény kétszeres deriválására fékezett elektród és kondenzátor együttes alkalmazásával. A módszert argentometriás és permanganometriás titrálással próbáltuk ki. Az eredmények mikrobüretta használatával 0,01 ml-re pontosak.

Potentiometrische Titration mit einer neuen Methode. *J. Dévay* und *M. Béres*

Es wurde eine Methode für die zweimalige Derivation der die Änderung des Elektrodpotentials während einer potentiometrischen Titration abschreibenden Funktion mit gleichzeitiger Verwendung von einer gebremsten Elektrode und einem Kondenzator ausgearbeitet. Die Methode wurde mit argentometrischer und permanganometrischer Titration ausprobiert. Mit einer Mikrobürette wurde 0,01 ml Genauigkeit erreicht.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1954. IX. 11.

Néhány prolamin N-véghelyzetű aminosavának meghatározása

DEUTSCH TIBOR

Korábbi vizsgálataink során azt találtuk, hogy búzagliadinok fenilalanin, rozsgliadinok fenilalanin és glutaminsav N-végcsoportot tartalmaznak,[1] búza és rozs hibridizálásával előállított *Triticale Martonvásár* (1. sz.) gliadinja pedig, szemben a szülők gliadinjával, szabad N-véghelyzetű aminosavat nem tartalmaz[2]. Jelen munkánk során néhány további prolamin összehasonlító N-végcsoport-analízisét végeztük el.

[1] *Deutsch T.*: Acta Physiol. Hung., 1954. sajtó alatt.
[2] *Deutsch, T., Szörényi, I.*: Dokladi Akad. Nauk., *48*. 1954. 623.

Kísérleti módszer

Prolaminok előállítása

Vizsgálatainkhoz zeint, avenint, hordeint és a tarélyos búzafű *(Agropyron christatum)* gliadinját használtuk fel. Zeint *Mason* és *Palmer* módszere

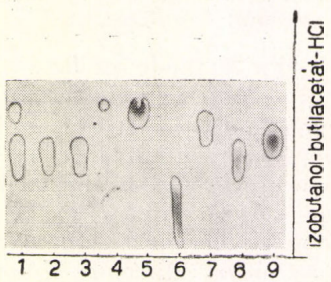
szerint készítettünk,[3] kereskedésbeli sárgaszemű kukorica és a martonvásári 01186 jelzésű beltenyésztett törzs megvainak 100%-os őrleményéből. Avenint kereskedésbeli zab, hordeint tavaszi és őszi árpa 100%-os őrleményéből készítettünk, *Osborne* klasszikus módszere szerint, a korábban ismertetett kisebb módosítással[1]. Hasonló módon nyertünk gliadint a tarélyos búzafű magvának őrleményéből is.

Az N-végcsoport meghatározása

Az N-végcsoportok meghatározására *Sanger* 2,4-dinitrofluorbenzolos módszerét[4] alkalmaztuk, a korábban részletesen leírt módon[1]. A 2,4-dinitrofenil-(DNP)-aminosavak azonosítására Na-citrát (1 m-os, $p_H = 6{,}4$),[5] és izobutanol — butilacetát — 2%-os HCl (5 : 3 : 2) rendszerekben végzett papírkromatográfiát alkalmaztunk[6].

Kísérleti eredmények

A vizsgált prolaminok, zein, avenin, hordein és a tarélyos búzafű gliadinja (továbbiakban A. C. G.) dinitrofenil-származékának hidrolizátumai a vízoldékony DNP-aminosavak közül csupán ε-DNP-lizint és N-DNP-hisztidint tartalmaznak. Mindkét komponens a láncközti lizin- és hisztidin-tagok megfelelő származéka, a hidrolizátumok vizes fázisai tehát végcsoport-komponenst nem tartalmaznak.

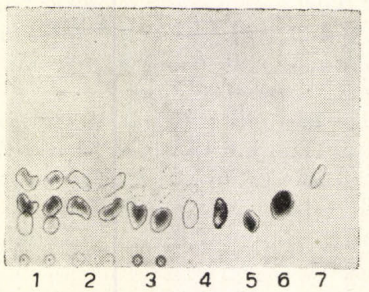


1. ábra
DNP-prolaminok hidrolizátumának éteres fázisa, izobutanol-rendszerben
1. Zein/E, 2. avenin/E, 3. hordein/E, 4. A. C. G./E, 5. fenilalanin, 6. glicin, 7. tirozin, 8. treonin, 9. prolin

A DNP-prolaminok hidrolizátumának éteres fázisában már különbség mutatkozik. A hidrolizátumok éteres fázisának izobutanol-rendszerben végzett kromatográfiája során, zein esetében két komponens különül el. A magasabb R_f-értékű komponens DNP-treoninnak felel meg, a kontrollok alapján. Avenin és hordein azonos frakciójában csak a treoninnak megfelelő folt észlelhető, míg az A. C. G. esetében csak igen kis koncentrációban jelenlévő, így csak analitikai kvarcfényben észlelhető fenilalanin-folt mutatható ki. Az 1. ábra mutat be egy izobutanol-rendszerben végzett kromatogramot.

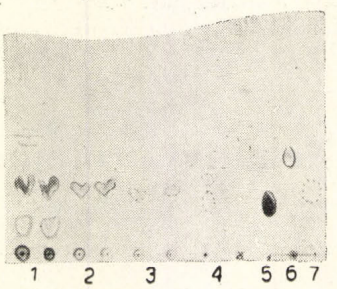
[3] *Mason, I. D., Palmer, L. S.:* J. Biol. Chem., *107.* 1934. 131.
[4] *Sanger, F.:* Biochem J., *39* 1945. 507.
[5] *M. Rovery, C. Fabre:* Bull. Soc. Chim. Biol., *35.* 1953. 541.
[6] *Deutsch T.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 205.

Citrátban végzett vándoroltatással a kromatogram képe látszólag bonyolultabbá válik. Zein DNP-származéka hidrolizátumánk éteres fázisában három, a többi prolamin esetében pedig két-két komponens különül el, s az egyes DNP-komponensek közül egy, mely igen nagy intenzitású folt, valamennyi prolaminban közös (2. ábra).



2. ábra
DNP-prolaminok hidrolizátumának éteres fázisa, citrátban (30/A kromatogram) 1. Zein/E, 2. avenin/E, 3. hordein/E, 4. A. C. G./E, 5. DNP-fenilalanin, 6. 2,4-dinitrofenol, 7. DNP-treonin

A 2. ábra kromatogramjából megállapítható, hogy a DNP-prolaminok hidrolizátumának éteres fázisa dinitrofenolt tartalmaz, mely különösen nagyobb anyagmennyiség vándoroltatása esetén igen intenzív, továbbá megállapítható, hogy a dinitrofenol az izobutanol-rendszerben DNP-treonintól nem választható el. Fenti kromatogram alapján tehát a zein fenilalanin és treonin, az avenin csak treonin végcsoportot tartalmaz, míg a hordeinben és A. C. G.-ben a treoninnak vélhető folt dinitrofenolnak felel meg, s utóbbiak csupán analitikai kvarcfényben észlelhető mennyiségben tartalmaznak DNP-aminosavat. Ez annyit jelent, hogy utóbbi két prolamin, hordein és A. C. G. N-végcsoportot nem tartalmaz. A dinitrofenol jelentékeny zavaró hatását igyekeztük HCl-gőzben való néhány perces inkubálás segítségével kiküszöbölni.

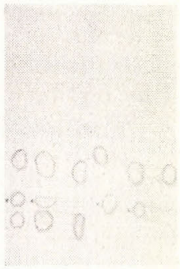


3. ábra
DNP-prolaminok hidrolizátumának éteres fázisa, citrátban (30/B kromatogram) 1.Zein/E, 2. avenin/E, 3. hordein/E, 4. A. C. G./E, 5. DNP-fenilalanin, 6. DNP-treonin, 2,4-dinitrofenol

A 30/A jelzésű kromatogrammal egyidőben készült 30/B jelzésűt ezért értékelés előtt 10 percig HCl-gőzben tartottuk. Dinitrofenol, mint indikátorjellegű anyag, a HCl-gőzben elszíntelenedik (3. ábra).

A 3. ábrából világosan látható, hogy a hordein és A. C. G. valóban nem tartalmaznak mérhető mennyiségű, N-végcsoportnak megfelelő DNP-aminosavat, az igen kis koncentrációban jelenlévő komponensek feltehetően a készítmények szennyeződéséből származnak.

Zein és avenin viszont tartalmaznak szabad N-végcsoportot, mégpedig a zein fenilalanint és treonint, míg az avenin csupán treonint. Ezt igyekeztük ellenőrizni a kérdéses komponenseknek a hidrolizátumok éteres fázisaival való együttes vándoroltatásával is (4. ábra).



1 2 3 4 5 6

4. ábra

DNP-prolaminok hidrolizátumának éteres fázisa, citrátban 1. Zein/E, 2. zein/E + DNP-fenilalanin + DNP-treonin, 3. DNP-fenilalanin + DNP-treonin, 4. avenin/E, 5. avenin/E + DNP-treonin, 6. DNP-treonin

A 4. ábra kromatogramja a HCl-gőzben való inkubálás utáni képet mutatja be. A x-tel jelölt területek a HCl-kezelés előtt látható dinitrofenolfoltok helyzetét jelölik meg. Látható a kromatogramból, hogy a zein DNP-származéka hidrolizátumának éteres fázisához cseppentett DNP-fenilalanin és DNP-treonin a kromatogram képét nem változtatja meg, a két komponens együtt halad a zein két DNP-komponensével. Hasonló a kép avenin esetében, DNP-treoninnal való együttvándoroltatás során.

Mindezekből következik, hogy a zein fenilalanin és treonin, az avenin treonin N-végcsoportot tartalmaz, míg a hordeinben és A. C. G.-ben N-terminális aminosavat kimutatni nem sikerült.

Zein esetében igyekeztük meghatározni a treonin- és fenilalanin-végcsoportok számát. A búzagliadinok esetében alkalmazott direkt módszert[1] jelen esetben nem alkalmazhattuk, minthogy a hidrolizátum éteres fázisa egynél több komponenst tartalmaz. Az irodalomban ismeretes kvantitatív módszer bevezetése ez ideig technikai akadályokba ütközött, ezért igyekeztünk informatív képet kapni a végcsoportok számát illetően. 35 000-es molekulasúlyra számítva, kiszámítottuk 100 mg DNP-zeinre eső, 1, 2 és 3 végcsoportnak megfelelő DNP-fenilalanin- és DNP-treonin-mennyiséget. Ezeket a próbákat, bombacsövekben, DNP-zeinnel egyidőben, azzal azonos feltételek mellett hidrolizáltuk illetve dolgoztuk fel. Az azonos végtérfogatú etilacetátos oldatokat citrátban kromatografáltuk. Összehasonlítottuk a zein DNP-fenilalanin- illetve treoninfoltjainak intenzitását az 1,2 illetve 3 végcsoportnak megfelelő kontrollokkal. Azt találtuk, hogy a zeinben maximálisan 1 fenilalanin és minimálisan 2 treonin végcsoport mutatható ki. Az avenin treonin-komponense gyakorlatilag azonos intenzitású, mint a zeiné. Ezen adataink természetesen csak tájékozódásra alkalmasak, pontos kvantitatív módszer bevezetésére a közeljövőben kerül sor.

Összefoglalás

Prolaminok összehasonlító N-végcsoport-analízise során azt találtuk, hogy a zein fenilalanin és treonin, az avenin treonin N-végcsoportot tartalmaz, míg a hordeinben és *Agropyron christatum* gliadinjában szabad N-végcsoport nem mutatható ki.

Jelen munkát *Szörényi Imre* akadémikus kezdeményezésére és irányítása mellett végeztük el.

Die Bestimmung der N-endständigen Aminosäuren einiger Prolamine. *T. Deutsch*

Bei der vergleichenden Analyse der N-endständigen Aminosäuren von Prolaminen wurde festgestellt, dass das Zein Phenylalanin und Threonin, das Avenin aber Threonin als N-endständige Aminosäure enthält, während in Hordein und in Gliadin aus *Agropyron christatum* freie N-endständige Aminosäuren nicht nachgewiesen werden konnten.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Biokémiai Intézete.

Érkezett: 1954. IX. 21.

A homogén lánckatalízis és inhibició mechanizmusa

SZABÓ ZOLTÁN, HUHN PÉTER ÉS BERGH ÁRPÁD*

A homogén katalízis tanulmányozása már eddig is sok és érdekes törvényszerűség megállapításához vezetett el. A monomolekuláris reakciók aktiválása, a robbanások felső nyomáshatárának értelmezése valamint a sav-bázis katalízis Brönstedt—Lowry-féle elmélete jelzik a főbb eredményeket. A láncmechanizmusokkal lefolyó reakcióknál is, mint pl. a klór és nitrogénoxid által katalizált ozonbomlás, továbbá ugyanezen katalizátorok által gyorsított szerves szétesési reakciók esetében, sikerült a sebességi egyenletet a felvett mechanizmusból levezetni. A homogén katalitikus folyamatok formális kinetikai egyenleteit legutóbb *Laidler*[1] diszkutálta, míg az előző kutatások kiemelkedő eredményéül tekinthetők *Spitalsky*[2] fejtegetései. Neki sikerült

* Az 1954. évi I. Fizikai-Kémiai Konferencián, Szegeden, X. 3-án elhangzott előadás.

[1] *Laidler, K. J.* és *Socquet, J. M.*: J. Phys. and Colloid Chem., *54.* 1950. 519.

[2] *Spitalsky, E.*: Z. phys. Chem., *122.* 1926. 257.
Spitalsky, E. és *Koboseff, N.*: u. o. *127.* 1927. 129.

a szubsztrátum és katalizátor koncentrációi közötti kapcsolatra felvilágosítást nyerni.

Mindazonáltal még mindig nem ismeretes a homogén katalízis mechanizmusának általános szkémája, különösen akkor nem, ha a folyamat több lépcsőből álló láncreakció, és inhibitor hatás is áll fenn. Ennek oka az, hogy ezen komplex reakciók kinetikai kezelése nagy matematikai nehézségbe ütközik. Az összetett folyamatok egyes modellreakcióinál a kinetikai egyenletek integrációját többen megkísérelték (*Matsen*, *Schwemmer* és *Swain* stb.)[3], a megoldások azonban nem exaktak és csak kevés valóságos folyamatra voltak alkalmazhatók. (l. *Frost* és *Pearson*)[4].

A probléma megoldásához, ezen belül a folyamat differenciálegyenlet-rendszerében mutatkozó matematikai nehézségek kiküszöböléséhez újabb utat nyitott a reakcióban részt vevő részecskék tulajdonságainak és kölcsönhatásainak azon két szempont alapján történő tanulmányozása, amelyeket a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetében az elmúlt évek során dolgoztunk ki.

Az 1951. évi vegyészkongresszuson ismertetett gyökstabilizáció[5] mint kiválasztási elv érvényesül az összetett kémiai folyamatok mechanizmusának a felépítésénél. A paramágneses molekulák az ugyancsak paramágneses köztitermékekkel, gyökökkel többé-kevésbé stabilis komplexeket képeznek és ezeknek a komplexeknek a kölcsönhatása a kiindulási anyag molekuláival, vagy pedig a reakció egyéb köztitermékeivel határozza meg a folyamat bruttó sebességét. A kölcsönhatás természete szerint vagy katalízis, vagy inhibició áll elő. Mind a két jelenség egyazon folyamatnál is, egymás után felléphet, ha a szubsztrátum és a befolyásoló anyag koncentrációinak aránya változik. A hivatkozott előadásban a nitrogénoxid által inhibiált illetve katalizált folyamat reakciószkémája szerepelt ezen kettős hatás illusztrálására.

Jelen fejtegetéseink tárgya ezen reakciószkéma minden oldalú és teljes kifejtése, felhasználva a négylépcsős mechanizmus[6] által nyújtott matematikai korlátozásokat illetve könnyítéseket. A diszkusszió természetesen csak a gyök-, éspedig a paramágneses gyökökön, tehát láncmechanizmuson át lejátszódó folyamatok katalízisére és inhibiciójára vonatkozik. De ez éppen csaknem az egész homogén katalízis és az egész homogén inhibició területét jelenti.

A katalizálatlan folyamat lehet bármilyen kémiai reakció. Mindig feltehetjük azonban, hogy homogén esetben is van a molekuláris reakció mellett kevés gyökképződés (vagy pedig magának a katalizátornak hatására indul el egy gyökökön át lejátszódó folyamat). A gyökök száma esetleg olyan csekély, hogy észrevehető konverziót egyáltalában nem hoznak létre, és a folyamat képe a befolyásolás nélkül lefutó reakciót mutatja. A homogén katalizátor szerepe az, hogy ezt, az esetleg rendkívül csekély számú gyököt stabilizálva, a pusztulástól megmenti, és a kiindulási anyaggal kisebb aktiválási energiájú, tehát gyorsabb reakcióba viszi. Ha pedig az inhibició esete áll fenn, a befolyásoló anyag a homogén folyamatban esetleg nagyobb számban is keletkező gyökök gyors letörését idézi elő, és ezáltal fejti ki akadályozó hatását. *Ugyanaz az anyag képes tehát ugyanazokkal a gyökökkel, a koncentrációarántól függően, két merőben ellentétes hatást előidézni, aszerint, hogy a stabilizált gyökök a kezdeti anyaggal, vagy pedig a még stabilizálatlan gyökökkel lépnek kölcsönhatásba.*

A vázolt szempont matematikai alakban való kifejtése a következő módon történik:

Nem katalizált esetben, pl. monomolekulás bomlást felvéve, az elemi folyamatok:

$$1. \qquad A \xrightarrow{k_1} B + X$$

$$2^{I} \qquad A + X \xrightarrow{k_2^{I}} B + X'$$

$$4^{I} \qquad X + X \xrightarrow{k_4^{I}} B$$

ahol B általában a végtermékeket, tehát az elemi folyamatokban többet részt nem vevő molekulákat jelöli, X és X' pedig olyan köztiterméket, amelyek alkalmas körülmények között hozzájárulhatnak (de nem feltétlenül) a konverzióhoz.

A folyamatot a

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2^{I} A x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A - k_4^{I} x^2$$

egyenletrendszer írja le, amelyből a $\frac{dx}{dt} = 0$ feltétel alapján a stacionárius sebességre

$$v_{st.}^{(0)} = k_1 A + k_2^{I} \sqrt{\frac{k_1}{k_4^{I}}} A^{3/2} \approx k_2^{I} \sqrt{\frac{k_1}{k_4^{I}}} A^{3/2}$$

$$(\text{ha } k_2^{I} \sqrt{A} \gg \sqrt[4]{k_1 k_4^{I}})$$

adódik.

Ha a reakcióhoz valamilyen I anyagot adunk, amely annak köztitermékeivel az $X + I \underset{k^-}{\overset{k^+}{\rightleftarrows}} Y$ reakció szerint reagál, tehát a gyököt stabilizálja,

[3] *Matsen, F. A.* és *Franklin, J. L.*: J. Am. Chem. Soc., *72*. 1950. 3337.
Schwemer, W. C. és *Frost, A. A.*: u. o., *73*. 1951. 4541.
Swain, C. G.: u. o., *66*. 1944. 1696.
Jen-Yuan Chien: u. o., *70*. 1948. 2256.
Halla, F.: J. Phys. Chem., *57*. 1953. 599.

[4] *Frost, A. A.* és *Pearson, R. G.*: Kinetics and Mechanism, J. Wiley, New York, 1953. 147—188. old.

[5] *Szabó Z.*: Nature, *170*. 1952. 246.; Magy. Kém. Folyóirat, *57*. 1951. 363; Acta Chim. Hung., *3*. 1953. 139.

[6] *Szabó Z.*: MTA VII. Oszt. Közl., *1*. 1952. 11.
Szabó Z., Huhn P. és *Bergh Á.*: Magy. Kém. Folyóirat, *58*. 1952. 370.

akkor az előbbi elemi folyamatokhoz még a következő lépcsőket kell hozzákapcsolni.

$$2^{II}. \qquad A + Y \xrightarrow{k_2^{II}} B + Y'$$

$$4^{II} \qquad X + Y \xrightarrow{k_4^{II}} B + I$$

$$4^{III} \qquad Y + Y \xrightarrow{k_4^{III}} B + 2I$$

Ebben az esetben a katalízist az jelenti, hogy a $2.^{II}$ láncvivő folyamat lényegesen gyorsabb, mint az előbbi 2^{I} $A + X \rightarrow$ lépcső. A 4^{II} és 4^{III} a láncletöréseket reprezentálják, a nem katalizált szkéma 4^{I} $X + X \rightarrow$ reakciójával együtt. A három láncletörő reakció közül leggyorsabb az $X + Y \rightarrow$, leglassúbb az $X + X \rightarrow$. Az új kibővített reakciószkéma a

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2^{I} Ax + k_2^{II} Ay$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A - k_4^{I} x^2 - k_4^{II} xy - k^{+} xI + k^{-} y$$

$$\frac{dy}{dt} = k^{+} xI - k^{-} y - k_4^{II} xy - k_4^{III} y^2$$

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{dy}{dt}$$

differenciálegyenlet-rendszerrel írható le (ahol A, x, y és I rendre az A, X, Y és I anyagok koncentrációit jelentik). A rendszer negyedik egyenlete annak kifejezése, hogy a $4.^{II}$ és $4.^{III}$ folyamatok az I anyag regenerálása közben törik le a láncot. $I + y = I_0$ folytán bizonyos egyszerűsítés vezethető be. További egyszerűsítést jelent annak a feltételnek a bevezetése, hogy az elemi reakciók közül az egyensúly beállása a leggyorsabb, amelyet — paramágneses anyagok közötti reakcióról lévén szó — kétségtelenül felvehetünk. Ennek folytán az x, y és I között az

$$\frac{xI}{y} = K$$

egyenlőség állandóan érvényesnek vehető. Ekkor pedig a $I = I_0 - y$ egyenlőség figyelembevételével

$$y = \frac{I_0 x}{K + x} \quad \text{és} \quad I = \frac{KI_0}{K + x}$$

adódik, úgyhogy a négy változó között két algebrai összefüggést lehet létesíteni. A reakció sebességének és megváltozásának vizsgálatához a x-re és y-ra vonatkozó egyenleteket összeadva és az így nyert

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k_1 A - (k_4^{I} x^2 + 2 k_4^{II} xy + k_4^{III} y^2)$$

differenciálegyenletben $y = \frac{I_0 x}{K + x}$ helyettesítést végezve, azt

$$\frac{dx}{dt}\left\{1 + \frac{KI_0}{(K+x)^2}\right\} = k_1 A - \frac{k_4^{I}(K+x)^2 + 2 k_4^{II} I_0 (K+x) + k_4^{III} I_0^2}{(K+x)^2} x^2$$

vagy másképpen

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 A (K+x)^2}{(K+x)^2 + KI_0} - \frac{[k_4^{I}(K+x)^2 + 2 k_4^{II} I_0 (K+x) + k_4^{III} I_0^2] x^2}{(K+x)^2 + KI_0}$$

alakra hozzuk. Hasonló módon az A-ra vonatkozó differenciálegyenletben végezve el y előbbi helyettesítését, a

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2^{I} Ax + k_2^{II} Ax \frac{I_0}{K+x} = A \frac{(k_1 + k_2^{I} x)(K+x) + k_2^{II} I_0 x}{K+x}$$

differenciálegyenlethez jutunk. További fejtegetéseinkben azt a korlátozó feltételt vezethetjük be — amely a folyamat befolyásolásának egyik határesetét képviseli —, hogy a bevitt I anyag koncentrációja jelentősen nagyobb, mint a folyamat során keletkező aktív centrumoké. Ennek következménye az, hogy az I koncentráció a reakció folyamán praktikusan I_0-nak, továbbá $I \gg x$ valamint $I \gg y$ folytán $x = K \frac{y}{I} \ll K$, emiatt jó közelítéssel $(K + x)^2 \approx K^2$-nek vehető. Így egyenletünk a

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 A - [k_4^{I} + 2 k_4^{II} I_0/K + k_4^{III} (I_0/K)^2] x^2}{1 + I_0/K}$$

alakra redukálódik. Stacionárius állapotban

$$x = \sqrt{\frac{k_1 A}{k_4^{I} + 2 k_4^{II} I_0/K + k_4^{III} (I_0/K)^2}}$$

s ennélfogva a stacionárius sebesség a

$$v_{st.} = -\frac{dA}{dt} = k_1 A + (k_2^{I} + k_2^{II} \varrho) \sqrt{\frac{k_1 A}{k_4^{I} + 2 k_4^{II} \varrho + k_4^{III} \varrho^2}}$$

egyenlettel írható le, ahol

$$0 \leqq \varrho = I_0/K < \infty$$

Összehasonlítva a $v_{st.}$ stacionárius sebesség kifejezését a nem befolyásolt reakció stacionárius sebességével ($v_{st.}^{(0)}$), megállapíthatjuk, hogy az utóbb nyert egyenletünk analóg az előbbivel, azzal a különbséggel, hogy az előbbi sebesség

$$v_1^{(0)} = k_2^{I} \sqrt{\frac{k_1}{k_4^{I}}} A^{3/2}$$

lánckomponense helyére a

$$v_1 = \frac{(k_2^{I} + k_2^{II}\varrho)\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_4^{I} + 2k_4^{II}\varrho + k_4^{III}\varrho^2}} A^{3/2}$$

került. A kettő viszonya, tehát az

$$F(\varrho) = \frac{1 + \beta\varrho}{\sqrt{1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho^2}}$$

$$\left(\text{ahol } \beta = \frac{k_2^{II}}{k_2^{I}}, \quad \delta_1 = \frac{k_4^{II}}{k_4^{I}}, \quad \delta_2 = \frac{k_4^{III}}{k_4^{I}}\right)$$

kifejezés dönti el, hogy a folyamat gyorsításáról vagy lassításáról van-e szó.* Az $F(\varrho)$ függvény változása ϱ szerinti differenciálhányadosának

$$\frac{dF(\varrho)}{d\varrho} = \frac{\beta(1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho^2)^{1/2}}{(1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho^2)} -$$

$$- \frac{(1 + \beta\varrho)(1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho^2)^{-1/2}(\delta_1 + \delta_2\varrho)}{(1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho^2)} =$$

$$= (1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho^2)^{-3/2}\{\beta(1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho_2) -$$

$$- (1 + \beta\varrho)(\delta_1 + \delta_2\varrho)\} =$$

$$= (1 + 2\delta_1\varrho + \delta_2\varrho^2)^{-3/2}\{(\beta - \delta_1) + (\beta\delta_1 - \delta_2)\varrho\}$$

alakja szerint a

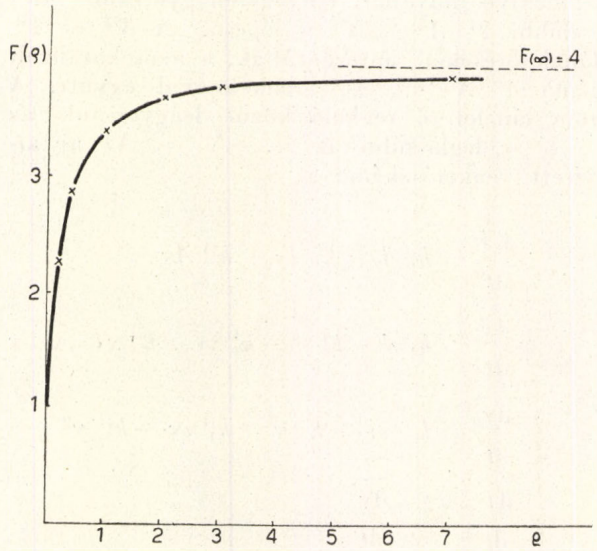
$$(\beta - \delta_1) + (\beta\delta_1 - \delta_2)\varrho$$

kifejezés előjelváltozása alapján adható meg. A függvénynek a

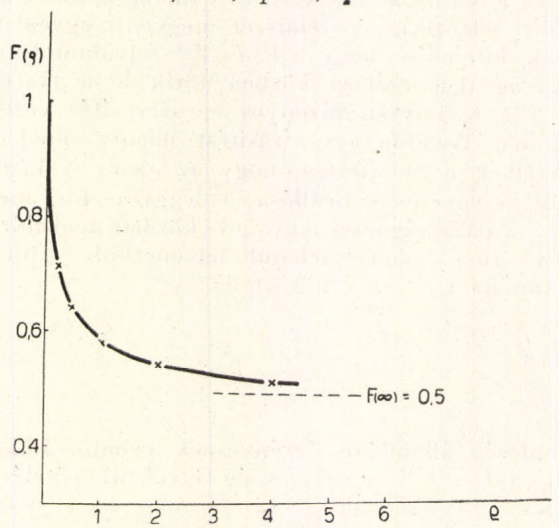
$$\varrho_m = \frac{\beta - \delta_1}{\delta_2 - \beta\delta_1}$$

helyen szélsőértéke van, éspedig $\beta\delta_1 - \delta_2 > 0$ esetén minimuma, $\beta\delta_1 - \delta_2 < 0$ esetén maximuma. Ha ϱ_m pozitív, akkor ez a szélsőérték a maximális befolyásolási lehetőséget adja meg. Ha ϱ_m negatív, akkor a szélsőérték nem esik a reális koncentráció-tartományba, tehát nincs fizikai értelme. Ekkor a fügvénynek a reális koncentráció-tartományba eső része ϱ-val, tehát I_0-val monoton változik. Az $F(\varrho)$ függvény növekedése a katalízist, csökkenése az inhibiciót jelenti (1., 2. ábra).

$$\lim_{\varrho \to \infty} F(\varrho) = \frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}} = \frac{k_2^{II}}{k_2^{I}} \sqrt{\frac{k_4^{I}}{k_4^{III}}}$$



1. ábra
Katalízis
$\beta = 8$, $\delta_1 = 2$, $\delta_2 = 4$



2. ábra
Inhibició
$\beta = 2$, $\delta_1 = 10$, $\delta_2 = 16$

Ha ϱ_m a pozitív tartományba esik, akkor attól függően, hogy a görbének maximuma vagy minimuma van a befolyásolás kezdeti szakaszán, katalízissel illetve inhibicióval van dolgunk, amely a szélsőérték elérése után csökkenő mértékűvé, sőt esetleg ellentétes értelművé válik. $\varrho \to \infty$ esetén a függvény ismét $\frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}}$ határértékhez konvergálván,

* A ϱ változó változási tartománya szigorúan véve nem terjed 0-ig. $\varrho = 0$-hoz közeledve ugyanis előbb-utóbb $I_0 < x$ lenne, holott előző fejtegetéseink alapja éppen az $I_0 \gg x$ egyenlőtlenség. Az x-re vonatkozóan tett $x \ll K$ feltevés alapján azonban nem nehéz belátni, hogy megfontolásainkból a $\varrho = 0$ helynek csak közvetlen környezetét kell kihagynunk. Ugyanis az előbbi feltétel szerint $I_0 \gg x$ úgy választható meg, hogy még mindig $I_0 \ll K$ legyen, mely esetben $\varrho = I_0/K$ igen kicsiny értéket jelent. A $F(\varrho)$ függvény tehát a $\varrho = 0$ helynek csak a közvetlen környezetében nem fejezi ki a befolyásolás viszonyait, gyakorlatilag ez azt jelenti, hogy a folyamat befolyásolását a $F(\varrho)$ függvény teljes változása írja le. (Az a kezdeti szakasz, amelyben megfontolásaink nem tekinthetők érvényesnek, azzal jellemezhető, hogy a befolyásoló anyag mennyisége összemérhető az aktív centrumok számával, vagy annál kisebb.)

a fenti négy lehetőség a következőképpen különböztethető meg:

Ha *maximumon* halad át a görbe, attól függően, hogy

$$\frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}} = \frac{k_2^{II}}{k_2^{I}} \sqrt{\frac{k_4^{I}}{k_4^{III}}} \gtrless 1$$

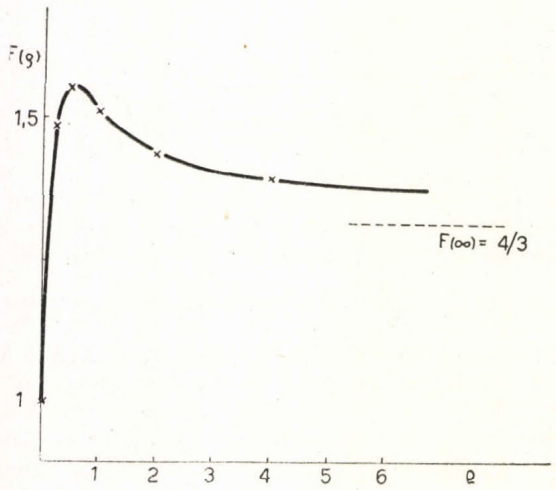
csökkenő mértékű inhibicióba átmenő

katalízissel van dolgunk, míg *minimumon* áthaladó görbe esetén aszerint, hogy

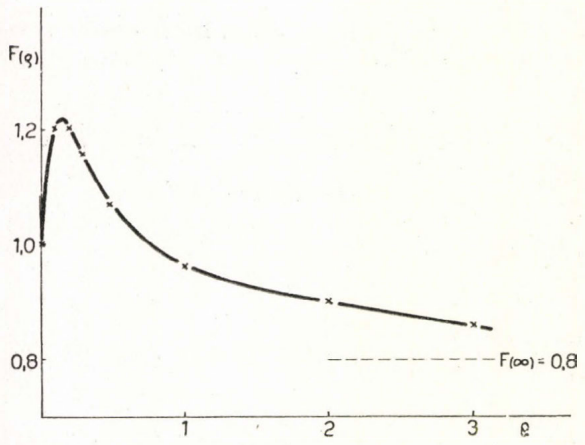
$$\frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}} = \frac{k_2^{II}}{k_2^{I}} \sqrt{\frac{k_4^{I}}{k_4^{II}}} \gtrless 1$$

katalízisbe átmenő csökkenő mértékű

inhibicióval állunk szemben. Ezt a négy lehetőséget mutatják be a következő ábrák (3.—6. ábra).



3. ábra
Csökkenő mértékű katalízis
$\beta = 4,\ \delta_1 = 1,\ \delta_2 = 9$



4. ábra
Inhibicióba átmenő katalízis
$\beta = 4,\ \delta_1 = 1,\ \delta_2 = 25$

Ugyanez a tárgyalás elvégezhető akkor is, ha a startreakció az

$$A + A \longrightarrow X + \ldots \qquad \text{illetve}$$

$$A + B \longrightarrow X + \ldots,$$

bimolekuláris reakciók valamelyikével adható meg. Ebben az esetben, az x-re vonatkozó differenciálegyenlet annyiban módosul, hogy $k_1 A$ helyére $k_1 A^2$ illetve $k_1 AB$ kerül. Ennek folytán a stacionárius aktív centrumkoncentrációra adódó

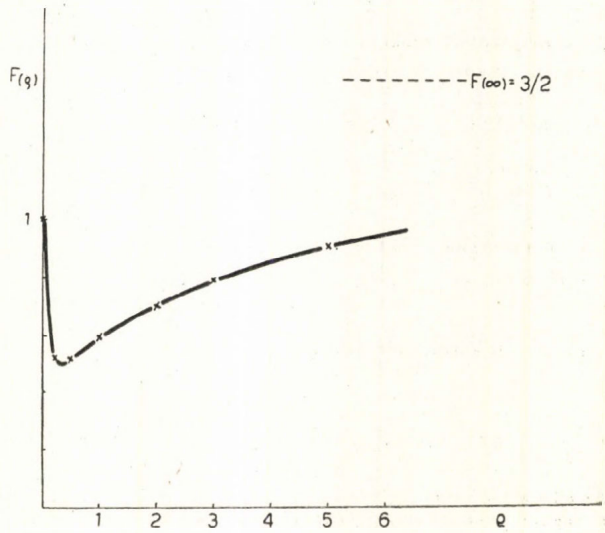
$$x_{st.} = \sqrt{\frac{k_1 A^2}{k_4^{I} + 2 k_4^{II} \varrho + k_4^{III} \varrho^2}}$$

illetve

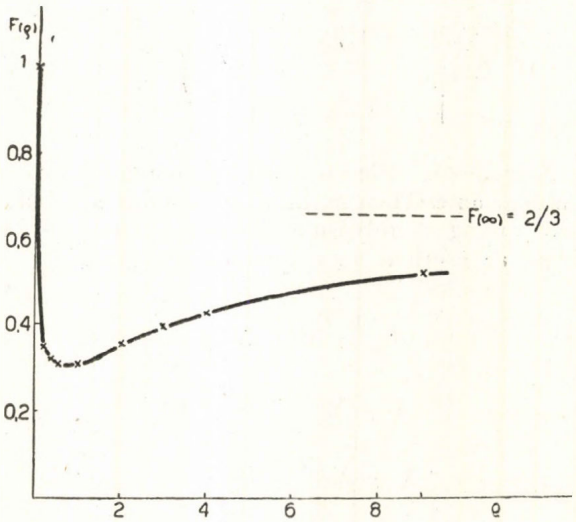
$$x_{st.} = \sqrt{\frac{k_1 AB}{k_4^{I} + 2 k_4^{II} \varrho + k_4^{III} \varrho^2}}$$

kifejezéseket figyelembe véve és megfontolva, hogy a nem befolyásolt reakcióban

$$x_{st.}^{0} = \sqrt{\frac{k_1 A^2}{k_4^{I}}}$$



5. ábra
Katalízisbe átmenő inhibició
$\beta = 3,\ \delta_1 = 40,\ \delta_2 = 4$



6. ábra
Csökkenő mértékű inhibició
$\beta = 2,\ \delta_1 = 80,\ \delta_2 = 9$

illetve

$$x_{st.}^{(0)} = \sqrt{\frac{k_1 AB}{k_4^{I}}}$$

F(ϱ)-ra ugyanaz a kifejezés nyerhető, mint az előbbiekben.

Lényegében ugyanezen az úton tárgyalhatók azok az esetek is, amelyekben a letörési reakciók egyike vagy másika vagy mindkettő elsőrendű sebességi egyenlet szerint folyik le.

1. táblázat

Összefoglaló táblázat az egyes eseteket jellemző adatokról

k_4^{I}, k_4^{III} elsőrendű konstansok	k_4^{I} első-, k_4^{III} másodrendű konstansok	k_4^{I} másod-, k_4^{III} elsőrendű konstansok	k_4^{I}, k_4^{III} másodrendű konstansok
1. A nem befolyásolt reakció rendje (stacionárius esetben):			
2	2	3/2	3/2
2. A befolyásolt reakció rendje (stacionárius esetben):			
a) $\varrho = 0$ közelében vegyes	kb. 2	vegyes	3/2
b) $\varrho = \infty$ határesetben			
2	3/2	2	3/2
. A befolyásolási faktor			
A és ϱ függvénye	A és ϱ	A és ϱ	csak ϱ
a) $\varrho = 0$ körüli változása $m_0 = \left.\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right\|_{\varrho=0}$			
$\beta - \delta_- - 2\delta_1 \alpha A$	$\beta - 2\delta_1 \alpha A$	$\beta - \delta_1 - \frac{1}{2}\frac{\delta_2}{\sqrt{\alpha A}}$	$\beta - \delta_1$ *

Az első két esetben A-ban, a harmadikban $A^{-1/2}$-ben lineáris, a negyedikben állandó. Tengelymetszeteik

$\beta - \delta_2$	β	$\beta - \delta_1$	$\beta - \delta_1$
iránytangenseik			
$-2\delta_1 \alpha$	$-2\delta_1 \alpha$	$-\delta_2/2\sqrt{\alpha}$	0

b) A befolyásolási faktor viselkedése ϱ nagy értékeinél:

$$F(\infty, A) = \beta/\delta_2 \qquad F(\infty, A)\sqrt{A} = \frac{\beta}{\sqrt{\alpha \delta_2}} \qquad \frac{F(\infty, A)}{\sqrt{A}} = \frac{\beta\sqrt{\alpha}}{\delta_2} \qquad F(\infty) = \frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}}$$

A számolás teljesen hasonló módon folytatható le abban az esetben is, ha a folyamatot két különböző anyag befolyásoló hatásának tesszük ki. Ebben az esetben az alapreakció

$$A \xrightarrow{k_1} B + X$$

$$A + X \xrightarrow{k_2^{I}} B + X'$$

$$X + X \xrightarrow{k_4^{I}} B$$

* α itt és a továbbiakban a $\frac{k_1}{k_4^{I}}$ hányadost jelenti.

szkémáját az

$$I + X \underset{}{\overset{K_I}{\rightleftarrows}} Y$$

$$A + Y \xrightarrow{k_2^{II}} B + Y'$$

$$X + Y \xrightarrow{k_4^{II}} B + I$$

$$Y + Y \xrightarrow{k_4^{III}} B + 2I$$

továbbá

$$L + X \underset{}{\overset{K_L}{\rightleftarrows}} Z$$

$$A + Z \xrightarrow{k_2^{II'}} B + Z'$$

$$X + Z \xrightarrow{k_4^{II'}} B + L$$

$$Z + Z \xrightarrow{k_4^{III'}} B + 2L$$

befolyásolási reakciók mellett még az

$$Y + Z \xrightarrow{k_4^{IV}} B + I + L$$

letörési reakcióval is ki kell egészíteni. Ismét a gyökstabilizációt jelentő és egyensúlyhoz vezető reakciókat véve leggyorsabbnak, felírhatók az $\frac{Ix}{y} = K_I$ és $\frac{Lx}{z} = K_L$ összefüggések, s most is érvényes, mint az előző tárgyalásnál, hogy $I + y = I_0$ valamint az ezzel analóg egyenlet a másik befolyásoló anyagra nézve, $L + z = L_0$. Ekkor pedig — a köztitermék és a befolyásoló anyag koncentrációi közötti nagy különbséget figyelembe véve — az y és z kifejezhetők mint az x függvényei.

$$y = \frac{I_0}{K_I + x} x \approx \varrho x \quad \text{és} \quad z = \frac{L_0}{K_L + x} x \approx \sigma x$$

ahol $\varrho = I_0/K_I$ és $\sigma = L_0/K_L$. Ezen összefüggések figyelembevételével a fenti reakciószkéma

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A - k_I^{+} xI + k_I^{-} y - k_L^{+} xL + k_L^{-} z - k_4^{I} x^2 - k_4^{II} xy - k_4^{II'} xz$$

$$\frac{dy}{dt} = k_I^{+} xI - k_I^{-} y - k_4^{III} y^2 - k_4^{II} xy - k_4^{IV} xz$$

$$\frac{dz}{dt} = + k_L^{+} xL - k_L^{-} z - k_4^{III'} z^2 - k_4^{II'} xz - k_4^{IV} yz$$

(ahol k_I^{+} és k_L^{+} az I illetve L anyaggal kapcsolatos egyensúlyi reakciók sebességi állandói) differenciálegyenletrendszerének összevonása az

$$(1 + \varrho + \sigma)\frac{dx}{dt} = k_1 A - (k_4^{I} + 2k_4^{II}\varrho + 2k_4^{II'}\sigma + k_4^{III}\varrho^2 + 2k_4^{IV}\varrho\sigma + k_4^{III'}\sigma^2) x^2$$

differenciálegyenlethez vezet. Ebből stacionárius állapotban

$$x_{st.} = \sqrt{\frac{k_1 A}{k_4^{I} + 2k_4^{II}\varrho + 2k_4^{II'}\sigma + k_4^{III}\varrho^2 + 2k_4^{IV}\varrho\sigma + k_4^{III'}\sigma^2}}$$

összefüggés következik. Ennek felhasználásával a stacionárius reakció lánckomponensének sebessége, mint a reagáló anyag és a befolyásoló katalizátorok koncentrációinak függvénye, a következő egyenlettel adható meg:

$$v_{st.} = (k_2^{I} + k_2^{II}\varrho + k_2^{II'}\sigma)\, A\, x_{st.}$$

Mivel a nem befolyásolt esetben $v_{st.}^{(0)} = k_4^{I}\sqrt{\frac{k_2}{k_4^{I}}}\, A^{3/2}$, a befolyásolási faktor a következő alakot ölti:

Hogy melyik esettel van dolgunk, azt a $F(\varrho, \sigma)$ függvény együtthatóinak vizsgálatával dönthetjük el. Ezek az együtthatók részint az egyes elemi reakciók sebességi állandóiból, részint a katalizátorok összkoncentrációiból tevődnek össze. Így megtörténhetik, hogy a koncentráció változásával a befolyásolás természete az egyik típusból a másikba megy át. Az egyes sebességi állandók, illetve ezek egymáshoz való viszonyainak értékei alkalmasan megválasztott koncentrációk mellett vizsgálhatók.*

$$F(\varrho, \sigma) = \frac{1 + \beta_1\varrho + \beta_2\sigma}{\sqrt{1 + 2\delta_1\varrho + 2\delta_2\sigma + \delta_3\varrho^2 + 2\delta_4\varrho\sigma + \delta_5\sigma^2}}$$

ahol β_1, β_2, δ_1, δ_2, δ_3, δ_4 és δ_5 rendre

$$\frac{k_2^{II}}{k_2^{I}},\ \frac{k_2^{II'}}{k_2^{I}},\ \frac{k_4^{II}}{k_4^{I}},\ \frac{k_4^{II'}}{k_4^{I}},\ \frac{k_4^{III}}{k_4^{I}},\ \frac{k_4^{IV}}{k_4^{I}} \quad \text{és} \quad \frac{k_4^{III'}}{k_4^{I}}$$

hányadosokat jelentik.

Vizsgáljuk meg ezen befolyásolási tényezőnek az összetételtől való függését akkor, ha a kétféle katalizátor összes mennyisége ($I_0 + L_0 = \Sigma$) állandó. Ekkor

$$I_0 + L_0 = K_I\varrho + K_L\sigma = \Sigma$$

és így

$$\sigma = \frac{K_I}{K_L}(\varrho_0 - \varrho) = K(\varrho_0 - \varrho) \quad \text{ahol } \varrho_0 = \frac{\Sigma}{K_I}$$

Ennek felhasználásával a befolyásolási faktor értéke lesz:

A gyakorlati esetekben a katalizált vagy inhibiált folyamat sebességére jellemző adatokat mint a befolyásoló anyag vagy anyagok koncentrációinak függvényét ábrázolva olyan görbékhez jutunk el, amelyek a fentebb ismertetett esetek valamelyikéhez hasonlítanak. Esetleg egy egyszerű transzformáció segítségével, a kísérletileg talált görbék az elméleti görbével nagy mértékben fedésbe is hozhatók. Egy ilyen analógia, esetleg egyezés igen értékes felvilágosítást nyújt a katalizált vagy inhibiált reakciók mechanizmusára nézve, amennyiben a látszólagos reakciórend, a görbék meredekségének vizsgálata, szélsőértékeinek kialakulása, az egyes elemi reakciólépcsők természetére és a szkéma felépítésére enged következtetést.

Intézetünkben most vannak folyamatban azok a vizsgálatok, amelyekben a reakció sebessége mint a katalizátor- vagy inhibitor-koncentráció függvénye képezi kutatásaink tárgyát. Sikerült azonban az irodalomban leírt reakciók közül,

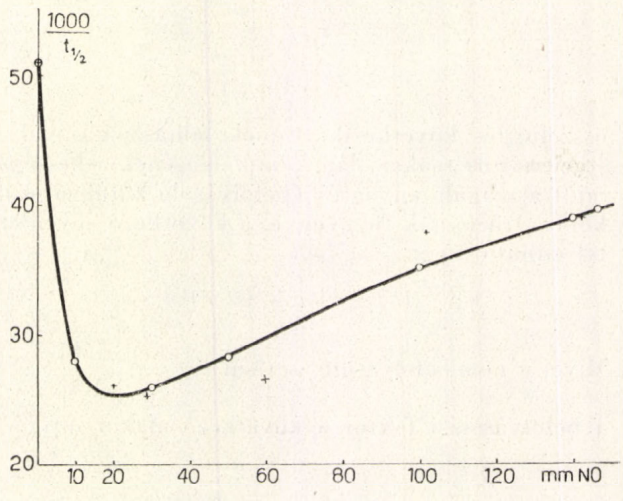
$$F(\varrho) = \frac{1 + \beta_2\frac{\Sigma}{K_L} + (\beta_1 - \beta_2 K)\varrho}{\sqrt{\left(1 + 2\delta_2\frac{\Sigma}{K_L} + \delta_5\frac{\Sigma^2}{K_L^2}\right) + 2\left\{\delta_1 - \delta_2 K + (\delta_4 - \delta_5 K)\frac{\Sigma}{K_L}\right\}\varrho + (\delta_3 - 2\delta_4 K + \delta_5 K^2)\varrho^2}}.$$

Ennek a függvénynek a $0 \leqq \varrho \leqq \frac{\Sigma}{K_I}$ tartománybeli változása adja meg a befolyásolás mértékét. Lehetséges, hogy ennek a függvénynek ϱ változásával a fenti tartományban szélsőértéke van. Ekkor a befolyásolás vagy maximumot vagy minimumot mutat. Ellenkező esetben, amikor tehát a függvénynek a reális koncentráció-tartományban nincs szélsőértéke, a befolyásolási faktor az összetétellel monoton változik. Érdekessége az előbbi két esetnek van: a maximumon áthaladó befolyásolási faktor a promotor hatást jelenti, a minimumon áthaladó függvény pedig a két katalizátor egymásra gyakorolt mérgező hatását fejezi ki.

* Egyébként a két befolyásoló anyag egymásra (és ezen keresztül a reakcióra) kifejtett hatásának tanulmányozása nagy gyakorlati fontosságú is, mert belőle a befolyásolás optimumára következtethetünk. Ebben a vonatkozásban a δ_4 viszony meghatározásának van jelentősége, mivel a többieket az egy anyaggal való befolyásolás alapján lehet meghatározni. Ennek útja pl. az lehet, hogy a katalitikus folyamatot az egyik befolyásoló anyag alkalmasan megválasztott konstans értékeinél mint a másik koncentrációjának függvényét elemezzük. Ekkor az utóbbi változó függvényeként olyan befolyásolási faktor írja le a folyamatot, mint amilyennel egyszerű befolyásolásnál találkoztunk, amelyben azonban az együtthatók az első befolyásoló anyag koncentrációjának függvényei. Ezek közül a gyök alatti kifejezés lineáris együtt. hatója $2(\delta_2 + \delta_4\varrho)$ a ϱ-ban lineáris, s iránytangense $2\delta_4$. Ebből δ_4 mint egy egyenes iránytangense határozható meg-

éspedig a propilaldehid nitrogénoxid által inhibitált és katalizált bomlásának[7] kísérleti adataiból nemcsak a befolyásolás természetére és mértékére vonatkozóan következtetéseket levonni és ezzel a fenti elméleti fejtegetéseinknek mintegy kísérleti alátámasztását megadni, hanem a szukcesszív approximáció Euler—Cauchy-féle poligon-módszerével az egyes sebességi állandó számértékét is megkeresni. A számításokból kiderült, hogy a propilaldehid bomlásánál keletkező gyök a nitrogénoxiddal meglehetősen stabilis komplexhez vezet el, úgyhogy mindaddig, amíg szabad nitrogénoxid van jelen, szabad gyökökön át lefolyó reakcióval nem is kell számolni. (A dietiléter nitrogénoxid által akadályozott termikus bomlásánál[8] a szabad gyök a nitrogénoxiddal egyensúlyhoz vezetően stabilizálódik, tehát itt mind a szabad, mind a stabilizált gyök egyidejűleg reakcióba lép.)

A számítás menete és egyben a szukcesszív approximációval nyert sebességi állandók értékei az alábbi táblázatrészletből láthatók (2. táblázat).



7. ábra

A propilaldehid bomlási sebessége mint a nitrogénoxid-koncentráció függvénye

2. táblázat

Approximációs görbe; NO = 3 mm

$k_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$; $k_2^{I} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$; $k_2^{II} = 7 \cdot 10^{-4}$; $k_4^{I} = 4 \cdot 10^{-4}$; $k_4^{II} = 8 \cdot 10^{-2}$; $k_4^{III} = 1 \cdot 10^{-3}$

t	A	ΔA	$k_2^{I}RA$	$k_2^{II}A \cdot RNO$	k_1A	$k_4^{I}R^2$	$k_4^{II}R \cdot RNO$	ΔR	R	$k_4^{III}R(NO)^2$	ΔRNO	RNO
15	159,00	1,82	—	—	3,65	—	—	—	—	—	1,82	1,82
30	157,17	3,81	—	2,01	3,61	—	—	0,60	0,60	0,03	1,17	3,00
45	153,35	3,92	1,10	3,22	3,52	0,001	1,44	0,99	1,59	0,09	—	3,00
75	149,42	9,43	2,86	3,13	3,44	0,007	3,83	0,49	1,10	—	—	8,00
105	139,98	8,01	1,85	2,94	3,22	0,007	2,64	0,47	1,58	—	—	3,00
135	131,97	8,30	2,50	2,77	3,03	0,010	3,71	0,85	0,72	—	—	3,00

A közelítő számításokat addig folytattuk, ameddig az eredeti anyag mennyiségének éppen fele elfogyott. Ezen időtartamok (felezési idők) reciprok értékei mint a nitrogénoxid koncentráció függvényei láthatók a 7. ábrán, ahol a kihúzott görbe a *Staveley* és *Hinshelwood* által kísérletileg meghatározott reciprok felezési időket ábrázolja, míg a keresztek az általunk a szukcesszív approximációval kapott értékeket tüntetik fel.

Tekintve azt, hogy *Hinshelwood* és munkatársa közleményében a reakciókra vonatkozóan csak igen kevés jellemző adatot találtunk, — az egész approximációt csak nagyon kevés adatra lehetett felépíteni — a számított és nyert értékek egyezése igen jónak mondható. Ez egyúttal annak is a bizonyítéka, hogy a vázolt szkémával a homogén katalízis és inhibició mechanizmusa a valóságot tükrözően írható le.

A reakciókinetika eddig is ismert olyan mechanizmusokat, amelyek bizonyos katalizált vagy akadályozott folyamatok sebességére vonatkozóan adtak kvalitatív felvilágosítást. Nem volt azonban tisztázott a szubsztrátum és a katalizátor közötti kapcsolat kérdése. Éppen ezért a felállított szkéma alapján közelítő számítások sem voltak végezhetők. A gyökstabilizáció és a négylépcsős mechanizmus megállapításainak felhasználásával nyert sebességi egyenletek nemcsak az eddigi, az egyes esetekre talált sebességi egyenletek általánosítását jelentik, (amelyből az előbbiek mint speciális határesetek redukálhatók) hanem az egyes mechanizmusok által meghatározott befolyásolási függvények különböző alakjai lehetővé teszik az érvényesülő szkémák közötti megkülönböztetéseket, a közelítő számítások elvégzésével pedig a homogén katalízis és inhibició mechanizmusába eddig el nem ért bepillantást nyerhettünk.

Függelék

Az 1. táblázatban foglaltuk össze azokat a jellegzetes eredményeket, amelyek a 4^{I} és 4^{III} letörési reakciók rendje szerint változnak. Az alábbiakban ezeknek a számolásoknak az egyes esetekre való részletes elvégzésétől eltekintünk, csupán a hozzájuk vezető utat mutatjuk be.

[7] *Staveley, L. A. K.* és *Hinshelwood, C. N.*: J. Chem. Soc. London, 1936. 812.

[8] *Staveley, L. A. K.* és *Hinshelwood, C. N.*: Proc. Roy. Soc. London, *A 154*, 1936, 335.

a) Abban az esetben, amikor mindkét letörési reakció elsőrendű, a stacionárius koncentrációra

$$x_{st.} = \frac{\sqrt{(1 + \delta_2 \varrho)^2 + 8 \alpha \delta_1 A \varrho} - (1 + \delta_2 \varrho)}{4 \delta_1 \varrho}$$

adódik.

b) Amikor 4^{I} első-, 4^{III} másodrendű reakció, az analóg számolás az

$$x_{st.} = \frac{\sqrt{1 + 4 \alpha A (2 \delta_1 + \delta_2 \varrho) \varrho} - 1}{2 (2 \delta_1 + \delta_2 \varrho) \varrho}$$

eredményhez vezet, míg

c) ha 4^{I} másod-, 4^{III} elsőrendű reakció, az

$$x_{st.} = \frac{\sqrt{\delta_2^2 \varrho^2 + 4 \alpha A (1 + 2 \delta_1 \varrho)} - \delta_2 \varrho}{2 (1 + 2 \delta_1 \varrho)}$$

eredményt adja, ahol mindhárom esetben $\alpha = \frac{k_1}{k_4^1}$.

Mivel a) és b) esetén $x_{st.\,\varrho=0} = x_{st.}^{(0)} = \alpha A$, c) esetén pedig $x_{st.}^{(0)} = \sqrt{\alpha A}$, a befolyásolási faktor

a) és b) esetén $F(\varrho, A) = \frac{(k_2^1 + k_2^{II} \varrho) A x_{st.}}{k_2^1 \alpha A^2} = \frac{1 + \beta \varrho}{\alpha A} x_{st.}$

c) esetén $F(\varrho, A) = \frac{(k_2^1 + k_2^{II} \varrho) A x_{st.}}{k_2^1 \sqrt{\alpha A}\, A} = \frac{1 + \beta \varrho}{\sqrt{\alpha A}} x_{st.}$

Ezek a kifejezések ϱ mellett a reagáló anyag A koncentrációjának is függvényei. Változásuk szempontjából karakterisztikus $\varrho = 0$ körüli változási sebességük (m_0). Ezeknek értékei a) és b) esetén az

$$m_0 = \left.\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right|_{\varrho=0} = \frac{\beta x_{st.}^{(0)}}{\alpha A} + \frac{1}{\alpha A} \left.\frac{\partial x_{st.}}{\partial \varrho}\right|_{\varrho=0}$$

kifejezés kifejtésével az

a) $m_0 = \beta - \delta_2 - 2\delta_1 \alpha A$

b) $m_0 = \beta - 2\delta_1 \alpha A$

összefüggésekből adódnak, míg c) esetén

$$m_0 = \left.\frac{\partial F}{\partial \varrho}\right|_{\varrho=0} = \frac{\beta x_{st.}^{(0)}}{\sqrt{\alpha A}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha A}} \left.\frac{\partial x_{st}}{\partial \varrho}\right|_{\varrho=0}$$

figyelembevételével

$$c)\ m_0 = \beta - \delta_1 - \frac{1}{2} \frac{\delta_2}{\sqrt{\alpha A}}$$

nyerhető. Ezen kifejezések közül az első kettő A-ban, a harmadik $A^{-1/2}$-ben lineáris. Tengelymetszeteik rendre $\beta - \delta_2$, β, $\beta - \delta_1$, iránytangenseik értéke pedig $-2\delta_1 \alpha$, $-2\delta_1 \alpha$, $\frac{\delta_2}{\sqrt{\alpha A}}$.

Ugyanígy jellegzetesek kifejezéseinkre a stacionárius éeakció rendjére belőlük levezethető értékek. ϱ-nak 0 körüli rs igen nagy értékeinél ($\varrho = \infty$) meghatározva a sebességi egyenletek legjelentősebb nagyságrendű tagjait, megállapítható, hogy hogyan módosul a stacionárius reakció rendje a befolyásolás következtében. Hasonlóan megállapítható az $F(\varrho, A)$ kifejezések $\varrho \longrightarrow \infty$ esetén mutatott viselkedése is.

Ezeknek a számolásoknak az eredményeit is az 1. táblázat tartalmazza.

The mechanism of the homogeneous chain catalysis and inhibition. *Z. G. Szabó, P. Huhn* and *Á. Bergh.*

The unitary and general mechanism of the homogeneous catalysis and inhibition may be developed on the basis of the principle of the stabilization of free radicals. The mathematical difficulties arising from the complexity of the process can be readily eliminated through the four stage mechanism scheme. The active intermediate of the reaction coupled with the influencing substance reacts faster with the substrate than the free intermediate ; this represents the acceleration, the catalysis. The stabilized intermediate again, will break down faster with the non-stabilized one, than on mutual interaction of two unstabilized chain carriers ; this causes the decrease of the rate of conversion, i. e. the inhibition.

The quotient of the rate expessions of the influenced and noninfluenced processes gives the influencing factor as the function of the rate constants of the single elementary reaction stages and of concentration of the influencing substance (ϱ) and the substrate, respectively. The variation of the function F (ϱ) characterizes the nature of the influencing. This variation can take place in very different ways depending on the relation of the values of the rate constants, further on the mechanisms of the influenced and influencing reactions. The course of the influencing may be monotonous, or it may possess extrem value, the catalysis may turn into inhibition and *vice versa*. In case, if the process is influenced by two different substances the maximum of the influencing factor represents the promotor effect, on the other hand, the function passing through the minimum denotes the poisoning effect of the two catalysators on each other. Practically, one can conclude on the mechanism from the comparison of the function plotted at different catalysator concentrations and the general types. The theoretical establishments can be evidenced also numerically on the model of the propylaldehyde decomposition inhibited and catalysed by nitric oxide, respectively.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

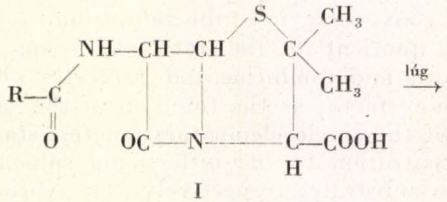
Érkezett: 1954. IX. 28.

Új kémiai módszer penicillin meghatározására

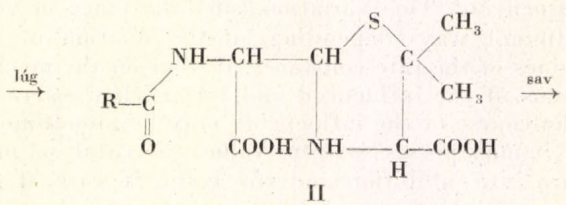
TOKÁR GÉZA, SIMONYI ISTVÁN, GÁL GYÖRGY

A penicillin vizsgálatára és meghatározására, tekintettel nagy gyógyászati jelentőségére, a szakirodalomban számos eljárás ismeretes. A penicillin bomlékonysága miatt a hatáserősség mérésének legmegbízhatóbb formája ma is a biológiai hatásmérés. A biológiai hatásmérés nehézkes kivitelezési módja tette szükségessé egyszerű és gyors penicillin-meghatározások kidolgozását, bár azok a biológiai értékmérést minden esetben nem helyettesíthetik.

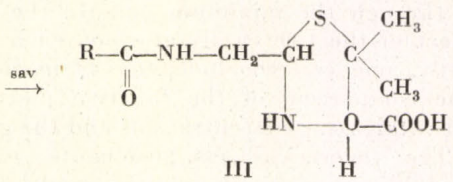
Számos eljárás ismeretes, mely a penicillin kémiai, fizikai valamint fizikai-kémiai úton történő meghatározását írja le[1–8]. A gyakorlatban legjobban elterjedt vizsgálati módszer *Aleino*-tól[1] származik, és azon megfigyelésen alapszik, hogy a penicillin (I) lúgos bomlásánál keletkező penicilloinsav (II), mely savanyú közegben dekarboxileződik és átalakul penicillosavvá (III), jódot fogyaszt, míg az aktív penicillin nem.



I



II

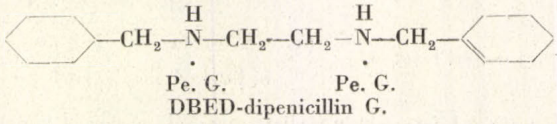


III

(Az R-gyök helyettesítői szerint az alábbi penicillin-féleségeket különböztetik meg:
$R = CH_3CH_2CH = CHCH_2$- (Δ^2 pentenil-penicillin) vagy F. penicillin,
$R = C_6H_5CH_2$- (benzilpenicillin) vagy G. penicillin,
$R = HOC_6H_5CH_2$- (p. oxibenzilpenicillin) vagy X. penicillin,
$R = CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$- (n-heptil-penicillin) vagy K. penicillin.

A leggyakrabban használt penicillin-féleség a G. penicillin. Vizsgálatainkat G. penicillinnel végeztük, s a következőkben R alatt benzil-gyök értendő.)

Az Aleino-féle jodometriás meghatározás hátránya, hogy nem használható, ha a penicillin mellett egyéb jódot fogyasztó anyagok is jelen vannak. Az eljárás nem használható az egyik legújabban jól bevált penicillin-származék a dibenziletiléndiamin-dipenicillin G. (IV) meghatározására sem, mivel ez a vegyület az adott vizsgálati körülmények mellett gyakorlatilag oldhatatlan.



DBED-dipenicillin G.

IV

Hasonló a helyzet az irodalomból ismert többi vizsgálati módszer esetében is.

Vizsgálatainknál azon megfigyelésünkből indultunk ki, hogy a penicillin a Fehling-reagenst redukálja, már hidegen állás közben megindul a redukció, míg melegítésre egy-két perc alatt a reakció lejátszódik.

Megpróbáltuk a kivált Cu_2O-csapadék mérését *Bertrand* szerint, azonban az ily módon kapott értékek nem voltak kielégítőek. A penicillin Fehling-reagenssel történő oxidációjával egyidejűleg ammónia fejlődik, melyet ammóniumklorid formájában izoláltunk és identifikáltunk.

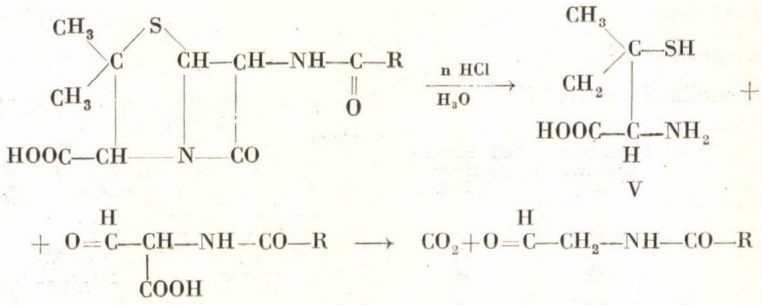
Ismert mennyiségű G. pencillin-káliumot mértünk be a Schulek—Vastagh-féle ammóniadesztilláló készülék lombikjába, azt Fehling-reagenssel forraltuk. A szedőbe ismert mennyiségű és titerű savat öntöttünk, melyben a desztillátumot felfogtuk, majd a sav feleslegét visszamérve azt találtuk, hogy penicillinre számolva egy egyenértéknyi ammónia desztillált át.

A penicillint lúgoldattal forralva — ugyanolyan koncentrációnál, mint amilyent a Fehling-reagenssel történő oxidációnál alkalmaztunk — ammóniafejlődés nem volt észlelhető.

A fenti kísérletekkel bizonyítható, hogy a penicillin Fehling-reagens hatására beállott bomlásánál a penicillin-molekulában lévő két nitrogén közül az egyik kvantitatíve ammóniává alakul át.

Wiley[9] leírja, hogy a penicillint normál sósavval forralva három bomlástermék keletkezik: penicillamin (V), penaldinsav (VI), mely széndioxid-vesztés közben penilloaldehiddé (VII) alakul.

[1] *J. F. Aleino:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *18.* 1946. 619.
[2] *J. Scudi:* J. Biol. Chem., *164.* 1944. 183.
[3] *A. L. Jaroslawzew, A. N. Klimow:* Zs. Obscsej Himii, *20.* 1950. 2279.
[4] *Scudi, Jelinek:* J. Biol. Chemistry, *164.* 1946. 195.
[5] El Monitor de la Farmacia, 1949. 146. old.
[6] *J. V. Scudi, H. B. Woodruff:* The Chemistry of Penicillin. 1949. Princeton University Press, 1949. 1025. old.
[7] *Merrios:* J. Biol. Chemistry, *164.* 1946. 725.
[8] *Th. Grenfell, J. A. Means, E. V. Brown:* J. Biol. Chem. *170.* 1947. 527.
[9] *R. H. Wiley:* Chem. Rev., *37.* 1945. 401.



V

VI VII

G. penicillin-káliumot normál sósavval főztünk egy órát. Az oldat semlegesítése után Fehling-reagenssel forralva, ammónia-fejlődés és Cu_2O kiválása volt észlelhető.

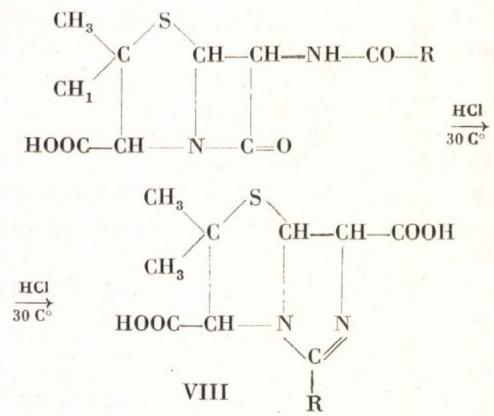
A penicillamin[10] merkurikloriddal komplex alakjában leválasztható. Ezért egy újabb próbánál a G. penicillin-káliumot normál sósavval egy órát forralva, majd merkurikloriddal a penicillamint leválasztva, az oldatból kiszűrtük. Az oldatot Fehling-reagenssel forralva a redukció végbement, ammónia-fejlődés közben.

A kiszűrt penicillamin komplexet savanyú vizes oldatban kénhidrogénnel higanymentesítettük, majd a szűrés után visszamaradt oldatból a kénhidrogént kiforralva, Fehling-reagenssel kezelve a penicillamin a reagenst nem redukálta, és ammónia sem szabadult fel.

Ily módon megállapítható volt, hogy a felszabaduló ammónia a penilloaldehidből illetve a savamid-nitrogénből keletkezett.

Az előzőkben megemlékeztünk arról, hogy a penicillin lúgos kezelésénél[1] dezaktiválódik és a laktam-gyűrű felhasadása mellett penicilloinsavvá (II) alakul, mely kísérleteink szerint a Fehling-reagenst redukálta egyenértéksúlynyi ammónia keletkezése közben. Hasonló eredményt kaptunk akkor is, ha a penicilloinsavat (II) savanyúan dekarboxileztük penicillosavvá (III).

A penicillin híg ásványi savak hatására 30 C°-on izomerizálódik és penilsavvá (VIII) alakul át[9].

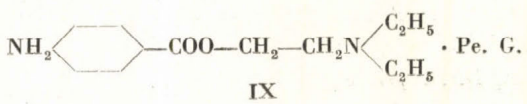


VIII

G. penicillint vizes oldatban 2 p_H-n hagytuk állni 24 órát 30 C°-on, majd az izomerizálódás megtörténte után az oldatot butanollal többször kiráztuk. A butanolos oldatot csökkentett nyomáson, alacsony hőfokon bepárolva fehér kristályok alakjában a penilsav (VIII) kristályosodott ki. Az így kapott termékeket Fehling-reagenssel forralva, ammónia-fejlődés nem volt kimutatható és a reagens nem redukálódott. A kísérletek alapján megállapítható tehát, hogy a Fehling-reagens redukálja a penicillint (I) valamint a bomlástermékek közül azokat, melyeknél a savamid-rész érintetlen: a penicilloinsavat (II), a penicillosavat (III), a penilloaldehidet (VII), és természetesen nem redukálja a penicillamint (V) valamint a penilsavat (VIII).

Ezen kísérletek elvégzése után megpróbáltuk a Fehling-reagenssel történő oxidatív hidrolízissel különböző penicillin-sók meghatározását, különös tekintettel az olyan penicillin-készítményekre és penicillin-sókra, melyek az eddig ismert módszerekkel nem vagy csak igen körülményesen voltak meghatározhatók.

A módszer használhatóságának megállapítására összehasonlító vizsgálatokat végeztünk G. penicillin-kálium valamint prokain-penicillin G.-vel (IX) oly módon, hogy elvégeztük a vizsgálatot *Aleino*[1]



IX

módszerével valamint az általunk kidolgozott módszerrel. Az alábbi táblázatokban foglaltuk össze 1 mg anyagra vonatkoztatva [nemzetközi egységekben (NE) mérve] a kapott értékeket.

1. táblázat

G. penicillin-kálium

1 mg G. penicillin-kálium = 1595 NE

	Jodometriás módszer, NE/mg	Oxid. hidrolízis módszer, NE/mg
1 mg G. pen. kal.	1523	1526
	1521	1520
	1590	1592
	1523	1528
	1592	1590

A prokain-penicillin G.-nél az egyenértéksúly a molekulasúly felével egyenlő, mert a lúgos főzésnél a prokain p-aminobenzoesavnátriummá (X) és dietilaminoetanollá (XI) hidrolizált. A dietil-

[10] *J. Klosa:* Antibiotika, 1952. Berlin, 84. old.

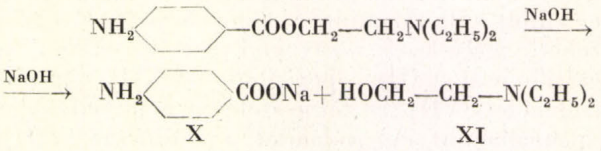
2. táblázat

Prokain-penicillin G.

1 mg prokain-penicillin G. = 1009 NE

	Jodometriás módszer, NE/mg	Oxid. hidrolízis módszer, NE/mg
1 mg Procain pen. G.	964	969
	965	968
	983	988
	955	957
	999	1000

aminoetanol vízgőzzel kvantitatíve átdesztillál és ekvivalens savat fogyaszt.



Dibenziletiléndiamin-dipenicillin G.-vel (IV) végzett vizsgálatainknál biológiai úton mért értékekkel hasonlítottuk össze módszerünket, mivel más kémiai módszer nem állt rendelkezésünkre.

3. táblázat

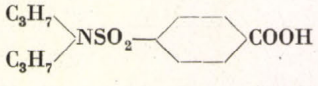
Dibenziletiléndiamin-dipenicillin G.

1 mg dibenziletiléndiamin-dipenicillin G. = 1301 NE

	Biológiai érték, NE/mg	Oxid. hidrolízis módszer, NE/mg
1 mg DBED pen. G.	1196	1185
	1240	1225
	1210	1215

A következőkben penicillin kombinációs készítményeknél vizsgáltuk meg a módszer használhatóságát. Vizsgáltuk az Oracillin dragéet, mely a penicillin G.-kálium mellett kinin-hidrokloridot és amidazofent is tartalmaz. A meghatározásokat a tabletta masszával közvetlen végeztük el.

Megfelelő értéket adott a penicillin G.-kálium—p-(di-n-propilszulfamil)-benzoesav (XII) kombináció is



XII

valamint DBED-dipenicillin G., G. penicillin-kálium és a p-(di-n-propilszulfamil)-benzoesav (XII) kombináció. Vizsgáltuk továbbá a különböző olajos és vizes penicillin-szuszpenziókat is. Az eredmények itt is a várakozásnak megfelelően alakultak.

A vizsgálatokat 0,1 és 0,01 normál méretben is el lehet végezni, az eredmények mindkét esetben megfelelőek.

Kísérleti rész

Reagens oldatok : 0,1 normál méretnél :

I. 60 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ 1000 ml desztillált vízben oldva.

II. 34 g NaOH és 100 g káliumnátriumtartarát 1000 ml desztillált vízben oldva.

III. 0,1 n HCl-oldat.

IV. 0,1 n NaOH-oldat.

V. Metilvörös indikátor oldat.

0,01 *méretnél :*

I. 6 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ 1000 ml desztillált vízben oldva.

II. 4,5 g NaOH és 10 g káliumnátriumtartarát 1000 ml desztillált vízben oldva.

III. 0,01 n HCl-oldat.

IV. 0,01 n NaOH-oldat.

V. Metilvörös indikátor oldat.

A vizsgálat kivitelezése 0,1 n méretben

A Schulek—Vastagh-féle[11] ammóniadesztilláló készülék lombikjába bemérünk 0,4 g penicillin G.-káliumot (vagy 0,3 g prokain-penicillin G.-t vagy 0,45 g DBED-dipenicillin G.-t), majd ráöntünk 40 ml I. II. reagens 1 : 1 arányú keveréket, kevés horzskövet téve a lombikba, a készüléket összeszereljük. A szedőedénybe 20 ml 0,1 n, sósavat öntünk, és úgy helyezzük a hűtő alá, hogy a hűtő vége a folyadékba érjen. A lombikot gázlánggal óvatosan felmelegítve, az oldatot lassú forrásban tartjuk, s a desztillálást addig folytatjuk, míg az oldat térfogata 1/5-ére csökken. A szedőt ekkor lejjebb eresztjük, hogy az ne érjen a folyadékba, majd a készülék csapos tölcsérén keresztül 20 ml desztillált vizet csurgatunk a lombikba, és a desztillálást újra megindítjuk, hogy a hűtőt desztillálással kiöblítsük és végül a hűtőnek a folyadékba ért végét is desztillált vízzel lemossuk. A desztillátumot felforralva 3 percig forrásban tartjuk, hogy az oldatban lévő szénsavat eltávolítsuk, majd lehűtve metilvörös indikátor mellett a savfelesleget 0,1 n NaOH-dal visszamérjük.

1 ml 0,1 n HCl = 0,0372308 g illetőleg 59383 NE G. penicillin-káliummal.

1 ml 0,1 n HCl = 0,0294206 g illetőleg 29685 NE prokain-penicillin G.-vel.

1 ml 0,1 n HCl = 0,0454308 g illetőleg 59105 NE DBED-dipenicillin G.-vel.

0,01 *n méretben* is a fent leírt módon végezzük el a vizsgálatot a 0,01 n meghatározáshoz leírt reagensekkel.

1 ml 0,01 n HCl = 3,72308 mg illetőleg 5938 NE G. penicillin-káliummal.

1 ml 0,01 n HCl = 2,94206 mg illetőleg 2968,5 NE prokain-penicillin G.-vel.

1 ml 0,01 n HCl = 4,543 mg illetőleg 5910,5 NE DBED-dipenicillin G.-vel.

Ha tablettás készítmény vizsgálatát végezzük, a megporított masszából mérjük be a megfelelő mennyiséget, és az előzőkben leírt módon járjunk el.

[11] Pharmacopoea Hungarica V., *1.* 118. old.

Olajos injekciós készítménynél elvégezhetjük úgy a vizsgálatot, hogy az ampullát felnyitva, ampullával együtt beletesszük a desztilláló készülék lombikjába és 0,1 n méretben végezzük a vizsgálatot, azonban ilyenkor 5 ml 30%-os NaOH-ot is öntünk a lombikba, hogy elegendő lúg legyen jelen a penicillin melletti olaj elszappanosításához. Ily módon végezve a meghatározást a képződött szappantól az oldat nagyon habzik. A habzást lecsökkenthetjük oly módon, hogy 0,3 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$-t teszünk a lombikba.

A habzás teljes kiküszöbölése céljából az olajos szuszpenzióból a penicillin-káliumot illetőleg nátriumot valamint prokain-penicillin G.-t meghatározhatjuk oly módon, hogy az anyag előkészítését elvégezzük a Magyar Gyógyszerkönyv[12] előírása szerint.

Az elkészített penicillines oldat 15 ml-jét mérjük be a desztilláló készülékbe, s az előzőkben leírt módon 0,01 n méretben végezzük a vizsgálatot.

Összefoglalás

A penicillint a Fehling-reagens redukálja ammónia-fejlődés közben. A penicillin-molekulában lévő két nitrogén közül a savamid-nitrogén kvantitatíve ammóniává alakul, melynek acidimetriás mérésével a reakció alkalmas a pencillin egyszerű és gyors meghatározására. Az eljárás alkalmas a dibenziletiléndiamin-dipenicillin só valamint különböző pencillin kombinációk meghatározására is.

[12] Pharmacopoea Hungarica V., *1.* 142. old.

A meghatározást legcélszerűbb elvégezni a Schulek—Vastagh-féle ammóniadesztilláló készülékben. Az analitikai pontossággal bemért penicillinhez I., II. reagens 1 : 1 arányú keverékét adva forraljuk, az átdesztilláló ammóniát ismert titerű savban fogjuk fel. A savfelesleg visszamérésével megkapjuk a keletkezett ammónia mennyiségét, ami ekvivalens a vizsgált penicillinnel.

A fenti módszer 0,1 n és 0,01 n méretben is megfelelő eredményt ad.

Neue chemische Methode zur Bestimmung des Penicillins. *G. Tokár, I. Simonyi, Gy. Gál*

Reagens von Fehling wird durch Penicillin unter Bildung von Ammoniak reduziert. Von den beiden sich im Penicillin-Molekül befindlichen Stickstoffatomen wird das eine, u. zw. das Säureamid-Stickstoff quantitativ in Ammoniak verwandelt, welches acidimetrisch schnell bestimmt werden kann. Das Verfahren ist auch zur Bestimmung des Dibenzyläthylendiamin Dipenicillin Salzes, sowie verschiedener Penicillin-Kombinationen geeignet.

Am zweckmässigsten bestimmt man das Ammoniak in der Destillations Anlage nach Schulek und Vastagh. Dem Penicillin wird das 1 : 1 Gemisch von Reagent I., II. beigegeben, aufgekocht, das überdestillierende Ammoniak in einer Säure von bekanntem Titer aufgefangen, und der Säureüberfluss titriert.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár.
Érkezett: 1954. IX. 28.

Adszorpciós indikálási folyamatok befolyásolása szerves oldószerekkel

BOGNÁR JÁNOS ÉS SÁROSI SZILVIA

Jelen tanulmányunk azon megfigyelésekből indult ki, melyeket a szerzők egyike és *Vereskői* a brillantsárgával illetve az eozinnal mint adszorpciós indikátorokkal kapcsolatban tettek[1,2]. A bromid-, jodid- és rodanid-ion argentometriás titrálásánál különben jól használható indikátorok a kloridtitrálás végpontjának jelzésére alkalmatlanok: színváltozásuk fokozatosan már az ekvivalenciapont előtt bekövetkezik. Igen élesen és pontosan jelzik azonban a klorid-titrálás végpontját is, ha az oldat egyidejűleg alkalmas kis dielektromos állandójú szerves oldószert tartalmaz. Az indikálási folyamat ilyen »szabályozása« az indikátor működésével összefüggő adszorpciós-jelenségek befolyásolásával magyarázható.

Színes csapadék (pl. Ag-fluoreszceinát, -eozinát) képződésén alapuló adszorpciós indikálási folyamatokban az indikátor működése lényegileg a titrálás folyamatában keletkező adszorbens sajátionjának illetve a festék ionjának adszorbeálódó képességétől függ. Az ekvivalenciapontban bekövetkező éles színátcsapásnak előfeltétele, hogy egyrészt a festék-ion és a vele egyező előjelű saját-ion közül ez utóbbi adszorpciója játsza a vezető szerepet az egész titrálás folyamán; másrészt az is szükséges, hogy a festék-ion adszorpciója elég erős legyen a vele ellentétes töltésű csapadékfelületen, hogy adszorpciója már minimális saját-ion-feleslegnél bekövetkezzen. Ha e feltételek valamelyike nem teljesül, úgy az indikátor a titrálás végpontjának jelzésére alkalmatlanná válik: a festék-ion adszorpciója illetve deszorpciója s ezzel a színváltozás az ekvivalenciapont előtt vagy után és többé-kevésbé elmosódottan következik be.

[1] *Bognár J., Vereskői J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 197.
[2] *Bognár J., Vereskői J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 199.

Az indikátor alkalmatlanságának leggyakrabban előforduló esete, hogy a festék-ion a vele egyező előjelű saját-ion adszorpcióját a titrálás folyamán háttérbe szorítja. Ez az eset pl., amidőn kloridot titrálunk ezüstnitráttal eozin jelenlétében. A titrálás elején a nagy klorid-koncentráció következtében a saját-ion adszorpciója még érvényesül az eozin-ionéval szemben. Titrálás folyamán azonban csökken a klorid-ionkoncentráció, s ennek következtében erősödik az eozin-ionok adszorpciója: a festék-ionok a felületről fokozatosan kiszorítják a klorid-ionokat. A csapadék jóval az ekvivalenciapont előtt bekövetkező fokozatos elszíneződése az eozinát-ionok egyre erősödő adszorpciójának következménye. A színeződés különben az adszorpció következtében képződő ezüst-eozináttól származik.

A Paneth—Fajans—Hahn-féle adszorpciós szabály értelmében a saját-ion illetve a festék-ion adszorbeálódó képessége az adszorbens ellentétes ionjával képezett vegyületük oldékonyságával áll párhuzamban. Hasonló ionok, mint a Cl^-, Br^-, J^- illetve a festék-ionok közül a fluoreszcein, eozin, eritrozin adszorbeálódó képessége ezüstsóik oldékonyságának megfelelően a felsorolás szerinti sorrendben nő. A szabály alapján az indikátor működése illetve használhatósága szempontjából tehát az adszorbens és a színváltozást előidéző szerves csapadék oldékonysági szorzatát tekinthetjük mérvadónak. Míg a fluoreszcein, ezüstsójának oldékonysága következtében mindhárom halogén titrálásánál használható indikátornak bizonyul, az eozin, ezüstsójának kisebb oldékonysága miatt, a klorid-ion titrálásánál már nem alkalmazható: az eozin adszorbeálódó képessége a kloridéhoz viszonyítva nyilván túl nagy. Az oldékonysági viszonyokra vezethető vissza, hogy pl. az ezüst érzékeny kimutatására szolgáló p-dimetilaminobenzilidénrodanin közönséges körülmények között mint argentometriás adszorpciós indikátor nem jöhet szóba.

A saját-ion illetve a festék-ion adszorpcióján kívül az indikátor működése szempontjából a H_3O^+-ionok játszanak fontos szerepet. Csökkenő p_H-val a festék-ionok adszorpciója disszociálatlan sav képződése miatt gyengül, éspedig annál jobban, minél kisebb a festéksav disszociációs állandója. Lényegében ezzel áll összefüggésben, hogy pl. a fluoreszcein, mint gyenge festéksav, csak semleges közegben, míg az eozin, mint erősebb festéksav, már savanyú közegben is működik.

Ezek alapján a szerves oldószernek a bevezetésben említett hatását úgy értelmezhetjük, hogy a kis dielektromos állandójú szerves oldószerek jelenlétében a felületi rétegben megváltoznak az indikátor működését befolyásoló tényezők. A víz és a szerves oldószer elegyében lecsökken az ionrácsos adszorbens oldékonysági szorzata, miáltal a saját-ion (klorid) adszorpciója nagyobb lesz; csökken a gyenge indikátorsav disszociációs állandója is, s ezáltal gyengül a festék-anion adszorpciója. Utóbbi hatás különösen érvényesül, ha az oldat már eleve tartalmaz savat is. Így pl., míg az igen kis dielektromos állandójú dioxán jelenlétében az eozin semleges közegben is éles végpontot ad a klorid-titrálásnál, addig a nagyobb dielektromos állandójú alkohol vagy aceton jelenlétében csak akkor, ha az oldat egyidejűleg ecetsavat is tartalmaz[2]. A szerves oldószer — mint arról egyenlőre néhány esetben meggyőződtünk — növeli a színt előidéző szerves ezüstcsapadék oldékonysági szorzatát is. Az indikátor működésének kedvező befolyásolása tehát végeredményben a fizikai-kémiai állandók megváltozásával függ össze.

1. táblázat

A fluoreszcein-származékok alkalmazhatósága a halogén-meghatározásoknál

		Cl^-	Br^-	J^-
	Az Ag-só oldékonysága mól/l-ben	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Fluoreszcein	10^{-4}	+	+	+
Dimetil(R)fluoreszcein		+	+	+
Diklór(P)fluoreszcein		+	+	+
Diklór(R)fluoreszcein		+	+	+
Tetraklór(P)tetrabróm(R)-fluoreszcein (floxin)		−	+	+
Dibróm(R)fluoreszcein		−	+	+
Diklór(P)tetrabróm(R) fluoreszcein		−	+	+
Tetrabróm(R)fluoreszcein (eozin)	$5 \cdot 10^{-5}$	−	+	+
Dijód(R)fluoreszcein		−	−	+
Dimetil(R)dijód(R)fluoreszcein		−	−	+
Diklór(P)tetrajód(R)-fluoreszcein (rose bengale)		−	−	+
Tetrajód(R)fluoreszcein (eritrozin, jódeozin)	$1 \cdot 10^{-6}$	−	−	−

További vizsgálatainkat elsősorban a fluoreszcein halogén-származékainak, mint az adszorpciós indikátorok első képviselőinek viselkedésére terjesztettük ki az argentometriás halogén-titrálásokkal kapcsolatban; a mérvadó fizikai-kémiai állandók és a kérdéses ionok adszorbeálódó képessége között ugyanis ebben a festékcsaládban illetve az ezüsthalogenidek esetében a legáttekinthetőbbek a viszonyok. Az 1. táblázat* e festékeket Ag-sójuk csökkenő oldékonysága sorrendjében tartalmazza. A táblázatban a + jel azt jelenti, hogy a kérdéses halogenid Ag^+-ionnal való titrálásánál a festék használható átcsapást ad, a — jel pedig, hogy használható átcsapást nem mutat.

A festék nem megfelelő működése ez utóbbi esetekben is ugyanazokra az okokra vezethető vissza, mint a brillantsárga illetve az eozin esetében a fentiekben rámutattunk: a floxin s az utána álló származékok adszorpciója a kloridéhoz viszonyítva nagy, s ennek következtében már a klorid-titrálás végpontja előtt adszorbeálódnak;

* A táblázat lényegtelen változtatással *Brennecke—Fajans—Furmann—Lang—Stamm:* Neuere massanal. Meth. 3. Aufl. XI.-ből való. A (P) és a (R) jelzés a ftálsav- illetve a rezorcin-részben való szubsztitucióra utal.

hasonló okok miatt az eozin után következő festékek már a bromid-titrálásnál sem használhatók végpontjelzésre; végül az eritrozin már a jodid-titrálásnál sem alkalmas indikátornak.

A végpontindikálás éppen ezen negatív esetei képezték tulajdonképpeni vizsgálataink tárgyát. Megkíséreltük különböző dielektromos állandójú szerves oldószerek segítségével az adszorpciós folyamatokat úgy befolyásolni, hogy az indikátor szabályosan a végpontban bekövetkező színátcsapást mutasson. A szerves oldószer hatását — mely tehát a saját-ion adszorpciójának erősítésében illetve a festék-ion adszorpciójának gyengítésében nyilvánul meg — valamennyi vizsgált esetben egyértelműnek találtuk. Így pl. nemcsak a floxin működését sikerült a klorid-titrálás végpontjelzése céljából »szabályoznic«, de megfelelő feltételek mellett az eritrozin is jól használható végpontjelzést mutat mindhárom halogén titrálásánál. Végeredményben az 1. táblázatban a »—« jellel ellátott esetekben is sikerült a végpontjelzést megvalósítani.* Érdekes, hogy még a p-dimetilaminbenzilidénrodanin is jól működő indikátornak bizonyult; az utóbbit ugyan csupán a legerősebben adszorbeálódó jodid esetében találtuk használható indikátornak.

Az indikálási folyamatok befolyásolásának vizsgálatánál elsősorban a következő vízzel könnyen elegyedő szerves oldószereket alkalmaztuk: ** metil- (31,2), etil- (25,8), propilalkohol (22,2), aceton (21,5), acetaldehid (14,8), glicerin (56,2) és dioxán (3,0). Az ugyanolyan elegyarányban jelenlevő szerves folyadékok közül általában a kisebb dielektromos állandójú oldószer bizonyult hatásosabbnak. Így a felsorolt szerves anyagok közül különösen kitűnt hatásában a dioxán. Itt mutatunk rá, hogy nagyobb disszociációs állandójú festéksavak esetében még kis dielektromos állandójú szerves oldószer is csak akkor képes a kívánt effektust előidézni, ha az oldat egyidejűleg savat is tartalmaz. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük, hogy az 1. táblázatban az adszorbeálódó képesség és a festéksav erőssége nagyjából párhuzamosságot mutat. Nagy számban végeztünk titrálásokat kétféle szerves oldószer egyidejű alkalmazásával is olyan esetekben, amikor az egyik oldószer önmagában vízzel nem elegyíthető. Így próbáltuk ki pl. a kis dielektromos állandójú éter, kloroform, amilalkohol, benzilalkohol, etilacetát, dekalin stb. hatását. Különösebb előnyt azonban ezek hatásában így a fentiekkel szemben nem tapasztaltunk.

E helyen teszünk említést arról, hogy találtunk olyan irodalmi adatot, mely szerint *Ja. A. Fialkov* és *M. M. Jampolskaja* már végeztek halogénmeghatározásokat szerves oldószerek jelenlétében, főleg difenilaminkék indikátor alkalmazásával[3].

Titrálásainknál mind a halogén-, mind az $AgNO_3$-oldatból 0,1 n oldatot használtunk. A végpontjelzés pontosságának vizsgálatánál a fluoreszceinnel kapott végpontokat tekintettük összehasonlítási alapnak.

A klorid-ion titrálása floxin illetve dibrómfluoreszcein indikátor segítségével. Az ezüst-ionnal intenzív ibolyásvörös csapadékot adó *floxin* esetében úgy találtuk, hogy a klorid-titrálás végpontjelzése annál inkább valósítható meg a festék segítségével, minél kisebb dielektromos állandójú oldószert alkalmazunk. Így a titrálandó oldattal 1 : 1 arányban elegyített alkohol, aceton, acetaldehid illetve dioxán esetében a két utóbbival, de főleg a dioxánnal éles végpontjelzés érhető el. Kedvezőbb, ha a titrálandó oldat ecetsavat is tartalmaz. Minél koncentráltabb ecetsavra az oldat, a festék eredeti karminpiros színe annál inkább elszíntelenedik, s ezáltal a színátcsapás ellentétesebb. Ecetsav jelenlétében a fenti elegyarány mellett már az alkohollal és az acetonnal is sikerül jó végpontjelzést elérni. A klorid-titrálás végpontjelzésére való alkalmasság vizsgálatánál lényegileg a floxinnal azonos feltételeket állapíthattunk meg a *dibrómfluoreszcein* esetében is, melynek színátcsapása halvány rózsaszín—ibolyásvörös. Mindkét indikátor 0,2%-os vizes illetve a dibrómfluoreszceinnek alkoholos oldatát használtuk. A szerves oldószerrel elegyített vizsgálandó oldat egyik indikátor esetében sem tartalmazhat erős savat, mert ezek jelenlétében nem következik be színátcsapás a végpontban. Ez annak a következménye, hogy erős sav oldja a szerves ezüstcsapadékot. A 2. táblázatban néhány titrálási adatot közlünk.

2. táblázat

A klorid-ion titrálása 0,1 *n* $AgNO_3$-tal, I. *floxin illetve* II. *dibrómfluoreszcein segítségével*

	0,1 n KCl ml	Hozzáadva: víz ml	Hozzáadva: ecetsav	Hozzáadva: szerves oldószer	0,1 n $AgNO_3$-fogyás, ml	Eltérés %
I.	10	10	—	20 ml acetald.	9,98	— 0,2
	15	15	—	30 ml dioxán	14,97	— 0,2
	10	10	5 ml tömény	25 ml alkohol	9,97	— 0,3
	10	10	5 ml tömény	25 ml aceton	10,00	± 0,0
	5	25	5 ml 2 n	35 ml dioxán	4,99	— 0,2
II.	15	35	—	50 ml dioxán	15,02	+ 0,15
	10	10	5 ml tömény	25 ml alkohol	10,04	+ 0,4
	10	10	10 ml 2 n	30 ml aceton	10,02	+ 0,2
	10	35	5 ml 2 n	50 ml dioxán	10,02	+ 0,2

A klorid illetve bromid titrálása dijódfluoreszcein indikátor segítségével. Az indikátor segítségével éles végpontjelzés érhető el a bromidtitrálásnál acetont illetve alkoholt tartalmazó oldatban, a klorid-ion titrálása esetében pedig a kisebb dielektromos állandójú acetaldehid alkalmazásával. Dioxán jelenlétében az indikátor mindkét halogén titrálásánál kitűnően működik. Titrálásainknál az indikátor 0,5%-os alkoholos oldatából általában öt cseppet használtunk.

* A diklórtetrabrómfluoreszceint még nem vizsgáltuk.
** A zárójelben a dielektromos állandókat tüntettük fel.
[3] *Ja. A. Fialkov, M. M. Jampolskaja:* Chem. Zbl., 1938. II. 1. 560.

Az aceton alkalmazásánál a titrálandó bromid-oldatok és a szerves oldószer arányát 1 : 1-nek vettük. Tapasztalatunk szerint ennél több acetont az oldathoz adni fölösleges. Titrálás közben az ekvivalenciapont elérése előtt koaguláció nem következik be. A színátcsapás sárga—piros, éles; még 500 ml 0,0005 n oldatok titrálásánál is jól észlelhető, éles átcsapást kapunk. A még acetonmentes titrálandó alkálibromid-oldat 4 n koncentrációig ecetsavat is tartalmazhat. Megjegyezzük, hogy nagyobb aceton-tartalom mellett (2 : 1) a klorid-ion titrálásánál is kaptunk használható végpontjelzést mind semleges, mind ecetsavas közegben. Erre a célra azonban, mint fentebb említettük, inkább a hatásosabb acetaldehid illetve dioxán alkalmazását hansúlyozzuk ki.

Alkohol alkalmazása esetén a bromid-titrálásnál 1 térf. vizes oldathoz 2 térf. alkoholt elegyítettünk. 1 : 1 aránynál ugyanis a végpont előtt még kis színeződés következik be. Hátrányos körülmény, hogy alkoholos közegben az indikátor erősen fényérzékennyé teszi a csapadékot,* s az titrálás közben még szórt fényben is megszürkül. Ha a csapadékot fénytől védjük, a színátcsapás igen szép : fehér—rózsaszín; néhány csepp $AgNO_3$-fölösleg hatására pedig a csapadékos folyadék erősen piros lesz. Ecetsavat tartalmazó oldatokban némi túlfogyást tapasztaltunk. A klorid titrálásánál semleges közegben még nagy alkohol-koncentráció esetén is a végpont előtt adszorbeálódik az indikátor. Ecetsav-tartalmú oldatokban azonban a bromid-titrálásnál leírt feltételek mellett (2 : 1) már jól észlelhető végpontokat kaptunk.

A klorid-ion titrálásának végpontjelzése dijódfluoreszcein segítségével igen szépen valósítható meg acetaldehid jelenlétében. Egyenlő térfogatban elegyítve az alkáliklorid-oldattal a színátcsapás ugyan még az ekvivalenciapont előtt következik be, de 2 : 1 arány mellett az indikátor már pontosan működik. Színátcsapása halvány sárgásfehér—piros. Kissé hígított alkáliklorid-oldatoknál koaguláció csak a végpontban következik be. Ecetsav-tartalmú klorid-oldatokkal is végeztünk titrálásokat. Megemlítjük, hogy acetaldehid jelenlétében alkálibromid-oldatok titrálásánál a különben jól működő indikátor színváltozása nem olyan kontrasztos, mint pl. az aceton alkalmazása esetén. Ennek oka a csapadék végpontban bekövetkező igen erős kiflokulálása.

Dioxán jelenlétében a bromid-titrálásnál a dijódfluoreszcein szép zöldessárga—rózsaszín színátcsapást mutat, mely pontosan és élesen a végpontban következik be; a klorid-titrálásnál az átcsapás fehér—piros. A vizes oldat és a szerves oldószer aránya a bromid-titrálás esetén 1 : 1, a kloridénál már legalább 1,5-szeres mennyiségben kell a dioxánt alkalmazni. Ecetsavas oldatokban is végeztünk titrálásokat. A bromid-oldatok titrálásánál a koaguláció csak az ekvivalenciapont környezetében következik be, míg a klorid-titrálásnál már a titrálás folyamán is megfigyelhető kismérvű koaguláció.

* Megfigyeléseink szerint az indikátor szenzibilizáló hatása szerves oldószerek jelenlétében általában fokozottabb.

3. táblázat

KBr- *illetve* KCl-*oldatok titrálása* 0,1 *n* $AgNO_3$-*tal szerves oldószerek jelenlétében; indikátor: dijódfluoreszcein*

0,1 n KBr ml	Hozzáadva: víz ml	Hozzáadva: 2 n ecetsav ml	Hozzáadva: szerves oldószer	0,1 n $AgNO_3$-fogyás, ml	Eltérés %
15	—	—	15 ml aceton	15,02	+ 0,13
10	20	—	30 ml aceton	10,00	± 0,0
5	45	—	50 ml aceton	5,00	± 0,0
10	5	5	20 ml aceton	10,01	+ 0,1
15	—	—	30 ml alkohol	15,02	+ 0,15
10	—	10	40 ml alkohol	10,03	+ 0,3
15	—	—	15 ml dioxán	15,00	± 0,0
10	20	—	30 ml dioxán	10,02	± 0,2
5	45	—	50 ml dioxán	5,01	+ 0,2
10	5	5	20 ml dioxán	10,01	+ 0,1
0,1 n KCl ml					
15	—	—	20 ml acetaldehid	15,02	+ 0,13
10	10	—	40 ml acetaldehid	10,01	+ 0,1
10	—	5	30 ml acetaldehid	10,01	+ 0,1
15	—	—	30 ml dioxán	15,01	+ 0,07
5	45	—	80 ml dioxán	5,00	± 0,0
10	—	5	15 ml dioxán	10,01	+ 0,1

A 3. táblázat a dijódfluoreszceinnel végzett titrálásaink néhány adatát tartalmazza.

A klorid illetve bromid titrálása dimetildijódfluoreszcein indikátor segítségével. Ugyanolyan feltételek mellett valósítható meg, mint a dijódfluoreszcein esetében. A két indikátor viselkedésében egyébként oly nagy hasonlóságot tapasztaltunk, hogy e helyen a dimetildijódfluoreszceinnel külön nem is foglalkozunk.

A klorid- illetve a bromid-titrálás végpontjelzése »rose-bengale«-lal is sikeresen végezhető el. A halogének közül csupán a jodid-titrálásra használható indikátor vizes oldatban meglehetős jelentéktelen karminpiros—kékesvörös színátcsapást mutat a végpontban. Ugyanilyen színváltozás észlelhető 0,1 n KBr-oldatok titrálásánál semleges közegben, ha az oldathoz egyenlő térfogatban acetont vagy alkoholt elegyítünk. Ha azonban a titrálandó oldat ecetsavat is tartalmaz, a hozzácsepegtetett piros indikátoroldat elszíntelenedik, s így a titrálás végpontjában szép zöldessárga*—kékesvörös színváltozás észlelhető. Így pl. 10 ml 0,1 n KBr-oldatot 5 ml tömény ecetsavval, 15 ml acetonnal és 5 csepp indikátor-oldattal (0,1%-os vizes oldat) elegyítve a mérőoldatfogyás : 10,02 és 10,03 ml volt. Tömény ecetsavat tartalmazó alkáliklorid-oldatok titrálása is jól elvégezhető ha az aceton vagy alkohol és a vizes oldat aránya 2 : 1. Pl. 5 ml tömény ecetsavval és 20 ml acetonnal elegyített 15 ml 0,1 n KCl-oldat 15,0 illetve 15,01 ml 0,1 n $AgNO_3$-oldatot fogyasztott. Színváltozás fehér—kékesvörös. Ezzel szemben

* Az AgBr eredeti színe.

semleges vagy csak gyengén ecetsavas alkálikloridoldatok titrálásánál az indikátor nem mutat végpontot.

A 4. táblázat a halogén-ionok titrálásával kapcsolatban tüntet fel néhány adatot eritrozint használva indikátorként.

éles átcsapással működik, alkohol jelenlétében azonban a bromid-titrálásnál már kevésbé éles, a kloridnál pedig csak elmosódott átcsapást mutat. A klorid-oldatok titrálása közben erősebb koaguláció észlelhető. *A jódeozin* ugyanúgy viselkedik, mint az eritrozin.

4. táblázat

Halogén-ionok titrálása 0,1 *n* $AgNO_3$*-tal eritrozin segítségével*

	Hozzáadva			0,1 n $AgNO_3$-fogyás, ml	Eltérés %
	víz, ml	sav	szerves oldószer		
15 ml 0,1 n KJ	—	5 ml konc. CH_3COOH	20 ml dioxán*	15,00	± 0,0
5 ml 0,1 n KJ	20	10 ml konc. CH_3COOH	35 ml dioxán	5,02	+ 0,4
15 ml 0,1 n KJ	—	10 ml konc. CH_3COOH	25 ml aceton	14,98	− 0,13
10 ml 0,1 n KJ	—	5 ml 2 n H_3SO_4	15 ml dioxán	10,01	+ 0,1
15 ml 0,1 n KJ	—	10 ml 2 n H_3SO_4	25 ml aceton	15,01	+ 0,07
10 ml 0,1 n KJ	—	5 ml 2 n HNO_3	15 ml aceton	10,00	± 0,0
10 ml 0,1 n KJ	—	5 ml konc. $HClO_4$	25 ml aceton	9,99	− 0,1
10 ml 0,1 n KJ	10	5 ml konc. $HClO_4$	25 ml alkohol	10,01	+ 0,1
5 ml 0,1 n KBr	5	10 ml conc. CH_3COOH	20 ml dioxán	5,00	± 0,0
15 ml 0,1 n KBr	—	5 ml 2 n H_2SO_4	20 ml aceton	15,03	+ 0,2
15 ml 0,1 n KBr	—	15 ml 2 n H_2SO_4	30 ml aceton	15,04	+ 0,3
10 ml 0,1 n KCl	—	20 ml konc. CH_3COOH	60 ml dioxán	10,02	+ 0,2

Az eritrozin esetében az alkalmazott szerves oldószerek közül a dioxán bizonyult a leghatásosabbnak, melyet általában egyenlő térfogatban elegyítettünk a titrálandó vizes oldattal. Ha ez utóbbi semleges, úgy még a jodid-titrálásnál sem működik az indikátor. Jó átcsapást kapunk azonban dioxán segítségével ecetsavat tartalmazó oldatok titrálásánál; minél több ecetsavat tartalmaz az oldat, annál szebb az átcsapás. Ilyen körülmények között az oldathoz csepegtetett indikátor (0,1%-os vizes oldat) eredeti karminpiros színe elhalványodik, s a titrálásnál a jodid esetében okkersárga—ibolya, a bromidnál halványsárga—ibolya, a kloridnál rózsaszín—ibolya színátcsapást mutat. Utóbbi esetben azonban csak kb. 0,02 n-nál kisebb klorid-koncentrációnál kapunk jól észlelhető átcsapást. Koaguláció általában csak a végpontban következik be. A bromid illetve jodid esetében eritrozin segítségével a leírt feltételek mellett aceton, sőt alkohol alkalmazásával is használható végpontjelzés valósítható meg. Ajánlatos a csapadékos folyadékot a titrálások alatt fénytől védeni.

Az eritrozin esetében kipróbált három szerves oldószer: a dioxán, aceton és alkohol erős savak egyidejű jelenlétében is szép effektusokat idéz elő. Ilyen körülmények között aceton és dioxán mellett az indikátor mindhárom halogén-ion titrálásánál

* Az állott dioxán peroxidokat tartalmaz, s így jódkiválást idéz elő. Aktivált alumíniumról visszafolyatva és ledesztillálva a peroxidok eltávolíthatók. (Az aktivált alumínium készítése: vékony alumíniumlemezből készült forgácsot lúggal erősen megmaratunk, majd a leöblített, de felületén még kissé lúgos forgácsot 2—3 percig 0,5%-os $HgSO_4$-oldat alatt tartjuk. A lemosott forgács petroléter alatt tartható el.)

A szerves oldószereknek az adszorpciós indikálási folyamatokra gyakorolt befolyását céltudatosan kíséreltük meg kihasználni a *p-dimetilaminobenzilidénrodanin* esetében, melynek indikálási célra való kipróbálásához az adott alapot, hogy a fluoreszcein-származékokhoz hasonlóan az ezüst-ionnal színes (ibolya) csapadékot létesít. Úgy találtuk, hogy ecetsavas jodid-oldatok titrálásánál a festék igen jól működik, mint indikátor, ha az oldathoz legalább kétszeres térfogatban acetont elegyítünk. Ily módon a végpontban koaguláció nélkül borsárga—ibolya színátcsapás következik be. Az elegy ecetsav-koncentrációjának alsó határa 0,2 n; annál tisztább, szebb a végpontjelzés, minél több ecetsavat tartalmaz az oldat. Titrálásainknál az indikátor telített acetonos oldatából 50 ml titrálandó oldatra 10 cseppet használtunk. Megjegyezzük, hogy a bevezetésben említett vízzel elegyedő szerves oldószerek közül egyikkel sem sikerült olyan kielégítő végpontjelzést előidézni, mint az acetonnal. Az 5. táblázat néhány titrálási adatot tartalmaz.

5. táblázat

Jodid titrálása 0,1 *n* $AgNO_3$*-tal; indikátor: p-dimetilaminobenzilidénrodanin*

0,1 n KJ ml	Hozzáadva		0,1 n $AgNO_3$-fogyás, ml	Eltérés %
	ecetsav	szerves oldószer		
10	10 ml 2 n	40 ml aceton	10,00	± 0,0
10	10 ml tömény	40 ml aceton	9,98	− 0,2
15	5 ml tömény	40 ml aceton	14,98	− 0,13

A továbbiakban a szerves oldószerek befolyását a *p-etoxikrizoidin* (p-etoxi-m-diaminoazobenzol) adszorpciós indikálási folyamatainál is vizsgálat tárgyává tettük. Az indikátort *Schulek* és *Rózsa*[4] ajánlották semleges jodid- és tiocianát-oldatok argentometriás titrálásánál. Arra irányuló kísérleteink, hogy az eddig tárgyalt adszorpciós indikátorokhoz hasonlóan szerves oldószerek segítségével a p-etoxikrizoidin alkalmazhatóságát a bromid- illetve klorid-titrálás céljára is kiterjesszük, hiábavalónak bizonyult. Sőt úgy tapasztaltuk, hogy pl. elegendő mennyiségű alkohol, aceton, méginkább dioxán jelenlétében az indikátor még a jodid-ion titrálásánál is megszűnik működni. A jelenség azonban — ismerve a p-etoxikrizoidin működésének mechanizmusát az adszorpciós indikálásnál — nem meglepő, sőt előre várható volt.

A p-etoxikrizoidin ugyanis a fluoreszcein-származékokkal szemben az ezüst-ionnal nem képez színes csapadékot, és színátcsapása a jodid-titrálásnál *Schulek* és *Pungor*[5] vizsgálatai szerint azon alapszik, hogy az AgJ-részecskében adszorbeált festék megtartja sav-bázis indikátor jellegét: a semleges közegben végzett jodid-titrálásnál a negatív csapadékon adszorbeált festék protonokat vesz fel az oldatból s az ekvivalenciapontban áttöltődő festékadszorbátum a protonokat ledobja; ezt a folyamatot a festékadszorbátum mint sav-bázis indikátor piros—sárga színváltozással jelzi. A fordított irányú titrálásnál a végpontban hirtelen bekövetkező proton-felvétel következtében a festékadszorbátum ellenkező színváltozáson megy keresztül. A jelenség lényegileg arra vezethető vissza, hogy a p-etoxikrizoidin mint sav-bázis indikátor átcsapási zónája (p_H 3,5—5,5) az adszorpciós erők következtében jodid-felesleg esetén lúgos, ezüstfelesleg esetén savanyú átcsapási területre tolódik el; pontosabban: az adszorbeált p-etoxikrizoidin mint sav-bázis indikátor disszociációs állandója az adszorpciós erők következtében megváltozik, de a saját-ion minőségétől (és koncentrációjától) függően nem egyforma mértékben.

A szerves oldószereknek a p-etoxikrizoidin működésére gyakorolt hatását ugyanúgy magyarázzuk, mint az »alkohol hatás«-t a sav-bázis indikátorok esetében. A p-etoxikrizoidin bázikus indikátor, feltehetően az etoxi-csoportján keresztül adszorbeálódik,[5] s adszorbeált állapotban is megtartja bázisos jellegét. A kis dielektromos állandójú szerves oldószer—víz elegyében a p-etoxikrizoidin-ezüstjodid adszorbátum, mint sav-bázis indikátor disszociációs állandója lecsökken. Mivel a bázisos indikátoroknál a disszociációs állandó számszerűen az átcsapási pont hidroxil-ion koncentrációjával egyezik meg, a disszociációs állandó csökkenése azt jelenti, hogy a festékadszorbátum átcsapási pontja alacsonyabb p_H-értékek felé tolódik el. Ez megfelel a tapasztalatnak, mert ha a jodid-titrálásnál a közeg dielektromos állandóját a szerves oldószerrel eléggé lecsökkentjük, úgy mind a jodid-, mind az ezüstfeleslegnél az adszorbeált p-etoxikrizoidin lúgos színét látjuk, azaz a színváltozáshoz szükséges átcsapási zónaeltolódás a pozitív illetve negatív csapadékfelületen eltűnik.

Az itt közölt vizsgálatok eredményei érlelték meg bennünk azt a gondolatot, hogy a két adszorpciós indikátortípus viselkedését nem-vizes oldatokkal végzett titrálásoknál tanulmányozzuk. Ezenkívül a szerves oldószerek befolyásolásának értelmezését az adszorpciós indikálási folyamatokra további kvantitatív vizsgálatokkal kívánjuk alátámasztani. E célból az ezüsthalogenidek illetve a különböző fluoreszcein-származékok ezüstsóinak oldékonysági viszonyait fogjuk tanulmányozni mért dielektromos állandójú szerves oldószer—víz elegyekben illetve savakat tartalmazó ilyen oldatokban.

Összefoglalás

Az adszorpciós indikátorok működése szerves oldószerekkel jelentékenyen befolyásolható, mivel a szerves oldószer—víz elegy dielektromos állandója más, mint a tiszta vízé, és így az adszorpciós jelenségekkel összefüggő fizikai-kémiai állandók megváltoznak. Kis dielektromos állandójú szerves oldószerek segítségével sikerült a fluoreszcein-származékok (floxin, dibrómfluoreszcein, eozin, dijódfluoreszcein, dimetildijódfluoreszcein, rose bengale, eritrozin, jódeozin) alkalmazási körét a halogének argentometriás titrálásánál jelentékenyen kibővíteni. Jodid-titrálásnál aceton és ecetsav jelenlétében a p-dimetilaminobenzilidénrodanin is használható indikátor. Az Ag-ionnal színes csapadékot adó fluoreszcein-származékokkal ellentétben a p-etoxikrizoidin, mely az adszorpciós indikálási folyamatban mint sav-bázis indikátor működik, kis dielektromos állandójú közegben beszünteti működését.

Beeinflussung von adsorptiven Indikationsvorgängen mittels organischer Lösungsmittel. *J. Bognár* und *Sz. Sárosi*

Die Wirkung der Adsorptionsindikatoren kann durch organische Lösungsmittel bedeutend beeinflusst werden. Es gelang mittels organischer Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätkonstante den Anwendungsbereich der Fluoresceinderivaten (Floxin, Dibromfluorescein, Eosin, Dijodfluorescein, Dimethyldijodfluorescein, Rose Bengale, Eritrosin, Jodeosin) bei der argentometrischen Titration der Halogenen bedeutenden zu erweitern. In Anwesenheit von Aceton und Essigsäure kann bei der Jodidtitration auch das p-Dimethylaminobenzilidenrodanin als Indikator benützt werden. Im Gegensatz zu den Fluoresceinderivaten, welche mit den Ag-Ionen farbige Niederschläge geben, hat das p-Äthoxykrisoidin, welches im adsorptiven Indikationsvorgang als Säure-Base Indikator wirkt, in einem Mittel mit kleiner Dielektrizitätkonstante keine Wirkung mehr.

[4] *Schulek E.* és *Rózsa P.*: Z. Anal. Chem., *115*. 1939. 194
[5] *Schulek E.* és *Pungor E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *56*. 1950. 11.

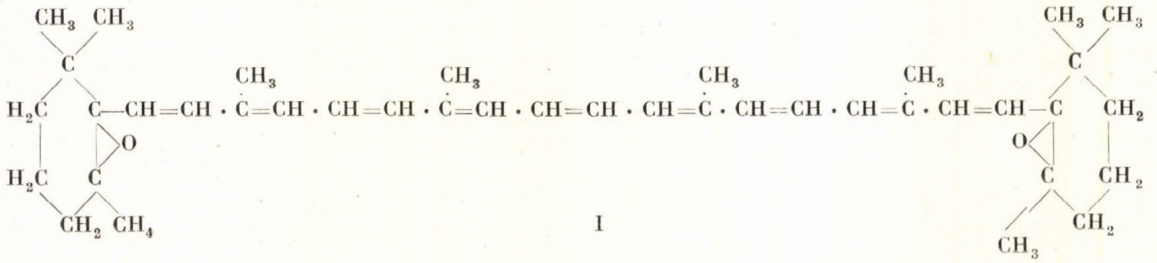
Miskolc, Rákosi Mátyás Nehézipari Műszaki Egyetem, II. sz. Kémiai Tanszék.
Érkezett: 1954. X. 5.

Karotinoidok elektrokémiája

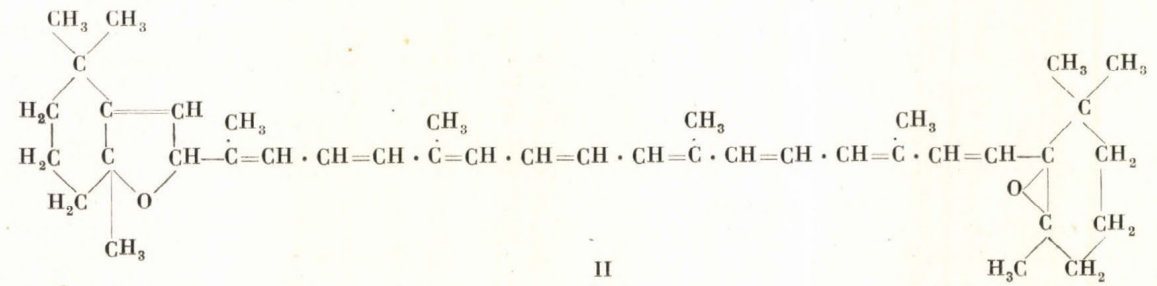
KŐRÖSY FERENC*

Néhány évvel ezelőtt, midőn a pozitív brómionok kimutatására kerestünk módszert, *Székely György* kartársammal[1] megpróbáltuk savanyú izobutilalkoholos karotin-oldatokon keresztül bevezetni az áramot a megsavanyított hipobrómossav oldatába, hogy a katódos oldalon várt Br^+-ion ott eloxidálja a karotint. Pozitív bróm-ionokat nem találtunk ugyan, de a karotinnak valamilyen zöld szennyeződése a kénsavas butilalkoholban a katód felé vándorolt. Maga a sárga karotin nem vándorolt az áram hatására. Akkor csak éppen megemlítettük ezt a jelenséget, amit *Cholnoky* professzor karotin-epoxidoknak tulajdonított, de egészen mostanáig nem értünk rá behatóbban foglalkozni vele.

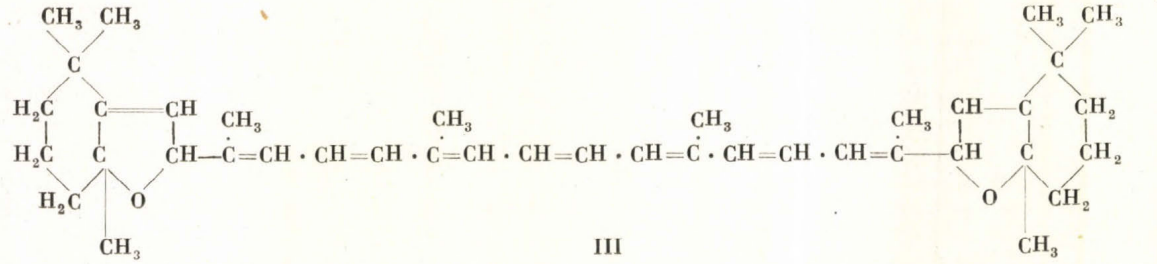
Hogy jól definiált epoxidokkal végezzük el a fenti kísérletet, *Karrer* és *Jucker*[2] módszere szerint, kromatográfiásan tisztított β-karotinból ftálpersavval, éteres oldatban előállítottuk annak epoxidjait és származékaikat. Az oxidált karotint ismét kromatografáltuk, és *Karrer* leírását követve, számos komponenst különítettünk el belőle. Az oltott meszes kromatografáló oszlop tetején elhelyezkedő, nyilván oxigénben gazdag csíkok anyagait *Karrer* sem azonosította, az oszlop alján helyet foglaló csíkok közül azonban kettőt elnyelési színképük segítségével sikerült *Karrer* diepoxidjával illetve luteokromjával azonosítanunk. A színképeket szénkénegben, Beckman-spektrofotométerrel vettük fel. A diepoxid (I) elnyelési maximumai 470 illetve 502 mμ-nál feküdtek, megegyezően *Karrer* adataival (470, 502), míg a féloldalasan epoxid, féloldalasan furanoid szerkezetű luteokrom (II) elnyelési maximuma 454 illetve 480 mμ-nak (451, 482) adódott. Savanyú oldatban, például a 25%-os kénsavval átrázott butilalkoholunkban mindkét vegyület néhány perc alatt sárgából zöldszínűvé alakult át. *Karrer* szerint már gyengén savas közegben is átalakul az epoxid szerkezet furanoid szerkezetté; a mi esetünkben a mindkét oldalon furanoid szerkezetű aurokrom (III) volna a végtermék. Mind a luteokrom, mind az aurokrom kissé narancsos sárga. Hogy sósav vagy kénsav hatására miért alakul át e szín kékeszölddé, azt *Karrer* nem taglalja, nyilván mert ilyen színreakciók az egész karotinoidkémiában megszokottak, — ha nem is magyarázták még meg őket.



I



II



III

Az I és II zöldszínű, kénsav—butilalkoholos oldatát régebben[3] ismertetett kis, fordított V-alakú

* Az 1954. évi I. Fizika-iKémiai Konferencián, Szegeden, X. 5-én elhangzott előadás.

[1] *Kőrösy F., Székely Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *57.* 1951. 110.; Nature, *168.* 1951. 77.

[2] *P. Karrer, E. Jucker:* Helv. Chim. Acta, *28.* 1945. 427. 470.

[3] *Kőrösy F., Székely Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *58.* 1952. 174.

vándoroltató csövecskénkben elektromos térnek vetettük alá és azt találtuk, hogy a zöld vegyület a katódra vándorol, tehát pozitív töltésű iont alkot. Ezzel bebizonyosodott, hogy az annak idején használt karotinban csakugyan az epoxidok illetve a belőlük keletkezett furanoid-származékok vándoroltak a katódra. Mindkét anyag vándoroltatása után a butilalkohol-réteg anódos vége halványsárga maradt, míg a katódos, ahová az ionok összegyűltek, sötét kékeszöld lett. Úgy látszik az epoxidok még tartalmaztak egy kevés karotint, mely nem vándorolt az árammal és lehetséges, hogy az egészen karotinmentes anyagok savas oldata nem zöld, hanem majdnem kék volna, mint ahogy *Karrer* leírja. Az oxidált karotin kromatogramjának néhány magasabban fekvő gyűrűjéből kivont anyagot ugyancsak vándoroltattuk kénsavas butilalkoholban és a színes (zöld, kékes, ibolya) anyagok szintén a katódra vándoroltak. Ellenőrzésképpen tiszta karotint is feloldottunk kénsavas butilalkoholban, azonban a sárga szín nem vándorolt az árammal. Kísérleteinkben 50—90 V-ot alkalmaztunk 3—4 cm butilalkoholos réteghosszra és kb. 5 mA áram ment át a készüléken. A színes réteg eltolódása mintegy 2 mm volt egy óra alatt és a vándorlás iránya az áram megfordítása után megfordult.

Ismeretes, hogy a karotinoidok különböző reagensek hatására sötétkék színreakciót adnak, így például abszolút kloroformban antimonpentakloriddal[4], bórfluoriddal, alumíniumkloriddal, tehát elektronakceptorokkal (ún. *Lewis-savakkal)*. Az A-vitamin kvantitatív meghatározására is alkalmazzák például ezt az ún. Carr—Price-reakciót. Megpróbáltuk, sikerül-e a karotinnak ezt a Carr—Price-reakciós termékét kénsavas kloroform-oldatban elektromos árammal vándoroltatni, azonban a kékszínű réteg egy helyben maradt. Maga a reakció nyilván úgy képzelendő el, hogy a konjugált kettős kötés-rendszer mint donor datív kötést létesít az akceptorként működő Lewis-savakkal[5], és rendkívül érdekes lett volna, ha e vándoroltatási kísérlet sikerül, mert ez közvetlenül bizonyította volna az elektronveszteségtől pozitív töltést nyert karotin szénhidrogén-ionok létezését. Úgy látszik azonban, hogy a datív kötés kloroformos oldatban nem esik szét ionjaira. Nagyobb dielektromos állandójú oldószerben pedig nem tudtunk dolgozni, mert alkoholok, éter, piridin kiszorítják a karotint a Carr—Price-vegyületből, erősebb donorok lévén nála. A kiszorított karotin visszanyeri sárga színét és *Zechmeister*[6] éppen a közelmúltban állapította meg, hogy e visszasárgult oldatokban főként izomerizált karotinkeverék van jelen, ha a Carr—Price-reagens csak rövid ideig hatott rá, míg ha hosszabb ideig vagy magasabb hőmérsékleten állott a kék oldat, a konjugált kettős kötésű szénlánc nagyrészt darabokra szakadt.

A másik reagenscsoport, mellyel karotinoidok többnyire kék színreakciót adnak, az *erős savak* csoportja. A szénhidrogének csak tömény kénsavval, az oxigéntartalmúak egyre hígabb savakkal, végül egyesek már híg vizes sósavval is kék oldatot adnak. Arra gondoltunk, hogy ezek az ugyancsak kék vegyületek azonosak vagy közeli rokonságban állanak a Carr—Price-reakció termékeivel és a savanyú butilalkoholban a katódra vándorló anyagainkkal, és ezért megpróbáltuk, vajon vándorolnak-e az elektromos térben. Tiszta α- illetve β-karotint oldottunk 85%-os kénsavban, melyben a kék szín már hosszabb ideig állandó marad, és fenti készülékünkben elektromos térnek vetettük alá a kék oldatokat. Náluk valamivel töményebb kénsav fölé rétegeztük ezeket, hogy éles határfelület keletkezzék, vagypedig egészen kevés alkohollal csökkentettük a színes oldatok fajsúlyát. Ebben az erős savban csak mintegy 1 V/cm térerősséget sikerült létesíteni anélkül, hogy a csövecske túlságosan felmelegedett volna, de ennek a hatására is határozott ionvándorlást észleltünk, csakhogy ezúttal — az *anód felé!* Megvizsgáltuk az oxidált β-karotin kromatogramjának egyes csíkjaiból elkülönített termékeket, és ezeket is feloldottuk az erős kénsavban. A felső csíkok barnás színnel, a luteokrom szürkészölden, a diepoxid kékeszölden oldódott, és ezek a színes anyagok is mind az anódra vándoroltak: tehát míg a karotinok csak az erős kénsavban viselkedtek ionosan és az anódra vándoroltak, az oxidált karotinfrakciók amfoter természetűek: a savanyú butilalkoholban katódra, az erős kénsavban az anódra vándorolnak. Az anionok mozgékonysága kb. 10^{-4} cm/sec., egységnyi térerősségben, ami körülbelül megfelel az átlagos ionmozgékonyságnak, ha tekintetbe vesszük a kénsav nagy viszkozitását.

Míg tehát eddig egyáltalában nem volt ismeretes, hogy karotinoidoknak elektrokémiájuk van, most egyszerre egy szokatlanul bonyolult elektrokémia körvonalai bontakoznak ki előttünk. Az oxigéntartalmú származékok kationos viselkedését esetleg úgy magyarázhatjuk, hogy a gyűrűsen kötött oxigénatomokon oxoniumsók keletkeznek a savanyú oldatban. Sokkal nehezebb azonban elfogadható magyarázatot találni arra, hogy erősebben savanyú oldatban miért válnak ezek a kationok anionokká és miképpen lesz anion az erős kénsavban a tiszta szénhidrogénekből. Elképzelhető volna, hogy az erős kénsav addicionálódik a kettős kötések valamelyikére, és az így keletkezett savanyú kénsavészter szolgáltatja a színes aniont. E feltevés ellen szólnak azonban a következők: 1. Nem magyarázza meg a nagy színváltozást sárgából kékbe. 2. Furcsa, hogy ez a kék »savanyú kénsavészter« (mint később látni fogjuk) víz hatására újból azonnal megsárgul. 3. Nem terjeszthető ki a magyarázat azokra a fent említett oxigéntartalmú karotinoidokra, melyek már híg sósavval is kék színreakciót adnak, hiszen a sósav nyilván nem képezhetett kénsavésztert egy kettős kötéssel. Mélyebb betekintést engedne, ha ezeknek a kék sósavas oldatoknak meg tudnók vizsgálni az elektrokémiai viselkedését; mihelyt erre alkalmunk nyílik, meg is fogjuk ezt tenni.

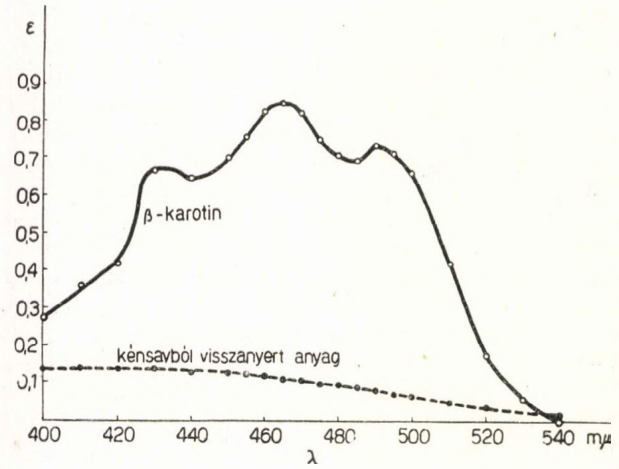
[4] *J. Brüggemann, W. Krauss, J. Tiens.:* Chem. Ber., *85.* 1952. 315. Bebizonyították, hogy a Carr—Price-reakciót nem az $SbCl_3$, hanem annak szennyezése, az $SbCl_5$ hozza létre.

[5] *J. Brüggemann* et al. l. c.

[6] *L. Wallcave, J. Leemann, L. Zechmeister:* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, *39.* 1953. 604.

Nyilvánvalónak látszott, hogy ezek után jó volna valamivel többet megtudni a karotinoidok és a tömény kénsav színreakciójáról, mint amennyi ismeretes: hogy ugyanis a reakció létezik és általános. E célból néhány tájékoztató kísérletet végeztünk ebben az irányban.

Megállapítottuk, hogy ha a kénsav 85%-nál töményebb, az első pillanatban gyönyörű pávakék oldat percek alatt ultramarinkéken át csúnya lilás színbe megy át és hosszabb állás után kifakul. 85%-nál hígabb kénsavban megmarad a pávakék szín. 72%-nál hígabb kénsav már egyáltalában nem adja a színreakciót míg e felett a reakció annál lassabban következik be, és annál világosabb színt ad, minél hígabb a kénsav. Amíg az oldatok megtartották kék színüket, vízzel vagy hígabb kénsavval megsárgulnak és a sárga szín szerves oldószerekkel kirázható.



1. ábra

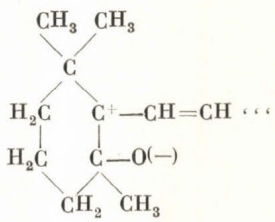
A β-karotin és annak kénsavas oldatából visszanyert sárga anyag toluolos oldatának elnyelési színképe

A fenti kísérletet úgy is végrehajtottuk, hogy a karotint benzolban oldottuk, vizet adtunk hozzá és bürettából, titrálásszerűen adagoltunk bele kénsavat. Mikor a vizes-kénsavas fázis eléri a 72%-os töménységet, a karotin egy része kék színnel átmegy belé, míg a benzolban marad a java része. Amint nő a kénsav töménysége, egyre jobban eltolódik ez a látszólagos eloszlási egyensúly a kénsavas fázis javára, míg 85%-nál már nem marad karotin a benzolban. Most meg lehet fordítani a titrálást és vizet lehet bürettából hozzáfolyatni a keverékhez, miközben a fenti jelenség megfordított irányban megy végbe. Érdekes, hogy a két koncentrációhatár megfelel a $H_2SO_4 \cdot H_2O$ illetve a $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ összetételnek, azonban korai volna állást foglalni a tekintetben, hogy ez több-e, mint véletlen egyezés.

Természetesen ki kellene terjeszteni e vizsgálatokat minél több karotinoidra és kvantitatíve meg kellene vizsgálni, vajon csakugyan eloszlási egyensúllyal állunk-e szemben és a benzolba visszarázott regenerált sárga anyag vajon azonos-e a karotinnal. Hiszen ha az a hipotézis bizonyulna helyesnek, hogy a kék anyag kénsavészter, annak hidrolízisekor egy a karotinnál kevesebb kettős kötéssel rendelkező oxikarotinoidnak kellene keletkeznie. Tudományos munkalehetőségek híján csak egy kis lépéssel tudtam előbbre vinni ezt a kérdést. Egyelőre összehasonlítottam toluolban oldott tiszta karotinnak és a belőle készült kék kénsavas oldat felhígítása után visszanyert sárga anyagnak ugyanolyan kezdeti töménységre beállított toluolos oldatát Beckman-spektrofotométer segítségével.

Az 1. ábra mutatja a két extinkciós görbét: merőben eltérnek egymástól. Ezzel bebizonyosodott hogy a kénsavas kék oldatból regenerált sárga anyag nem változatlan karotin. Már szabad szemmel is látni, hogy a regenerált sárga oldat jóval világosabb és valamivel sárgább árnyalatú az eredetinél, talán azért, mert több termék spektruma szuperponálódott. Az elnyelési színképen eltűntek a karotin jellegzetes maximumai. Kromatográfiás elválasztással kellene elkülöníteni egymástól ennek a valószínűen több komponensből álló terméknek egyes alkatrészeit. Egyelőre megállapítható, hogy az anyag biztosan nem változatlan karotin, bár elnyelési színképe emlékeztet annak a karotin-oldatnak a színképére, melyet jóddal izomerkeverékké alakítottunk át.

Fenti jelenségek tüzetesebb vizsgálatával a jövőben még foglalkozni szeretnénk. Talán érdemes volna e vegyületeket magnetokémiai módszerekkel is tanulmányozni, hátha szabad biradikálokkal állunk szemben egy részüknél. *Karrer*[7] egy ízben azt a lehetőséget vetette fel, vajon az epoxidok oxigénje nincs-e belső ikerionként kötve, mivel aránylag könnyen leválik a kettős kötésről:



Mindezeket a hipotéziseket gondosan és lehetőleg sokfelől alá kell támasztani kísérletekkel, mielőtt állást foglalnánk. Amint alkalmam lesz ilyen kutatásra, foglalkozni kívánok ezzel a problémával, addig is örülnék, ha a karotinoidokkal foglalkozó kartársak tovább fejlesztenék kutatásaimat.

Köszönetet mondok *Tuzson Pál* professzornak, aki megtanított a karotinoidok kromatográfiájára és tanácsokkal látott el tisztításukat és azonosításukat illetően; továbbá *Szabó Antal* kartársnak, (Központi Biológiai Ipari Kutató Laboratórium) az elnyelési színképek kiméréséért. Ugyancsak köszönettel tartozom *Cholnoky* professzornak, aki személyesen és *P. Karrer* professzornak, aki levelezés útján sok értékes felvilágosítást nyújtott.

Electrochemistry of carotinoids. *F. Kőrösy*

Yellow epoxides of carotene change their colour to blue-green when dissolved in butyl alcohol

[7] *P. Karrer*: Helv. Chim. Acta, *28*. 1945. 474.

acidified with sulfuric acid. The coloured component of these solutions migrates towards the cathode on electrolysis. Similar solutions of other, chromatographically separated byproducts of carotene oxydation behave similarly. It is suggested, that formation of oxonium salts on the ring oxygen atom may be the cause of this cationic behaviour.

Blue solutions of carotenes in nearly concentrated sulfuric acid and deepcoloured derivatives of its epoxides and other oxydation products in the same solvent migrate towards the anode on electrolysis. The possibility, that this may be due to the formation of acid sulfuric-esters on double bonds is discussed, emphasizing strong arguments against this tentative assumption.

On addition of water to the blue sulfuric acid solutions of carotenes the yellow colour returns and may be extracted with organic solvents. A comparison of the absorption spectra indicates however, that this regenerated yellow compound is not identical with the original carotene.

Budapest, Híradástechnikai Kutató Intézet.
Érkezett: 1954. X. 6.

A réz papírkromatográfiás elválasztása a többi fémtől

ALMÁSSY GYULA és DEZSŐ ISTVÁN

Az irodalomban ismertetett papírkromatográfiás eljárások a réz elválasztását illetően csak néhány kísérő fémre terjednek ki. *Lederer* [1, 2, 3] és *Walker*[3] R_f-érték táblázatai több oldószerre is feltüntetik a fémek R_f-értékeit, a réz elválasztása azonban a táblázatok alapján, az R_f-értékek közötti kis különbségek miatt nem lehetséges.

Célunk volt tehát olyan oldószert keresni, amely a réz elválasztását a többi fémtől lehetővé teszi. Az oldószer minőségének megállapításánál a fémkloridoknak azon sajátságából indultunk ki, hogy éterben különböző mértékben oldódnak. Az 1. táblázatban[4] feltüntettük, hogy a fémkloridok 6,5 n sósavas oldatból milyen mértékben extrahálhatók.

1. táblázat

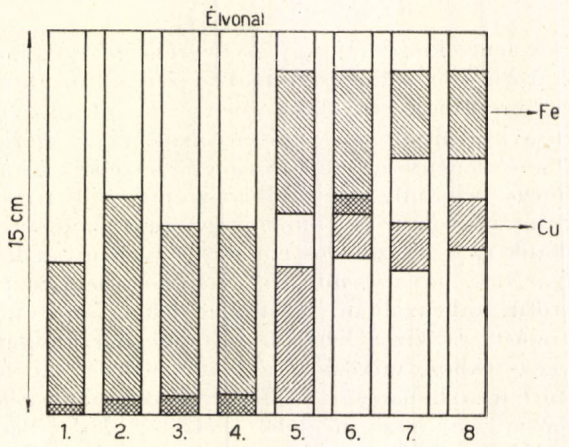
Nem extrahálható	Kis mértékben extrahálható	Jól extrahálható
Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe^{2+}, In, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, S, E, Ti, V, U, W, Zn, Zr	Cu, Hg, In, V, Zn	As, Au, Fe^{3+}, Ge, Ga, Mo, Sb, Sn, Tl^{3+}

Az 1. táblázat szerint a $CuCl_2$ éterben csak mérsékelten oldódik, tehát papírkromatográfiás elválasztásnál a kromatogramon az éterben oldhatatlan és jól oldódó fémionok között kell elhelyezkednie.

Az oldószer összetételére vonatkozó vizsgálatainkhoz Macherey Nagel 214 jelzésű szűrőpapírt használtunk, melyen 20γ Cu^{2+}-t és 100γ Fe^{3+}-t a felszálló technika alapján együtt vándoroltattunk. A vándoroltatást 25 C°-on végeztük, és az oldószer 15 cm-t futott be. Vándoroltatás előtt a szűrőpapírt egy órán át telítettük az oldószer és víz gőzével. A kromatogramot 60—70 C°-on szárítottuk, és 5%-os $K_4[Fe(CN)_6]$-oldattal hívtuk elő.

Sósavas éterrel végzett vizsgálataink azt mutatták, hogy a Cu^{2+} vándorlása igen csekély, sőt még az éterben jól oldódó Fe^{3+} is hosszú csíkot húz és nem válik el a réztől (1. ábra, 1. és 2. oldószer).

Szükségesnek tartottuk tehát az oldószert olyan anyaggal keverni, mely a fémionok, elsősorban a Fe^{3+} és Cu^{2+} vándorlási sebességét megnöveli, továbbá foltjuk elválását lehetővé teszi. Ilyen anyagként az etilalkoholt alkalmaztuk, amely *Lederer*[1, 2, 3] R_f-érték táblázatai nyomán a fémek széthúzására igen alkalmas. Vizsgálatainkat tehát a fentiekben ismertetett technika alapján éter, alkohol és sósav különböző arányú elegyével folytattuk. Eredményeinket az 1. ábrán tüntettük fel, s az oldószer-összetételeket szintén az 1. ábrában jelöltük meg.



1. ábra

Oldószerek összetétele:

1. 99 ml éter + 1 ml konc. HCl
2. 95 ml éter + 5 ml konc. HCl
3. 10 ml alkohol + 5 ml konc. HCl + 85 ml éter
4. 10 ml alkohol + 10 ml konc. HCl + 80 ml éter
5. 29 ml alkohol + 1 ml konc. HCl + 70 ml éter
6. 25 ml alkohol + 5 ml konc. HCl + 70 ml éter
7. 17 ml alkohol + 3 ml konc. HCl + 80 ml éter
8. 15 ml alkohol + 4 ml konc. HCl + 81 ml éter

Nem elegyedő oldószerek esetén, 15 perces rázás után az éteres fázist használtuk a vándoroltatáshoz.

[1] *M. Lederer*: Anal. Chim. Acta (Amsterdam), *4*. 1950. 629.

[2] *M. Lederer*: Anal. Chim. Acta (Amsterdam), *5*. 1951. 185.

[3] *W. R. Walker, M. Lederer*: Anal. Chim. Acta (Amsterdam), *5*. 1951. 191.

[4] *F. A. Pohl*: Mikrochimica Acta, 1954. 2. füzet, 258.

Az 1. ábra alapján megállapítható, hogy az optimális elválás a 7. oldószernél következik be. A továbbiakban tehát a következő összetételű oldószert használtuk: 17 ml alkohol +3 ml HCl + 80 ml éter.

A 3.—8. oldószereknél megfigyeltük, hogy az oldószer frontja mögött egy vele párhuzamos csík helyezkedik el, mely a szűrőpapír vas-szennyeződésétől sárgaszínű. A csík felett az oldószer éterben, alatta viszont alkoholban gazdagabb. A csík magassága nagy mértékben függ a hőmérséklettől, az oldószer felületének nagyságától, továbbá a szűrőpapír szélességétől. Éppen ezért az R_f-értékek megállapításánál igen nagy ingadozásokat tapasztaltunk, és a megállapított R_f-értékeket különböző szélességű papíron nem tudtuk reprodukálni. Hogyha azonban az oldószer frontjaként az említett csíkot tekintettük, a csík alatt levő Cu^{2+} R_f-értékét reprodukálni tudtuk.

Természetesen azoknak az ionoknak az R_f-értéke, melyek a csík felett vándorolnak, 1-nél nagyobbnak adódik.

Az R_f-értékek megállapítása nem az oldószer frontja, hanem az alatta húzódó csík valamint a foltközép és az alapvonal közötti távolság alapján történt.

A kromatogram kvalitatív kiértékelése

A kromatogram kiértékelése céljából megvizsgáltuk a Cu^{2+} és más idegen ion R_f-értékét. A vándoroltatást az előzőekben megjelölt kísérleti feltételek mellett végeztük. Vizsgálataink eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Fémion megnevezése	R_f	Fémion megnevezése	R_f
Cu^{2+}	0,45	Ni^{2+}	0,06
Ti^{4+}	0,09	Cr^{3+}	0,08
V^{4+}	0,18	Mo^{6+}	0,93
Th^{4+}	0,02	U^{6+}	0,52
Zr^{4+}	0,02	Sn^{4+}	>1
Zn^{2+}	>1	Sb^{5+}	1,00
Al^{3+}	0,08	As^{5+}	0,87
Ca^{2+}	0,02	Hg^{2+}	>1
Sr^{2+}	0,02	Fe^{3+}	$1-{>}1$
Ba^{2+}	0,02	Mn^{2+}	0,08
Mg^{2+}	0,13	Cd^{2+}	0,99
Co^{2+}	0,15		

A 2. táblázatból megállapítható, hogy a Cu^{2+} R_f-értéke egyedül az U^{6+} R_f-értékéhez esik közel. Éppen ezért urán jelenlétében a kromatogramot nem káliumferrocianiddal, hanem 0,5%-os alkoholos rubeánsav-oldattal hívtuk. Az elválasztás érzékenységét illetően megállapítottuk, hogy 0,1 γ Cu a szűrőpapírra vitt 0,1 ml oldatban még biztosan azonosítható.

A 2. táblázatban 1-nél nagyobb R_f-értékek is szerepelnek, ami az önkényesen megválasztott oldószer-frontnak tulajdonítható.

Megjegyezzük, hogy a vándoroltatáshoz nem peroxidmentes étert alkalmaztunk, s így a Ti^{4+} és V^{4+} R_f-értékei tulajdonképpen a pertitánsav és pervanadinsav R_f-értékeit jelentik.

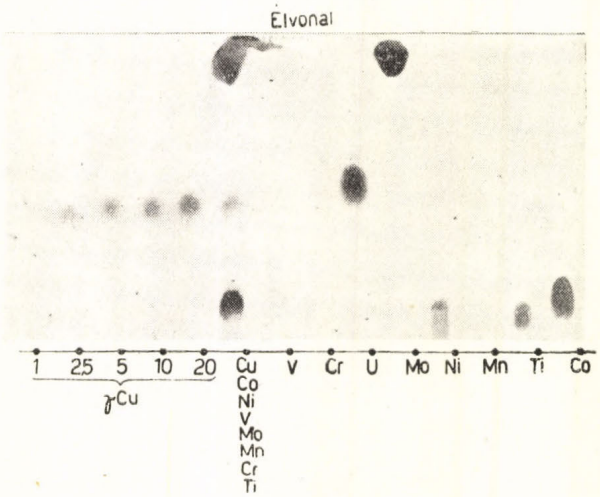
Az R_f-értékek megállapításánál különböző szélességű szűrőpapírcsíkokat alkalmaztunk és azt tapasztaltuk, hogy a szűrőpapír szélességének csökkenésével az R_f-értékek kismértékű növekedést mutatnak. A 2. táblázatban feltüntetett R_f-értékeket 30 cm széles szűrőpapíron állapítottuk meg. Ezek az értékek 10 cm széles szűrőpapíron kb. 20%-kal nagyobbnak adódnak.

Az anionok vizsgálatánál megállapítottuk, hogy nitrát- és szulfát-ion az elválasztást zavarja, minthogy fémsóik éter—alkohol—sósav elegyben való oldhatósága a kloridokétól eltér.

A kromatogram kvantitatív kiértékelése

A kvantitatív kiértékelést a folt nagysága és színintenzitása alapján végeztük.

30 cm széles Macherey Nagel 214 jelzésű szűrőpapírra felvittük a vizsgálati oldatok foltjait (kb. 0,5 cm ∅, legfeljebb 0,1 ml oldat) és ugyanezen a szűrőpapíron vándoroltattuk az összehasonlításhoz szükséges ismert réz-mennyiségeket is. A vándoroltatást 25 C°-on 15 cm-es szakaszon végeztük, és az oldószer frontjaként az előzőekben említett



2. ábra

csíkot tekintettük. A szűrőpapírt egy órán át telítettük az oldószer és víz gőzével.

Előhíváshoz uránmentes oldat esetén 5%-os $K_4[Fe(CN)_6]$-ot, urán jelenlétében 0,5%-os alkoholos rubeánsavat használtunk. A kiértékelés kb. 20—30% hibával végezhető el.

Egy összehasonlító kromatogramot, melyen az előhívást $K_4[Fe(CN)_6]$-dal végeztük, a 2. ábrán mutatunk be.

A 2. ábrán rézen kívül olyan fémek kloridjait is vándoroltattuk, melyek $K_4[Fe(CN)_6]$-dal színesen reagálnak, sőt ezeket a fémionokat együtt is vándoroltattuk. Megállapítható, hogy az R_f-értékek különbözősége folytán a réz valóban azonosítható, és a folt színintenzitása valamint területnagysága folytán félkvantitatív kiértékelés is lehetséges. A meghatározás alsó határa 1 γ Cu/0,1 ml oldat.

Összefoglalás

Optimális oldószerösszetételt állapítottunk meg a réz papírkromatográfiás elválasztására. Az oldószer összetétele a következő: 17 ml alkohol + 3 ml konc. HCl + 80 ml éter. A kromatogram előhívására uránmentes oldat esetén 5%-os $K_4[Fe(CN)_6]$-oldatot, urán jelenlétében 0,5%-os alkoholos rubeánsavat alkalmaztunk. A módszer segítségével 0,1 γ Cu még biztosan elválasztható és kimutatható.

A kromatogram a foltok nagysága és színintenzitása alapján, összehasonlító kromatogram segítségével, félkvantitatív kiértékelésre is alkalmas.

Papierchromatographische Trennung des Kupfers von den übrigen Metallen. *Gy. Almássy* und *I. Dezső*

Es wurde eine optimale Lösungsmittelzusammensetzung für die papierchromatographische Trennung von Kupfer ausgearbeitet. Das Lösungsmittelgemisch besteht aus 17 ml Alkohol, 3 ml konzentrierter HCl und 80 ml Äther. In Abwesenheit von Uran wird das entwickelte Chromatogramm mit 5%-er $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung sichtbar gemacht, in Gegenwart von Uran aber mit 0,5%-er alkoholischer Rubeanwasserstoffsäure. Mit Hilfe dieser Methode kann 0,1 γ Cu noch mit Sicherheit abgetrennt und nachgewiesen werden.

Die Grösse und Farbintersität der Flecke kann unter Zuhilfenahme von Vergleichschromatogrammen auch zur semiquantitativen Auswertung herangezogen werden.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézete és a Debreceni Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete.

Érkezett: 1954. X. 6.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 900 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 35246/55 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. június

A dinitrogéntetroxid-molekula szerkezete és reakciói

SZABÓ ZOLTÁN, BARTHA LAJOS és LAKATOS BÉLA

I. Az N_2O_4-molekula problémája

Az utóbbi évek során a dinitrogéntetroxid kémiája jelentős fejlődésen ment át és igen nagy mértékben kibővült. Részben a szerkezetével kapcsolatos problémák irányították a dinitrogéntetroxidra a figyelmet, másrészt az a tulajdonsága, hogy a legkülönbözőbb organikus [1,2,3], sőt egyes anorganikus (pl. kristályvízmentes cinknitrát[4], káliumnitrát[5]) oxi-nitrogén vegyületek előállítására alkalmas. Hidrolízise a salétromsavgyártás szempontjából bír elsőrendű fontossággal; ez utóbbi folyamatnak a kinetikáját is behatóan tanulmányozták[6,7,8,9,10]. Újabban dinitrogéntetroxidos közegben különböző kémiai reakciókat folytattak le[11].

Azonban a kiterjedt vizsgálatok ellenére sem alakult még ki egységes kép a dinitrogéntetroxid szerkezetéről és ebből kifolyólag az általa lejátszatott reakciók mechanizmusáról sem. A kísérleti adatok egyöntetű értelmezését rendkívül megnehezítette az a körülmény, hogy a dinitrogéntetroxid szerkezetére vonatkozó fizikai vizsgálatok megállapításai ellentétben állnak számos kémiai reakciójából levonható következtetéssel.

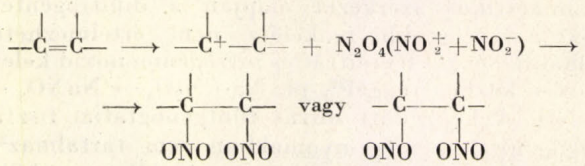
1. *Az N_2O_4-molekula fizikai és kémiai sajátságai.* A dinitrogéntetroxid szerkezetét a Röntgen-vizsgálatok szimmetrikus molekulának mutatják, amely egysíkban fekvő két NO_2-csoportból épül fel[12,13,14]. A Röntgen-vizsgálatokat megerősítették egyrészről az infravörös és Raman-spektrumra vonatkozó kutatások[15,16,17,18,19], másrészt a kvantummechanikai alapon elvégzett számítások is[20]. *Giauque* és *Kemp*[21] viszont az N_2O_4 és NO_2 entrópiaértékeiből azt a következtetést vonták le, hogyha az N_2O_4 szimmetrikus felépítésű, az NO_2-csoportok szabad rotációja nem lehetséges. (A fizikai sajátságokra vonatkozó részletes irodalmi összefoglalást l. Függelék 1. alatt.)

A fizikai mérőmódszerek segítségével nyert szimmetrikus szerkezet alapján a dinitrogéntetroxidnak legtöbb reakciója nem értelmezhető. Alkálifémekkel fémnitrát és nitrogénmonoxid keletkezése közben reagál[22], pl. $Na + N_2O_4 \rightarrow NaNO_3 + NO$. A képződött nitrát röntgenográfiai tisztaságú, nitritet még nyomokban sem tartalmaz[23]. A nátriumnitrit cseppfolyós tetroxidban stabilis, s ez a tény kizárja azt a lehetőséget, hogy a reakcióban intermedierként előbb nitrit keletkezzék, amelyet a tetroxid egy következő lépésben oxidálna nitráttá. — Haloidokkal vízmentes közegben a reakciók ugyancsak nitráthoz és nitrozilhaloidhoz illetve jodid esetében nitrogénmonoxidhoz és színjódhoz vezetnek el[24,25,26]. — *Clusius* és *Vecchi*[27]

[1] *J. L. Riebsomer:* Chem. Revs., *36.* 1945. 157.
[2] *N. Levy* és *C. W. Scaife:* J. Chem. Soc., *1946.* 1093.
[3] *N. Levy, C. W. Scaife* és *A. E. Wilder-Smith:* J. Chem. Soc., *1948.* 52.
[4] *C. C. Addison, J. Lewis* és *R. Thompson:* J. Chem. Soc., *1951.* 2829.
[5] *C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom* és *A. R. Merz:* Ind. Eng. Chem., *23.* 1931. 1410.
[6] *F. S. Chambers* és *T. K. Sherwood:* Ind. Eng. Chem., *29.* 1937. 1415.
[7] *K. G. Denbigh* és *A. J. Prince:* J. Chem. Soc., *1947.* 790.
[8] *P. G. Caudle* és *K. G. Denbigh:* Trans. Faraday Soc. *49.* 1953. 39.
[9] *H. H. Frank* és *W. Schirmer:* Z. Elektrochem., *54.* 1950. 254.
[10] *L. G. Wayne* és *D. M. Yost:* J. Chem. Phys., *18.* 1950. 767.; *19.* 1951. 41.
[11] *C. C. Addison* et al.: J. Chem. Soc., *1949.* S. 211. és a rákövetkező dolgozatok.
[12] *L. Vegard:* Nature, *126.* 1930. 916.; Z. Phys., *71.* 1931. 299.; Naturw., *18.* 1930. 1098.; Avhandl. Akad. Oslo I., *1931.* (No. 2) 10.
[13] *S. B. Hendricks:* Z. Phys., *70.* 1931. 699.
[14] *J. S. Broadly* és *J. M. Robertson:* Nature, *164.* 1949. 915.
[15] *R. Schaffert:* J. Chem. Phys., *1.* 1933. 507.
[16] *G. B. B. M. Sutherland:* Proc. Roy. Soc. London, *A 141.* 1933. 342.
[17] *L. Harris* és *C. W. King:* J. Chem. Phys., *2.* 1934. 51.
[18] *W. D. Perkins* és *M. K. Wilson:* Phys. Rev., *85.* 1952. 755.
[19] *L. d'Or* és *P. Tarte:* Bull. Soc. Roy. Sci. Liége, *22.* 1953. 276.
[20] *O. Chalvet* és *R. Daudel:* J. Chimie Phys., *49.* 1952. 77.
[21] *W. F. Giauque* és *J. D. Kemp:* J. Chem. Phys., *6.* 1938. 40.
[22] *C. C. Addison* és *R. Thompson:* Nature, *162.* 1948. 369.
[23] *W. R. Angus, R. W. Jones* és *G. O. Phillips:* Nature, *164.* 1949. 433.
[24] *P. F. Frankland* és *R. C. Farmer:* J. Chem. Soc. *79.* 1901. 1356.
[25] *F. Seel:* Z. anorg. Chem., *261.* 1950. 75.
[26] *W. Hieber:* Ber. Bayr. Akad., *1947.* 175.
[27] *K. Clusius* és *M. Vecchi:* Helv. Chim. Acta, *36.* 1953. 930.

jelzett alkilammóniumnitrátot $[(CH_3)_4N \cdot {}^{15}NO_3)]$ cseppfolyós tetroxidban oldva a jelzett nitrogén kvantitatív cseréjét figyelték meg három nap alatt szobahőmérsékleten. Véleményük szerint ez a következő átalakulásra utal: $N_2O_4 \rightleftarrows NONO_3 \rightleftarrows \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$. — A hidrolízis (l. c.) és alkoholízis[28, 29, 30] értelmezésére ugyancsak egy másfajta szerkezetet kell felvennünk. Számos szerző véleménye szerint ezekben a reakciókban a dinitrogéntetroxid mint nitrozilnitrát reagál. Ezt a feltevést azok a reakciók is alátámasztják, amelyek dinitrogéntetroxid keletkezéséhez vezetnek. Így *Seel* kimutatta[25], hogy nitrozilsók tetraalkilammóniumnitráttal reagálva (cseppfolyós kéndioxidban), kvantitatíve dinitrogéntetroxidot adnak. A folyamat lényege: $NO^+ + NO_3^- = N_2O_4$. Tetraalkilammóniumnitrittel analóg módon dinitrogéntrioxid keletkezik: $NO^+ + NO_2^- = N_2O_3$.

A tetroxid olefinekkel lejátszódó reakciója első megközelítésben összhangba hozható az említett szimmetrikus szerkezettel. Ez a folyamat dinitrovegyületek vagy nitro-nitritek képződéséhez vezet, de két nitrit-csoport addicióját sohasem figyelték meg[2,3]. Ez utóbbi kísérleti tény alapján nyilvánvaló, hogy a reakció nem a nitrogéndioxid-gyökökön át zajlik le. A folyamat csak az NO_2^+- és az NO_2^--ionok reakciójaként értelmezhető, amely az olefin kötésrendszer polarizált alakjával jön létre:

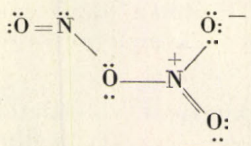


Ezek a poláris komponensek mind a fizikai mérések által javasolt tetroxidból[31], mind a nitrozilnitrátból[2, 3] levezethetők. Az előbbi lehetőség ellen szól azonban a következő reakció, amelyet *Exner* igazolt[32]: $NO_2Cl + AgNO_2 \rightarrow AgCl + N_2O_4$. E reakció alapján csak oxigén-atomon keresztül összekapcsolt nitrogén-atomokat tartalmazó tetroxidhoz juthatunk el. A N—N kapcsolódáshoz ugyanis — amelyet a szimmetrikus tetroxid képvisel — csak úgy juthatunk el, ha feltételezzük, hogy az NO_2^--ionok negatív töltései a nitrogén-atomra tolódnak át. Ez pedig teljesen valószínűtlen.

A nem szimmetrikus szerkezetű dinitrogéntetroxid nyilván dipólmomentummal rendelkezik. Az N_2O_4 és NO_2 dipólmomentumára vonatkozó vizsgálatok azonban nem értékelhetők egyértelműen[33, 34, 35, 36, 37]. A lehetséges különböző szerkezetű dinitrogéntetroxidok és a dioxid egyidejű jelenléte valamint a dinitrogéntetroxid atompolarizációjának bizonytalansága nem tették lehetővé az orientációs polarizáció meghatározását. Mégis, a különböző ellentétes következtetések összevetése alapján valószínűbbnek látszik az a felfogás, hogy a tetroxidnak nincs poláris megjelenési formája (l. Függelék 2.)

Mindenesetre az biztosnak látszik, hogy a tetroxid esetleges poláris komponensei nem lehetnek szabad ionok (NO^+, NO_3^-, NO_2^+, NO_2^-), mert a cseppfolyós anyag elektrolízise alkalmával a specifikus vezetőképesség rendkívül kicsinynek ($1{,}3 \cdot 10^{-12}$ ohm^{-1} cm^{-1}) adódott[38]. Figyelemre méltó azonban, hogy alkalmas ionizáló partner hatására az ionos disszociáció mértéke erősen megnőhet (l. Függelék).

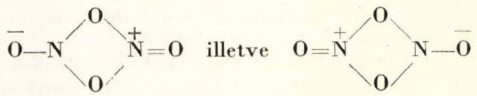
2. *Az ellentmondások feloldását célzó törekvések.* Számos kísérlet történt arra nézve, hogy a fizikai vizsgálatok valamint a tetroxid különböző reakciói alapján felmerült ellentmondásokat értelmezni lehessen. Ezek a kísérletezések két különböző irányt képviseltek. Az egyik irány követői a dinitrogéntetroxid ismert szimmetrikus szerkezete helyett más szerkezeteket javasoltak. Ezek az új szerkezeti formulák már összhangba hozhatók a különböző reakciókkal, ezenkívül létezésüket bizonyos energetikai megfontolások is alátámasztják. *Pauling* a nitrozilnitrátot javasolja a tetroxid helyes szerkezetéül:



Szirkin és *Gyatkina*[39] kiszámította a szimmetrikus dinitrogéntetroxid kísérletileg talált képződéshője — 401 kcal — és két nitro-csoport energiája — 338—372 kcal — közti különbség alapján a N^+ — N^+-kötés energiáját, amely ezek alapján legalább 29 kcal. Másrészt azonban a normális töltés nélküli N—N-kötés energiája is ugyanilyen nagyságú, tehát a N^+—N^+ kötésenergia a fellépő elektrosztatikus taszító hatás miatt csak ennél kisebb értékű lehet. A nitrozilnitrát képződéshője viszont egy $N\langle^{O}_{O}$, két N—O és egy N=O kötés alapján számolva 399—416 kcal-nak adódott, jó egyezésben a kísérleti 401 kcal-val.

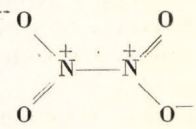
Az N—N kötés már említett rotációs merevségét[21] nehéz összeegyeztetni a kötés abnormálisan csekély erőkonstansával — $1{,}5 \cdot 10^5$ din/cm — amely értéket a dinitrogéntetroxid rezgési spektruma szolgáltatta[16]. Ezen ellentmondás feloldására *Longuet-Higgins* a következő planáris, gyűrűs formulát javasolta a dinitrogéntetroxid szerkezetéül:

[28] *A. D. Yoffe* és *P. Gray*: J. Chem. Soc., *1951.* 1412.
[29] *R. E. Nightingale, G. R. Cowan* és *B. Crawford*: J. Chem. Phys., *21.* 1953. 1398.
[30] *A. M. Fairlie, J. J. Carberry* és *J. C. Treacy*: J. Am. Chem. Soc., *75.* 1953. 3786.
[31] *C. K. Ingold* és *E. H. Ingold*: Nature, *159.* 1947. 743
[32] *A. Exner*: J. Chem. Soc., *1872.* 1072.
[33] *C. T. Zahn*: Z. Phys., *34.* 1933. 461.
[34] *J. W. Williams, C. H. Schwingle* és *C. H. Winnings*: J. Am. Chem. Soc., *58.* 1936. 197.
[35] *R. W. Schulz*: Z. Phys. Chem., *109.* 1938. 517.
[36] *C. C. Addison, H. C. Bolton* és *J. Lewis*: J. Chem. Soc., *1951.* 1294.
[37] *C. C. Addison* és *J. Lewis*: J. Chem. Soc., *1953.* 1869.
[38] *C. C. Addison, J. Allen, H. C. Bolton* és *J. Lewis*: J. Chem. Soc., *1951.* 1289.
[39] *Y. K. Szirkin* és *M. E. Gyatkina*: Structure of Molecules and the Chemical Bond. Butterworth, London, 1950. 258. old.

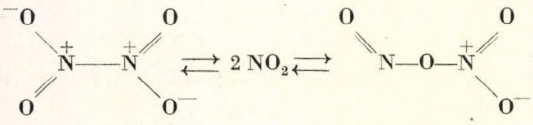


Ez a szerkezet mind a Raman-, mind az infravörös spektrumban ugyanannyi alapfrekvenciát ad, mint a szimmetrikus formula[40].

A korábbi Röntgen-vizsgálatok bizonytalansága még megengedte az ilyenfajta formuláknak mint egyedüli szerkezetnek a feltételezését, azonban *Broadly* és *Robertson* Röntgen-mérései alapján kétségtelenné vált, hogy a tetroxid szilárd állapotban az ismert szimmetrikus szerkezettel bír:



Ezután a tetroxid fizikai és kémiai sajátságai között mutatkozó ellentmondások feloldására új utakat kellett választani. Ezzel kapcsolatosan a legújabb vizsgálatok *Seel*, *Nógrádi* és *Breit*től[41] származnak, akik a dinitrogéntetroxid jodid- és azid-reakciójának mechanizmusa alapján feltételezték, hogy a fizikai mérőmódszerek által bizonyított szimmetrikus tetroxid egyensúlyban van a nitrozilnitráttal. Az egyensúly nitrogéndioxidon át jön létre:



Feltevésük szerint ebben az egyensúlyban a nitrozilnitrát olyan csekély koncentrációban vesz részt, hogy jelenlétét fizikai mérőmódszerekkel kimutatni nem lehet.

Addison és *Lewis*[37] hasonló egyensúlyt tételeznek fel a tetroxid egyes komponensei között, de — *Williams* és munkatársai[34] dipólmomentum méréseiseire hivatkozva, amelyek szerint a tetroxidban nincsen poláris komponens — a nitrozilnitrát helyett a *Longuet-Higgins* által ajánlott gyűrűs szerkezetet veszik fel.

Vizsgálataink során közvetlen kísérleti bizonyítékot nyert az a feltevés, hogy a dinitrogéntetroxidban fennáll a fentiekhez hasonló egyensúly. A dinitrogéntetroxid másik alakjára vonatkozóan azonban a nitrozilnitráttal szemben nagyobb valószínűséget kell tulajdonítani a *Longuet-Higgins* által ajánlott szerkezet létezésének (1. alább). A nitrozilnitrát csak intermedierként keletkezik a reakciók folyamán.

Az egyensúlyi rendszer közelebbi tanulmányozására megvizsgáltuk a dinitrogéntetroxid és jodidionok között vizes oldatban lefolyó reakciót a jodid-ionkoncentráció, a hőmérséklet és nyomás függvényeként. Ez a folyamat az említett paraméterektől függően különböző mennyiségű nitrát, nitrit, jód és nitrogénmonoxid képződéséhez vezet.

[40] *H. C. Longuet-Higgins*: Nature, *159*. 1947. 743.

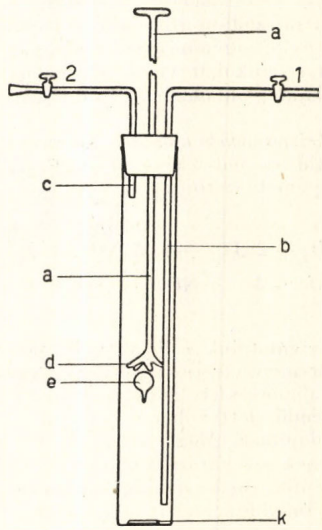
[41] *F. Seel, J. Nógrádi* és *H. Breit*: Z. anorg. allg. Chem., *269*. 1952. 102.

A folyamat ilyen irányú tanulmányozásához az a meggondolás vezetett el, hogyha valóban fennáll az előbbi egyensúly a dinitrogéntetroxid egyes komponensei között, ez a rendszer koncentráció-, hőmérséklet- és nyomásváltozásokra igen érzékeny.

Ezt a szemléletet kísérleteink mindenben igazolták.

II. Kísérleti rész

1. *Kísérleti berendezés és eljárás.* Reakcióedény gyanánt egy 40 cm hosszú, 4 cm átmérőjű üvegcsövet használtunk (1. ábra). Ennek nyitott végét háromfuratú gumidugóval



1. ábra
A reakcióedény vázlata

zártuk el, miután a reagáló anyagokat — a káliumjodidoldatot és a dinitrogéntetroxidot tartalmazó üvegedénykét (*e*) az üvegcsőbe vittük. A gumidugó középső furatába üvegrúd nyúlik (*a*), ennek alsó része 4 karomszerű nyúlvánnyal végződik (*d*). Ez a rúd szolgál a dinitrogéntetroxidot tartalmazó ampulla összetörésére, amely a rúdnak — és ezzel együtt az edénykének — a reakcióedény aljára történő lenyomásával érhető el. A »karmok« maguk előtt tolják az ampullát, nem engedik a folyadékfelszín fölé jutni. Egyszerűbbnek látszik erre a célra az üvegrúd végének, a reakcióedény átmérőjének megfelelő lappá történő kiképzése, azonban ez a megoldás megakadályozná, hogy az ampulla összetörésével megindult heves reakció a folyadéktérfogat egészére a lehető leggyorsabban kiterjedjen. Az üvegtörő általunk választott megoldását ez a körülmény teszi indokolttá. — A két szélső furat egy-egy csappal ellátott üvegcső bevezetésére szolgál. Az egyik a reakcióedény aljáig ér (*b*), ezen keresztül kísérlet előtt nitrogéngázt áramoltattunk át a rendszeren. A másik üvegcső (*c*) mintegy 1 cm-re nyúlik bele a reakcióedénybe, ezen át fogtuk fel a reakció után a képződött nitrogénmonoxidot.

A dinitrogéntetroxidot ólomnitrát oxigénáramban történő hevítésével állítottuk elő. Az anyag előállítása és tisztítása *Klemenc* és *Rupp*[42] leírása szerint történt. Az eljárás végén a folyadékot mintegy 1,5 cm átmérőjű üveggömböcskékbe desztilláltuk, ezeket egyenként leforrasztottuk.

A reakcióedénybe a kívánt koncentrációjú* káliumjodidoldat 250 ml-ét vittük be, majd az előzetesen 1 G 2-es jénai szűrőtégelyben lemért dinitrogéntetroxidos ampullát beleejtettük a folyadékba. Ezután a reakcióedényt a háromfuratú dugóval elzártuk. (A nitrogén bevezetésére szolgáló üvegcső az edény aljáig, a »karmokban« végződő rúd az oldat fel-

* A KJ-oldat koncentrációja mindenütt térfogatszázalékban (g/100 ml oldat) értendő.

[42] *A. Klemenc* és *J. Rupp*: Z. anorg. allg. Chem., *104*. 1930. 51.

színéig ér.) — Az üvegrúdnak természetesen szorosan kell a gumidugóba illeszkednie, mégis alkalmasnak kell lennie arra is, hogy benne könnyen mozgatható legyen. E célból a törőt parafinolajjal kentük be. Ugyancsak vékony parafinolaj-réteggel vontuk be a gumidugót is: ezzel a reakciótermékek egyikének, a nitrogénmonoxidnak a gumira történő hatását kerültük el.

A reakcióedényt ezután a kívánt hőmérsékletű fürdőbe helyeztük, és két órán át nitrogént áramoltattunk át a rendszeren. A gázbevezetés célja a levegő kiűzése az oldatból, nehogy a reakció folyamán fejlődő nitrogénmonoxid oxidálódva újra reakcióba lépjen a káliumjodid-oldattal. — Az 1. és 2. csap egyidejű elzárása után a nitrogénbevezető csövet a folyadékfelszín fölé húztuk fel. Ezután állandó keverés közben az üvegrúd gyors lenyomásával összetörtük a dinitrogéntetroxidos üveggömböt. — A keverést a potenciometrikus titrálásoknál használatos üvegbe forrasztott vasrudacska (*k*) végezte, amelyet elektromágnes forgatott.

A reakció lejátszódása után meghatároztuk az elegy jód-, nitrát-, nitrit- és nitorgénmonoxid-tartalmát. A szűrőtégelyben összegyűlt szilánkokat vizes, alkoholos és éteres mosás (— a parafinolajat kioldandó —), majd szárítás után visszamértük.

2. *A reakciótermékek analízise.* A reakció nitrit, nitrát nitrogénmonoxid és jód keletkezéséhez vezet a következő két bruttó folyamat szerint:

$$N_2O_4 + 2\ J^- \longrightarrow 2\ NO_2^- + J_2 \qquad (1)$$

$$N_2O_4 + J^- = NO_3^- + NO + 1/2\ J_2 \qquad (2)$$

Minthogy vizsgálataink célja az volt, hogy a keletkezett nitrit és nitrát mennyiségi viszonyának változásából következtessünk a hőmérséklet, nyomás és jodid-ionkoncentráció hatására, elegendő lett volna e két reakciótermék mennyiségének megállapítása. Mégis célszerűnek látszott a másik két reakciótermék meghatározása is. Amint a »nitrátreakcióból« látható, a dinitrogéntetroxid fele mennyisége a reakcióban nitrogénmonoxiddá alakul, a nitrátnitrogén mennyisége tehát azonos a nitrogénmonoxidból származó nitrogén mennyiségével. A nitrogénmonoxid meghatározása így kitűnő ellenőrző analízist jelentett a nitrát mennyiségére és az egész folyamat sztöchiometrikus lezajlására vonatkozóan. A jódmeghatározás már kisebb jelentőséggel bírt. A meghatározott nitrát és nitrit valamint a dinitrogéntetroxid reakcióba vitt mennyiségének ismeretében ki lehetett számítani, hogy menynyi jódnak kell felszabadulnia a reakció folyamán. Így újabb közvetett ellenőrzési lehetőség nyílt egyetlen titrálással annak eldöntésére, vajon a reakció minden zavaró mellékfolyamat nélkül játszódott-e le?

a) *A nitrogénmonoxid meghatározása.* A *c* üvegcső csiszolattal ellátott végére $^1/_2$ vagy 1 literes előzetesen evakuált gázanalitikai lombikot[43] illesztve, a 2. csap megnyitásával felfogtuk a nitrogénmonoxidot. A gáz teljes leszívatásához 3—4 lombik volt szükséges. A nitrogénmonoxiddal töltött lombikokba ezután 3%-os hidrogénhiperoxid-oldatot vittünk be, amely a gázt salétromsavvá oxidálta. A keletkezett salétromsavat acidimetriásan mértük[44].

b) *A jód meghatározása.* A nitrogénmonoxid leszívatása után a reakcióelegyet 1 G 2-es szűrőtégelyen szűrtük át, hogy a dinitrogéntetroxidot tartalmazó ampulla szilánkjait a későbbiek folyamán visszamérjük. Az oldatot 500 ml-re töltöttük fel és a törzsoldatból alikvot részek nátriumtioszulfátos titrálásával meghatároztuk a jódot.

c) *A nitrát- és nitrit-tartalom meghatározása.* A törzsoldat 25 vagy 50 ml-es alikvot részét 600 ml-es pohárban kb. 200 ml-re kiegészítve 10—15 percig forraltuk, hogy a levegő oxigénjét eltávolítsuk. Ezután 4—5 ml kiforralt és forró híg kénsavat öntöttünk a forrásban lévő oldathoz. A sav hatására az oldat nitrit-tartalma elbomlott: $HNO_2 + HJ = NO + H_2O + 1/2\ J_2$. Jód keletkezik és NO szabadul fel; utóbbi a forrásban lévő oldatból azonnal eltávozik. Néhány perces további forralás után a változatlanul maradt nitrátot meghatároztuk. A meghatározást egy általunk régebben kidolgozott eljárással végeztük: a nitrátot rézkatalízis mellett ferrohidroxiddal ammóniává redukáltuk, az ammóniá savba desztilláltuk*[45].

A törzsoldat újabb alikvot részéből ugyancsak az előbbi eljárással[45] meghatároztuk a nitrát- és nitrit-tartalmat együttesen. A két meghatározás különbsége adta a keletkezett nitrit mennyiségét.

3. *A dinitrogéntetroxid és jodid-ion reakciójáról.* A dinitrogéntetroxid és jodid-ionok között lejátszódó reakció első részletes tanulmányozását *Dodé*-nál találjuk[46]. Kísérleteinek célja éppen az volt, hogy megállapítsa, adott kísérleti körülmények mellett a dinitrogéntetroxid milyen arányban vesz részt a már említett két bruttó reakcióban. Vizsgálatai nem vezettek eredményre: arra a meggyőződésre jutott, hogy lehetetlen jól definiált felvilágosítást nyerni arra vonatkozóan, hogy a dinitrogéntetroxid milyen viszony szerint részesedik a két reakcióban.

Ugyancsak ennek a folyamatnak a tanulmányozása vezetett el a *Seel* és munkatársai[41] által javasolt egyensúly felállítására is. Utóbbi szerzők nem vizsgálták a reprodukálhatóságot, csupán a reakció lefolyása, a reakciótermékek analízise alapján jutottak el a fentebb említett megállapításokhoz.

E két tanulmány kísérletei világítottak rá arra, hogy a két főreakció mellett illetve ezek lejátszódása után más folyamatok is lezajlanak. Így a »nitrátreakcióból« felszabaduló nitrogénmonoxid a még el nem reagált dinitrogéntetroxiddal dinitrogéntrioxidot képez[46]:

$$2\ NO + N_2O_4 \rightleftarrows 2\ N_2O_3 \qquad (3)$$

A dinitrogéntrioxid jodid-ionokkal lefolyó reakciója pedig:

$$N_2O_3 + J^- \longrightarrow NO_2^- + NO + 1/2\ J_2 \qquad (4)$$

nitrit és NO keletkezéséhez vezet el, ilyen módon tehát a két főreakcióban keletkezett nitrit és nitrát mennyiségi viszonya megváltozik.

Magasabb hőmérsékleten (60 C°-on felül) a keletkezett nitrit és jód között egyensúlyi reakció lép fel[41]:

$$2\ NO_2^- + 1/2\ J_2 \rightleftarrows NO_3^- + NO + J^- \qquad (5)$$

A mi megfigyeléseink szerint ez a reakció kis jodidionkoncentráció esetén alacsonyabb hőmérsékleten is létrejön. (A jodid-ionkoncentráció minden esetben nagyobb, mint 1 g-ion/1 mól N_2O_4, l. alább).

Ezzel a reakcióval konkurrál a trijód-egyensúly, amely a jódot vonja ki a rendszerből annál nagyobb mértékben, minél nagyobb a jodid-ionkoncentráció:

$$J^- + J_2 \rightleftarrows J_3^- \qquad (6)$$

Említésre méltó, hogy *Dodé* a (2) reakciót nem közvetlenül, hanem hidrolízisen át lejátszódó folyamatnak vette fel:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 \qquad (7)$$

$$HNO_3 + HNO_2 + KJ = KNO_3 + NO + 1/2\ J_2 + H_2O \qquad (8)$$

* A módszer nem volt alkalmas minden változtatás nélkül az analízisre. Ezt a nagymennyiségű káliumjodid jelenléte okozta, amely kuprojodiddá alakította a katalizátort. Emiatt 30-szoros mennyiségben alkalmaztuk a katalizátort, s ennek megfelelően a szükséges ferroszulfát és lúg mennyisége is megnőtt. A desztillálás időtartama 30 perc.

[43] *Z. G. Szabó*: Z. anal. Chem., *126*. 1943. 219.

[44] *L. Moser*: Z. anal. Chem., *50*. 1911. 428.

[45] *Z. G. Szabó* és *L. G. Bartha*: Anal. Chim. Acta, *6*. 1952. 416.

[46] *M. Dodé*: Bull. Soc. Chim., *9*. 1942. 449. 461.

sőt a hidrolízis folyamán keletkező salétromossav további reakciója előtt ennek részbeni diszproporcionálódását is feltételezte :

$$3\ HNO_2 = HNO_3 + 2\ NO + H_2O \qquad (9)$$

A hidrolízis lehetőségét azonban ebben a folyamatban ki kell zárni. Egyrészt saját vizsgálataink[47], másrészt *Denbigh* és *Prince*[7] kísérletei alapján megállapítható, hogy a tetroxid hidrolízise nagyságrendekkel lassúbb folyamat, mint a jodiddal lejátszódó reakció. Az előbbinek a sebessége jól mérhető folyamat, utóbbié mérhetetlenül gyors. A két reakció sebességében fennálló nagy különbségre már *Prahl* és *Raschig* is rámutatott, egy analóg reakcióban pedig, — amelyben NO_2 és NO elegyét lúgos káliumjodid-oldattal reagáltatták — kimutatták, hogy a hidrolízisnek a folyamatban semmiféle szerepe sincs[48].

Hidrolízisről csak abban az esetben beszélhetünk, — mint azt kísérleteink igazolták, — ha 1 mól tetroxid kevesebb, mint 1 g-ion jodiddal reagál.

Végül ugyanilyen kísérleti körülmények esetén, azaz igen kevés jodid-ion mellett a dinitrogéntetroxid feleslege az (1) reakcióban keletkező nitritet nitráttá oxidálhatja[41] :

$$N_2O_4 + 2\ NO_2^- \longrightarrow 2\ NO_3^- + 2\ NO \qquad (10)$$

A tetroxid ez utóbbi mellékreakcióját külön kísérletsorozatban is tanulmányoztuk. Tömény alkálinitrit-oldatban a jodidos reakcióval azonos technikával reagáltattunk dinitrogéntetroxidot. A reakció termékeként keletkező gázokat lúgban elnyelettük és abban kizárólag csak nitritet találtunk fölös NO mellett. A lehetséges reakciók a következők :

$$N_2O_4 + NO_2^- \longrightarrow NO_3^- + N_2O_3 \qquad (10\ a)$$

$$NO_2 + NO_2^- \longrightarrow NO_3^- + NO \qquad (10\ b)$$

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3 \qquad (10\ c)$$

A hőmérséklet emelésével a nitrit koncentrációja lineárisan nő, a NO mennyisége pedig csökken. Fel kell tehát vennünk azt, hogy magasabb hőmérsékleten a (10 b) reakció fölé kerekedik a (10 a) reakciónak. Azonban az NO fölös mennyiségét csak akkor származtathatnánk a (10 *b*) reakció eredményeképpen, ha a nitrit és a nitrogéndioxid közötti reakció gyorsabb lenne, mint a (10 c) reakció. Ez azonban minden eddigi tapasztalattal ellentétben állana. A nitrogénmonoxid-fölösleg értelmezésére tehát a fenti három folyamaton kívül még további reakciókat is fel kell vennünk, amelyek nitrogénmonoxid képződéséhez vezethetnek. Ilyen folyamatnak tekinthetjük a tetroxid hidrolízisekor keletkező salétromossav diszproporcionálódását (9). Ugyanis a hidrolízis sebessége a hőmérséklet emelésével csökken[7], és ennek megfelelően a salétromossav diszproporcionálódásából származó NO mennyisége is csökken. Érthető tehát, hogy magasabb hőmérsékleten az NO-felesleg kisebb.

[47] Még nem közölt kísérletek.

[48] *W. Prahl* és *F. Raschig*: Z. angew. Chem., *42* 1929. 253.

Az előzőekből most már az következik, hogy a tetroxid hidrolízise nitrit-ionok jelenlétében nemcsak konkurrálni képes a nitrit oxidációjával, hanem annál még gyorsabb folyamat. Viszont ebből szükségképpen következik az is — minthogy a jodiddal lefolyó reakció nagyságrendekkel gyorsabb, mint a hidrolízis — hogy a tetroxid és jodid-ionok közötti reakció sokkal gyorsabb, mint a tetroxidnak a nitrittel lejátszódó reakciója.

E kísérletek alapján nyilvánvaló, hogy a nitrit-ionoknak a tetroxid által végbemenő oxidációja a mi körülményeink között nem jöhet létre. E következtetésen túlmenően azonban egy még jelentősebb megállapítás tehető a fenti kísérletekből, nevezetesen, hogy a *tetroxid jodidos reakciójában a nitrát primer reakcióban keletkezik, nem pedig az ugyancsak primeren képződött nitrit szekunder oxidációja révén.*

Nyilvánvaló, hogy ezek a reakciók mind befolyásolják — kisebb vagy nagyobb mértékben — a két főreakcióban keletkezett nitrát és nitrit arányát. Ha tehát a reakció folyamán keletkezett nitrát és nitrit mennyiségi viszonyából a jodidionkoncentráció, hőmérséklet és nyomás hatására vonatkozóan konkrét következtetéseket akarunk levonni, valamennyi mellékreakciót ki kell küszöbölni, vagy legalábbis befolyásukat minimálisra csökkenteni.

A mellékfolyamatok kikapcsolására a kísérleti metodika, a kísérleti körülmények alkalmas megválasztása adta meg a lehetőséget. *Dodé* (1. c.) áramlásos módszert alkalmazott, és ebben az esetben tág tere nyílik a fejlődő nitrogénmonoxid és a még változatlan dinitrogéntetroxid reakciójának, amely folyamat teljesen kontrollálhatatlanná teszi a viszonyokat. Az általunk alkalmazott kísérleti eljárás megakadályozza e reakció létrejöttét ; az összes dinitrogéntetroxid a jodid-ionokkal reagál el.

A jód és nitrit közötti reakciót úgy küszöböltük ki, hogy nem túl magas hőmérsékleten és elég nagy jodid-ionkoncentráció mellett dolgoztunk. Ez utóbbi feltétel kizárta a dinitrogéntetroxid és a keletkezett nitrit közötti reakció lehetőségét is.

A mellékfolyamatok esetleges lokális létrejöttét megakadályozta az elegy élénk keverése, amely kiküszöbölte a közeg inhomogenitását.

Ha tekintetbe vesszük a reakció komplex voltát, kísérleteink reprodukálhatósága igen jónak mondható. Ugyanazon körülmények között a keletkezett nitrát, vagy nitrit mennyisége legfeljebb $\pm$ 1% különbséget mutatott egyik kísérletről a másikra.

4. *A kísérleti eredmények összefoglalása :*

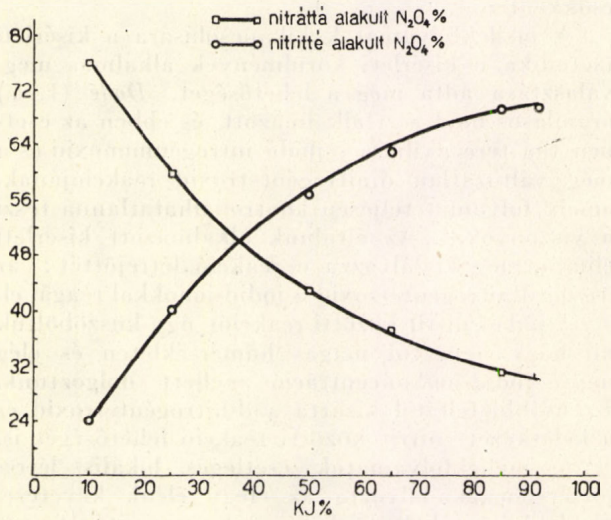
a) *A jodid-ionkoncentráció hatása.* Első kísérleteinkben a jodid-ionkoncentráció hatását vizsgáltuk. Az eredmények azt mutatták, hogy a jodidionkoncentráció emelésével — egyébként teljesen azonos körülmények mellett — a keletkezett nitrát mennyisége csökken, a nitrité nő. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. A viszonyokat jól szemlélteti a 2. ábra. A jodid-ionkoncentráció növekedésével mindinkább csökken a változás mértéke : mindkét görbe ellaposodik.

1. táblázat

A jodid-ionkoncentráció hatása; hőmérséklet 0 C°

J^--konc. (KJ %)	Bemért N_2O_4 g	Nitritté alakult N_2O_4 %	Nitráttá alakult N_2O_4 %	NO-vá alakult N_2O_4 %	Összesen* %
10	0,2958	24,2	77,8	76,0	101,1
	0,2731	22,8	77,0	75,6	99,1
	0,2683	24,4	76,0	76,4	100,6
25	0,2883	38,9	61,0	58,8	99,3
	0,3418	41,0	60,2	60,6	101,4
50	0,3121	56,4	43,6	44,8	100,6
	0,2950	57,9	42,0	43,8	100,8
65	0,3240	62,7	37,2	36,6	99,6
85	0,3103	68,9	31,0	31,6	100,2
	0,1818	68,8	30,6	31,4	99,8
93	0,3116	69,3	30,2	30,0	99,4
	0,1437	69,1	30,4	31,0	99,8

* Az összegezést mindenütt a nitráttá és NO-vá alakult N_2O_4 százalékok középértékéből és a nitritté alakult N_2O_4%-ból végeztük.



2. ábra
A jodid-ionkoncentráció hatása

b) *A hőmérséklet hatása.* További kísérleteink a hőmérséklet hatására vonatkozóan adnak érdekes felvilágosítást. 10, 25, 35, 50 végül 2%-os káliumjodid-oldatban végeztünk kísérleteket 0 és 60 C° közötti hőmérsékleti intervallumban.

A 10%-os káliumjodidban felvett adatokat a 2. táblázat és 3. ábra mutatja. 0 és 10 C° között a nitrát mennyisége rohamosan nő, 10° körül elér egy maximumot, aztán fokozatosan csökken. A nitrit mennyiségének változása ellentétes, 10°-nál minimum mutatkozik.

A 25%-os káliumjodidban felvett kísérletek adatai (3. táblázat, 3. ábra), hasonló képet mutatnak azzal a különbséggel, hogy a maximum illetve minimum előtti hőmérsékleti szakaszban a nitrát illetve nitrit mennyisége nem változik lényegesen.

2. táblázat

A hőmérséklet hatása 10%-os káliumjodid-oldatban

Hőmérséklet C°	Bemért N_2O_4 g	Nitritté alakult N_2O_4 %	Nitráttá alakult N_2O_4 %	NO-vá alakult N_2O_4 %	Összesen %
0	0,2958	24,2	77,8	76,0	101,1
	0,2731	22,8	77,0	75,6	99,1
	0,2683	24,4	76,0	76,4	100,6
5	0,3181	21,2	78,8	79,6	100,4
	0,3347	21,0	79,6	79,8	100,7
10	0,3446	17,1	83,8	83,2	100,6
	0,3147	17,9	83,0	82,8	100,8
15	0,3374	25,3	75,0	72,6	99,4
	0,2864	25,6	75,6	74,2	100,6
20	0,2943	30,0	70,8	70,4	100,6
	0,3340	29,2	70,0	70,4	99,4
40	0,2858	43,2	56,4	55,6	99,2
	0,3216	44,2	56,0	57,2	100,8
60	0,3098	52,2	48,0	49,2	100,8
	0,3323	51,7	48,6	48,4	100,2

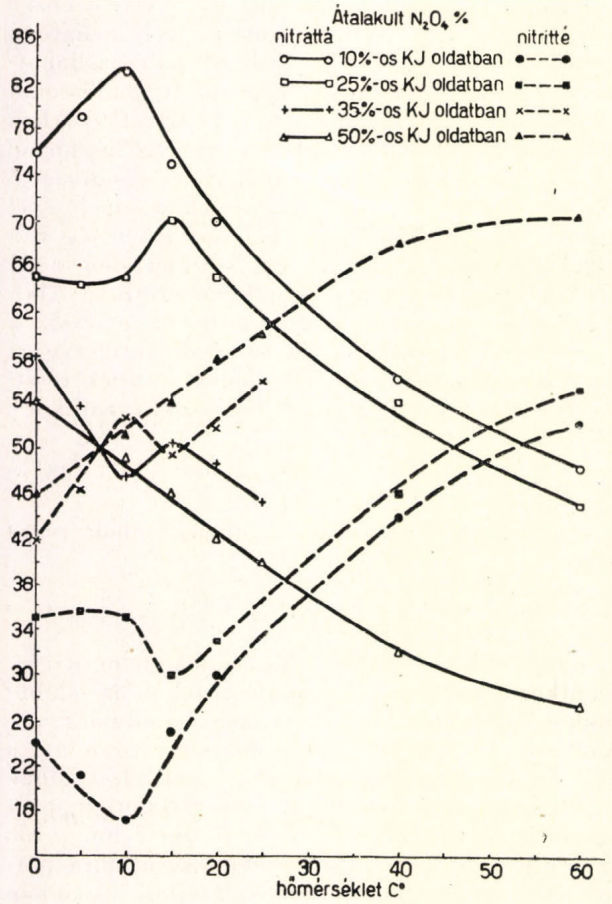
A maximum illetve minimum most 15 C° körül van és valamivel kisebb, mint 10%-os káliumjodid esetén.

3. táblázat

A hőmérséklet hatása 25%-os káliumjodid-oldatban

Hőmérséklet, C°	Bemért N_2O_4 g	Nitritté alakult N_2O_4 %	Nitráttá alakult N_2O_4 %	NO-vá alakult N_2O_4 %	Összesen %
0	0,7653	34,8	65,6	66,6	100,9
	0,7664	35,2	64,0	65,4	99,9
5	0,8343	35,9	63,8	62,8	99,2
	0,8002	34,7	63,2	65,0	98,8
10	0,7790	35,4	64,0	64,4	99,6
	0,8158	34,5	65,2	65,4	99,8
15	0,8121	29,8	70,2	71,4	100,6
	0,8348	29,0	69,6	70,4	99,0
20	0,7692	33,1	67,0	67,8	100,5
	0,7987	33,6	66,4	67,6	100,6
40	0,7560	45,6	54,4	53,0	99,3
	0,8361	46,5	55,4	54,0	101,2
60	0,7709	55,0	45,4	45,6	100,5
	0,7256	55,5	44,8	44,0	99,9

35%-os káliumjodid esetén (4. táblázat, 3. ábra) már kezdetben olyan irányú a nitrát és nitrit mennyiségének a változása, mint a későbbi maximum illetve minimum után. 10 C°-tól kezdve a nitrit mennyisége csökken, a nitráté nő. A 15 C° körül talált minimum és maximum jóval kisebb mértékű, mint az előbbi esetekben.



3. ábra
A hőmérséklet hatása

4. táblázat

A hőmérséklet hatása 35%-os káliumjodid-oldatban

Hőmérséklet C°	Bemért N_2O_4 g	Nitritté	Nitráttá	NO-vá	Összesen %
		alakult N_2O_4 %			
0	0,7380	42,0	58,4	59,4	100,9
5	0,6298	46,4	53,2	54,6	100,3
10	0,6248	52,4	47,6	47,0	99,7
15	0,6094	49,9	50,6	51,0	100,7
20	0,6741	51,6	48,2	47,6	99,5
25	0,7106	55,9	43,0	44,8	99,8

Az 50%-os káliumjodidban végzett kísérletek adatai az eddigiektől eltérő képet mutatnak (5. táblázat, 3. ábra). A hőmérséklet emelésével a nitritté alakult dinitrogéntetroxid százalékos aránya monoton nő, a nitráté csökken, értékük a vizsgált hőmérsékleti intervallumon belül nem vesz fel minimumot illetve maximumot.

2%-os káliumjodid-oldatban végezve a kísérleteket ismét más eredményeket kaptunk (6. táblázat). Ebben az esetben csak 0 és 20° közötti hőmérsékleti szakaszban vizsgáltuk a folyamatot, s az eredmények azt mutatják, hogy a két reakciónak az egész folyamatban való részvétele a vizsgált hőmérsékleti szakaszon belül lényegében nem változik.

5. táblázat

A hőmérséklet hatása 50%-os káliumjodid-oldatban

Hőmérséklet C°	Bemért N_2O_4 g	Nitritté	Nitráttá	NO-vá	Összesen %
		alakult N_2O_4 %			
0	0,9934	47,4	52,4	54,4	100,8
	1,0245	46,2	53,2	55,8	100,7
10	0,9352	50,7	49,2	49,8	100,2
	0,9757	50,6	49,4	48,2	99,4
15	0,9206	53,0	47,2	45,8	99,5
	0,9616	53,7	46,2	45,6	99,6
20	1,0357	57,2	42,6	43,2	100,1
	0,9416	57,9	42,0	41,8	99,8
25	1,0283	59,5	40,0	39,6	99,3
	0,9828	60,1	39,4	40,8	100,2
40	0,9350	67,0	33,2	34,2	100,7
	0,8766	68,9	31,4	31,8	100,5
60	0,9213	72,5	27,6	25,8	99,2
	0,9042	72,7	27,2	26,8	99,7

6. táblázat

A hőmérséklet hatása 2%-os káliumjodid-oldatban

Hőmérséklet C°	Bemért N_2O_4, g	Nitritté	Nitráttá	NO-vá	Összesen %
		alakult N_2O_4 %			
0	0,3295	8,2	91,4	90,2	99,0
	0,2902	8,8	91,6	91,4	99,3
5	0,3121	7,4	93,4	94,0	101,1
	0,3482	7,9	92,0	90,4	99,1
10	0,3420	6,6	94,0	94,2	100,7
	0,3132	7,2	93,8	93,2	100,7
15	0,2692	6,7	93,8	94,4	100,8
20	0,2797	6,7	93,6	93,6	100,3

c) *A nyomás hatása.* Eddigi kísérleteinket atmoszféra-nyomáson végeztük. A nyomásváltozásnak a reakcióra történő hatását vizsgálva néhány kísérletet a vízgőztenziónak illetve a káliumjodid-oldat tenziójának megfelelő nyomáson folytattunk le (7. táblázat). A közölt adatokat — az ugyanolyan körülmények mellett, de atmoszféra-nyomáson nyert adatokkal összehasonlítva — szemléltetően mutatják a nyomásváltozás hatását. A kis nyomáson lefolytatott kísérletnél a nitrátot és nitrogénmonoxidot termelő reakció háttérbe szorul, az anyag túlnyomó része a »nitritreakció« szerint reagál el.

A nyomásváltozás hatásával kapcsolatos az a kísérleti megfigyelésünk, hogy a reakcióba vitt dinitrogéntetroxid mennyisége is befolyással bír a keletkezett nitrit és nitrát arányára. Két, teljesen azonos körülmények mellett lefolytatott kísérlet

7. táblázat

A nyomás hatása; 25%-os KJ-oldat, hőmérséklet 0 C°

Nyomás	Nitritté	Nitráttá	NO-vá	Összesen %
	alakult N_2O_4 %			
1 atm.	34,8	65,6	66,6	100,9
	35,2	64,0	65,4	99,9
vízgőztenzió	89,7	10,2	10,2	99,9
	90,6	9,6	10,4	100,6

közül a nitráttá alakult dinitrogéntetroxid százalékos mennyisége nagyobb, a nitrité kisebb abban, amelyben több dinitrogéntetroxidot vittünk reakcióba. A nitrit—nitrát viszonyban ilyen módon létrejövő változás annál nagyobb, minél nagyobb a különbség a reakcióba vitt dinitrogéntetroxid mennyiségében. A reakció nyomásfüggésével könnyen értelmezhető jelenségre vonatkozóan néhány adatot a 8. táblázat tüntet fel.

8. táblázat

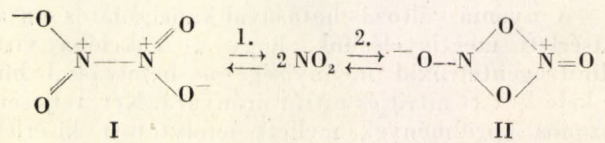
Az N_2O_4 mennyiségének hatása; 25%-os KJ-oldat, hőmérséklet 15 C°

Bemért N_2O_4 g	Nitritté	Nitráttá	NO-vá	Összesen %
	alakult N_2O_4 %			
0,8121	29,8	70,2	71,4	100,6
0,8348	29,0	69,6	70,4	99,0
0,5234	32,1	67,4	66,8	99,2
0,2825	36,5	64,2	63,4	100,3

E kísérleti tapasztalatra vonatkozóan egyébként már az előzőekben ismertetett kísérleteink eredményei között is találunk adatokat. Így pl. az 1. táblázatban (a jodid-ionkoncentráció hatása, 0 C°-on végzett kísérletek) 50%-os káliumjodidban a keletkezett nitrit százalékos aránya 56,4%, a nitráté 43,6%, a reakcióba vitt dinitrogéntetroxid mennyisége 0,3121 g; az 5. táblázatban (a hőmérséklet hatása 50%-os káliumjodid esetén) 0 C°-on a nitrit mennyisége 47,4% a nitráté 52,4%, a bevitt N_2O_4 mennyisége 0,9934 g; a 4. táblázatban a 0 C°-on mért adatok azért nem kerülhettek az 1. táblázat adatai közé, mert a lényegesen nagyobb dinitrogéntetroxid-bemérés miatt onnan »kiesnének«, stb.

III. Az eredmények tárgyalása

1. *A dinitrogéntetroxid—nitrogéndioxid egyensúlyi rendszer.* Kísérleteink minden kétséget kizáróan igazolták, hogy a dinitrogéntetroxidban jelenlévő molekulafajták között a következő egyensúlyi rendszer áll fenn:



I II

Az első egyensúlyt termikus disszociáció hozza létre. Ez az egyensúly jólismert, igen behatóan tanulmányozott folyamat. Szilárd halmazállapotban (—11,2 C° alatt) csak a dinitrogéntetroxid I struktúrájú alakja létezik. (A következőkben »tetroxid I«.) A hőmérséklet emelésével lassan nő a nitrogéndioxid koncentrációja, a disszociáció 150°-on válik teljessé. A hőmérséklet emelésével létrejött homolitikus disszociációval lehetőség van a 2. egyensúly kialakulására is: létrejön a II struktúrájú tetroxid (továbbiakban »tetroxid II«).

A jodid-ionokkal lefolyó reakcióban csak a nitrogéndioxid-gyökök és a tetroxid II illetve az ebből lehasadó NO^+- és NO_3^--ionok vesznek részt. Az (1) reakció a nitrogéndioxid-gyökökkel zajlik le:

$$NO_2 + J^- \longrightarrow NO_2^- + 1/2\ J_2 \qquad (1\,a)$$

A (2) reakció lényegében a nitrozil-ionok reakciója:

$$NO^+ + J^- \longrightarrow NO + 1/2\ J_2 \qquad (2\,a)$$

A jodid-ionkoncentráció hatásának felderítésére vonatkozó kísérleti eredmények tehát az alábbi módon értelmezhetők. A reakció elindulása pillanatában jelenlévő nitrogéndioxid valamint a tetroxid II alakjából keletkező ionok elreagálnak a jodid-ionokkal. Ezután a változatlanul maradt I struktúrájú dinitrogéntetroxid disszociációja révén az egyensúlyi reakciók törvénye szerint újra pótlódnak a reakcióképes molekulafajták. Azonban a jodid-ionkoncentráció növekedésével a 2. egyensúly kialakulásának a lehetősége egyre csökken, mind kevesebb nitrogéndioxid képes II struktúrájú tetroxiddá alakulni, mert még ezen átalakulás előtt reakcióba lép a jodid-ionokkal. Kisebb jodid-ionkoncentráció mellett már több nitrogéndioxid molekula tud II struktúrájú tetroxiddá alakulni, így a 2. reakció is jobban érvényre jut. Nagy jodid-ionkoncentráció tehát a nitritképződés körülményeinek kedvez, kisebb jodid-ionkoncentráció esetén pedig a nitrátképződés lép előtérbe.

A hőmérséklet szerepe is minden kétséget kizáróan mutat rá az egyensúlyok kialakulására a végtermékek koncentrációváltozásának tükrében. 10, 25 és 35%-os káliumjodid esetén a feltételezett eredményeket kaptuk. Különösen a 10%-os káliumjodidban felvett kísérleti adatok értékesek, 25, de főleg 35%-os káliumjodid esetén már a növekvő jodid-ionkoncentráció hatása is érvényesül (l. alább). A 10%-os oldatban nyert adatok szerint a hőmérséklet emelkedésével kezdetben gyorsan nő a nitrát mennyisége: a nitrogéndioxid koncentrációja növekedésével egyre több nitrogéndioxid-molekula alakul át II struktúrájú dinitrogéntetroxiddá. A nitráttá alakult dinitrogéntetroxid százalékos mennyisége azonban egy maximális értéket elérve, csökkeni kezd: a hőmérséklet további emelésével a tetroxid II részben újra nitrogéndioxiddá bomlik el, mind kevesebb molekula esik szét ionokra, a »nitrátreakcióban« részt vevő komponensekre.

50%-os káliumjodidban már nem tud kialakulni a folyamat ilyen módon. A hőmérséklet emelkedésével ekkor is mind több és több nitrogéndioxid-

molekula képződik a I alakból. A 2. egyensúly beállása azonban korlátozva van — hasonló meggondolás alapján, mint a jodid-ionkoncentráció hatásánál erről már szó volt. A rendkívül nagy jodid-ionkoncentráció folytán a nitrogéndioxid legnagyobb része a jodid-ionokkal elreagál még mielőtt tetroxid II-vé alakulna. Ilyen módon a nitrát értékében várt maximum elmarad. A jodid-ionkoncentráció hasonló korlátozó szerepe érvényesül — kisebb mértékben — a 25 és 35%-os káliumjodidban végzett kísérleteknél is. Erre mutat az, hogy a nitráttá alakult dinitrogéntetroxid mennyisége a maximum előtt gyakorlatilag nem változik (25%-os káliumjodidban), vagy éppen csökken (35%-os oldatban). Különösen a 35%-os oldatban nyert eredmények szemléltetik kifejezően e két — a II struktúra koncentrációjára gyakorolt befolyása szempontjából — konkurrens faktor — jodid-ionkoncentráció és hőmérséklet — egymásrahatását, amely egyelőre még a hőmérséklet fölényét mutatja: a nitrát mennyisége kezdeti csökkenés után ismét növekszik, majd maximumot ér el. Ilyen maximumnak 50%-os oldatban már nyoma sincs.

A 2%-os káliumjodidban lefolytatott kísérletek eredményei ismét egy más korlátozó tényező befolyását mutatják: ilyen kis jodid-ionkoncentráció esetén már lehetőség nyílik az (5) reakcióra. Hogy ez a folyamat valóban létrejött az adott körülmények mellett, bizonyítja az a tény, hogy a nitrogénmonoxidnak a reakcióelegyből történt leszívatása sohasem volt teljes, mivel a fenti reakcióból állandóan pótlódott. Ilyen csekély jodid-ionkoncentráció esetén tehát nem kapunk reális képet a reakció után létrejött viszonyokról.

A nyomásváltozás hatásának tanulmányozására végzett kísérleteink eredményei újra egyértelmű képet adnak. A nyomás csökkenésével az N_2O_4 (I) $\rightleftarrows$ 2 NO_2 $\rightleftarrows$ N_2O_4(II) egyensúly a nitrogéndioxid irányában tolódik el. Következésképpen az ionokat szolgáltató N_2O_4 (II) koncentrációja csökken, s így a »nitrátreakció« háttérbe szorul a »nitritreakcióval« szemben.

Ugyanezen meggondolás alapján értelmezhető a reakcióba vitt dinitrogéntetroxid mennyiségének szerepe a nitrit—nitrát arány megváltoztatásában. Két, azonos körülmények mellett lefolytatott kísérlet közül a több dinitrogéntetroxiddal véghezvitt reakcióban a nitrát százalékos mennyiségének megnövekedése úgy magyarázható, hogy több anyag esetén nagyobb nyomás alakul ki, tehát a II alak koncentrációja a reakció pillanatában nagyobb lesz, mint kevesebb anyag esetén.

2. *A reakció mechanizmusa; kinetikai megfontolások.* A reakcióban csak a nitrogéndioxid-gyökök és a tetroxid II illetve az ebből lehasadó NO^+- és NO_3^--ionok vesznek részt. Az egész átalakulás sebességét a nitrogéndioxid következő két reakciója szabja meg: az egyikben a nitrogéndioxid egy része a jodid-ionokkal reagál el, a másikban tetroxid II-vé alakul át, amely ionokra disszociálva reagál tovább. A két folyamatra két különböző mechanizmust vehetünk fel. Az egyik a következő:

$$N_2O_4 \overset{K}{\rightleftarrows} 2\ NO_2$$

$$2\ NO_2 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftarrows}} ONO_2NO \qquad (a)$$

$$NO_2 + J^- \xrightarrow{k_2} NO_2^- + 1/2\ J_2 \qquad (b)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1^+ [NO_2]^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 [NO_2] [J^-]$$

A két egyenlet osztásával a következő differenciálegyenlet jön létre:

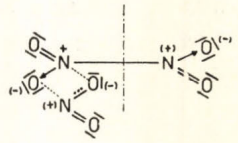
$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_1^+}{k_2} \frac{[NO_2]}{[J^-]} = \frac{k_1^+ \sqrt{K}}{k_2 [J^-]_0} \sqrt{N_2O_4}$$

ahol

$$y = [NO_3^-] \qquad x = [NO_2^-]$$

E differenciálegyenlet megoldásaként nyert $\frac{k_1^+}{k_2}$ értékek igen nagy ingadozást mutattak.

A másik szkéma szerint a tetroxidból termikusan ledisszociált nitrogéndioxid-gyökök nem egymással, hanem egy-egy disszociálatlan tetroxiddal reagálva a következő köztiterméket alkotják:



Ennek a köztiterméknek a létrejötte egy bimolekulás gázreakcióként fogható fel [(a'), l. alább]. Mivel sem a tetroxid I, sem a nitrogéndioxid* nem lép a vízzel reakcióba, első közelítésben a víz a folyamat számára indifferens oldószerként fogható fel. Azonban, ha figyelembe vesszük, hogy a folyamat polarizált rendszerek reakciója, a víz szerepe — fizikai katalízis révén — csak gyorsító lehet. — E köztitermék elbomlása az eredményvonal mentén szolgáltatja a II struktúrájú tetroxidot. E meggondolás alapján tehát a nitrogéndioxid két reakciójának mechanizmusa a következő:

$$N_2O_4 + NO_2 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftarrows}} ONO_2NO + NO_2 \qquad (a')$$

$$NO_2 + J^- \xrightarrow{k_2} NO_2^- + 1/2\ J_2 \qquad (b')$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1^+ [N_2O_4] [NO_2]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 [NO_2] [J^-]$$

* *Denbigh* és *Prince* kísérletei szerint a tetroxid hidrolízise 40 C°-on lassúbb folyamat, mint 25°-on[7]. Ez a kísérleti tény valamint saját, a tetroxid hidrolízisére vonatkozó vizsgálataink[47] arra engednek következtetni, hogy a nitrogéndioxid nem hidrolizál.

E két egyenlet osztásával az

$$[NO_3^-] = y \qquad [NO_2^-] = x$$

$$[N_2O_4] = [N_2O_4]_0 - \frac{1}{2}[NO_2^-] - [NO_3^-] =$$

$$= a - \frac{1}{2}x - y$$

és

$$[J^-] = [J^-]_0 - [NO_2^-] - [NO_3^-] = b - x - y$$

jelöléseket használva a

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_1^+}{k_2} \frac{a - \frac{1}{2}x - y}{b - x - y}$$

differenciálegyenletet kapjuk.

Minthogy a jodid-ionkoncentráció változása elhanyagolható, a kísérletek folyamán alkalmazott viszonylag tömény káliumjodid-oldat miatt, egyenletünk a következő egyszerűbb alakot ölti:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_1^+ [N_2O_4]}{k_2 [J^-]} = \frac{k_1^+}{k_2 [J^-]_0}\left(a - \frac{1}{2}x - y\right)$$

Ennek a differenciálegyenletnek $y_{x=0} = 0$ kezdeti feltétellel meghatározott megoldása:

$$y = \left(a + \frac{1}{2A}\right)\left(1 - e^{-Ax}\right) - \frac{x}{2}$$

ahol

$$A = \frac{k_1^+}{k_2 b} = \varkappa \frac{1}{b} \qquad \varkappa = A \cdot b$$

Ha a kezdeti jodid-ionkoncentráció nagy, akkor mivel $A \ll 1$, $e^{-Ax} = 1 - Ax$ vehető, és így a fenti megoldás sorbafejtéséből

$$y \cong aAx$$

keletkezik. Így

$$\varkappa = \frac{k_1^+}{k_2} = \frac{by}{ax}$$

Az ilyen módon számított $\varkappa$ értékeket a 9. táblázat 4. oszlopa tünteti fel. A táblázat moláris koncentrációkban adja meg az 1. táblázatnak a fenti számolás céljaira átszámított értékeit.

9. táblázat

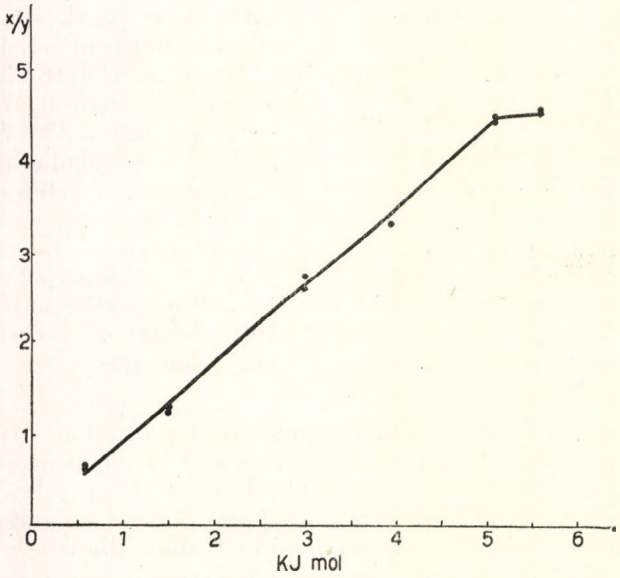
Jodid-ionkoncentráció hatása 0 C°-on

$[N_2O_4]_0 = a$ 10^3 mól	$[NO_2^-] = x$ 10^3 mól	$[NO_3^-] = y$ 10^3 mól	$\frac{by}{xa}$	$\frac{by}{x}$	$\frac{x}{y}$	$[J^-]_0 = b$
3,215	1,556	2,502	301,26	0,969	0,6219	
2,968	1,354	2,286	342,64	1,017	0,5923	0,60235 (10%)
2,916	1,424	2,216	321,46	0,937	0,6426	
3,133	2,438	1,912	376,95	1,181	1,275	1,50588 (25%)
3,715	3,046	2,236	297,56	1,105	1,362	
3,392	3,826	1,478	343,00	1,163	2,589	3,01176 (50%)
3,206	3,712	1,346	340,64	1,092	2,758	
3,521	4,416	1,314	330,87	1,165	3,361	3,91528 (65%)
1,976	2,738	0,600	567,80	1,122	4,437	5,11998 (85%)
3,372	4,666	1,030	335,18	1,130	4,498	
3,386	4,668	1,052	372,85	1,262	4,563	5,60187 (93%)
1,562	2,150	0,478	797,34	1,245	4,530	

A táblázatból kitűnik, hogy a $\frac{by}{xa}$ értékek közel állandók abban az esetben, ha az alkalmazott tetroxid mennyisége is (a) közel azonos; nagyobb kiugrás csak az utolsó két kísérletpár egy-egy próbájában észlelhető. Kísérleti módszerünkből következik, hogy a jodid-ionok nagy feleslege miatt a tetroxid koncentrációja független a bevitt N_2O_4 mennyiségétől. Ha több tetroxidot alkalmazunk, nagyobb oldattérfogatban lép reakcióba. Ezért a tetroxid koncentrációja konstansnak vehető és bevihető a $\varkappa$-ba. Ilyen módon a $\frac{k_1^+}{k_2}$-re most már valóban jó állandókat kapunk, amelyeket a 9. táblázat 5. oszlopa mutat ($\frac{by}{x}$). E meggondolás alapján tehát az $\frac{x}{y}$ viszony a b jodid-ionkoncentrációnak lineáris függvénye. Kísérleti adataink ezt az összefüggést szépen igazolták (4. ábra; a görbe letörésére vonatkozóan l. alább).

A reakció hőmérséklettől való függésére nem sikerült ilyen egyértelmű következtetést levonni. A log $\varkappa$ értékek $1/T$-vel szemben ábrázolva nem adtak egyenest. Ez arra enged következtetni, hogy a $\varkappa$ nemcsak a szóban forgó k_1^+ és k_2 állandók hányadosa, hanem még más folyamatok sebességi állandóiból adódó összeg- vagy különbség-komplexum.

Ha egyensúlyi koncentrációkkal számolnánk és a dioxid tetroxid II-vé való átalakulása volna a



4. ábra

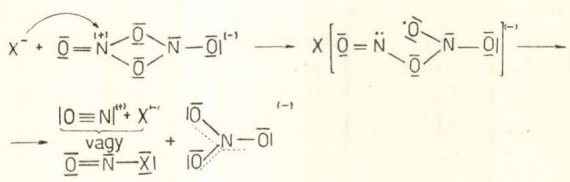
A $\frac{[NO_2^-]}{[NO_3^-]}$ viszony változása a jodid-ionkoncentrációval

sebességmeghatározó folyamat, akkor a log x értékek $\frac{1}{T}$-vel szemben ábrázolva egyenest adnának. Ez a feltétel nem teljesül, tehát nem ez vagy nemcsak ez az egy folyamat határozza meg a bruttó átalakulás sebességét. Az eltérés úgy értelmezhető, hogy a reakció lezajlása közben nem egyensúlyi, hanem stacionárius állapot alakul ki oly módon, hogy a tetroxid dioxiddá való szétesésének sebességét meghaladja vagy legalábbis eléri a dioxidnak tetroxid II-vé történő átalakulása illetve ennek a jodiddal való reakciójának a sebessége. Ez azt jelenti, hogy a dioxidot fogyasztó folyamatok aktiválási energiája 11 kcal-nál (az $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ reakció aktiválási energiája[49]) nem lehet nagyobb.

A stacionárius állapot feltételezése a kísérleti eredményeket is új megvilágításba helyezi. A hőmérséklet emelésével nő a dioxid koncentrációja, és így az $NO_2 + O_2N \cdot NO_2 \rightarrow ONO_2NO + NO_2$ reakció is több tetroxid II-t szolgáltat: nő a nitrát mennyisége. Egy bizonyos hőmérséklet felett azonban a nitrogéndioxid jodid-ionnal lefolyó reakciója gyorsabbá válik, mint a tetroxid II képződési sebessége. Ettől kezdve egyre csökken a nitrát mennyisége.

A tetroxid II és a jodid-ion közötti reakciót igen gyors folyamatnak vettük fel, sokkal gyorsabbnak, mint a dioxid és a jodid-ionok reakcióját. Számos analóg reakció (pl. $KJ + Cl_2$,[50] $KJ + ClO_2$[51] stb.) továbbá az a tény, hogy száraz közegben az utóbbi folyamatok nem játszódnak le, arra mutat, hogy a dioxid—jodid közötti elektronátmenet csak a dioxid-molekula elektronrendszerének előzetes polarizálódása után folyhat le. Ezzel szemben a Longuet-Higgins-szerkezet és a jodid-ion közötti folyamat — mivel ez ion és egy kvázi-ion között lejátszódó reakciónak tekinthető — már rendkívül gyors. Ezt a feltevést a ráalapított számítások helyes eredménye igazolja. Viszont ezek a kinetikai meggondolások és eredmények azt bizonyítják, hogy a Longuet-Higgins-formula nem jelentheti a tetroxid egész mennyiségét, mert ebben az esetben sokkal nagyobb és növekvő jodid-koncentrációval növekvő nitrát-mennyiségeket kellene nyernünk.

3. *A dinitrogéntetroxid* II *alakjának szerkezete.* A dinitrogéntetroxid különböző reakciói alapján — amint erről már szó volt — nyilvánvalóvá vált, hogy a tetroxid szimmetrikus alakja mellett egy olyan szerkezetet is fel kell venni, amelyből a reakciótermékek egyike, a majdnem mindig jelenlévő nitrát-ion levezethető. Ez a szerkezet a Longuet-Higgins-féle formula, míg a *Seel* és munkatársai valamint mások által ajánlott szerkezetet, a nitrozilnitrátot csak mint a reakciók közben átmenetileg kialakuló állapotot kell tekinteni. A tetroxid I a termikus disszociációban keletkező dioxiddal a *Longuet-Higgins* által ajánlott szerkezetbe megy át, amelyből heteropoláris vagy erősen poláris partnerekkel — átmeneti elektronfelvétel közben — az aszimmetrikus nitrozilnitrát kritikus komplexen át nitrozil- és nitrát-ionok alakulnak ki:



A mechanizmusból kitűnik, hogy a Longuet-Higgins-formulában az N^+ képes ellensúlyozni az oxigének elektronaffinitását, de az elektronfelvétel után a három oxigén elektronszívó hatása folytán felszakad az N—O-kötés. Az X elektronegatívitásától függően vagy $\cdot NO + X \cdot$ vagy NOX képződik. Ha a reakciópartnerek kevésbé poláris jellegűek, akkor a Longuet-Higgins-féle gyűrű szimmetrikusabban, NO_2^+ és NO^- irányban hasad szét[2, 3].

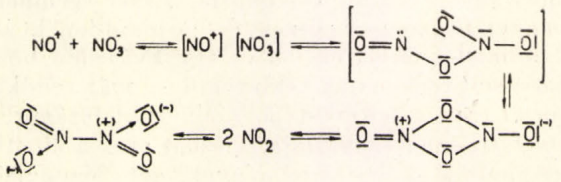
A dinitrogéntetroxid reakcióinak értelmezésénél a nitrozilnitrát *intermedier* létezése még nagyobb valószínűséget nyer, ha figyelembe vesszük a dinitrogéntetroxid képződésének mechanizmusát egyes reakciók folyamán. Amikor a nitrozilsók tetraalkilammóniumnitrátokkal kvantitatíve dinitrogéntetroxiddá alakulnak[25], a nitrozil-ionnak két párosítatlan elektronnal, míg a nitrát-ionnak két oxigén-atomján át egy-egy párosítatlan elektronnal kellene egyszerre összekapcsolódnia, hogy az ionpároktól közvetlenül a Longuet-Higgins-féle formulához jussunk el. Márpedig sem a nitrozil-, sem a nitrát-ionnak nincs egyetlen párosítatlan elektronja sem, ezen felül mindkét ion nehezen

[49] *T. Carrington* és *N. Davidson*: J. Phys. Chem., *57*. 1953. 418.

[50] *L. B. Parsons*: J. Am. Chem. Soc., *47*. 1925. 1817

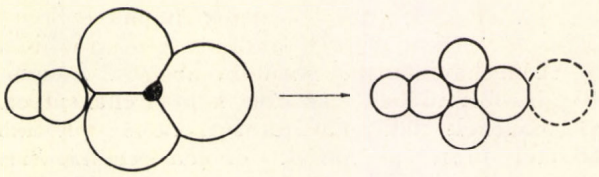
[51] *Szabó, Z. G. Beck M. T.* és *Bergh Á.*: nem közölt adatok.

gerjeszthető. Így a reakció a következő úton folyik le:



A reakció ilyen lefutását az is valószínűsíti, hogy kielégíti a rendszerek energiaminimumra való törekvésének elvét. A reakciók folyamán a heteropoláris nitrozil- és nitrát-ionoktól a dinitrogéntetroxid felé haladva, fokozatosan csökken a dipólmomentum. A nitrozil- és nitrát-ionok előbb nitrozilnitrátszerű ionpárrá állnak össze, árnyékolva egymás töltését. Ezután már nem heteropoláris, hanem csak poláris nitrozilnitrát kritikus komplex létezik. E kritikus komplex az aszimmetrikus szerkezetéből eredő nagy dipólkarakterét azáltal igyekszik csökkenteni, hogy gyűrűs szerkezetű szimmetrikus Longuet-Higgins-féle alakba megy át. További molekulán belüli átrendeződésre és így a rendszer energiájának csökkentésére nincs lehetőség, csak a két nitrogéndioxidra való disszociáció révén, majd ezekből a szimmetrikus alak képződése vezet el az energiaminimummal rendelkező zérus dipólmomentumú képződményhez.

A $[NO^+]$ $[NO_3^-]$ ionpár szerkezeti felépítésénél a nitrozilnitrát formulát azon egyszerű meggondolás alapján sem szabad számításba venni, hogy a nitrát-ion egyik oxigénje sem kitüntetett, tehát a nitrozil-ion nitrogénjének két oxigén-atommal kell kapcsolódnia, hogy a kialakuló molekula az energiaminimumra való törekvés elvét kielégítse (5. ábra). Ebből a kapcsolódásból pedig már egy-



5. ábra
A $[NO^+]$ $[NO_3^-]$ ionpár átalakulása tetroxid II-vé (ONO_2NO)

szerű elektronátrendezéssel alakul ki a Longuet-Higgins-formula.

Ha tekintetbe vesszük, hogy a Longuet-Higgins-féle szerkezetben az oxigén-atomok két, egyenként 90°-os szöget bezáró π-, míg a nitrogén-atomok két 120°-os σ-kötéssel rendelkeznek, így a gyűrű $(420° - 360°)/4 = 15°$-os feszülést mutat szögenként, ami ugyancsak összhangban van a molekula sajátságaival.

4. *A dinitrogéntetroxid* II *alakjának koncentrációja.* A tetroxid II szerkezetének eldöntésénél nem kis szerepet játszhat ennek a koncentrációja is. Egészen csekély koncentrációjú II alak jelenléte a rendszerben megengedné ugyan a nitrozilnitrát-szerkezetet, mert ebben az esetben elfogadható az az indokolás, hogy a nitrozilnitrát kimutatása fizikai módszerekkel, ennek éppen rendkívül csekély ioncentrációja miatt nem lehetséges. Nagyobb mennyiségű tetroxid II jelenléte azonban már kizárja a nitrozilnitrát szerkezetet, mert ennek a kimutatása fizikai módszerekkel feltétlenül eredményre vezetett volna. Ha azonban a tetroxid II-t a Longuet-Higgins-formulával azonosítjuk, akkor ez a kísérleti tény, — azaz, hogy a fizikai módszerek csak a tetroxid I és nitrogéndioxid jelenlétére mutatnak — csak úgy válik értelmezhetővé, ha feltételezzük, hogy a Longuet-Higgins-féle szerkezet fizikai sajátságai csaknem azonosak az I alakú tetroxidéval[40], tehát kimutatása fizikai mérőmódszerekkel emiatt nem volt megvalósítható. Ez a szemlélet viszont a tetroxid—dioxid rendszerben nagyobb mennyiségű II alak jelenlétét is megengedi.

Az említett jelentős indokok alapján tehát igen nagy fontossága lenne a tetroxid II koncentrációja kísérleti meghatározásának. E cél elérésére abból a feltevésből indultunk ki, hogy elegendően nagy jodid-ionkoncentráció esetén csak annyi dinitrogéntetroxid fog II alak formájában nitráttá és nitrogénmonoxiddá alakulni, mint amennyi tetroxid II az adott nyomás és hőmérséklet mellett már előzőleg kialakult a rendszerben. Ebben az esetben tehát az elreagált tetroxid II nem tud pótlódni, mivel a jodid-ionok nagy koncentrációja miatt az összes nitrogéndioxid ezekkel lép reakcióba.

Ezek szerint tehát egy adott hőmérsékleten telített káliumjodid-oldatban lefolytatott reakcióban a keletkezett nitrát vagy nitrogénmonoxid mennyisége közvetlenül a tetroxid II koncentrációját adná meg. Feltevésünk szerint az így kapott eredmény csak akkor adná meg megnyugtató módon a II alak koncentrációját, ha ugyanez a nitrátmennyiség már valamivel hígabb káliumjodid-oldat esetén is elérhető. Ha ez a feltétel is teljesül, elmondható az, hogy az eredmények nem változnának akkor sem, ha egy feltételesen előállítható még töményebb oldatban végeztük volna el a kísérletet.

A reakcióba vitt dinitrogéntetroxid mennyisége természetesen nem hagyható figyelmen kívül ezekben a kísérletekben sem. Ugyanis igen nagy mennyiségű dinitrogéntetroxid reakciójakor a jodid-ionkoncentrációban lokálisan oly mértékű elszegényedés következhet be, hogy a II alak kialakulása ismét lehetővé válik. Azonban a feltevés alapján az is várható, hogy egy bizonyos dinitrogéntetroxid-mennyiség alatt a kapott eredmények függetlenek a reagáló anyag mennyiségétől. Ha tehát egy bizonyos határ alatt különböző mennyiségű tetroxidot viszünk reakcióba és a kapott eredmények nem mutatnak eltérést, ez a körülmény ismét alátámasztja feltevéseink helyességét.

Az 1. táblázat utolsó négy adata ilyen kísérleti eredményeket tüntet fel. A reakcióterméket százalékos mennyisége nem változott meg észrevehetően, noha különböző töménységű káliumjodid-oldatban eléggé eltérő mennyiségű anyagokat reagáltattunk (2. ábra). A 4. ábra is világosan szemlélteti, hogy igen tömény káliumjodid-oldatban az x/y viszony a jodid-ionkoncentrációnak már nem

lineáris függvénye.* Ezek szerint tehát a legtöményebb káliumjodid-oldatokban nitrát csak a már eredetileg is jelenlévő II alakból képződhet, és így a nitrát koncentrációja egyúttal a tetroxid II koncentrációját is jelenti, ami tehát 0 C°-on mintegy 31%.

A továbbiakban még 10 és 20 C°-on is végeztünk hasonló kísérleteket. A 10°-os kísérletek ugyanilyen eredményekhez vezettek el; ezen a hőmérsékleten a tetroxid II koncentrációját megadó nitrát illetve nitrogénmonoxid mennyisége — amint az várható is volt — megnövekedett (10. táblázat). A 20 C°-on végzett kísérletek adatai azonban — 93 és 101%-os káliumjodid-oldatban (93 illetve 101 g KJ/100 ml oldat) — már jelentősebb eltéréseket mutatnak (10. táblázat): 93%-os oldatban több nitrát keletkezett. Az ezen a hőmérsékleten keletkező nagyobb mennyiségű dioxid a nagy jodid-ionkoncentráció ellenére sem tud teljesen elreagálni, hanem részben tetroxid II-vé alakul. Következésképpen a 101%-os oldatban nyert nitrát-adatokat is megnövelhette az $NO_2 + O_2N \cdot NO_2 \rightarrow$ $\rightarrow ONO_2NO + NO_2$ reakció. 101%-osnál töményebb káliumjodid-oldat pedig ezen a hőmérsékleten nem készíthető.

10. táblázat

Hőmérséklet C°	Bemért N_2O_4 g	KJ %	Nitráttá (NO-vá) alakult N_2O_4 %	Nitritté N_2O_4 %
10	0,2504	97	34,0	65,8
	0,2365	90	33,2	66,6
	0,2348	97	33,8	66,1
	0,1398	90	33,6	66,5
20	0,3192	101	23,2	76,7
	0,2980	101	26,4	73,5
	0,3608	101	28,8	71,3
	0,1593	101	26,0	74,0
	0,2940	93	32,4	67,4
	0,2841	93	31,8	68,0

A tetroxid II koncentrációjának meghatározására végzett kísérleteink adatai tehát ismét a Longuet-Higgins-féle molekula jelenlétét igazolják. 31% körüli nitrozilnitrát jelenléte a dinitrogéntetroxid—nitrogéndioxid rendszerben a fizikai vizsgálatok eredményeinek ismeretében nem képzelhető el.

Ez a szemlélet azonban csak abban az esetben fogadható el, ha — amint erre már rámutattunk — a tetroxid II fizikai sajátságai csaknem azonosak az I struktúrájú tetroxidéval. A Röntgen-mérések és Raman-spektrum adatai, minthogy ezeket —10 C° hőmérséklet alatt vették fel, csak a tetroxid I jelenlétét igazolhatják. E vizsgálatok tehát nem zárják ki egy más szerkezetű tetroxid magasabb hőmérsékleten való megjelenését. Azonban a tetroxid magasabb hőmérsékleten vizsgált (pl. *Sutherland*[16], 20 C°) infravörös spektrumában megjelenő vonalakat is egy etilén-típusú szerkezettel lehetett összhangba hozni. Az összerendelés valószínűségét pl. az is alátámasztja, hogy *Sutherland* számításaiból következő, de az általa nem észlelt két frekvenciát később *Perkins* és *Wilson*[18] megtalálta. Mindenesetre a spektrum több közepes erősségű vagy halványabb vonalát *Sutherland* kombinációs vonalakként kezelte, azonban felmerül a lehetőség, hogy ezek esetleg egy más szerkezetű tetroxid vonalai.

A tetroxid II struktúrájú alakjának általunk talált tetemes koncentrációja szükségessé teszi az infravörös spektrum adatai értelmezésének felülvizsgálását.

5. *Az* N_2O_5, N_2O_4 *és* N_2O_3 *összehasonlítása.* Megállapításaink alapján a dinitrogéntetroxid szerkezete és reakciói közbülső helyzetet foglalnak el a dinitrogénpentoxid és dinitrogéntrioxid között. Az előbbi szilárd állapotban is ionos szerkezetet mutat. Ezt többek között *Ingold* és munkatársainak vizsgálatai is megerősítették: a tiszta N_2O_5 Raman-spektrumában —40 C°-on a nitril- és nitrát-ionok vonalai voltak kimutathatók[52, 53]. Az NO_2^+-ionok jelenlétét ezen kívül még Röntgen- és infravörös spektrum vizsgálatok is igazolták[54, 55]. Ezzel szemben a dinitrogéntetroxid szerkezetvizsgálata azt mutatta, hogy a szilárd tetroxidban nincsenek jelen ionok. A nitril-ion kétségtelenül kisebb polarizáló erővel bír, mint a nitrozil-ion. A dinitrogéntrioxidban az erősebben polarizáló nitrozil-ion a nagyobb mértékben polarizálható nitritionnal már oly mértékben létesít nem-poláris kapcsolatot, hogy a dinitrogéntrioxid reakcióképessége lecsökken. Pl. a fémnátrium és cseppfolyós tetroxid egymásrahatása nyomán fejlődő nitrogénmonoxid a fölös tetroxiddal dinitrogéntrioxidot képez, amely változatlanul marad a fém mellett[22]. Az alkálikarbonátok alkálinitrát és nitrogénmonoxid keletkezése közben reagálnak a dinitrogéntetroxiddal, míg dinitrogéntrioxiddal nincs reakció[56, 57].

A szerzők ez úton fejezik ki köszönetüket *Huhn Péter* egyetemi docensnek a reakció kinetikai tanulmányozásával kapcsolatos matematikai diszkusszióért.

Összefoglalás

A dinitrogéntetroxid és jodid-ionok közötti reakció tanulmányozása a jodid-ionkoncentráció, hőmérséklet és nyomás függvényeként ahhoz a megállapításhoz vezetett el, hogy a tetroxidban az ismert szimmetrikus $O_2N \cdot NO_2$ molekulán és az ebből termikusan ledisszociáló NO_2-on kívül egy más szerkezetű tetroxid-molekula is jelen van.

* Felmerülhet még az a lehetőség, hogy a tömény oldatban kapott adatok azonossága kísérleti hibák eredménye, azonban hibaszámítás alapján beigazolódott, hogy az *x/y* viszony megváltozásának mértéke nagyobb, mint ami a kísérleti hibákból adódna.

[52] *C. K. Ingold, D. J. Millen* és *H. G. Poole:* Nature, *158.* 1946. 480.

[53] *D. J. Millen:* J. Chem. Soc., *1950.* 2609.

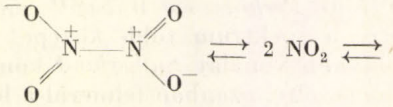
[54] *E. G. Cox, G. A. Jeffrey* és *M. R. Truter:* Nature, *162.* 1948. 259.

[55] *E. Grison, K. Eriks* és *J. L. deVries:* A. Crystallographica, *3.* 1950. 290.

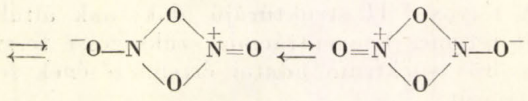
[56] *M. Oswald:* Ann. Chim., *1.* (9) 1914. 46.

[57] *C. C. Addison* és *J. Lewis:* J. Chem. Soc., *1953.* 1319.

Szerkezeti kémiai, kinetikai és energetikai megfontolások azt valószínűsítik, hogy ennek a tetroxidnak a felépítése a *Longuet-Higgins* által ajánlott gyűrűs molekulával azonos. Az eredmények azt is igazolták hogy a három molekulafajta között a következő egyensúlyi rendszer áll fenn :

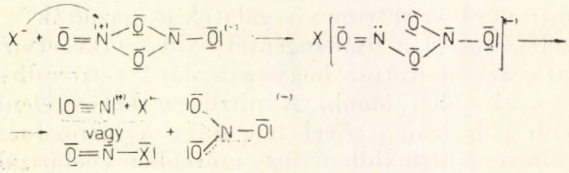


I



II II

A tetroxid II felépítésénél számba vehető másik szerkezetet, a nitrozilnitrátot, csak mint a reakciók közben átmenetileg kialakuló állapotot kell tekinteni. A Longuet-Higgins-féle molekulából heteropoláris vagy erősen poláris reakciópartnerekkel a nitrozilnitráton át nitrozil- és nitrát-ionok alakulnak ki :



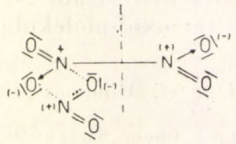
Másrészt NO^+- és NO_3^--ionok egymásrahatása alkalmával is nitrozilnitrát képződik intermedierként, majd a gyűrű bezáródásával jön létre a Longuet-Higgins-féle molekula.

A reakció kinetikájának tanulmányozása arra a következtetésre vezetett, hogy a tetroxid I-ből ledisszociáló nitrogéndioxid a következő két folyamatban határozza meg az egész átalakulás sebességét :

$$NO_2 + N_2O_4 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftarrows}} ONO_2NO + NO_2 \qquad (1)$$

$$NO_2 + J^- \xrightarrow{k_2} NO_2^- + 1/2\ J_2 \qquad (2)$$

A tetroxid II képződése az (1) reakció alapján az alábbi köztitermékek kialakulása, majd az eredményvonal mentén történő elbomlása révén megy végbe :



A tetroxid II nagy koncentrációja — 0 C°-on mintegy 31%-nak adódott — ismét a molekula Longuet-Higgins-féle felépítését valószínűsíti a nitrozilnitráttal szemben.

Függelék

1. *A dinitrogéntetroxid szerkezetére (atomelrendeződésére) vonatkozó fizikai mérések eredménye.* A dinitrogéntetroxid szerkezetének felderítésére különböző fizikai mérőmódszereket alkalmaztak. Röntgen-vizsgálatok [12, 13, 14] megállapították, hogy a tetroxidnak köbös, tércentrált molekularácsa van, egy cellában 6 molekula N_2O_4-dal. A molekula szimmetrikus, egy síkban fekvő NO_2- csoportokból épül fel. *Broadly* és *Robertson*[14] mérései a kötéstávolságokat és kötésszögeket is igen pontosan megadják. A N — N kötéstávolság abnormálisan nagy, 1,64 ± 0,03 Å (a hidrazinban ez 1,47 Å), a N — O távolság 1,17 ± 0,03 Å, az O — O távolság (ugyanazon NO_2-on belül) 2,09 ± 0,03 Å ; az ONO szög 126 ± 1°. — A *Broadly* és *Robertson* Röntgen-mérései által leírt molekulát használta fel *Chalvet* és *Daudel*[20] kvantummechanikai számítások elvégzésére, s az általuk kapott kötéstávolságok jól egyeztek a kísérletileg találtakkal. A rendkívül nagy N — N távolságot a pozitíven polarizált nitrogénatomok taszító hatásával értelmezik, az ONO szögnek a három σ-kötés elméletileg adódó 120°-os szögétől való eltérését az oxigén-atomok parciális töltéseinek taszító hatása okozza.

A dinitrogéntetroxid infravörös és Raman-spektrum vizsgálatai szerint 2 NO_2 molekula ad egy dinitrogéntetroxidot[17]. A nitrogéndioxid szögmolekulákból áll. A 2 NO_2-csoport közti kötéserősség 1,5 · 10^5 din/cm, ami összhangban van a csekély disszociációs hővel[16]. *Perkins* és *Wilson*[18] a kísérleti spektrumvonalak értelmezésére egy planáris, etilén-típusú szerkezetet vettek fel. *Rubin, Sisler* és *Schechter*[58] a tetroxid alifás és aliciklusos éterekkel nyert addiciós vegyületeinek az infravörös spektrumát vizsgálták. A spektrumban csak a tetroxid II-re jellemző vonalakat találták meg ; a dioxid vagy más molekula vagy ion (NO_2^+, NO_2^-, NO_3^-) színképvonalai nem voltak felfedezhetők. Ez a kísérleti adat úgy értelmezhető, hogy a dinitrogéntetroxidban esetleg lehetséges molekulafajták közül csak a tetroxid I vett részt az addicióban.

Hall és *Blacet*[59] a nitrogéndioxid és tetroxid abszorpciós spektrumát vették fel ; a tetroxid spektrumának vonalai — a dioxidéval ellentétben — nem mutattak éles, finom struktúráltságot. A szerzők ezt annak tulajdonították, hogy a dinitrogéntetroxidban egymáshoz közel több energiaszint helyezkedik el. A szorosan elhelyezkedő nívókat a N — N kötés gyengeségével értelmezték.

Elektrondiffrakciós mérések szerint[60] a nitrogéndioxid szögmolekulát ad, 2 NO_2 molekula egy 1,6—1,7 Å N—N kötéstávolságon keresztül kapcsolódik dinitrogéntetroxiddá.

2. *A N_2O_4 molekula polaritására vonatkozó vizsgálatok eredménye.* Az NO^+- és NO_3^--ionokra történő disszociáció mértékének megnövekedése megfelelő ionizáló partnerek (pl. nagy dielektromos állandójú oldószerek) hatására azt mutatja, hogy a tetroxidban valamilyen, a nitrát-ionokat preformálva tartalmazó molekulafajta van jelen, a tetroxid I ugyanis nem képes ionokra disszociálni. Így *Angus, Jones* és *Philips*[23] cseppfolyós dinitrogéntetroxid jégecetes oldatát (dielektromos állandó $\varepsilon = 7{,}1$) vas katód és platina anód közt elektrolizálták. Az $Fe(NO)^{2+}$-ionokra jellemző barna szín nem mutatkozott, azonban, ha kevés nátriumacetátot is adtak az elegyhez, a barna szín előtűnt. A dinitrogéntetroxid nitrometános ($\varepsilon = 37$) oldatának specifikus vezetőképessége $9{,}1 \cdot 10^{-6}$— $ohm^{-1}\,cm^{-1}$ [61].Tiszta salétromsavban a dinitrogéntetroxid teljesen disszociálva van NO^+- és NO_3^--ionokra[62]. Kénsavban ($\varepsilon = 110$) ugyancsak teljes a disszociáció[63] (v. ö. *Addison* és *Lewis*[37]). Ezek a kísérletek azonban nem adnak felvilágosítást a II struktúrájú tetroxid poláris vagy nem-poláris voltára vonatkozóan. Hasonló módon

[58] *B. Rubin, H. H. Sisler* és *H. Schechter :* J. Am. Chem. Soc., *74.* 1952. 877.

[59] *T. C. Hall* és *T. E. Blacet :* J. Chem. Phys., *20.* 1952. 1745.

[60] *L. R. Maxwell, V. M. Mosley* és *L. S. Deming :* J. Chem. Phys., *2.* 1934. 331.

[61] *C. C. Addison, N. Hodge* és *J. Lewis :* J. Chem. Soc., *1953.* 2631.

[62] *J. D. S. Goulden* és *D. J. Millen :* J. Chem. Soc., *1950.* 2520.

[63] *R. J. Gillespie, J. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold* és *E. R. A. Peeling :* J. Chem. Soc., *1950.* 2504.

értelmezhető *Clusius* és *Vecchi* kicserélési reakciója $(CH_3)_4N \cdot {}^{15}NO_3$ és folyékony N_2O_4 között[27], ez a kísérleti adat azonban nem bizonyít a mellett (mint ahogyan ezt a szerzők értelmezték), hogy a tetroxid I alakjával a nitrozil-nitrát van egyensúlyban.

A dinitrogéntetroxid dipólmomentumának meghatározására vonatkozó vizsgálatok különböző eredményekre vezettek. *Zahn*[33] vizsgálatai szerint a $\mu_{NO_2} = 0{,}39$ D, a $\mu_{N_2O_4} = 0{,}55$ D. Ezzel szemben *Williams*, *Schwingle* és *Winnings*[34] kísérleteik alapján a $\mu_{N_2O_4}$-re zérust vezettek le, míg a μ_{NO_2} értéke változik a hőmérséklettel. Megállapították, hogy 25 és 125 C° között a tetroxid mólpolarizációja a kísérleti hibák határain belül nem változott, értéke 16,87 cm^3, amely kevéssel különbözött csak az optikai adatokból nyert 16,73 cm^3 elektronpolarizációs értéktől[64], tehát az orientációs polarizáció értékét 0-nak kell tekinteni. A különböző hőmérsékleten mért mólpolarizációt a N_2O_4—NO_2 százalékos koncentrációja függvényeként ábrázolták; a felvett ugyanazon hőmérséklethez tartozó adatokon át húzott egyeneseket 100%-os N_2O_4-re extrapolálva, az egyenesek egy pontban találkoztak; ebből az következett, hogy a tetroxid dipólmomentuma zérus. *Schulz*[35] kísérletei ismét *Zahn* eredményeit támasztják alá. A dioxid momentumára 0,32 illetve, az atompolarizációra önkényesen 6%-os korrekciót véve, 0,29 D-t adott meg, a tetroxid momentumát pedig 0,42 D, korrekcióval 0,39 D-nek találta. *Addison* és munkatársai[36] vizsgálatai inkább a tetroxid nem-poláris tulajdonságát erősítik meg. Bár a cseppfolyós tetroxid dielektromos állandója alapján számított mólpolarizáció és a törésmutatóból nyert mólrefrakció értéke jelentősen különbözik, azonban a dielektromos állandó értéke nem változik a hőmérséklettel. Noha a tetroxid esetében ebből még nem következik az, hogy nincs poláris komponens jelen, mert a $d\varepsilon/dt$ közelítőleg zérus értéke olyan módon is kiadódhat, hogy a hőmérséklet növekedésével nő a nitrogéndioxid koncentrációja — egy poláris anyag összpolarizációja viszont csökken a hőmérséklet emelkedésével — mégis, *Addison* és munkatársai a dinitrogéntetroxid feltételezett II alakjának nem-poláris jellege mellett foglalnak állást. A fizikai vizsgálatok ugyanis minden kétséget kizáróan igazolták a tetroxid I szimmetrikus és nem-poláris voltát szilárd állapotban, *Williams* és munkatársainak vizsgálatai pedig a gázállapotú N_2O_4-molekula ugyanilyen jellegét mutatták ki, következésképpen a $\mu_{N_2O_4}$ zérus értéke cseppfolyós állapotban is valószínű. A gáz- és folyadékfázisban jelenlévő molekulafajták azonosságát számos reakció is alátámasztja, amely reakciók azonos módon mennek végbe mindkét fázisban.

3. *A N_2O_4 reakcióira vonatkozó vizsgálatok összefoglalása.* A dinitrogéntetroxid anorganikus reakcióiban a keletkező reakciótermékek egyike mindig nitrát-ion. A már említett reakciókon kívül egyes fémoxidok[65, 66], alkálihidroxid[57] és alkálikarbonát[57] reakciói nyomán egyaránt fémnitrát képződik, pl.:

$$2\,N_2O_4 + CaO = Ca(NO_3)_2 + N_2O_3$$

$$2\,N_2O_4 + UO_3 = UO_2(NO_3)_2 + N_2O_3$$

$$N_2O_4 + NaOH = NaNO_3 + HNO_2$$

$$3\,N_2O_4 + 2\,Na_2CO_3 = 4\,NaNO_3 + 2\,CO_2 + 2\,NO$$

Külön figyelmet érdemel a tetroxid fémcinkkel lefolyó reakciója, amelyet *Addison* és munkatársai igen behatóan tanulmányoztak[67]. E vizsgálatok eredményeként elsőként jutottak olyan következtetésekre, hogy a dinitrogéntetroxid egyes komponensei között a nitrogéndioxidon keresztül valamilyen egyensúly áll fenn. A következtetés alapja az volt, hogy a reakció sebessége N_2O_4—N_2O_3 elegyben lényegesen nagyobb, mint tiszta tetroxidban. Ezt a sebességnövekedést úgy értelmezték, hogy a $N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$ egyensúly alapján — amely erősen jobbra van eltolva — képződő NO_2 megnöveli a nitrogéndioxid koncentrációját. Ez a koncentrációnövekedés pedig azért jelentős, mert a dioxid szolgáltatja a fémcinkkel lefolyó reakciópartnert, az NO^+- és NO_3^--ionokat. A dinitrogéntetroxidban jelenlevő molekulafajták közötti egyensúlyt az alábbi módon vették fel:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2 \rightleftarrows [NO^+]\,[NO_3^-] \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

Az ionpárok keletkezésének módjára vonatkozóan később azt javasolják, hogy azok a Longuet-Higgins-féle molekulából alakulnak ki[37].

Szilárd káliumklorid nem reagál a tetroxiddal, ha az anyagok teljesen szárazak, de gyors reakció játszódik le már kevés nedvesség jelenlétében[5]. *Noyes* szerint[68] a reakció mechanizmusa a következő:

$$\begin{array}{rcl} N_2O_4 + H_2O & \longrightarrow & \boxed{NO^+} + OH^- + H^+ + \boxed{NO_3^-} \\ KCl & \longrightarrow & \boxed{Cl^-} \qquad\quad + \qquad\quad \boxed{K^+} \end{array}$$

A víz mint ionizáló közeg tekinthető mind a tetroxid, mind a káliumklorid számára. — Tetraalkilammóniumklorid analóg módon reagál a tetroxiddal vízmentes közegben is[25, 26]. — Káliumbromiddal brómkiválás közben reagál a tetroxid[24] (szobahőmérsékleten), tetraalkilammóniumbromiddal nitrozil-bromid és tetraalkilammóniumnitrát keletkezik[25, 26] (alacsonyabb hőmérsékleten). Alkálijodidokkal szárazon kvantitatíve jód, nitrogénmonoxid és fémnitrát képződik, tetraalkilammóniumjodiddal — nem vizes közegben — hasonló reakció játszódik le:

$$N(CH_3)_4J + N_2O_4 = N(CH_3)_4NO_3 + 1/2\ J_2 + NO$$

Vizes oldatban a fenti reakciótermékek mellett még nitrit is keletkezik.

Tetraalkilammóniumazid nem vizes közegben vagy nátriumazid vizes oldatban ugyancsak reagál a tetroxiddal[41]:

$$NaN_3 + N_2O_4 = NaNO_3 + N_2 + N_2O$$

A reakció kvantitatív.

A dinitrogéntetroxid hidrolízise (l. c.) salétromsavhoz és salétromossavhoz vezet, utóbbi salétromsavra és nitrogénmonoxidra diszproporcionálódik, úgyhogy a hidrolízis bruttó folyamata a következő egyenlettel adható meg:

$$3\ N_2O_4 + 2\ H_2O = 4\ HNO_3 + 2\ NO$$

Alkoholokkal (l. c.) a következő reakció játszódik le

$$N_2O_4 + ROH = RONO + HNO_3$$

A dinitrogéntetroxid és nitrozilsók közötti analógiára mutat az a tény, hogy a nitrozilsók összes ismert reakciói hasonló utat követnek (természetesen nitrát-ion nem képződik). Így tetraalkilhaloidok és nitrozilsók közötti reakció kvantitatíve NOCl, NOBr illetve nitrogénmonoxid és jód keletkezéséhez vezet[69]; e reakciók mechanizmusa, pl.:

$$J^- + NO^+ \longrightarrow J \cdot NO \longrightarrow 1/2\ J_2 + NO$$

az azid-ionnal lefolyó reakció is analóg a tetroxid azonos reakciójával[70]:

$$NO^+ + N_3^- \longrightarrow NO \cdot N_3 \longrightarrow N_2O + N_2$$

A tetroxid és nitrozilsók közötti analógia teljessé válik, ha figyelembe vesszük a tetroxid képződési reakcióját nitrozilsók és alkilammóniumnitrát egymásra hatása révén[25].

The structure and reactions of the dinitrogen tetroxide molecule *Z. G. Szabó, L. G. Bartha* and *B. Lakatos*

Studying the reaction between dinitrogen tetroxide and iodide ions as a function of the iodide ion concentration, temperature and pressure, it

[64] *C. és M. Cuthbertson:* Proc. Roy. Soc., *A 89.* 1913. 361.

[65] *C. C. Addison* és *J. Lewis:* J. Chem. Soc., *1953.* 1874.

[66] *R. Gibson* és *J. J. Katz:* J. Am. Chem. Soc., *73.* 1951. 5436.

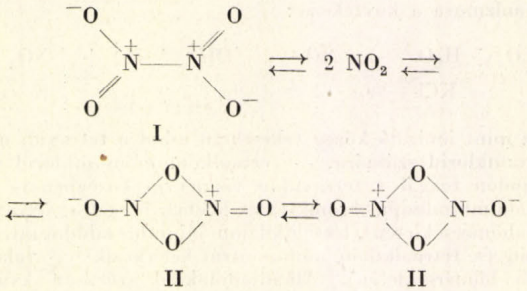
[67] *C. C. Addison, J. Lewis* és *R. Thomson:* J. Chem. Soc., *1951,* 2838.

[68] *W. A. Noyes:* Ind. Eng. Chem., *24,* 1932. 1084.

[69] *F. Seel, A. Kiskéri Bocz* és *J. Nógrádi:* Z. anorg. allg. Chem., *264.* 1951. 298.

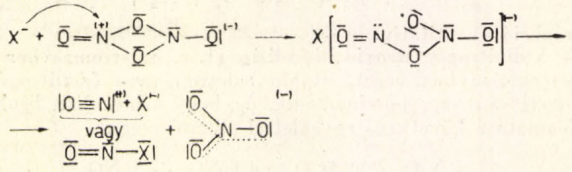
[70] *F. Seel* és *J. Nógrádi:* Z. anorg. allg. Chem., *264.*, 1951. 311.

has been established that beside the well known symmetrical $O_2N \cdot NO_2$ molecule as well as the NO_2 molecule dissociated therefrom thermally, also a tetroxide molecule of another structure is present. Structural chemical, kinetic and energetic considerations unequivocally suggest that the building up of this tetroxide is the same as that of the ring molecule proposed by Longuet-Higgins. The results include evidence for the following equilibrium system taking place between the three types of molecules :



I II II

The other structure, which may play a role in the building up of the tetroxide II, the nitrosyl nitrate, can only be regarded as an intermediary state formed during the course of the reactions. From the Longuet-Higgins molecule nitrosyl and nitrate ions will form with heteropolar or strongly polar reaction partners through the nitrosyl nitrate :



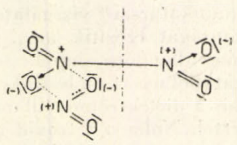
On the other hand, at the interaction of NO^+ and NO_3^- ions also nitrosyl nitrate will form as an intermediate hence the Longuet-Higgins molecule arises by the closing up of the ring.

Considering the kinetics of the reaction it has been concluded that the nitrogen dioxide dissociated from the tetroxide II determines the velocity of the transformation in the following two steps :

$$NO_2 + N_2O_4 \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftarrows}} ONO_2NO + NO_2 \qquad (1)$$

$$NO_2 + J^- \xrightarrow{k_2} NO_2^- + 1/2\, J_2 \qquad (2)$$

The formation of tetroxid II occurs according to reaction (1) through the formation of the following intermediate then by its dissociation along the dot-and-dash line :



The high concentration of the tetroxide II (at 0 C° 31%) makes plausible again the structure according to the conception of *Longuet Higgins*, in contrast with the nitrosyl nitrate, as no appreciable dipole moment can be estimated.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.
Érkezett : 1954. IX. 28.

Rf. tömegspektrométer néhány új vákuumtechnikai és kémiai alkalmazása II.

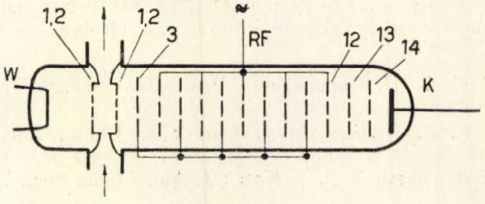
Rf. tömegspektrométer felhasználása gázok kvalitatív és kvantitatív analízisére*

VÁRADI F. PÉTER és SEBESTYÉN L. GÁBOR

A rf. tömegspektrométerrel végzett elvi kísérleteink és a spektrométer első gyakorlati felhasználása[1,2], reményt keltettek arra vonatkozólag, hogy sikerül egy viszonylag egyszerű eszközt kidolgozni alacsony nyomású gázkeverékek kvalitatív, esetleg kvantitatív analízisére. A továbbiakban elsősorban azokat az elvi problémákat ismertetjük, melyek a rádiófrekvenciás (rf.) tömegspektrométer analitikai célra történő felhasználásakor felmerültek, majd pedig a gázanalízis céljaira kidolgozott rf. tömegspektrométerrel és az analízis metodikájával, végül pedig a kidolgozott berendezés egy konkrét felhasználásával foglalkozunk.

Gázanalitikai célokra kidolgozott rf. tömegspektrométer

Az analízishez felhasznált spektrométercső kivitelének vázlatát az 1. ábra mutatja.



1. ábra
A spektrométercső vázlata

* A Magyar Kémikusok Egyesülete által rendezett I. Fizikai Kémiai Konferencián Szegeden, X. 5-én elhangzott előadás.

[1] *Sebestyén L. G.* és *Váradi F. P.* : Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 152.

[2] *Sebestyén L. G.* és *Váradi F. P.* : Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 33.

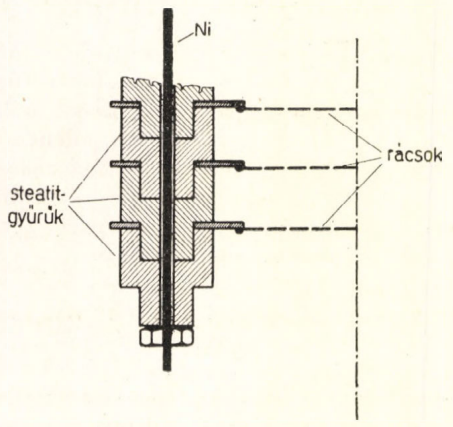
Az ionforrás katódja (W) izzó volfram-spirális. Az előtte elhelyezett pozitív feszültségű rácspár (1—2) gyorsítja az elektronokat. Az ütközés hatására keletkező pozitív ionokat a következő, negatív feszültségű rács (3) — amely egyúttal az analizáló rácssorozat első rácsa is — húzza ki. Az analizáló rácssorozat kísérleteinknél 10 rácsból állt (3—12), melyek mindegyike azonos negatív egyenfeszültséget kapott; minden második rácsra azonos rádiófrekvenciás feszültséget adtunk. Az analizáló rácssorozat után két pozitív feszültségen tartott fékező rácsot helyeztünk el (13—14), amelyeknek feszültségét úgy állítottuk be, hogy a rádiófrekvenciás térből maximális energiát nyert ionokat átengedjék, míg a többieket visszataszítsák. Az átengedett ionokat az ismét negatív feszültségű kollektor lemez (K) fogta fel.

A volfram-spirális katódon kívül a cső többi alkatrészeit, így a rácsokat és a kollektort nikkelből készítettük. Az alkatrészek oxidációjának és a szekunder emissziós hatásoknak elkerülése végett ezeket az alkatrészeket aranyoztuk.

A spektrométercső geometriája és elektromos adatai

Kísérleteinkhez olyan cső-konstrukciót dolgoztunk ki, amelynél elsőrendű szempont az volt, hogy tetszőleges rácsszámmal, a rácstávolságok pontos betartásával, kevés alkatrésszel, könnyen szerelhető legyen.

Sík rácsokat alkalmaztunk, amelyek fényképét I. közleményünk 4. ábráján lehet látni. Ugyanott leírtuk azokat a megoldásokat, amelyeket a távolságtartó gyűrűknél alkalmaztunk. Az ott ismertetett módszerek közül ki kell emelnünk a steatit távoltartó gyűrűs megoldást, amelynek alkalmazásával a spektrométercső szerelése nagymértékben egyszerűsödött. Ekkor ugyanis a 2. ábrán látható



2. ábra
A rácsok megfogása

módon a vezetést és merevítést ismét Ni-drót adja meg, de a steatit távoltartók alakja olyan, hogy a rácsok egymástól, és a vezető Ni-dróttól történő elszigetelését megoldja. A steatit távoltartókat természetes steatitból (zsírkő) esztergálással készítettük. Az esztergált steatit-darabokat kiégetés után méretre csiszoltuk. Kísérleteinknél használt 7 mm-es rácstávolságot $\pm$ 0,02 mm pontossággal tudtuk tartani.

A vezető Ni-drót végét csavarmenettel láttuk el, és a szerelvény összeszorítását anyák segítségével végeztük.

A cső üvegburájú volt, amelyet árnyékoló fémköpennyel vettünk körül. A gáz útja az ionizáló téren át vezetett a vizsgált térből a szivattyú felé.

A gyorsító és fékező elektródok feszültségei a vizsgálatnak megfelelően +50 és +200 között változtak. A negatív rácsok feszültségét —30V-ra állítottuk be. Az elektronáramot az elektronáram-stabilizátor 3 mA konstans értéken tartotta, függetlenül a tápfeszültségek ingadozásától és a fűtőszálnak a gáznyomás változása következtében fellépő hőmérsékletváltozásától.

Az analízis módszere

A vizsgálandó tömegspektrum analízisére az I. közleményünk[2] bevezető részében levezetett

$$M = K_0 \frac{V_0}{f^2} \qquad (1)$$

összefüggés értelmében két lehetőség van, mégpedig V_0 iongyorsító feszültség vagy az f frekvencia változtatása. Az (1) összefüggésben M a gáz tömegszáma, K_0 pedig egy csőre állandó arányossági tényező. Bár kényelmesebbnek látszik az egyenfeszültség változtatása, mégis kísérleteinket a frekvencia változtatásával végeztük egyrészt azért, mert a későbbiekben leírt mennyiségi analízisnél zavarólag hatott az egyenfeszültségek változtatása, másrészt a frekvencia változtatásával nagyobb tömegátfogás érhető el. A rádiófrekvenciás feszültség amplitudóját igen gondosan állandó értéken kellett tartani.

Felbontóképesség és érzékenység

A spektrométerek legfontosabb adatai közé a felbontóképesség, a maximális felbontóképesség mellett fellépő ionáram és az érzékenység tartozik. Ezeknek a jellemzőknek ismeretében lehet eldönteni, hogy a rádiófrekvenciás spektrométer alkalmas-e egy konkrét feladat megoldására.

A felbontóképességen a tömegspektrométereknél szokásos módon az

$$R = \frac{m}{m_a - m_b} \qquad (2)$$

hányadost értjük, ahol m a mérendő, m_a és m_b a két szomszédos, még éppen elválasztható ion tömege. Az előző közleményben [2] alkalmazott matematikai analízis folytatásaként az ottani (10) egyenletből a legkedvezőbb kezdőfázisú (belépési szögű) ion energianyereségére (szinuszos rádiófrekvencia alkalmazása esetén) a következő összefüggés nyerhető :[3]

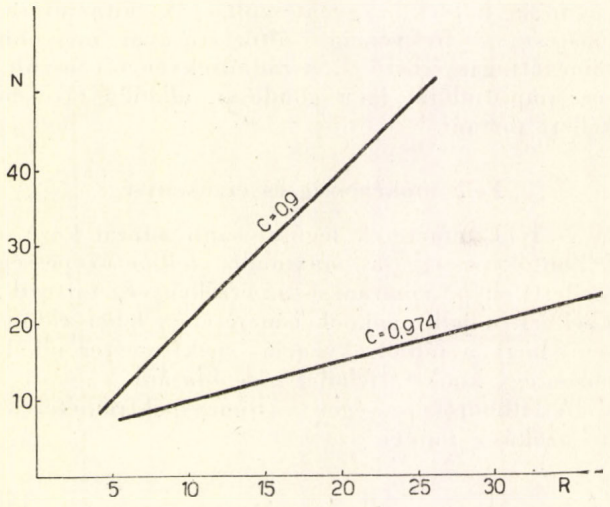
$$W_m = \frac{2eV}{\alpha} \left| \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \sin \frac{N\alpha}{2} \right| \qquad (3)$$

[3] *P. A. Redhead:* Canadian Journal of Physics, *30.* 1952. l.

A fékező feszültséget úgy kell beállítani, hogy a kollektorra csak a maximális energia-nyereségű ionok juthassanak. Minthogy (3) kifejezés szélső értéke a repülési szög függvényében π közelében van (állandó fokozatszám és rádiófrekvenciás amplitudó mellett), legtöbb energiát a π-hez közel eső repülési szögű ionok nyerhetik, vagyis más szóval azok, amelyek a rádiófrekvencia közel félperiódusa alatt futnak be két rács közötti távolságot. A felbontóképesség vizsgálata tehát egyértelmű azzal, hogy a π-hez közel eső repülési szögű ionok energianyereségének eloszlását vizsgáljuk. Minél magasabbra emeljük a fékező feszültséget illetve energiát, annál szűkebb lesz az az intervallum (a kezdő fázisban és repülési szögben), melyen belül kell lenni egy ionnak, hogy a kollektorig eljusson. Nyilvánvaló, hogy nagyobb fékező feszültség esetén javul a felbontóképesség. A felbontóképességet tehát a π repülési szögű ion energiájának és a fékező energia hányadosának függvényeként lehet megadni. Ha ezt a hányadost C-vel jelöljük, akkor a felbontóképességre a következő összefüggés nyerhető :

$$C = \frac{\sin \frac{N\pi}{8R}}{\frac{N\pi}{8R}} \qquad (4)$$

C az egységnél kisebb szám. $C = 1$ azt jelentené, hogy — teoretikusan — egyáltalán nem juthatnak el ionok a kollektorra. A 3. ábrán C értékét választva



3. ábra
A felbontóképesség különböző rácsszámok esetén $C = 0{,}9$ és $C = 0{,}974$ mellett

paraméternek a (4) egyenletet tüntettük fel. Az ábrából levonható következtetések :

A felbontóképesség javul, ha növeljük a fokozatok számát és ha C értékével közeledünk az egységhez, vagyis a fékező feszültséget a maximális energianyereségű ion energiájával közel azonosra választjuk.

A felbontóképesség egyértelmű megadásához szükség van még annak a megállapítására, hogy a fokozatok számát mennyire lehet választani és mennyi lehet a C értéke. Nyilvánvaló, hogy a fokozatok számának növelésével hamarosan korlátokba ütközünk. A rácsok számának növelésével a rácshuzalok által befedett terület kitölti az egész hasznos keresztmetszetet és nem jutnak el ionok a kollektorig. A rácshuzalok vékonyításával és olyan módon történő szerelésével, hogy felülnézetben egymást fedve helyezkedjenek el, a rácsok száma növelhető ; úgy látszik azonban, hogy 20—40 rácson túlmenni nem érdemes.

A felbontóképességnek a másik lehetőséggel történő javításánál az szab határt, hogy a fékező feszültség növelése nemcsak a nem-kívánatos ionokat tartja vissza a kollektortól, azaz »szelektívebbé« teszi a spektrométert, hanem szűkíti az intervallumot az optimális kezdőfázis körül, amelyen belül egy ionnak lennie kell, hogy a kollektorig eljuthasson, tehát a mérni kívánt ionáram is csökken.

Valamely vizsgálandó gáz ionjai közül a kollektorig eljutó és az ionforrásban keletkező ionok viszonyát nevezzük áramhatásfoknak

$$\eta = \frac{I_k}{I_ö} \qquad (5)$$

ahol I_k a kollektorig eljutó, míg $I_ö$ az ionforrásban keletkező összionáramot jelenti. Kimutatható,[3] hogy

$$R\eta \cong \text{konst.} \qquad (6)$$

ami azt jelenti, hogy a felbontóképesség csak a kollektorra eljutó ionáram rovására növelhető. A felbontóképesség ilyen módon az ionáram-detektornak is függvénye.

A fenti összefüggések első közelítésnek tekintendők és főleg a spektrométer tervezéséhez szolgálnak útmutatásul.

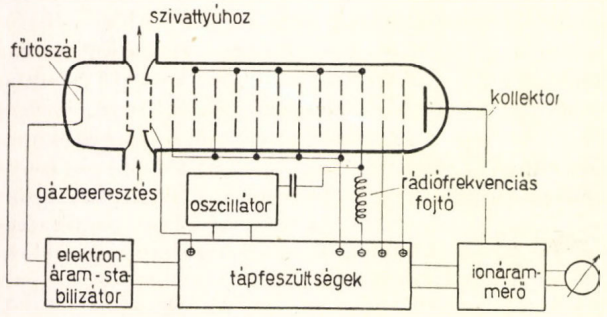
A felbontóképesség szempontjából fontos az ionforrás kiképzése. Az ionforrásnak lehetőség szerint »energia-homogén« nyalábot kell előállítani. Ennek a követelménynek viszont ellentmond az, hogy az rf. tömegspektrométer egyszerűségét nem célszerű energia-homogénebb, de komplikáltabb ionforrással elrontani. A kivitelezésnél ezért a legegyszerűbb ionforrást alkalmaztuk.

A rádiófrekvenciás feszültség hullámalakját illetően kvalitatív meggondolások arra vezetnek, hogy a felbontóképesség szempontjából a négyszöghullám kedvezőbb a szinusz-alakú feszültségnél.

A spektrométer érzékenységének nevezzük azt az adatot, amely megmondja, hogy mi a legkisebb mennyiség egy gázkeverékben, amelynek jelenlétét még ki lehet mutatni. Az érzékenység függ attól, hogy milyen felbontóképességet követelünk meg ; kisebb felbontóképesség mellett az érzékenység nagyobb lesz. Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy 10^{-4}—10^{-6} Hg-mm nyomás-tartományban 20-as felbontóképesség mellett, amikor tehát a 40 tömegszámú argon a 44 tömegszámú széndioxidtól jól szétválasztható 1% gázkomponens jelenléte még jól kimutatható volt.

Elektronikus berendezések

A spektrométerhez szükséges elektronikus berendezések blokksémáját a 4. ábra mutatja; az



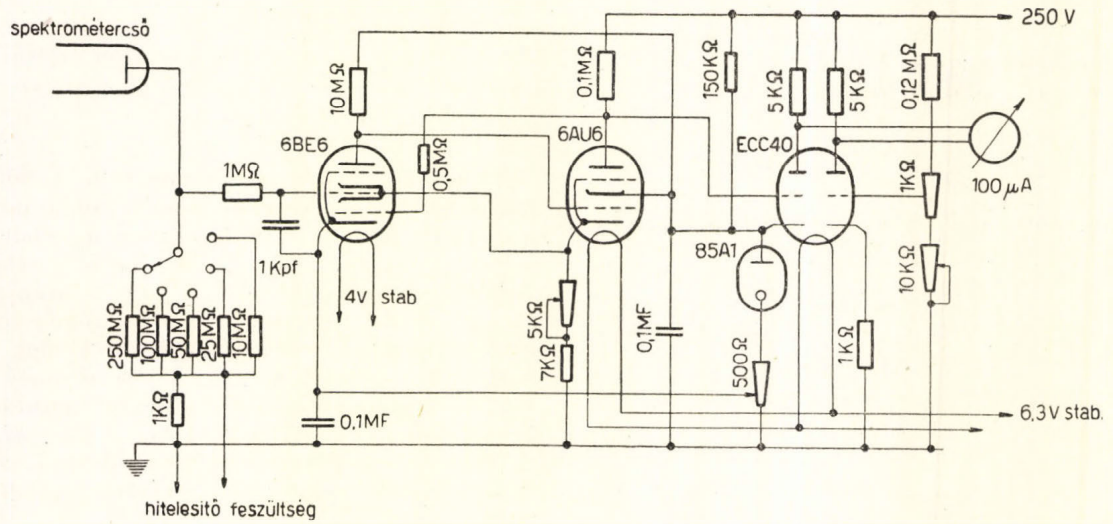
4. ábra
Elektronikus berendezések blokksémája

ionáram-mérő rész az, amelyre röviden ki szeretnénk térni. A többi része önmagában ismert és sűrűn alkalmazott elemekből épül fel.

A kimenő áram a szokásos elektroncsövek alkalmazása esetén 10 mA, a kimenő ellenállás 100 ohm nagyságrendű lehet. Ha tehát 10^{-12} A bemenő áram mérését akarjuk megvalósítani, akkor 10^{12} ohm nagyságrendű ellenállásra van szükség. Ilyen ellenállás csak elektrométercső alkalmazásakor lehetséges. Az elektrométercsövek felhasználását azonban igyekeztünk elkerülni, egyrészt azért, mert kényesek és egyedi beállítást igényelnek, másrészt hazai gyártmányú cső nem áll kellő mennyiségben rendelkezésre. Ezen okok miatt engedtünk a stabilitási követelményekből úgy, hogy a kidolgozott erősítő stabilitása olyan, hogy nullpontja 1 órás mérési idő alatt 1%-nál kevesebbet ingadozik, és 1 skálafok műszerkitérés kb. 10^{-12} A-nek felel meg. (Az erősítő kapcsolási rajzának lényeges részeit az 5. ábra szemlélteti.)

Az elektrométercsőként használt 6BE6-os rácslevezető ellenállása maximum 5×10^8 ohm.

Az ionáram mérése a fentiektől eltérő módon úgy is történhet, hogy az ionnyalábot moduláljuk,



5. ábra
Ionáram-mérő kapcsolási vázlata

Ismeretes, hogy a kis áramok mérésére szolgáló nagy bemeneti ellenállású egyenáramú erősítő típusok közül a 100% negatív visszacsatolást alkalmazó az, amely stabilitás és nullpontvándorlás szempontjából kielégítő megoldást jelent.

Visszacsatolás alkalmazása esetén az erősítés

$$A' = \frac{A}{1 - \beta A} \tag{7}$$

ahol A az erősítés visszacsatolás nélkül és β a visszacsatolási tényező. Ha $\beta = -1$ és a visszacsatolás nélküli erősítés elég nagy, akkor $A' \simeq 1$, azaz az erősítés független a csövek, tápfeszültségek stb. ingadozásaitól. Ilyenkor a kimenő feszültség azonos a bemenővel, azaz

$$I_{be} \cdot R_{be} = I_{ki} \cdot R_{ki} \tag{8}$$

amelyből

$$I_{be} = I_{ki} \frac{R_{ki}}{R_{be}} \tag{9}$$

majd a kollektor ionáramában fellépő modulált rádiófrekvenciás jelet demoduláljuk és keskenysávú erősítővel erősítjük. A továbbiakban leírt mérésekre a fenti egyenáramú erősítő alkalmazása bizonyult célszerűbbnek.

A tömegspektrométer kalibrálása kvalitatív analízisre

A kvalitatív analízishez a spektrométer hitelesítésére illetve az

$$M = \frac{V_0}{f^2} K_0$$

összefüggés ellenőrzésére van szükség. A hitelesítés egy adott csőre és rögzített egyenfeszültségre elvégezhető úgy, hogy egy ismert M_1 tömegszámú gázt a rendszerbe engedve megmérjük a hozzá-

tartozó f_1 frekvenciát. Az ismeretlen gázok tömegszáma ezután az

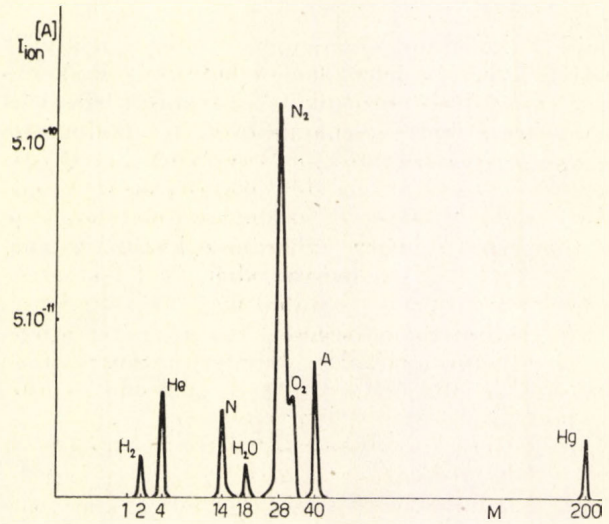
$$\frac{M_1}{M_x} = \left(\frac{f_x}{f_1}\right)^2 \qquad (10)$$

összefüggésből számítható, ahol f_x az ismeretlen M_x gázhoz tartozó frekvencia. A hitelesítéshez ismert gázokat engedtünk a spektrométerbe, és mértük az egyes gázokhoz tartozó frekvenciákat. Az 1. táblázat 1. oszlopa mutatja az (1) egyenlet alapján kiszámolt frekvenciákat, a 2. oszlop a mért értékeket. A kettő között szisztematikus eltérés mutatkozik; ezt főleg az iongyorsító feszültség pontatlan meghatározásának tulajdonítjuk. Tapasztaltuk, hogy a mért frekvenciák értéke függött attól, hogy a fékező feszültséget milyen értékre választottuk; magasabb fékezőfeszültségnél csökkent az eltérés a számolt és mért értékek között. Az 1. táblázat felvételénél a (4) egyenlet C-értékével 0,9 és 1 között voltunk, amikor a felbontóképesség $R = 20$ volt. A táblázat harmadik oszlopában azok a tömegszámok szerepelnek, amelyek a (10) egyenlet alapján számolhatók, argont választva hitelesítő gáznak. A 4. oszlop — összehasonlítás céljára az irodalmi értékeket mutatja.

1. táblázat

Gáz	f számított Mc	f talált	M argonra hitelesítve	M	S Hg-mm/μA
H_2^+	7,75	7,10	2,34	2,016	1,85
N^+	2,94	2,90	14,04	14,008	3,29
N_2^+	2,08	2,05	28,05	28,016	0,415
A^+	1,74	1,72	39,94	39,944	0,147
CO_2^+	1,65	1,63	44,40	44,010	0,135

A teljes spektrum kvalitatív analízisére példának a 6. ábrát mutatjuk be.



6. ábra
Elektroncső vákuumának szivattyúzás közben történő analízise. Nyomás: 10^{-3}—10^{-4} Hg-mm; az A- és He-gázt hitelesítés céljára engedtük a rendszerbe

A vízszintes tengelyen a tömegszámok vannak feltüntetve, amelyeket a mért frekvencia értékéből számoltunk át, a függőleges tengelyen pedig az ionáram. A mérést egy *elektroncső szivattyúzása* közben végeztük el. A szivattyúzás higany-diffúziós szivattyúval történt kifagyasztó alkalmazása nélkül, ezért szerepelnek a Hg és H_2O vonalai a spektrumban. Kifagyasztást alkalmazva, ezek a vonalak eltűntek. Az argon és a hélium gázokat a spektrum hitelesítése miatt engedtük be a rendszerbe. A hidrogént feltehetően a vizsgált elektroncső fémalkatrészei adták le, mivel ezen alkatrészeket előzőleg hidrogénatmoszférában izzították.

Kvantitatív gázanalízis rf. spektrométerrel

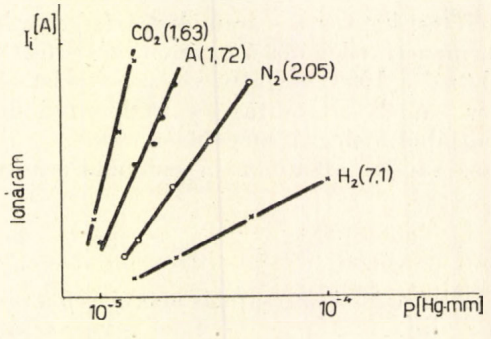
Mielőtt a rf. tömegspektrométer kvantitatív gázanalitikai célra történő felhasználását ismertetnénk, összehasonlítás céljából néhány szóban kitérünk a mágneses — klasszikus — tömegspektrométerrel történő mennyiségi gázelemzés módszerére.

A mágneses — klasszikus — tömegspektrométerrel történő mennyiségi elemzésnél abból az egyszerű feltevésből indultak ki[4, 5, 6], hogy a vizsgált gázkeverékben az illető gáz nyomása (p_g) arányos a kollektoron mért ionárammal (I_g), vagyis:

$$p_g = S \cdot I_g \qquad (11)$$

konstans elektronáramot feltételezve. A feltételezett linearitást a kísérleti tények alátámasztják. Egy gáz kvantitatív meghatározása tehát egyszerűen a gáz által okozott ionáram méréséből áll, S értékének ismerete esetén. Az S arányossági tényező azonban egyrészt magától a tömegspektrométertől (ionforrás, feszültségek stb.) függ, másrészt a gáz fajtájától is. Ez azt jelenti, hogy mágneses tömegspektrométert kizárólag kalibrációval lehet kvantitatív analízisre felhasználni, és hogy a kalibráció csakis arra az egyetlen gázra érvényes. Többkomponensű rendszerek esetében a kalibrációt minden komponensre el kell végezni.

A rf. tömegspektrométer kvantitatív analitikai célokra történő felhasználásakor a fenti szempontok



7. ábra
Kalibrációs görbék
A gáznyomás és a kollektoron mért ionáram közötti összefüggés különböző gázok esetén. A zárójelben levő számok az illető gázhoz tartozó frekvenciát jelentik MHz-ben

[4] *Washburn, H. W., Willey, H. F.* és *Rock, S. M.*: Ind. Eng. Chem. (Analytical), *15*. 1943. 541.
[5] *Washburn, H. W., Willey, H. F.* és *Bery, C. E.*: Ind. Eng. Chem. (Analytical), *17*. 1945. 74.
[6] *Weissberg*: Phys. Methods of Organic Chem. II. 1949.

érvényességét vizsgálat tárgyává kell tennünk. Meg kell tehát állapítanunk, hogy lineáris összefüggés áll-e fenn a gáz nyomása és a kollektoron mért ionáram között. Másodsorban, milyen S értéke a különböző gázokra.

Vizsgálatainkat H_2, N_2, A és CO_2 gázokra a 7. ábra szemlélteti.

Az ábrából láthatjuk, hogy a vizsgált méréstartományban a gáz nyomása és az egyes gázok okozta ionáram között lineáris összefüggés áll fenn. A vegyjelek mögött zárójelbe tett számok megadják azt a rádiófrekvenciát MHz-ben, melyen a mérés történt. A mérési adatokból meghatározhatjuk az egyenlet S konstansát. A konstans értékét az egyes gázokra az 1. táblázat 5. oszlopa szemlélteti. S értékét Hg-mm/μA-ben adtuk meg.

A rf. tömegspektrométer mérési hibái

A méréskor elkövetett hibákat két csoportba kell osztanunk:

A) Az általunk épített berendezések mérési pontatlanságai.

B) A kalibráció instabilitásából eredő hiba.

A) Az általunk épített rf. tömegspektrométer mérési hibáit kísérletekből próbáltuk meghatározni. Egy gázkeverék százalékos összetétele 100%-ra számolva $\pm$ 2% pontossággal reprodukálhatónak bizonyult. Ezeket a méréseket 10^{-4} Hg-mm-en végeztük.

Az ionáram-mérő stabilitási problémáiról már az előzőkben beszámoltunk.

B) A kalibráció instabilitásából eredő hibát elsősorban vákuumtechnikai okok idézik elő. Itt két okot találunk. Az egyik a cső alkatrészeinek nem kellő gáztalanításából eredő hiba. A másik ok a mágneses tömegspektrométernél is ismert ún. emlékezési hatás. Ez alatt azt a jelenséget értjük, amikor a spektrométercső alkatrészeinek abszorpciója révén elnyelt gázokat csak a következő mérés ideje alatt adja le, és ezzel a mérési adatokat meghamisítja, különösen kis koncentrációk esetén. Célszerű tehát két mérés között az alkatrészek gáztalanítására törekedni. Méréseinknél minden mérés előtt $5 \cdot 10^{-6}$ Hg-mm nyomásig szivattyúztunk.

A hibaforrások elleni védekezés céljaira a spektrométert időnként ellenőrzésképpen újra kell kalibrálni.

Gyakorlati alkalmazás

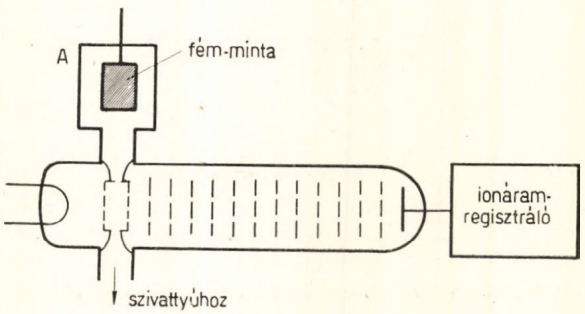
A rf. tömegspektrométert előzőkben elmondott tulajdonságai alkalmassá tették arra, hogy megpróbáljuk felhasználni egy szervetlen gázanalitikai problémára. Ezekre a jelenleg is folyamatban lévő és még le nem zárt kísérleteinkre szeretnénk néhány sorban kitérni, és a felhasználásra mint példát bemutatni.

Az elektroncsövek készítésénél súlyos probléma az alkatrészek gáztalanítása. Kevés vizsgálat történt arra nézve, hogy gyártás közben milyen gázleadási folyamatok játszódnak le[7]. Ezeknek a jelenségeknek vizsgálatára nyújt lehetőséget a rf. tömegspektrométer, miután a vizsgált rendszerbe — a mérőcső kis terjedelménél fogva — minden nehézség nélkül beépíthető. Az elektroncsövekbe beépített alkatrészek közül többek között foglalkoztunk a fémalkatrészek gáztalaníthatóságának kérdésével.

Az elektroncsövekben, a gyártás közben történő gáztalanítás ellenére a gyártás befejezése után is találhatók gázmaradékok. A gázmaradékok keletkezésének egyik okozóját a fémalkatrészekben kell keresnünk. A spektrométerrel végzett és előzőkben bemutatott (6. ábra) kvalitatív analízis is kimutatta, hogy a gázmaradékok között szerepel a hidrogén is, amelyet feltehetően a fémalkatrészek adnak le. Kísérleteink célja az, hogy módszert dolgozzunk ki a gyártás közben lejátszódó folyamatok nyomon követésére, a felhasználásra kerülő fémek minősítésére, különös tekintettel a bennük felhalmozott hidrogéngázra.

Vizsgálatainkat a gyártásnak megfelelő körülmények között, állandó szivattyúzás mellett végezzük. Miután itt az időben gyorsan lejátszódó folyamatról és viszonylag kis gázmennyiségről van szó, az ismert kémiai gázanalitikai módszereket alkalmazni nem lehetett.

Méréseinkhez használt kísérleti elrendezést a 8. ábra szemlélteti. A vizsgált fém-mintát tartal-



8. ábra
Elrendezés fémek gázleadásának méréséhez

mazó A edény és a szivattyú közé helyeztük el a spektrométercsövet. A fémalkatrészeket elektronbombázással felizzítottuk, és mértük a spektrométeren átszivattyúzott gázkeverékből a H_2-gáz parciális nyomását az idő függvényében. A gázleadás időbeli lefolyását az ionáram-mérőhöz kapcsolt regisztráló műszerrel automatikusan írtuk fel.

A regisztrált nyomásértékből és a szivattyú szívási sebességének adatából meg lehet határozni a leadott gáz mennyiségét.

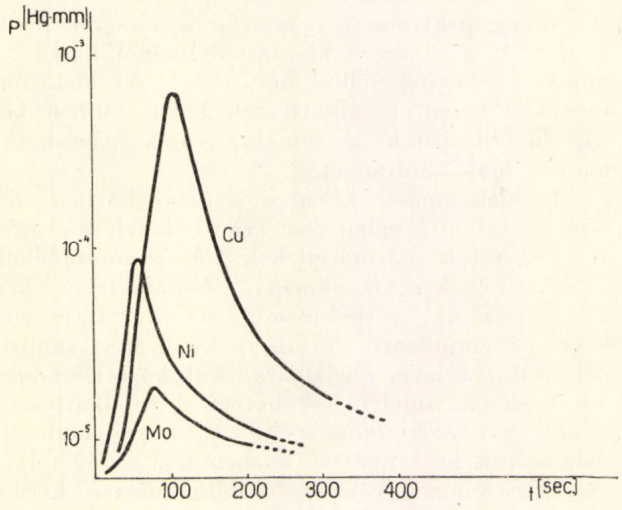
A 9. ábra előzőleg hidrogén-atmoszférában izzított Ni-, Mo- és Cu-minta H_2-gázleadási görbéjét mutatja be az idő függvényében.

A mérések az előzőkben leírt feszültség- és frekvencia-értékeken történtek.

A dinamikus mérésekből a leadott gáz mennyiségét a görbe integrálja adja meg.

Kísérleteink azt mutatják, hogy a rf. tömegspektrométer jól felhasználható azokhoz a kémiai analízisekhez, melyeknél az időben gyorsan lejátszódó jelenséget akarunk vizsgálni, vagy pedig

[7] Előadásunk után jelent meg *S. Wagener* (Z. für angew. Phys., *6*. 1954. 433.) munkája, aki hasonló megállapításokat tesz.



9. ábra
Cu-, Ni- és Mo- minták gázleadása az idő függvényében

folyamatos elemzésre van szükség, általában ahol a gyorsaság és egyszerűség a fontos, és viszonylag kisebb pontossággal megelégszünk.

A probléma felvetéséért és a fejlesztés menetének irányításáért köszönettel tartozunk *Winter Ernő* akadémikusnak. Köszönetet mondunk *Rieger Évá*nak, a méréseknél nyújtott értékes segítségéért.

Rf. mass-spectrometer. *P. F. Váradi* and *L. G. Sebestyén*

The possibility of applicating the previously[2] described radio frequency mass spectrometer for gas analytical purposes is discussed. Resolution and sensitivity have been investigated in dependence of various parameters. Tubes have been built, where, 1% component of a gas-mixture could have been indicated in the pressure range of 10^{-4} Hg mm with mass-resolution of 20. It has been found that there is a linear relation between fgas-pressure and ion-current in the range of 10^{-3}—10^{-7} Hg mm, but there is a need for calibration of the mass-scale by a known gas.

Vacuum analysis has been made during the degassing of radio-receiving tubes and the device has been used for measuring the gas-releasing properties of vacuum-tube components.

Budapest, Távközlési Kutató Intézet újpesti laboratóriuma.

Érkezett: 1954. X. 8.

Egyszerű, nagyérzékenységű lángfotométer

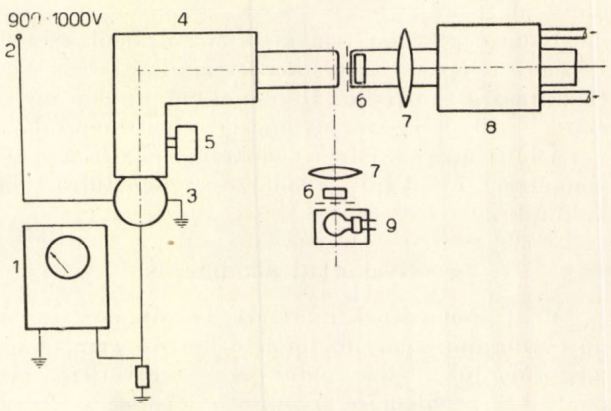
GERGELY GYÖRGY és VÁRADI F. PÉTER

Az utóbbi években számos közlemény foglalkozott a lángfotométerrel[1—10]. Ezekben a közleményekben a láng, a porlasztó és az égő sok különböző típusát ismertették. A kívánt fényhullámhosszakat különböző optikai rendszerekkel, szűrőkkel, interferenciaszűrőkkel vagy monokromátorokkal állították elő. Az ismertetett lángfotométerek a fényenergia detektálására különböző típusú indikátorokat, fényelemeket, fotocellákat és elektronsokszorozó fotocellákat alkalmaztak.

Közleményünkben egyszerű, nagyérzékenységű lángfotométer berendezést ismertetünk, melyet a Távközlési Kutató Intézet újpesti laboratóriumában építettünk. A berendezés egyszerű alkotórészekből áll.

A berendezés leírása

Az 1. ábra mutatja a lángfotométer műszerelrendezését.



1. ábra
A lángfotométer elrendezése

Jelölések az ábrán: 1. csővoltmérő, 2. nagyfeszültségű áramforrás, 3. elektronsokszorozó fotocella, 4. monokromátor, 5. hullámhossz-dob, 6. forgótárcsa, 7. kondenzorlencse, 8. láng-fényforrás, 9. standard izzólámpa

A láng-fényforrás által előállított fényt kondenzorlencse a monokromátor belépőrésére képezi le. Vizsgálatainknál Sztanko-gyártmányú, UM-2 típusú, üvegprizmás monokromátort használtunk.

[1] *P. T. Gilbert, R. C. Haves, A. D. Beckman:* Anal. Chem., *22.* 1950. 772.
[2] *C. E. Bills, F. G. McDonald, W. Niedermeyer, M. C. Schwartz:* Anal. Chem. *21.* 1949. 1076.
[3] *R. H. Heidel, V. A. Fassel:* Anal. Chem., *23.* 1951. 784.
[4] *L. Brealey, R. E. Ross:* Analyst, *76.* 1951. 334.
[5] *C. T. Alkemade, J. Smit, J. C. M. Verschure:* Biochim. et Biophys. Acta, *8.* 1952. 562.
[6] *H. Kick:* Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde, *67.* 1953. 163.
[7] *J. A. Ramsay, S. W. H. W. Falloon, K. E. Machin:* J. Sci. Instr., *28.* 1951. 75.
[8] *Hegedüs A., Millner T., Pungor E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *59.* 1953. 304.
[9] *Hegedüs A., Pungor E.:* Magy. Kémikusok Lapja, *9.* 1954. 178, 201.
[10] *N. N. Szoboljev, E. M. Mezsericser, G. M. Rogyin:* Zs. Exp. Teor. Fiz., *21.* 1951. 350.

A megfelelő hullámhosszt kalibrált hullámhossz-dob beállításával állítjuk be.

Az indikátoregység elektronsokszorozó fotocellából áll, mely a monokromátor kilépőréséhez van szerelve. Az elektronsokszorozó sötétáramának kiküszöbölése végett, továbbá a nagyérzékenységű egyenáramú mérések megkerülése érdekében a fénysugarat fogazott tárcsával szaggatjuk. Így a monokromátor belépőrésére nem állandó, hanem szaggatott fény jut.

Az elektronsokszorozó fotocella váltakozó árama a cella 1 Mohmos munkaellenállásán kisfrekvenciás (a szaggatásnak megfelelő frekvenciájú) feszültséget állít elő. Ezt a kimenőfeszültséget hangfrekvenciás csővoltmérővel mérjük (EMG 1311 tip.).

Az elektronsokszorozó munkaellenállásán fellépő feszültségesés arányos a kilépőrésen megjelenő fény intenzitással. Az arányossági tényező nem állandó, hanem függ a hullámhossztól. Az arányossági tényezőnek ezt a változását az elektronsokszorozó fotocella spektrális karakterisztikája, továbbá a monokromátor diszperziója és üvegprizmájának a hullámhosszal változó fényabszorpciója okozza.

A fényintenzitásmérések kiértékelésénél az arányossági tényező változását standard, kalibrált izzólámpával való összehasonlító mérések segítségével vesszük tekintetbe.

Vizsgálataink alkalmával különböző típusú elektronsokszorozó fotocellákat alkalmaztunk. Jó eredményeket értünk el RCA 931-A típusú cellával, kalcium-, stroncium- és báriummeghatározásoknál, továbbá RCA 1-P-22 típusú csővel kálium meghatározásánál.

Az irodalomban ismertetett legérzékenyebb káliummeghatározásoknál mostanáig 931-A típusú elektronsokszorozó fotocellát alkalmaztak, melyet képátalakító (image-converter) csővel kombináltak[4,11]. Az 1-P-22 típusú elektronsokszorozó alkalmazása egyszerű és segítségével nagyobb érzékenységet értünk el.

A Georg Maurer gyártmányú elektronsokszorozó fotocellák[6] nem bizonyultak elég érzékenyeknek.

A fényforrás

A vizsgálatainknál alkalmazott fényforrás porlasztóégő, hasonló a Beckman-fémporlasztóhoz. Az oldatot nikkel-kapilláris cső szívja fel. A kapilláris csövet szabályozó csavar segítségével állítani lehet.

A *Hegedüs* és *Pungor* által szerkesztett és leírt[9] porlasztóégőt használtuk, melyet a Távközlési Kutató Intézetben *Navradszky László* készített el.

A vizsgálatainknál alkalmazott láng táplálására hidrogén—oxigén keveréket használtunk. A porlasztást és a lángot a hidrogén és oxigén nyomásával lehetett szabályozni. Az oxigén nyomása 0,8 atm volt, melyet 1% pontossággal állandó értéken tartottunk. A hidrogén nyomása 120 mm vízoszlop volt, melyet 0,5 mm pontossággal tartottunk állandó értéken.

[11] *A. J. Cavell:* Analyst, 77. 1952. 357.

A lángfotométer alkalmazásai

A lángfotométert oxidkatódok bárium-, stroncium- és kalciumtartalmának meghatározása végett, továbbá fluoreszcens ernyők ülepítésénél a kálivízüveg-tartalom meghatározása céljából dolgoztuk ki.

Az irodalomban számos közlemény foglalkozott különböző elemek lángfotometriás meghatározásával[1, 9, 12]. *A. D. Beckman, P. T. Gilbert, R. C. Haves* közleményükben összefoglalják az egyes elemek meghatározásánál elért érzékenységi határokat[1]. Az általuk közölt érzékenységi értékeket részben elértük, részben felülmultuk a lángfotométerünkkel.

Nagyobb nehézségek lépnek fel több elem (pl. oxidkatódok, bárium-, stroncium- és kalciumtartalmának) egyidejű elemzésénél. A nehézségeket az elemek kölcsönös zavarása okozza. Több közlemény foglalkozott alkáli-meghatározások zavarási problémáival,[13, 14] főleg két komponens kölcsönös zavarásával[1,2].

Oxidkatódok érzékeny és pontos elemzésénél a komponens elemek, bárium stroncium és kalcium egyidejű meghatározására van szükség. *Hegedüs A., Millner T., Pungor E.*,[8] *A. L. Conrad, W. C. Johnson*,[13] továbbá *O. N. Hinswark, S. H. Wittwer, H. M. Sell*[14] foglalkoztak bárium-, stroncium- és kalciumkeverékek lángfotométeres elemzésével. Mindnyájan Beckman DU típusú fotométert használtak méréseikhez.

Közleményünkben egyszerű és gyors módszert írunk le bárium, kalcium és stroncium egyidejű meghatározására, a meghatározásnál az elemek kölcsönös zavarását is tekintetbe vesszük.

Mérési eljárás

A megfelelő hullámhossz és hullám-sávszélesség megállapításánál két követelményt kell tekintetbe venni: Több elem egyidejű elemzésénél a lehető legnagyobb érzékenységre és a lehető legkisebb kölcsönös zavarásra kell törekedni. A gyakorlatban legtöbbször a két követelmény ellentétben áll egymással.

A 2. ábra mutatja a bárium, stroncium és kalcium emissziós színképét. Az ábrán látható, hogy a legkisebb kölcsönös zavarások az alant felsorolt hullámhosszaknál lépnek fel:

4226 Å	kalciumnál
4607 Å	stronciumnál
4934 Å	báriumnál

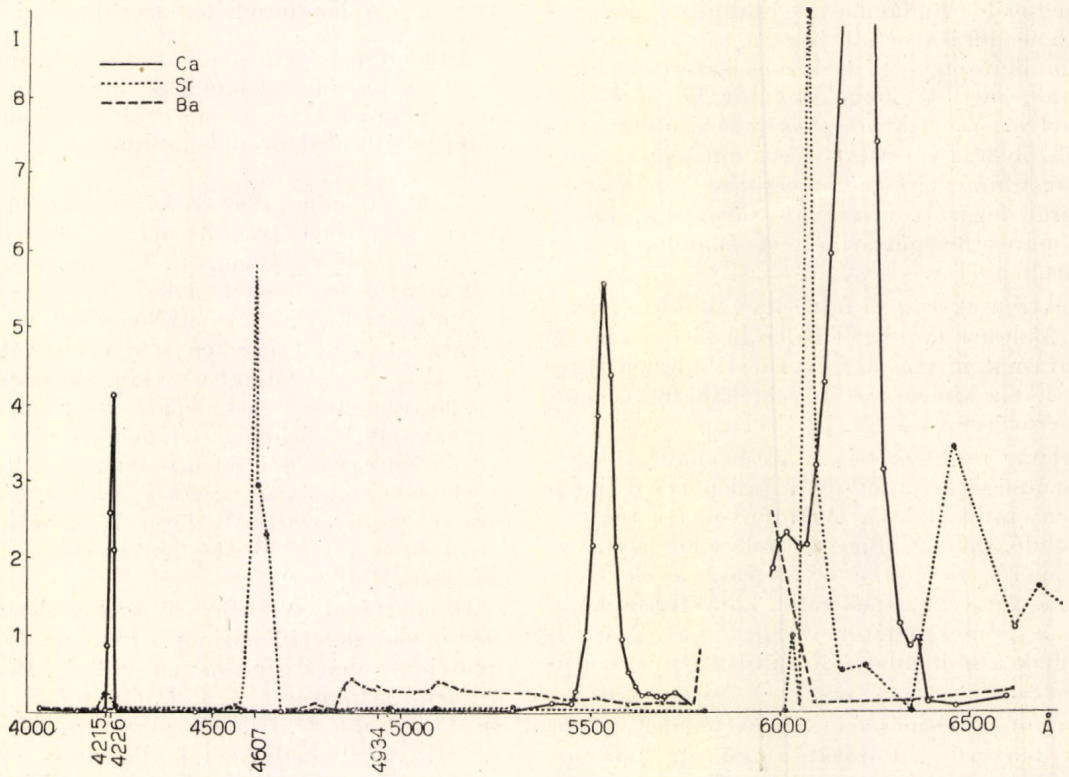
Ezek a hullámhosszak nem egyeznek meg a legintenzívebb emissziók hullámhosszaival. A 2. ábrán az 5890 Å nátriumvonal környezetét kihagytuk.

Oxidkatódok elemzésénél, főleg miniatür csövek katódelemzésénél fontos követelmény, hogy a lehető legkisebb mennyiségű oldatot használjuk

[12] *P. W. West, P. Folse, D. Montgomery:* Anal. Chem., 22. 1950. 667.

[13] *A. L. Conrad, W. C. Johnson:* Anal. Chem., 22. 1950. 153.

[14] *O. N. Hinsvark, S. H. Wittwer, H. M. Sell:* Anal. Chem., 25. 1953. 320.



2. ábra
Bárium, stroncium és kalcium emissziós színképe
Az elemek koncentrációi: Ba 590 μg/ml, Ca 177 μg/ml, Sr 413 μg/ml

csak fel. Ennek érdekében az intenzitásméréseket a lehető leggyorsabban kell elvégezni a három különböző hullámhosszon. A katódelemzések alkalmával mindhárom jellemző hullámhossznál ugyanazt az elektronsokszorozó fotocellát használtuk. A mérés folyamán a monokromátor résszélességét nem változtattuk. Ezáltal sikerült a mérés időtartamát a lehető legjobban lecsökkenteni.

A 931-A típusú elektronsokszorozó fotocella spektrális karakterisztikája miatt csak a színkép 4000—6000 Å tartományát tudtuk használni.

A káliummeghatározásokhoz 1-P-22 típusú elektronsokszorozó fotocellát alkalmaztunk, mely elég érzékeny volt a 7660-99 Å tartományban. Az üvegprizma diszperziója itt már olyan nagy, hogy a 0,2 mm-es belépő- és kilépőréssel nem is választottuk szét a kálium két intenzív vonalát. Az így elért sávszélesség is sokkal kedvezőbb, mint amit az irodalomban szűrőkombinációkkal elértek.

A spektrofotométer érzékenységi nívóját a mérések alkalmával az elektronsokszorozó nagyfeszültségének beállításával (900—1000 V) szabályoztuk. A megfelelő érzékenységet standard bárium-oldattal állítottuk be minden egyes mérés alkalmával.

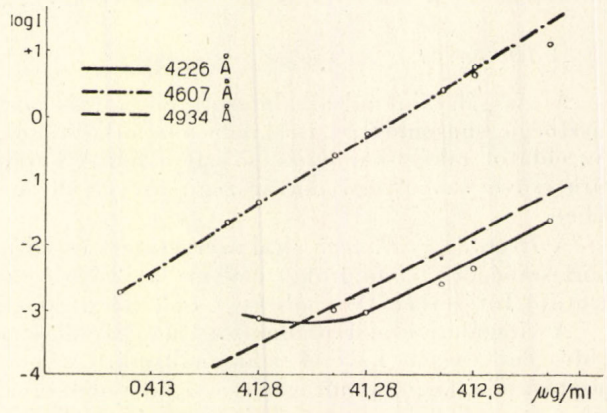
Az oldatok előkészítése

Lángfotométerünket oxidkatódelemzésekhez, továbbá fluoreszcens ernyők kálivízüveg-tartalmának meghatározásához használtuk. Vizsgálataink eredményeiről egy későbbi közleményben fogunk részletesen beszámolni.

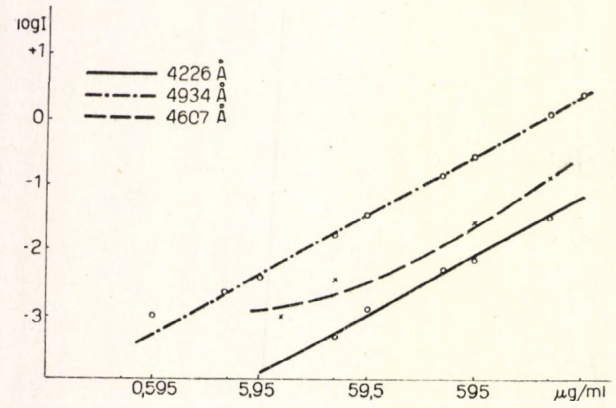
Az oxidkatódelemzéseknél bárium, stroncium és kalcium oxidjait salétromsavban oldottuk. Az oldatokat desztillált vízzel hígítottuk. Egy katódelemzéshez 1—2 ml oldat elegendő volt.

Mérési eredmények

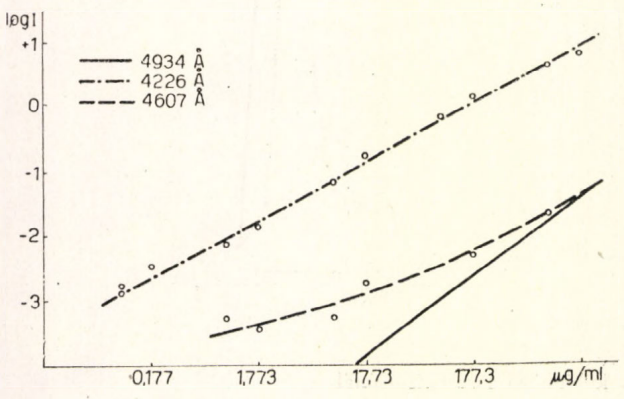
A 3., 4., 5., 6. ábrák mutatják a lángfotométer kalibrációs görbéit. A kalibrációkhoz $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ és $Ca(NO_3)_2$ standard oldatokat készítettünk és az oldatokat desztillált vízzel hígítottuk. A törzsoldatok pontos összetételét gravimetrikus úton határoztuk meg.



3. ábra
Stroncium kalibrációs görbéje

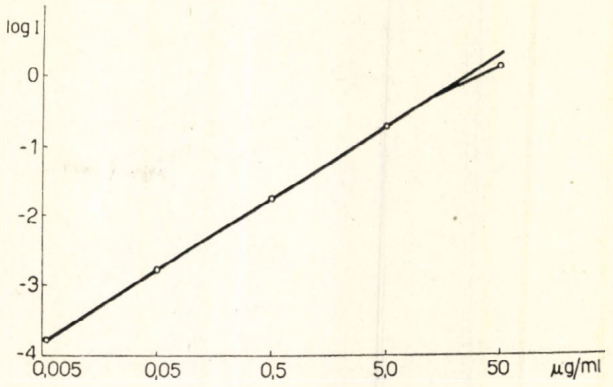


4. ábra
Bárium kalibrációs görbéje



5. ábra
Kalcium kalibrációs görbéje

A zavarási effektusok miatt minden egyes bárium, stroncium és kalcium standard oldatot megvizsgáltunk a 4226, 4607 és 4934 Å hullámhosszaknál. Így pl. az 5. ábra a kalcium emissziós görbéit ábrázolja mindhárom hullámhossznál. Hasonló a helyzet a többi kalibrációs görbénél is.



6. ábra
Kálium kalibrációs görbéje

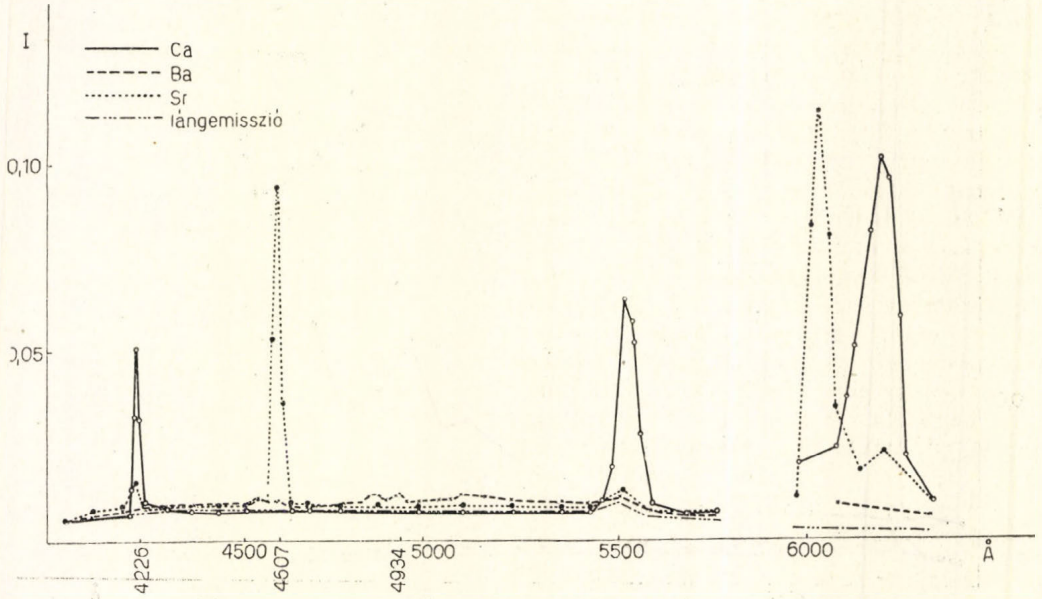
Látható, hogy a kalibrációs görbéknél a kölcsönös zavarási effektusok nem hanyagolhatók el.

Háromszor desztillált vizet elemezve, a láng folytonos emissziót ad. Az elemek keskeny emissziós sávjai kiemelkednek a láng folytonos emissziójából. Amennyiben az oldat alkáliföldfém-koncentrációja számottevő, a láng folytonos emissziója elhanyagolható. Az alkáliföldfém-koncentrációt csökkentve, a láng folytonos emisszióját is tekintetbe kell venni. A 7. ábra mutatja a bárium, kalcium és stroncium emisszióját kis koncentrációknál. Hasonlítsuk össze a 7. és 2. ábrákat.

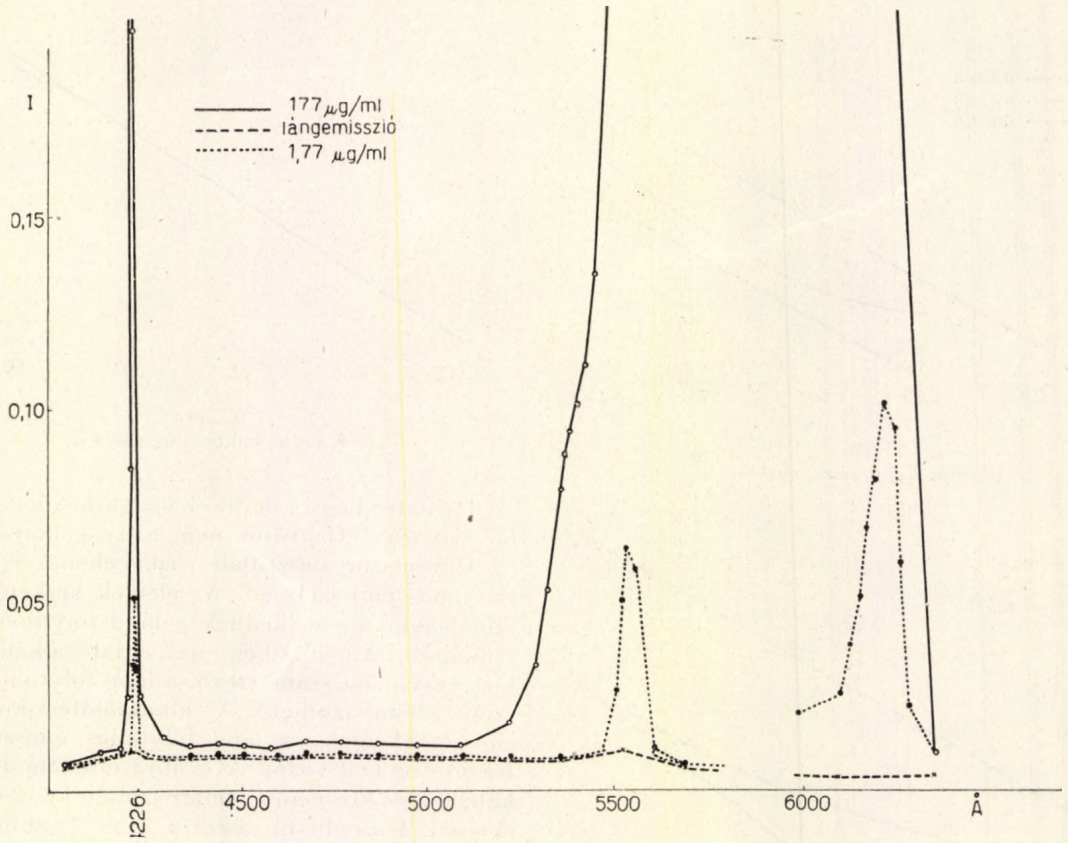
A 8. ábra kalcium emissziós színképét mutatja két különböző koncentrációnál (177 és 1,77 µg/ml). Látható, hogy a kalcium koncentrációjának növelésével nemcsak a kalcium jellemző színkép-sávjainak intenzitása növekszik, hanem a láng folytonos emissziója is.

Hasonló a helyzet a báriumnál és a stronciumnál, amint az a 9. és 10. ábrákon látható.

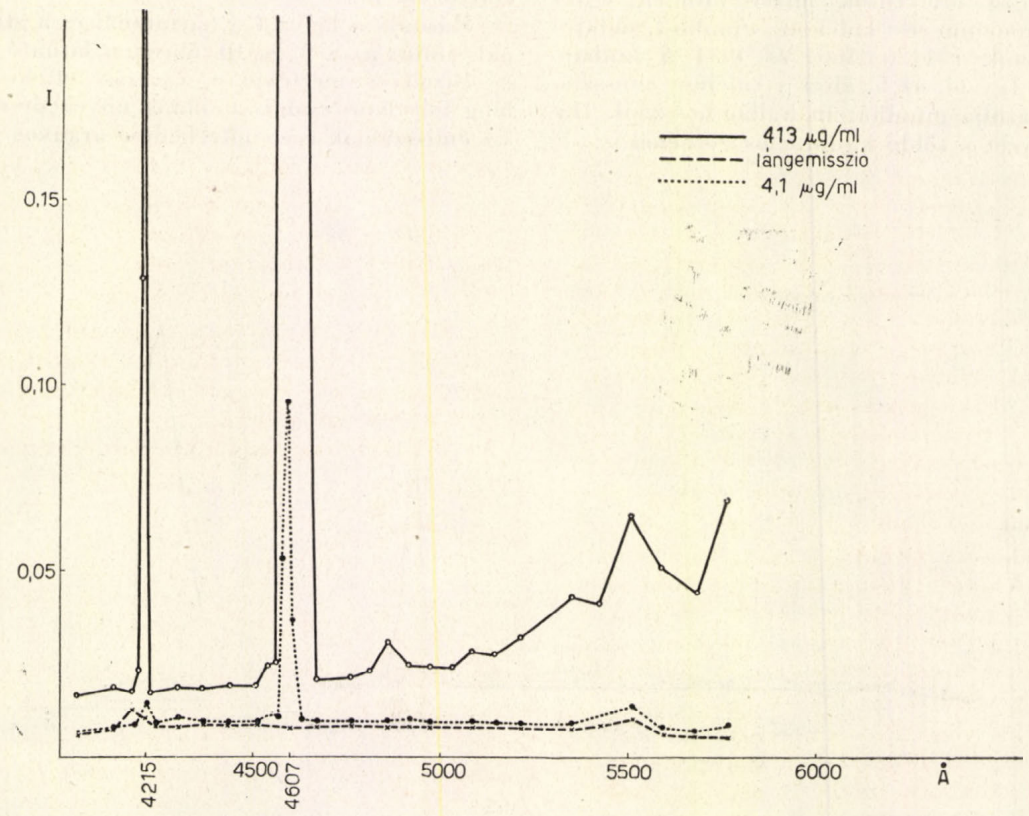
Bizonyos mértékig a zavarási effektusokat a láng folytonos emissziójának növekedése okozza. Az emissziónak ezen növekedése arányos a zavaró



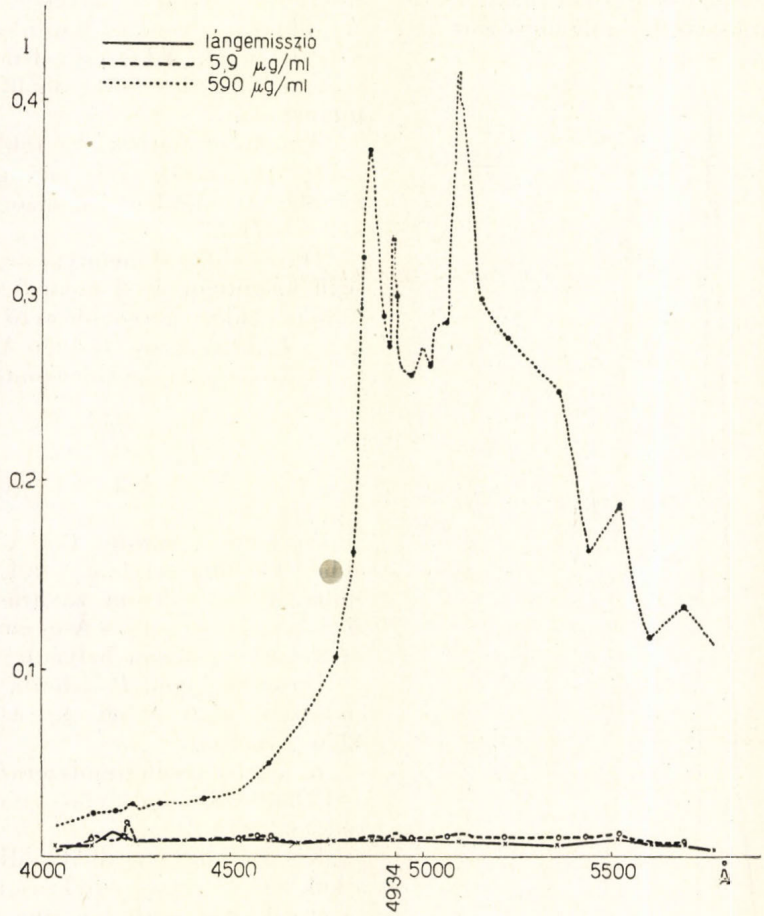
7. ábra
Bárium, stroncium és kalcium emissziós színképei
Koncentrációk: Ba 5,9 µg/ml, Ca 1,77 µg/ml, Sr 4,1 µg/ml



8. ábra
Kalcium emissziós színképe két különböző koncentrációnál



9. ábra
Stroncium emissziós színképe két különböző koncentrációnál



10. ábra
Bárium emissziós színképe két különböző koncentrációnál

elem koncentrációjával. Kis koncentrációértékeknél az emisszió növekedés igen kicsi, ezért gyakran elhanyagolták.

A zavarási effektusok másik okozója lehet a vizsgált színképvonal közelében lévő gyenge — a zavaró elemhez tartozó — színképvonal. Így pl. a stronciumnak gyenge emissziós sávja van 4215 Å-nél, a 4226 Å kalciumsáv közelében. Az elemek jellemző hullámhosszainál nem színképvonalak, hanem kiszélesedett vonalak, keskeny sávok hozzák létre az emissziót[10]. Az egyes sávok közelségéből eredő zavarási effektusokat csökkenteni lehet a monokromátor résszélességének csökkentésével. A 11. ábra mutatja a 4226 Å-ös kalcium- és a 4215 Å-ös stroncium-sávok szerkezetét. A mérést 0,05 mm résszélességgel (kb. 2 Å hullámhossz-sávszélességben) végeztük. A stroncium koncentrációja 413 μg/ml, a kalciumé 177 μg/ml.

Mint az ábrából látható, a két kiszélesedett vonalat szét lehetett választani, de a fotométer érzékenysége számottevően lecsökkent. A gyakorlatban a nagy érzékenység sokkal fontosabb, mint a zavarási effektusok csökkentése a spektrális felbontás javításával.

A kalibrációs görbéken az emissziós intenzitás logaritmusát (log I) ábrázoltuk a koncentráció (c) függvényében. A koncentráció öt nagyságrendben változott. Látható, hogy az emissziós intenzitás közel lineárisan növekszik a koncentrációval. A vizsgált koncentráció-tartományban az emissziót közelítőleg hatványtörvénnyel lehet leírni.

$$I = kc^n$$

A hatványkitevőt a kalibrációs görbék iránytangenséből számítottuk ki, értéke közelítőleg:

$n = 1$ a stroncium esetében
$n = 0{,}94$ a bárium esetében
$n = 0{,}89$ a kalcium esetében
$n = 1$ a kálium esetében

Az ábrákból látható, hogy magasabb koncentrációknál jelentős eltérés tapasztalható a fent említett hatványtörvénytől. Hasonló eredményeket közöltek a [10] és [15] közlemények.

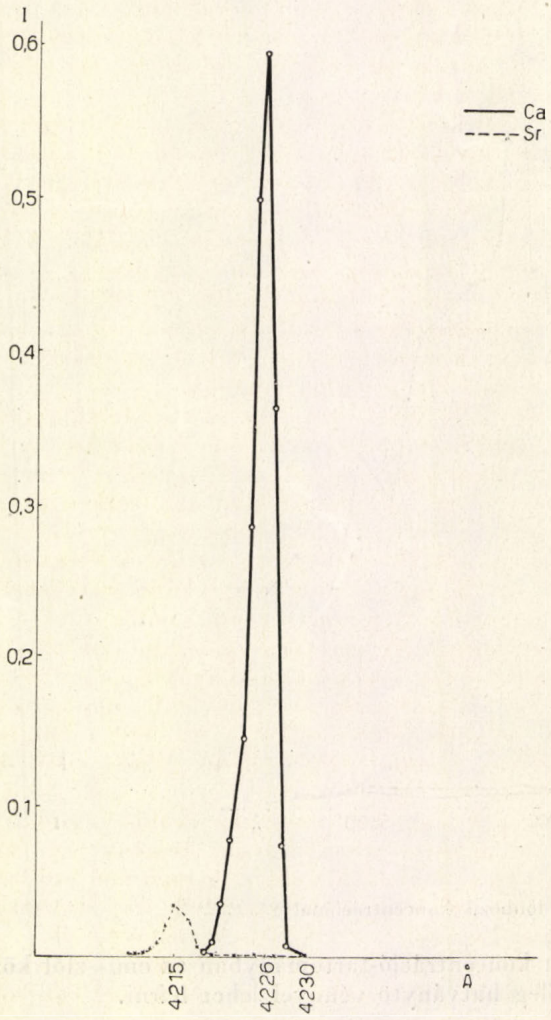
Az 1. táblázat mutatja a kísérleti eredményeket.

1. táblázat

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Elem	λ	Érzékenység μg/ml	I_0	$I_{min.}$	$I_{max.}$	$\Delta\lambda$
Bárium	4934	0,6	0,010	0,0115	2,25	15,5
Stroncium	4607	0,2	0,0097	0,0117	12,5	12
Kalcium	4226	0,09	0,0084	0,010	6,0	8
Kálium	7660—90	0,005	0,0032	0,0047	1,5	60

[15] *G. G. James, T. M. Sugden:* Nature, *171.* 1953. 428

A táblázat első oszlopa az elemeket tartalmazza, a második a meghatározások hullámhosszait (λ),



11. ábra
A kalcium 4226 Å és stroncium 4215 Å sávok szerkezete

a harmadik oszlopban láthatók a berendezéssel elért érzékenységi határok. A táblázat negyedik oszlopa tartalmazza a láng emissziós intenzitását (a csővoltmérő által mutatott értékeket a jellemző hullámhosszaknál). Ez mintegy zajnívónak tekinthető. Az 5. oszlop a csővoltmérő által mutatott értéket tartalmazza a legkisebb koncentrációk esetében. A 6. oszlop pedig a mért legnagyobb koncentrációknál fellépő legnagyobb intenzitásokat tartalmazza. A mért legnagyobb koncentrációk :

5900 μg/ml bárium
1770 μg/ml kalcium
2065 μg/ml stroncium
50 μg/ml kálium

A táblázat utolsó oszlopa a monokromátor kilépőrésén jelentkező hullámhossz-sávszélességet (felbontóképességet) mutatja.

A mérési eredmények kiértékelése

A vizsgálatok alkalmával minden vizsgálandó oldat emisszióját meg kell mérni a keresett elem jellemző hullámhosszánál. Ez alkalommal a láng folytonos emissziós értékét is meg kell mérni. Az oldatot ilyenkor háromszor desztillált vízzel helyettesítjük. A két csővoltmérő-leolvasás különbsége adja a keresett alkáliföldfém-ion emissziós intenzitását.

Abban az esetben, ha több alkáliföldfém keverékét elemezzük (pl. oxidkatód elemzéseknél), az oldatot minden jellemző hullámhossznál meg kell vizsgálni.

Ha az oldat B mennyiségű báriumot, C mennyiségű kalciumot és S mennyiségű stronciumot tartalmaz, akkor a csővoltmérő által mutatott értékek : I_B 4934 Å-nél, I_C 4226 Å-nél és I_S 4607 Å-nél.

A következő egyenletrendszert írhatjuk fel :

$$I_B = B_B + C_B + S_B$$
$$I_C = B_C + C_C + S_C$$
$$I_S = B_S + C_S + S_S$$

B_B jelöli a bárium 4934Å-ös emisszióját, C_B az oldat kalciumtartalma által okozott 4934 Å-ös emissziót (a kalcium zavarását a bárium helyén) és S_B a stroncium 4934 Å-ös emisszióját (a stroncium zavarását a bárium helyén).

Hasonlóképpen B_C jelöli a bárium által okozott emissziót 4226 Å-nél, C_C a kalcium emisszióját 4226 Å-nél stb.

A fenti egyenletrendszernél feltételeztük, hogy a különböző ionok emissziói lineárisan összegeződnek.

Kis és közepes alkáliföldfém-koncentrációknál a kölcsönös zavarási effektusokat elhanyagolhatjuk az első közelítésnél. Így írhatjuk, hogy :

$$I_B \cong B_B$$
$$I_C \cong C_C$$
$$I_S \cong S_S$$

A bárium-, stroncium- és kalcium-ionok koncentrációját közelítőleg meghatározhatjuk a 3., 4. és 5. ábrák kalibrációs görbéi segítségével. A gyakorlatban kalibrációs görbesereget készítünk, ahol az egyes görbék csak kis koncentrációs tartományt fognak át.

A kiértékelés második lépésében a zavarási effektusokat számítjuk a kalibrációs görbék segítségével. Az egyenletrendszert sorozatos közelítéssel lehet megoldani. Elméletileg a közelítés folytatható, de gyakorlatilag kielégítő két lépés a számításban.

A gyakorlatban a zavarások számítása feltétlenül szükséges, ha a keverék az egyik elem nagy koncentrációja mellett kis mennyiségben tartalmazza vagy egyáltalában nem tartalmazza a másik elemet. A nagy koncentrációjú elem zavarása olyan nagyságrendű lehet, mint a kis koncentrációjú elem emissziója.

A 2. táblázat mutatja példaképpen néhány keverékoldat elemzését. A táblázat első oszlopa tartalmazza a bemért fémek koncentrációját μg/ml-ben. A 2. oszlop mutatja a korrekció nélkül mért eredményeket. A táblázat 3. oszlopa a korrekcióval kiszámított eredményeket tartalmazza.

Látható, hogy pl. kb. 500 μg/ml bárium mellett 1—4 μg/ml stronciumot és kalciumot tartal-

2. táblázat

Oldat	Bemért mennyiség / g/ml		Korrekció nélkül mért	Korrekcióval számított
I.	Ba	488,0	465,0	465,0
	Sr	3,38	6,10	4,55
	Ca	1,85	2,22	1,42
II.	Ba	4,76	7,37	3,00
	Sr	1,00	2,24	1,69
	Ca	185,0	185,0	185,0
III.	Ba	337	357	333
	Sr	188	184	182
	Ca	202	208	206

mazó oldatnál a lángfotométer több stronciumot és kalciumot mutat, mint amennyit az oldat tartalmaz. A korrekciót tekintetbe kell venni. Természetesen a két nagyságrenddel kisebb koncentrációjú elemek mérése nem olyan pontos, mint a nagymennyiségűé. Ennek oka, hogy a zavarási görbéket nem tudtuk olyan pontosan felvenni, mint a főgörbéket. A láng fluktuációja sokkal erősebben zavar a példán feltüntetett igen kis koncentrációk mérésénél.

Lényegesen jobbak az eredmények, amikor a bárium, stroncium és kalcium néhány száz μg/ml koncentrációban vannak egymás mellett. Különösen a báriumnál feltűnő a két másik elem zavarása. Nézzük ezt az esetet egy számpéldán, a 2. táblázat III. oldatával kapcsolatban.

A csővoltmérő-leolvasások eredménye

$$I_B = 0{,}160, \quad I_C = 1{,}115 \text{ és } I_S = 2{,}340$$

Ezekből számíthatjuk a közelítő koncentrációértékeket a kalibrációs görbék segítségével. A koncentrációkra azt kapjuk, hogy Ba: 357, Ca: 208 és Sr: 184 μg/ml.

A kalibrációs görbékből (3., 4., 5. ábrák) megállapíthatjuk, hogy 208 μg/ml kalcium zavarása a bárium vonalán $C_B = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$, 188 μg/ml stroncium zavarása pedig ugyanitt $S_B = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$. Ezek figyelembevételével egyenletrendszerünk első egyenlete így alakul:

$$I_B = B_B + 6{,}5 \cdot 10^{-3} + 3{,}6 \cdot 10^{-3} = 0{,}160$$

Ebből $B_B = 0{,}149$, az ehhez tartozó báriumkoncentráció pedig 333 μg/ml.

Hasonlóképpen számítjuk az egyenletrendszer második és harmadik egyenletéből C_C-t valamint S_S-et, továbbá ezekből a kalcium és a stroncium koncentrációját, amit a 2. táblázat harmadik oszlopában tüntettünk fel.

Az érzékenység problémája

Vizsgálatainknál egy átlag példány 931-A típusú elektronsokszorozót használtunk. A csövet 900—1000 V között járattuk, így erősítését nem teljesen használtuk ki.

Az elektronsokszorozó fotocella feszültségét növelve, növekszik az erősítés és ennek következtében fokozható a lángfotométer érzékenysége. Gyakorlatilag az alkáliföldfém-ionok emissziós sávjai kiemelkednek a láng folytonos emissziójából. A láng folytonos emissziója folytonos zajnívónak tekinthető. Növelve a lángfotométer érzékenységét, a jel/zaj viszony nem javul. Hasonló a helyzet, ha az átlagos elektronsokszorozó helyett válogatott, nagyon érzékeny példányt veszünk.

További nehézséget okoz az égés folyamatának statisztikus ingadozása és ennek következtében a láng emissziójának ingadozása. Így pl. egy porszem a levegőben már észrevehető kitöréseket okoz a lángnál. Növelve az elektronsokszorozó erősítését, a láng emissziójában fellépő statisztikus kisfrekvenciás (0,1—0,2 c) ingadozások még inkább észrevehetők. Gyakorlatilag a jel/zaj viszony romlik.

Az elemzések érzékenységének növelése a láng stabilitásának javítását teszi szükségessé.

Speciálisan megépített fényelektromos indikátorok[3] további lehetőségeket nyújtanak a láng statisztikus ingadozásaiból eredő hibák kiküszöbölésére.

Míg a láng stabilitásának további javítása nehezen járható útnak látszik, remény van arra, hogy igen nagy időállandójú egyenáramú erősítővel a láng folytonos emissziójából és statisztikus ingadozásaiból eredő kérdések megoldhatók.

Befejezésül köszönetet mondunk munkatársainknak, *Ádám János*nak a mérésekkel kapcsolatban végzett munkájáért, *Ács Magdolná*nak a kalibrációs oldatok elkészítéséért és *Kovács Ervin*nek az elemzésekért.

Simple high sensitive flame-photometer. *Gy. Gergely* and *F. P. Váradi*

A simple high sensitive flame-photometer was built. It consists of a hydrogen—oxigen flame, a glass prism monochromator and a multiplier phototube (type 931-A or 1-P-22)

The sensitivities of the determinations were: 0,6 p. p. m for barium, 0,2 p. p. m for stroncium, 0,09 p. p. m for calcium and 0,005 p. p. m for portassium.

The flame-photometer was developed for the simultaneous determination of Ba, Sr and Ca content of oxide coated cathodes, and for the potassium analysis of K_2SiO_3 solutions.

A simple method is described for treating the interferenc effects of Ba, Sr and Ca.

The problems of sensitivity improvements are discussed.

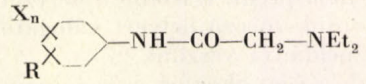
Budapest, Távközlési Kutató Intézet újpesti laboratóriuma.

Érkezett: 1954. X. 12.

Új helyiérzéstelenítő hatású vegyületek III.

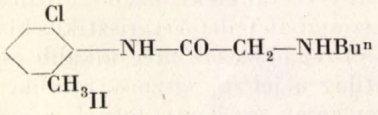
BEKE DÉNES, LEMPERT KÁROLY, SERES JENŐ és GYERMEK LÁSZLÓ

Előző közleményeinkben[1,1a] halogénezett aromás aminok N-(dietilglicil)-származékának (I) előállításáról számoltunk be; e vegyületek valamennyien kisebb-nagyobb mértékű helyiérzéstelenítő hatással rendelkeznek. Azóta a *Hoechster Farbwerke Hostacain* néven forgalomba hozott vezetéses helyiérzéstelenítési célokra egy az általunk előállítottakkal azonos típusú vegyületet, az



R = H, Me vagy Et
X = Cl vagy Br
n = 1—3

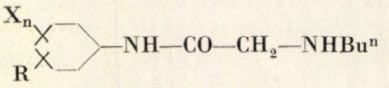
I



II

N-(n-butilglicil)-6-klór-2-metilanilid-hidrokloridot (II)[2].

E vegyület kedvező tulajdonságaira, továbbá arra való tekintettel, hogy tapasztalat szerint a helyiérzéstelenítők csoportjában adott homológ sorozat tagjai közül igen gyakran éppen az n-butil-vegyület hatása az optimális — l. pl. a *Percain*-[3] és a *Pantocain*-sorozatot[4] —, előállítottuk néhány I-típusú vegyület n-butilglicil-izomerjét (III).



R = H, Me vagy Et
X = Cl vagy Br
n = 1—3

III

A butilglicil-származékok előállítása az I. közleményben[1] leírt módon történt. Meglepő, hogy hidrokloridjuk sokkal gyengébben oldódik vízben, mint az izomer dietilglicil-származékoké; nem higroszkóposak és vízből jól kristályosíthatók. Kivételt képez az N-(n-butilglicil)-2,6-diklóranilid-hidroklorid, mely ugyan szintén gyengébben oldódik vízben mint dietilglicil-izomerje, de oldékonysága még így is olyan mértékű, hogy vízből nem kristályosítható.

Az új vegyületek előállítására vonatkozó adatokat valamint farmakológiai sajátságaikat az 1. táblázat tartalmazza.

I. táblázat

Vegyület: N-(n-butilglicil)-	Op.[a] C°	Termelés[b] %	N% szám	N% talált	Relatív aktivitás[c] vezetéses érzést.[d]	Relatív aktivitás[c] u.-ez molárisan	Relatív aktivitás[c] infiltr. érzést.[e]	Relatív aktivitás[c] u.-ez molárisan	Egértoxitcitás DL. 50 s. c. g/kg	Egértoxitcitás DL. 50 i. v. mg/kg	Szövetizg. hatás[f]
2,6-diklóranilid-HCl	234—35	67	8,99	9,14	0,86	0,92	1,0	1,07	>1,2	48	—
3.5-diklóranilid-HCl	268—69	94	8,99	9,20	0,56	0,60	0,75	0,80	—	—	—
2,4,6-tribrómanilid-HCl	233—34	57	5,83	5,76	0,89	1,47	1,1	1,82	—	>80	—
4-klór-o-toluidid-HCl[g]	244	70	9,63	9,80	0,42	0,42	0,75	0,75	—	—	—
6-klór-o-toluidid-HCl[g,h]	229—30	75	9,63	9,67	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7	35[2]	—
4,6-diklór-o-toluidid-HCl[g]	235—36	97	8,61	8,65	0,97	1,09	1,0	1,12	—	—	+
4-bróm-o-toluidid-HCl[g]	246—47	70	8,35	8,48	0,28	0,32	0,6	0,69	—	—	—
2-bróm-p-toluidid-HCl[g]	245—46	67	8,35	8,86	0,78	0,90	0,9	1,03	—	80	—
2,6-dibróm-p-toluidid-HCl[g]	214—16	84	6,76	6,74	0,83	1,18	0,9	1,28	—	—	—
4-klór-2-etilanilid-HCl	235—37	61	—	—[i]	—	—	0,83	0,87	1,05	—	—
Novocain-HCl					0,28	0,26	0,83	0,78	0,6—0,7[8] 0,9[9]	55[10]	—

[a] Valamennyi olvadáspont korrigálatlan.
[b] A megfelelő klóracetil-vegyületre vonatkoztatva.
[c] A *Hostacain*ra vonatkoztatva.
[d] *Bülbring* és *Wajda* módszere szerint.[5]
[e] *Gyermek* módszere szerint.[6]
[f] Patkány hátbőrön.
[g] A benzol gyűrűszámozását az aminocsoportot viselő szénatomnál kezdjük. (Vö.: [7])
[h] Hostacain.
[i] Számított: C: 55,10%; H: 7,21%.
Talált: C: 55,10%; H: 7,23%.

[1] *Beke D.* és *Lempert K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *58.* 1952. 310.; *60.* 1954. 147. V.ö.: *Beke D., Lempert K.* és *Gyermek L.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *5.* 1955. 143., 151.
[2] *Ther* és *Harnisch*: Klin. Wochenschr., *31.* 1953. 850.
[3] *Miescher*: Helv. Chim. Acta, *15.* 1932. 163.
[4] »Medizin und Chemie«, II. 364. old. Leverkusen, 1934.
Laubender és *Ost*: Arch. exp. Path. Pharm., *165.* 1932. 520.
[5] *Bülbring* és *Wajda*: J. Pharmacol. exp. Therap., *85.* 1945. 78.
[6] *Gyermek L.*: Arch. int. pharmacodyn., *91.* 1952. 366.
[7] J. Chem. Soc., Editorial Report on Nomenclature, 1953. 4202.
[8] *Laubender*: Heffters Handb. d. exp. Pharmakologie, Ergwk. 8. kötet, Berlin, 1939.
[9] *Frommel, Beck* és *Vallette*: Helv. Physiol. Pharmacol. Acta, *8.* 1950. 1.
[10] *Issekutz*: Gyógyszertan. Budapest, 1951. 110. oldal.

A farmakológiai vizsgálatok szerint mind infiltrációban, mind vezetéses érzéstelenítésben a három legaktívabb vegyület a 2,6-diklóranilid, a 2,4,6-tribrómanilid és a 4,6-diklór-o-toluidid. Infiltrációs érzéstelenítésben a *Hostacain*nal egyenlő vagy nála erősebb hatásúak, vezetéses érzéstelenítésben pedig csak 10—15%-kal gyengébbek; a *Novocain*t mindkét alkalmazási módban felülmúlják, különösen vezetéses érzéstelenítésben. Az új vegyületek nagyfokú aktivitása különösen akkor derül ki, ha viszonylag magas molekulasúlyukat is tekintetbe vesszük; így a tribrómanilid molárisan számolva és a vizsgálati módtól függően 1,5—1,8-szor erősebbnek mutatkozik a *Hostacain*nál.

A három legaktívabb vegyület közül a 4,6-diklór-o-toluidid szövetizgató hatása, a 2,4,6-tribrómanilid pedig vízben való igen csekély oldékonysága miatt gyakorlati szempontból nem jöhet számításba, a 2,6-diklóranilid azonban e tekintetben is kedvező tulajdonságú.

Az új vegyületcsoport tagjai többségének már említett rossz oldékonysága miatt a toxicitásmeghatározások csak néhány esetben voltak elvégezhetők. Vizsgálataink szerint a 2,6-diklóranilid toxicitása jóval kisebb a *Hostacain*énál — 1,2 g/kg-os dózisoktól a vizsgált öt egér közül egyetlen egy sem pusztult el! —, úgyhogy e vegyület terápiás indexe az alkalmazási módtól függően legalább 40—70 %-kal kedvezőbb a *Hostacain*énál. A vegyület további farmakológiai vizsgálata folyamatban van.

Köszönettel tartozunk *Batta Ilona* okl. vegyésznek a mikroanalízisek elvégzéséért.

Összefoglalás

Régebbi vizsgálataink folytatásaként előállítottuk néhány halogénezett aromás aminnak N-(n-butilglicil)-származékát. Az előállított vegyületek közül az N-(n-butilglicil)-2,6-diklóranilid-hidroklorid a farmakológiai vizsgálatok szerint igen kedvező helyiérzéstelenítő sajátságokkal rendelkezik.

Lokalanästhetisch wirkende Verbindungen III. *D. Beke, K. Lempert, J. Seres* und *L. Gyermek*

In Fortsetzung unserer früheren Arbeiten stellten wir das N-(n-Butylglycyl)-derivat verschiedener Halogenaniline dar. Nach den Ergebnissen der pharmakologischen Prüfungen besitzt unter den neuen Verbindungen das N-(n-Butylglycyl)-2,6-dichloranilid-hydrochlorid günstige lokalanästhetische Eigenschaften.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke és Gyógyszeripari Kutató Intézet.

Érkezett: 1954. XI. 6.

A kőolajok minősítésének új módszere

(Előzetes közlemény)

KERÉNYI ERVIN

A kőolajok minősítése a jellemzésükre rendszerint igénybevett sok adat egyszerűsítését, tehát a kőolajok dióhéjban való minőségi jellemzését foglalja magában. Ilyen jellemzés lehetővé teszi a sajátságok megállapítását számítások útján, alapja a kőolajok feldolgozás-technológiai értékelésének és tudományos rendszerezésének is.

A szakirodalomban nagyszámú minősítő eljárás leírása található[1—3], de a gyakorlatban igen kevés terjedt el[4—6]. A külöféle módszerek elterjedését és széleskörű használatát az a körülmény gátolta, hogy csak részben elégítik ki a minősítésnél kívánatos feltételeket.

A magyar kőolajok vizsgálatának és a külföldi kőolajok tanulmányozásának mintegy félévtizedes rendszeres munkája során alkalmunk volt számos olyan megfigyelést tenni, melyek lehetővé tették a kőolajok egy kielégítő minősítő megoldásának levezetését.

1. Megállapítottuk, hogy a kőolajpárlatok bonyolult összetételű rendszerére is kielégítő mértékben alkalmazható az additivitás elve, és ennek felhasználásával a szakirodalomból eddig ismert összefüggéseken túlmenő összefüggések is felírhatók.

2. Megállapítottuk továbbá, hogy a kőolajszénhidrogének lepárlás során nyert, molekulasúly szerinti eloszlása jól vezetett, nem túl nagy felbontású lepárlás esetén minden esetben hullámvonallal írható le, melyet harmadfokú polinom a mérések hibahatárán belül kifogástalanul megközelít.

3. Megállapítottuk végül, hogy a kőolajok szerkezeti összetételének változása a lepárlás folyamán szintén egységes képet mutat. A szakaszos lepárlásnál nyert, mintegy 10%-nyi párlathozamig a párlatok szénhidrogénösszetétele illetve az ezt jellemző és erre átszámítható gyűrűösszetétel többnyire jelentékenyen változik, ettől kezdve azonban a változás közel lineáris. Ez a szakasz a mérések hibahatárán belül egyenessel közelíthető meg.

A minősítés levezetésénél az elemi párlatok sajátságaiból indultunk ki, mivel ezekből ugyancsak az additivitás elvének és empírikus korrekcióknak felhasználásával a kőolajok bármely párlatának sajátságai meghatározhatók. Első megállapításunk alapján az elemi párlatok sajátságai kifejezhetők a párlatot alkotó szénhidrogéntípusok mennyiségével és átlagos sajátságával. Ha feltesz-

[1] *Sachanen, A. N.:* The Chemical Constituentes of Petroleum. New York, 1945.

[2] *Van Nes, K., Van Westen, H. A.:* Aspects of the Constitution of Mineral Oils. New York, Amsterdam, London, Brussels, 1951.

[3] *Margosches, K. G.:* J. Inst. Petroleum, *31.* 1945. 1

[4] GOSzT 912—46; STAS 1951—50.

[5] *Lane, E. C., Garton, E. L.:* Base of Crude Oil. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigation, 1935. 3279.

[6] *Watson, K. M., Nelson, E. F., Murphy, G. M.:* Ind. Eng. Chem., *27.* 1935. 1460.

1. táblázat

Kőolajok	Minősítés							
	d	c	b	a	$A_{gy,\ 0,10}$	$N_{gy,\ 0,10}$	$A_{gy,\ 0,50}$	$N_{gy,\ 0,50}$
Lovászi	90	624	—1232	1141	0,20	0,22	0,20	0,22
Nagylengyeli	100	1090	—2418	3865	0,05	0,17	0,24	0,27
Budafai	82	576	—1574	1894	0,05	0,35	0,15	0,25

szük, hogy a kőolajok nem túl nehéz párlataiban a kombinált gyűrűs és policiklusos szénhidrogének mennyisége nem jelentékeny, felírható, hogy

$$S_a^i = nP_a S_{anP}^i + iP_a S_{aiP}^i + \ddot{o}N_a S_{a\ddot{o}N}^i + hN_a S_{ahN}^i + dN_a S_{adN}^i + mA_a S_{amA}^i + dA_a S_{adA}^i + w_a^i \quad (1)$$

ahol S_a^i az a hozadékhoz tartozó differenciális párlat i-edik sajátságát, nP, iP, $\ddot{o}N$, hN, dN, mA és dA rendre a normál és izoparafinok, öttagú, hattagú és diciklusos naftének, monociklusos és diciklusos aromások mennyiségét, a különféle indexű S^i jelek a megfelelő csoport a hozadékhoz tartozó átlagos sajátságértékeit, w_a^i pedig az összetételtől és sajátságtól függő keverési tagot jelöli.

Ha a továbbiakban elsősorban az additív sajátságokra szorítkozunk, és figyelembe vesszük, hogy azonos molekulasúlyú normál és izoparafinok illetve öt- és hattagú naftének sajátságai a legtöbb esetben nem térnek el jelentékenyen egymástól, továbbá, hogy a nem túl nehéz párlatokban a diciklusos szénhidrogének mennyisége nem jelentékeny, a fenti egyenlet jelentékenyen egyszerűsíthető. Mivel a szénhidrogéntípusok sajátságainak és a kőolajszénhidrogének hozamának változása a molekulasúllyal valamint a szerkezeti összetétel változása a hozadékkal függvényekkel jól kifejezhető, a függvények bevezetésével az elemi párlatok sajátságait leíró egyenlet a következő alakot ölti:

$$S^i(V) = A(V)S_A^i[M(V)] + N(V)S_N^i[M(V)] + P(V)S_P^i[M(V)] \quad (2)$$

ahol $S^i(V)$ az additív sajátság hozadékfüggvénye, $A(V)$, $N(V)$, $P(V)$ a szénhidrogénösszetétel hozadékfüggvénye és $M(V)$ a molekulasúly hozadékfüggvénye. Mivel

$$A(V) + N(V) + P(V) = 1 \quad (3)$$

a kőolajok jellemző adathalmaza a (2) és (3) egyenlet értelmében két összetétel és a molekulasúly hozadékfüggvényére vezethető vissza.

A kőolajok tanulmányozása során tett második megállapításunk alapján a molekulasúly hozadékfüggvénye

$$M(V) = d + cV + bV^2 + aV^3 \quad (4)$$

alakú függvénnyel leírható, melyben V a differenciális hozadék térfogati törtben, d, c, b és a pedig állandók. Az állandók fizikai értelme a párlatok eloszlását fejezi ki és rendre az egyre nehezebb párlatok mennyiségére utal. Harmadik megállapításunk a szerkezeti összetétel kvantitatív jellemzését teszi lehetővé két hozadékhoz tartozó gyűrűösszetétel megadásával.

A levezetett új elv alapján a kőolajok minősítésére a d, c, b, a állandókat és a 0,10 és 0,50 hozadékhoz tartozó aromás (A_{gy}) és naftén (N_{gy}) gyűrűtartalmakat használhatjuk. Néhány magyar kőolaj minősítése ennek alapján az 1. táblázatban található.

Nyilvánvaló, hogy a minősítő mennyiségek közvetlen értékelhetőségén kívül a levezetéssel fordított úton kielégítő pontossággal kiszámítható a párlatok számos sajátsága, pl. fajsúlya, molekulasúlya, törésmutatója, forráspontja, oktánszáma, cetánszáma és még egy sor más sajátsága. A számítási eljárást igen sok hazai és külföldi kőolajon kielégítő sikerrel ellenőriztük, a számítások alkalmazásának néhány példáját a 2. táblázat mutatja be:

2. táblázat

Számított sajátság	Számított érték	Mért érték	Eltérés
Nagylengyeli kőolaj benzinhozama 120—180 C° között	3,7tf.-%	3,6tf.-%	+ 0,1 tf.-%
A fenti nehéz benzin relatív fajsúlya 20 C°-on	0,727	0,729	— 0,002
A benzin oktánszáma	18	22	— 4
Nagylengyeli, 230—240 C° között forró gázolaj relatív fajsúlya 20 C°-on	0,821	0,826	— 0,005
A fenti gázolaj cetánszáma	63	59	+ 4

Ennek megfelelően, a leírt minősítő eljárás szerint egyetlen lepárlás és összesen nyolc egyszerű mérés segítségével nyolc olyan minősítő adat vezethető le, melyek felhasználásával közvetlenül vagy közvetve a kőolajok legtöbb fontos sajátsága számítás útján meghatározható. Megjegyezzük, hogy a számítások nomogramokkal percek alatt elvégezhetők.

A new method of qualification of mineral oils. (Preliminary communication) *E. Kerényi*

A new method of qualification was developed which can be applied in evaluating and classifying mineral oils, based on the principle of additivity and numerous recent observations. According to this method, deduction is possible, after only one distillation and eight simple measurements, of eight qualifying values of physical signification, from which the more important characteristics of crude oil fractions can be determined exclusively by calculation.

Veszprém, Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.

Érkezett: 1955. III. 1.

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 900 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 36249/55 — Felelős vezető: ifj Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

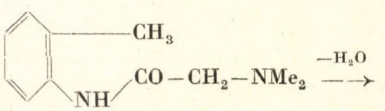
61. évfolyam, 1955. július

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

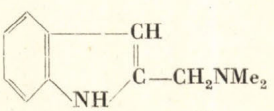
Új helyiérzéstelenítő hatású vegyületek IV.*

LEMPERT KÁROLY és GYERMEK LÁSZLÓ*

Az utóbbi időben előnyös farmakológiai tulajdonságaik következtében az új helyiérzéstelenítők utáni kutatásban a bázikusan szubsztituált savanilidok kerültek előtérbe[1–10]. E vegyületcsoport egyik tagjából, a dimetilglicil-o-toluididból (I) intramolekuláris kondenzációval állítható elő a 2-dimetil-aminometil-indol (II).



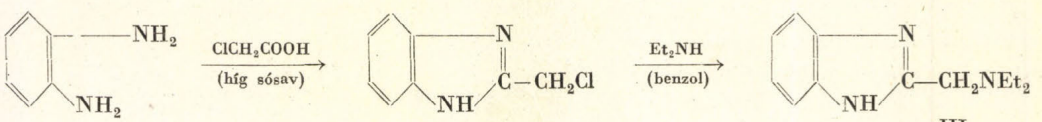
I



II

Utóbbi vegyület *Euler* és *Erdtmann* megfigyelése szerint figyelemre méltó helyiérzéstelenítő hatással rendelkezik[11]. E svéd szerzők eredményeiből kiindulva, helyiérzéstelenítő hatásuk vizsgálata céljából előállítottuk II néhány, más hetero-gyűrűt tartalmazó analógját, nevezetesen a 2-dietilaminometil-benzimidazolt (III), 2-dietil-aminometil-benz-tiazolt (VI) és a 2-dietil-aminometilkinolint (VII).

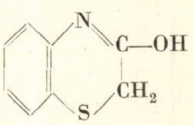
A 2-dietil-aminometil-benzimidazolt először *Bloom* és *Day* írták le[12], de kristályos hidrokloridot nem tudtak belőle előállítani. Mi a bázist lényegében e szerzők eljárása szerint a klórmetilvegyületen keresztül nyertük:



III

majd *Beke* etilacetát—sósav—éteres módszerével[13] alakítottuk sósavas sóvá. A só kristályos volt és analízise alapján dihidrokloridnak bizonyult.

A 2-dietilaminometil-benztiazolt analóg úton, az o-aminotiofenolból kiindulva nem lehet előállítani, minthogy az o-aminotiofenol klórecetsavval nem 2-klórmetil-benztiazollá, hanem 3-oxi-1.4.2-benztiazinná (IV) kondenzál[14]. Mivel a kondenzációnak



IV

nem a kívánt irányban való végbemenetelét nyilvánvalóan a klóratom jelenléte okozza, megkíséreltük az N.N-dietilglicint illetve a jobban hozzáférhető N.N-dietilglicinonitrilt[15] kondenzálni o-aminotiofenollal; így közvetlenül a kívánt 2-dietilaminometil-benztiazolhoz kellett

* E közlemény *Lempert Károly* kandidátusi disszertációjának egy részét képezi.

[1] *Löfgren N.:* Studies on Localanaesthetics. Xylocain a new synthetic Drug. Diss., Stockholm, 1948. (Ugyanitt régebbi munkák összefoglalása is.)

[2] 130.064. sz. magyar szabadalom, 1941.

[3] 140.137. sz. magyar szabadalom, 1948.; 5115. sz. magyar szabadalmi bejelentés, 1948.

[4] *Büchi J.* és munkatársai: Helv. Chim. Acta, *34*. 1951. 278, 1002.

[5] *Beke D.* és *Lempert K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *58*. 1952. 310.

Beke D., Lempert K. és *Gyermek L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 147.

[6] *Hofstetter E.:* Nature, *170*. 1952. 980.

Hofstetter E. és *Smith A. E. W.:* Helv. Chim. Acta, *36*. 1953. 1698.

79.885. és 91.668. sz. svájci szabadalmi bejelentések.

[7] *Hach V.* és *Protiva M.:* Chem. Listy, *47*. 1953. 729.; Coll. Czechoslov. Chem. Commun. *18*. 1953. 684.

[8] *Hach V.:* Csl. Farmacia, *2*. 1953. 159.

[9] *Hach V.:* Chem. Listy, *47*. 1953. 1486.

[10] *Ther L.* és *Harnisch H.:* Klinische Wschr., *31*. 1953. 850.

[11] *Euler H. v.* és *Erdtman H.:* Ann., *520*. 1935. 1.

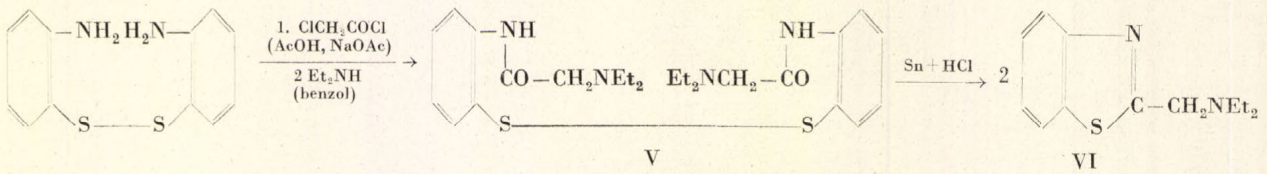
[12] *Bloom* és *Day:* J. Org. Chem., *4*. 1939. 14.

[13] 130.065. sz. magyar szabadalom, 1941.

[14] *Hoffmann A. W.:* Berichte, *13*. 1880. 1234.
Unger: Berichte, *30*. 1897. 607.
Friedländer és *Chwala:* M., *28*. 1907. 271.

[15] *Turner:* J. Am. Chem. Soc., *68*. 1946. 1607.

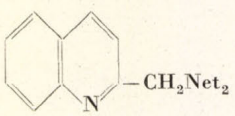
jutnunk. A kondenzációt valóban sikerült is keresztülvinnünk, de a termelés igen gyenge volt. Lényegesen jobb termeléssel jutottunk a kívánt vegyülethez a következő úton :



V VI

A VI bázist az etilacetát—sósav—éteres módszerrel alakítottuk sósavas sóvá ; ilyen körülmények között elsődlegesen a dihidroklorid keletkezik, de már szárításkor, még inkább átkristályosodásnál sósavvesztés közben a monohidrokloriddá alakul.

A 2-dietilaminometil-kinolint (VII) a 2-brómmetil-vegyületből nyertük dietilamin segítségével. A 2-brómmetil-kinolint először *Hammick* állította elő a kinaldinból könnyen nyerhető tribrómmetil-kinolin redukciójával[16]. Mi sokkal egyszerűbben és jobb termeléssel a kinaldin brómszukcinimidos brómozásával nyertük e vegyületet. A brómmetil-kinolint nem preparáltuk ki, hanem a szukcinimid kiszűrése után kapott széntetrakloridos oldatát közvetlenül reagáltattuk dietilaminnal.



VII

Az így nyert 2-dietilaminometil-kinolint az etilacetát—sósav—éteres módszerrel alakítottuk dihidrokloriddá.

Az előzetes farmakológiai vizsgálatok szerint mindhárom bázikusan szubsztituált heterociklusos vegyület (III, VI és VII) a *Novocain*nal legalább egyenlő helyiérzéstelenítő hatást fejt ki infiltrációs érzéstelenítésben. A VII kinolin-származék ezen felül gyenge antihisztamin és antiadrenalin hatással is rendelkezik.

Kísérleti rész*

2-*Dietilaminometil-benzimidazol*

A 2-dietilaminometil-benzimidazolt *Bloom* és *Day* szerint nyertük[12], azzal a különbséggel, hogy a klórmetilvegyületet forrásban lévő benzolban reagáltattuk dietilaminnal, míg az említett szerzők éterben dolgoztak.

Dihidroklorid

2,03 g (= 10 millimól) nyers bázis 15 ml abszolút etilacetátos oldatába jéghűtés és keverés közben addig vezettünk száraz sósavgázt, míg a kezdetben keletkezett csapadék újból feloldódott ; ezután lassan az oldathoz csepegtettünk 30 ml abszolút étert, néhány órán át jéghűtés mellett tovább kevertük, majd a kristályos csapadékot a levegő nedvességének távoltartása mellett gyorsan szűrtük, abszolút éterrel mostuk és vákuumexszikkátorban foszforpentoxid, nátriumhidroxid és parafin fölött szárítottuk. Termelés : 2,45 g = = 91%, fehér por, op. : 209—11° (boml.).

$C_{12}H_{17}N_3 \cdot 2HCl = 276$

Számított : N : 15,2% ; HCl : 26,4%
Talált : N : 15,37, 15,42% ; HCl : 26,1%

2.2'-*Di-(klóracetamino)-difenil-diszulfid*

1,24 g = 5 milliól o.o'-diamino-difenildiszulfid[17] 30 ml jégecetes oldatához 5 ml telített vizes nátriumacetát-oldatot adtunk, majd jéghűtés és keverés közben hozzácsepegtettünk 1,2 ml klóracetilkloridot. Egy óra múlva szintén jéghűtés és keverés közben a klóracetil-származékot 10 ml tömény ammóniumhidroxid igen lassú hozzácsepegtetésével csaptuk ki ; 2 óra további keverés után leszívattuk, vízzel savmentesre mostuk és 60°-on szárítottuk. Termelés : 85—90%, vizes ecetsavból kristályosítva, op. : 128—9°.

$C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2S_2 = 401$

Számított : N : 6,99%
Talált : N : 7,02, 7,09%

2.2'-*Di-(dietilglicilamino)-difenil-diszulfid* (V)

5,4 g = 13,5 milliól nyers 2.2'-di-(klóracetamino)-difenil-diszulfid, 4,0 g = 54 milliól dietilamin és 70 ml abszolút benzol elegyét 6 órán át forraltuk. Lehűlés után a dietilammóniumkloridot kiszűrtük, a benzolos oldatot 4 × 10 ml vízzel mostuk, majd 4 × 20 ml 10%-os sósavval extraháltuk, nem törődve az eközben egyes esetekben kiváló kis mennyiségű tűs kristályos anyaggal. A sósavas oldatból derítés után a bázist jéghűtés közben híg lúggal csaptuk ki, éterrel felvettük és nátriumszulfáttal szárítottuk. Az oldószer lehajtása után 2,5—2,9 g narancssszínű olaj maradt vissza.

Dihidroklorid

Ugyanazt az eljárást alkalmaztuk, mint a 2-dietilaminometil-benzimidazol esetében; a felhasznált oldószermennyiségek : 11,8 g = 25 milliól bázisra 75 ml abszolút etilacetát és 150 ml abszolút éter. Minthogy a dihidroklorid egy része mindig

[16] *Hammick* és munkatársai : J. Chem. Soc., 1926. 1302 ; 1950. 632 ; 1951. 1145. 1150.
* Valamennyi op. korrigálatlan.

[17] *Taglianetti :* Chem. Abstr., *42*. 1948. 2587 i.
[18] *Bogert* és *Snell :* J. Am. Chem. Soc., *46*. 1924. 1310.

olajos állapotban vált le, szűrés helyett az oldószert leöntöttük és a csapadékot éterrel dekantálva mostuk. A termék exszikkátorban száradás közben 1—2 nap alatt teljes mennyiségében krémszínű szilárd anyaggá dermedt. Termelés: 13,6 g (közel elméleti), abszolút alkohol—éter elegyből kristályosítva, op.: 212—3°.

$C_{24}H_{34}O_2N_4S_2 \cdot {}_2$ 2 HCl = 547

Számított: N: 10,25%; HCl: 13,32%

Talált: N: 10,56, 10,52%; HCl: 13,18, 13,10%

2-*Dietilaminometil-benztiazol* (reduktív ciklizálással)*

4,74 g = 0,01 mól 2.2'-di-(dietilglicilamino)-difenildiszulfidot 12 ml konc. sósavat tartalmazó 200 ml vízben oldottunk, majd 20 g ónforgácsot adva hozzá, 1/2 órán át forraltuk. Éjjelen át való állás után az oldatot csontszénnel derítettük, majd 10%-os nátronlúggal erősen meglúgosítottuk, a csapadékot éterrel felvettük; az éteres oldatot nátriumszulfáttal szárítottuk. Az oldószer lehajtása után visszamaradt 3,2—3,3 g sárga olaj (73—75%).

Hidroklorid

Ugyanazt az eljárást alkalmaztuk, mint a 2-dietilaminometil-benzimidazol esetében; a felhasznált oldószermennyiségek; 3,8 g = 17,3 milliól bázisra 30 ml abszolút etilacetát és 60 ml abszolút éter. A termék 4,05 g, igen higroszkópos és ezért kissé ragacsos fehér por. Klórbenzolból** vagy abszolút alkohol—éter elegyből kristályosítva, higroszkópos fehér tűk, op. 132—3°. Termelés: 54—56%.

$C_{12}H_{16}N_2S \cdot$ HCl = 256,5

Számított: N: 10,91%; HCl: 14,25%

Talált: N: 10,94, 10,96%; HCl: 14,21%

Ugyanez a termék keletkezett akkor is, ha a bázis ekvimoláris mennyiségű híg sósavban való oldatát szárazra pároltuk és a maradékot abszolút alkohol—éter elegyéből kristályosítottuk. Termelés: 85—90%.

2-*Dietilaminometil-benztiazol* (kondenzációval)

4,7 g = 15 milliól cink o-aminotiofenolát[18], 6,7 g N.N-dietilglicinonitril[15] (100% felesleg), 20 ml konc. sósav és 300 ml víz elegyét 30 g ónforgács jelenlétében 1/2 órán át forraltuk. Lehűlés és derítés után az oldatot híg nátronlúggal erősen meglúgosítottuk, a csapadékot éterrel felvettük, az éteres oldatot nátriumszulfáttal szárítottuk, majd ledesztilláltuk az oldószert és az el nem reagált nitrilt. A maradék 2—2,5 g barna olajat az etilacetát—sósav—éteres módszerrel hidrokloriddá alakítva, 2—3 g igen higroszkópos, kissé ragacsos sárga port kaptunk. Ebből klórbenzolból való kristályosítással 0,4—0,5 g 2-dietilaminometil-benztiazol monohidrokloridot tudtunk izolálni.

* V. ö. [18]-cal.

** A klórbenzolból való kristályosítás közben sósavgáz távozott.

2-*Brómmetil-kinolin*

14,3 g = 0,1 mól frissen desztillált kinaldint 70 ml széntetrakloridban oldottuk, majd egyszerre hozzáadtunk 14,3 g = 0,08 mól frissen tisztított[19] brómszukcinimidot. A reakcióelegyet a brómszukcinimid teljes elreagálásáig forraltuk (4—5 óra), majd a keletkezett szukcinimidot kiszűrtük. A kapott vörös oldatból a 2-brómmetilkinolint nem preparáltuk ki, hanem közvetlenül reagáltattuk dietilaminnal.

2-*Dietilaminometil-kinolin* (VII)

A fenti módon nyert széntetrakloridos 2-brómmetil-kinolin-oldathoz 12,8 g = 0,176 mól, dietilamint adtunk (elméleti termelés esetén 10% felesleg), majd 3 órán át forraltuk a reakcióelegyet. Lehűlés után a dietilammóniumbromidot szűrtük, a szűrletet vízzel mostuk, majd a 2-dietilaminometil-kinolint híg sósavval extraháltuk belőle. Derítés után a bázist nátronlúggal csaptuk ki a sósavas oldatból, majd éterrel felvettük. Az éteres oldat szárítása és az oldószer lehajtása után 6,8 g = 40% narancssszínű olaj maradt vissza.

Dihidroklorid

Ugyanazt az eljárást alkalmaztuk itt is, mint a 2-dietilamino-benzimidazol esetén; a felhasznált oldószermennyiségek: 1 g bázisra 9 ml abszolút etilacetát és 27 ml abszolút éter. Termelés: 70—80%, krémszínű por, abszolút alkohol—éter elegyből kristályosítva, op.: 207° (bomlik).

$C_{14}H_{18}N_2 \cdot 2$ HCl = 287

Számított: N: 9,76%; HCl: 25,5%

Talált: N: 9,71%; HCl: 25,4, 26,2%

E munka a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki. Köszönet illeti továbbá *Beke Dénes* kandidátus műegyetemi docenst munkánk iránt tanúsított érdeklődéséért, *Batta Ilona* okl. vegyészt a mikroanalízisek elvégzéséért valamint *Mócsi László*t az értékes technikai segítségért.

Neue lokalanaesthetisch wirksame Verbindungen

IV. *K. Lempert* und *L. Gyermek*

Verfasser stellten zwecks Untersuchung ihrer lokalanaesthetischer Aktivität einige basisch substituierte heterocyclische Verbindungen (2-Diäthylaminomethyl-benzimidazol, -benzthiazol und -chinolin) dar, die als Isostere des lokalanaesthetisch wirksamen Diäthylglicyl-o-toluidids angesehen werden können. Die pharmakologische Untersuchung ergab, dass alle drei Verbindungen eine der des Novocains wenigstens gleiche Aktivität besitzen. Überdies zeigt das 2-Diäthylaminomethyl-chinolin schwache Antihistamin- und Antiadrenalin-Aktivität.

Budapest, Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke és Gyógyszeripari Kutató Intézet.

Érkezett: 1954. I. 28.

[19] *Chapman* és *Williams*: J. Chem. Soc., 1952. 5044.

Mangán térfogatos meghatározása káliumferrocianiddal

SAJÓ ISTVÁN

Kísérleteink folyamán azt tapasztaltuk, hogy megfelelő p_H-intervallumban a Mn káliumferrocianiddal NH_4Cl jelenlétében csapadék formájában teljesen leválik az oldatból, olyannyira, hogy jelenléte eriokromfekete T indikátorral sem mutatható ki. További vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a fenti reakció gyorsan játszódik le és így olyan indikátor alkalmazása mellett, amely a $K_4Fe(CN)_6$ feleslegét érzékenyen jelzi, alkalmas a mangán térfogatos meghatározásra. A titrálás végpontjának jelzésére a ferroferricianid redoxi rendszert használjuk. A titrálandó oldathoz titrálás előtt néhány csepp káliumferricianidot adunk, és ezután titrálunk ferrocianid-mérőoldattal. Mikor a ferrocianid az összes mangánt lekötötte és az első csepp feleslegbe kerül, a rendszer redoxi potenciálja ugrásszerűen megváltozik, amit potenciométerrel vagy megfelelő redoxi indikátorokkal jól észlelhetünk. Az indikátorok közül legalkalmasabbnak bizonyult a 3.3'-dimetilnaftidin. A dimetilnaftidin reverzibilis redoxi indikátor, melyet *R. Belcher, A. J. Nutten* és *W. I. Stephen* [1, 2] használtak először cink kvalitatív kimutatására, majd kvantitatív meghatározásánál. Az indikátor $K_3Fe(CN)_6$ jelenlétében intenzív vörösszínű és a titrálás folyamán egy csepp feleslegbe jutó 0,02 mólos $K_4Fe(CN)_6$ mérőoldat hatására az indikátor elszíntelenedik. A meghatározásnál 2 és 4 közötti p_H-intervallumban kell dolgozni.

A meghatározás módja

A vizsgálandó Mn-tartalmú oldathoz 5 g NH_4Cl-ot adunk és p_H-ját kongópapír átcsapási színére állítjuk be, majd 5 ml pufferelegyet* adunk hozzá, továbbá 0,5 ml 1%-os $K_3Fe(CN)_6$-oldatot és 8—10 csepp 0,5%-os 3.3'-dimetilnaftidin jégecetes oldatát, majd 0,05 mólos $K_4Fe(CN)_4$ mérőoldattal színtelenre titrálunk.

A mérőoldat faktorát cinkoldatra vagy ismert Mn-tartalmú oldatra állítjuk be. A titrálás folyamán a káliumferrocianidot lassan engedjük a bürettából a vizsgálandó oldathoz, mert a csapadék leválása nem pillanatszerű és ha nagyobb mennyiségű mérőoldatot engedünk egyszerre az oldathoz, úgy az indikátor elszíntelenedik, majd ismét visszavörösödik. A titrálás akkor fejeződik be, ha az utolsó csepp káliumferrocianid hozzáadása után az oldat már többet nem vörösödik vissza. Ekkor, ha ismert titerű, kb. 0,05 mólos mangánoldatból 1 cseppet hozzáadunk, az oldat ismét intenzív vörösszínűvé változik. Így ellenőrizhetjük, hogy esetleg nem titráltuk-e túl az oldatot. A titrálás annál gyorsabban végezhető, minél nagyobb a Mn-koncentráció, mert ilyen esetben gyorsabb a kristálygócok keletkezése és a csapadék leválása. Általában azt mondhatjuk, hogy 5 mg-nál nagyobb Mn-tartalom esetén alkalmazható a módszer. A meghatározás sokkal gyorsabban, de egyben ugyanolyan pontossággal végezhető, mint a Volhard—Wolff-féle meghatározás. Az 1. táblázatban feltüntetjük ismert Mn-tartalmú oldatok titrálása során az adagolt és a talált értékeket.

1. táblázat

Bemért Mn, mg	Talált Mn, mg
2,0	1,7
5,0	5,0
10,0	10,1
25,0	24,9
50,0	50,2

Kísérleteket folytattunk arra vonatkozólag is, hogy a Mn-t ilyen úton ne csak tiszta Mn-oldatokból, hanem a legkülönbözőbb idegen ionokat tartalmazó oldatokból is meghatározzuk. Elsősorban is azt tartottuk szem előtt, hogy olyan ionok hatását vizsgáljuk, melyek a Mn-ércekben előfordulnak, hogy így az ércek gyors analízisénél a Mn-t is kellő gyorsan tudjuk meghatározni. A kitűzött célt sikerült megvalósítani azáltal, hogy a vizsgálandó

2. táblázat

Bemért Mn mg	Adagolt ion	Talált Mn mg
10,0	60,0 mg Al	9,9
10,0	30,0 mg Fe	10,1
10,0	60,0 mg Mg	9,9
10,0	60,0 mg Ca	10,0
10,0	60,0 mg SiO_2	9,9
10,0	60,0 mg Ba	10,0
10,0	20,0 mg Ti	10,0
10,0	30,0 mg Ni	10,0
10,0	5,0 g SO_4	10,0
10,0	5,0 g Cl	10,0
10,0	2,0 g PO_4	10,1
10,0	5,0 g Na	10,1
10,0	5,0 g K	10,0
10,0	5,0 g NH_4	10,0

[1] *R. Belcher, A. J. Nutten, W. I. Stephen:* J. Chem. Soc. (London), 1951. 1520.

[2] *R. Belcher, A. J. Nutten:* J. Chem. Soc. (London), 1951. 547.

* Pufferelegy készítése: 100 g monoklórecetsav + 25 g NaOH + 1000 ml víz.

oldathoz komplexon III-at adtunk feleslegben, mely a jelenlévő Fe-t, Ti-t Al-ot, stb.-t a meghatározásnál alkalmazott 3 p_H körül komplexben tartja. A Mn viszont 4-es p_H alatti intervallumban már nem lép a komplexon III-mal komplexbe, és így káliumferrocianiddal titrálható vas, alumínium, kalcium, magnézium stb. jelenlétében is. A 2. táblázatban néhány meghatározást tüntetünk fel, melyet különböző ionok jelenlétében végeztünk.

Tehát mint a táblázatból láthatjuk, a meghatározást a rendszeres kőzetalkotók és a feltárásnál alkalmazott vegyszerek nem zavarják, és így a Mn-t mangánércekből, martin-salakokból stb.-ből közvetlenül és gyorsan meghatározhatjuk.

A módszer alkalmazásával mód nyílik arra is, hogy egy bemérésből egymás mellett több alkotót határozzunk meg, pl. vasat, alumíniumot, és mangánt.

A meghatározás módja

A vizsgálandó oldathoz ammóniumkloridot adva az előzőek szerint ismertetett módon beállítjuk az oldat p_H-ját. Ha a vizsgálandó oldat 10 mg-nál több vasat tartalmaz, úgy a p_H beállítását a következő egyszerű módon végezhetjük: az oldathoz 7 ml jégecetet adunk és addig adagolunk ammóniát, amíg 1 csepp ammónia hatására előtűnik a ferriacetát vöröses színe. Ha túlammóniáztunk volna, úgy az ammónia feleslegét néhány csepp sósavval visszavesszük és most már érzékenyen 1 csepp 0,91 fs.-ú ammóniával beállítjuk a p_H-t. Ezután hozzáadjuk az előzőleg használt pufferelegyet és 2 ml 20%-os szulfoszalicilsav-oldatot. Az oldatot 40—50 C°-ra melegítve, a vasat 0,05 mólos komplexon III-mérőoldattal titráljuk. A fogyott komplexon ml-eiből kiszámoljuk a vas-tartalmat. A vas titrálása után további ismert mennyiségű komplexon III-mérőoldatot adunk a várható Al-tartalomtól függően feleslegben. A komplexon-felesleg jelenlétében 0,5 ml 1%-os $K_3Fe(CN)_6$-oldatot és 8—10 csepp jégecetes 0,5%-os 3.3′-dimetilnaftidint adunk az oldathoz, és titráljuk a Mn-t káliumferrocianid-mérőoldattal. A fogyott $K_4Fe(CN)_6$ mennyiségéből kiszámoljuk a Mn-tartalmat. A káliumferricianid faktorának beállítása igen egyszerűen úgy történhet, hogy a Mn titrálása után az oldathoz ismert mennyiségű és ismert titerű Mn-mérőoldatot adunk és a Mn-titrálást megismételjük. A most fogyott ferrocianid mennyiségéből a $K_4Fe(CN_6)$-mérőoldat faktora kiszámítható. Ezután az oldatot centrifugaedénybe töltve a leválott Mn-ferrocianid csapadékot 1—2 percig centrifugáljuk* és az oldat tisztáját leöntve 4 ml 0,91 fs.-ú ammóniát adunk hozzá, hogy az oldat p_H-ját emeljük, mert az Al-titráláshoz a legkedvezőbb az 5—6,7 közötti p_H-intervallum[3]. A p_H beállítása után cink-mérőoldattal visszatitráljuk a komplexon III feleslegét, mikoris az Al-tartalmat kapjuk. A titrálás végpontját a jelenlévő 3.3′-dimetilnaftidin jelzi, tehát még indikátort sem kell változtatni.*

A leírtak alapján végezve a meghatározásokat a vasat, mangánt és alumíniumot 8—10 perc alatt meghatározhatjuk azonos oldatrészből. A 3. táblázatban néhány bemért és ilyen úton visszakapott (talált) meghatározási értéket tüntetünk fel.

3. táblázat

Bemért mg			Talált mg		
Fe	Mn	Al	Fe	Mn	Al
20,0	15,0	9,0	20,1	15,0	9,0
10,0	30,0	10,0	10,0	30,2	10,1
30,0	65,0	10,0	30,1	65,2	10,1

A meghatározás minden módosítás nélkül alkalmazható mangánércekre is. Az alábbi táblázatban néhány klasszikus módszerrel megelemzett és gyors módszerrel kapott értéket hasonlítunk össze. Megjegyezzük, hogy a klasszikus módszer szerint a meghatározást Volhard—Wolff-féle módszerrel végeztük. A $K_4Fe(CN)_6$-mérőoldat faktorát, melylyel az elemzéseket végeztük egy Volhard—Wolff szerint megelemzett mangánércre állítottuk be.

4. táblázat

Anyag jele	Mn % Volhard-Wolff szerint	Mn % $K_4Fe(CN)_6$ titrálással	Fe % Zimmermann-Reinhardt szerint	Fe % komplexon III-mal	Al_2O_3 % gravimetriásan	Al_2O_3 % komplexon III-mal
1.	25,20	25,04	10,5	10,5	9,44	9,30
2.	36,90	36,82	7,13	7,10	9,56	9,40
8.	20,30	20,19	14,7	14,7	7,10	7,20
31.	24,13	24,11	15,8	15,7	8,03	7,90
45.	36,9	37,15				
50.	20,67	20,70	13,0	13,1	12,75	12,60
58.	37,02	37,00	11,05	11,0	7,84	7,70
63.	10,12	9,98	16,4	16,3	10,20	10,10
66.	35,38	35,50	9,51	9,50	6,89	6,70
75.	18,23	18,16	16,1	16,2	11,6	11,5

Ez úton is köszönetet mondok *Répás Pál*, *Barna László* és *Janisch Béla* kartársaimnak, továbbá *Kopasz Lajos* kartársnak az RM Művekből, akik a két módszerrel végezve a meghatározásokat mangánércek esetében, mérési adataikat felhasználás végett rendelkezésemre bocsátották. *Eckhart*

[3] A titrálás részletes kivitelezését Al esetében l.: *Sajó I.*: Magy. Kém. Folyóirat, 60. 1954. 268.

* A centrifugáláshoz 3000 fordulatszámú, 150 ml-es centrifugaedényekkel ellátott centrifugát használtunk.

* Az ammónia hozzáadása után az oldat színe esetleg rózsaszín lesz. Ennek oka az, hogy a p_H emelésével a 3.3′-dimetilnaftidin redoxi potenciálja csökken, míg a ferroferricianid rendszer redoxi potenciálja változatlan marad, s így hamarabb jelez. Ekkor a Mn-titráláshoz használt ferrocianid-mérőoldatból 1 cseppet hozzáadva az oldat elszíntelenedik, és ezután titráljuk cink-mérőoldattal az alumíniumot.

*Edé*nek, aki a Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén az indikátorok ellőállítását végezte, szintén köszönetem nyílvánítom.

Összefoglalás

A mangánt térfogatosan káliumferrocianiddal a következő módon határozhatjuk meg: az oldat p_H-ját kb. 3-ra állítjuk be, majd $K_4Fe(CN)_6$-mérőoldattal titráljuk a mangántartalmat, $K_3Fe(CN)_6$ és 3. 3′-dimetilnaftidin redoxi indikátor jelenlétében. Vas, alumínium és mangán meghatározása ugyanazon oldatrészből egymás mellett elvégezhető, ha a vasat és alumíniumot komplexon III-mal, a mangánt pedig $K_4Fe(CN)_6$-dal határozzuk meg.

Massanalytische Bestimmung des Mangans mit $K_4Fe(CN)_3$. *I. Sajó*

Die massanalytische Bestimmung des Mangangehaltes wird in folgender Weise durchgeführt: Der p_H-Wert der Lösung wird um 3 eingestellt und dann mit $K_4Fe(CN)_6$ Messlösung titriert. In Gegenwart vom Fe, Al usw. gibt man zur Lösung Komplexon III zur Tarnung dieser Elemente. Bei der Titration dient 3. 3′-Dimethylnaphtidin als Indikator. Die Bestimmung von Fe, Al und Mn kann aus derselben Lösung durchgeführt werden. Der p_H-Wert der Lösung wird um 3 eingestellt und danach gibt man zur Lösung Sulfosalycilsäure als Indikator und titriert das Eisen mit Komplexon III Messlösung. Jetzt wird zur Lösung eine weitere Menge von Komplexon III gegeben, und zwar so viel, dass das in der Lösung vorliegende ganze Al-Gehalt in Komplex tritt und noch einige ml Komplexon III Lösung in Überschuss bleibt. Nun wird der Mangangehalt mit $K_4Fe(CN)_6$ Messlösung in Gegenwart von $K_3Fe(CN)_6$ und 3.3′-Dimethylnaphtidin als Indikator titriert. Der abgeschiedene Manganniederschlag wird zentrifugiert, der p_H-Wert der Lösung um 5 eingestellt und der Komplexonüberschuss wird mittels des vorher werwendeten Indikators mit Zinkacetat Messlösung zurücktitriert.

Budapest, Vasipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1954. IX. 2.

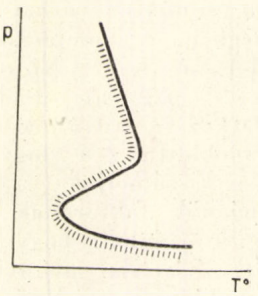
Megjegyzések gázelegyek öngyulladási nyomáshatárainak kemizmusához

GÁL DEZSŐ

Gázelegyek reakcióképességének — mint kvalitatív fogalomnak — egyik legfontosabb kvantitatív kifejezése az öngyulladási nyomáshatárok értéke. Ezen nyomáshatárok létezését elsőnek *D. V. Alexejev* vetette fel az acetilén explóziószerű bomlásáról írt monográfiájában 1915-ben[1]. Utána számosan foglalkoztak ezzel a kérdéssel, egyrészt formál-kinetikai szempontból, másrészt a láncreakciók kemizmusának szempontjából (*Szemjonov*,[2] *Bodenstein*, *Hinshelwood*). Az utóbbi időben azonban olyan új eredmények születtek, amelyek szükségessé teszik a nyomáshatárok közelében uralkodó feltételek mellett lefolyó reakciók kemizmusának újra történő megvizsgálását.

Közismert tény, hogy a nyomás—hőmérséklet-diagramon igen sok esetben három nyomáshatár vehető fel (1. ábra).* Ilyen jelenség tapasztalható többek között a hidrogén, szénmonoxid, kénhidrogén, metán stb. oxidációjánál. A görbétől balra eső nyomás—hőmérséklet értékeknél (vonalkázott terület) csak stacionárius reakció valósulhat meg, — feltéve, hogy gyújtás nincs — míg a határokon belül öngyulladás jön létre.

Világos, hogy ez a sok esetben tapasztalható kísérleti tény csak akkor magyarázható meg egyértelműen, ha mind a három nyomáshatár környezetében ki tudjuk ragadni a láncreakció egy vagy több meghatározó lépcsőjét, azt a döntő láncszemet, amely vagy amelyek az adott feltételek mellett a reakció lefutását meghatározzák. Vagyis feladatunkat arra kell leszűkíteni, hogy a domináló láncfolyamatban[1] megkeressük a stancionárius lefutásból az öngyulladásba való átmenetre vonatkozó domináló láncfolyamatot vagy láncfolyamatokat. (A továbbiakban ezeket határmeghatározó folyamatoknak fogjuk nevezni.) Ez magától értetődően valamely köztitermék vagy reakcióképes molekula letöréséhez vezető reakció megszűnése lehet. Előbbiek — mint látni is fogjuk — egyáltalán nem jelentik azonban azt, hogy a határmeghatározó lépcső vagy lépcsők (a megfelelő letörések) egy határ mentén mindig azonosak maradnak, sőt a nyomás—hőmérséklet változtatásával még ugyanazon nyomáshatár mentén is változhatnak. Vizsgáljuk most meg sorra az egyes nyomáshatárokat.



1. ábra

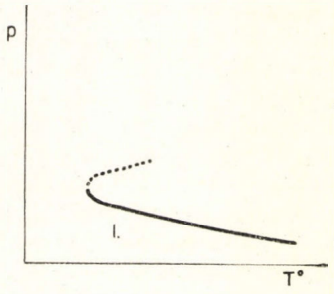
[1] *N. Sz. Akulov:* Teorija cepnich processzov, Moszkva, 1954.

[2] *N. N. Szemjonov:* Cepnie Reakcii ONTI, Leningrád, 1954.

* L. pl.: *Erdey-Grúz T.* és *Schay G.*: Elméleti Fizikai kémia II., Tankönyvkiadó V., 1954.

Első (alsó) nyomáshatár

Általánosan elfogadott magyarázat és ennél maradhatunk, hogy ilyen alacsony nyomásokon (2. ábra I. tartomány) a határmeghatározó elemi folyamat a falhoz történő diffúzió és a falon bekövetkező letörés.



2. ábra

Az egyes reakciók esetén az első nyomáshatárnál történő átmenetre vonatkozó határmeghatározó folyamatok az alábbiak lehetnek :

a) $H_2 + O_2$ rea kciónál :

$H + \text{fal} \longrightarrow$ letörés [3]

$OH + \text{fal} \longrightarrow$ letörés [4]

b) $H_2S + O_2$ esetén :

$O + \text{fal} \longrightarrow$ letörés [1]

$H_2O^* + \text{fal} \longrightarrow$ letörés [1]

c) vízkatalizálta $2\ CO + O_2$ reakcióban :

$H + \text{fal} \longrightarrow$ letörés [5]

$OH + \text{fal} \longrightarrow$ letörés [5]

d) foszforoxidációban :

$O + \text{fal} \longrightarrow$ letörés [2]

Második (felső) nyomáshatár

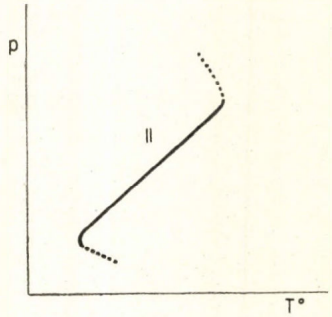
Ellentétben az első nyomáshatárral, itt a nyomás csökkentése jobban segíti elő a láncfolytatást illetve a láncelágazást, mint a letörést. Ebből — és hangsúlyozni kell, hogy csakis ebből — a szempontból nézték a kérdést, amikor ennek a ténynek magyarázatára azt tették fel, hogy a láncletörés hármas ütközésben, míg a láncfolytatás illetve az elágazás kettős ütközésben történik. Így pl. *Laidler* ezt a következőképpen fogalmazza meg (4. 322. old.) :

»Ahhoz, hogy a felső határ létrejöhessen, az szükséges, hogy a dezaktiválódási folyamat sebessége a nyomással gyorsabban nőjjön, mint az elágazóé ; ennek egyik magától értetődő útja az, hogy az előbbi hármas ütközésben, míg az utóbbi kettős ütközésben jöjjön létre.«

[3] *N. N. Szemjonov* : Dokl. Akad. Nauk, *81*. 1951. 645.
[4] *K. Laidler* : Chemical Kinetics, McGraw—Hill Book. 1950.
[5] Oxidációs láncreakciók kinetikája. Gyűjteményes munka. Akadémiai Kiadó, 1954.

Azonban ez a magyarázat több ellentmondást rejt magában. Ezek sorra a következők :

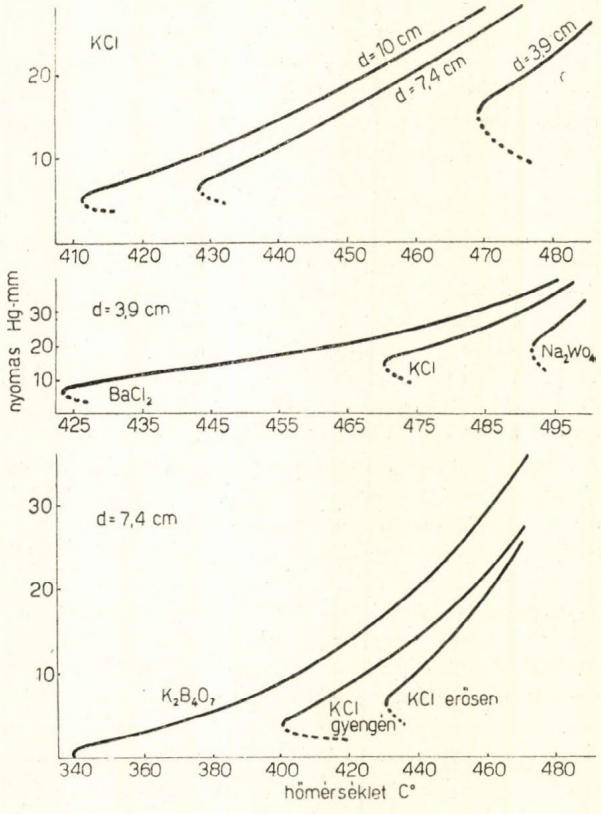
1. A második nyomáshatár nyomásértékei igen sok esetben rendkívül alacsonyak annak kezdeti szakaszán. $T \sim T_m$-nek megfelelő nyomásoknál



3. ábra

pl. rendkívül kicsiny a második és első határnak megfelelő nyomásértékek különbsége. Míg azonban az utóbbit (CO-oxidáció esetében a keverék 7,5 Hg-mm-es össznyomása mellett) a falhoz történő diffúzió és az ott bekövetkező letörés teszik indokolttá, előbbi magyarázatára (pl. hidrogén-oxidáció esetén ettől alig különböző hőmérsékleten, 5—6 Hg-mm-nél) a hármas ütközést veszik fel, mint ami megszabja a folyamatot.

2. Nem ad magyarázatot az ismertetett felfogás arra sem, hogy miért változik a nyomáshatár helyzete az edényátmérővel illetve az edényfal



4. ábra
Edényátmérő és falfedettség változtatásának hatása $2\ H_2 + O_2$ keverék második öngyulladási nyomáshatárára (*Lewis* és *Elbe* után)

fedettségének változtatásával, ha az összes határmeghatározó lépcső gázfázisban és nem a falon zajlik le. Így pl. *Lewis* és *Elbe* ismert könyvében[6] a hidrogén oxidációját tárgyaló fejezetben az alábbiakat olvashatjuk:

a) A könyv 31. oldalán 3 ábra látható. (A könyvben 2. ábra, itt 4. ábra.) Ebből az ábrából az derül ki, hogy a második határ eltolódik az edényátmérő illetve az edény előkezelésének változtatásával. Mind a három kísérletsorozat ezt mutatja.

b) Viszont 3 oldallal később (34. oldal) azt olvashatjuk, hogy a második határ környezetében a meghatározó folyamat:

$$H + O_2 + M = HO_2 + M$$

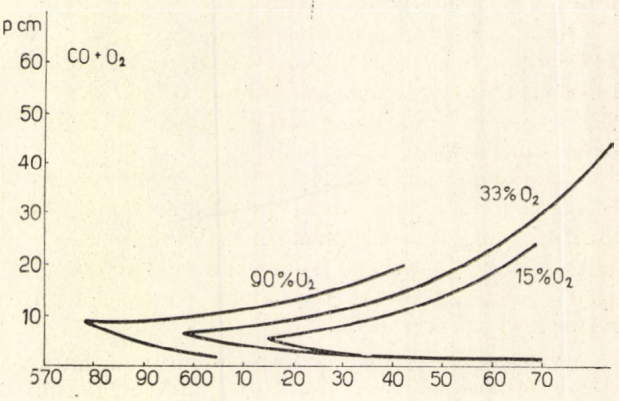
letörés. Ez a reakció — szó szerint idézem:

»...az egyetlen lehetséges választás egy láncletöréses reakcióra. Elsősorban a második explóziós határ alapvető tényei, mégpedig az explózió megindulása a nyomás csökkentésekor és az *edényfaktoroktól való függetlenség*, egyértelműen elágazó láncreakcióra mutatnak, amelynél *az összes reakciók gázfázisban zajlanak le.*«

Viszont kilenc oldallal később (43. oldal) azt olvashatjuk, hogy a második nyomáshatár az edényátmérő növelésével igaz, hogy kevéssé, de meghatározott mértékben nő. Tehát mégiscsak változik.

Még csak annyit ehhez az effektushoz, hogy mint a kísérleti tények mutatják (és ehhez elegendő, ha *Lewis* és *Elbe* előbb vitatott ábráját valamint könyvük 51. oldalán látható 5. számú ábrát összevetjük), hogy a falhatás nem azonos az egész nyomáshatár mentén, hanem egy minimumon keresztül halad, azaz a kezdeti szakaszban és a harmadik nyomáshatárba való átmenet közelében (a második nyomáshatár végén) erősebb, míg a középső szakaszban gyengébb. Újabban más szerzők is figyelembe veszik a falhatást. Így például *Nalbandjan* és *Vojevodszkij* »A hidrogén oxidációjának és égésének mechanizmusa« című könyvükben (Akadémiai Kiadó, 1954.) *Oldenberg* és *Morris* ez irányú vizsgálatait elemezve a falhatást az ott bekövetkező láncletörés és a vízképződés eredményeképpen tárgyalják. (A víz a $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$ reakcióban, mint hatásos hármas ütközéses partner jön számításba.) Ez valóban magyarázza a kezdeti szakaszban észlelhető falhatást, de nem világítja meg a falhatás minimumának valamint a nagyobb hőmérsékletek és nyomásoknál való növekedésének okát.

3. Nem tudja magyarázni továbbá a fentebb vázolt reakcióséma azon kísérleti tényt sem, hogy a második nyomáshatár kezdeti szakasza más mértékben függ az oxigén viszonylagos összetételétől, mint a nyomáshatár vége. A százalékos oxigénkoncentráció növelése »hasznos« a reakcióra, azaz kiszélesíti a gyulladási tartományt. Kifejezettebb ez a hatás a gyulladási félsziget fokának közelében (5. ábra)[7]. Ezen effektus ugyan elég gyenge, de szembetűnőbbé válik, ha adott nyomáson a hőmérsékletcsökkenést vizsgáljuk. Pl., mint ez az ábrából látható, 10 Hg-mm-es nyomásnál az oxigén 33%-ról 90%-ra történő emelése a határ helyét 20°-kal alacsonyabb hőmérsékletre tolja el, míg ugyanilyen változtatás 20 Hg-mm esetében 10—12° eltolódást eredményez.



5. ábra
Összetétel hatása $CO + O_2$ keverék második nyomáshatárára (*Kopp*, *Kovalszkij*, *Sagulin*, *Szemjonov* szerint)

4. Végül nem érthető az a jelenség sem, amit az újabb irodalom »glow limit« néven jelöl (l. pl. *Walsh* vizsgálatait CO oxidációban[8]) és amelynek lényege, hogy alacsony nyomásokon az első nyomáshatár alatt és a második nyomáshatár felett, annak kezdeti szakaszán a stacionárius lassú reakció sugárzás kíséretében zajlik le, amely sugárzás gerjesztett részecskéknek (pl. CO_2^*) alapállapotukba való visszatérésével kapcsolatos.

Természetesen nem ez az egyetlen megoldás, ami az irodalomban található. Egy régebbi hipotézis *Melville*-é,[9] amely szerint a második határon kettős letörések a mérvadók, így pl. foszfor oxidációjánál az

$$O + O_2 = O_3$$

reakció. Noha utóbbi, mint később kiderült, energetikai okokból csak

$$O + O_2 + M = O_3 + M$$

hármas ütközésben mehet végbe, megemlítését *Szemjonov*nak ezzel kapcsolatban tett az a megjegyzése indokolja, melynek értelmében a sebességi egyenletben nem okoz változást, bármelyiket is vesszük fel a kettő közül. (Kettős vagy hármas ütközésben történő letörés.)

Egyébként a Melville-féle mechanizmus az 1. pontban felmerült kifogást kiküszöbölné, de ez sem ad választ a 2., 3. és 4. pont tényeire.

Egy másik megoldás *Akulové*[10]. Már előző munkájában[1,11] felteszi a pozitív-negatív katalízis szerepét és ebben a cikkében indokolja azt,[10] hogy ezen effektus elvezethet az öngyulladás három ha-

[6] *B. Lewis, von Elbe:* Combustion, flames and explosions of gases. Academic Press, New York, 1951.

[7] *D. Kopp, A. Kovalszkij, A. Sagulin, N. N. Szemjonov:* Z. Phys. Chem., *B 6.* 1929. 324.

[8] *D. E. Hoare, A. D. Walsh:* Trans. Faraday Soc. *50.* 1954, 37.

[9] *Melville:* Trans. Faraday Soc., *28.* 1932. 1.

[10] *N. Sz. Akulov:* Zs. Fiz. Him. *27.* 1953. 771.

[11] *N. Sz. Akulov:* Zs. Fiz. Him. *27.* 1953.

tárának megjelenéséhez. Felveszi ugyanis a következő reakciósémát :

$$\longrightarrow (A' \longrightarrow A'' \longrightarrow A''' \longrightarrow A') \longrightarrow$$

ahol A' kettős ütközésben létrejövő aktív centrumokat jelent, míg A'' hármas ütközésben keletkezik. Amennyiben ez utóbbi a falakon adszorbeált molekulákkal reagálva elágazáshoz vezet, akkor létrejöhet a három nyomáshatár.

Ez a megoldás annyiban jelent egy lépést előre az előbbiekhez képest, hogy elesik a 2. pontban felvetett kifogás, azaz indokolja azt a kísérleti tényt, hogy a második nyomáshatár is függ az edényfaktoroktól.

Egyébként ezt a függést éppen *Akulov* vezette le elméletileg[1]. Kiindulva ugyanis a H_2S-oxidáció általa javasolt sémájából és felállítva a köztitermékekre vonatkozó sebességi egyenleteket — lásd a harmadik nyomáshatárnál — a nyomáshatár feltételéül azt vette fel, hogy

$$\tau = \tau_0/\tau_{(c)} = \infty \qquad (2)$$

illetve

$$\tau_{(c)} = 0 \qquad (3)$$

ahol τ az indukciós periódus, τ_0 állandó, c pedig a gázelegy koncentrációja. Mivel pedig a fent említett sémából :

$$\tau = \frac{\tau_0}{-a_0 + a_1 e^{-E/RT} c - a_2 c^2 + a_3 c^3 e^{-E/RT}} \qquad (4)$$

(3)-at és (4)-et összevetve az öngyulladási határok feltételét kapjuk :

$$-a_0 + a_1 e^{-E/RT} c - a_2 c^2 + a_3 c^3 e^{-E/RT} = 0 \qquad (5)$$

Az edény sugarával (R_0) az összefüggés alábbi módon adódik.

$$a_1 = a_1' R_0 ; \quad a_2 = a_2' R_0 ; \quad a_3 = a_3' R_0^2 \qquad (6)$$

Megfelelő jelöléseket bevezetve kiderül, hogy :

$$c_m = \frac{c_{m0}}{\sqrt{R_0}} \qquad (7)$$

$$s_s = \frac{c_{s0}}{\sqrt{R_0}} \qquad (8)$$

Itt c_m a T_m-nek, c_s pedig a T_s-nek megfelelő koncentráció, ami azonban könnyen átszámítható nyomásra, míg $c_{m0} = a_0/a_2'$ és $c_{s0} = a_1'/a_3'$. Vagyis nemcsak az első határ függ az edényfaktoroktól, hanem annak változtatásával a második illetve a harmadik is eltolódik. Azonban a kiindulási séma túlzott leegyszerűsítésének eredményeképpen az elmélet következtetéseiből az egész nyomáshatár mentén azonos edényátmérőtől való függés adódik — a sugár négyzetgyökével fordítottan arányos — és nem tudja figyelembe venni ennek a hatásnak a második pontban vázolt finomságait. Ugyanakkor nem oldotta meg az 1. és 3. pontokban felmerült kérdéseket.

A megoldás az eddigieknél bonyolultabb és alábbi *három feltétellel* lehetne megadni :

I. Határmeghatározó folyamatként több folyamatot kell felvenni. Ezek a következők :

a) Szokásos értelemben vett fali letörés (β_{f2})
b) Térbeli kettős ütközésben létrejövő letörés (β_{t2})
c) Térbeli hármas ütközésben létrejövő letörés (β_{t3})
d) Fali letörés, ott már előzőleg adszorbeált részecskével (β_{f3}).

II. Fent említett 4 folyamat a második nyomáshatár mentén, annak különböző szakaszain válik meghatározóvá :

1. A második nyomáshatár kezdeti szakaszán :

$$\beta_{f2} + \beta_{t2} > \beta_{t3} + \beta_{f3}$$

2. A második nyomáshatár középső és végső szakaszán :

$$\beta_{f2} + \beta_{t2} < \beta_{t3} + \beta_{f3}$$

Nem szükséges feltétel, hogy egy adott reakcióban mind a négy folyamat szerepeljen.

III. Előbbi mechanizmus létrejöttének feltétele — és egyúttal a második nyomáshatár megvalósulásának feltételei, — hogy a szóban forgó folyamat kombinált láncreakció legyen. Vagyis tartalmazzon energetikai és gyök (illetve atom) tagokat. Ez elsősorban a β_{t2}-re vonatkozik, amikor egy energiában dús molekula kettős ütközés következtében elveszti felesleges energiáját, azaz dezaktiválódik.

Vizsgáljuk meg néhány reakcióban, melyek azok az elemi lépcsők, melyek az előbbi négy határmeghatározó folyamat szerepét betölthetik :

a) $H_2 + O_2$ reakció

Az újabb irodalom nem igen vesz fel energetikai tagot. A mi szempontunkból azonban jelentős, hogy *Szemjonov* könyvében felvesz ilyeneket éppen kis nyomásokon (első és második határ).

Energetikai tag : H_2O^*

β_{f2} : ugyanaz, mint első nyomáshatár esetében
β_{t2} : $H_2O^* + M \longrightarrow H_2O + M$ [2]
β_{t3} : $O + H_2 + M \longrightarrow H_2O + M$ [12] és
$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$ [12]
β_{f3} : $H + O_2 + \text{fal} \longrightarrow HO_2 + \text{fal}$ és
$OH + H + \text{fal} \longrightarrow H_2O + \text{fal}$ és
$HO_2 + H + \text{fal} \longrightarrow H_2O_2 + \text{fal}$ [13]

b) $H_2S + O_2$ reakció

Energetikai tag : H_2S

β_{f2} : ugyanaz, mint első nyomáshatár esetében
β_{t2} : $H_2S^* + M \longrightarrow H_2S + M$ [1]
β_{t3} : $H_2S + O + M \longrightarrow H_2O^* + S + M$ [1]
(és a H_2O^* ezutáni letörése kettős ütközésben*)
β_{f3} : $H_2S + O + \text{fal} \longrightarrow H_2O^* + S + M$

[12] *C. N. Hinshelwood :* Proc. Roy. Soc., *A 188.* 1946. 1.
[13] *Z. G. Szabó :* Acta Chim. Hung., *3.* 130. 1953.

* Ezen folyamat *Akulov* szerint tulajdonképpen két lépésben zajlik le. Először a H_2S ütközve O-val igen instabilis H_2SO-t kapunk, és ez ütközve tetszőleges molekulával a H_2O^*-t. adja Gyakorlatilag ez hármas ütközésben megy végbe. *Vojevodszkij* ezen reakcióval kapcsolatban azt mondja, (Zs. Fiz. Him., *27.* 1953, 1420.) hogy csak bizonyos törtrésze ezen reakciónak fog energiadús H_2O^* molekulához vezetni. A többi esetben nyilván az a helyzet, hogy a letörés egy lépésben zajlik le. Így ez lényegében a fenti mechanizmust nem zavarja.

c) $CO + O_2$ reakció

En ergetikai tag : CO_2^{*} *

α_{f2} : ugyanaz, mint első nyomáshatár esetében.

β_{t2} : $CO_2^{*} + M \longrightarrow CO_2 + M$

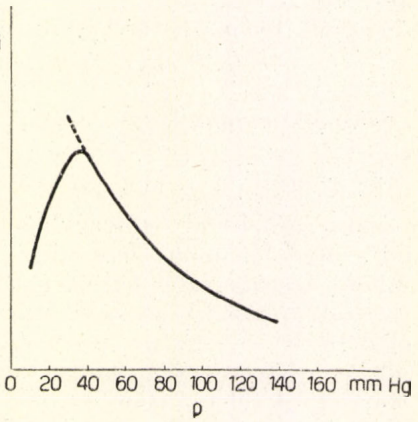
β_{t3} : $O + CO + M \longrightarrow CO_2^{*} + M$ és

$O_3 + CO + M \longrightarrow CO_2 + O_2 + M$

β_{f3} : $O + CO + fal \longrightarrow CO_2^{*} + fal$ [4]

illetve vízkatalizálta oxidációnál :

$H_2O_2 + CO + fal \longrightarrow CO_2 + H_2O + fal$ [6]



6. ábra
2 CO + O_2 láng intenzitása a nyomástól függően 740 C°-on (*Kondratjev* mérése)

d) Foszfor-oxidáció :

Energetikai tag : $P_4O_{10}^{*}$ [2]

β_{f2} : ugyanaz, mint első nyomáshatár esetében.

β_{t2} : $P_4O_{10}^{*} + M \longrightarrow P_4O_{10} + M$

β_{t3} : $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$ [2,4]

β_{f3} : $O + O_2 + fal \longrightarrow O_3 + fal$

Egyéb oxidációs reakcióknál feltűnő, hogy szénhidrogén oxidációja esetében etántól felfelé nem tapasztalható az öngyulladás fent vázolt három határa. Felvetődik az a lehetőség, hogy ezekben a reakciókban ellenté.ben az eddigiekkel, nem valósulhat meg az energetikai láncletörés kettős ütközésekben ($\beta_{t2} \rightarrow O$), mivel a felvett energia a bonyolultabb szerves molekulában a szabadsági fokok között eloszlik, a gerjesztett molekula élettartama megnő, és ezáltal erősen lecsökken a hatásos letörési ütközési hányad.** Ennek igazolása pontosabb vizsgálatot kíván és túlnő ezen cikk keretein.

Fenti mechanizmus egyrészt kiküszöböli a régebbi mechanizmus következtében fellépő ellentmondásokat, másrészt magyarázhatóvá válnak eddig csak kísérletileg talált jelenségek :

1. A fali letörés fenntartása mellett egy kettős ütközésben bekövetkező letörés kis nyomáson sokkal reálisabb, mint ugyanaz hármas ütközés alakjában. (Ez azonban nem jelenti azt, hogy az utóbbiak egyáltalában nem játszanak szerepet, csupán a »felelősség« a folyamat lefutásáért megoszlik közöttük. Alacsony nyomáson az előbbi, magasabbakon az utóbbi lép előtérbe.)

2. A falhatás minimum-görbe szerinti változása jelen mechanizmus értelmében magától értetődő. Ugyanis a nyomáshatár kezdeti szakaszán az edényfaktoroktól való függés megegyezik az első határra vonatkozó azonos jelenséggel. A nyomás növelésével a falhoz történő diffúzió s ennek következtében az ott előálló letörés erősen csökken, s ezzel együtt a falhatás is csökken. A minimum elérése után azonban egy újabb fali letörés kezd döntő szerepet játszani (β_{f3}) és ily módon ismételten a falhatás erősödni kezd. Ezen utóbbi folyamat azonban különbözik az előbbitől. Ezeken a nagyobb nyomásokon, ha egy részecske a falhoz eljut, nagyobb valószínűséggel talál már ott egy másik részecskét, akár a vele való rekombinációra, akár pedig láncvégződéshez vezető reakcióra. Ebben az esetben a fal maga a hármas partner szerepét is átveszi. Ennek következtében ha ugyan a falhoz érkező részecskék száma a gátolt diffúzió következtében erősen le is csökken, a fal közreműködésével lezajló folyamat egy elemi aktusban *két* láncvivőt vagy egy láncvivőt + egy kiindulási molekulát »emészt fel«, azaz a letörések száma erősen megnő.

3. A gázkeverék összetételének a nyomáshatárra való hatása szintén előre várható és aránylag könnyen magyarázható.

A nyomáshatár kezdeti szakaszán ugyanis a határmeghatározó folyamatként felvett kettős ütközésben végbemenő letörés, lényegében energiadús köztitermék vagy végtermék molekulának az ütközés folyamán bekövetkező energiaveszteségét és láncvivő szerepének megszűnését jelenti. Azonban, ha ezen ütközés alkalmával a partner oxigénmolekula, fellép annak a lehetősége, hogy az ütközésnél az illető közti-, végtermék molekula elveszti ugyan energiájának egy részét és ezáltal megszűnik láncvivő szerepe, azonban az átadott energia hatására az oxigénmolekula atomjaira disszociál. Ennek következtében egy láncvivő ugyan letörik, helyette azonban két új keletkezik. Ilyen előbb vázolt eset lehet :

$$CO_2^{*} + O_2 \longrightarrow CO_2 + O + O$$ [4]

vagy pl. :

$$P_4O_{10}^{*} + O_2 \longrightarrow P_4O_{10} + O + O$$ [2,6]

Ugyanakkor azonban a második határ középső és végső szakaszán az O_2-molekula főképpen a hármas ütközéses partner szerepét tölti be. Ekkor azonban az általa felvett energia disszociációjához nem elegendő.

4. Ami a »glow limit« kérdését illeti, ez fentebbi mechanizmusnak — szinte azt lehetne mondani — kísérleti bizonyítéka. Éppen az a tény ugyanis hogy pl. az említett CO oxidációra vonatkozó kísérletekben a »glow limit« és a második nyomáshatár között igen kicsiny a különbség, ellentétben az első nyomáshatárral, arra mutat, hogy előbbi nyomásokon már az összes energiadús részecske

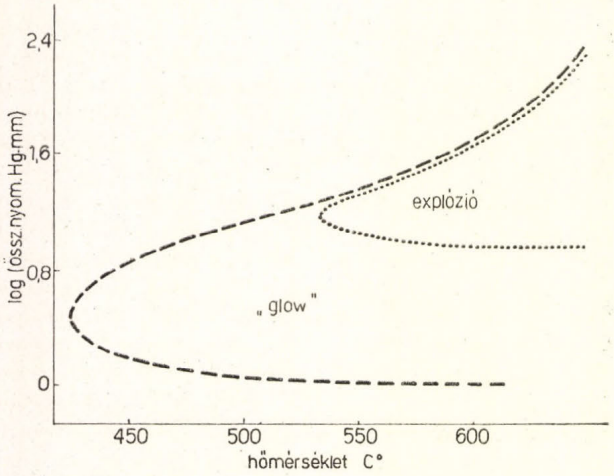
* Egyébként a szénmonoxid-oxidációnál a felső nyomáshatárt gerjesztett részecskék gázfázisban lejátszódó dezaktiválásával már *Bodenstein* is kapcsolatba hozta (Handbuch der Katalyse 283. old.). Ezt a lehetőséget *Kondratjev* vizsgálataira alapozta, aki mérte a CO—O_2 lángok intenzitását 20—120 Hg-mm intervallumban (6. ábra).

Mint az ábrából is kitűnik, a CO_2^{*} molekulák által kibocsátott lumineszcencia sugárzás a második nyomáshatár kezdeti szakaszának megfelelő nyomásoknál (30—50 mm) éri el maximumát.

** L. pl. : *W. Jost :* Kinetische Grundlagen der Katalyse. (Handbuch der Katalyse. I.)

dezaktiválódik, ami fenti mechanizmussal megegyezésben van (l. a 7. ábrát).

Ezen válaszok egyúttal kísérleti lehetőségek is a második határ két fő szakaszának elválasztására. Ezt a célt szolgálhatja a falhatás minimumának valamint az oxigénhatás változásának meghatározása. Első esetre vonatkozóan fontos kapcsolatot lehetne találni az adszorpció és a falhatás között ezen feltételek mellett.



7. ábra
Öngyulladási nyomáshatár és »glow limit« szénmonoxid oxidációjában (*Hoare* és *Walsh* után)

Az új mechanizmus azon alapvető követelményeknek is megfelel, hogy a nyomás emelésével a letörések száma erősebben nőjön, mint az elágazásoké. (Ez volt a régebbi mechanizmus kiindulópontja.) Most természetesen csak a nyomáshatár kezdeti szakaszára kell meggondolásunkat korlátozni, hiszen a középső és végső szakaszra nézve ebből a szempontból azonos a helyzet. A második nyomáshatár kezdeti szakaszában ugyanis magán a határon úgy kell a folyamatot elképzelni, hogy az elágazási (láncfolytatási) és a letörési reakciók között mintegy kvázi-egyensúly áll fenn (mindkettő kettős ütközéses). Ennek megzavarásához — akármelyik irányban — igen kicsiny változtatás elegendő. (Gondoljunk pl. a *Szemjonov* által bevezetett $\delta - \beta$ különbség változására,[2] ami bizonyos esetekben 0,001 Hg-mm nyomás növelése esetében minőségileg változtatja meg egy folyamat lefutását.) Ha most a nyomást csak valamennyivel is növeljük a határon, a hármas ütközések száma igen kis mértékben megváltozik, — noha ezen folyamat valószínűsége a kis nyomásértékek miatt abszolút nagyságban rendkívül kicsiny — és ezzel a reakció stacionárussá válhat. Tehát annak ellenére, hogy a határmeghatározó letörés kettős ütközésben történik, nyomásemelés az egész folyamatot letörheti.

Harmadik nyomáshatár

Sok vita folyik afelől, hogy a harmadik nyomáshatár láncjellegű öngyulladást jelent-e vagy termikus explóziót. A kérdést elméletileg és kísérletileg is igen sokan vizsgálták. Az újabb vizsgálatok közül pl. *Akulov* lánchatárnak tartja, amely a p_s, T. pontokban a második nyomáshatárba megy át. Előbbi szerző a reakciómechanizmus alapján felállította a köztitermékekre a sebességi egyenleteket, hasonlóan *Szemjonov*, *Bodenstein* és mások módszeréhez :

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= a_{11} u_1 + a_{12} u_2 + a_{13} u_3 \\ \frac{du_2}{dt} &= a_{21} u_1 + a_{22} u_2 + a_{22} u_3 \\ &\vdots \end{aligned} \tag{9}$$

ahol u_1, u_2, ... a megfelelő köztitermékek koncentrációját jelenti. Ezen egyenletekből képezte alábbi determinánst :

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \tag{10}$$

Az indukciós periódusra pedig az alábbi kifejezést kapta : (a levezetést mellőzzük).

$$\tau = \frac{\sum A_i}{A} \tag{11}$$

ahol A_i az A determináns főminorjait jelenti. De mint említettük, a (2) és (3) feltétel segítségével megkapható a nyomáshatárok értéke. Jelen esetben ezen feltételek egyenértékűek az

$$A = 0 \tag{12}$$

feltétellel. Ennek segítségével az (5) alakú, harmadfokú egyenlethez jutott, melynek adott hőmérsékleten kiszámított három gyöke az egyes nyomáshatárok értékeit adja meg.

N. N. Szemjonov ezen egyenleteket elemezve,[14,3] arra a megállapításra jut, hogy az adott esetekben ezen egyenletekben nem mind a három gyök bír pozitív valós értékkel, vagy csak igen speciális esetekben.

Szemjonov korábbi elmélete értelmében a harmadik nyomáshatár termikus explóziónak felel meg. Azonban egyik munkájában,[15] majd utóbb megjelent vitacikkében[14] lehetségesnek tartja, hogy kivételes esetekben a harmadik nyomáshatár is lehet láncjellegű. Hivatkozva munkatársai vizsgálataira,[16] megállapítja, hogy ha a H_2 és O_2 reakcióban az edényt KCl-dal mossuk, a folyamat jellege élesen megváltozik és termikus explózió helyett láncgyulladás jön létre.

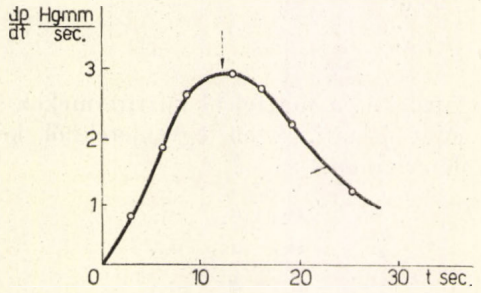
Ezen vizsgálatok során[16] *Poltorak* és *Vojevodszkij* — a cikk szerzői — a sebesség—idő-diagramon ábrázolják a harmadik határ környezetében a viszonyokat.

KCl-dal mosott edényben a görbét a 9. ábra mutatja. Vagyis stacionárius a reakció, ha nyomáshatár alatti nyomásoknál indulunk (fehér körök).

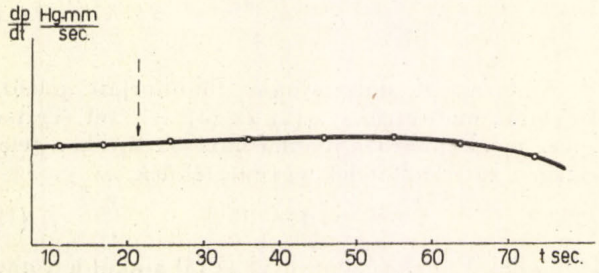
[14] *N. N. Szemjonov* : Zs. Fiz. Him., *27*. 1953. 889.
[15] *N. N. Szemjonov* : Zs. Fiz. Him., *81*. 1951. 645.
[16] *V. A. Poltorak, V. V. Vojevodszkij* : Zs. Fiz. Him., *24*. 1950. 299.

Ha viszont a kezdeti nyomás valamivel nagyobb, a reakció a nyíllal jelölt helyen gyulladásba megy át. Ezen esetben *egyértelműen* tiszta láncgyulladásról van szó.

Tiszta edényben (8. ábra) az explóziót sebességnövekedés előzi meg, és a robbanás ezen sebességnövekedés maximumának elérése előtt következik be, ha megfelelő a kiindulási nyomás. Ebből a szerzők azt a következtetést vonták le, hogy itt *tisztán* termikus explózióval van dolgunk. Ahogy *Poltorak* és *Vojevodszkij* maguk mondják:



8. ábra
Hidrogén-oxidáció sebessége a harmadik nyomáshatár környezetében tiszta edényben

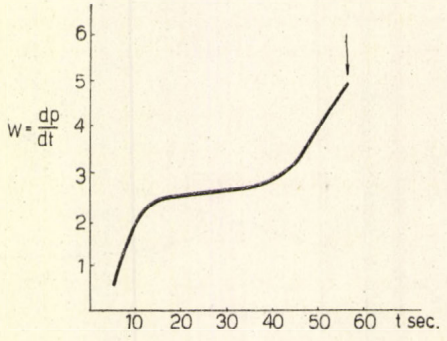


9. ábra
Hidrogén-oxidáció sebessége a harmadik nyomáshatár közelében KCl-dal fedett edényben
(*Poltorak* és *Vojevodszkij* kísérletei alapján)

Az első esetben »... a nyomás állandó sebességgel csökken és a fellángolás előtt nem megy végbe semmilyen észrevehető sebességváltozás. Ez a tény azon koncepció helyességéről beszél, melynek értelmében ebben az esetben a gyulladás láncjellegű.« Ezzel szemben tiszta edényben »... a gyulladás indukciós periódusát egy olyan maximális sebességérték elérése határozza meg, amelynél a hőfejlődés a hőelvezetéssel válik egyenlővé ... a gyulladás termikus jellegű.«

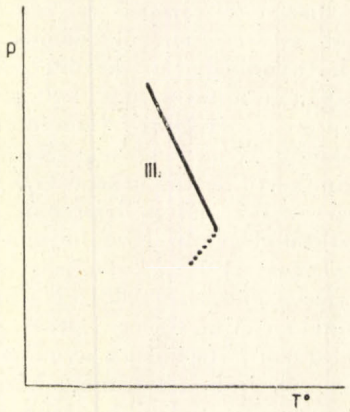
Az első eset, azaz a káliumkloriddal mosott edényben lefutó reakció esete tisztázott és világos. Ilyen jellegű lefutás csakis láncreakció esetében valósulhat meg. Ami azonban a tiszta edényt illeti, véleményem szerint a reakció termikus jellegének előbb bemutatott bizonyítása nem egyértelmű.

Lehetséges és nagy a valószínűsége, hogy termikus okok játszanak elsősorban közre a gyulladásban, de ez nem szükségszerű. Például alább látható *Schumacher* és *Stieger*[17] görbéje ClO_2 explóziójára vonatkozóan $T = 45{,}1$ C°-on és $p_0 = 399{,}5$ mm kezdeti nyomás mellett (10. ábra). Ennél a reakciónál, mint az ábrából kitűnik, szintén éles sebességnövekedés előzi meg az explóziót (nyíllal jelezve), ugyanakkor igen nagy valószínűséggel mondhatjuk, különösen a nagy kísérleti anyag gondos tanulmányozása után, hogy az explózióban döntő szerepet játszanak a láncfeltételek.



10. ábra
ClO_2 termikus bomlásának sebessége
(*Schumacher* és *Stieger* szerint)

Noha ezen kérdésnek eldöntése igen fontos probléma, a mi szempontunkból jelenleg nem az. Itt csak azt kell leszögezni, hogy igenis lehetséges a harmadik nyomáshatár láncmechanizmus feltételezése mellett, függetlenül attól, hogy ez csak ritka, kivételes körülmények között valósul-e meg, avagy általánosnak mondható. Jelenleg a kérdést úgy kell felvetnünk; ha lehetséges láncgyulladás a harmadik nyomáshatáron, akkor ez milyen mechanizmussal magyarázható.



11. ábra

Más szavakkal: a III. tartományban melyek a határmeghatározó letörési folyamatok, amelyek a nyomás emelésével csökkenő valószínűséggel fognak lefolyni, míg végül is meghatározott nyomás—hőmérséklet-értékek mellett olyan ritkává váljanak, hogy a reakció gyulladásba menjen át (11. ábra). Erre vonatkozóan már több mechanizmus lehetősége is felmerült. Így *Akulov*[8, 18], *Hinshelwood*[12] végeztek megfontolásokat. *Akulov* olyan

[17] *H. J. Schumacher, G. Stieger:* Z. physik. Chem., *B 7.* 1933. 371.

[18] *N. Sz. Akulov:* Dokl. Akad. Nauk, *48.* 1945. 673.

láncmechanizmust tételez fel, amelyikben a láncfolytatás trimolekulásan alakul ki a térben és ezzel párhuzamosan a falon, miközben a térben új gyök keletkezik. Láncletörés a falakon megy végbe. A trimolekulás reakció példájára kénhidrogén-oxidáció esetében az alábbi reakciót említi:

$$H_2S + O + M \longrightarrow H_2O^* + S + M$$

(L. ezzel kapcsolatban a 8. oldalon levő lábjegyzetet.) *Hinshelwood* szerint[12, 4], hidrogén-oxidációnál az explózióba való átmenet a harmadik határ környezetében a szabad gyökök számának megnövekedésével magyarázható. Jelen esetben a HO_2-gyökről van szó, mely a

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$$

reakcióban jön létre. Alacsonyabb nyomásokon ez a gyök a falakon letörik, míg nagy nyomásoknál a

$$HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + OH$$

láncfolytatásos reakcióba lép. Vagyis ilyen módon a nyomás emelése »hasznos« a reakcióra nézve.

A HO_2-gyök ezen »kettős« jellegére mutat rá *Szabó Zoltán* is gyökstabilizációról szóló cikkében[13]. Ez a cikk a HO_2-gyök szerepét illetően az előbbihez képest egy lépést jelent előre, mivel ellentétben *Hinshelwood*dal, aki szerepét speciálisan a hidrogén-oxigén-reakcióban tárgyalja és ott is a formál-kinetikai egyenletek kielégíthetőségének szempontjából, *Szabó Zoltán* mint egy, több reakcióban előforduló igen fontos köztiterméket veszi figyelembe, és az energetikai viszonyokat is tárgyalja.

Valóban a harmadik lánchatár értelmezéséhez fel kell vennünk egy hármas ütközésekben lefutó lépcsőt. Ez a reakció az esetek nagy részében ugyanaz, mint ami a második határ környezetében szerepel. Lényeges különbség azonban, hogy a reakcióban keletkezett molekula illetve gyök ezen magasabb nyomásokon nem pusztul el, illetve nem törik le, hanem ismét reakcióba lép. Vagyis a hármas ütközéses reakció mellett (ez ugyanúgy, mint az előbb a fal közreműködésével is létrejöhet) két konkurráló folyamat eredője szabja meg a határ értékét. Jelen esetben a hármas ütközésben lejátszódó folyamatot γ_{t3}-mal jelöljük. Azért használunk más jelölést, mert, noha a folyamat esetleg ugyanaz, nem biztos, hogy eredménye letörés lesz. Az itt keletkező gyök, atom illetve molekula reakcióba lépésének valószínűségét α_t-vel, letörésének valószínűségét β_{ft}-vel jelöljük, jelezve, hogy utóbbi falon és térben egyaránt bekövetkezhet.

A falhatás ebben az esetben kettős okra vezethető vissza. Elsősorban azzal magyarázható, hogy még láncgyulladás esetében is komoly szerepet játszanak már a termikus tényezők, így elsősorban a hővezetés. Ez pedig természetesen kapcsolatos az edényátmérővel. Másrészt láncokból magyarázható. Ha ugyanis az előbb felvett hármas ütközéses reakció nem a térben, hanem a fal közreműködésével zajlik le, a keletkezett gyök, atom illetve molekula sokkal nagyobb valószínűséggel törik le, ahelyett, hogy láncfolytatásos reakcióba lépne, mintha ugyanez a folyamat térben játszódna le. Ezért aztán az edényátmérő növelése mindkét okból kifolyólag »előnyös« a reakcióra nézve.

Ily módon a harmadik nyomáshatár meghatározó folyamatai:

$$\gamma_{t3} + (\alpha_t - \beta_{ft})$$

Vegyük elő ismételten az előbb megvizsgált reakciókat, hogy bennük milyen folyamatok segítségével valósulhat meg speciális feltételek mellett a harmadik lánc-gyulladási határ:

a) $H_2 + O_2$ reakció:

γ_{t3}: $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$ [12]

α_t: $HO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + OH$ [12, 16]

β_{tf}: HO_2 + fal $\longrightarrow$ HO_2 letörés [12]

b) $H_2S + O_2$ reakció:

γ_{t3}: $H_2S + O + M \longrightarrow H_2O^* + S + M$ [1]

α_t: $H_2O^* + H_2S \longrightarrow H_2O + H_2S^*$ [1]

β_{tf}: H_2O^* letörése térben illetve falon

c) $CO + O_2$ reakció:

γ_{t3}: $O + CO + M \longrightarrow CO_2^* + M$

(Ezen reakcióval kapcsolatban megjegyzendő, hogy *Laidler* szerint a reakcióban elméleti okoknál fogva CO_2^*-nak kell keletkeznie.)

α_t: $CO_2^* + O_2 = CO_2 + O + O$ [4]

β_{tf}: CO_2^* letörése térben vagy a falon

d) Foszfor-oxidáció:

γ_{t3}: $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$ [2,4]

(Ezen reakció természetesen a többi oxidációs reakcióban is felléphet. Ott azonban az előbbi hármas ütközésben lezajló folyamatokhoz képest jelentősége elhanyagolható.)

α_t: $O_3 + P_4 \longrightarrow P_4O + O + O$

β_{tf}: $O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2$ [19]

Meg kell mondani, hogy foszfor-oxidációban tudomásom szerint nem mérték meg a harmadik nyomáshatárt. Ez egyrészt magyarázható a kísérleti nehézségekkel (kis tenzió), de lehetséges, hogy éppen azon reakciók, amelyek lehetővé tennék létrejöttét, igen kis valószínűséggel játszódnak le és nagy nyomások felé tolják el a harmadik határt.

Összefoglalás

1. Az első nyomáshatár meghatározó folyamata a falhoz való diffúzió és az ott bekövetkező letörés.

2. A második nyomáshatár két szakaszra osztható. A kezdeti szakaszban a meghatározó folyamatok: a falhoz történő diffúzió és térbeli kettős letörés. Ez utóbbi energetikai taghoz kapcsolódik. A középső és végső szakaszban előbbi szerepet egyre inkább a térbeli hármas ütközések alkalmával bekövetkező letörés és a fali, úgynevezett hármas letörés veszik át.

3. A harmadik határ meghatározó folyamatai: hármas ütközésben lefutó folyamat (esetleg ugyanaz, mint a második határ mentén) a keletkezett gyök, atom, molekula reakcióba lépése illetve letörése.

4. Ezen reakciómechanizmus, azon túlmenően, hogy a régivel magyarázott jelenségeket is értelmezni tudja, egyéb, a régi mechanizmus számára ellentmondó tényeket is képes kvalitatíve magyarázni. Ilyenek: a második nyomáshatár gyenge falfüggése; a százalékos összetételtől való függése; a második nyomáshatár alacsony nyomású és hőmérsékletű tartományának értelmezése; a harmadik lánchatár falfüggése, a »glow limit« létezése.

[19] *E. H. Riesenfeld, E. Wassmuth:* Z. phys. Chem., *B 8*, 1930. 314.

5. A mechanizmus alkalmazása négy reakcióra (hidrogén, szénmonoxid, kénhidrogén és foszfor oxidációja) azt mutatja, hogy a felvett folyamatok reálisak. Az egyetlen problematikus reakció ebből a szempontból az energetikai tag letörése illetve annak létezése. Több vizsgálat mutatja azonban, hogy ilyen energiadús molekulák ezen tartományban léteznek és szerepet játszanak a reakcióban. Így pl. *Oullet* vizsgálatai szerint[20] foszfor-oxidáció esetében a második nyomáshatár feletti hideg lángban spektroszkópiailag kimutatható $P_4O_{10}^x$ elektrongerjesztett molekulák jelenléte.

*

A dolgozat befejezése után jutottam hozzá *N. N. Szemjonov* egy újabb cikkéhez (Uszp. Him., *22*. 1953. 521.), amelyben — saját régebbi álláspontját is kritizálva — tagadja az energetikai, sőt kevert (gyök-energetikai) reakciók szerepét. Ezen álláspont — amely szénhidrogének oxidációjára nézve egészében elfogadható — az itt tárgyalt esetekre nem látszik teljesen indokoltnak. Ellene szólnak a különböző spektroszkópiai vizsgálatok valamint a különböző elméleti és kísérleti bizonyítékok, amelyeket éppen ezen cikk keretében is idéztünk.

Szeretném azonban ugyanakkor aláhúzni, hogy az energetikai reakciók jelen felvetése egyáltalán nem jelenti a Christiansen—Kramers-i elképzelések általánosságban való alkalmazását illetve felújítását. Itt csupán arról van szó, hogy bizonyos körülmények között (nyomás—hőmérséklet) előtérbe lépnek, egyébként szerepük lényegtelen.

Ez úton is köszönetet mondok *Szabó Zoltán* professzornak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának, hogy figyelmemet a problémára felhívta és igen sok kérdésben tanácsaival állandóan segített.

[20] *C. Oullet:* Trans. Faraday Soc., *29*. 1933. 486.

Notes to the chemism of pressure limits at auto-ignition of gaseous mixtures. *D. Gál*

1. The determining process of the first pressure limit is the diffusion towards the wall and the destruction occuring there.

2. The second pressure limit can be devided into two sections. The determining reactions of the initial phase are: diffusion towards the wall and destruction in double collision in space. The latter is in connection with an energetic step. At the middle and final periods the role of the former is progressively taken over by the breaking down occuring in three body collisions in the gas phase and at the wall, so called three body destruction.

3. The processes determining the third limit are: a reaction running down as a three body collision (possibly the same as the one along the second limit) the breaking down or undergoing a reaction of the formed radical, atom, molecule respectively.

4. This reaction mechanism in addition to it also enabling the interpretation of phenomena explained by the former one, can also interpret qualitatively other facts which so far were considered to be contradictory. E. g. the insignificant dependence of the second pressure limit upon the wall: its dependence on the percentage composition; the interpretation of the low pressure and temperature range of the second pressure limit; the dependence of the third chain limit upon the wall; the occurence of the glow limit.

5. The application of the mechanism to four reaction: the oxidation of hydrogen, carbonmonoxide, sulphurhydrogen and phosphorus, show that the assumed processes are realistic.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. X. 18.

A fehérjék biuretreakciójáról V.

Különböző mennyiségű rezet tartalmazó zselatin-biuretkomplexek hidrolízisének vizsgálata

KOVÁTS ZOLTÁN

A fehérjék nehézfém-komplexeinek vizsgálata többek közt arra az eredményre vezetett, hogy a lúg hatásának sokkal jobban ellenáll a fehérje biuretkomplexe alakjában, mint a fémmentesen oldatban lévő fehérje.

A hidrolízis elleni védőhatás mértéke a komplex alakjában kötött fém minőségétől függ és a Cu, Ni, Co irányban csökken. Ez a megállapítás érvényes mind a 100 C°-os[1], mind a 25 C°-os hidrolízis-körülmények között, és olyan esetekre vonatkozik, amelyekben a vizsgált rendszerek kétszer annyi fémet tartalmaznak, mint amennyit *Jesserer* és *Lieben*[3] az egyes fehérjékre vonatkozóan jellemzőnek tart.

Nyilasi János által ismertetett[4] — azselatin Cu-biuretkomplex kialakulására vonatkozó — vizsgálatok eredménye indokolttá tette a hidrolízis tanulmányozását abban az esetben is, amikor a zselatin a telítéséhez szükséges fémmennyiségnek (119,2 mg Cu/1 g zselatin) különböző tört részeit tartalmazza.

A vizsgálataimhoz felhasznált komplexek oldatait úgy állítottam elő, hogy a bemért mennyiségű

[1] *Windisch K.:* Disszertáció. 1944.
Bozsai I.: Disszertáció. 1946.
Nyilasi J.: Disszertáció, 1947.

[2] *Nyilasi J., Kováts Z.:* Magy. Kém. Folyóirat, *59*. 1953. 33.; *59*. 1953. 129.; *59*. 1953. 300.; Acta Chim. Hung., *2*. 1952. 451.; *3*. 1953. 273.; *4*. 1954. 11.

[3] *H. Jesserer, F. Lieben:* Biochem Z., *292*. 1937. 403.

[4] *Nyilasi J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 296.; Acta Chim. Hung.

zselatinhoz annyi $CuSO_4$-oldatot adtam, hogy 1 g fehérjére az előbb megadott Cu-mennyiségnek 0,50, 0,25 illetve 0,10 része jusson. Az egyes próbákba azután annyi NaOH-ot vittem be, amennyi nemcsak a jelenlevő $CuSO_4$-tal volt ekvivalens, hanem azonkívül az oldatot 1 n-lá tette. Az így elkészített oldatokat — amelyeknek zselatin-koncentrációja 1,00% volt — 25 C°-os termosztátba helyeztem és meghatározott időközönként próbákat vettem belőlük. A hidrolízis lefolyását a) az α-amino-nitrogén felszabadulás sebességének mérésével, b) a szabaddá váló aminosavak kvalitatív meghatározásával és c) az ammónia-lehasadás sebességének mérésével követtem.

a) Az α-amino-nitrogén meghatározását a következő módon végeztem: meghatározott időközönként (25, 117, 166, 239 óra) 10,00 ml-t kipipettáztam a termosztátban eltartott oldatokból. Hogy a lúg hatását megállítsam, HCl-val 8—8,5-re változtattam a próba p_H-ját, amit a biuret-komplex ibolya színének megkékülése, majd elhalványodása jelzett. Ezután 20 ml 11 p_H-jú borát-Na pufferral Parnas-lombikba mostam az anyagot és 40 C°-on 20 Hg-mm nyomáson szárazra pároltam, hogy az addig felszabadult ammóniát eltávolítsam. Egyben ennek mennyiségét is meghatároztam a c) pontban ismertetett módon.

Az ammónia-mentesített anyagot 100 ml-es mérőlombikba mostam át desztillált vízzel, HCl-val 7 p_H-ra állítottam be Merck-féle univerzál indikátor segítségével. Az eredeti zselatinra nézve így 0,10%-osra hígult oldatból 5,00 ml-t mértem be az α-amino-nitrogén meghatározására. Az 1. ábrán közölt görbék adatait a *Kendrick* és *Hanke*[5] által módosított menometrikus Van-Slyke-módszerrel nyertem. Az irodalmi adatokkal való összehasonlítás céljából az 1 g zsírtalanított és vízmentes zselatin össz-nitrogén tartalmára[6], 180 mg-ra számítottam át.

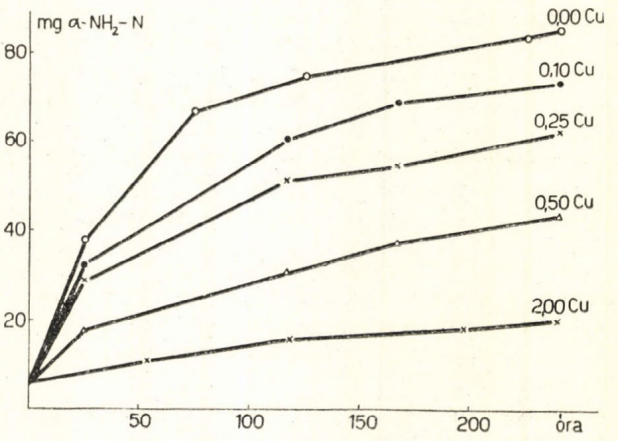
Az ábrából látható, hogy a 0 Cu-val jelzett fémmentes oldatra és a 2,00 Cu jelzésű, rézfölösleget tartalmazó rendszerre vonatkozó két görbe között helyezkednek el a telítéshez szükséges

b) A szabaddá váló aminosavakat papírkromatográfiás módszerrel határoztam meg. A különböző rézmennyiséget tartalmazó oldatokból 10,00 ml-es próbákat vettem 4, 8, 24, 54, 104 és 243 óra múlva. Ezek feldolgozása az ammónia mentesítésig ugyanúgy történt, ahogy azt az előző pontban ismertettem. Itt is felhasználtam az alkalmat az eltávolított ammónia mennyiségi meghatározására. Fokozottan vigyáztam arra, hogy az anyagot teljesen szárazra pároljam, mert ezután történt a lúgos hidrolízis során szabaddá vált aminosavak kioldása a fehérje és nagyobb mólsúlyú peptidek mellől. A kioldásra aceton és konc. HCl 100 : 1 v/v oldatát használtam 5 + 3 + 2 ml részletekben. Az összegyűjtött acetonos oldatot, amely a szabad aminosavakon kívül az oldáskor jelenlévő víz mennyiségétől függően néhány alacsonyabb mólsúlyú peptidet is tartalmazott, frakcionáló lombikba gyűjtöttem és szobahőmérsékleten levegő átszívatással mentesítettem az oldószertől. A száraz anyagot 2 ml desztillált

1. táblázat

	0 — Cu						0,10 — Cu						0,25 — Cu						0,50 — Cu					
	4	8	24	54	104	243	4	8	24	54	104	243	4	8	24	54	104	243	4	8	24	54	104	243
Glikokoll	(+)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+	+	++	+	+	+	+	+	+
Alanin		(+)	+	+	+	+			+	+	+	+			+	+	+	++			+	+	+	+
Szerin			+	+	+	+			(+)	+	+	+				+	+	+				+	+	+
Treonin			(+)	+	+	+			(+)	+	+	+				+	+	+						(+)
Prolin			+	+	+	+			(+)	+	+	+			+	+	+	+			+	+	+	+
Lizin				(+)	(+)	+				(+)	(+)	+					+	+						+
Valin				(+)	(+)	(+)						(+)						(+)						
Aszparagin-sav					(+)	+					(+)	+					(+)	+				(+)	+	+
Leucin						(+)				+	+	+						(+)						
Arginin																+	+	+						(+)
Peptid			+	+	+	+			+	+	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+

(+) kimutatható volt
\+ gyengén jelentkezett
++ erősen jelentkezett



1. ábra

[5] *B. Kendrick, E. Hanke:* J. Biol. Chem., *117.* 1937. 161.
[6] *A. C. Chibnall:* Proc. Roy. Soc., *131.* 1942. 136.

vízben oldottam fel és 0,02—0,06 ml-ét kétdimenziós eljárással, felszálló módszerrel kromatografáltam. Az alkalmazott papír Macherey—Nagel 619 EH 30×30 cm méretű volt. Oldószerpár: 1. vízzel telített fenol, 2. butanol : jégecet : víz, 4 : 1 : 5 v/v. Előhívó reagens : 0,2%-os ninhidrin vízzel telített butanolban. Az eredményt az 1. táblázatban foglaltam össze.

Már az előző zselatin-Cu-komplexszel foglalkozó közleményben[7] is szerepelt a rézmentes közegben lúg hatására a mostanival egyébként megegyező körülmények között felszabadult aminosavak jegyzéke.

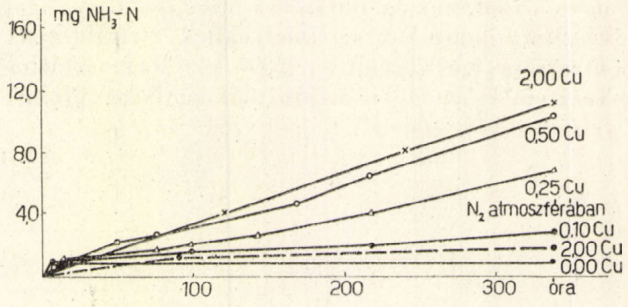
A kétszeres rézmennyiséget tartalmazó rendszerben a fenti módszerrel szabad aminosavat kimutatnom nem sikerült. A rézzel csak részlegesen telített komplexek esetében hasonló körülmények között azonban különböző aminosavak jelenlétét állapítottam meg.

Ezeket az aminosavakat összehasonlítva a rézmentes oldatokból nyertekkel, megállapítható, hogy a réztartalom növelésével általában csökken a felszabaduló aminosavak száma és mennyisége, illetve az egyes aminosavak kimutatható mértékben történő leszakadása csak későbbi időpontban következik be. A rézmennyiség fokozatos növelésével a szabaddá váló lizin, szerin és treonin kimutatása a hidrolízis egyre későbbi fázisában lehetséges. Összhangban áll ez *Nyilasi János*[4] azonos körülmények között végzett mikrobiológiai racemizáció-vizsgálataival, amelyekből kitűnik, hogy a lúgos zselatinoldatba juttatott réz első részleteit éppen a lizin, szerin és treonin köti meg. Az arginin ugyancsak kitűnik nagy rézmegkötő képességével. A papírkromatográfiás vizsgálatoknál az előbbiektől mégis eltérő viselkedést mutat, amennyiben lúg hatására a rézmentes oldatokból nem sikerült szabad aminosav formájában kimutatnom, 0,10 és 0,25-szörös rézmennyiségek jelenlétében azonban jól kimutatható mennyiségben jelentkezik, a rézmennyiség további növelésének hatására, 0,50-szeres rézmennyiség esetén viszont a lizin, szerin és treoninhoz hasonlóan szintén csökken. Az aszparaginsav esetében megfigyelhető, hogy a rézmennyiség növekedése egy bizonyos mértékig elősegíti a felszabadulást. Kisebb mólsúlyú és nem azonosítható peptidek minden esetben kimutathatók voltak.

Ezek a részletek azt az általános megfigyelést támasztják alá, hogy a réz jelenlétében a lúgos hidrolízisnek nemcsak a mértéke változik, (csökken) hanem a peptidkötések felszakadása is más aminosavak között következik be.

c) A felszabadult ammónia-nitrogén mennyiségét mind az α-amino-nitrogén meghatározása előtt végzett ammóniamentesítéskor, mind pedig a szabad aminosavak kimutatásával kapcsolatban megmértem. A próbavétel módját és az ammónia-mentesítés körülményeit az a) pontban már ismertettem. Az eltávozó ammóniát kvantitatív meghatározása céljából hosszú, leszálló Liebig-hűtőn keresztül 20,00 ml n/70 H_2SO_4-ba vezettem és a sav fölöslegét n/30 NaOH-dal visszatitráltam metilvörös-metilénkék keverékindikátor mellett.

Az ammónia-nitrogén mg-jait a lúghatás időtartamának függvényében ábrázoló görbék lefutása mindkét esetben hasonló volt, de abszolút értékben különbözött egymástól. A visszatitrálásból származó hiba relatív értékének csökkentése érdekében egy harmadik kísérletsorozatban a próbák térfogatát 10,00 ml-ről 30,00 ml-re emeltem. Az így kapott értékeket tünteti fel a 2. ábra.



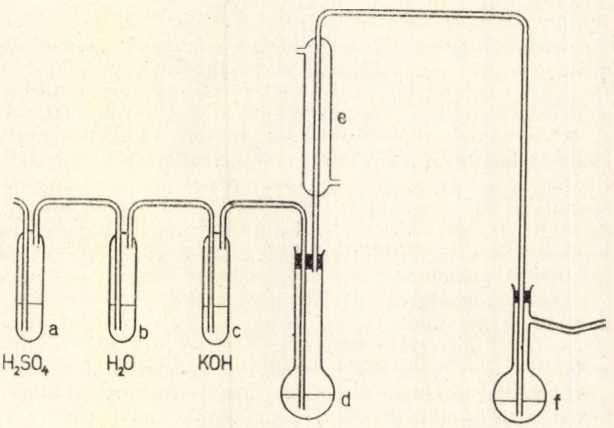
2. ábra

A kísérleti eredmények bizonytalan reprodukálhatósága szükségessé tette a kísérleti technika felülvizsgálását.

Megállapítottam, hogy a felszabaduló ammónia-nitrogén mennyisége egyébként azonos körülmények között nagyban függ a fehérje-fémkomplex-oldat levegővel érintkező felületének nagyságától.

A közölt 1. és 2. ábrán feltüntetett értékek kb. 30 cm^2 keresztmetszetű 200 ml-es csiszolt dugós folyadéküvegben eltartott 100 ml oldatból vett próbákra vonatkoznak.

A folyamat oxidatív jellegének és a levegő oxigénje szerepének bizonyítására a levegőt nitrogénnel helyettesítettem : a felszabadult ammónia mennyisége a minimálisra csökkent (l. a 2. ábrán az N_2 jelű görbét.). A továbbiakban a minél több oxigén biztosítására levegőt buborékoltattam át az oldaton. A kísérleti berendezés bizonyos fokú módosítását tette ez szükségessé. A berendezés vázlatát a 3. ábra tünteti fel. :

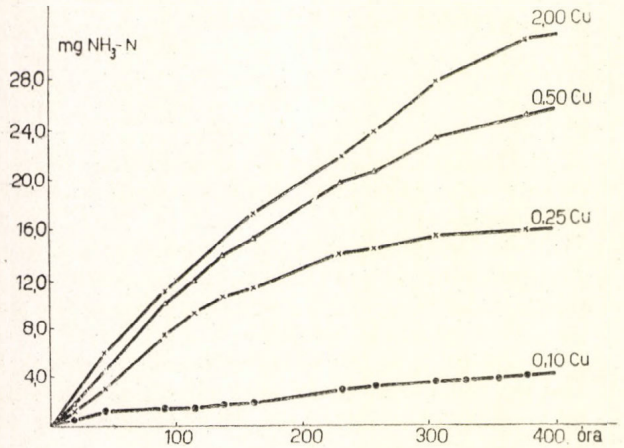


3. ábra

Az *a*, *b* és *c* mosókban CO_2- és NH_3-mentesítettem az átszívott levegőt, hogy a zselatin-Cu-biuret-oldat 1 n NaOH-os közegének lúgosságát a CO_2 ne csökkentse, valamint a levegőben lévő NH_3 se hamisíthassa meg a felfogott ammónia-nitrogén-értékeket. Az *e* felszálló hűtő a *d* lombik tartalmát védi a bepárlódástól, az *f* frakcionáló lombik a mérőoldatot tartalmazó és a vízlégszi-

[7] *Nyilasi J., Kováts Z.:* Magy. Kém. Folyóirat, *59.* 1953. 33.; Acta Chim. Hung., *2.* 1952. 451.

vattyúhoz csatlakozó szedő. Az n/70 H_2SO_4-et időközönként n/30 NaOH-dal visszatitrálva mérem az időközben felszabadult ammónia-nitrogén mennyiségét. Az adott időponthoz tartozó ammónia-nitrogén-értékeket az addig kapott részleteredmények összege szolgáltatja. Az ily módon (óránként kb. 20 l levegő átszívatásával) mért adatokat a 4. ábra tünteti fel. Feltehető, hogy a levegőátszívatás mértéke is befolyásolja az ammónia-nitrogén felszabadulás-sebességét, ezért a 4. ábra számértékei nem tekinthetők a zselatinból felszabaduló ammónia-nitrogén-mennyiség határértékének.



4. ábra

Érdekesnek tartom itt megjegyezni, hogy régebbi szerzők[8] fehérjék és aminosavak réz jelenrétében történő lebomlását vizsgálva általában cézfelesleg jelenlétében dolgoztak és a dezamidáció feltételeként a heterogén fázisban jelenlévő $Cu(OH)_2$- illetve CuO-ot tekintették. Az előzőkben tárgyalt kísérleti eredmények azonban azt bizonyítják, hogy a zselatin a rézmentes közegben pusztán lúg hatására leadott ammóniánál (0,96 mg savamidnitrogén/1 g zselatin) nagyobb mennyiségű ammóniát szolgáltat — levegő jelenlétében — már a 0,50—0,10 Cu-tartalmú biuretkomplexek esetében is, amikor még a teljes rézmennyiség oldatban van és még nem következett be a rézfeleslegre jellemző $Cu(OH)_2$- illetve CuO-kiválás. Tehát a korábbi felfogással ellentétben a zselatin oxidatív lebomlását jelentő dezamidációnak a $Cu(OH)_2$ illetve CuO biztosította heterogén katalízis nem nélkülözhetetlen feltétele.

A 0,50—0,10 biuretkomplexek esetén a savamidok mennyiségén felüli ammónia-nitrogén eredetéről jogosnak látszik az a feltevés, hogy a 2,00 Cu rendszerekhez hasonlóan[7] ez is főtömegében a zselatin glikokolljából származik. A glikokoll és egyéb aminosavak fémtartalmú lúgos rendszerekben történő oxidatív lebontásának részletes vizsgálata folyamatban van.

Az ismertetett munkák kivitelében hasznos segítséget nyújtott *Vecseyné Gróh Kriszta*. Fogadja ez úton is köszönetemet.

[8] *W. Traube:* Berichte, *58*. 1925. 2790.
Lundin: Biochem. Z., *207*. 1929. 92.
Varga K.: Disszertáció.

Összefoglalás

Megmértem a zselatintartalmukra nézve 1%-os, szabad NaOH-ra 1 n, a *Jesserer* és *Lieben* által jellemzőként megadott rézmennyiség 0,50, 0,25 és 0,10 részét tartalmazó oldatokban 25 C°-on a) az α-amino-nitrogén, b) a szabad aminosavak és c) az ammónia-nitrogén felszabadulásának sebességét.

Megállapításaim a következők:

a) Az adott kísérleti körülmények között az α-amino-nitrogén felszabadulásának sebessége a réztartalom növelésével csökken.

b) A komplexek réztartalmának növelése — papírkromatográfiás vizsgálatok szerint — nemcsak a hidrolízis mértékét csökkenti, hanem lefolyásának útját is megváltoztatja.

c) A zselatin biuretkomplexe telítéséhez szükséges rézmennyiség tört részeit tartalmazó oldatokból a savamid-nitrogén mennyiségét meghaladó ammónia-nitrogén szabadul fel. Tehát a $Cu(OH)_2$ illetve CuO heterogén fázisban való jelenléte nem feltétele a dezamidációnak. Az észlelt ammónia-többletet valószínűleg a glikokoll szolgáltatja.

Über die Biuretreaktion der Eiweißstoffe V. Untersuchung der Hydrolyse von Gelatine-Biuretkomplexen mit verschiedenem Kupfergehalt.
Z. Kováts

Es wurden a) das α-Amino-Stickstoff, b) die freien Aminosäuren und c) die Geschwindigkeit des Freiwerdens des Ammoniakstickstoffs in 1%-igen Gelatinelösungen bei 25 °C gemessen, deren Kupfergehalt 0,50-, 0,25- und 0,10-ten Teil der von *Jesserer* und *Lieben* als charakteristisch bezeichneten Mengen ausmachten, die Lösungen waren auf freie NaOH 1 n.

Es wurden Folgende festgestellt:

a) Unter den angegebenen Versuchsbedingungen vermindert sich die Geschwindigkeit des Freiwerdens des α-Amino-Stickstoffs mit Zunahme des Kupfergehaltes.

b) Die Steigerung des Kupfergehaltes der Komplexe vermindert — nach papierkromatographischen Untersuchungen — nicht nur den Grad der Hydrolyse, sondern auch den Reaktionsweg.

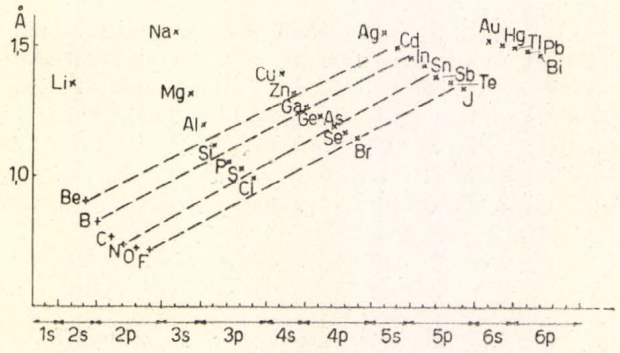
c) Aus Lösungen, welche nur einen Bruchteil des zur Sättigung des Gelatine-Biuretkomplexes nötigen Kupfermenge enthalten, wird eine Menge von Ammoniak-Stickstoff frei, welche dieselbe des Säureamid-Stickstoffs übersteigt. Es ist daher zur Desamidation die Anwesenheit des $Cu(OH)_2$ bzw. des CuO in heterogener Phase nicht notwendig. Der gefundene Überschuss in Ammoniak wird wahrscheinlich vom Glykokoll geliefert.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1954. XI. 9.

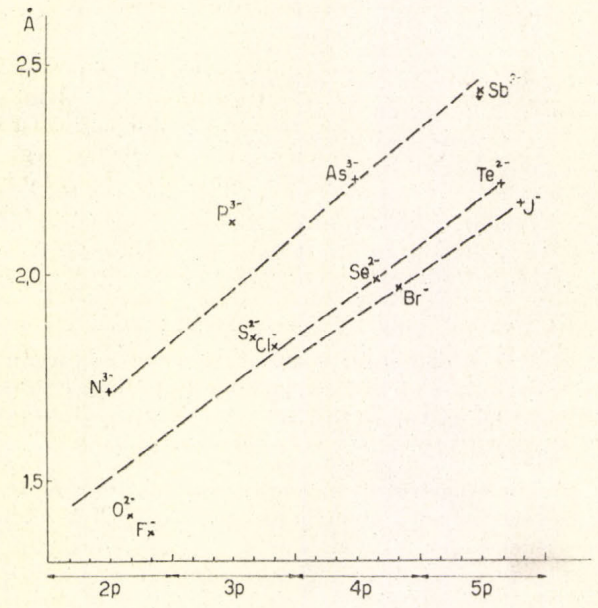
Az átmenetifém-kontrakció és kettős kontrakció, mint a fizikai és kémiai sajátságok periodicitását befolyásoló tényezők

LAKATOS BÉLA*

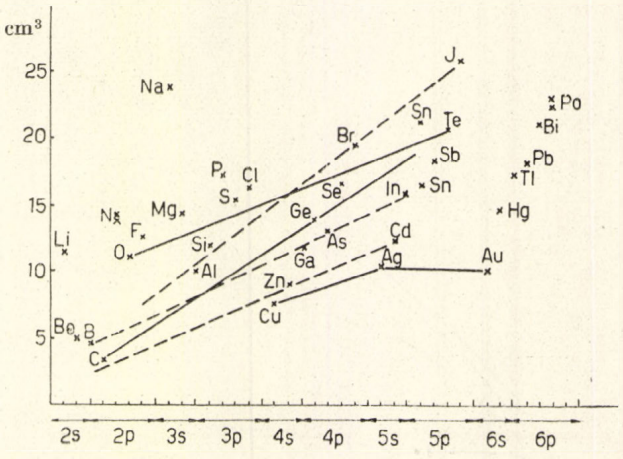
Az elméleti kémia egyik alapvető célkitűzése felderíteni azokat a törvényszerűségeket, amelyek megszabják az elemek periódusos rendszerben elfoglalt helye és azok fizikai és kémiai sajátságai közötti mélyebb összefüggéseket[1]. E célkitűzés érdekében megvizsgáltuk a főoszlopok elemeinek legkülönbözőbb állandóit: a normál kovalens atomrádiuszokat[2] (1. ábra), a negatív ionrádiuszokat[3] (2. ábra), az atomtérfogatokat (3. ábra), az atomi parachorokat[4] (4. ábra), az elektronburok-polarizálhatóságokat[5] (5. ábra), az ionizációs potenciálokat[5] (6. ábra) és az elektronaffinitásokat[5] valamint a fizikai sajátságokat[6] (olvadáspont, forráspont, olvadáshő, szublimációhő, kilépési munka stb.) az elektronok finomeloszlásának függvényeként, azaz egy oszlopon belül, mint a főkvantumszám függvényét. Általában, amint az ábrákon a szaggatott vonallal kihúzott egyenesek is mutat-



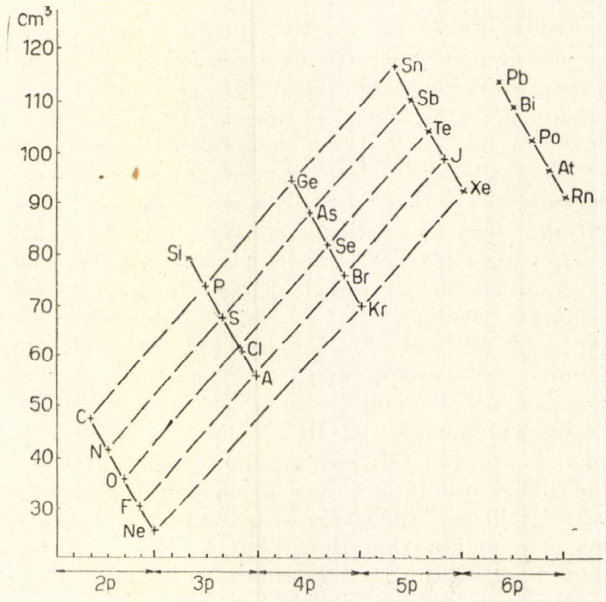
1. ábra
Normál kovalens atomrádiuszok



2. ábra
Ionrádiuszok



3. ábra
Atomtérfogatok



4. ábra
Atomi parachorok

* Elhangzott 1954. október 3-án az I. Fizikai Kémiai Konferencián, Szegeden.

[1] *B. Lakatos:* Naturwissenschaften, *41.* 1954. 355. (Előzetes közl.)

[2] *V. Schomaker* és *D. P. Stevenson:* J. Am. Chem. Soc., *63.* 1941. 37.
R. T. Sanderson: J. Chem. Educ., *29.* 1952. 539.

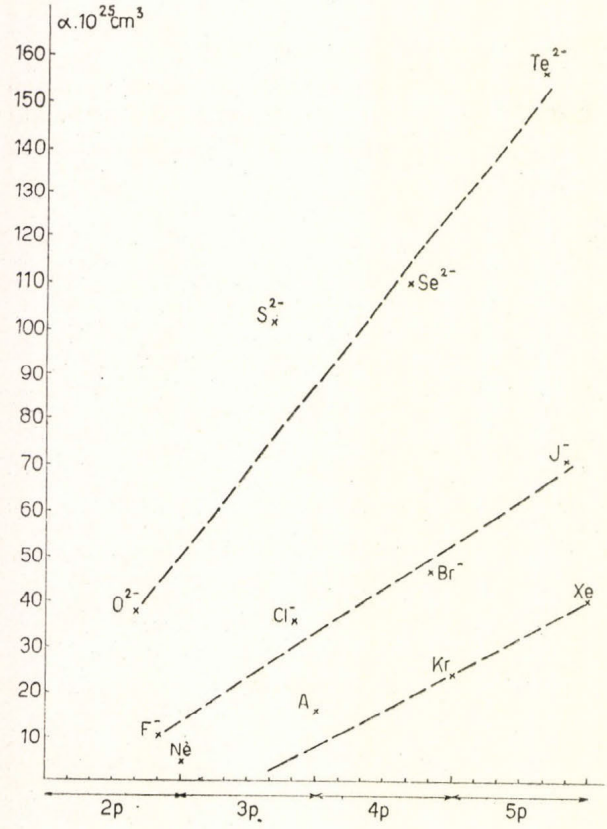
[3] *A. F. Wells:* Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 1950. 70. 684. old.

[4] *J. C. McGowan:* Chem. and Ind., *1952.* 495.

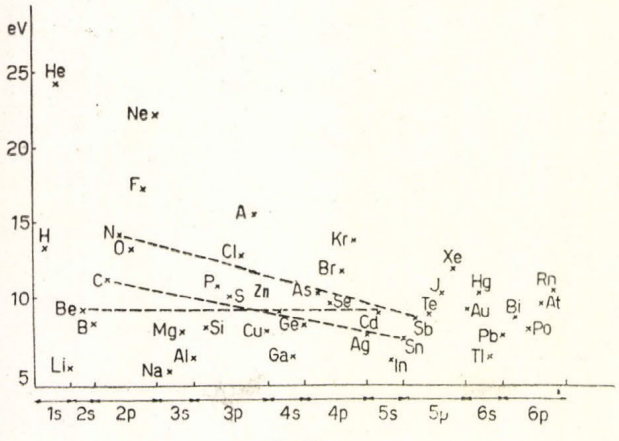
[5] *Landolt—Börnstein* (6. Auflage): Zahlenwerte und Funktionen. I. kötet 1. rész 1950. 401. 211. 213. old.

[6] *Szabó Z. G.* és *Lakatos B.:* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tud. Oszt. Közleményei, *4.* 1954. 125.; Acta Chim. Hung., *4.* 1954. 129.

ják, az adódott ki, hogy a harmadik és negyedik tagok fizikai állandói által meghatározott egyenesbe legtöbb esetben inkább beillenek az első tagok fizikai állandói, mint a második tagok értékei.

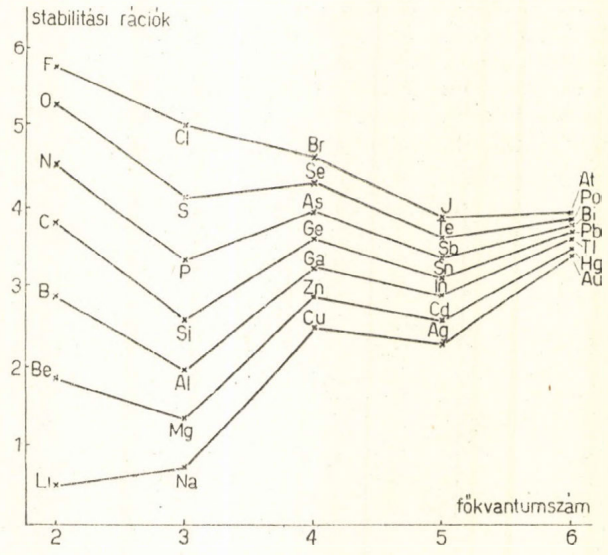


5. ábra
Elektronburok polarizálhatósága



6. ábra
Ionizációs munkák

Az eddigi kutatásoknál a periódusos rendszer főoszlopaiban lévő elemek fizikai és kémiai sajátságainak változását általában a rendszám függvényeként vizsgálták és a felmerült anomáliák közül az egyik legjelentősebbnek az oszlopok első tagjainak kiugrását tartották. A kiugrás okát az első tagok kicsiny méretében, továbbá magas ionizációs potenciáljában és nagy elektronaffinitásában jelölték meg. Azonban a főoszlopok első tagjainak értékkiugrása csak relatív, valójában a második tagok értékei esnek ki. Ugyanis a rendszámot véve független változónak, a főoszlopok első és második tagjának rendszáma közti 8-as különbség kisebb, mint a többi tagok 18- illetve 32-es differenciái, így az első és második tag függvényértékeit összekötve azonos függvényértékdifferenciák esetén is relatíve meredekebb lefutású szakaszhoz jutunk. Különösen kihangsúlyozódik az első és második tag közötti különbség még azáltal is, hogy sokszor a harmadik tagok értékei igen közel állnak a második tagéhoz. (Ennek okát a későbbiekben fogjuk megadni.) Ezzel szemben az egy oszlopon belüli elemek külső héjának elektronkonfigurációja, mely első közelítésben megszabja a fizikai és kémiai sajátságokat, a főkvantumszámban különbözik, és így célszerű ennek és nem a rendszámnak függvényében vizsgálni a fizikai állandókat.



7. ábra
Sanderson-féle elektronegativitási értékek

A főoszlopok második tagjainak e nagyfokú eltérése különösen jól megfigyelhető az elemek kémiai karakterének egy oszlopon belüli változását hűen visszatükröző Sanderson-féle új elektronegativitási skálán is[7] (7. ábra). *Sanderson* dolgozatában az elektronegativitás mértékéül az atomok relatív kompaktságát ($ED = Z/(4/3)\,r^3 \cdot \pi = Z/4{,}19\,r^3$, ahol Z az elektronok száma, r a rádiusz) tekinti. Így a főoszlopok második tagjai »elektropozitívabbak«, mint a harmadik tagok a klór kivételével. (Pl. a kén pozitívabb a szelénnél, a foszfor az arzénnél, a szilicium a germániumnál, az alumínium a galliumnál stb.) Ezt a megállapítást *Sanderson* számos kísérleti ténnyel támasztja alá[7]:

Az arzéntriklorid nitrobenzolban nemcsak fémantimonnal és bizmuttal, hanem foszforral is elemi arzénné redukálható. A foszfortriklorid arzéntrifluoriddal foszfortrifluoridot és arzéntrikloridot ad. Az arzén(V) és a szelén (VI) valamint a nitrogén(V) jóval erősebb oxidálószerek, mint a foszfor(V) és a kén(VI) vegyértékű állapotban. Viszont a foszfor(III) és kén(IV) sokkal erősebb redukálószerek, mint az arzén(III) és a szelén(IV) valamint a nitrogén(III). A monoszilán sokkal könnyebben hidrolizál és oxidálódik, mint a monogermánium-hidrogén. A germániumdioxid standard képződéshője 129,2 míg a sziliciumdioxidé 210,26 kcal/mól. A germániumdioxid 540 C°-on redukálható hidrogénnel, míg a sziliciumdioxid ezen a hőfokon még nem. Az alumínium redoxi normálpotenciálja közel egy volttal negatívabb a galliuménál.

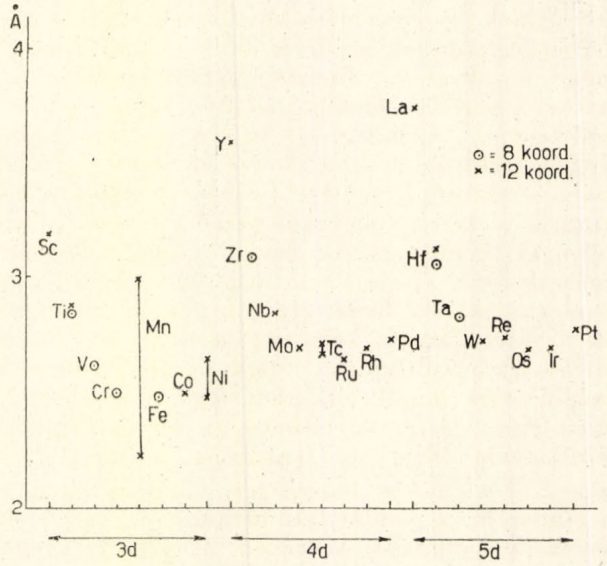
Sanderson ezenkívül még számos kémiai példát említ a periódusos rendszer főoszlopaiban a rendszámmal növekvő elektropozitivitási szabálytól

[7] *R. T. Sanderson:* J. Am. Chem. Soc., *74*. 1952. 4792.

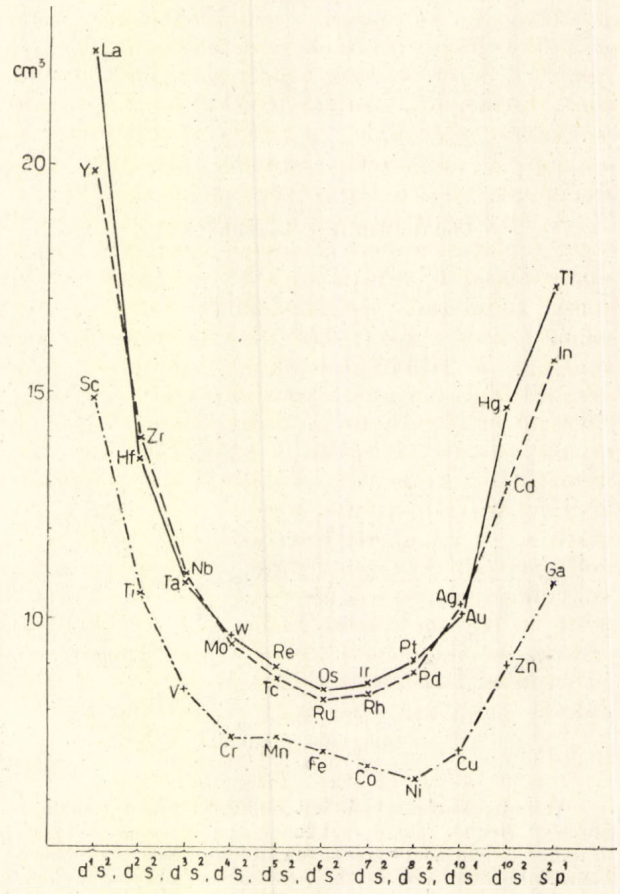
történő ezen eltérés alátámasztására, valamint rámutat arra, hogy a periódusos táblán át balról jobbra haladva a második és harmadik tagok elektronegativitása közti különbség fokozatosan csökken. A klór így csak látszólagos kivételt képez, ugyanis, bár negatívabb már a brómnál, azonban még mindig alatta van a fluor, bróm, jód »stabilitási rációi«[$ED/(ED)_i$, ahol i index jelöli a megfelelő nemesgáz elektronsűrűségét illetve kompaktságát] által megadott egyenesnek. A nemesgázok fizikai sajátságainak vizsgálata[6] valamint az elektronsűrűség-értékek az argonnak a neon, kripton és xenon állandói által meghatározott egyenestől történő kismértékű eltérését is igazolták. A harmadik periódusból (a főoszlopok második tagjaitól) a negyedik periódusba (a főoszlopok harmadik tagjaihoz) történő átmenetnél az elektropozitivitás csökkenését, azaz az elektronegativitás növekedését *Sanderson* a »stabilitási ráció« elmélete alapján azzal értelmezte, hogy a negyedik periódus (a főoszlopok harmadik tagjainak) 18-as héjú atomjai jóval kompaktabbak, mint a harmadik periódus 8-as héjú atomjai és így részbeni vagy teljes elektronfelvételre hajlamosabbak, miáltal elektronszférájuk a nagyobb stabilitást jelentő relatíve lazább szerkezet elérésére kiterjed. Így végeredményben itt is megállapíthatjuk, hogy a harmadik és az első tagok elektronburkának relatíve nagyobb kompaktsága okozza a második tagok kiesését. Viszont a főoszlopok harmadik tagjainak nagyobb kompaktságát *az átmenetifém-kontrakció*nak (*d kontrakció*) a harmadik tagok elektronburkára gyakorolt hatása okozza. Ezért ha a főoszlopok harmadik tagjának valamilyen állandóját egy oszlopon belül az első tagtól a második tagig történő értéknövekedésből extrapolálnánk, (mivel a főkvantumszám a tagok között egy egységgel változik, ilyen extrapoláció jogosult) a kísérleti értéktől kivétel nélkül rendkívül eltérő, magas vagy nagyon csekély értéket kapnánk.

Az egy oszlopon belüli változás hasonló lefutása figyelhető meg a vegyületek (oxidok, szulfidok, haloidok stb.) termodinamikai sajátságainál[8]. Így a széndioxid és sziliciumdioxid standard ekvivalens képződéshő-adataiból extrapolálva, a germániumdioxid képződéshőjére igen magas értéket kapnánk, ugyanakkor a széndioxid, germániumdioxid és óndioxid értékei egy egyenest adnak, ettől az egyenestől a sziliciumdioxid és az ólomdioxid értékei ellentétes irányban erősen eltérnek.

E hatások oka igen szembetűnő, ha az elektronok finomeloszlását híven és szemléletesen tükröző periódusos táblánk elrendeződését figyelembe vesszük[6,9]. Addig, míg az első tagok elektronburkának kiépülése után közvetlenül a második tagoké következik, a második tagok elektronhéjának feltöltése után azonban nem a harmadik tagoké épül ki közvetlenül, hanem az átmenetifémeké. A káliumnál és kalciumnál a negyedik héj s pályájának betöltése után a szkandiumtól a nikkelig a »belső« harmadik héj előzően üresen maradt d pályájának betöltése történik meg[10]. Hasonló típusú beépülési sorrend ismétlődik meg az yttriumtól a palládiumig és a lantántól (illetve a hafniumtól) a platináig. A növekvő magtöltés és az elektronoknak az elő-



8. ábra
Az átmenetifémek atomi átmérői



9. ábra
Az átmenetifém-kontrakció és a lantanida- valamint a kettős kontrakció hatása az atomtérfogatokra

[8] *Lakatos B.:* »A vegyületek termodinamikai sajátságainak periodicitása» A Magyar Tud. Akadémia Kémiai Tud. Oszt. Közleményei, 1955. (közlés alatt).

[9] *Z. G. Szabó, B. Lakatos:* Research, 5. 1952. 590.

[10] *W. Finkelnburg:* Einführung in die Atomphysik, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951. 146. 143. old.

zően be nem töltött »belső« héjra történő beépülése folytán összehúzódik az egész atom, pontosabban az elektronburok[11], különösen a legkülső héj *s* pályája és ezzel az atomok taszítási szférája is[12]. Ezt a változást röviden átmenetifém- illetve *d* kontrakciónak nevezzük. Az atomok taszítási szférájának összehúzódása következtében az átmenetifémek atomrádiuszainak illetve atomi átmérőinek[13] (8. ábra) és atomtérfogatainak (9. ábra) értékei a periódus mentén haladva rohamosan lecsökkennek. Azonban a VIII/A csoport utáni elemek elektronburkába illetve sávjaiba nagyobb számú elektron beépülése folytán a szomszédos atomok elektronjainak kölcsönös taszítása ellensúlyozni (kompenzálni) képes az elektronburok-kontrakciót[14], és ezzel az atomok taszítási szférája is megnövekszik. Ezért egy bizonyos elektronszám után közel konstans marad a rádiusz illetve az atomtérfogat, majd újabb elektronok beépülésével mindkettő nőni fog. A kontrakció ilyen típusú lefutása látható az átmentifémekre *Finkelnburg* által az ionizációs potenciálokból ($s = Z - n\sqrt{E_i/Rhc}$ összefüggés alapján, ahol Z a rendszám, n a főkvantumszám, E_i a megfelelő ionizációs potenciál) számított árnyékolási konstansok értékeiből is[10]. Hasonlóan értelmezhető az átmenetifémek kötéserősségének egy-egy perióduson belüli növekedése, majd csökkenése, mely az olvadáspont, forráspont, szublimációshő ismert periódikus függvényeinek lefutásában is megnyilvánul[15,6]. A réz- és cinkcsoport elemeinek olvadáspont, forráspont, szublimációshő értékei további csökkenést mutatnak[6], ez a tény az előzőekhez hasonlóan a szomszédos atomok betöltött d^{10}-es alhéjainak taszító hatásával értelmezhető[16].

Az átmenetifémeknek a kontrakciója ad lehetőséget a platinacsoport fémeinek közismert izomorf előfordulásaira[17]. Az azonos töltésű átmenetifémionok rádiuszait összehasonlítva látható, hogy szintén ezzel a kontrakcióval kell számolni, mely analógja a ritkaföld-ionoknál tapasztalt Goldschmidt-féle lantanida-kontrakciónak[18]. Ezzel a hatással értelmezhető a magmatikus ciklus első kristályosodási fázisában a titán (III)-, a vanádium (III)-, króm (III)-oxidoknak az uralkodólag kiváló vas (III)-oxiddal történő leválása, a pegmatitos és pneumatolitos fázis vas és mangán-volframátjainak izomorfiája. Az átmenetifém-kontrakció hatása a *d* mezőben más képet mutat, mint a lantanida-kontrakció az *f* mezőben, ami érthető, ha figyelembe vesszük, hogy nemcsak a pályatípus különbözik, hanem míg a lantanidáknál a kívülről számított harmadik, addig az átmenetifémeknél a második héj pályái töltődnek fel. Ezenkívül a $3d$, $4d$, és $5d$ pályák relatív stabilitásának megfelelően legerősebb a $4d$ kontrakció, azután az $5d$, végül a $3d$ kontrakció.

Az átmenetifém-kontrakció erősen érezteti hatását a főoszlopok harmadik tagjaira is, ami a második és harmadik tagok atom- és ionrádiuszainak igen közeli értékéhez, és így sok izomorfiához vezet. A réz, a cink és gallium fémes rádiuszai kisebbek, mint a harmadik periódus megfelelő elemeinek a nátriumnak, magnéziumnak és az alumíniumnak értékei, annak ellenére, hogy a réz, cink és gallium esetében eggyel nagyobb főkvantumszámú héj töltődött fel (1. táblázat).

1. táblázat

Na	Mg	Al	Si
1,8577 (8)	1,60 (12)	1,43 (12)	1,17 (4)
1,92 (12)			
Cu	**Zn**	**Ga**	**Ge**
1,27 (12)	1,33–1,45 (12)	1,22–1,40 (7)	1,22 (4)
		1,52 (12)	

A réz, cink és gallium ionrádiuszai viszont már valamivel nagyobbak, mivel a mag fölös pozitív töltése, — mely azonos számú elektronnak a külső héjból történő leszakadása folytán áll elő — a nátrium, magnézium és alumínium kevésbé kompakt elektronburkát jobban összehúzza (2. táblázat). A nátrium és a kuprosók között a közel megegyező ionrádiusz ellenére sincs izomorfia, ami a kuproion elekronburkának jóval nagyobb kompaktságával értelmezhető[17, 19]. Így a kupro-ion létrehozásához szükséges ionizációs munka 7,72 eV, míg a nátrium-ion létrehozásához csak 5,14 eV szükséges[19].

Itt kell megemlíteni, hogy a litiumnak és a nátriumnak a periódusos rendszerben elfoglalt helye is az átmenetifém-kontrakció hatásával hozható összefüggésbe. E két elemnek s^1 vegyértékelektronja nemcsak egy nemesgáz-konfigurációjú, hanem egyúttal egy lezárt héjra is épül, mint a réznél, szemben a többi alkálifémmel, ahol a nemesgáz-konfigurációjú ionburok nem jelenti a héj lezáródását. Így a litium és nátrium éppúgy rézhomológok lennének,[20] mint ahogy a berillium és magnézium cinkhomológok[21,22,6,9]. Azonban az átmenetifém-kontrakció hatására oly mértékben húzódik össze a rézcsoport tagjainak elektronburka, hogy sajátságai merőben különböznek nemcsak a nátrium, de még a litium sajátságaitól is. Viszont a litium és nátrium az alkálifémek többi tagjaitól az elektronok finomeloszlásában mutatkozó kis különbség miatt tér el. Éppen a berilliumnak és a magnéziumnak a cinkcsoporttól való kisebb mértékű kiesése is e kontrakcióval hozható összefüggésbe.

Így már a magnézium- és cinksók (magnezit és smitzonit stb.) izomorfok. A magmatikus ciklus főkristályosodási fázisában az alumínium (III)- és

[11] *R. N. Keller:* J. Chem. Educ., *28.* 1951. 312.
[12] *E. C. Baughan:* Trans. Faraday Soc., *50.* 1954. 327. 332.
[13] *W. Hume-Rothery, H. M. Irving* és *R. J. P. Williams:* Proc. Roy. Soc., *208/A.* 1951. 436. 440.
[14] *F. Bader:* Z. Naturforschg., *8 a.* 1953. 675.
[15] *Z. G. Szabó* és *B. Lakatos:* Naturwissenschaften, *39.* 1952. 486.
[16] *T. G. Owe Berg:* J. phys. radium, *12.* 1951. 426.
[17] *A. A. Saukov:* Geochemie, VEB Verlag Technik, Berlin, *1953.* 159., 151., 155., 160. old.
[18] *J. H. van Santen, J. S. van Wieringen:* Rec. Trav. Chim., *71.* 1952 · 420.
[19] *L. H. Ahrens:* Geochim. et Cosmochim. Acta, *3.* 1953. 1. 25., 9.
[20] *W. Klemm:* Angew. Chem., *62.* 1950. 134.
W. Klemm, H. Spitzer, W. W. Lingenberg, H. J. Junker: Monatsh. Chem., *83.* 1952. 630.
[21] *A. Werner:* Ber. deut. chem. Ges., *38.* 1905. 1914.
[22] *P. Pfeiffer* et al.: Z. anorg. allg. Chem., 264. 1951. 188.

2. táblázat

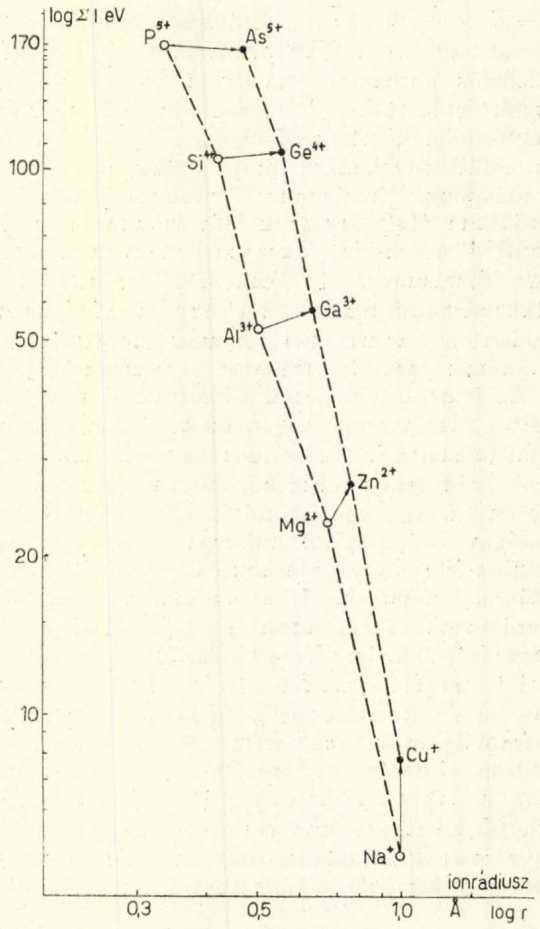
r	Δr	r	Δr	r	Δr	r	Δr	r	Δr	r	Δr	r	Δr
Li^+		Be^{2+}		B^{3+}		C^{1+}		N^{5+}		O^{2-}		F^-	
0,60		0,31		0,20		0,15		0,11		1,40		1,36	
Na^+	0,35	Mg^{2+}	0,34	Al^{3+}	0,30	Si^{4+}	0,26	P^{5+}	0,24	S^{2-}	0,44	Cl^-	0,45
0,95		0,65		0,50		0,41		0,35		1,84		1,81	
Cu^+	0,01	Zn^{2+}	0,09	Ga^{3+}	0,12	Ge^{4+}	0,12	As^{5+}	0,12	Se^{2-}	0,14	Br^-	0,14
0,96		0,74		0,62		0,53		0,47		1,98		1,95	
Ag^+	0,30	Cd^{2+}	0,23	In^{3+}	0,19	Sn^{4+}	0,18	Sb^{5+}	0,15	Te^{2-}	0,23	J^-	0,21
1,26		0,97		0,81		0,71		0,62		2,21		2,16	
Au^+	0,11	Hg^{2+}	0,13	Tl^{3+}	0,14	Sb^{4+}	0,13	Bi^{5+}	0,12				
1,37		1,10		0,95		0,84		0,74					

gallium(III)oxid valamint a szilikátokban a szilicium(IV) és germánium(IV) izomorfiájára szintén e kontrakció adja meg a lehetőséget. Folytathatjuk ezt a sort a foszfátok és arzenátok, szulfátok és szelenátok, a szulfidok és szelenidek izomorfiájával. (A piritben mindig található szelén is.) Végül a klorid és bromid izomorfia zárja le a sort.

Távolabbi tagok izomorf helyettesíthetősége is az átmenetifém-kontrakció hatásával értelmezhető, így a spinell és a gránátsorban az alumínium(III) és vas(III) illetve króm(III), továbbá magnézium(II) és nikkel(II), vas(II) illetve mangán(II) izomorfiái szintén összefüggésben vannak az átmenetifém-kontrakció hatásával.

A periódusos rendszerben balról jobbra haladva az átmenetifém-kontrakció hatása az elektronoknak a legkülső héj *s* majd *p* pályáiba történő szukcesszív beépülésével természetesen egyre csökken. Ezzel már értelmezhető *Sanderson* megállapítása, mely szerint a főoszlopok második és harmadik tagjainak elektronegativitása közti különbség a periódus mentén balról jobbra haladva egyre csökken, továbbá az a tény, hogy a főoszlopok harmadik tagjainak méretei (atom és ionrádiusz) mindinkább felülmúlják a második tagokét, azonban a kontrakció miatt a második és harmadik tag között mindvégig kisebb a különbség, mint a főoszlopok első és második tagja között. (L. pl. a 2. táblázat Δr értékeit.) Az átmenetifém-kontrakció hatásának csökkenése balról jobbra haladva a periódusok hosszában igen szemléletesen mutatható be, ha a második és harmadik tagok ionjainak képzéséhez szükséges ionizációs munkák összegeit ábrázoljuk a megfelelő ionátmérőkkel szemben (10. ábra). Így ha *d* kontrakcióval nem kellene számolni, akkor feltehetően a valósággal ellentétben a kupro-ion képzéséhez szükséges ionizációs munka kisebb lenne, mint a nátrium-ioné, mivel a réz s^1 elektronja eggyel nagyobb főkvantumszámú héjra épül be. Hasonló a helyzet a magnézium- és cink-, alumínium stb. ionok esetében is. Amint a 10. ábra nyilai mutatják, a hatás balról jobbra haladva fokozatosan csökken.

Az átmenetifém-kontrakció hatása az ötödik és hatodik periódusban is érvényesül, így végeredményben a főoszlopok második és harmadik, harmadik és negyedik valamint negyedik és ötödik tagjainak méretei között kivétel nélkül mindenütt jóval kisebb a különbség, mint az első és a második tag között, ahol ez a hatás még hiányzik. (L. a 2. táblázat Δr értékeit. Még a halogénatomok esetében is fennáll ez az összefüggés: a fluor atomrádiusza 0,74 Å a klóré 0,99 Å, a brómé 1,14 Å,



10. ábra
Ionizációs munkák összege

a jódé 1,33 Å.) Különleges helyzet áll elő a hatodik periódusban az átmenetifém- és lantanida-kontrakciók találkozása miatt. E két kontrakció találkozásának mint *kettős kontrakciónak* maximális hatását csak az 5 *d* pálya teljes betöltése után az aranynál észleljük. *Korovskii* mutatott rá arra, hogy a rézcsoportban a fizikai sajátságok[23] (atom-

[23] *Sh. Ya. Korovskii*: Zs. Obscsei Him., *21*. 1951. 429.

és ionrádiusz, ionizációs potenciál, olvadáspont, forráspont, kompresszibilitás, elektromos vezetés, hőkitágulási koefficiens, mechanikai sajátságok, szín, ötvözőképesség stb.) az ezüstnél szélső értéket, maximumot vagy minimumot mutatnak. Az *s* mező oszlopaiban (I/A, I/B és II/A, II/B) a fenti sajátságok változásának irányát figyelembe véve[6] látható, hogy a rendszám növekedésével egy oszlopon belül kivétel nélkül monoton csökken a kötés erőssége valamint, hogy az ezüst kötéserőssége minimumot mutat. E két tény összevetéséből logikusan következik, hogy nem az ezüst, hanem az arany foglal el különleges helyzetet. Ezzel a megállapítással nagyjából a kémiai sajátságok is (reakciók, katalitikus hatás, redoxi potenciál) összhangba hozhatók. Geokémiai szempontból is az arany sziderofil jellegével eltér a kalkofil réz és ezüsttől. A sajátságoknak az ezüsttől az aranyig történő fordított irányú lefutását egyedül a lantanida-kontrakcióval értelmezték[23,3,19]. Azonban, ha összehasonlítjuk a fémes rádiuszokat (3. táblázat) valamint az atomtérfogatok változását (9. ábra) az ötödik és hatodik periódusban, világosan látható, hogy a lantanida-kontrakció hatásának maximuma a hafniumnál van, innen balról jobbra a platina felé haladva egyre csökken a hatás, viszont az iridiumtól illetve platinától kezdve ismét növekvő kontrakciós hatással találkozunk, és így az arany atomrádiusza és atomtérfogata kisebb, mint az ezüsté. Ez a változás semmi esetre sem értelmezhető egymagában a lantanida-kontrakció hatásával, csak az átmenetifém- és lantanida-kontrakció együttes kettős kontrakciós hatásával.

3. táblázat

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
1,79	1,583	1,436	1,362	1,358	1,324	1,342	1,372	1,444
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
1,87	1,57	1,429	1,369	1,371	1,337	1,354	1,384	1,442

Már az előző vizsgálatok során[15] rámutattunk arra, hogy az átmenetifémek olvadáspontjai egy oszlopon belül a főkvantumszám lineáris függvényei. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az átmenetifémek kötéserősségére és így az olvadáspontjára is több tényező gyakorol befolyást, így a kötést létrehozó elektronok száma, a 3 *d*, 4 *d* és 5 *d* pályák relatív stabilitása a lantanida-, átmenetifém- és kettős kontrakció. E hatások az egyes oszlopokban és a periódusokban különböző mértékben vehetnek részt a kötés kialakításában[13, 12] és végeredményben eredményezhetnek egy oszlopon belül közel lineáris emelkedést. Mindenesetre pl. a platina kismértékű kiesését a nikkel, palládium, olvadáspont relációból reálisnak kell tartanunk, valószínű, hogy ennek oka főleg a kettős kontrakció erős hatásában keresendő. A kettős kontrakció hatásának maximumát azonban csak az 5 *d* pálya teljes lezárásakor az aranynál éri el ($5d^9\ 6s^1 \rightarrow 5d^{10}\ 6s^1$).

A kettős kontrakció teszi lehetővé az arany és az ezüst fémes keverékkristályok alakjában történő együttelőfordulását[17].

Az arany utáni elemeknek, a főoszlopok utolsó tagjainak fizikai és kémiai sajátságokban a főoszlopok első, harmadik és negyedik tagjainak értékei által meghatározott egyenesétől mutatott eltérése szintén e kettős kontrakció hatásával értelmezhető. Így pl. a vegyületek termodinamikai sajátságait vizsgálva[8] látható, hogy a hatodik periódus elemei által alkotott oxidok ekvivalens standard képződéshő-értékei jóval kisebbek, mint az ötödik periódusé, így a berilliumoxid, cinkoxid és kadmiumoxid relációhoz viszonyítva igen kicsiny a higanyoxid standard ekvivalens képződéshő-értéke. A magnéziumoxid és cinkoxid értékeinél mutatkozó változással paralel a kadmiumoxid—higanyoxid értékcsökkenés. E ténnyel van szoros kapcsolatban az, hogy az $Au^+ \rightarrow At^{7+}$ felé haladva a 32-es konfigurációjú ionok létrehozásához szükséges nagy ionizációs potenciált nemcsak a $4f$[19], hanem a $4f$ és 5 *d* elektronok beépülése által létrehozott kettős kontrakciós hatás okozza.

Mindenesetre a legkülső héj *s*, majd *p* pályáinak elektronokkal történő szukcesszív feltöltése folytán e hatás is balról jobbra haladva fokozatosan lecsökken.

Kétségtelen, hogy az átmenetifém- és kettős kontrakció csak a lantanida-kontrakció analógjai, azonban e fogalmak igen előnyösen használhatók, ha az elemek fizikai és kémiai sajátságainak lefutása és a periódusos rendszerben elfoglalt helye közti összefüggéseket keressük. Az elemek egyes fizikai-kémiai állandóinak periódikus függvényét vizsgálva látható, hogy ezek kialakításában több tényező játszik szerepet, azonban e kontrakciók hatásának figyelembevétele a változások kvalitatív értelmezésénél igen jó segítséget nyújt. További vizsgálatok szükségesek, melyek az effektív magtöltések segítségével a kontrakciós hatások kvantitatív kiértékelését célozzák.

Ez úton mondok köszönetet *Szabó Zoltán* professzornak értékes tanácsaiért és segítségéért, valamint *Koch Sándor* professzornak, a vele folytatott geokémiai diszkussziókért.

Összefoglalás

A szerző kimutatta, hogy a főoszlopok első tagjainak kiugrása relatív, valójában a második tagok esnek ki, aminek oka az első és harmadik tagok elektronburkának nagyobb kompaktsága. A harmadik tagok nagyobb kompaktságát viszont az átmenetifémek beépülése folytán megnövekedett effektív magtöltés által okozott *átmenetifém-kontrakció* értelmezi. E kontrakcióval sok, eddig nem magyarázott izomorfia hozható összefüggésbe. Az átmenetifém-kontrakció a főoszlopoknak nemcsak a harmadik, hanem a negyedik és ötödik tagjaira is hatást gyakorol. Találkozása a Goldschmidt-féle lantanida-kontrakcióval, *kettős kontrakció* alakjában értelmezi többek között az arany különleges helyzetét valamint az arany utáni elemeknek, a főoszlopok utolsó tagjainak kiesését a főoszlopok első, harmadik és negyedik tagjainak értékei által meghatározott lineáris relációból.

Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet.

Érkezett: 1954. X. 26.

The influence exerted by transition metal contraction and double contraction on the periodicity of the physical and chemical properties of the elements *B. Lakatos*

It has been shown that the jump of the values of the first members of the major group of the periodic system is relative, in fact the values of the second members are those which undergo the jump. This is due to the greater compactness of the electronic shell of the first and third members. The greater compactness of the third members of the major group again accounts for the effect of the *transition metal contraction* caused by the effective nuclear charge increased with the building up of transition metals. With the conception of the transition metal contraction a number of isomorphisms uninterpreted so far, can be understanded. Transition metal conctraction also exerts an effect, not only on the third, but also on the fourth, fifth and sixth periods. Its interference with the lanthanide contraction as »*double contraction*« can be observed *inter alia* in the case of gold, thus interpreting its specific position. The deviation of the chemical properties of the last members of the major group (the elements after gold) from the straight line determined by the first, third and fourth members can similarly be attributed to the effect of this double contraction.

Új elemek II.

A 87. elem: a francium

T. KLIVÉNYI GIZELLA és LAKATOS BÉLA

Mendelejev mutatott rá először, hogy a periódusos rendszerben a 87. helyet egy alkálifémnek, a cézium magasabb homológjának kell elfoglalnia. Azóta a kutatók a különféle technikai módszerek egész sorozatát (tömegspektrográf, x-sugarak, emissziós spektrum stb.) használták fel, hogy ezt a várhatóan legelektropozitívabb alkálifémet, az ekacéziumot, a cézium és rubidium ásványaiban megtalálják, ahol normális körülmények között a természetben elő kellene fordulnia[1—12]. Azt is remélték, hogy a 87. elemet a természetes radioaktív elemek között fogják megtalálni, ugyanis a 89. elem két izotopjából, az $^{227}_{89}Ac$ és a MTh_2 ($^{228}_{89}Ac$) -ból keletkezhet francium, ha α-sugárzást bocsájtanak ki. Ezt az α-sugárzást *Cranston* 1913-ban[13—16] és *Gueben*[17] 1933-ban kimutatta, azonban a 87-es elem létezését a rövid bomlási idő miatt ezek a munkák nem erősítik meg. *Meyer*, *Hess* és *Paneth* Bécsben 1914-ben kimutatták, hogy az aktinium egy 3,5 cm hatótávolságú α-sugárzást ad[18], de később kiderült, hogy ezt a palládium okozza.

Hulubei román kutató a pollucit, lepidolit, beril és autunit ásványokból kivont alkálifém-kloridok Röntgen-spektruma[19] alapján is felfedezni vélte a 87. rendszámú elemet és *moldávium*-nak nevezte el.

Mivel a franciumot a kezdeti kutatásoknál a természetben hiába keresték, egy olyan elmélet alakult ki, miszerint a francium az elektronburok instabilitása miatt nem is létezhet. Meg kell jegyezni, hogy ez utóbbi azonban csak a francium fémes állapotának nagy instabilitását okozná. Ugyanis az elemi franciumnak ezt a labilis elektronburkát egy 7s elektron leadása, egy radon konfigurációjú Fr^+-ion képződése közben stabilizálná. Feltették, hogy ha az alkálifémek atomtérfogat növekedését a franciumra extrapolálnánk, olyan nagy atomtérfogat adódna, amely az egész atomot instabilissá tenné. Ezzel szemben franciumvegyületeket sikerült előállítani, másrészt kiderült, hogy rövid élettartamát nem az elektronburkának, hanem magjának instabilitása okozza. Kétségtelen, hogy ha a litium és nátrium atomtérfogata közötti különbség négyszeresét hozzáadva a nátriuméhoz, extrapolálnánk a francium atomtérfogatát, nagyfokú elektronburok instabilitás volna várható, ami miatt fémfranciumot előállítani nem lehetne. Azonban a francium atomtérfogata kisebb az előbbi extrapolációból adódónál, ugyanis a rendszerek energiaminimumra való törekvésének megfelelően az egyes belső pályák utólagos feltöltése erős kontrakcióhoz vezet, mint amilyen az átmenetifém-, a lantanida- és kettős kontrakció[20]. A kontrakciók eredményeképpen relatíve összehúzódnak még az alkálifémek elektronburkai is (különösen a belső héjak), úgyhogy feltehetően az elemi francium elektronburka sem válik instabilissá.

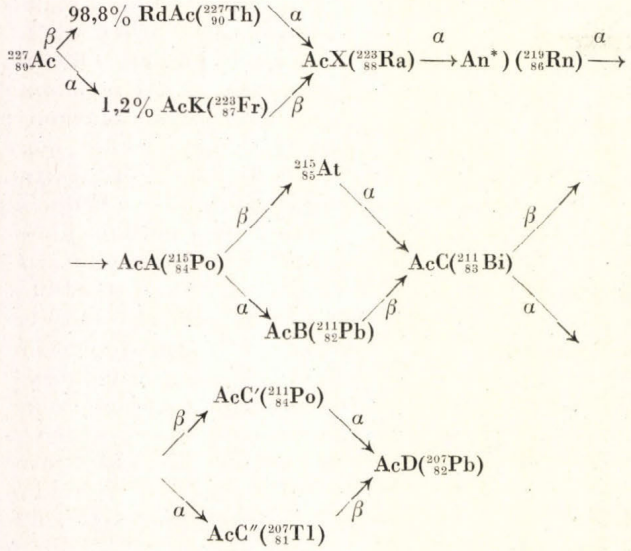
Végre egy francia vegyésznő *Marguerite Perey* fedezte fel az aktinium bomlástermékei között 1939-ben[21]. Kiderült, hogy ennek az elemnek a legfeltűnőbb jellemzője *bomlékonysága*. A 101 ismert elem között ez a legrövidebb élettartamú radioaktív nyomelem, éppen ezért a francium kémiája meglehetősen homályos pontja a kutatásnak.

A legelső francium izotop, amelyet az aktinium bomlástermékei közül *Perey* izolált ^{223}Fr (AcK). *Perey*

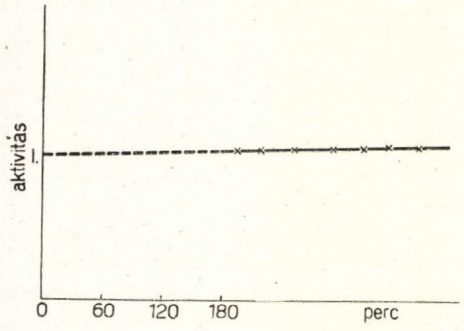
[1] *Dobroserow:* Ukrain. Chem. Zsurnal, *8.* 1925. 497.
[2] *Loring:* Chem. N., *140.* 1929. 180.
[3] *Allison, Bishop, Sommer* és *Christiensen:* J. Am. Chem. Soc., *54.* 1932. 613.
[4] *H. Hulubei:* C. R. Ac. Sc., *202.* 1936. 1927.
[5] *Bainbridge:* Phys. Rev. *34.* 1929. 752.
[6] *Allison* és *Murphey:* Phys. Rev., *51.* 1930. 285.
[7] *Comstock:* Phys. Rev., *53.* 1937. 776.
[8] *J. Papish* és *E. Walner:* J. Am. Chem. Soc., *51.* 1931, 3818.
[9] *F. R. Hirsch:* Phys. Rev., *51.* 1937. 584.
[10] *H. Hulubei:* Compt. Rend., *209.* 1939. 675.; Acad. Romana. Chem. Sect. Shientifice, *15.* 1940. No. 9.; Phys. Rev., *71.* 1947. 740.
[11] *H. Hulubei:* C. R. Ac. Sc., *205.* 1937. 854.
[12] *F. R. Hirsch:* Phys. Rev., *63.* 1943. 93.
[13] *J. A. Cranston:* Phil. mag., *25.* 1913. 712.
[14] *Hahn:* Phys. Zeitschr., *9.* 1908. 246.
[15] *Hahn* és *Erbacher:* Phys. Zeitschr., *27.* 1926. 531.
[16] *G. V. Hevesy:* Danske, Vid. Selsk. Math. Phys. Medd., *7.* 1926. 11.
[17] *G. Gueben:* Thèse Université de Liége, 1933.
[18] *Meyer, Paneth, Hess:* Wiener Ber., *123.* 1914. 1459.
[19] *Meyer, Schweidler:* Radioaktivität, *471.* 1927.
[20] *Lakatos B.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 210.
[21] *M. Perey:* C. R. Ac. Sc., *203.* 1939. 97.; J. Phys. X. 1930. 435.; Societé de Chimie Physique, *43.* 1946. 1952. J. Chim. Phys., *43.* 1946. 155.

az új elem nevéül először származására való tekintettel az AcK nevet választotta, az egyes izotopok könnyebb elhatárolása miatt azonban elfogadta a *Paneth* által ajánlott *francium* (Fr) elnevezést[22—23].

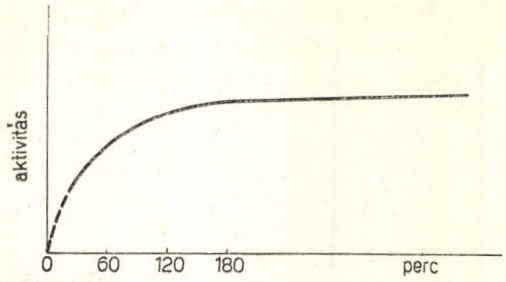
Az aktinium bomlástermékeitől való elkülönítés hosszadalmas tisztítási műveleteket igényel. Ugyanis az aktiniumból kiinduló β-sugárzás, mely ugyan nem a franciumhoz vezet, de ezt a következő bomlástermékekkel szennyezi[24].



A RdAc-t, mely a tórium izotopja, cériumhidroxiddal lehet eltávolítani ammónia-nyomok jelenlétében, oxigénnel telített közegben. Az AcX-et (rádiumizotop) szénsavmentes ammóniával vagy ammóniumszulfiddal bárium jelenlétében. Az előbbi módszernél az aktinium csapadékba kerül, az utóbbinál oldatban marad. Az AcD-t (ólomizotop) kénhidrogénnel ólom jelenlétében választják le. Amikor a terméket a tisztítás után néhány órával megmérik, (miközben az anyag megszárad és kiizzítás után a mérlegre viszik) a származékok aktivitásánál egy kis emelkedés vehető észre. Az aktivitás kísérletileg mért pontjai mind egy egyenesen vannak, és úgy gondolhatnánk, hogy extrapolálni lehet az időszámítás kezdetére is, amikor megkaphatnánk a tiszta aktiniumhoz tartozó I_0 intenzitást (1. ábra). Azonban ha a lehető legnagyobb gyorsasággal végzik is az elválasztást, az utolsó tisztítás után következő 20 perc mulva a β-sugárzásnak igen erős megnövekedését lehet megfigyelni (2. ábra), egészen egy maximális értékig.



1. ábra



2. ábra

Ennek az új sugárzásnak a fele egy 0,18 mm-es alumínium-rétegben abszorbeálódik. Ebből vonták le azt a következtetést, hogy létezik egy új természetes radioaktív elem, amelyet az aktinium tisztításakor el lehet különíteni, amely nem válik le a tórium- és rádium-izotopot tartalmazó csapadékkal és nem csapódik le nátriumkarbonáttal sem. Az anyalúg a lecsapás után 21 perces félidejű β-sugárzást bocsát ki, tehát valószínűleg itt egy új alkálifém jelenlétével kell számolni. Megerősítette ezt a felfedezést az, hogy nátriumperklorráttal való lecsapás esetén alkoholos közegben cézium vagy rubidium jelenlétében olyan csapadékot kaptak, amelynek aktivitása a 21 perces periódusnak megfelelően csökken[25]. Mivel ez az alkálifém az aktiniumból származik, valószínű hogy a 87-es elemnek kell lennie, csak azt kellett még felkutatni, hogy ezen elem létrejövetelekor kimutatható-e az α-sugárzás fellépése.

Perey és *Lecoin*nak sikerült kimutatnia az aktiniumból származó, a 87-es elemhez vezető α-sugárzás létezését[26, 27], amelynek hatótávolsága 3,46 cm. Ez a sugárzás lefényképezhető, sőt erre vonatkozóan *Bellevue* mágneses spektrografikus méréseket is végzett. Az aktinium atomjai közül csak $1{,}2 \pm 0{,}1\%$ bomlik el α, a többi 98,8% pedig β-sugárzás kibocsátása közben. Ezt a β-sugárzást azonban csekély energiája miatt (amely valószínűleg 10 keV alatt van), kis nyomáson Wilson-kamrában nem lehetett megfigyelni. Az aktinium γ-sugárzása $36{,}8 \pm 0{,}7$ keV-nak vehető fel[28, 29].

Az AcK a francium elsőnek felfedezett és egyúttal leghosszabb életű izotopja *fizikai sajátságainak vizsgálatánál* a sok aktiniumot tartalmazó preparátummal igen gyorsan kellett dolgozni. Figyelembe véve még a francium kis százalékos előfordulását és gyors bomlását, érthető, hogy a francium összes tulajdonságait nem lehet meghatározni.

A francium *β-sugárzást bocsát ki*, melynek intenzitása 21 perc alatt a felére csökken. E β-sugárzás fele egy 0,18 mm-es alumínium-rétegen abszorbeálódik. Ezt a sugárzást Wilson-ködkamrában vizsgálva, energiamaximuma 1200 keV és a valószínű maximális emisszióhoz 150 keV tartozik. A francium γ-sugárzása egy 3 mm-es ólomrétegen abszorbeálódik. A fél abszorpciós koefficiens 3,42 g/cm² [30]. E sugárzás pontos meghatározására kísér-

[22] *M. Perey:* Compt. Rend., *208.* 1939. 97.; Nature, *144.* 1939. 326.; J. Phys. Radium, *10.* 1939. 435. 439.

[23] *F. A. Paneth:* Nature, *159.* 1947. 10.

[24] *A. Debierne:* C. R. Ac. Sc., *129.* 1899. 593.; C. R. Ac. Sc., 130. 1900. 206.

* Aktinon, a rádiumból származó radonhoz vagy a tóriumból származó toronhoz hasonlóan az aktinium X-ből származó emanáció.

[25] *M. Perey, M. Lecoin:* Compt. Rend., *212.* 1941. 893.

[26] *M. Perey, M. Lecoin:* Comp. R. Ac. Sc., *217.* 1943. 106.

[27] *M. Perey, M. Lecoin:* Cahiers de Phys., *20.* 1944.

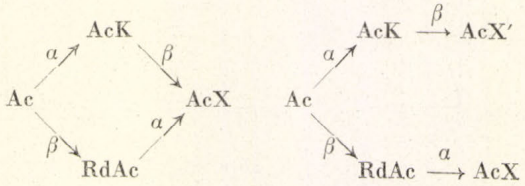
[28] *M. Lecoin, M. Perey, Tsien San-Tsing:* C. R. Ac. Sc., *146.* 1943. 217.

[29] *M. Lecoin, M. Perey, Tsien San-Tsiang:* Cahiers de Phys., *26.* 1944.

[30] *M. Perey:* Soc. de Ch. Phys., *43.* 1946. 263.

leteket végeztek xenon-kamrával is, ahol kimutatták a 95 keV-os γ-sugárzás létezését[31, 32, 33].

A francium β-sugárzással bomolva 88-as elemet, a rádium egyik izotopját adja. A bomlásnál két eset lehetséges :



A második lehetőség arra mutat, hogy az AcX-nek (rádiumnak) magizomerjeihez vezet az aktiniumnak két úton történő elbomlása. Az energetikai viszonyokat a következőkben tüntettük fel[34]:

α	Ac	$(5{,}1 \pm 0{,}3) \cdot 10^6$ eV
β	AcK	$1{,}2 \pm 0{,}1$
γ	AcK	0,1
		$(6{,}4 \pm 0{,}4) \cdot 10^6$ eV

β Ac + γ Ac $(0{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^6$ eV

α	RdAc	6,15
γ	RdAc	0,1
		$(6{,}35 \pm 0{,}2) \cdot 10^6$ eV

Az AcK, azaz a francium *kémiai tulajdonságai* már az aktiniumtól és ennek bomlástermékeitől való elválasztás során megmutatkoztak. Sói vízben oldódnak, savak : HCl, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH, $(COOH)_2$, HF oldják, nem csapható le NH_4OH-, NaOH-, KOH-dal és a megfelelő karbonátokkal[35a]. Sem a kénhidrogén, sem az ammóniumszulfid nem választja le. Így az aktiniumot hordozó lantán ammóniumhidroxid, ammóniumszulfid, nátriumkarbonát vagy hidrogénfluorid segítségével csapható le. Ebből a szüredékből az ólom vagy bizmutszulfid csapadék nem viszi magával a franciumot és az így oldatban marad. Az aktinium bomlástermékeit az AcX ($^{223}_{88}$Ra) -t és az AcC″ ($^{207}_{81}$Tl) -t is tartalmazó oldatból a szennyező részek nátriumkarbonáttal, ammóniumkarbonáttal vagy ammóniumhidroxiddal csaphatók le. A rádium nyomai eltüntethetők egy második nátriumkarbonátos lecsapással, báriumklorid jelenlétében. Az AcC″ lecsapható káliumszulfiddal vagy káliumtartaráttal és tiszta radioaktív francium marad a szüredékben.

Az Ac bomlástermékeinek $(NH_4)_2CO_3$-oldatban mutatott oldékonysági különbsége alapján sikerült az AcK ($^{223}_{87}$Fr)- és AcC″ ($^{207}_{81}$Tl)-t papírkromatográfiai úton AcX ($^{223}_{88}$Ra)-tól és AcB ($^{221}_{82}$Pb)-től elkülöníteni[35b]. Az AcC″ kémiai eltávolítása után relatíve tiszta Fr volt nyerhető.

A francium, mint a rubidium és cézium magasabb homológja, ezek oldhatatlan sóival volt lecsapható. A francium együtt kristályosodik a következő céziumsókkal, *egyszerű sók*at képezve, ahol 50—100%-os a koprecipitáció : perklorát alkoholos közegben, pikrát szintén alkoholos közegben, jodát és tartarát. Ez utóbbi csak tömény és ecetsavval eléggé savanyú közegben válik le. Ha káliumtartalmú ecetsavas közegben dolgozunk, káliumhidrotartarát válik le és a francium oldatban marad. A rubidium tartarátja sokkal jobban oldódik, mint a káliumé, a céziumé még ennél is jobban oldódik. Általában tehát az egyszerű sók oldékonysága a nátriumtól a céziumig nő. Így érthető, hogy a francium nem válik le a káliumhidrotartaráttal.

Ha *kettős sók* alakjában csapják le a franciumot, együtt kristályosodik a cézium és rubidium kloroplatinátjával (Cs_2PtCl_6, Rb_2PtCl_6) klorobizmutátjával ($CsBiCl_4$), kloroantimonátjával ($CsSbCl_6$), a nátrium és cézium kettős kobaltnitritjével ($NaCs_2[Co(NO_2)_6]$). Kvantitatíve lecsapható céziumklorosztannáttal sztanniklorid-feleslegben dolgozva. Tudjuk, hogy az alkálifémek kettős sóinak oldékonysága a litiumtól a céziumig csökken és hogy a rubidium klorosztannátja sokkal oldhatóbb, mint a céziumé. Ha híg oldatban cézium és rubidium jelenlétében dolgozunk, a francium a cézium klorosztannátjával csapódik le, míg a rubidium oldatban marad. A francium itt is, mint ahogy várható volt, a céziumot követi inkább, mint a rubidiumot. A francium tehát könnyen lecsapható kettős sók alakjában, cézium jelenlétében.

A francium kémiai tulajdonságai, amint ez különösen klorosztannátjának, de ugyanígy tartarátjának kémiai vizsgálatából is kitűnik, inkább a *céziumot követik*, mint a rubidiumot vagy a többi alkálifémeket, *viselkedésében anomáliák nem tapasztalhatók*. A francium gyors bomlása miatt egyes lassú reakciókat nem lehetett elvégezni.

Kísérleteket végeztek arra vonatkozóan is, hogy a franciumot *hordozómentes állapotba* hozzák. Ezt az eljárást a *Glendenin* és *Nelson*[36, 37] által az urániumból származó cézium hasadási termékek aktivitásának izolálására kidolgozott eljárás mintájára *Hyde*[38] végezte el. Ugyanis, ha a francium nagy hasonlóságot mutat koprecipitációs viselkedésében a céziumhoz, akkor az is várható, hogy ez az eljárás célszerű változtatással alkalmas lesz a francium izolálására is.

Egyik ilyen eljárás, amely a franciumsók *oldékonysági viselkedésén* alapszik[39] az, hogy a protonnal bombázott tóriumot sósavban feloldják és céziumklorid hozzáadása után a franciumot vivő céziumot szilikovolframsavval lecsapják. A céziumszilikovolframátot kimosva, nátriumhidroxidban feloldva, perklórsavval bepárolják, felhígítják és a szilikovolframsav-csapadékot lecentrifugálják. Az oldatot perklórsavval ismét bepárolva etilalkohollal

[31] *M. Lecoin, M. Perey, Tsien San-Tsiang :* C. R. Ac. Sc., *146.* 1943. 217.

[32] *M. Lecoin, M. Perey, Tsien San-Tsiang :* Cahiers de Phys., *25.* 1944.

[33] *M. Perey, Guillot :* C. R. Ac. Sc., *225.* 1947. 550.

[34] *M. Perey,* J. Chim. Phys., *43.* 1946. 269. ; C. R. Ac. Sc., *214.* 1942. 797.

[35a] *M. Perey :* Bul. Soc. Chim. France, *18.* 1951. 779.

[35b] *M. Perey, J. P. Adloff :* Compt. rend., 236. 1953. 1163 ; *239.* 1954. 1389.

[36] *L. E. Glendenin, C. M. Nelson :* National Nuclear Energy Series, Prutonium Project, Record, Vol. 9 B »Radiochemical Studies : The Fission Products« Paper 283.

[37] L. *36.* 285.

[38] *E. K. Hyde :* J. Am. Chem. Soc., *74.* 1952. 4181.

[39] *F. Hagemann, L. I. Katzin, M. H. Studier, G. T. Seaborg, A. Ghiorso :* Phys. Rev., *79.* 1950. 435.

vették fel, amikor a céziumperklorát csapadék alakjában levált. Ezt a csapadékot desztillált vízben feloldották. A francium jellemző α-részecskéi tanulmányozásához igen vékony rétegre van szükség. Ilyen réteget úgy lehet készíteni, hogy ha a végső franciumsót tartalmazó oldat egy alikvot részét platinalemezről elpárologtatják. E felett a lap felett néhány mm magasságban egy másik platinalap van. Ha az alsó lapot oxigénnel táplált gázlánggal hirtelen melegítik, a cézium- és a franciumsó a felfogó lemezre különlegesen vékony hártya alakjában le fog rakódni. Így lehetségessé válik a francium több, mint 90%-ának átvitele, ha a cézium mennyisége a mintában aránylag kevés.

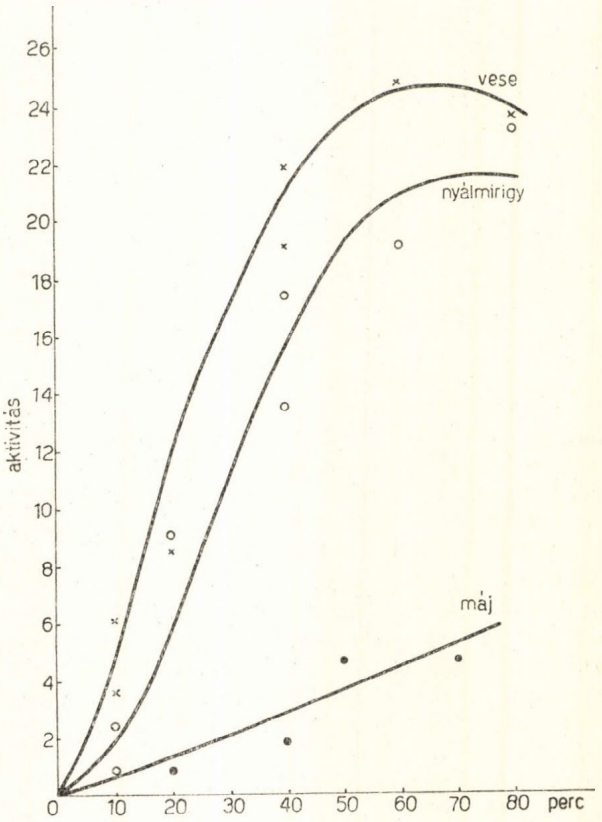
Ez az eljárás kb. egy órát vesz igénybe, a cézium és saját bomlástermékeit kivéve más szennyezést nem tartalmazó, különösen nagy tisztaságú franciumsót ad. Sokszor kívánatos azonban, hogy a hordozót teljesen kiküszöböljék és a lehetőséghez képest az időt is lecsökkentsék. Ilyenkor a szilikovolframsavval való lecsapás alkalmazható. Ez az eljárás azon alapszik, hogy a szilikovolframsav, amely koncentrált sósavban oldhatatlan, koprecipitálja a nyomnyi mennyiségű franciumot. A franciumot tartalmazó szilikovolframsavat desztillált vízben feloldják, és az oldatból a franciumot a szilkovolframsavtól azután kationcserélő gyantával választják el. Az egyszerű kationcserélő oszlopon (Dowex 50) a francium erősen megkötődik. Majd koncentrált sósavval a francium leoldható, és az eredmény tiszta hordozómentes franciumsó-oldat. Ez az egész eljárás igen gyors, kb. 30 percet vesz csak igénybe és ismételt használat esetén is igen jó eredményeket ad.

Az ioncserélő eljárás helyett az oldószeres extrakciós eljárást is lehet alkalmazni, hogy a franciumot a szilikovolframsavtól elválasszák. Kivonószerként ekkor etilétert alkalmaznak, amely kioldja a szilikovolframsavat és a vizes fázisban visszamarad a francium. Ez az eljárás nem olyan kielégítő, mint az ioncserélő módszer, ugyanis a szilikovolframsav egy kis része visszamarad a vizes fázisban, viszont hasznos, amikor egy gyorsabb elválasztás szükséges és egy semleges anyag csekély mennyisége nem zavar.

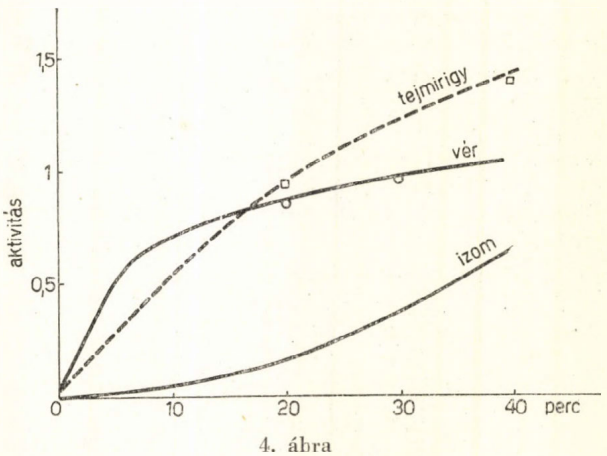
Érdekes, hogy a francium egy szabad savval, mint a szilikovolframsav ilyen jól koprecitál. *Hyde* ezt azzal magyarázta, hogy a szabad heteropolisav és sói között izomorf rokonság van (pl. a borovolframsav izomorf az ammóniumvolframáttal, a szilkovolframsav izomorf a litiumszilikovolframáttal, a foszforvolframsav izomorf a nátriumfoszforvolframáttal). Ha figyelembe vesszük még azt, hogy milyen kis oldékonysággal rendelkezik a szilikovolframsav, akkor érthetővé válik, hogy a francium és cézium nyomnyi mennyiségei ilyen jól koprecipitálnak a szabad szilikovolframsavval. Ezzel szemben a megfelelő sók nagyobb oldékonysága miatt más ionok (Rb^+, Ba^{2+}, Ra^{2+}) nem koprecipitálnak. Ezek az eljárások alkalmasak arra, hogy az *AcK-t a* ^{227}*Ac-től elválasszák.*

Az AcK sugárzást β-számlálóval követték, az α-sugárzás mennyiségét pedig egy 48 elektroncsöves differenciál analizáló berendezéssel mérték. *Meghatározható az aktinium aktivitása* igen nagy pontossággal *más radioaktív elemek jelenlétében és bármilyen aktinium-származékok mellett.* Alkalmasak ezek az eljárások arra is, hogy a ^{221}Fr 4,8 perces izotopját *elválasszák anyaelemétől*, a ^{225}Ac-tól. Jól alkalmazható a szilikovolframsavas módszer a *cézium radioizotopok elválasztásánál.*

A franciumot felhasználták biológiai kísérleteknél[40] is. A franciumot tartalmazó oldatot patkány bőre alá fecskendezték és figyelték a felszívódás gyorsaságát. A kísérlet alatt az állatokat deszkára erősítették és Geiger-számlálóval mérték a különböző szövetek aktivitását (3. és 4. ábra). Azt tapasztalták, hogy a kiürítő szervek a legaktívabbak.



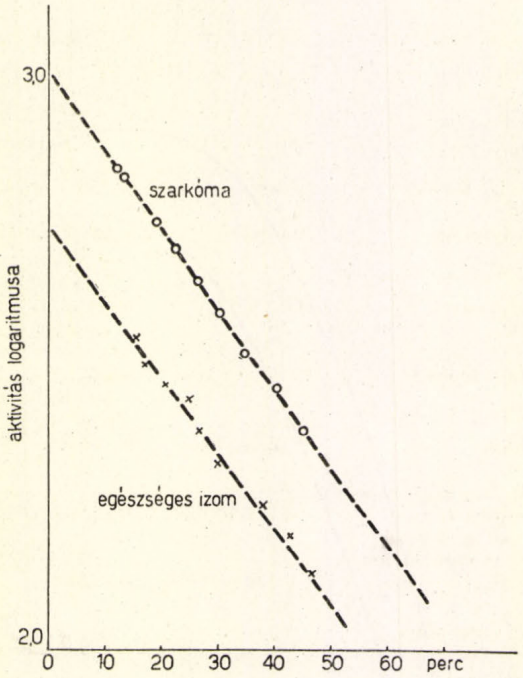
3. ábra



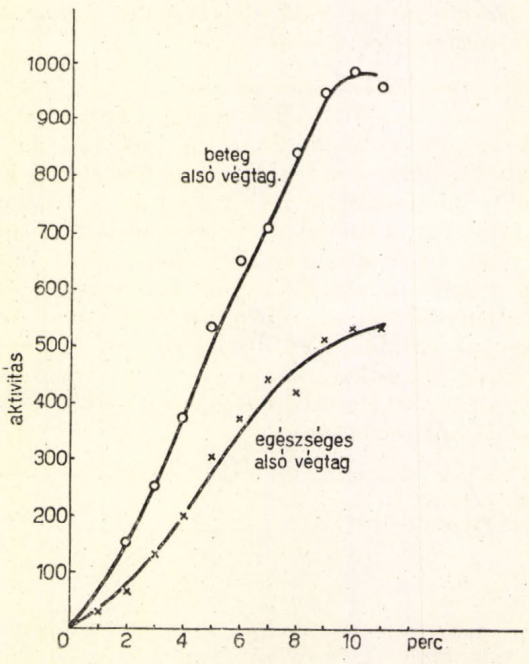
4. ábra

[40] *M. Perey, A. Chevallier:* Compt. rend. Soc. Biologie, *145.* 1951. 1205.

Megvizsgálták azt is, hogy hogyan viselkedik a francium *rákos szövetekkel szemben.* E célból patkányok comjában szarkomát létesítettek olajos metilkolantrén-oldat befecskendezésével. Ezekbe az állatokba azután franciumsó-oldatot injekcióztak. Bizonyos lappangási idő után az egészséges és a rákos szövet aktivitását vizsgálták. A kísérletek azt mutatják, hogy minden esetben, ahol rák jelenléte kimutatható, a rákos szövet aktivitása sokkal nagyobb, mint a közönséges izomszöveté (5. és 6. ábra). Két esetben, amikor a rákosnak tartott szövet nem volt az, az aktivitás hasonló volt a kísérlet alá nem vett szövetéhez. A rákos szövetek sejtjei ui. átjárhatóbbakká válnak a franciummal szemben és így bizonyos mennyiségű franciumnak a befecskendezésével a rák jelenléte megállapítható.



5. ábra



6. ábra

A franciumnak jelenleg 8 *izotopja ismeretes*[41, 42].

1. táblázat

A francium izotopjai

Izotop	Felezési idő	Sugárzás	A sugárzás energiája (MeV)	Eredet
^{223}Fr (AcK)	21 perc	β α (4×10^{-3}%)	1,2	Természetes eredetű az ^{235}U bomlási sorban
^{222}Fr	15 perc	β 99% α 0,01—0,1	—	Th hasadási terméke
^{221}Fr	4,8 perc	α	6,30	^{225}Ac leányeleme az ^{233}U bomlási sorban
^{220}Fr	27,5 mp	α	6,69	^{224}Ac leányeleme a ^{228}Pa bomlási sorban
^{219}Fr	0,02mp	α	7,30	^{223}Ac leányeleme a ^{227}Pa bomlási sorban
^{218}Fr	5×10^{-3} mp	α	7,85	^{222}Ac leányeleme a ^{226}Pa bomlási sorban
^{217}Fr	—	α	8,3	^{225}Pa származék
^{212}Fr	19,3 perc	α 56% β 44%	6,40	Th hasadási termék

A legismertebb a 21 perces fél-élettartamú β-sugárzó AcK (^{223}Fr), amely a 227-es Ac-ból származik. A francium másodiknak felfedezett izotopja a ^{221}Fr volt[43, 44]. Ez a ^{223}U bomlási sorában tűnt fel. A protaktinium által megindított bomlási sorban voltak megállapíthatók a ^{220}Fr, ^{219}Fr és ^{218}Fr izotopok[45, 46]. Ezek rövid életűek, α-sugárzók, tanulmányozni őket csak egyensúlyban, hosszabb életű elődjeikkel együtt lehetett. A protaktinium bomlási sorában végzett kutatások alkalmával sikerült egy kevés előzetes adatot kapni a ^{217}Fr-ról[47]. Berkeleyben, ahol a különböző francium frakcióknak tóriumtól való elkülönítésével foglalkoztak, sikerült kimutatni a ^{222}Fr-[48] és a ^{212}Fr-ot[49,50]. Más

[41] *J. M. Hollander, I. Perlman, G. T. Seaborg:* Rev. Mod. Phys., *25.* 1953. 599.

[42] *E. K. Hyde:* J. Phys. Chem., *58.* 1954. 1. 21.

[43] *A. C. English, T. E. Cranshaw, P. Demers, J. A. Harvey, E. P. Hincks, J. V. Jelley* és *A. N. May:* Phys. Rev., *72.* 1947. 253.

[44] *F. Hagemann, L. I. Katzin, M. H. Studier, A. Ghiorso* és *G. T. Seaborg:* Phys. Rev., *72.* 1947. 252.

[45] *A. Ghiorso, W. W. Meinke* és *G. T. Seaborg:* Phys. Rev., *74.* 1948. 695.

[46] *W. W. Meinke, A. Ghiorso, G. T. Seaborg:* Phys. Rev., *81.* 1951. 782.

[47] *J. D. Keyes:* Ph. D. Thesis, McGill University, 1951.

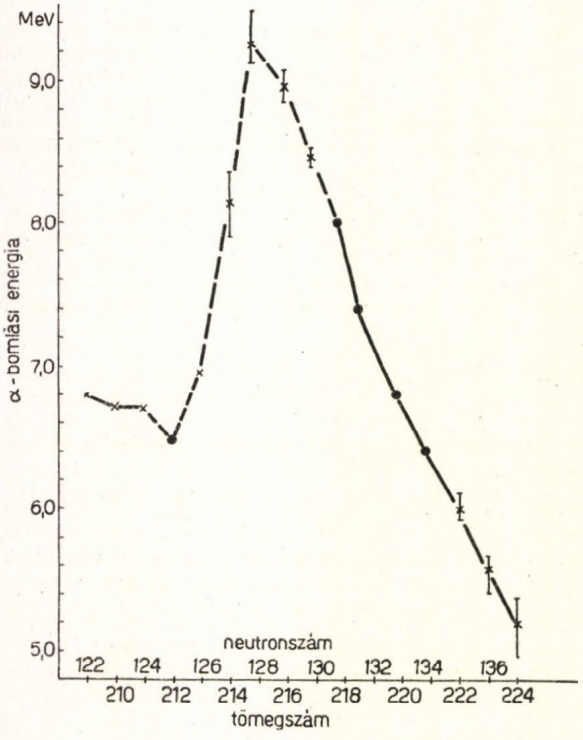
[48] *E. K. Hyde* és *A. Ghiorso:* University of California a Radiation Laboratory Unclassified Report UCRL—593 (1950. February), nem közölt.

[49] *E. K. Hyde, A. Ghiorso* és *G. T. Seaborg:* Phys. Rev., *77.* 1950. 765.

[50] *E. K. Hyde, F. Asaro:* nem közölt adatai, 1952. december, l. *42.*

francium izotopra elfogadható bizonyítékot nem találtak. Tömegük 205-től 220-ig terjedhet, s félidejük felső határa öt perc.

Felhasználva a francium-izotopokra vonatkozó adatokat, az α-bomlási energiát a tömegszámokkal szemben grafikonon ábrázolva, a 7. ábrát kapjuk. A kísérletileg talált adatokat pontok mutatják. Néhány becsült adat is szerepel az ábrán, ezeket keresztek és szaggatott vonalak jelzik. A ^{215}Fr-tól felfelé az α-bomlási energia csökkenése a tömeg növekedésével valószínű, így a ^{222}Fr és ^{223}Fr izotopok praktikusan β instabilisak. A 215 tömegszám alatt az α bomlási energia egy erős szakadás után minimum-görbén megy át. A minimumnak megfelelő ^{212}Fr izotop ebben a tartományban a legstabilisabb, amint ezt a 19 perces félélettartama is mutatja.



7. ábra

A 7. ábra α-bomlásra vonatkozó adatait fel lehet használni arra, hogy néhány ismeretlen izotop α felezési idejét megbecsüljük.

A francium sajátságai mindenben megfelelnek az alkálifémsorozat legutolsó tagjának, így a francium a legpozitívabb karakterű elem, és valamennyi vegyületében Fr^+ alakban fordul elő. Így azok az extrapolációk, amelyek a francium fizikai-kémiai állandóinak értékeit a többi alkálifémek adatai segítségével végezték[51—56] létjogosultak, és így az extrapolált értékek valószínűleg nem nagyon térnek el a valódi adatoktól. A 2. táblázatban néhány extrapolált adatot tüntettünk fel:

2. táblázat

Sajátság	Érték	Szerző
Ionizációs potenciál	4,0±0,1 eV (I)	*W. Finkelnburg*
	21,5±0,7 eV (II)	
	4,11±0,2 eV (I)	*H. Jagoda*
	3,82 eV (I)	*J. P. Varshni*
Kilépési munka	1,5 eV	*H. B. Michaelson*
Olvadáspont	20,0±1 C°	*Szabó Z. G., Lakatos B.*
Forráspont	500±10 C°	*Szabó Z. G., Lakatos B.*
Szublimációshő	17,4±0,2 kcal	*Szabó Z. G., Lakatos B.*
Entrópia	22,5 cal/°mól	*D. Hart*
Fr_2O standard képződéshő (ΔH°_{298})	—81 kcal/mól	*D. Hart*
Fr_2O szabadenergia (ΔF°_{298})	—71,5 kcal/mól	*D. Hart*
Fr_2O entrópiája (298,16° K)	37,5 cal/°mól	*D. Hart*
Fr_2O képződési entrópiája	—32 cal/°	*D Hart*

Review on the 87th element, the francium. *G. Klivényi* and *B. Lakatos*

It summarizes the articles of *M. Perey* and coworkers on the discovering, properties and isolation of francium. It is the last and the most electropositive member of the alkali metal group. Due to the instability of its nucleus it decomposes rapidly. Its chemical properties are rather similar to those of Cs than of Rb. There is no anomaly appreciable in its behaviour hence some of the extrapolated physico-chemical constants can be taken as reliable. The discovering of Fr rendered the rapid determination of Ac. There are also some interesting biological experiments which has been carried out with Fr.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. X. 6.

[51] *Szabó Z. G., Lakatos B.:* MTA VII. Osztályközlemények, *4.* 1954. 125.
[52] *D. Hart:* J. Phys. Chem., *56.* 1952. 202.
[53] *H. B. Michaelson:* J. Appl. Phys., *21.* 1950. 536.
[54] *W. Finkelnburg:* Phys. Rev., *77.* 1950. 303.
[55] *H. Jagoda:* J. Am. Chem. Soc., *54.* 1932. 3074.
[56] *Y. P. Varshi:* Z. Phys., *135.* 512. 1953.

Könyvismertetés

Lengyel Béla, Proszt János, Szarvas Pál: Általános és Szervetlen Kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1945. 806 oldal.

Az elmúlt évtized alatt felsőoktatásunk komoly fejlődésen ment keresztül. Ebben a fejlődésben nagy része volt azoknak a munkáknak és tankönyveknek, melyek magyar szakemberektől és szerzőktől magyar nyelven jelentek meg.

Mint valamennyi természettudomány, a kémia is az újabb felfedezések és kutatások következtében rohamos fejlődésnek indult. Az általános és szervetlen kémia modern egyetemi oktatása, a hallgatók és előadók, már régóta hiányát érezték egy olyan magyarnyelvű egyetemi tankönyvnek vagy monográfiának, melyből tanulmányaikban vagy előadásaikban komoly segítséget kapnak. A kémia eredményes oktatása a felsőbb évfolyamokon, a jó szakképzés nagymértékben attól függ, hogy a hallgató milyen tárgyi alapot kap az első évben, mennyire sikerül elsajátítania a természettudományos gondolkodásmódot. A felsőbb évek szakismerete tehát az általános és szervetlen kémiára épül fel.

Ezért azt hiszem nyugodtan állíthatom, hogy nagy érdeklődés előzte meg *Lengyel—Proszt—Szarvas:* Általános és Szervetlen Kémia könyvének megjelenését. A szerzőknek a könyv megírásánál többoldalú feladatot kellett megoldaniok. Legelőször is egy közel harmincéves űrt kellett pótolni, ezenkívül a könyvnek meg kellett felelni és ki kellett elégíteni a vegyész-, vegyészmérnök-, kémia-szakos tanár- és gyógy szerészképzés igényeit. Tehát a könyv megírásánál a gondos anyagösszeállítás és a modern kémiai tárgyalásmód mellett négy különböző irányú szakképzés szempontjait kellett figyelembe venni. Ugyanakkor arra is ügyelni kellett, hogy a könyv didaktikai és pedagógiai szempontból is megfeleljen a követelményeknek, tehát az anyag annak megfelelően legyen elrendezve és összeválogatva. Tekintettel kellett lenni arra is, hogy egy tankönyvnek a szükséges anyag ismertetésén kívül nevelő szerepet is be kell töltenie. A szaktárgyon keresztül való nevelés az, ami leginkább képes arra, hogy a hallgatót egyértelmű és rendszeres gondolkodásra szoktassa, önálló munkára nevelje. Végül vegyük figyelembe a tankönyvírók szempontjait, kik tudják, hogy művük az egyetlen magyarnyelvű tankönyv lesz, melynek az előbb említett többoldalú feladatot meg kell oldania. A tárgykör teljes részletességgel való kimerítése nem lehetséges, ugyanakkor mindenből annyit kell nyújtaniok, hogy a könyv használójakerek egészet kapjon. Jó tankönyv legyen, de hasznos kézi könyv is, hogy az, ki idevonatkozó ismereteit fel akarja újítani vagy kibővíteni, hasznos tanulmányt lásson benne. Szeretném még megemlíteni, hogy a könyv elolvasása után benyomásom az volt, hogy még az egyes előadók óhajainak is igyekeztek eleget tenni a szerzők. Ezek a szempontok együttesen természetüknél fogva nehézséget jelentenek, melynek megoldása nem könnyű feladat.

A szerzők előrebocsátva külön tárgyalják az általános kémiai részt, majd ezután következik a szervetlen kémiai anyag. Ez a tárgyalásmód a legszokásosabb nálunk, ez felel meg legjobban a didaktikai szempontoknak valamint annak a tapasztalatnak, melyet egyetemeinken — de külföldön is — az előadók már évtizedek óta leginkább használnak. De ezt a tárgyalásmódot kívánja meg a kémia fejlődése is, melynek során a leíró kémiából egyre inkább az ok—okozat összefüggéseket is tárgyaló tudomány lett. Alapos és mélyreható általános kémiai rész előrebocsátása nélkül a könyv szervetlen kémiai részében az egyes elemek és vegyületek sajátsága és viselkedése nem tárgyalható anyagszerkezeti és fizikai-kémiai szempotok figyelembevételével, háttérbe szorítva a lexikális adatokat. A könyv olvasója világosan látja az anorganikus kémiában a tulajdonságok értelmezését az általános kémiai részben ismertetett kémia és fizikai törvényszerűségek felhasználásával.

A könyv bevezető része és a történeti áttekintés keresztmetszetet ad a természettudományos kutatás céljairól, módszereiről és fejlődéséről. A hallgató megtudja, hogy a mai modern természettudományos kutatás módszere és tárgyalásmódja évszázados fejlődésnek lett a szükségszerű következménye. Az anyag különböző megjelenési formái, a kémiai jelenségek változatosságának egységes szempontból való megvilágítása természettudományos világnézethez vezet. Megismerjük a kémia fejlődésének történetét, a hazai vegytani kutatások megindulását és azokat a külföldi és hazai természettudósokat, kiknek munkája alapkövét képezte a mai modern kémiának. Magyar kémikusokra, magyar eredményekre való hivatkozás lényeges pedagógiai szempont a hallgatóság hazafias nevelésében.

A könyv általános kémiai része tizenkét fejezetre oszlik. Minden fejezet végén gondosan megválasztott és gondolkodásra késztető feladatok könnyítik meg az egyes törvényszerűségek és problémák megértését és alkalmazását. Az I. fejezet az anyaggal és energiával foglalkozik, bevezeti az anyag- és energiamegmaradás törvényét valamint az Einstein-féle ekvivalencia-elvet. A II. fejezet a halmazállapotokkal foglalkozik és azokat a fizikai alapfogalmakat tárgyalja, melyeknek megismerése feltétlenül fontos az anyag tulajdonságainak leírásához. A gáz, cseppfolyós és szilárd halmazállapot, a halmazálllapotváltozás majd az oldatok törvényeinek és az ezekkel kapcsolatos fizikai törvényszerűségek együttes tárgyalása lényegesen megkönnyítik a következő fejezetekben sorra kerülő kémiai fogalmak bevezetését. Ezután következik a sztöchiometria, kémiai rendszertan és termokémia III. IV. és V. fejezetként. Lépésről lépésre, egymásra építve ismerteti az egyes alapvető kémiai törvényszerűségeket. A teljesség kedvéért a termokémia végén kevés termodinamikát is találunk. A korlátolt lehetőségek következtében ez a három oldalra összezsugorított termodinamikai ízlelítő tulajdonképpen csak a figyelmet akarja felhívni arra, hogy a kémiai tulajdonságok tárgyalása az I. és II. tapasztalati tétel logikai alkalmazásával is lehetséges. Célja távolról sem az, hogy tökéletesen megmagyarázza a termodinamikai fogalmakat. Így az itt tárgyaltakra a továbbiakban nem is támaszkodik a könyv. A termokémiának közvetlenül a rendszertan után való tárgyalása két szempontból helyes. Először is több olyan fogalommal találkozik a hallgató, melyet középiskolás fizikából ismer, ugyanakkor mód van arra, hogy a következő részekben a jelenségek értelmezésére termokémiai adatokat lehessen felhasználni. A VI. és VII. fejezetben következik a kémiai energetika másik két része, az elektrokémia és fotokémia. Az elektrokémia két részre tagozódik. Az első rész az elektrolitok: az elektrolitos disszociáció valamint az elektrolízis és elektromos vezetés, majd ezután a kémiai energiának elektromos energiává való átalakulása kerül tárgyalásra. Az elektródpotenciál létrejöttének értelmezésére a megoszlási egyensúlyt használják fel. A szerzők valószínűleg így akarták elkerülni az »elektrolitos oldástenzió« alkalmazását. Valóban, az eredeti, legelőször *Nernst* által használt (1889) oldástenzió mint kifejezés és mint fizikai fogalom kissé bizonytalan. Sokszor félreértésre is adhat okot, ezért az elméleti könyvek a szabatosan definiálható kémiai potenciált használják a jelenség leírására. Azonban egy bevezető előadás vagy tankönyv esetében, hol termodinamikai tárgyalásmódra lehetőség nincs, a jelenség kvalitatív értelmezésére — véleményem szerint — az eredeti klasszikus kifejezés is használható. Lényegileg a jelenség magyarázása a Nernst-féle elképzelést adja, csak az elektrolitos oldástenzió kifejezés helyett a konkrét fizikai jelentéssel bíró megoszlási tételt használják fel.

A termo- és elektrokémia után következik VII. fejezetként a harmadik energetikai rész, a fotokémia. A három résznek energetikai beosztás szerint való egymás utáni tárgyalása logikus, azonban az összefüggéseket tekintve inkább az anyagszerkezeti rész elé kívánkozik. Így a kinetikai fogalmakat is jobban ki lehetett volna használni a fotokémia keretében. A VIII. és IX. rész a reakciókinetika és a kémiai egyensúlyok. A két fejezet kimerítően tárgyalja az alapfogalmakat, a reakciósebességi állandót, a reakció rendűségét, a katalízist, a hőmérséklettől való függést stb. Igen részletes és alapos a homogén és heterogén egyensúlyokat leíró rész. Röviden és érthetően kerül tárgyalásra az Ostwald-féle hígítási szabály, hidrolízis, indikátorok működése a tömeghatás alkalmazásával, pufferoldatok stb., tehát azok a fogalmak és törvényszerűségek, melyeknek alkalmazásával a hallgató a további tanulmányaiban állandóan találkozik. Kimagasló jelentősége miatt mind tárgyi, mind didaktikai szempontból igen kimerítően tárgyalja a X. és XI. fejezet az atomok és molekulák szerkezetét. Az anyag szerkezetével kapcsolatos újabb eredmények és elméletek idézték elő a kémia rohamos fejlődését, így a szerzők ennek megfelelően kellő súllyal igyekeztek kidomborítani ezen rész fontosságát. Kezdve a radioaktivitás jelenségének tárgyalásától, fokoza-

tosan ismerkedik meg az olvasó az atommodellekkel, az elemek elektronszerkezetével, magreakciókkal, a szerkezet és a tulajdonságok közötti összefüggésekkel. Az anyag nagyon ügyesen épül fel és jól összeválogatott. A kémiai kötés, komplex vegyületek és a kristályos szerkezet tárgyalása biztos alapot nyújt a könyv második részében következő anorganikus anyag megértéséhez.

A XII. fejezetben a kolloidikai rész következik, mely tulajdonképpen rövid felsorolást és összefoglalást nyújt a kolloidikáról. Korlátolt lehetőség mellett a szemléletes leírás és ábrázolás segíti a fogalmak megértését.

A szervetlen kémiai rész beosztása és tárgyalása a Mendelejev-féle periódusos rendszer alapján történt. Ez a tárgyalásmód biztosítja a jó áttekinthetőséget valamint a didaktikai szempontoknak is a legjobban megfelel. A hidrogén után a VIII—III csoportok nemfémes elemei, hidrogénnel valamint egymással alkotott vegyületeik, majd az I—IV csoportok fémei és vegyületeik következnek. Ezután történik az átmenetifémek és vegyületeik, majd a lantanidák és aktinidák tárgyalása. Ez a felosztásmód rendkívül előnyös, mivel az elemek külső elektronelrendeződését veszi figyelembe, így az egyes tulajdonságok, törvényszerűségek és összefüggések jobban kidomboríthatók. Az egyes periódusok tagjainak részletes leírását megelőzi a periódus általános jellemzése, figyelembe véve a szerkezetet, elektronelrendeződést, fizikai és kémiai tulajdonságokat. Ezt a konzekvens tárgyalásmódot találjuk az egyes elemek és vegyületek jellemzésénél is. Kellő súllyal tárgyalja a könyv a szervetlen kémia struktúrproblémáit. Különösen szívügyük lehetett a szerzőknek az egyre nagyobb jelentőségű komplexkémia, melyet igen aprólékosan tárgyal a szervetlen, de az általános rész is. Az egyes fontosabb elemek és vegyületek előállításánál technológiai szempontokat is figyelembe vettek szemléletes és világos ábrák kíséretében. Majdnem minden esetben a felfedező kutató nevét is feltüntetik az évszámmal, ami támpontot ad a kémia fejlődéstörténeti szempontjából. Igen szemléltetők azok a kísérletek, melyeket a könyv leír, s melyeknél célja, hogy mind a tanulnivágyót, mind a tanítót munkájában segítse.

A szerzőknek rendkívül alapos és lelkiismeretes előtanulmányokat kellett végezniök, hogy könyvük megírásával azt a többrétű feladatot megoldhassák, melyet művüktől vártak. A legújabb szakirodalom áttanulmányozása, a csoportosítás és rendszerezés munkája után egységes módszert kellett kialakítaniok, hogy a korlátolt lehetőségek mellett is didaktikailag és szakmailag jót nyújthassanak. Nagy segítségükre volt az a körülmény, hogy a könyv mindhárom szerzője mögött évtizedes egyetemi oktatómunka, pedagógiai tapasztalat áll, hogy mindhárom szerző lelkes kutató, szakmájának eredményekben gazdag művelője.

Hires József

Benedek Pál: A kémiai technológiai számítások fizikokémiai alapjai.

I. rész, Anyag- és energiamérlegek. Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó Vállalat, Budapest, 1951. 156 oldal.

II. rész, Hő és munka. Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest, 1954. 499 oldal.

I.

A vegyész, különösen ha az illető egyben egyetemi oktató is, mindig örömmel üdvözli olyan magyar szerzőtől származó tankönyv ill. segédkönyv megjelenését, amely új lépést jelent előre a magyarnyelvű szakirodalomban. Éppen ezért különös figyelemre kell méltatnunk *Benedek Pál* »A kémiai technológiai számítások fizikokémiai alapjai« című művét, amely komoly segítséget jelent az egyetemi oktatónak, a jövő feladataira készülő egyetemi hallgatónak és — nem utolsósorban — a vegyiparban dolgozó vegyésznek és vegyészmérnöknek.

Benedek Pál könyve valóban betölti ezt a hármas hivatását. Ezért is mutatkozik szükségesnek az eredetileg három részre tervezett mű eddig már megjelent első két részének ismertetése a vegyészek széles rétegei előtt, hogy munkájukban ezt az — egyébként önmagában befejezett egésznek tekinthető két részt, minél hamarabb fel tudják használni.

II.

Benedek Pál könyve két főrészre tagozódik. Az első rész az anyag- és energiamérlegek számításával foglalkozik. Megfelelő részletességgel tárgyalja az alapfogalmakat, sztöchiometriai számításokat, foglalkozik a gázok és gázelegyek számításaival, úgyszintén tárgyalja a gázok gőztartalmával valamint a levegő nedvességtartalmával és a folyadékok egyensúlyi gőznyomásával kapcsolatos kérdéseket. Ugyancsak ebben a kötetben kap helyet a termofizika és termokémia is. Mindezek után következik a tulajdonképpeni anyag- és energiamérlegekkel foglalkozó rész.

A második kötet a hő és munka kérdésével foglalkozik, azaz lényegében a termodinamika alkalmazásait tárgyalja a vegyipari gyakorlatban. A szerző a termodinamika alapfogalmaival és az első két főtételnek a tárgyalásával kezdi, majd rátér az egykomponensű homogén és heterogén rendszerek számításaira. Ezután következik a hidraulika elemeinek az ismertetése valamint a gázok kompressziójával, expanziójával, a termodinamikai körfolyamatokkal és a hőátadással kapcsolatos számításoknak a tárgyalása. A szerző a nagy anyagot jó beosztásban, magas színvonalon, felhasználva a hasonló jellegű művek jó tapasztalatait, azokat megfelelően kibővítve és alkalmazva, világos stílusban, korszerűen tárja az olvasó elé. A könyv több mint egyszerűen műszaki termodinamikai számítások gyűjteménye, sokkal inkább tekinthető a kémiai termodinamikai és műszaki termodinamikai számítások helyesen alkalmazott összeegyeztetésének. Nem kétséges, hogy megjelenése nagy segítséget fog nyújtani kémiai-technológiai és fizikai-kémiai oktatásunknak illetve a vegyiparban dolgozó kollégáknak.

Érdeme a könyvnek, hogy nem egyszerű példatár. Módszere olyan, hogy jól megválasztott, nagyszámú és minden esetben részletesen kidolgozott példákon mutatja meg és tanítja meg az egyes konkrét ipari feladatok megoldását. A könyv nem ismétli az ismert fizikai-kémiai példatárak megszokott példáit, hanem mindig céljának megfelelően a vegyipari gyakorlatból merít még a legegyszerűbb bevezető példák esetében is. Mindez mit sem von le a tárgyalásmód színvonalából. Szerző a gyakorlati számítások mellett jól arányosított elméleti megalapozást ad, helyesen súlyozva azt az egyes tárgyalt anyagrészek fontossága és elsajátításuk nehézségének figyelembevételével. Különösen jellemző erre a hővel és munkával foglalkozó második rész, melyben a termodinamikai alapfogalmak tárgyalásánál jó érzékkel kitér azokra a részekre, amelyek köztudomásúlag a legnehezebben érthetők és kezelhetők, miközben szabatosan, egyszerűen és szemléletesen tárgyalja a termodinamikai állapot és folyamat, munka és hő, entrópia, entalpia, termodinamikai egyensúly stb. fogalmát. Különösen hasznos az egyetemi hallgatók, de a vegyipar mérnökei számára is a szintén ebben a részben tárgyalt matematikai bevezető, amely a termodinamikai számításoknál leggyakrabban előforduló matematikai apparátussal foglalkozik. Rövid 14 oldalon a szerző kifejti a többváltozós függvények differenciálásának alapfogalmait, a parciális differenciálhányadosok, másodrendű deriváltak valamint a teljes differenciál fogalmát és bemutatja felhasználásukat konkrét termodinamikai számítási példákon.

A könyv igen gazdag tényanyagot tartalmaz. Rendkívül sok táblázati anyagot közöl, úgyhogy a példák kiszámítása nem igényli külön kézikönyvek használatát. Sűrűn alkalmazza a nomogramokat és grafikonokat, mint a mérnöki számítások ma már nélkülözhetetlen segédeszközeit. Mindezek didaktikai szempontból rendkívül figyelemre méltóvá és hasznossá teszik a művet, de nagymértékben kell, hogy emeljék értékét a vegyipar mérnökei előtt is. Az ábrák, grafikonok és nomogramok jól megválasztottak, találóak, tanulságosak, jól érthetők és szépen megrajzoltak, szemléletessé tudják tenni a tárgyalást, ami rendkívül megkönnyíti a folyamatok lényegének megismerését, a példák gyakorlati megoldását. Különösen figyelemre méltóak didaktikai szempontból az anyag- és energiamérlegekkel foglalkozó kötetnek a számítások bázisát és a közbeeső illetve végeredményeket feltüntető táblázatai.

Annak ellenére, hogy a könyv hatalmas anyagot dolgoz fel, mégis hiányolnunk kell, hogy egyes folyamatok — amelyek pedig a vegyiparban mind nagyobb és nagyobb teret hódítanak — nem tárgyaltatnak. Így hiányolható, hogy nem szerepelnek — többek között — a két- illetve többkomponensű heterogén rendszerekben végbemenő folyamatokkal kapcsolatos számítások, ideértve a sóoldatok, a desztilláció

és a rektifikáció kérdéseit, úgyszintén hiányolható az elektrokémiai rész valamint pl. az adszorpciós módszerek stb. tárgyalása. Remélhető, hogy a harmadik kötet ezeket a kérdéseket is olyan magas színvonalon fogja tárgyalni, mint ahogy azt eddig tette.

Meg kell még említenem, hogy nézetem szerint a második kötet második részének arányai kissé túlzottaknak tűnnek. Vonatkozik pedig ez a hidraulika elemei, a gázok kompreszsziója és expanziója című fejezetekre, amelyek talán túlságosan bőven és hosszan tárgyaltatnak, úgyszintén a termodinamikai körfolyamatok című fejezetre, amely véleményem szerint túl bőre méretezve foglalkozik az egyes termodinamikai ciklusokkal. Hangsúlyoznom kell, hogy ezt nem mint a könyv hibáját hozom fel, mert a fent említettek tárgyalásának tudományos—műszaki és didaktikai színvonala nem hagy kívánnivalót maga után.

Nem fogadható el teljesen helyesnek az a tény sem, hogy a szerző csak teljesen kidolgozott példákat vett bele a könyvbe és így a könyv megoldandó feladatokat nem tartalmaz. Didaktikai szempontból igen fontos volna, ha az olvasó a kidolgozott példákon megismerve a kérdéses folyamat lényegét, a könyvben meg nem oldott, csak feladatként megadott példákon önmaga is — ha szükséges, más kézikönyvekben szereplő adatok segítségével is — ki tudná próbálni, milyen mértékben sajátította el a lényeget. Ezzel kétségkívül erősen megnőne az önbizalma, és bátrabban nyúlna más bonyolultabb kérdések, ipari folyamatok megoldásához is.

III.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy *Benedek Pál* könyve hézagpótló a magyarnyelvű szakirodalomban. Terjedelmében nagyobb, céljában, beosztásában más, tartalmában bővebb és igényesebb, tárgyalásmódjában pedig jobb, mint az eddig megjelent hasonló munkák.

A könyv komoly munka eredményeit tükrözi és méltán odaállítható más, idegennyelvű, nagyhírű, hasonló jellegű munkák mellé, sőt ezeket egyes részeiben felül is múlja.

Benedek Pál könyvének megjelenése a magyar kémiai szakirodalom komoly nyeresége.

Berecz Endre

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 890 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 36594/55 — Felelős vezető: ifj Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. augusztus

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Kőszén germániumtartalmának spektrográfiai meghatározása

SZÁDECZKY-KARDOSS GÉZA és BENKŐ ISTVÁN

A korszerű gyengeáramú elektromos ipar nélkülözhetetlen nyersanyaga a germánium. Az ipar által felhasznált germánium jelentős részét kőszénből illetve a kőszén nagyipari elégetésekor keletkező szállóporból állítják elő. A germániumtartalmú nyersanyagok vizsgálata és a germánium kinyerésének ellenőrzése pontos és gyors elemzési módszereket igényelnek. A fekete kőszenek germániumtartalma általában nagyobb, mint 0,001% és kivételesen eléri a 0,5%-ot is. Barna kőszenekben lényegesen kevesebb germánium található, általában kevesebb, mint 0,001%, a legmagasabb értékek pedig 0,01%—0,1%-ig terjednek[1, 2].

E közleményben ismertetett munka megindítása azért vált szükségessé, mert az irodalomban nem találtunk olyan módszert, amellyel a kőszén tízezred százalék nagyságrendű Ge-tartalmát gyorsan és megbízhatóan lehetne elemezni.

A gravimetrikus és titrimetrikus módszerek egyrészt hosszadalmasak, mert a germániumot a meghatározás előtt dúsítani kellene és másrészről megbízhatatlanok is, mert a szénhamu sokféle alkatrésze a meghatározásokat zavarja. E módszerek további hátránya, hogy viszonylag nagy mennyiségű szénhamut kell feldolgozni.

A fotometrikus módszerek[3, 4, 5] elég érzékenyek ugyan, de a germánium kvantitatív oldatba vitelénél mutatkoznak nehézségek. A kőszénből vagy a kőszénhamuból ugyanis sósavas desztillációval[3, 4, 5] csak a germánium egy része szabadítható fel $GeCl_4$ formájában. Az intézetünkben végzett kísérletek szerint* kőszénhamu Na_2CO_3-os olvadékából a germánium mennyiségileg kidesztillálható, de a feltárás közben gyakran germániumveszteség mutatkozik.

Kőszénhamu tízezred százalék nagyságrendű germániumtartalmát spektrográfiai meghatározás előtt is dúsítani szokták[6, 7, 2]. A dúsítás általában szintén sósavas desztillációval történik úgy, hogy e módszer előbb elmondott hiányosságai e spektrográfiai meghatározások eredményének megbízhatóságát is kétségessé teszik. A minta frakcionált elgőzölögtetésén alapuló módszerek (pl.[8]) és a geokémiai nyomelem vizsgálatoknál szokásos módszerek,[9, 10], amelyek egyaránt az eredeti mintát gőzölögtetik el, és így gyorsan elvégezhető elemzést tesznek lehetővé — elvi nehézségek következtében— nem szolgáltatnak pontos eredményeket.

*Ruszanov*nak és munkatársainak közleményei[11, 12, 13, 14] elméleti adatokon kívül módszert adnak kőszénhamu és szállópor 0,01%—1,0% germániumtartalmának spektrográfiai elemzésére. E módszerek hátránya azonban, hogy részleges elgőzölögtetést alkalmaznak és ezért — amint arra a szerzők is nyomatékkal felhívják a figyelmet — egy-egy kiértékelő görbe csak a standard mintákkal közel azonos összetételű minta elemzésére használható. További nehézségek adódnak abból is, hogy a kiértékelő görbék elkészítéséhez kémiailag elemzett mintákat használnak, úgyhogy az elemzés pontosságát a kémiai elemzés hibája is terheli. Különös jelentősége van e ténynek akkor, ha 0,01% germániumtartalomnál kisebb koncentrációt kell meghatározni, mert e koncentrációk megbízható nem-spektrográfiai elemzése alig leküzdhető nehézségekbe ütközik.

Az irodalom áttekintése alapján értékesnek látszott olyan új közvetlen spektrográfiai módszer kidol-

[1] *V. M. Goldschmidt, Cl. Peters:* Zur Geochemie des Germaniums. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften aus dem Jahre 1933.

[2] *B. G. Simek, F. Coufalik, A. Stadler:* Zpravi ustavu vedeczky vyzkum uhli. 1946. 167. old.

[3] *M. M. Orliac:* Comptes Rendus, *221.* 1945. 500.

[4] *H. J. Cluley:* Analyst, *76.* 1951. 517.

[5] *H. J. Cluley:* Analyst, *76.* 1951. 530.

* *Almásy Andor* e tárgykörben végzett kísérleteiről a közlemény előkészület alatt áll.

[6] *M. Bricke, Varsavszkaja:* Izvesztija Akademii Nauk. SzSzSzR. *12.* 1948.

[7] *W. Geilman, K. Brünger:* Z. für anorg. und allg. Chem., *196.* 1931. 312.

[8] *D. M. Schaw, D. I. Joensen, L. H. Ahrens:* Spectrochimica Acta, *4.* 1950. 233.

[9] *B. Muherjee, R. Dutta:* Science and Culture, *14.* 1949. 539.

[10] *B. Muherjee, R, Dutta:* Science and Culture, *14.* 1948. 213.

[11] *A. K. Ruszanov, V. M. Kosztrikin:* Zsurnal Prikladnoj Himii, *9.* 1936. 2305.

[12] *A. K. Ruszanov:* Izvesztija Akademii Nauk. SzSzSzR. Szerija fizicseszkaja. *IV.* 1940. 145.

[13] *A. K. Ruszanov, B. J. Bodunkov:* Zavodszkaja Laboratorija, *9.* 1943 183.

[14] *A. K. Ruszano-, B. J. Bodunkov, O. U. Movc an:* Zavodszkaja Laboratorija, *10.* 1944. 170.

gozása, amellyel különböző kőszenek hamujának germániumtartalmát 0,001%-ig lehet legalább ±10% pontossággal elemezni és amely nem támaszkodik nedves analitikai elemzésekre. E feladat megoldására olyan vonatkoztató elemet és olyan felvételi adatokat kerestünk, amelyekkel bármilyen kőszénhamu vagy a kőszénhamuhoz hasonló alapanyag és bármilyen kőszénhamuban lehetséges germániumvegyület azonos kiértékelő görbét ad.

Felszerelés

Spektrográf: Szovjet Állami Szövetségi Gyár által gyártott, ISZP 22 jelű, középfelbontású kvarcspektrográf.

Gerjesztő: Háromfázisú motorból és közvetlen tengelykapcsolású párhuzamos gerjesztésű, egyenáramú generátorból álló gépegység. A generátor feszültségének szabályozása a mágnestekercs áramkörébe kapcsolt szabályozó ellenállás segítségével történik. A generátor teljesítménye 6 kW, a maximális feszültsége 300 V. A felvételeknél a generátort 230 V kapocsfeszültségre gerjesztettük. Az áramerősséget az ívvel sorba kapcsolt, változtatható ellenállással szabályoztuk.

Fotométer: Szovjet Állami Szövetségi Gyár által gyártott, MF 2 jelű, nem regisztráló mikrofotométer.

Jelölések

a	alapsugárzás
c	germániumkoncentráció, %
I	a spektrográfban a lemezre jutó fény intenzitása
i	a fotométerben a lemez feketedett helyén átjutó fény intenzitása
i_0	a fotométerben a nem feketedett lemezhelyen átjutó fény intenzitása
$P = \frac{F + W}{2}$	fél-Seidel-transzformáció feketedés értéke
$F = \log \frac{i_0}{i}$	feketedés
$W = \log \left(\frac{i_0}{i} - 1 \right)$	Seidel-transzformáció feketedés értéke
$Y = \log I$	a spektrográfba jutó fényintenzitás logaritmusa
$\Delta F = F_1 - F_2$	feketedés különbség
$\Delta P = P_1 - P_2$	fél-Seidel-értékben feketedés különbség
$\Delta Y = Y_1 - Y_2$	intenzitások arányának logaritmusa

Fényképezés; lemezkalibrálás; feketedés-transzformáció

Fényképezés: Lemez: 9 × 24 cm méretű, Agfa spektral blau extrahart. Előhívó: Codac D 19. Megszakító fürdő: 10%-os ecetsav. Rögzítőfürdő: $Na_2S_2O_3$ 300 g, NH_4Cl 60 g, $NaHSO_3$ 45 g, desztillált vízben oldva, egy literre feltöltve. A 20 ± 0,2 C°-os előhívóban, az előhívókádat géppel mozgatva, 4 percig hívtunk. A lemezt zárt szekrényben portól megszűrt, 35 C°-os levegőáramban szárítjuk.

Lemezkalibrálás: A kiértékelés fő kiértékelő görbe segítségével («szabad eljárás») történik, ezért minden egyes fényképező lemezt hitelesíteni kell. A lemez hitelesítéséhez a feketedés-görbét 8 fokozatú, összesen 7 mm magas fényszűrővel vesszük fel.

Feketedés-transzformáció: A kiértékelésnél alapfeketedés korrekciót és zavaró vonal korrekciót kell alkalmazni, ezért szükség van az $F = 0{,}4$-nél kisebb feketedés értékek mérésére is. Tapasztalataink szerint a fél-Seidel-transzformáció az Agfa blau extrahart lemez feketedés-görbéjét a 2500 Å—3100 Å hullámhossz-tartományban a gyakorlati méréseknek megfelelő pontossággal kiegyenesíti. Ezért az összes feketedés értékeket fél-Seidel-egységekben határoztuk meg.

Vegyszerek; készítmények

GeO_2, SiO_2:	Johnson Matthey spektrál-vegyszer.
Ga_2O_3:	Csehszlovák gyártmányú, p. a. minőség.
MgO:	Merck-gyártmány, p. a. minőség.
SnO_2, Bi_2O_3, $CaSO_4$, K_2CO_3:	Magyar gyártmányú, p. a. minőség.
Al_2O_3, Fe_2O_3:	E vegyületeket Johnson Matthey spektrál-fémekből savval oldva és ammóniumhidroxiddal lecsapva, majd izzítva állítottuk elő.
GeS_2:	Spektráltiszta GeO_2-ot Na_2CO_3-tal feltártuk és a GeS_2-ot 6 normál kénsavas közegben H_2S-nel választottuk le[15]. A GeS_2-vel együtt kén is kivált úgy, hogy a csapadék mennyisége nagyobb volt, mint a bemérés alapján számított érték. A GeS_2 előállításának műveleteit mennyiségi elemzés-szerűen végeztük el, és így a kiindulási GeO_2 mennyiségéből és a kapott csapadék súlyából számíthattuk a készítmény GeS_2-tartalmát. GeS_2-ot és a belőle előállított keverékeket vákuumexszikkátorban tároltuk.
Mg_2GeO_4:	Spektráltiszta GeO_2-ot Na_2CO_3-tal platinatégelyben feltártuk és az olvadékot n/10 H_2SO_4-ban oldottuk. Az oldathoz $MgSO_4$-, $(NH_4)_2SO_4$- és NH_4OH-oldatokat adva az Mg_2GeO_4-ot leválasztottuk[15]. A csapadékkal együtt MgO is levált, amit nem választottunk el, hanem számítás útján vettünk figyelembe. A MgO a germánium spektrográfiai elemzését nem zavarja.

Az összes vegyszerek tisztaságát spektrográfos elemzéssel ellenőriztük.

A szén elhamvasztása

A kőszenet spektráltiszta szénelektród furatából váltóáramú vagy egyenáramú ívvel gerjesztve, az élénk gázfejlődés a minta jelentős részét kiszórja. A kiszóródás alig csökkenthető az irodalomban leírt módszerekkel,[16] úgyhogy tízezred százalék nagyságrendű germániumtartalmat közvetlenül kőszénből meghatározni nem lehet és nagyobb germániumtartalom elemzési eredményének közepes hibája ±15% lenne.

A germániummeghatározás számára a kőszén elhamvasztását a könnyen illó kétértékű germániumvegyületek képződésének megakadályozására oxidáló közegben kell végrehajtani[2,4].

Goldschmidt[1] porcelántálban vékony kőszénréteget tömény salétromsavval itat át, és azt gázégővel melegítve hamvasztja el. Ezt a módszert pontos mennyiségi elemzéshez nem találtuk megfelelőnek, mert a HNO_3 jelentősen megváltoztathatja a kőszénhamu főalkatrészeinek illékonyságát, ami a germánium és vonatkoztató elem illékonyság viszonyát is módosíthatja. *Aubrey* és *Payne* »A germánium elillanása a szén elhamvasztásánál« című közleményben arra a végeredményre jutnak,[17] hogy 300 C°-on, 400 C°-on és 900 C°-on előállított hamu germániumtartalma azonos, ha a hamvasztásnál a szenet a még hideg kemencébe helyezik be és azt csak azután fűtik fel, és így a szerzők végül is meg-

[15] *Gmelins* Handbuch d. anorg. Chem., No. 45. 1931.

[16] *A. K. Ruszanov:* Spektralnij Analiz Rud i Mineralov. Goszgeoliszdat, Moszkva, 1948.

állapítják, hogy kísérleteik nem támasztják alá az irodalomban található adatokat, amelyek szerint a szén elhamvasztásánál a germániumveszteség 30—60%.

Mivel a germánium elillanásának mértékére vonatkozó irodalmi adatok ellentmondók, ezért a kérdés kivizsgálására módszeres kísérleteket végeztünk. E kísérletek folyamán meghatároztuk a kőszén germániumtartalmát, továbbá a 400 C°-on hamvasztott és a 900 C°-on hamvasztott kőszén hamujának germániumtartalmát.

A kőszén germániumtartalmának meghatározásához a szenet kaloriméter-bombában égettük el, mert így semmiképpen sem lehet germániumveszteség. 1 g finoman porított szenet platinatégelybe bemértünk és a bombába 20 ml vizet öntöttünk, 30 atm oxigénnyomáson égettünk, majd a bombát fél óráig erősen ráztuk, hogy a víz a gáztérben lebegő vagy az edény falára tapadt anyagot feloldja illetve összemossa. A hamut szárazra pároltuk, majd 105 C°-on szárítottuk. Ezzel a mintával végeztük el a spektrográfiai elemzést; az eredményt azonban átszámítottuk arra a súlyra, amelyet a minta 400 C°-os izzítása után kaptunk, mert a bombában égetett hamu illó alkatrészeket tartalmazott.

A 400 C°-os és 900 C°-os hamvasztást elektromos kemencében végeztük el. A finoman porított kőszenet kb. 1,5 mm vastagságban lapos porcelántálra terítettük szét és óránkénti kevergetés mellett 400 C°-on 6 óráig, 900 C°-on 2 óráig hamvasztottuk. A kőszenet tartalmazó porcelántálat a hideg kemencébe helyeztük, és csak azután kezdtük meg a kemence felfűtését[17]. A kemencébe levegőt vagy oxigént nem vezettünk be.

A germániumnak kőszénben való feldúsulására vonatkozó elméletek szerint a germánium a kőszénben különböző formában lehet jelen. Feltételezhető tehát, hogy a kőszénben a szerves alkatrészhez kötött és az anorganikus, ásványos alkatrészhez kötött germánium különböző illékonyságot mutat. Ezért a hamvasztási kísérletek szénmintáit 1,3, 1,35, 1,4, 1,5 fajsúlyú folyadékok segítségével frakciókra bontottuk. A hamuminták germániumtartalmát e közleményben leírt spektrográfiai módszerrel határoztuk meg.

A hamvasztási kísérleteknek az 1. táblázatban közölt adataiból a következő eredmények szűrhetők le:

1. 400 C°-on történő hamvasztásnál germániumveszteség nincs, ez a hamu tehát felhasználható kőszén germániumtartalmának spektrográfiai meghatározásához; a 900 C°-os hamvasztásnál legfeljebb 3—5% germánium illanhat el.

2. Gyakorlatilag a germánium teljes mennyisége a szerves alkotórészekhez kapcsolódik, mert a csökkenő fajsúlyfrakciók hamujában a germániumtartalom nagymértékben növekszik, a nagy fajsúlyú szervetlen ásványos részben pedig germánium nem mutatható ki. A fajsúlyfrakciók germániumtartalmának illékonysága között nincs különbség.

1. táblázat

Minta jele		Bomba-hamu	400 C°-os hamu	900 C°-os hamu
		Germániumtartalom, %		
M	Frakciókra nem bontott	—	kb. 0,008	—
	< 1,30	0,043	0,043	0,044
	1,30—1,35	0,024	0,025	0,025
	1,35—1,40	0,0080	0,0081	0,0072
	1,40—1,50	0,0039	0,0039	0,0040
	> 1,50	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
K	Frakciókra nem bontott	0,0082	0,0084	0,0079
	< 1,35	0,015	0,015	0,0145
	> 1,50	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

Gerjesztés

A gerjesztés megválasztásánál az alapanyaghatás kiküszöbölésén kívül az elemzés érzékenységének és megismételhetőségének, továbbá a kiértékelés egyszerűségének feltételeit tartottuk szem előtt. Az érzékenységet a germániumvonal fényintenzitása illetve a Ge/alapsugárzás intenzitásarány szabja meg. A megismételhetőség elbírálására a Ge/vonatkoztató elem intenzitásarány szórása szolgált, amit a germániummeghatározás átlagos relatív hibaszázalékára számítottunk át. Az előkísérletek alapján kis germániumkoncentráció esetén a germánium vonal intenzitást alapsugárzásra és zavaró vas vonal intenzitásra kell korrigálni, ami az elemzés gyorsasága és pontossága szempontjából hátrányos. Olyan gerjesztés előnyös tehát, amelynél a Ge/Fe illetve a Ge/alapsugárzás arány nagy, mert így a korrekciómentes elemzés határa kitolódik. A Ge/Fe intenzitásarány annál nagyobb, minél élesebben sikerül a könnyen illó germániumot a szénhamu közepesen illanó alkatrészeitől szétdesztillálni.

A germánium könnyen elgőzölgő elem; kézenfekvőnek látszik tehát az elgőzölögtetést éppen a germánium teljes eltávozásáig folytatni, azaz a germániumra teljes, de az alapanyagra részleges elgőzölögtetést alkalmazni. Váltóáramú szaggatott ívvel a minta hőmérséklete jól szabályozható és így éles frakcionálás remélhető. Az ív begyulladásának megakadályozására a gerjesztő ív körébe, sorba kapcsolva, fémelektródokkal segéd-ívközt iktattunk be.* A jó hővezető fémelektródok gyorsan lehűlnek, és így csak akkor képződhet ív, ha a szaggató által vezérelt Tesla-szikra valóban gyújt. Ezzel a berendezéssel szaggatott ív nagy áramerősséggel és nagy ív-hűlés aránnyal működtethető. Az 5—20 amper és 1/12—1/30 ív-hűlés arány közötti adatokkal készült felvételek kiértékeléséből megállapítható, hogy szaggatott ívvel szénhamuból a germánium teljesen kidesztillálható, de a Ge/Fe intenzitásarány nem nagyobb és a Ge/alapsugárzás

[17] *K. V. Aubrey, K. W. Payne:* Fuel, *33.* 1954. 20.

* E módszer elvét *Török Tibor* javasolta.

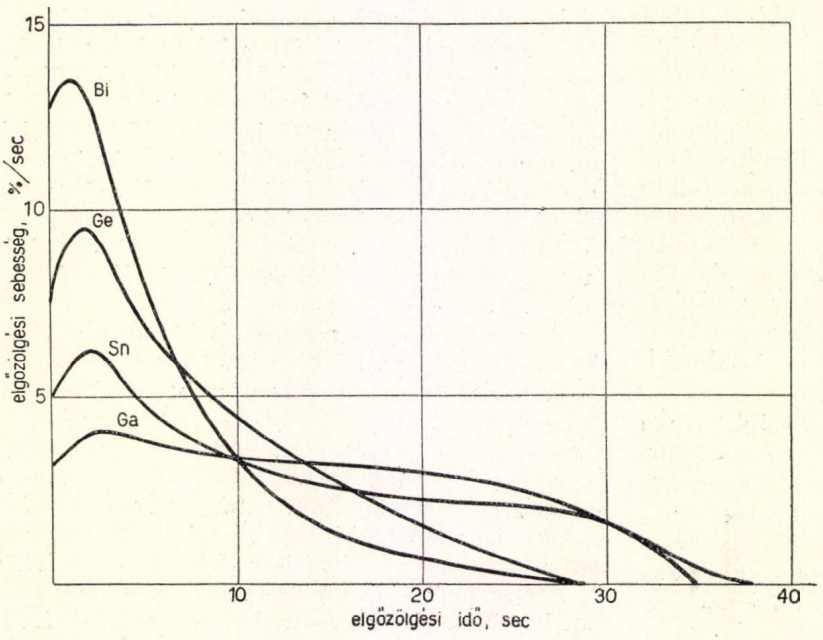
intenzitásarány pedig kisebb, mint az egyenáramú ívgerjesztéssel kapott megfelelő adatok. 12 A vagy 17 A áramerősséggel a Tesla-szikra gyújtástól függetlenül «folytonosan» égő váltóáramú ívvel az egyenáramú ívhez hasonló, kielégítő eredményt kaptunk. Egy minta többszöri felvétele alapján a Ge/vonatkoztató elem intenzitásarány szórásából számított elemzési hiba kb. $\pm 5\%$. Mégis előnyösebbnek mutatkozott az egyenáramú ívgerjesztés alkalmazása, mert a váltóáramú ív a hamuminta könnyen illó és könnyen gerjeszthető alkatrészeinek mennyiségétől függően változó idő múlva gyullad be, ami a különböző mintáknál különböző Ge/alapsugárzás arányt eredményez. Végeredményben tehát az egyenáramú ívgerjesztés bizonyult legelőnyösebbnek.

A vonatkoztató elem és az elemzővonalak megválasztása

0,001% germánium mennyiségi elemzése csak a legintenzívebb germánium-vonalakkal lehetséges. A Ge 3039,1 vonalat az Fe 3039,3, a Ge 2651,6 vonalat az Fe 2651,7, a Ge 2651,2 vonalat az Mn 2651,0 vonal zavarhatja. Ge 3039 vonal esetében a Ti és V zavaró vonalait nem kell számításba venni, mert a Ti és V csak a germánium teljes eltávozása után kezd számottevően elgőzölögni és így színképük nem kerül a felvételre. Kis germániumkoncentráció esetén a Ge 3039 és a Ge 2651,2 vonalat egyaránt zavaró vonal intenzitásra korrigálni kell. Mégis az intenzívebb 3039 vonal szolgáltat jobb eredményt, mert ehhez közel az ón vonatkoztató elemnek minden szempontból megfelelő vonala található (Sn 3032).

A vonatkoztató elem kiválasztásánál elsősorban arra voltunk figyelemmel, hogy bármilyen összetételű szénhamu germániumtartalma a vonatkoztató elemmel közel azonos sebességgel gőzölögjön el. A meghatározandó elem teljes elgőzölögtetése esetén tulajdonképpen elegendő volna annak megkövetelése, hogy a vonatkoztató elem és az elemzendő elem is gyakorlatilag teljesen elgőzölögjön, észszerűen megválasztott expozíciós idő alatt. Mégis előnyösebb az elemzendő alkatrésszel azonos elgőzölgési sebességű vonatkoztató elemet választani, mert ez rendszerint az alapanyag megváltozása esetén is párhuzamosan gőzölög el az elemzendő alkatrésszel, és így az expozíciós idő folyamán változó gerjesztési viszonyok a két elemre egyformán hatnak. Végeredményben tehát a meghatározandó elemmel párhuzamosan elgőzölgő vonatkoztató elem, különböző alapanyagból történő elemzés esetén az eredmények megbízhatóságát és pontosságát növeli. Különböző elgőzölgési sebességű vonatkoztató elemmel végzett kísérletek ezeknek a megfontolásoknak helyességét messzemenően bizonyították.

A vonatkoztató elem kiválasztásához készített elgőzölgési sebesség felvételeknél a folyamatosan égő ív sugárzását szakaszosan mozgatott lemezre fényképeztük. A kiértékelést a kérdéses elem egy kiválasztott vonalának intenzitása alapján (összehasonlító vonal használata nélkül) végeztük el és ha szükséges volt, alapsugárzásra és zavaró vonal intenzitásra korrigáltunk. Egy elgőzölögtetés összes felvételeinek együttes intenzitását az egyes felvételek vonalintenzitásainak arányában szétosztva számítottuk az expozíciós idő alatt elgőzölgött anyag mennyiségét, a teljes mennyiség százalékában. Az így kapott százalékot az expozíció idejével osztva, az elgőzölgési sebességet %/mp egységben fejeztük ki. E kiértékelési módszer feltételezi, hogy a $\log I = f(\log c)$ függvény egyenes és irányszöge 45°. Továbbá feltételezi azt is, hogy az elgőzölgés különböző szakaszaiban a vizsgált elem gerjesztése azonos. E feltevések az elgőzölgési görbék kiértékeléséhez szükséges pontossággal helytállók.

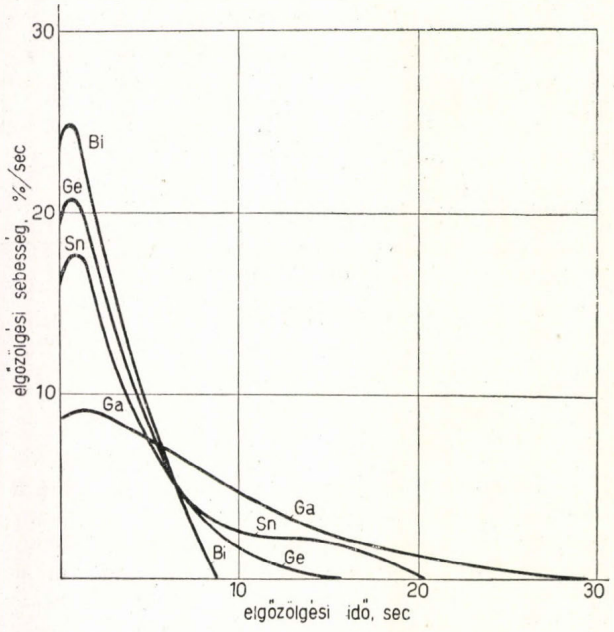


1. ábra

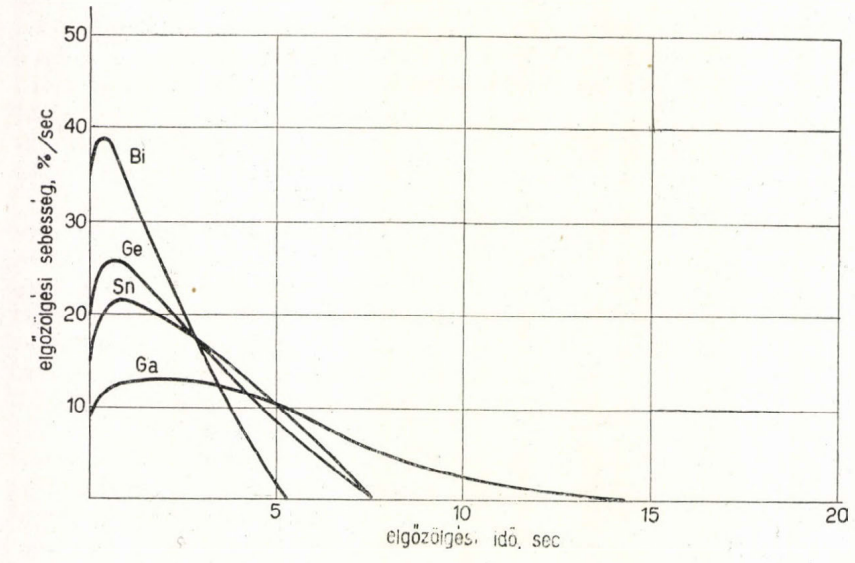
Anódnak kapcsolt 3 mm mély furatú szénelektródból 30 mg magyarországi kőszéntelepről származó szénhamu germániumtartalma 15 A-es egyenáramú ívvel 5—8 mp alatt gőzölög el.

Irodalmi adatok szerint[14] a germániumhoz hasonló sebességgel gőzölög el a gallium, bizmut, ón és indium. Az indium 3039,4 nagy intenzitású vonala zavarja a germánium 3039,1 kiválasztott elemző vonalát, ezért az indium mint vonatkoztató elem nem jöhetett szóba. A felvételek számára kb. 0,008% Ge-ot tartalmazó kőszénhamuba 0,5% SnO_2, 0,5% Ga_2O_3-ot és 0,5% Bi_2O_3-ot kevertünk. Tekintettel arra, hogy az elgőzölgési viszonyokat a hőmérséklet jelentősen befolyásolja, a legelőnyösebb vonatkoztató elem kiválasztását az íváram-

erősség függvényében is megvizsgáltuk. A színképeket a már közölt adatok szerint 5, 10 és 15 A áramerősséggel gerjesztve vettük fel. Az elgőzölgési görbékből (1., 2., 3. ábrák) megállapítható,



2. ábra



3. ábra

hogy az áramerősség a görbék egymáshoz viszonyított méretét és helyzetét jelentősen nem befolyásolja. 5, 10, 15 A áramerősségnél egyaránt az ón közelíti meg legjobban a szénhamu germániumjának elgőzölgési görbéjét, és az ón esetében a 15 A áramerősség a legelőnyösebb. Vonatkoztató elemként tehát ónt alkalmaztunk. A magyarországi széntelepekről származó mintákat megvizsgálva megállapítottuk, hogy a minták jelentős részében ón nem mutatható ki, a talált legnagyobb óntartalom pedig csak kb. 0,01%. Az összehasonlító vonalként előnyösen használható Sn 3032,8 vonalat a Fe 3033,1, Harrison-táblázat szerint ívben 40-es intenzitású vonala zavarja. Ezért és a szénhamu esetleges óntartalma miatt lehetőleg nagy ón vonatkoztató elem koncentrációt kell alkalmazni. 0,5% SnO_2 esetén a Fe 3033,1 vonal zavaró hatása és 0,005% hamu-óntartalom már elhanyagolható, és az Sn 3032 intenzitása kb. 0,008% Ge-tartalom mellett azonos a Ge 3039 intenzitásával.

Felvételi adatok

A felvételi adatok (elektródalak, íváramerősség, expozíciós idő, adalékanyagok) optimumának keresésénél a gerjesztés megválasztásának szempontjain kívül a kiértékelő görbe irányszögét és — különös gonddal — az alapanyaghatás csökkentésének szempontjait kísértük figyelemmel.

Elektród és áramerősség

A könnyen illó germánium és a szénhamu közepesen illó alkatrészeinek (Fe stb.) éles szétdesztillálása, amint azt a kísérletek igazolták (l. a 2. táblázat második sorát), két módon lehetséges. Vagy olyan alacsony hőmérsékletet kell alkalmazni, amelyen a közepes gyorsan elgőzölgő alkatrészek tenziója kicsi, de a germánium már elfogadható gyorsan kidesztillál, vagy pedig az elgőzölögtetés elején erős felmelegedést kell biztosítani, amikor a germánium gyorsan eltávozik és a rövid idő alatt a magasabb forrpontú alkatrészeknek csak kis menynyisége kerül a gőztérbe. Mindkét elv szerint a minta teljes menynyiségét lehetőleg gyorsan kell felmelegíteni, tehát sekély, nagy átmérőjű furatot kell alkalmazni. A sekély furatú elektród alapanyaghatás csökkentése szempontjából is előnyös, mert így az alapanyag mindenesetre az íveltetés elején teljes menynyiségében megolvad, és az olvadékból a tapasztalatok szerint az íveltetés elején a könnyen illó alkatrészek megbízhatóbban távoznak el. A két elgőzölgési elv kipróbálására és az elemzés egyéb szempontjainak vizsgálatára 5, 10, 15 A áramerősséggel készült felvételek eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

A 2. táblázat adatai szerint a germánium vonalintenzitás az áramerősség növekedésével nagyobbodik, és így az elgőzölögtetés szempontjából a 15 A áramerősség a megfelelő. A szórás is 15 A-nél a legkisebb. Az áramerősség függvényében a $\Delta Y = f(\log c)$ függvény irányszöge gyakorlatilag nem változik.

Expozíciós idő

Az elgőzölgési sebesség felvételek és különböző expozíciós idővel a Ge/Sn intenzitásarány megállapítására szolgáló felvételek egyértelműen azt igazolták, hogy még azoknál a szintétikus standardok-

2. táblázat

Felvételi adatok: minta mennyisége: 30 mg; elektródtávolság 3,5 mm; alsó elektród méretei: szénrúd átmérője 5 mm, furatátmérő 4 mm, furatmélység 3 mm; optikai beállítás: közép leképzés, 5 mm nyílásmagasságú diafragmával, résszélesség 0,025 mm; expozíciós idő: a Ge teljes elgőzölgéséig.

Kiértékelés: a Ge 3039 az Fe 3039,3 + alapsugárzásra korrigálva:

	Áramerősség, amper		
	5	10	15
	Expozíciós idő, másodperc		
	30	15	6
Ge-vonal intenzitása a 15 amperes intenzitásra mint egységre vonatkoztatva	0,62	0,73	1,00
Ge/Fe intenzitásirány a 15 amperes felvétel intenzitásarányára mint egységre vonatkoztatva	1,03	0,64	1,00
Közepes elemzési hibaszázalék	± 4,1	± 3,8	± 3,4
$\frac{\log c}{\log I_{Ge}/I_{Sn}}$ iránytangens	1,01	1,02	1,00

nál is, amelyekből a Ge csak 11 másodperc alatt gőzölög el, a Ge/Sn intenzitásarány már a hatodik másodperctől kezdve gyakorlatilag állandó (l. a 4. ábrát és 3. táblázatot).

3. táblázat

Felvételi adatok: azonosak a 2. táblázat adataival; íváramerősség 15 A

Kiértékelés: A Ge-vonal intenzitását Fe 3039 + alapsugárzásra, Sn-vonal intenzitását alapsugárzásra korrigáltuk

	Expozíciós idő, másodperc		
	6	14	21
	Ge/Sn intenzitásarány		
0,008% Ge-tartalmú szintetikus standard	1,249	1,243	1,243
0,014% Ge-tartalmú szintetikus standard	2,010	1,950	1,980

A 3. táblázattal kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy 14 mp alatt az elgőzölgési kísérletek szerint a Ge és az Sn a szintétikus standardból is biztosan teljesen elgőzölög, tehát a 14 mp-es és a 21 mp-es Ge/Sn intenzitásarány egyezése nem az elgőzölgés azonosságát, hanem az alapfeketedés és zavaró vonal korrekció helyességét bizonyítja.

Az expozíciós idő a megismételhetőséget is befolyásolja. A 2. táblázat felvételi adataival Ge-mentes kőszénhamu + Ge-ról készült felvételek alapján számítva, 6 mp expozícióval 3 felvétel középértékéből, az elemzés átlagos közepes hibája ±3,4%. Ugyanez 9 mp expozícióval ±2% és 12 mp expozícióval ±3,9%. A legelőnyösebb expozíciós idő tehát 9 mp. A 9 mp-nél mutatkozó hibaminimum jól magyarázható, ha figyelembe vesszük, hogy rövid expozíciónál a tényleges Ge/Sn arány mutathat nagyobb szórást, nagyobb expozíciós időnél pedig nyilvánvalóan a fokozódó idegen sugárzás — korrekció esetén is — növeli a hibát. Az expozíciós idő, amint az várható is, a kiértékelő egyenes irányszögét nem befolyásolja.

Adalékanyagok

15% Na_2CO_3 + 15% $NaNO_3$ adalék vagy 33% NaF adalék 15 A, sőt 22 A áramerősség mellett is a germánium-vonal intenzitását jelentősen csökkenti és a Ge/Fe illetve a Ge/alapsugárzás intenzitásarányokat sem növeli. Az ívhőmérsékletet csökkentő adalékanyag tehát nem alkalmazható.

Mintaelőkészítés

Az elemzésre kerülő, elektródba betöltött mintákat a felvétel előtt legalább egy óráig 120 C°-os szárítószekrényben kell szárítani.

Alapanyaghatás, standard minták

E fejezetben összefoglalt kísérletek a szénhamu germániumtartalmának SnO_2 vonatkoztató elemvegyülettel történő meghatározásánál az alapanyaghatás és a vegyülethatás következményeinek megállapítására irányultak. Válaszra vár az a kérdés, hogy az alapanyag hogyan befolyásolja a Ge és az Sn elgőzölgési görbéjét és vajon a Ge/Sn intenzitásarány milyen pontossággal állandó különböző germániumvegyület és különböző alapanyag esetén? Meg kell állapítani továbbá, hogy milyen alapanyagból és milyen vegyületből kell a szintetikus standard mintákat elkészíteni.

A germánium elemzésével foglalkozó kutatóknak e problémákkal kapcsolatos véleményére az elemzésnél használt standardok összetételéből következtethetünk[1, 18, 9, 10]. *Ruszanov* szerint részleges elgőzölögtetési módszereknél a GeO_2 vagy GeS_2 formájában adagolt Ge azonos kiértékelő görbét ad, de a Mg_2GeO_4, a germániumüveg vagy a szénhamu Ge-tartalmának egymással megegyező kiértékelő görbéje lényegesen eltér a GeO_2—GeS_2 kiértékelő görbétől[12, 13, 14]. *Ruszanov*, *Katcsenkov* és *Goldschmidt*[1, 18] hivatkozott közleményei alapján, anélkül, hogy a germániumnak a szénben való feldúsulásra vonatkozóan bármelyik elméletet is előnyben részesítenénk, megállapítható, hogy a kőszén elégetése útján kapott hamuban a germánium germániumdioxid, germanát vagy szilikátrácsba helyettesített germánium formájában lehet jelen.

Az irodalmi adatok alapján a vegyülethatás vizsgálatára elegendő a GeO_2, a Mg_2GeO_4 és a rendkívül illó GeS_2 viselkedésének ellenőrzése. A szilikátokban előforduló germánium az ívben megolvadva «germániumüveggé» alakul, és erre vonatkozólag elfogadhatjuk *Ruszanov*nak azt a megállapítását, hogy a germanátok és a germániumüveg azonos kiértékelő görbét adnak. Annál is inkább jogunk van ennek feltételezésére, mert *Ruszanov* csak részleges elgőzölögtetést alkalmazott, nagy mennyiségű Na-mal stabilizált 8 A-es

[18] *Katcsenkov:* Dokl. Akad. Nauk, SzSzSzR. *LXI.* 1948. 857.

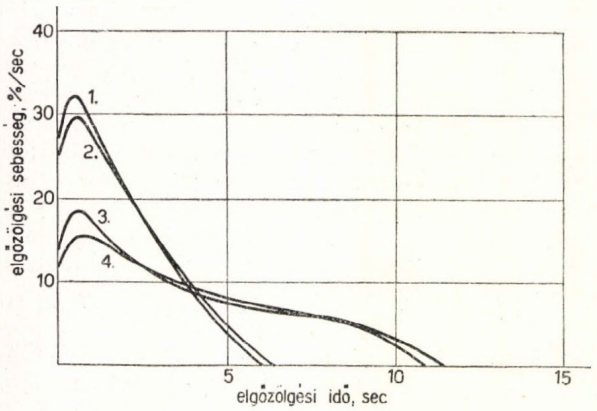
ívvel, szemben az általunk használt 15 A-es anódos elgőzölögtetéssel. *Ruszanov* módszere tehát a vegyülethatás kimutatására sokkal érzékenyebb.

Az alapanyaghatás vizsgálatára germániumtartalmú (84-es) és germániummentes (128-as, 100-as) természetes kőszénhamukat és oxidkeverékeket használtunk. E mintákat úgy választottuk meg, hogy a kémiai összetétel és az elgőzölgés lefolyása erősen eltérő legyen. Figyelemmel voltunk arra is, hogy a minták között legyen olyan, amelyből a GeO_2 az átlagosnál gyorsabban (84-es) és olyan is, amelyből az átlagosnál sokkal lassabban (100-as) gőzölög el. Az oxidkeverékek összetétele a következő:

1 S jelű: SiO_2 52,5%, Al_2O_3 17,1%, Fe_2O_3 13,1%, $CaSO_4$ 7,9%, MgO 2,6%, K_2CO_3 3,3%, Na_2CO_3 3,5%.

1 M jelű: SiO_2 11,3%, Al_2O_3 8,7%, Fe_2O_3 8,2%, $CaSO_4$ 61,6%, MgO 9,3%, K_2CO_3 0,7%, Na_2CO_3 0,7%.

Az alapanyaghatás és a vegyülethatás vizsgálatára a felsorolt alapanyagokkal és germániumvegyületekkel elgőzölgési sebesség felvételeket készíttettünk, amelyek eredményeit kivonatosan a 4. és 5. ábrák és a 4. táblázat közlik.



4. ábra

1. { 84 / 84 + GeO_2 / 84 + GeS_2 / 84 + Mg_2GeO_4 } Ge
2. 84 + SnO_2 Sn
3. { 1 S + GeO_2 / 1 S + GeS_2 / 1 S + Mg_2GeO_4 } Ge
4. 1 S + SnO_2 Sn

4. táblázat

Felvételi adatok azonosak a 3. táblázat adataival

Alapanyag jele	SnO_2	Germániumvegyület: szénhamu-germánium	GeO_2	GeS_2	Mg_2GeO_4
	A teljes elgőzölgés ideje, másodperc				
84	6,5	6	6	6	6,5
128	12	—	12	10	12
100	21	—	21	22	22
1 S	11,5	—	11	11	11
1 M	11	—	10	9	10

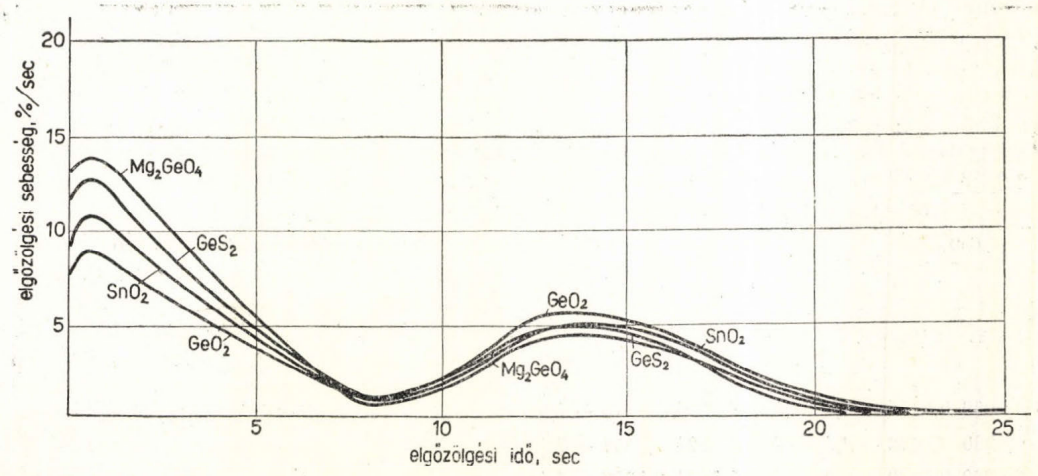
Ezen kísérletekből levonható következtetések az alábbiakban foglalhatók össze:

1. Azonos alapanyagból a GeO_2, GeS_2 és a Mg_2GeO_4 azonos lefutású elgőzölgési görbe szerint, közel azonos sebességgel gőzölög el (l. a 4. és 5. ábrán). Az önmagában rendkívül gyorsan elgőzölgő GeS_2 viszonylag lassú elgőzölgése azt bizonyítja, hogy a kis mennyiségű GeS_2 az anyag felmelegedésének kezdetén GeO_2-vé alakul át és azután csak ennek megfelelő sebességgel távozik.

2. Ge-tartalmú kőszénhamuhoz hozzáadott GeO_2 vagy GeS_2 vagy Mg_2GeO_4 a szén eredeti germániumtartalmával gyakorlatilag azonos idő alatt és azonos elgőzölgési görbe szerint párolog el.

3. Az elgőzölgési görbe alakja és az elgőzölgési idő jelentősen függ az alapanyagtól. Magyarországi széntelepek mintáit vizsgálva nem találtunk olyan szénhamut, amelyből a germánium 8 mp-nél lassabban gőzölög el, de germániumot nem tartalmazó szénhamuba germániumvegyületet bekeverve az elgőzölgési idő 25 mp-ig elhúzódhat. Az 1 S és 1 M keverékekből a germániumvegyületek 11 mp alatt kidesztillálnak.

4. Az elgőzölgési görbe párhuzamot mutat a mintából távozó gázok és gőzök mennyiségével és a hőmérséklet változásával. Így pl. a 100-as minta első elgőzölgési maximuma a kezdeti gőz- és gázfejlődéssel esik egybe, a második maximum pedig a növekvő felmelegedést jelzi. Nagy mennyiségű gőz- és gázfejlődést eredményező adalékokkal a



5. ábra

germánium elgőzölgési idejét valószínűleg minden alapanyagnál azonos értékre lehetne leszorítani. (Idevonatkozó kísérletek folyamatban vannak.)

5. Az SnO_2 ónja bármelyik alapanyagból a germániummal közelítőleg egyező sebességgel párolog el, tehát az ón elgőzölgési sebesség szempontjából kifogástalan vonatkoztató elem.

Megkíséreltük a germánium elgőzölgési idejét adalékanyagokkal az alapanyag összetételétől függetleníteni. $Na_2CO_3 + NaNO_3$ adalék feltárja a szilikátos alkatrészeket illetve a germániumvegyületeket és oxidáló hatása következtében megakadályozza az illékony kétvegyértékű germániumvegyületek keletkezését. A NaF adalék a szilikátos alkotórészek feltárása útján segítheti elő az alapanyagtól független elgőzölgést. Az adalékanyaggal végzett kísérletek arra az eredményre vezettek (l. 5. táblázatot), hogy a kipróbált adalékanyagok

5. táblázat

Alapanyag + germánium-vegyület	Áramerősség					
	15 A		22 A		22 A	
	Adalékanyag					
	$Na_2CO_3 + NaNO_3$		$Na_2CO_3 + NaNO_3$		NaF	
	A teljes elgőzölgés ideje, másodperc					
	Ge	Sn	Ge	Sn	Ge	Sn
84 + GeO_2	22	25	10	10	15	15
100 + GeO_2	45	45	28	28	22	22
1 S + GeO_2	52	52	28	28	22	22

általában csökkentik az elgőzölgési idők között relatív (tehát a teljes elgőzölgési időre vonatkoztatott) különbségeket. A legelőnyösebb a NaF adalék 22 A áramerősség mellett.

Az alapanyagnak a germánium elgőzölgési sebességére gyakorolt hatását a kipróbált adalékanyagokkal nem sikerült teljesen kiküszöbölni, ezért adalékanyagokat az elemzéseknél nem használtunk.

Mivel az ón bármely alapanyagból a germániummal együtt gőzölög el, várható, hogy a Ge/Sn intenzitásarány állandó lesz. Ennek ellenőrzésére a 84-es, 128-as, az 1 S és 1 M alapanyagokkal és GeO_2 illetve Mg_2GeO_4 vegyületekkel kísérleteket végeztünk, amelyek eredményét a 6. táblázat foglalja össze.

6. táblázat

Felvételi adatok azonosak a 3. táblázat adataival. Kiértékelés: 128 + GeO_2 standard minták alapján alapsugárzás és zavaró vasvonal korrekció nélkül

Alapanyag	Bemért germánium vegyület							
	GeO_2				Mg_2GeO_4			
	Germániumtartalom, %							
	eredeti	bemért	talált	relatív hiba%	eredeti	bemért	talált	relatív hiba%
83	0,0083	0,0080	0,0155	− 4,9	0,0083	0,0094	0,0170	− 4,0
1 S	—	0,0080	0,0078	− 2,5	—	0,0094	0,0087	− 7,4
1 M	—	0,0080	0,0080	0,0	—	0,0094	0,0087	− 7,4

Ezen eredmények alapján, figyelembe véve, hogy a kiértékelés alapsugárzás és zavaró vonal korrekció nélkül történt, megállapítható, hogy a kidolgozott elemzési eljárás alapanyaghatásból és vegyülethatásból származó módszeres hibája legfeljebb 6% lehet.

Ha az alapanyagból a germánium lassan gőzölög el (például, ha a 100-as mintában germánium volna), akkor általában célszerű 9 mp-nél hosszabb — teljes elgőzölgést eredményező — expozíciós időt alkalmazni.

E fejezetben közölt kísérleti eredmények alapján a standard minták germánium-mentes szénhamuból vagy oxidkeverékből egyaránt készíthetők. A 128-as és az 1 S mintákból készített standard keverékekkel az elemzések jól egyeztek, ami ezt a megállapítást megerősíti. A standard mintákba a germániumot GeO_2 formájában célszerű bekeverni.

Kiértékelés

A kiértékelést a Ge 3039/Sn 3032 intenzitásarány alapján eszközöljük. A három felvétel középértéke alapján meghatározott $\Delta F = f(\log c)$ kiértékelő görbe, a nem korrigált $\Delta Y = f(\log c)$ és a korrigált $\Delta Y = f(\log c)$ fő kiértékelő görbék a 6. ábrán láthatók. A fő kiértékelő görbe korrigálását a Ge 3039 vonalnál az Fe 3039 + alapsugárzás-ra és Sn 3032 vonalnál az alapsugárzásra vonatkozólag végeztük el. A standard minták 0,00055% germániumot tartalmazó szénhamuból (a germániumtartalmat spektrográfiai extrapolálással határoztuk meg) és GeO_2-ből készültek.

A $\Delta F = f(\log c)$ kiértékelő görbe, 0,0025% Ge-tartalomig egyenes.

A $\Delta Y = f(\log c)$ nem korrigált kiértékelő görbe, 0,0015% Ge-tartalomig egyenes.

A $\Delta Y = f(\log c)$ korrigált kiértékelő görbe a 0,0004% Ge-tartalomig biztosan egyenes.

A $\Delta Y = f(\log c)$ korrigált kiértékelő egyenes irányszöge 45°.

A Ge 3039,1 vonalat zavaró Fe 3039,3 vonal korrekcióját a Fe 3014,2 vonal intenzitásának közvetítésével határoztuk meg. A Fe 3014 vonalat a szénhamu elemei közül csak a Cr 3013,7 zavarhatná. Ennek intenzitása azonban a szénhamu kis krómtartalma és a krómnak a germániumhoz viszonyított lassú elgőzölgése következtében a 9 mp-es felvételeken elhanyagolható.

Különleges pontosságot igénylő elemzéseknél a Ge 3039 vonalat ajánlatos a Fe 3039 intenzitására és a 3039 hullámhossz körüli alapsugárzásra külön korrigálni. A kiértékelés egyszerűsítése céljából megvizsgáltuk azonban, hogy nem lehetne-e a két korrekciót együttesen elvégezni. Felvételeket készítettünk az elgőzölgés különböző időszakaszairól erősen eltérő vastartalmú germániumot tartalmazó és germániumot nem tartalmazó szénhamu-mintákkal (83, 128, 100 stb.) és oxidkeverékekke

(1 S, 1 M) is. Fél-Seidel-transzformáció feketedés értékei segítségével meghatároztuk a

$$Y_k = Y_{\text{Fe 303}\,) + \text{a 3039}} - Y_{\text{Fe 3014 + a 3014}}$$

intenzitásarány logaritmusát.

A germániumot nem tartalmazó minták, a germánium elgőzölgésének megfelelő, 0—10 mp és az azt követő 10—20 mp időszakban és a germániumot tartalmazó minták a germánium elgőzölgését követő időszakaszban egyaránt — 0,004 és +0,055 közötti Y_k értéket adtak. Y_k középértékben +0,020. A Y_k értékek jó egyezése látszólagos ellentmondás, hiszen a

$$Y_k = \log \frac{I_{\text{Fe 3039}} + I_{\text{a 3039}}}{I_{\text{Fe 3014}} + I_{\text{a 3014}}} = \text{konst.}$$

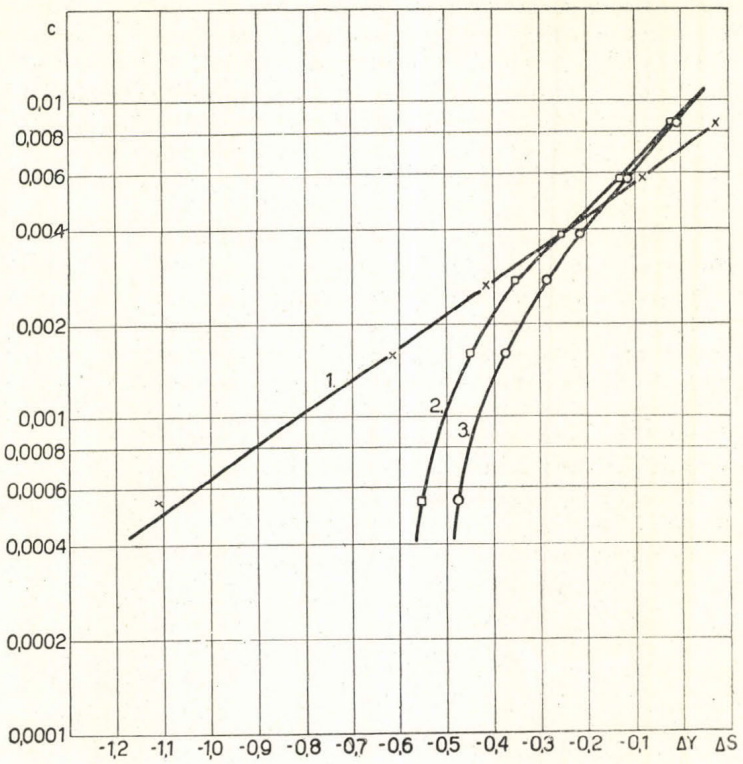
egyenlet csak akkor elégíthető ki, ha a feltehetően érvényes

$$\frac{I_{\text{Fe 3039}}}{I_{\text{Fe 3014}}} = \text{konst. és } \frac{I_{\text{a 3039}}}{I_{\text{a 3014}}} = \text{konst.}^*$$

arányokon kívül még az $\frac{I_{\text{Fe 3014}}}{I_{\text{a 3014}}}$ arány is állandó különböző Fe-tartalmú mintákra is. Ez utóbbi feltétel pedig annyit jelent, hogy függetlenül a minta vastartalmától az alapsugárzás és vasvonal intenzitásaránya állandó. Ez a tapasztalat azzal magyarázható, hogy az adott vaskoncentráció határok között az elgőzölgés elején eltávozó vasmennyiség elsősorban nem a vaskoncentrációtól függ, hanem a minta általános elgőzölgési sebességétől, amivel pedig az alapsugárzás is arányos.

A Ge 3039 vonalat tehát különleges pontosságot nem igénylő elemzések esetén a $P_{\text{Fe 3014+ a 3014}}$ + + 0,020 érték segítségével korrigálhatjuk. Mivel a vasvonal intenzitása nemcsak a vaskoncentrációtól függ, ezért a vaskoncentráció függvényében nem lehet pontosan meghatározni a korrekciómentes elemzés határát, hanem a korrekció szükségességét esetről esetre kell elbírálni, a Ge 3039 és az Fe 3014 vonalak feketedése alapján. A standard mintához hasonló elgőzölgésű mintát azonban, ha a vastartalom is a standard mintáéval azonos nagyságrendben mozog, 0,004% germániumtartalomig biztosan lehet vas- és alapsugárzás korrekció nélkül elemezni. Az Sn 3032 vonalat csak különlegesen pontos elemezéseknél szükséges alapsugárzásra korrigálni.

Az összes korrekciók alkalmazásával 0,0004%-ig lehet elemezni.



6. ábra
1. ΔY = f (log c) korrigált
2. ΔY = f (log c) nem korrigált
3. ΔF = f (log c)

Pontosság

Esetleges hiba: három felvétel középértéke alapján számolt megismételhetőség azonos lemezen, a germániumtartalom közepes relatív hibájában kifejezve ± 2,0%, a lemezhitelesítő görbe pontatlanságából adódó átlagos hiba ± 1,0%.

Módszeres hiba: Az alapanyaghatás és a vegyülethatásból származó »átlagos hiba« (a legnagyobb hiba fele) ± 3,0%, korrekciók elhanyagolásából adódó hiba »átlagosan« (0,008% Ge-koncentráció esetére a magyarországi kőszénhamuk alapsugárzás és vas vonal intenzitás változásai alapján számolva) kb. ± 2,0%.

Közepes hiba összesen: ± 8,0%.

E közepes hiba általában elérhető 0,004% germániumtartalom felett zavaró sugárzásra való korrekció nélkül. Ugyanekkora hiba adódik 0,001%—0,004% germániumkoncentráció-tartományban is a germániumvonal intenzitást zavaró vas + alapsugárzásra, az önvonal intenzitást pedig alapsugárzásra korrigálva. A korrekciók alkalmazásával egészen 0,0004% germániumtartalomig lehet ± 15% közepes hibával elemezni.

* Az $\frac{I_{\text{Fe 3939}}}{I_{\text{Fe 3014}}}$ = konst., mert egy elem hasonló gerjesztési potenciálú két atom vonalának intenzitásaránya azonos gerjesztési viszonyok mellett a koncentráció vagy az alapanyag különbsége miatt lényegesen nem változik meg.

$\frac{I_{\text{a 3039}}}{I_{\text{a 3014}}}$ = konst. egyenletre vonatkozólag ismeretes, hogy a molekulaszínképekből és a gyenge elemvonalakból származó alapsugárzásnak közeli hullámhosszon mért két értéke hasonló alapanyagok esetén általában állandó arányt mutat.

Az elemzési módszer megbízhatóságának kipróbálására két mintát fenilfluoronos fotometriai módszerrel is megelemeztünk. A hamumintát HCl-es lepárlás előtt nem tártuk fel, hogy az esetleges germániumveszteséget biztosan elkerüljük. A HCl-es desztillálás után a hamuban visszamaradó germániumot a leírt spektrográfiai módszerrel határoztuk meg. E meghatározás számára a desztilláló lombikban visszamaradó oldatot és hamut mért súlyú szűrőpapíron leszűrtük és desztillált vízzel kloridmentesre mostuk. A kloridok jelenléte ugyanis zavarja a germánium spektrográfiai meghatározását, mert rendkívül illó $GeCl_4$ képződhet, és mert a molekulaspektrumok a mérés hullámhosszán alapsugárzást eredményeznek. A fotometriai + spektrográfiai elemzés eredménye az egyik mintánál 4,5% a másik mintánál pedig 6% hibával egyezett spektrográfiai elemzés eredményével. E kísérlet újabb bizonyítékot szolgáltat arra is, hogy a kidolgozott spektrográfiai elemzés módszeres hibája néhány %-nál semmi esetre sem nagyobb.

Összefoglalás

Az irodalom áttekintése után szénhamu 0,01—0,001% germániumtartalmának meghatározására olyan új spektrográfiai módszert kívántunk kidolgozni, amely előzetes dúsítás nélkül, bármilyen összetételű szénhamuból, azonos kiértékelő görbével, szintetikus standard minták alapján szolgáltatja az eredményt. 400 C°-on bőséges levegő jelenlétében elhamvasztott szénhamu az elemzéshez felhasználható, mert az elhamvasztás közben germániumveszteség nem jelentkezik. Az elgőzölgési sebességgörbék tanúsága szerint az SnO_2 igen jó vonatkoztató elemnek bizonyult. A germánium meghatározására olyan módszer mutatkozik legelőnyösebbnek, amely szénelektród furatába töltött mintából a germániumot lehetőleg élesen elkülönítve a hamu közepesen gyorsan elgőzölgő alkatrészeitől teljes mennyiségben kidesztillálja. E feltételt a következő felvételi adatokkal sikerült legjobban megvalósítani: egyenáramú 15 A-es ívgerjesztés, a mintát tartalmazó elektródot anódnak kapcsolva; szénelektród-átmérő 5 mm, furatátmérő 4 mm, furatmélység 3 mm; mintamennyiség kb. 30 mg; résszélesség 0,025 mm; expozíciós idő 9 mp. E felvételi adatokkal különböző összetételű szénhamuba illetve oxidkeverékbe adagolt GeO_2 vagy GeS_2 vagy Mg_2GeO_4 legfeljebb 6% hibával azonos Ge/Sn vonalintenzitás arányt szolgáltat. A standard mintákat germánium-mentes szénhamuhoz vagy oxidkeverékhez hozzáadott GeO_2-ból készítjük. A kiértékelést fő kiértékelő görbével, összehasonlító minták nélkül, a Ge 3039/Sn 3032 intenzitásarány alapján 0,004% Ge-koncentrációig zavaró sugárzásra való korrekció nélkül, 0,0004—0,004% koncentráció-tartományban pedig a Ge 3039 vonalat az Fe 3039,3 + alapsugárzásra és az Sn 3032 vonalat alapsugárzásra korrigálva végezzük el. A zavaró Fe 3039,3 vonal korrekcióját a Fe 3014 vonal intenzitása alapján eszközöljük. A módszer megismételhetősége az eredmény közepes relatív hibájában kifejezve 0,001%-nál nagyobb Ge-tartalom esetén ± 3,0%; a legnagyobb módszeres hiba pedig kb. 6% lehet. A módszer a fenilfluoronos fotometrikus meghatározással jól egyező eredményeket szolgáltat.

Köszönetet mondunk *Almásy Andor*nak, a fenilfluoronos elemzések elvégzéséért és értékes tanácsaiért, továbbá *Vaszkó Benedek*nek a spektrográfiai felvételek elkészítéséért. Köszönettel tartozunk *Takács Pál*nak és *Horváth Albert*nek a szén elhamvasztásával kapcsolatos tapasztalatuk átadásáért és a szénminták egy részének elhamvasztásáért.

Spektrographische Bestimmung des Germaniumgehaltes der Steinkohle. *G. Szádeczky-Kardoss* und *I. Benkő*

Wir entwickelten zur Bestimmung des 0,01—0,001%-gen Germaniumgehaltes der Kohlenasche ein neues spektrographisches Verfahren, mit dessen Hilfe das Ergebnis ohne Anreicherung, aus einer Kohlenasche von beliebiger Zusammensetzung, mit der selben Eichkurve, auf Grund synthetischer Proben zu erhalten ist. Die Asche der auf 400° C in Anwesenheit grosser Luftmenge veräscherten Kohle ist zu der Analyse geeignet, da die Veräscherung keine Germaniumverluste verursacht.

Aufnahmebedingungen: 15 A-iger Gleichstrombogen, die Probe enthältende Elektrode ist die Anode, Durchmesser der Kohlenelektrode 5 mm, Bohrungsdurchmesser 4 mm, Bohrungstiefe 3 mm, Spaltbreite 0,025 mm, Expositionszeit 9 sec. Bei diesen Aufnahmebedingungen erhält man aus zu verschiedenen Kohlenaschen, bzw. Oxydgemischen beigemengten GeO_2 oder GeS_2 oder Mg_2GeO_4 mit höchstens 6% Fehler dasselbe Ge/Sn Linienintensitätsverhältnis. Die Auswertung wird mit der Haupteichkurve ohne Vergleichsmuster auf Grund des Ge 3039/Sn 3032 Linienintensitätsverhältnisses bis 0,004% Germaniumgehalt ohne Korrektion auf störende Strahlungen und im 0,0004—0,004% Konzentrationsbereich die Ge 3039 Linie auf die Fe 3039,3 und auf den Untergrund und die Sn 3032 Linie auf den Untergrund korrigierend durchgeführt. Die Korrektion der störenden Fe 3039,3 Linie wird auf Grund der Intensität der Fe 3014 Linie ermittelt. Die Reproduzierbarkeit der Methode im mittleren relativen Fehler des Ergebnisses ausgedrückt ist im Falle mehr, als 0,001% hohen Germaniumgehaltes ± 3,0%; der maximale systhematische Fehler ist 6%.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet és Veszprémi Vegyipari Egyetem.

Érkezett: 1954. XI. 1.

Adatok a helyettesítők hatásához a kalkonképződésnél

SZÉLL TAMÁS és BAJUSZ SÁNDOR

Egy korábbi közleményünkben beszámoltunk arról, hogy az oxi-nitro-acetofenonok igen könnyen képeznek kalkonokat[1]. Ez a megfigyelésünk arra indított bennünket, hogy kiterjesszük vizsgálatainkat azzal a céllal, hogy az oxi- illetve a nitrocsoportnak a kalkonképződés sebességére gyakorolt hatását tanulmányozzuk. E célból különböző oxi-, nitro- és oxi-nitro-acetofenonoknak benzaldehiddel lejátszódó reakcióját vizsgáltuk meg közvetlenül vagy közvetve összehasonlítható körülmények között. A pontosan definiált feltételek mellett végrehajtott kísérleteket az adódó kitermelés alapján hasonlítottuk össze. Ily módon a helyettesítőket a kalkonképzésre gyakorolt kedvező hatásuk alapján kvalitatíve rangsorolhattuk, amely rangsorolás egyező azzal, hogy a helyettesítő akkor gyorsítja a kalkonképződést, ha az acetofenon ω-szénatomján a C—H-kötést lazítja.

$$Ph'-CO-CH_3 + B \rightleftarrows Ph'-CO-CH_2^{(-)} + BH$$

$$Ph'-CO-CH_2^{(-)} + Ph-CHO \rightarrow Ph'-CO-CH_2-\underset{|\,O\,|}{\underline{CH}}-Ph$$

$$Ph'-CO-CH_2-\underset{|\,O\,|}{\underline{CH}}-Ph + BH \rightarrow$$

$$\rightarrow Ph'-CO-CH_2-\underset{OH}{\underline{CH}}-Ph + B$$

Kísérleteink egyelőre csak preparatív szempontból jelenthetnek előrehaladást a kalkonképződés vonatkozásában. Úgy látjuk azonban, hogy a modellként felhasznált vegyületek alkalmasak kinetikai vizsgálatok útján annak a *Coombs* és *Evans*[2] által felvetett kérdésnek eldöntésére, hogy a bázikus katalizátor az acetofenont vagy a benzaldehidet aktiválja-e a kalkonképződésnél. Kísérleteinket ilyen irányban folytatni kívánjuk.

Vizsgálataink eredményeit az alábbi táblázatokban foglaljuk össze.

Az eredmények alapján az acetofenon szóban forgó helyettesítői az alábbi sorrendben segítik elő a kalkonképződést:

$$2\text{-}NO_2 > 4\text{-}NO_2 > 3\text{-}NO_2$$

$$3\text{-}OH > 2\text{-}OH > 4\text{-}OH$$

$$2\text{-}OH\text{-}4\text{-}NO_2 > 2\text{-}OH\text{-}5\text{-}NO_2 > 3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}OH$$

$$2\text{-}NO_2 > 3\text{-}OH$$

Mivel a 2-OH- és 4-OH-acetofenonból vizes közegben kalkon egyáltalán nem keletkezett, 2-oxi-4-nitro-, 2-oxi-5-nitro-, 3-nitro-4-oxi-acetofenonból pedig keletkezett kalkon, utóbbi esetben a kalkonképződést a nitro-csoport javára lehet írni. Így a 3. és 4. táblázat adatai alapján további összehasonlítás végezhető:

$$4\text{—}NO_2\text{—}2\text{—}OH > 5\text{-}NO_2\text{-}OH > 3\text{-}OH > 3\text{-}NO_2$$

1. táblázat

Az oldószer metanol, a katalizátor $NaOCH_3$, a donor (az akceptor és donor megnevezést elektrondonor- és akceptor értelmében a fent vázolt reakciómechanizmusnak megfelelően használjuk) koncentrációja 35,3, az akceptoré 35,3, a katalizátoré 17,65 mmól/100 ml, hőmérséklet 20°, időtartam 60 perc

Donor	Kitermelés % az elkülönített nyers kalkon alapján	Kitermelés % korrigálva a nyers kalkon oldhatóságával	Az elkülönített nyers kalkon op.-ja	A termékek irodalmi op.-ja
2-NO_2-acetonfenon	65,6 ; 63,2	71,1 ; 68,7	127—129°	128—129°[4]
3-NO_2-acetonfenon	41,1 ; 42,7	43,1 ; 44,7	127—129 ; 130—131°	131°[4]
4-NO_2-acetonfenon	49,0 ; 49,8	51,0 ; 51,8	146—147 ; 145—147°	149—150°[4]

A fentiekkel azonos körülmények között a 2-oxi-, 3-oxi- és 4-oxi-acetofenonból kalkonképződést nem tapasztaltunk.

2. táblázat

Az oldószer vizes metanol, a katalizátor NaOH, a donor koncentrációja 0,53, az akceptoré 0,67, a katalizátoré 1,78 mmól/100 ml, hőmérséklet 60°, időtartam 15 perc

Donor	Kitermelés % az elkülönített nyers kalkon alapján	Kitermelés % korrigálva a nyers kalkon oldhatóságával	Az elkülönített nyers kalkon op.-ja	A termékek irodalmi op.-ja
2-Oxi-acetonfenon	43,8 ; 46,2	45,0 ; 47,4	78° ; 73°	88—89°[3]
3-Oxi-acetofenon	77,8 ; 80,2	79,0 ; 81,4	126° ; 125—126°	126°[3]
4-Oxi-acetonfenon	36,4 ; 38,9	37,6 ; 40,1	170—171° ; 170—171°	172—173°[3]

[1] *Széll T., Bajusz S.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 5.
[2] *E. Coombs, D. P. Evans:* J. Chem. Soc., 1940. 1295
[3] *St. Kostanecki, J. Tambor:* B., *32.* 1899. 1924.
C. Engler, K. Dorant: B., *28.* 1895. 2498.
[4] *W. Dilthey, L. Neuhaus, W. Schommer:* J. prakt. Chem. *123.* 1929. 235.
[5] *K. Auwers, H. Brink:* Ann., *493.* 1932. 223.

3. táblázat

Az oldószer víz, a katalizátor NaOH, a donor és akceptor koncentrációja 6,67, a katalizátoré 100 mmól/100 ml, a hőmérséklet 20°, időtartam 30 perc

Donor	Kitermelés % az elkülönített nyers kalkon alapján	Kitermelés % korrigálva a nyers kalkon oldhatóságával	Az elkülönített nyers kalkon op.-ja
2-Oxi-acetofenon	0	max. 4,5	—
3-Oxi-acetofenon	58,0 ; 58,0	62,5 ; 62,5	125—127° ; 123—125°
4-Oxi-acetofenon	0	max. 4,5	—

4. táblázat

Az oldószer víz, a katalizátor NaOH, a donor és akceptor koncentrációja 6,67, a katalizátoré 100 mmól/100 ml, hőmérséklet 20°, időtartam 30 perc

Donor	Kitermelés %-a kivált keverék súlyából számítva	Kitermelés % korrigálva a kivált termék oldhatósága alapján
2-Oxi-4-nitro-acetofenon	69,5 ; 72,9	90,0 ; 93,4
2-Oxi-5-nitro-acetofenon	70,6 ; 72,8	84,4 ; 88,8
3-Nitro-4-oxi-acetofenon	38,7 ; 43,4	59,3 ; 62,8

Kísérleti rész

A *nitro-acetofenonok* kondenzálását benzaldehiddel *W. Dilthey, L. Neuhaus* és *W. Schommer* leírása alapján[4] a következő módon végeztük el: 13 ml desztillált metanolban 0,82 g (5 mmól) nitroacetofenont oldottunk melegen, az oldatot 30—40°-ra hűtöttük, 0,53 g (5 mmól) benzaldehidet adtunk hozzá és 20°-os térbe helyeztük. Kb. ½ óra mulva, amikor az oldat ezt a hőmérsékletet felvette, 1,15 ml Na-metilát-oldatot (2,5 mmól) adtunk az elegyhez. Egy órát tartottuk 20 C°-on, azután 0,5 ml jégecettel a reakciót megszakítottuk, további ½ óra után a kivált kalkont szűrtük, 3 × 2 ml metanollal mostuk és szárítottuk. A nyers termékek mennyisége párhuzamos kísérletekben a következő volt: 0,83 és 0,80 g 2′-nitro-, 0,52 és 0,54 g 3′-nitro-, 0,62 és 0,63 g 4′-nitro-kalkon. A termékek oldhatóságát úgy állapítottuk meg, hogy a megsavanyított reakcióelegynek megfelelő mesterséges oldószer-elegyet állítottunk elő, az elkülönített termék egy mért részét hozzáadtuk, közel a forráspontjáig melegítettük. 24 óráig állni hagytuk, szűrtük és az oldatlan részt mértük. Így 11,1 ml oldatban 0,069 g 2′-nitro-, 0,025 g 3′-nitro-, 0,025 g 4′-nitro-kalkon oldódott. A további adatok az 1. táblázatban találhatók.

Az *oxi-acetofenonok* kondenzálását benzaldehiddel metanolban *St. Kostanecki* és *J. Tambor* leírása alapján[3] a következő módon végeztük el: 2,5 ml desztillált metanolban oldottunk 0,25 g (18,4 mmól) oxi-acetofenont, 0,25 g (23,5 mmól) benzaldehidet adtunk hozzá, majd 15′-ig 60°-os térben tartva, 1,00 ml 25%-os vizes nátriumhidroxid-oldattal elegyítettük. Ezután 15′-ig 60°-on tartottuk az elegyet, majd 0,5 ml jégecettel savanyítottuk, 5 ml desztillált vízzel hígítottuk, lehűtöttük, a kivált kalkont szűrtük, 3 × 2 ml vízzel mostuk és szárítottuk. A nyers termékek mennyisége a párhuzamos kísérletekben a következő volt: 0,18 és 0,19 g 2′-OH-, 0,32 és 0,33 g 3′-OH-, 0,15 és 0,16 g 4′-OH-kalkon. Olyan 45 ml oldatban, ami megközelítőleg megfelel a megsavanyított és hígított reakcióelegynek, mindhárom termékből 0,01 g oldódott. A további adatok a 2. táblázatban találhatók.

Az *oxi-acetofenonok* kondenzálását benzaldehiddel vízben az oxi-nitro-acetofenonok alább leírt kondenzálásának körülményei között a következő módon végeztük el: 15 ml n NaOH-ban (15 mmól) feloldottunk 0,136 g (1 mmól) oxi-acetofenont, majd 0,1 g (1 mmól) benzaldehidet és az elegyet 30′-ig állni hagytuk szobahőfokon (20°). Ezután 1,5 ml jégecettel savanyítottuk és 5 ml vízzel hígítottuk az elegyet, a kivált terméket szűrtük, 3 × 2 ml vízzel mostuk és szárítottuk. Kalkon csak a 3-OH-acetofenon esetében vált ki, mindkét esetben 0,13 g. Olyan 21,5 ml oldatban, ami megközelítőleg megfelel a megsavanyított és hígított reakcióelegynek, mindhárom kalkonból 0,01 g oldódott. A további adatok a 3. táblázatban találhatók.

Az *oxi-nitro-acetofenonok* kondenzálását benzaldehidde előző cikkünk leírása alapján[1] a következő módon végeztük el: 1,81 g (10 mmól) oxi-nitro-acetofenont melegen oldottunk 150 ml n NaOH-ban (150 mmól). Szobahőfokon (20°) lehűtve, 1,06 g (10 mmól) benzaldehidet adtunk hozzá. 30′-ig 20°-on tartottuk többszöri rázogatás közben. Ezután 32 ml 5 n HCl-val savanyítottuk, a kivált keveréket szűrtük, 3 × 4 ml vízzel mostuk és szárítottuk. A nyers termékek, melyek minden esetben a kalkonnak és a megfelelő acetofenonnak keverékei, mennyisége párhuzamos kísérletekben a következő volt: 2,42 és 2,45 g 2′-oxi-4′-nitro-, 2,43 és 2,45 g 2′-oxi-5′-nitro-, 2,15 és 2,19 g 3′-nitro-4′-oxi-kalkon. Olyan 151,6 ml oldatban, ami megközelítőleg megfelel a megsavanyított reakcióelegynek, 0,18 g 2′-OH-4′-NO_2-, 0,12 illetve 0,14 g 2′-OH-5′-NO_2-, 0,18 illetve 0,17 g 3′-NO_2-4′-OH-kalkon — megfelelő acetofenon-keverék oldódott. A további adatok a 4. táblázatban találhatók.

Összefoglalás

A szerzők oxi- és nitro-csoportokat tartalmazó acetofenonokkal megvizsgálták a kalkonképződés mértékét és sorrendet állapítottak meg a különböző módon helyettesített acetofenonok kalkonképző készségére. A szerzők folytatni kívánják vizsgálataikat.

Szerzők őszinte köszönetüket fejezik ki *Gerecs Árpád* professzornak munkájuk értékes támogatásáért.

Az ismertetett kutatásokat a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával végeztük.

Data to effect of substituents at formation of chalcone. *T. Széll* and *S. Bajusz*

The extent of formation of chalcone has been investigated by means of acetophenons containing oxy- and nitro-groups and an order has been established of the ability of acetophenons substituted in different ways, to form chalcone. The investigations in this respect will be going on.

Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1954. VIII. 2.

Ergotoxin típusú hidrált anyarozsalkaloidok hidrálatlan alkaloidtartalmának fluorimetriás meghatározása

GYENES ISTVÁN, SZENDEI GYÖRGY, STEFKÓ BÉLA és NÉMETH MIKLÓS

Az anyarozsalkaloidok szűrt ultraibolya fényben intenzív kék fluoreszcenciát mutatnak, ellentétben a hidrált termékekkel[1].

Elvétve találkozunk az irodalomban anyarozsalkaloidok fluorimetriás meghatározásával [2, 3, 4]. Kézenfekvő tehát, hogy hidrált anyarozsalkaloidok hidrálatlan alkatrészét ezen az úton kíséreljük meghatározni. Az anyarozsalkaloidok fluorimetriás meghatározásáról egy későbbi közleményünkben számolunk be.

Kísérleteinkhez Zeiss Pulfrich-rendszerű fluorimétert alkalmaztunk, melynél a fluoreszcenciastandard Pulfrich-»D« jelzésű volt, színszűrő nélkül.

Ultraibolya fény hatására észlelt fluoreszcenciafény hullámhosszáról és a különböző anyarozsalkaloidoknál észlelt fluoreszcenciafény erősségéről *Mosquera* és *Ceriotti* közleményeiben találunk utalást. Előbbi Hilger-gyártmányú készüléket, utóbbi Pulfrich-rendszerű fluorimétert, *Svoboda* és munkatársai pedig Coleman-fotofluorimétert alkalmaztak kísérleteik során.

Célunk az volt, hogy hidrált anyarozsalkaloidok hidráltsági fokát mennyilegesen állapítsuk meg olyan körülmények között, melyek a jelenlegi fokozott minőségi követelményeknek szükségképpen megfelelnek. Éppen ezért számos összehasonlító kísérletet végeztünk egyrészt fluorimetriás, másrészt papírkromatográfiás úton.

Kísérleteinkhez olyan tiszta anyarozsalkaloidot használtunk, melynek tisztaságát optikai forgatóképességének mérésével és papírkromatográfiásan, bázistartalmát pedig vízmentes oldószerekben történő térfogatos elemzéssel, ergotoxinbenzolkristály esetében kloroformos közegben 0,005 n p-toluolszulfonsavval ellenőriztük[5]. Az így ellenőrzött alkaloidból és Pulfrich-fluoriméterben *fluoreszcenciát nem mutató hidrált termékből* változó arányban hígítási sorozatot készítettünk úgy, hogy az alkatrészeket előzetesen 1%-os etanolos etánszulfosavban oldottuk, majd ismert térfogatra desztillált vízzel hígítottuk.

Küvetta gyanánt 37,5—38 mm átmérőjű, 50 ml űrtartalmú hengerpoharat alkalmaztunk. A meghatározás keresztülvitele így nagymértékben leegyszerűsödött. A jelentős rétegvastagság miatt a leolvasás kb. 40—45% fluoreszcenciafény intenzitásig végezhető el kellő pontossággal. Magasabb koncentrációnál azonban a fény intenzitása nem emelkedik arányosan a bemért alkaloid mennyiségével (*Fluoreszenzlöschung*[6]). A fluoreszcenciafény erőssége ingadozik a hőmérséklet változásával. Ezért kísérleteinket ultratermosztát révén 25 ± 0,5 C°-ra beállított oldatokkal végeztük.

A fluoreszcenciafény erőssége a közeg viszkozitásától is függ. Ezért a hidrálatlan anyarozsalkaloid és a hidrált termék hidrálatlan részének meghatározása némileg eltérő.

Tájékoztató kísérleteink során például az 1. táblázatban feltüntetett eredményeket kaptuk akkor, ha hidrált termék mellett ismert mennyiségű ergotoxinbázist tartalmazó oldatokat fluorimetriásan határoztuk meg:

1. táblázat

Hidrált származék mellett bemért ergotoxinbázis mg	Talált ergotoxinbázis, mg
1,3	1,5
2,05	2,0
2,6	2,6
3,35	3,0
3,9	3,9

Kalibrációs görbe készítéséhez fluoreszcenciát nem mutató dihidroergotoxin-etánszulfonátot vettünk és ismert mennyiségű ergotoxinbázissal (ergotoxinbenzolkristály formájában) hígítási sorozatot készítettünk. A talált értékek a 2. táblázatban feltüntetettek voltak:

2. táblázat

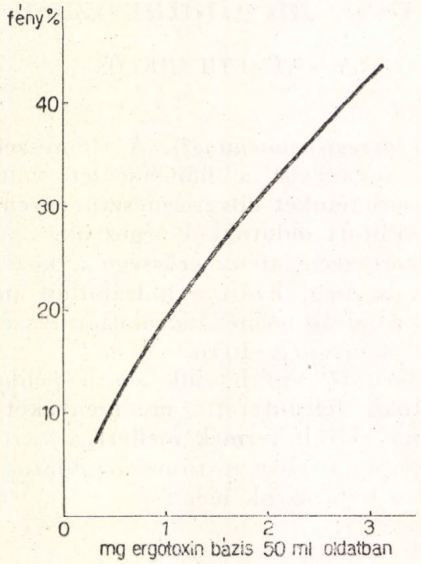
50 ml 0,01% etánszulfosavat és 1 tf.-% etanolt tartalmazó vizes oldatban bemért		Leolvasott fluoreszcenciafény %
ergotoxinbázis mg	dihidroergotoxinetán-szulfonát mg	
0,63	5,80	12,3
1,26	5,16	21,0
1,89	4,52	30,0
2,52	3,87	37,0
3,15	3,23	43,5

A kalibrációs görbe abszcisszáján az ergotoxinbázis mg-értékét és ordinátáján a leolvasott fluoreszcenciafény százalékát tüntettük fel (1. ábra).

Minőségellenőrzés szempontjából tanulságos volt a hidrált termék kvantitatív fluorimetriás

[1] *A. Stoll, A. Hofmann:* Helv. Chim. Acta, *26.* 1943. 2070.
[2] *G. V. Mosquera:* Anales real. Acad. farm., *15* .1949. 261.
[3] *G. Ceriotti:* Farm. sci. e tec., *7.* 1952. 298—304.
[4] *G. H. Svoboda, G. Shahovskoy, A. T. Oliver, E. Diller, F. Barton, A. J. Barnes:* J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Er., *43.* 1954. 261.
[5] *Gyenes I.:* Magy. Kém. Folyóirat *61.* 1955. 89..
[6] *Th. Förster:* Fluoreszcensz Organischer Verbindungen. Göttingen, Vanderhoeck & Ruprecht, 1951.

meghatározásának összehasonlítása a papírkromatográfiás vizsgálattal.[7]



1. ábra

A nagyszámú kísérleti adat egy részét a 3. táblázatban foglaljuk össze olyan értelemben, hogy a papírkromatogramon észlelt fluoreszcenciát I—V-ig terjedő minősítéssel láttuk el:

I	Gyakorlatilag fluoreszcencia nem észlelhető
II	Fluoreszcencia éppen észlelhető
III	Gyenge fluoreszcencia
IV	Határozott fluoreszcencia
V	Erős fluoreszcencia

3. táblázat

Minta sz.	Fluoriméterrel talált hidrálatlan alkaloid-%	Papírkromatográfiás minősítés
1	0,4	I
2	0,4	II
3	0,5	I
4	0,5	II
5	0,5	III
6	0,8	III
7	1,1	II
8	1,5	III
9	2,0	IV
10	3,9	IV
11	5,1	III
12	6,5	III
13	7,3	IV
14	13,0	IV
15	20,0	V
16	32	V
17	38	V
18	39, 43	V
19	56	V

[7] *Tuzson Pálné* és *Vastagh G.*: Acta Pharm. Hung., 2. 1954. 46.

Amint a táblázat mutatja, a fluorimetriás meghatározás nem ad mindig párhuzamos értéket a papírkromatográfiás minősítéssel.

A meghatározás: Tized milligramm pontossággal lemérünk kb. 50 mg hidrált anyarozsalkaloidot és 2,0 ml 1%-os etanolos etánszulfosavban oldjuk, majd 200 ml-re egészítjük ki 25 C°-os desztillált vízzel. A törzsoldatból 30—40 ml-t 50 ml-re egészítünk ki desztillált vízzel és a törzsoldattal együtt így három párhuzamos meghatározást végzünk úgy, hogy az oldatokat 37,5—38 mm átmérőjű, 50 ml űrtartalmú hengerpohárba öntjük és 25 C°-ra szabályozott ultratermosztát beiktatásával a Pulfrich-fluorimeter jobboldali tárcsáján leolvassuk a szűrt ultraibolya fény hatására észlelt fluoreszcencia-fény százalékát, Pulfrich-»D« fluoreszcencia-standardhoz viszonyítva.

A leolvasott fény százalékával arányos ergotoxinbázist a kalibrációs görbéről olvassuk le, majd az így kapott mg-értéket a törzsoldatrészlet anyagtartalmának százalékviszonyában fejezzük ki. A három párhuzamos meghatározás középértékét vesszük.

Etánszulfosav-kémszer készítése: 10 g színtelen vagy alig színezett, vegytiszta, tömény etánszulfosavat 1000 ml 96—98%-os vegytiszta etanolban oldjuk. A kémszert használat előtt legalább öt napig állni hagyjuk.

A módszer pontossága: 40—5% hidrálatlan részt tartalmazó terméknél ± 2%, 5—2% között kb. ± 10%, 2% hidrálatlan rész alatt csak megközelítő pontossággal mérhetünk.

A módszer pontosságát befolyásolja a hőmérsékletingadozás és igen nagy mértékben a színező anyagok. Sárgára, barnára színezett oldatokkal a vizsgálatot elvégezni nem lehet. Ilyenkor a látómezőben két különböző színárnyalatú félkörlapot látunk.

A meghatározás időtartama: 15—20 perc.

A módszer ellenőrzéseképpen magas hidrálatlan alkaloid-tartalmú termék fluorimetriás meghatározásán kívül, *Uskert Andor* (Gyógyszeripari Kutató Intézet) Beckman-fotométerrel ultraibolya tartományban abszorpciometriásan is meghatározta a termék hidrálatlan alkaloid-százalékát. A talált eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

Hidrálatlan alkaloid százaléka	
Fluoriméterrel	Beckman-fotométerrel
58,8	
56,5	
55,5	
57,4	62%
ké.: 57,0% ergotoxin-	ergokrisztinben
bázisban kifejezve	kifejezve
Ergokrisztinben kifejezve:	
60,6%	

Összefoglalás

Ergotoxin típusú hidrált anyarozsalkaloidok hidrálatlan alkaloidtartalmát Pulfrich-rendszerű fluoriméterben határoztuk meg. Szűrt ultraibolya fény által gerjesztett, fluoreszcenciafény intenzitása arányos a hidrált termék hidrálatlan alkaloidtartalmával. A módszer alkalmas 0,5—50% negatív anyarozsalkaloid meghatározására nem-fluoreszkáló hidrált származék mellett.

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár Analitikai Laboratóriuma.

Érkezett: 1954. XI. 4.

A quantitativ determination of non-hydrated alkaloid contents in ergotoxine type hidrated ergot alkaloids by means of Pulfrich fluorimeter. *I. Gyenes, Gy. Szendei, B. Stefkó* and *M. Németh*

As it is well known the native ergot alcaloids show an intense blue fluorescence is ultra-violet rays in contrary of the hydrated derivates[1]. Dissolved in water, containig the solution 0,01 g/v% ethanesulphonic acid and 1 v/v% ethanol, the non-hydrated part of the ergotoxine type hydrated products may be determined by means of Pulfrich fluorimeter. The determination is carried out on constant temperature with an accuracy of ± 2% in the case of 5—50% native ergot alcaloid contents.

Vizsgálatok a csapadékok centrifugálásával nyert üledék térfogatáról III.

Gyors szulfátanalízis a báriumszulfát-csapadék centrifugálásával nyert üledéktérfogat mérése alapján

TÓTH ALADÁR és LAKATOS BÉLA

Az irodalomban szereplő centrifugás szulfátmeghatározások, melyek mind a báriumszulfát üledéktérfogatának mérésén alapszanak[1—11] vagy gyorsaság vagy pontosság szempontjából nem kielégítőek, vagy a módszer leírása hiányos. Mivel egy gyors szulfátmeghatározásnak igen nagy a gyakorlati jelentősége, célszerűnek látszott a báriumszulfáton, mint modellanyagon ilyen irányú rendszeres vizsgálatot végezni. Ennek eredményei irányt mutatóak lehetnek más csapadékok centrifugálással nyert üledéktérfogatának mérésén alapuló egyéb alkotórészek gyors analitikai meghatározásánál is. Így először kísérleteket kellett végeznünk arra nézve, hogy a modellanyagul választott báriumszulfát-csapadék centrifugálásával nyert üledék térfogata hogyan függ a különböző lecsapási körülményektől ugyanazon szulfátmennyiség esetén.[12] A leválasztásra kerülő szulfát mennyisége 0,0100 g SO_4- illetve ennek megfelelő 0,01814 g káliumszulfát volt. Lecsapószerül 1 ml 5%-os illetve 5 ml 1%-os báriumklorid-oldatot használtunk. A csapadékot 2 illetve 1,2—1,4 mm átmérőjű mm beosztású kapillárisokba 3000-es fordulatszám mellett 5 percig centrifugáltuk. A csapadékmagasság leolvasása kézi lupéval történt.

Izoterm esetben és olyan körülmények között, ahol az adhézió üledéktérfogatra gyakorolt hatása elhanyagolhatóan csekély — az általunk mért sebességi intervallumban —, a keletkező báriumszulfát-csapadék üledékének térfogata illetőleg diszperzitásfoka arányos a lecsapószer hozzáadási sebességével. A lecsapószer hozzáadási sebességének ez a hatása jelentkezett a különböző lecsapási hőfokon végzett kísérletek esetén 0 C°-tól a forrás hőfokáig, továbbá gyengén savanyú oldatok, adalékanyagok (ammóniumklorid, nátriumklorid) esetén is egy bizonyos koncentrációértékig.

Állandó lecsapószer hozzáadási sebesség esetén az üledéktérfogat illetve diszperzitásfok a hőmérséklet csökkenésével egy minimumig csökken (60 C°), további hőmérsékletcsökkenéssel ismét növekszik.

A lecsapószer hozzáadása közben a rendszer rázogatása, mechanikus keverése megnöveli az üledék térfogatát.

A lecsapószer hozzáadásának módja, »egyenes« vagy »fordított« lecsapás, nem okoz lényeges eredményváltozást. Ezzel szemben ekvivalens mennyiségű anyagoknak Andreasen-féle módszerrel történő reagáltatása nagymértékű üledéktérfogat-növekedéshez vezet, ami az adhézió nagymértékű növekedésére vezethető vissza.

Az oldat hidrogénion-koncentrációjának növelése nagymértékben csökkentette a kapott üledék térfogatát és diszperzitásfokát.

[1] *H. J. Hamburger:* Biochem. Z., *77.* 1916. 168.; Z. physiol. Chem., *100.* 1917. 221.
[2] *C. Riebeling:* Z. physiol. Chem., *251.* 1938. 41.
[3] *O. Arrhenius:* J. Am. Chem. Soc., *44.* 1922. 132.
[4] *H. S. Greene:* J. Am. Chem. Soc., *53.* 1931. 3275.
[5] *R. F. Le Guyon:* Ann. Chim., *10.* 1928. 50; Bull. Soc. Chim., *41.* 1927. 1387.
[6] *Girman* és *Csivina:* Sborn. Vas. Nauk. Inst. Zsirov, 1939. 127.
[7] *R. Vladosco:* Compt. Rend., 1940. 211.
[8] *W. Phanhauser:* Galvano Technick, *7.* 1941. VIII.
[9] *H. A. J. Pieters:* Chem. Weekblad, *39.* 1943. 20.
[10] *Zombory L., Somogyi A., Pintér T.:* Alumínium, *5.* 1953. 127.
[11] *S. Oka* és *G. Muto:* Japan Analyst, *1.* 1952. 136.
[12] *Lakatos Béla:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 353.

A lecsapandó oldat koncentrációjától függően az üledéktérfogat és diszperzitásfok egy minimumgörbén megy keresztül.

A közeg anyagi minősége is nagymértékben befolyásolja az üledék térfogatát. Általában oldékonyságcsökkentő anyagok (alkohol, aceton) az eredmények nagymértékű növekedéséhez vezetnek.

Adalékanyagok különféleképpen hatnak. Egyesek, mint pl. a nátriumklorid, ammóniumklorid, a kristálycsírákra oldólag hatva, csökkentik az üledék térfogatát, míg mások, mint pl. ferriklorid, szaponin, növelik koprecipitáció illetőleg adszorpció folytán. Mindezek az összefüggések kolloidkémiai alapon értelmezhetők voltak.

Érdekes ezeket az eredményeket a Greene-féle vizsgálatokéval összehasonlítani; ugyanis *Greene* foglalkozott legrészletesebben[4] a szulfátnak illetve báriumnak báriumszulfát alakban történt meghatározásával. Kísérleteinél 6—66 mg-nyi báriumszulfáttal dolgozott, kisebb mennyiségek esetén 5%-os, nagyobb mennyiség esetén 1%-os hibával adta meg eredményeit. *Greene* részletesen vizsgálta az üledék térfogatának a lecsapás körülményeitől való függését, azonban eredményeit erősen befolyásolta az a körülmény, hogy a báriumszulfát-csapadékot báriumkloridnak n/20 kénsavval való lecsapása által kapta. Így egyrészt állandóan változó mennyiségű savat vitt az oldatba, másrészt az oldatban egyre növekedett a hidrogénionok aktivitása sósav és báriumszulfát-csapadék képződése közben. Ezzel magyarázható, hogy állandóan nőtt kísérleteinél a látszólagos sűrűség a hőmérséklet növekedtével, hasonlóan a báriumszulfát mennyiségével, és legerősebb üledéktérfogat befolyásoló faktornak a hőmérsékletet találta. A szerző által közölt pontosságot a csapadék 1 óráig tartó állása utáni centrifugálással érte el, ez a körülmény gyakorlati szempontból alkalmatlanná teszi módszerét.

Kísérleteket végeztünk a *Greene* által megadott metódus szerint. 60 ml térfogatú 0,0612 g báriumszulfátnak megfelelő báriumkloridot 90 C°-on percenként 30 csepp n/20 kénsavval csaptunk le. 1 órai állás után 1 ml etilacetátot adva az oldathoz, centrifugáltuk a csapadékot. A centrifugálás ideje 4 perc, fordulatszáma 2000, megegyező méretű centrifugával. Az eredmények az 1. táblázatban láthatók. (*n* a centrifugacső száma, *h* az üledék magassága mm-ekben kifejezve, *h'* az üledék legalacsonyabb és legmagasabb pontjának középértéke, és *h''* a különböző paralelek középértéke.)

1. táblázat

n	*h*	*h'*	*h''*	Eltérés %-ban
7	23,7—23,9	23,8	22,3	6,7
	20,1—20,5	20,3		8,9
	22,4—23,2	22,8		2,2
5	20,0—20,2	20,1	20,9	4,0
	19,0—19,7	19,3		8,0
	23,2—23,6	23,4		12,0

Amint az eredmények mutatják, a meghatározás csak kb. 10%-ra reprodukálható, míg a szerző ilyen mennyiségnél 1% pontosságot adott meg.

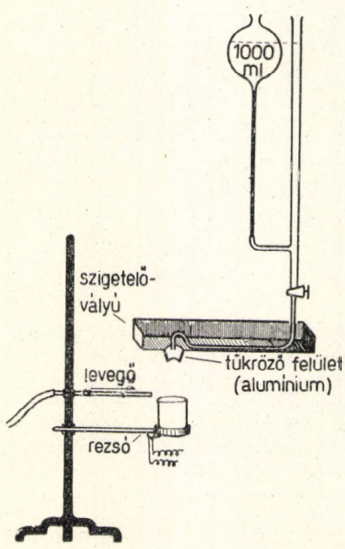
1. A csepegtetés sebességének 1%-on belüli reprodukálhatósága

Mivel előző kísérletek azt mutatták, hogy a lecsapószer hozzáadási sebesség nagymértékben befolyásolja az üledék térfogatát, továbbá a lassú csepegtetéssel adagolt lecsapószer biztosítja a legmegfelelőbb és legreprodukálhatóbb diszperzitásfokú és morfológiájú üledéket, első feladat volt a csepegtetés sebességének minél tökéletesebb reprodukálhatóságát biztosítani:

a) Már előző kísérleteinkben is alkalmasabbnak bizonyult hígabb lecsapószer alkalmazása (5%-os báriumklorid helyett 1%-os). Így az egyes cseppek nagyságában beálló kis különbségek kevésbé befolyásolták a hozzáadási sebesség állandóságát.

Reprodukciós kísérleteinket mindig 10 ml 0,03 g szulfát-iont tartalmazó oldattal végeztük, mivel az eddigi irodalmi megállapításokkal szemben azt találtuk, hogy nagyobb szulfátmennyiségeknél nehezebb a reprodukció. Ehhez az oldathoz 1,2 ml 25%-os ammóniumkloridot és 1,5 ml 0,1 n sósavat adtunk. (Magyarázatát l. alább.) Lecsapószerül 8 ml 1%-os báriumkloridot használtunk, melyet egyenletes csepegtetéssel 2 és fél perc alatt adtunk a Bunsen-égővel forrásig hevített oldathoz. Kihűlés és beöblítés után 5 percig 3000 fordulatszám mellett centrifugáltunk. Az átlagos eltérés 5% felett van, a maximális eltérés 30%. Hígabb lecsapószer használata már nagyon megnövelte volna a centrifugálandó oldat térfogatát.

b) A lecsapást a gyakorlatban használatos forraló bürettával végeztük. Mivel a lecsapószer hozzáadási sebességét nemcsak a büretta kifolyónyílásának nagysága, hanem a benne lévő folyadék-



1. ábra

oszlop magassága, tehát a hidrosztatikai nyomás is nagymértékben befolyásolta, így célszerű volt nívókörte alkalmazása (1. ábra). Ennek segítségé-

vel a bürettában lévő lecsapószer magassága gyakorlatilag konstans maradt 5—10 ml oldat elvétele esetén is. A nívókörtében minden lecsapás után a kiindulási jelig (büretta 0 beosztása) egészítettük ki az oldatot. Lényeges szempont volt a nívókörte térfogatának helyes megválasztása, ugyanis csak megfelelő nagy térfogatú edénnyel (5—10 ml oldat elvétele esetén 1000 ml-es térfogattal) érhető el, hogy a folyadékoszlop magassága illetve hidrosztatikai nyomása praktikusan ne változzék meg. Nagy térfogatú (1 literes) nívókörte alkalmazása a normál 50 ml-es bürettának megfelelő folyadékoszlop magasság esetén viszont oly nagymértékben megnövelte a lecsapószerül használt folyadék hidrosztatikai nyomását, hogy a forraló büretta legkisebb csapnyílása esetén is sugárban jött a lecsapószer. Mivel jól definiált sebességű csepegtetésre volt szükségünk, ezért a forralóbüretta alsó szárához kb. 0,5 mm átmérőjű és 10 cm hoszú kapillárist forrasztottunk. A meghajlított csepegtető kapilláris végét csonkakúp alakúra képeztük ki. (A kúp fedőlapján képződött csepp nagyságát a fedőlap felületének nagysága szabta meg, ezt a levágással úgy szabályoztuk, hogy teljes csapnyílás esetén lassú csepegtetést érjünk el.) Mivel a hidrosztatikai nyomás állandó volt, így a cseppek egyenlő időközökben és egyenlő nagyságban képződtek ki és váltak le a büretta csőrének körfelületéről, tehát a lecsapószer hozzáadási sebességének mérése az egységnyi idő alatt levált cseppek számának mérésével történt. A 8 ml lecsapószer hozzáadása 18 C°-on 151 cseppel 2 perc 40 másodperc alatt történt. Ily módon a csepegtetés sebességének állandóságát sikerült 0,2%-ra reprodukálni.

18 C°-on (8 ml 1%-os $BaCl_2$ azaz) 151 csepp kifolyási idejének értéke :

2′ 40,8″	2′ 40,9″	2′ 40,0″
2′ 39,9″	2′ 41,0″	2′ 40,4″
2′ 41,3″	2′ 41,6″	2′ 40,2″
2′ 41,5″	2′ 40,5″	2′ 40,5″

Ugyanezen eredmények a forráshőmérsékleten végzett lecsapásoknál nagymértékben megváltoztak, és az eredmények teljesen reprodukálhatatlanná váltak.

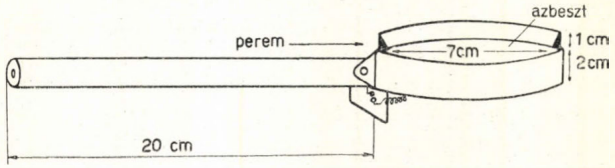
Forrás közben mért kifolyási idők :

2′ 41,5″	2′ 32,8″	2′ 38,8″
2′ 37,7″	2′ 31,8″	2′ 37,5″
2′ 34,5″	2′ 29,7″	2′ 18,3″
2′ 33,3″	2′ 15,4″	2′ 13,2″

Ennek okai a következők : a Bunsen-égővel forrásban tartott lecsapandó oldat közel volt a büretta csőréhez, akár lyukkal ellátott óraüveggel, akár anélkül végeztük a lecsapást. (Utóbbi esetben fröccsenés veszélye áll fenn.) Ily módon egyrészt a forró gőzökkel és a meleg levegővel, továbbá a sugárzással terjedő hő felmelegítette a büretta kapilláris részét, másrészt a lecsapandó oldat gőzei a bürettacsőrön képződő csepp felületére lekondenzáltak. Két egymás utáni csepp leszakadása között eltelt idő a kapilláris rész felmelegedésétől és a gőz kondenzálási sebességétől függött. Így időegységenként reprodukálhatatlanul más-más mennyiségű lecsapószer került a szulfát-oldatba. A lecsapószer mennyiségének és így hozzáadási sebességének állandó változása reprodukálhatatlan mértékben variálta mind a góckeletkezés, mind a növekedés sebességét és így végeredményben a diszperzitásfokot. A lecsapószer csepegtetési sebességének a forráshőmérsékletén legalább 1%-os reprodukálhatóságának biztosításához szükséges volt a kapilláris felmelegedésének megszüntetése ; amit egyrészről a gőzök eltávolításával, másrészről alkalmas méretű villanyrezsó és hőszigetelő alkalmazásával értünk el.

c) A gőzök eltávolítására a lecsapandó oldatot tartalmazó jénai főzőpohár mellett, de ahhoz közel üvegcsövön megfelelő sebességű sűrített levegővel a pohár felett állandó légáramlatot biztosítottunk. Így egyrészről a keletkezett gőzök kondenzálási lehetőségét, másrészt felmelegítő hatását állandó eltávolításukkal sikerült nagymértékben megakadályozni. A sürített levegőáram erőssége akkora volt, hogy a keletkező gőzöket éppen elfújta.

d) A büretta kapilláris részének a további felmelegedését úgy kerültük el, hogy Bunsen-láng által hevített azbesztháló helyett alkalmas méretű villanyrezsót alkalmaztunk. A villanyrezsó melegítő felülete a meghatározásnál használt 50 ml-es jénai főzőpohár lapjával pontosan megegyezett. Oldala megfelelő hőszigetelővel (azbeszt) volt ellátva, amely megakadályozta a környezet nagyobb mértékű felmelegedését (2. ábra). Az ellenállás változ-



2. ábra

tatásával a lecsapáshoz szükséges hőmérsékletre egyszer kellett beállítani a rezsó hőmérsékletét.

e) Végül a büretta kapilláris részét egy faburkolattal, csőrét pedig azbeszttel bélelt alumíniumkúppal vettük körül (1. ábra). Így a faburkolat meggátolta a kapilláris részének az előző óvintézkedések ellenére történő felmelegedését.

A csepegtetés sebességét a jelzett technikai fogásokkal sikerült forráshőmérsékletén is 1% pontossággal reprodukálhatóvá tenni, ami az eredmények szórásának csökkenésében mutatkozott meg.

Kifolyási idők :

18 C°-on	100 C°-on	
2′ 40,0″	2′ 40,0″	2′ 39,7″
2′ 40,5″	2′ 39,9″	2′ 40,0″
2′ 40,9″	2′ 39,8″	2′ 39,9″

A meghatározást az előbb leírt módon a forrásig hevített oldattal végeztük. Az eredmények átlagosan 5% eltérést mutattak, a maximális 15%-ot.

2. A lecsapás hőmérséklete

Az eredmények relatíve még mindig nagy szórásáért most már főképpen a forrás hőmérsékletén

történő lecsapás körülményei voltak felelősek. Feltehető, hogy a keveredés mértéke erősen hatott a kapott csapadék üledéktérfogatára. Egy forrásban lévő oldatot az oldat különböző pontjaiban és különböző időkben keletkező gőzbuborékok teljes reprodukálhatatlan keverésben, mozgatásban tartanak. Ezenkívül a lecsapandó oldat hol az edény falára fröccsen, hol a pohárból kifreccsen. Az eredmények további finomítása érdekében a forrás elérése előtt, alacsonyabb hőmérsékleten (85 C°) végeztük a meghatározásokat. Így az oldatban történő hőmozgás okozta konvekció egyenletes és reprodukálható keverést biztosított. 85 C° hőmérsékleten végzett mérési eredményeket mutatja a 2. táblázat.

2. táblázat

n	h'	h'	h''	Eltérés %-ban
5	31,6—32,0	31,8	31,2	1,9
	30,0—30,0	30,0		3,8
	31,7—31,8	31,7		1,6
9	33,7—34,0	33,9	32,5	4,0
	30,5—31,0	30,7		6,0
	32,8—33,6	33,2		2,0
7	29,2—29,3	29,2	29,1	0,3
	28,5—29,0	28,8		1,0
	29,3—29,8	29,5		2,0
3	32,5—33,2	32,8	32,6	0,6
	32,8—33,4	33,1		1,5
	31,9—32,4	32,1		1,5

3. A csövek mosása

A lecsapás körülményeit sikerült a követelményeknek megfelelően beállítani, az eredmények pontossága azonban még mindig nem érte el a célul kitűzött $\pm$ 2%-ot. Ennek oka az volt, hogy a centrifugacsőbe beöblített oldat és a vele érintkező üvegfelület között illetve gyakran a folyadék felszínén vékony báriumszulfát-hártya képződött, amely a centrifugálás idejének vagy fordulatszámának növelésével sem ülepedett le.

Az irodalomból erre a problémára vonatkozóan csak egy megoldás ismeretes, Greene-féle $BaSO_4$-meghatározásnál etilacetát használata. A szerző 1 ml etilacetátot ad a $BaSO_4$-szuszpenzióhoz és ezt 2000 fordulatszám mellett centrifugálja.

Vizsgálatokat folytattunk a kérdés tanulmányozására. A centrifugacsöveket 60—70 C°-ú krómkénsavoldattal töltöttük meg és 24 órás állás után háromszor egyszer desztillált vízzel, majd háromszor kétszer desztillált vízzel mostuk. Hasonlóan a lúgos permanganáttal illetve széntetrakloriddal történő tisztítás sem szűntette meg a $BaSO_4$ részecskék felületi tapadását.

Ezzel szemben trisós mosás alkalmazásával mind a folyadék felszínén úszó, mind pedig az üveg felületére tapadt $BaSO_4$-hártya becentrifugálódott.

Feltehetően ennek magyarázata a következő: $p_H = 7$ alatt a $BaSO_4$-részecskék pozitív töltéssel rendelkeznek hidrogénion-adszorpció folytán. A háromértékű PO_4^{3-}-ionok nagymértékben és erősen adszorbeálódnak az üveg felületén. A trisós mosás után a $BaSO_4$ pozitív töltését a falon megkötődött foszfát-ionok semlegesítették ezáltal a $BaSO_4$-hártya elérve az izoelektromos pontot a részecskék koaguáltak, és így könnyen becentrifugálódtak.

Alátámasztja ezt a magyarázatot az a tapasztalat is, hogy egy trisóval előzetesen kimosott csövet, $BaSO_4$ centrifugálása után kétszer desztillált vízzel (háromszor) kimosva és a trisós mosást elhagyva, még kétszer lehetett $BaSO_4$-hártya képződése nélkül használni.

3. táblázat

n	h	h'	h''	Eltérés %-ban
7	33,0—33,2	33,1	32,5	1,8
	31,8—32,4	32,1		1,2
	32,0—32,5	32,3		0,8
	32,5—33,0	32,7		0,4
	32,4—33,1	32,7		0,4
	32,0—32,8	32,4		0,3
9	29,2—29,6	29,4	29,6	1,0
	29,8—30,3	30,0		2,0
	29,5—29,8	29,6		0
	30,0—30,2	30,1		2,1
	29,5—29,8	29,7		0,3
	29,2—29,5	29,3		1
5	31,4—32,0	31,7	31,7	0
	31,9—32,5	32,2		1,6
	31,6—32,0	31,8		0,3
	31,7—31,8	31,7		0
	30,9—31,3	31,2		1,6
	31,4—32,0	31,7		0
3	34,5—35,4	34,9	34,9	0
	34,5—35,0	34,7		0,6
	35,0—35,4	35,3		1,0
	34,5—34,5	34,5		1,0
	34,5—35,2	34,8		0,3
	35,0—35,0	35,0		0,3

Mint az eredményekből látni, a reprodukciónál sikerült $\pm$ 2% pontosságot elérni.

Az oldat összetételének megválasztása

Az előző kísérletek azt mutatták, hogy a $p_H =$ $= 2$-nél lecsapódott báriumszulfát-csapadék diszperzitása a legmegfelelőbb, így a Winkler-féle előírástól eltérően úgy állítottuk be a p_H-t, hogy a hozzáadandó 0,1 n sav mennyiségét a lecsapandó oldat össztérfogatára és az ekvivalens lecsapószer fele térfogatára számoltuk. Így a lecsapás kezdetén a $p_H < 2$, az ekvivalens lecsapószer felének hozzáadásakor érte el a $p_H = 2$-t, majd a lecsapás további folyamán ezen érték alá csökkent. Így a 10 ml oldathoz, 1,5 ml 0,1 n sósavat adtunk, figye-

lembe véve a saját térfogatán kívül a még hozzáadandó 1,2 ml ammóniumkloridot és a középszulfát mennyiség felével ekvivalens 2,54 ml báriumkloridot.

Az 1,2 ml 25%-os ammóniumklorid hozzáadása egyrészt csökkentette a csapadék diszperzitásfokát, másrészt csökkentette a különböző alkálifémek és egyéb kationoknak mint mellékionoknak báriumszulfát-csapadék diszperzitásfokára és morfológiájára gyakorolt hatását.

A centrifugacsövek térfogatának meghatározása higannyal végzett kalibrálás segítségével

Tekintettel arra, hogy a csövek használhatóságát erősen korlátozza a kapilláris részének egyenlőtlensége, így szükségesnek mutatkozott ezek megfelelő kiválasztása. A kapillárisok kis átmérőbeli különbsége, továbbá a kapillárisok leforrasztásánál beállott egyenlőtlenségek az egyes csövek térfogatát nagymértékben befolyásolták. Ezért úgy jártunk el, hogy a kapillárist különböző magasságokra töltöttük higannyal, majd súlyát mérve ismert módon kiszámítottuk a különböző magasságokhoz tartozó térfogatokat. Az így kapott értéket a magassággal szemben ábrázolva használható csövek esetén közel egyenest kaptunk (l. 3. ábrát).

Mint a kalibrációs értékek mutatják, az 5-ös, 7-es, 9-es csövek kapillárisainak belső átmérője a legszabályosabb. A görbén feltüntetett 3-as cső értékei nem esnek egyenesbe, ami a kapillárisban fellépő szabálytalanságra mutat.

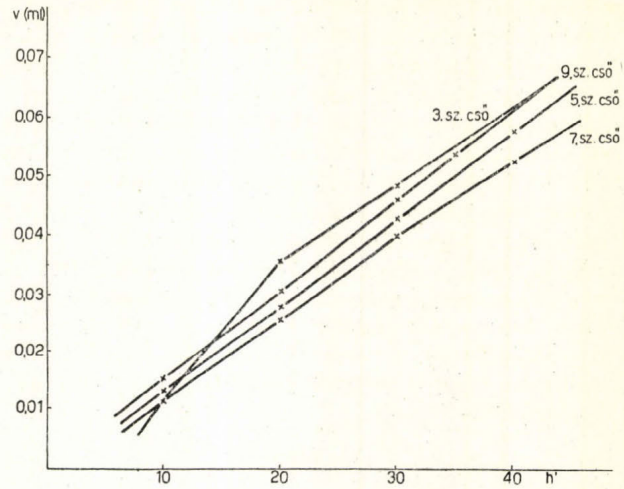
Az így kiválasztott csöveket növekvő mennyiségű $BaSO_4$-csapadékkal kalibráltuk be. A kalibráció intervalluma 0,01 g-tól 0,03 g SO_4/10 ml koncentrációig terjed. (Természetesen ennél nagyobb vagy kisebb koncentráció is mérhető, kb. 1—50 mg/10 ml szulfátig, ha a kapilláris átmérőjét 1 mm-re csökkentettük illetve a hosszát kb. 6 cm-re növeltük.)

A kalibrációt az előbbiekben kidolgozott körülmények között végeztük növekvő $BaSO_4$-mennyiségekkel, mint a 4. táblázat mutatja.

4. táblázat

SO^{2-} konc. g	$BaSO_4$ g	K_2SO_4 g	Ekv. $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$
0,01	0,0243	0,01814	0,0254
0,02	0,0486	0,03628	0,0508
0,03	0,0729	0,05442	0,0762

A lecsapáshoz 50 ml-es jénai főzőpohárba 10 ml oldatot pipettáztunk, mely 0,05442 g káliumszulfátot illetve ennek megfelelő 0,0300 g szulfát-iont tartalmazott. Ehhez 1,2 ml 25%-os NH_4Cl. oldatot, majd 1,5 ml 0,1 n HCl-t adtunk. Ezután a poharat izzásig előmelegített rezsóra tettük és itt két percig melegítettük. Ezen idő alatt az oldat kb. 85 C°-ra melegedett fel. Közben 1,¾ perc elteltével megnyitottuk a sűrített levegő csapját a gőzök eltávolítása céljából, majd a rezsót a rajtalévő pohárral a lecsapó büretta alá toltuk (1. ábra).



3. ábra

A poharat úgy állítottuk be, hogy a cseppek éppen a folyadékfelület és a pohár érintkezési pontjába essenek be, (fröccsenés elkerülése azáltal, hogy a beeső csepp okozta hullámok a falon megtörtek).

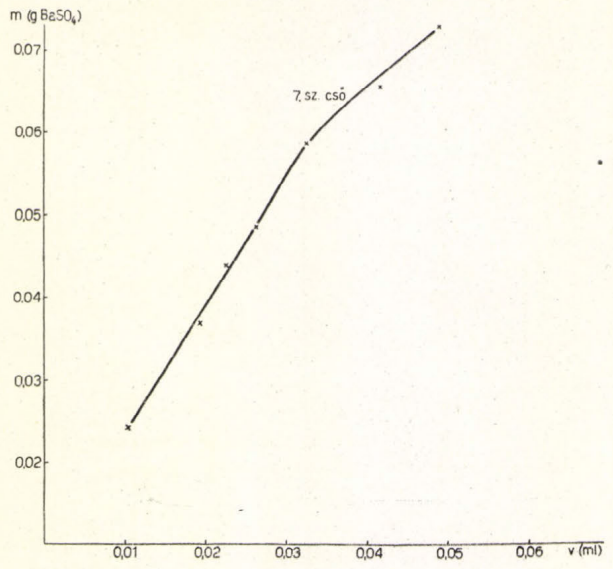
Az első csepp leszakadása pillanatától stopperóra segítségével mértük 8 ml $BaCl_2$-oldat kifolyási idejét (151 csepp 2′ 40″). Ezután a lecsapott oldatot hideg (jeges) vízbe tettük és lehűlés után (amely a többi paralel lecsapása alatt megtörtént) kvantitatíve centrifugacsőbe öblítettük, kiegyensúlyoztuk és 5 percig centrifugáltuk. Ugyanezt elvégeztük 0,03628 és 0,01814 g káliumszulfát alkalmazásával.

10 paralelből nyert középérték (h'') az 5. táblázatban látható; a paralelek között az átlagos eltérés ± 2% volt.

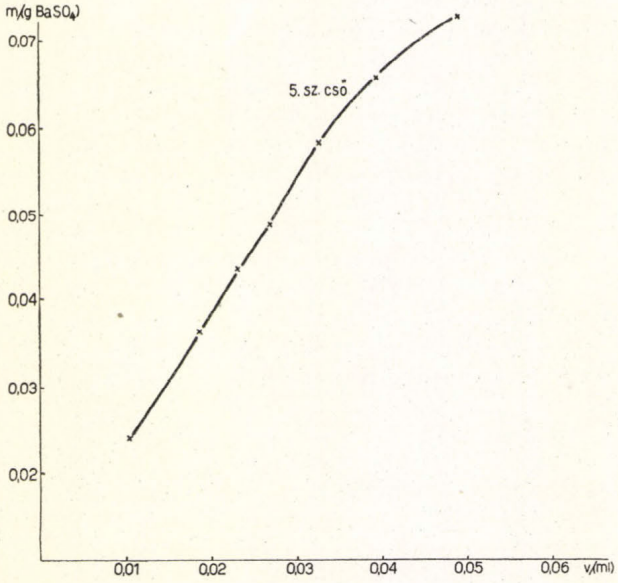
5. táblázat

Szulfát-ion mennyisége	0,03 g	0,02 g	0,01 g
n.	h''	h''	h''
9	29,8	16,7	7,9
7	32,7	18,4	8,4
5	31,2	17,3	7,6
3	33,3	18,7	8,9

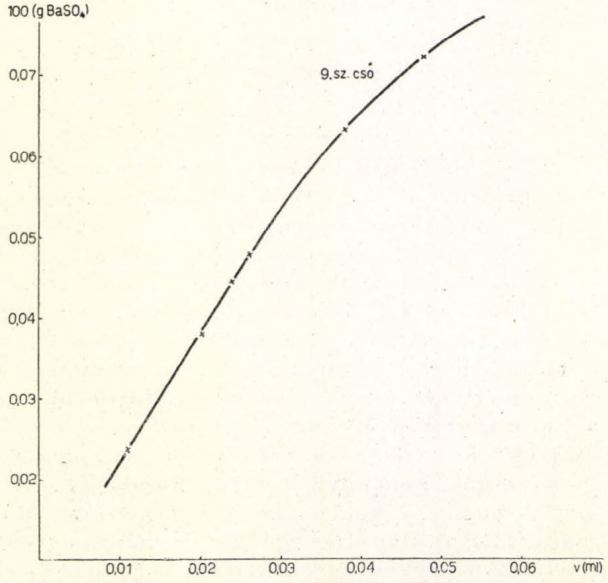
Ezen koncentráció-intervallumokon belül még két-két értéknél végeztünk kalibrációt, és az így kapott magasság középértékéhez tartozó térfogatokkal szemben a báriumszulfát tömegét a 4., 5., 6. ábrákon ábrázoltuk. Felvettük az elméleti szempontokból érdekes csövektől független, látszólagos sűrűségi adatokat is[12] (7. ábra). Látható, hogy a fent leírt kísérleti körülmények mellett a látszólagos sűrűség-értékek növekvő báriumszulfát-mennyiséggel csökkentek. Növekvő csapadékmennyiségek az alattuk lévő rétegekre egyre növekvő nyomást gyakorolnak, ami növelhetné a látszólagos sűrűséget. Azonban a koncentráció növekedtével nő a százalékos túltelítettség és a Weimarn-egyenlet értelmében nagyobb diszperzitásfokú, tehát kisebb látszólagos sűrűségű csapadékot kapunk. Ez utóbbi



4. ábra

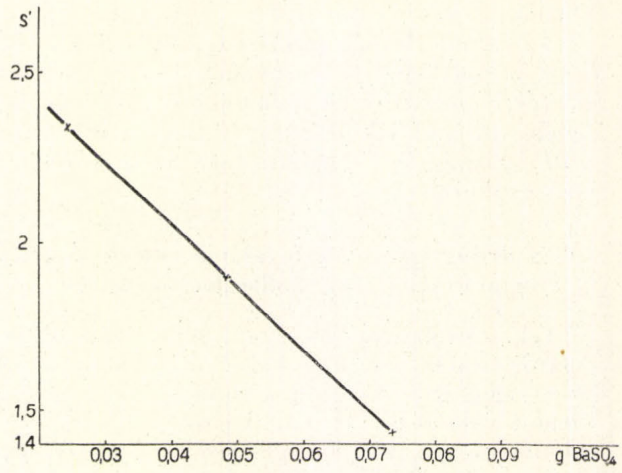


5. ábra



6. ábra

koncentrációhatás túlkompenzálja az előző mechanikai hatást. A látszólagos sűrűség csövektől független eredményei elméleti szempontból azért jelentősek, mert lehetőséget nyújtanak a diszperzitásfok és ezzel kapcsolatban a góckeletkezési és gócnövekedési sebességviszonyok gyors vizsgálatára azon feltételek mellett, ahol egyéb tényezők (adhézió, morfológia) nem változnak illetve elhanyagolható kicsiny a befolyásuk. (Megjegyzendő, hogy zavaró körülményként felléphet a kristálykák centrifugálás közben történő összetöredezése.)



7. ábra

Zavaró ionok

Idegen ionok nagyobb mennyisége a $BaSO_4$-csapadék üledéktérfogatát lényegesen befolyásolhatják[13]. Különösen azok az ionok zavarnak, amelyek a klasszikus és a Winkler-féle szulfátmeghatározásnál is zavarólag lépnek fel. Ezek leválasztása vagy az ismert módon történhet vagy kationcserélő gyanták segítségével[14—18].

A meghatározás menete

A vizsgálandó anyagokból törzsoldatot készítettünk, melynek 10 ml-e 5—35 mg szulfát-iont tartalmaz. Ha szilárd anyagból kell kiindulni, ebben az esetben is a megadott szulfát-mennyiséget oldjuk fel és egészítjük ki 10 ml-re. (A meghatározásnál célszerű 50 ml-es főzőpohárban dolgozni.) Az oldathoz 1,5 ml 0,1 n sósavat és 1,2 ml 25%-os ammóniumklorid-oldatot adtunk. Előtte a pohár aljának megfelelő felületű villanyrezsót tolóellenállás szabályozásával izzásig hevítjük. Az ellenállást úgy állítjuk be, hogy az izzó rezsóra tett oldat 2 perc alatt kb. 85 C°-ra melegedjen fel. Az oldat felmelegedése közben kb. 1, 3/4 perc

[13] *Pais I.*: Doktori értekezés. Budapest, 1948.
[14] *O. Z. Samuelson*: Z. anal. Chem., *116*. 1939. 328.; Svenk kem. Tid., *54*. 1942. 124; C. A., *38*. 1944. 2896.
[15] *M. Goehring, I. Z. Darge*: Z. anal. Chem., *125*. 1943. 180.
[16] *A. Bahrdt*: Z. anal. Chem., *70*. 1927. 109.
[17] *M., Kehren H. Stommel*: Chem. Ztg., *51*. 1927. 913.
[18] *W. G. Hunt*: J. Am. Water Works Amt., *45*. 1953. 5 35.

elteltével megindítjuk a gőzök eltávolítására szolgáló sűrített levegőt, majd 2 perc elteltével a nívókörtével és szigetelővel ellátott kapillárisú forraló büretta alá helyezzük a poharat, mintegy 15 cm-re a büretta csőrétől. Az első csepp leszáradásakor megindítjuk a stopperórát és ellenőrizzük a lecsapószer hozzáadását (pl. 2 perc, 40 másodperc alatt 8 ml-nek megfelelő 151 csepp 1%-os báriumklorid). Az oldatot hideg (jeges) vízbe tesszük és lehűlés után beöblítjük a trisóval és kétszer desztillált vízzel mosott centrifugacsövekbe. (A centrifugacsövek kapillárisa 50 mm hosszú, kb. 1,2 mm átmérőjű, térfogatuk 25—30 ml.) Táramérlegen történő kiegyensúlyozás után 5 percig 3000 fordulatszám mellett centrifugálunk (3000-es fordulatszám elérése és a centrifuga leállítása ezenkívül kb. 1—1 percet vegyen igénybe.) A csapadék magasságának leolvasására kézi lupét használunk. Egyenetlen csapadékfelszín esetén alkalmas középértékelést végzünk.

6. táblázat

Ismeretlen koncentrációjú, szulfáttartalmú oldatok meghatározása

Bemért ismeretlen koncentrációjú oldat, SO_4, g	Cső n	Talált értékek h	Talált értékek h'	SO_4, g	Eltérés %-ban
0,0156	5.	13,1—13,5	13,3	0,0159	2,0
0,0156	7.	13,8—13,8	13,8	0,0154	1,4
0,0120	5.	10,0—10,7	10,3	0,0120	0,0
0,0246	7.	23,5—23,2	23,4	0,0246	0,0
0,0237	7.	21,2—22,3	21,7	0,0234	1,3
0,0132	5.	10,6—11,0	10,8	0,0132	0,0
0,0246	7.	22,6—22,6	22,6	0,0242	1,7
0,0105	5.	8,2— 8,4	8,3	0,0106	1,0

A meghatározás pontossága $\pm 2\%$. A meghatározás ideje 8 paralelnél (8 csöves centrifuga) 48 perc, így 1 paralelhez 6 perc szükséges.

A gyakorlatban elsősorban az iparban számos alkalmazási területe nyílik ennek a módszernek. Talajvizek, öntözővizek és más természetes vizek szulfáttartalmának 2%-os pontosságú meghatározását e módszer szintén lehetővé teszi. *Winkler* a természetes vizek szulfáttartalmának meghatározására kidolgozott egy igen gyors módszert[19]. Az eljárás lényege, hogy megfelelő koncentrációjú $BaCl_2$-ot ad beállított p_H-jú 10 ml természetes vízhez és stopperórával méri a $BaSO_4$ okozta zavarosodás megjelenésének idejét. Módszerének pontossága 10%, nagyobb szulfátmennyiségek esetén 5%. Így tehát csak tájékoztató mérés végzésére használható fel.

[19] *L. W. Winkler:* Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Stuttgart, 1936. II. 61. old.

Módszerünkkel talajvíz szulfáttartalmának mérését is elvégeztük és a 7. táblázatban feltüntetett eredményeket kaptuk.

7. táblázat

n	h	h''	SO_4	$BaSO_4$
5	19,7—20,1	19,9	0,031	0,0560
5	19,7—19,9	19,8	0,0308	0,0559
5	20,0—20,1	20,0	0,0311	0,0561

Ellenőrizve klasszikus és Winkler-módszerrel, középértékben: 0,0560 g $BaSO_4$-ot találtunk.

Összefoglalás

A modellanyagul választott báriumszulfát-csapadék centrifugálásával nyert üledék térfogatát megszabó tényezőknek: a centrifugálásnak és a lecsapás körülményeinek hatását felderítve, kiválasztottuk azokat a lecsapási és centrifugálási körülményeket, amelyek mellett 5—35 mg szulfát-ion $\pm 2\%$ pontossággal paralelenként átlagban 6 perc alatt határozható meg.

Vizsgálatainkat a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Intézetében végeztük. E helyen is hálás köszönetet mondunk *Szabó Zoltán* egyetemi tanárnak, aki nemcsak a témát adta, hanem annak kidolgozását mindvégig figyelemmel kísérte, értékes elméleti és gyakorlati tanácsaival ellátta és a munka elvégzéséhez minden lehető segítséget megadott.

Investigations on the apparent volume of the solide phase of centrifuged precipitates III. Rapid (routine) methode for the analysis of sulphate based on the measurements of the apparent volume of centrifuged barium sulphate precipitate.

A. Tóth and *B. Lakatos*

For the investigations the barium sulphate precipitate was chosen as model. The effect of precipitation conditions, the factors influencing the apparent volume of centrifuged precipitate, as well as that of the centrifugation itselfs was examined. Thereafter, those precipitation and centrifugation conditions were selected under which 5—35 mg of sulphate ion, with a $\pm$ 2% correctness, in general the parallels each, in 6 min. could be determined.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. XI. 9.

Vas(III) kolorimetriás mikromeghatározása aktivált reakcióval

ALMÁSSY GYULA és ZS. KÁVAI MÁRIA

Az irodalomban közölt kolorimetriás módszerek közül egyik legérzékenyebb az α-α'-dipiridiles módszer.[1a, 1b] A reagens segítségével egyrészt ferroiont, másrészt redukció közbeiktatásával ferri-iont is lehet meghatározni. A redukcióhoz a különböző szerzők a következő redukáló anyagokat használják: hidroxilamin,[1b, 2] hidrokinon,[1b, 3] nátriumszulfit,[4] titántriklorid,[1a] nátriumhiposzulfit[1a] stb. A redukáló szerek közül legelterjedtebb a hidroxilamin és a hidrokinon. A hidroxilaminos redukciónak hátránya, hogy bizonyos komplexképzőknek (foszfát, fluorid stb.) aránylag nem nagy mennyisége mellett a redukció nem teljes, illetve csak hosszabb idő alatt megy végbe. Hidrokinonnal redukálva pedig még komplexképzők távollétében is lassú a reakció. Ezenkívül vizsgálataink szerint a szín nem állandó, tehát a szín beállítása után egy konstans várakozási idő betartása szükséges, ami a meghatározást nehézkessé és bizonytalanná teszi.

Természetes vizek és vér-szérum vastartalmának pontos meghatározásához olyan módszerre volt szükségünk, melyet elsősorban a komplexképzők (foszfát, fluorid) nem zavarnak, továbbá a redukció pillanatszerűen végbemegy. Ezen követelmények miatt a rodanidos[5] és variaminkékes[6] módszert sem tudtuk kellő pontossággal alkalmazni.

Az α-α'-dipiridil reagens felhasználásával célunk volt egy olyan redukciót kidolgozni, mely komplexképzők jelenlétében is teljes és gyors. Redukáló szerként anilint alkalmaztunk.

A meghatározás elve

A ferri-ion az anilint gyengén savas vagy semleges oldatban még hosszabb állás után sem oxidálja. α-α'-dipiridil jelenlétében azonban a ferri-ferro rendszer normál potenciálja megnő[7] és az oxidáció rövid idő alatt bekövetkezik. Az aktivált reakcióban egyrészt vörösszínű ferro-dipiridil komplex, másrészt az anilinból ibolyavörös oxidációs termék képződik. Ez utóbbi színes termék kis mértékben növeli az oldat színintenzitását és ezzel a meghatározás pontosságát emeli.

A meghatározáshoz használt reagensek

1. Vas(III)-törzsoldat: Kb. 1 g p. a. $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$-t 10 ml tömény sósavban oldottunk és a térfogatot desztillált vízzel 1000 ml-re kiegészítettük. Az oldat vas(III)-tartalmát gravimetriásan határoztuk meg. Ebből az oldatból 2γ Fe/ml vastartalmú oldatot készítettünk.

2. α-α'-dipiridil reagens: 0,75 g α-α'-dipiridilt 100 ml alkoholban oldottunk.

3. Sósavas anilin-oldat: 10 ml üvegcsiszolatos készülékből desztillált anilin olajat 75 ml ugyancsak üvegcsiszolatos edényből desztillált sósavval (20%-os) és 15 ml vasmentes desztillált vízzel oldottunk. A reagens még hetek múlva sem színeződött.

4. 15%-os Na-acetát-oldat: 15 g p. a. Na-acetátot 100 ml vasmentes desztillált vízben oldottunk.

5. Brómfenolkék indikátor: 0,1 g brómfenolkék festéket 100 ml alkoholban oldottunk.

A meghatározás optimális körülményei

Meghatározásainkat a következőképpen végeztük: 15 ml-es mérőlombikokba 0,5—20 γ Fe(III)-t mértünk, majd az oldatokhoz 0,5 ml sósavas anilint adtunk. Az oldatok p_H-ját egy csepp brómfenolkék indikátor jelenlétében Na-acetáttal kb. 4,7-re állítottuk be. Ekkor az oldatok az indikátortól halványkékszínűek voltak. Ezután az oldatokhoz 0,2 ml α-α'-dipiridil reagenst mértünk és a lombikokat desztillált vízzel a jelig töltöttük. A vörösszínű oldatokat 5 perc múlva Pulfrich-fotométerrel, S 50 szűrő alkalmazásával 5 cm-es küvettában fotometráltuk. Összehasonlító oldatként desztillált vizet használtunk. A küvettát minden mérés után desztillált vízzel öblítettük és a vizet a küvettából kicsorgattuk illetve kiráztuk. A mérendő oldattal kis térfogata miatt nem öblítettük a küvettát, ez azonban nem jelentett említésre méltó hibát.

Méréseink eredményét, az extinkciós grafikont az 1. ábra tartalmazza.

A fényelnyelés követi a Lambert—Beer-törvényt.

Bár meghatározásainknál pro analysi vegyszerekkel dolgoztunk, mégis azt tapasztaltuk, hogy reagenseink minimális vasat tartalmaztak. Éppen ezért megállapítottuk reagenseink vakpróbáját, vagyis a meghatározást vas(III)-oldat helyett desztillált vízzel is elvégeztük. A kapott extinkcióértéket minden meghatározás alkalmával levontuk. Az 1. ábrán feltüntetett mérő egyenes a reagensek vakpróbájának figyelembevételével készült.

[1a] *William D. Mc. Farlane:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *8.* 1936. 126.

[1b] *M. L. Moss, M. G. Mellon:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *14.* 1942. 862.

[2] *W. N. M. Ramsay:* Z. anal. Chem., *141.* 1954. 239.

[3] *A. Eichler:* Z. anal. Chem., *123.* 1941. 414.
S. H. Jackson: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *10.* 1938. 303.

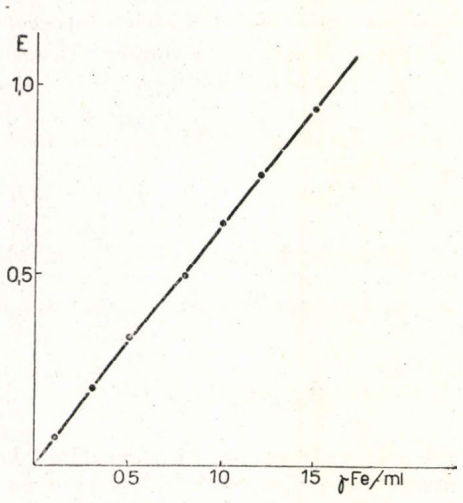
[4] *F. Feigl, H. Hamburg:* Z. anal. Chem., *90.* 1932. 199.

[5] *J. T. Woods, M. G. Mellon:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *13.* 1941. 551.
J. B. Thomson: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *16.* 1944. 646.
H. E. Wirth: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *14.* 1942. 724.

[6] *Erdey L., Szabadváry F.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 311.

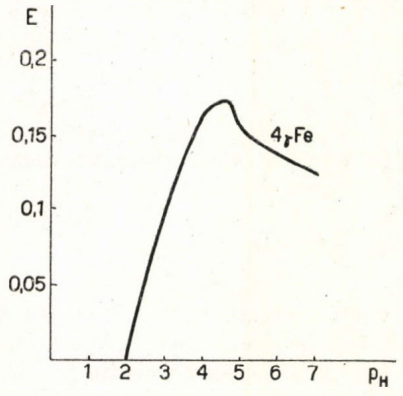
[7] *F. Hein:* Chemische Koordinationslehre. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1950. 265. old.

A meghatározás optimális p_H-ját illetően az irodalom a 4,7 értéket jelöli meg,[8, 1b, 1a] melynél



1. ábra

a színintenzitás a legnagyobb. Szükségesnek tartottuk a meghatározás szempontjából optimális p_H-t kísérletileg is megvizsgálni, mert a reakció lefolyása (redukció) szempontjából nem biztos, hogy a 4,7 p_H-érték a legkedvezőbb. Különböző p_H-n végzett meghatározásaink eredményeit a 2. ábra tartalmazza, melynek alapján megállapítható, hogy a reakció szempontjából valóban a 4,7 p_H-érték az optimális, minthogy a vizsgálati oldat ezen a p_H-n mutat legnagyobb extinkciót.



2. ábra

Megvizsgáltuk az oldat színállandóságát, és megállapítottuk, hogy a szín erőssége még napok múlva sem változik. Az irodalom utal ugyan a ferro-dipiridil komplex színállandóságára,[9] módszerünknél azonban számolnunk kellett az anilin színes oxidációs termékével is.

15 és 30 C° közötti hőmérsékleteken végzett meghatározásaink alapján úgy találtuk, hogy a hőmérséklet az említett határok között a meghatározást nem befolyásolja.

[8] *W. C. Scherman, C. A. Elvehjem, F. B. Hart:* Journ. of Biol. Chem., *103.* 1933. 61.

[9] *E. B. Sandell:* Colorimetric Determination of Traces of Metals. Interscience, New-York, 1950. 364. old.

Idegen ionok befolyása

Idegen ionok vizsgálatánál megállapítottuk a maximális mennyiséget, amely a meghatározást még nem zavarja. Vizsgálataink eredményeit az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

Idegen ion megnevezése	A meghatározást nem zavaró mennyiség
Ca^{2+}	1000-szeres mennyiség
Mg^{2+}	1000-szeres mennyiség
Al^{3+}	1000-szeres mennyiség
Mn^{2+}	1000-szeres mennyiség
Cd^{2+}	1,5 mg
Zn^{2+}	1 mg
Ni^{2+}	0,1 mg
Cu^{2+}	0,2 mg
Co^{2+}	0,2 mg
K^+	50 mg
Na^+	50 mg
NH^+	50 mg
Cl^-	50 mg
SO_4^{3-}	50 mg
NO_3^-	50 mg
acetát	50 mg
PO_4^{3-}	5 mg
F^-	0,5 mg
BO_3^{3-}	10 mg
H^+	2 mg

Idegen ionok jelenlétében komplexképződés folytán a reakció lassúbb, éppen ezért a redukció gyorsítása céljából a reagensek hozzáadása után a mérőlombikokat 5 percig 100 C°-os vízfürdőben tartottuk. Cd^{2+} jelenlétében az oldatból csapadék vált ki, és ezért fotometrálás előtt centrifugáltunk.

Az 1. táblázat alapján megállapítható, hogy a vizsgálati oldat savra nézve maximálisan kb. 0,1 normál lehet.

Tiszta Fe(III)-oldatokkal valamint idegen ionokat tartalmazó Fe(III)-oldatokkal végzett meghatározásaink eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

A táblázat alapján megállapítható, hogy az eljárás kis mennyiségű vas(III) meghatározására aránylag nagyobb mennyiségű idegen ion jelenlétében is kellő pontossággal alkalmazható.

Módszerünket természetes vizek és vér-szérum vastartalmának meghatározására használjuk fel. Ezek a vizsgálatok jelenleg folyamatban vannak.

A módszer leírása

15 ml-es mérőlombikba 10 ml, legfeljebb 0,1 n savas vizsgálati oldatot mérünk, mely 20 γ-nál több vasat nem tartalmaz. Ezután a lombikba 0,5 ml sósavas anilint és egy csepp brómfenolkék

2. táblázat

Bemért Fe, γ	Idegen ion megnevezése és mennyisége	Talált Fe, γ	Hiba-%
2,5	—	2,4	− 4,0
7,5	—	7,4	− 1,3
12,5	—	12,3	− 1,6
6,0	3 mg Ca^{2+} + 3 mg Mg^{2+} + 2 mg Al^{3+} + 30 mg NaCl + 15 mg KNO_3	6,0	± 0,0
12,0	3 mg Ca^{2+} + 3 mg Mg^{2+} + 2 mg Al^{3+} + 30 mg NaCl + 15 mg KNO_3	11,3	− 5,8
3,0	2 mg Mn^{2+} + 0,5 mg Cd^{2+} + 0,5 mg Zn^{2+} + 20 mg $(NH_4)_2SO_4$ + + 5 mg Na_2HPO_4	3,0	± 0,0
10,0	3 mg Ca^{2+} + 0,05 mg Ni^{2+} + 0,1 mg Cu^{2+} + 2 mg $Na_2B_4O_7$ + 0,1 mg NaF + 10 mg KCl	10,0	± 0,0
5,0	2 mg Ca^{2+} + 2 mg Mg^{2+} + 3 mg Al^{3+} + 0,15 mg Co^{2+} + 20 mg Na-acetát + 50 mg NH_4Cl	5,1	+ 2,0
15,0	2 mg Ca^{2+} + 2 mg Mg^{2+} + 3 mg Al^{3+} + 0,15 mg Co^{2+} + 20 mg Na-acetát + 50 mg NH_4Cl	14,2	− 5,3
7,0	5 mg Ca^{2+} + 5 mg Al^{3+} + 2 mg Mn^{2+} + 0,05 mg Ni^{++} + 0,1 mg Cu^{2+} + 0,1 mg Co^{2+} + 40 mg $(NH_4)_2SO_4$ + 50 mg NaCl	6,5	− 7,1
18,0	5 mg Ca^{2+} + 5 mg Al^{3+} + 2 mg Mn^{2+} + 0,05 mg Ni^{2+} + 0,1 mg Cu^{2+} + 0,1 mg Co^{2+} + 40 mg $(NH_4)_2SO_4$ + 50 mg NaCl	17,6	− 2,2

indikátort adunk, majd Na-acetáttal az oldat p_H-ját 4,7-re állítjuk be. Ekkor az oldat színe sárgából halványkékbe megy át. Az oldathoz 0,2 ml dipiridil reagenst mérünk és a lombikot 5 percig forró vízfürdőben tartjuk. 5 perc után az oldatot lehűtjük és a lombikot desztillált vízzel a jelig töltjük. Az oldat extinkcióját Pulfrich-fotométerrel, S 50 szűrő alkalmazásával 5 cm-es küvettában mérjük. Hasonlóképpen állapítjuk meg a mérő egyenes extinkció pontjait is, csupán a reakció gyorsítására a forró vízfürdő alkalmazása nem szükséges.

A reagensek vasszennyezése miatt előzetesen meghatározzuk a reagensek vakpróbáját és ezt az extinkció-értéket a meghatározások alkalmával mért extinkciókból levonjuk.

A módszer segítségével 0,03 γ Fe/ml meghatározható.

Összefoglalás

Új módszert dolgoztunk ki a vas(III) kolorimetriás meghatározására, mely módszer a vas(III) és anilin közötti α-α'-dipiridillel aktivált reakción alapszik. Az eljárás segítségével 0,03 γ Fe/ml meghatározható.

Die Bestimmung von Eisen(III) mittels aktivierter Reaktion. *Gy. Almássy* und *M. Zs. Kávai*

Es wurde ein neues Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung von Eisen(III), auf Grund der durch α-α'-Dipyridil aktivierten Reaktion von Eisen(III) und Anilin ausgearbeitet. Mit diesem Verfahren kann 0,03 γ Fe/ml bestimmt werden.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1954. XI. 15.

A germánium(IV) papírkromatográfiás elválasztása

A kromatogram kiértékelése

NAGY ZOLTÁN és N. PÓLYIK EDIT

A germánium megoszláson alapuló elválasztásával *W. Fischer* és *W. Harre*[1] foglalkozott, és szerintük a germánium(IV) 8 normál sósavas oldatából széntetrakloriddal minden más fémion mellől extrahálható. Az említett irodalmi adatból kiindulva megpróbálkoztunk a germánium(IV) hasonló elvű papírkromatográfiás elválasztásával. Vizsgálataink során olyan germánium elválasztási módszert dolgoztunk ki, amellyel a Ge a többi fém mellett kimutatható és meghatározható.

Első kísérleteink folyamán oldószerként sósavval telített széntetrakloridot illetve kloroformot használunk, de nem kielégítő eredménnyel (l. 1. táblázatot). A kísérletek azt mutatták, hogy sem a széntetraklorid, sem a kloroform sósavval való összerázással nem telíthető oly mértékben, hogy a Ge(IV) megfelelő vándorlása bekövetkezzék.

A továbbiakban tehát biztosítanunk kellett a kloroform megfelelő sósavfelvételét, ami alkohol hozzáadásával fáziselválás nélkül sikerült is. A kloroform, alkohol és sósav arányának szisztematikus változtatásával kikerestük az elválasztáshoz alkalmas oldószer-összetételt. Erre azért volt szükség, mert az alkohol nemcsak a kloroform sósavfelvételét fokozza, hanem a Ge(IV)-gyel együtt a többi fémion vándorlását is elősegíti.

Ezeknél a vizsgálatoknál a Ge(IV) 5—10 γ-nyi mennyiségét 50—100 γ Fe(III) mellett vándoroltattuk, minthogy a szóba jöhető analíziseknél a vizsgálati oldatok vasat mindig tartalmaznak. Az összes vizsgált fémionokat klorid-alakban vittük a szűrőpapírra.

A vizsgálatokat az R_f-értékek reprodukálhatósága miatt mindig azonos körülmények között végeztük. A kromatogramokat *Macherey—Nagel* N° 214 jelzésű, 12 cm széles szűrőpapírcsíkon készítettük. A felvitt foltok átmérője mindig kb. 5 mm volt. A vándoroltatást az egydimenziós felszálló technika alapján 17—19 C°-on végeztük, és addig vándoroltattunk, amíg a Fe(III) foltja az alap-

[1] *W. Fischer* és *W. Harre*: Angew. Chemie, 1954. 6. 165.

vonaltól számítva 15 cm-t futott. A szárítás elektromos hőlégszárítógéppel 60—70 C°-on történt. Kísérleteinkhez az 1. táblázatban látható oldószerelegyeket használtuk.

1. táblázat

1. CCl_4 + HCl (összerázás útján telítve)
2. $CHCl_3$ + HCl (összerázás útján telítve)
3. 12 ml $CHCl_3$ + 10 ml C_2H_5OH + 3 ml konc. HCl
4. 15 ml $CHCl_3$ + 9 ml C_2H_5OH + 2 ml konc. HCl
5. 17 ml $CHCl_3$ + 7 ml C_2H_5OH + 1 ml konc. HCl
6. 20 ml $CHCl_3$ + 4,5 ml C_2H_5OH + 0,5 ml konc. HCl

A különböző oldószerekkel felvett kromatogramok azt mutatták, hogy a Ge(IV) elválasztásához az 5. oldószer-elegy a legalkalmasabb, amelylyel a Ge(IV) R_f-értéke 0,60-nak, a Fe(III) pedig 0,95-nek adódott. Tehát a további kísérletekben is ezt az oldószer-összetételt használtuk.

A kloroform—alkohol—sósav-tartalmú oldószereknél megfigyeltük, hogy az oldószer frontja alatt egy második frontvonal található, ahol a szűrőpapír vasszennyezés csíkja foglal helyet. Ezen vonal felett a papír kloroformban, alatta pedig alkoholban gazdagabb. A két csík távolsága teljesen a külső körülményektől függ, ami az R_f-értékek nagymérvű ingadozását okozza. Emiatt az R_f-érték számításánál az előbb említett második csíkot vettük alapul, s így az ehhez viszonyított Ge R_f-értékeket jól reprodukálni tudtuk. Azon ionok R_f-értékei, melyek e vonal fölé vándorolnak, természetesen 1-nél nagyobbnak adódnak. Az R_f-érték számítását a foltközép és az alapvonal közötti távolság alapján végeztük, élvonalként pedig a szűrőpapír vasszennyezése okozta sáv felső határát tekintettük.

Előhívószerként 0,3%-os alkoholos morin-oldatot alkalmaztunk,[2] amelynek használatával a Ge intenzív sárga foltot eredményez. A folt ultraibolya fényben fluoreszkál is. Ez a fluoreszkálás különösen akkor erős, ha a kromatogramot nem szárítjuk ki teljesen, tehát a közeg erősen sósavas.

Kvalitatív kiértékelés

A fent említett optimális oldószer alkalmazásával megvizsgáltuk a többi fémion R_f-értékeit, mely értékeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázat alapján látható, hogy a Ge(IV) elválása a többi, morinnal szintén reagáló fémiontól[3, 4] tökéletes, tehát azok mellett egyértelműen kimutatható. A kimutatás alsó határa 0,1 γ Ge(IV).

A többi kation közül az alkáli- és alkáliföldfémek ilyen körülmények mellett morinnal nem reagálnak, tehát a kimutatást nem zavarják.

Kvantitatív kiértékelés

A foltok méretei és színintenzitása a folt fémiontartalmával arányos, ezért a kromatogram tájékoztató mennyiségi kiértékelésre is alkalmas, abban az esetben, ha a vizsgálati oldat mellé ugyanazon papíron ismert mennyiségű germánium(IV)-et tartalmazó összehasonlító kromatogramot készítünk.

[2] *V. Patrovsky:* Z. anal. Chem., *142.* 1954. 66.

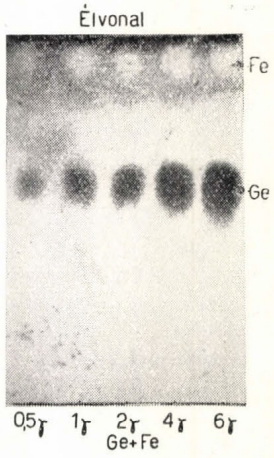
[3] *Frank J. Welcher:* Organic Analytical Reagents, IV., 1948. 370—376. old.

[4] *Almássy Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 74.

2. táblázat

R_f értékek az 5. oldószer-elegy esetén

Kation megnevezése	R_f	Kation megnevezése	R_f
Al^{3+}	0,10	Ni^{2+}	0,04
As^{5+}	0,85	Sb^{3+}	> 1
Be^{2+}	0,30	Sb^{5+}	0,95
Ca^{2+}	0,10	Sn^{4+}	> 1
Co^{2+}	0,06	Th^{4+}	0,04
Cr^{3+}	0,03	Ti^{4+}	0,07
Cu^{2+}	0,27	U^{6+}	0,17
Fe^{3+}	0,95	V^{5+}	0,09
Ge^{4+}	0,60	W^{6+}	0,00
Mn^{2+}	0,03	Zr^{4+}	0,00
Mo^{6+}	0,82		



1. ábra

Az 1. ábrán összehasonlító kromatogram fényképét közöljük, amelyen a Ge(IV)-hez még 50 γ Fe(III)-at is adtunk, mert a folt alakja idegen ionok jelenlétében más, mint tiszta oldat esetén.

Összefoglalás

A germánium(IV) sósavas oldatból széntetrakloriddal és hasonló oldószerekkel kioldható lévén, optimális oldószer-összetételt állapítottunk meg papírkromatográfiás elválasztására. Az elválasztás segítségével 0,1 γ Ge kimutatható. A kromatogram tájékoztató mennyiségi kiértékelésre is alkalmas.

Papierchromatographische Trennung von Germanium(IV). Die Auswertung des Chromatogramms. *Z. Nagy* und *E. Pólyik*

Auf Grund der Beobachtung, dass Ge(IV) aus salzsaurer Lösung mit CCl_4 und ähnlichen Lösungsmitteln extrahiert werden kann, wurde ein Lösungsmittelgemisch für die chromatographische Trennung des Germaniums ausgearbeitet, mit Hilfe dessen 0,1 γ Ge nachgewiesen werden kann. Das Chromatogramm ermöglicht auch eine orientierende Quantitative Auswertung.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1954. XI. 15.

Megjegyzések a relativitás elméletéről való vitákhoz

E. KOLMAN*

A relativitás elméletéről beható vita folyt a Voproszi Filoszofii hasábjain annak tisztázására, hogy mennyire vannak összhangban ennek az elméletnek a törvényei és alapelvei a dialektikus materializmus alaptételeivel.

A relativitás elméletének, mint a modern fizika egyik legfontosabb elméleti alapjának a jelentőségével mindenki tisztában van. Ez az elmélet teljesebben tükrözi a természet törvényszerűségeit, mint a klasszikus mechanika és elektrodinamika. Hatalmas eszközt ad kezünkbe, mely megkönnyíti, hogy úrrá legyünk a természet erői fölött, előbbre viszi a technika és a kultúra haladását. A dialektikus materializmusban nem kellően jártas jónéhány nagy tudós mégis éppen a relativitás elméletéből vont le a múltban és von le még ma is szélsőségesen idealista következtetéseket, és gyakran éppen ez az oka, hogy egyesek alaptalanul tagadni próbálják ennek az elméletnek tudományos értékét.

Azok közé az érvek közé, melyeket a relativitás elmélete ellen fel szoktak hozni, tartozik az is, hogy az elmélet felállítója, *Albert Einstein*, idealista nézeteket vall. Valóban: *Einstein* — éppúgy, mint a tőkés országok sok más fizikusa is — filozófiai felfogásában eklektikus idealista, ingadozásokkal teli nézeteiben pedig kétségtelenül a machizmus van túlsúlyban. Ugyanakkor azonban igaz az is, hogy *Einstein* évtizedeken át *Bohr*, *Heisenberg* és *Schrődel* koppenhágai indeterminista iskolája ellen foglalt állást, az ellen az iskola ellen, mely tagadta a fizikai tárgyaknak, a térnek, időnek objektív a kísérletezőtől független létezését.

Még ha valóban százszázalékos machista lenne is *Einstein*, akkor is durva tévedés lenne feltenni, hogy emiatt a relativitás elméletét is idealista elméletnek kell tekinteni, és azt a dialektikus materializmusnak el kell vetnie. Nehéz megérteni, hogy miért kellene arra az álláspontra helyezkednünk, hogy a relativitás elméletét reménytelenül értéktelenné tette megteremtőjének idealizmusa, amikor sok más fizikai elméletet tudományos szempontból helyesnek ismerünk fel, pedig azokat is olyan tudósok állították fel, akik nemcsak, hogy nem hívei a dialektikus materializmusnak, hanem néha egyenesen a harcos fideizmus hirdetői. Miért képesek ezek az idealista professzorok a fizika különleges szakterületén rendkívül értékes munkát nyújtani? Ennek — jól tudjuk — az a magyarázata, hogy akkor, amikor elméleteiket állítják fel — ösztönös materialistaként járnak el.

Ebből tehát az következik, hogy elméleteik fizikai tartalmát, a tudósoknak a szorosan vett szakterület korlátai között maradó nézeteit nem szabad ismeretelméleti irányelveikkel azonosítani. Ebből azonban természetesen még egyáltalán nem következik, hogy e tudósok tudományos nézeteit most már ismeretelméleti elveiktől teljesen elszakítva vizsgálhatjuk, még kevésbé, hogy azokat egymással szembe lehetne állítani. A tudománytalan ismeretelmélet előbb vagy utóbb a fizikai elméletet is elszakítja a valóságtól, zsákutcába viszi, válságba dönti. Szemléletesen illusztrálja ezt a tételt a modern fizikának és azon belül — amint az alábbiakban látni fogjuk —, a relativitás elméletének fejlődése is.

A relativitás elméletének néhány felszámolója más »érveket« is hoz fel ez ellen az elmélet ellen. Mindenekelőtt azt állítják, hogy a relativitás elméletét nem *Einstein* teremtette meg, szerepét mindenképpen csökkenteni igyekszenek, tilalom alá helyezik még az »Einstein-féle elmélet« kifejezést is, bár azt maga *Lenin* is használta. Nem vitás, hogy a relativitás elméletének — éppúgy, mint minden tudomány minden felfedezésének — megvan a maga előtörténete. Ezt az elméletet *Laue*, *Langevin*, *Lebegyev* művei készítették elő, azon — szinte *Einstein*nel egyidőben — *Lorentz* és *Poincaré* is dolgoztak, további kidolgozásában pedig a legkülönbözőbb országok sok tudósa vett részt, köztük szovjet tudósok is. A relativitás elméletét mégis *Einstein* teremtette meg, mint pl. *Newton* teremtette meg a makrotestek mechanikáját vagy *Darwin* az evolúció tanát.

Másodszor: néhány fizikus a nagy sebességek elméleteként határozza meg a relativitás elméletét, pedig ez az elmélet a tér és az idő általános fizikai elmélete. Alkalmazni kell a mikrofolyamatokban előforduló kis sebességekre is, ha a rendszer energiájának változása nagyságrendileg a rendszer saját energiájával mérhető össze (pl. az »elemi részecskék átalakulásainál«). A »relativitáselmélet« fogalmának ilyen szándékos leszűkítése a definícióban azt a benyomást kelti, mintha itt alárendelt jelentőségű elméletről lenne szó.

A relativitáselméletet felszámolni kívánók ott követik el a hibát, hogy az idealisták nagy mulatságára félre hagyják vezetni magukat attól az idealista megfogalmazástól, amelynek burkában ez az elmélet jelentkezik. Elhitték a burzsoá professzoroknak, hogy a relativitás elmélete merőben idealista elmélet. Az idealista fizikusok azt állítják, hogy a relativitás elmélete szerint a tér- és időviszonyok nem a megfigyelőtől függetlenül létező viszonyok. Azok a tudósok, akik szavuknak hitelt adva, nem hajlandók elismerni a relativitáselméletet, természetesen szubjektivista elméletnek nyilvánítják azt. A valóság azonban az, hogy a relativitás elmélete nem állít fel a fentiekhez hasonló tételeket. Csak azt állítja, hogy magában vett test mozgásáról nem beszélhetünk, és hogy ezért a fizikai törvények megszövegezésénél a testek relatív mozgását is figyelembe kell venni — köztük a mérőműszerekét is. Így éppen az ellenkezőjét kapjuk annak a képnek, amit a relativitás elméletének néhány »felszámolója« rajzol elénk: azok a fizikai törvények, melyek figyelembe veszik a relativitás elméletének ezt az alapvető követelményét, nemcsak, hogy nem válnak szubjektivista

* Вопросы философии, 1954. No. 5. 178.

törvényekké, hanem sokkal közelebbről, pontosabban ábrázolják az objektív anyagi folyamatok törvényszerűségeit.

Ha pusztán azon az alapon elvetnők a fizika és a matematika stb. egyes fogalmait, törvényeit, elveit és elméleteit, hogy megszövegezésük filozófiai, ismeretelméleti szempontból nem kielégítő, sőt gyakran egyenesen tudománytalan, sok igen fontos tudományos eredményről lennénk kénytelenek lemondani. Így mint »idealista fogalmat« el kellene vetnünk az »irracionális szám« fogalmát, melyet az értelem állítólag nem tud felfogni, csak azért, mert elnevezésében bizonyos, tőlünk idegen ismeretelméleti irányelvet őrzött meg. Vagy ugyancsak mint idealista törvényt el kellene vetnünk a tömeg és az energia egyenértékűségének törvényét is, mert ebből számos tudós azt a következtetést vonta le, hogy a tömeg (a részecskék összességei, anyagok) energiává (mozgássá) válik, és így ebből a törvényből csak úgy árad az energetizmus. Márpedig olyan fogalmak nélkül, mint az irracionális szám, nem lehet meg a modern matematika. A nélkül a törvény nélkül pedig, mely szerint az anyagnak belső energiája van — melynek mennyisége nem kémiai összetételétől, hanem csak tömegének nagyságától függ (ez ugyanis az egyenértékűség törvényének igazi tartalma) — nem létezhetnék az atomon belüli és magfolyamatoknak semmiféle fizikája, nem nyílnék semmiféle lehetőség számunkra, hogy hatalmunk alá vonhassuk ezeket a hatalmas energiakészleteket. E törvény nélkül nem léphetnénk a technikai fejlődés új korszakába.

Amit a fogalmakról és törvényekről mondottunk, az a fizikai elméletekre is vonatkozik. Az elméletek nem egyszerűen az egyes fogalmak és törvények összegét, hanem e törvények *fizikai* értelmezésének, megértésének harmonikus rendszerét jelentik. Fizikai értelmezésük mellett azonban ezek az elméletek ismeretelméleti szempontból különbözőképpen értelmezhetők és fejezhetők ki: materialista és idealista módon egyaránt. A marxistáknak-leninistáknak tehát nem az a dolguk, hogy egyszerűen kiküszöböljék a forma szerint idealista kifejezéseket, hanem hogy megkönnyítsék a fizikusok számára e kifejezések materialista tartalmának megértését, hogy azokat e tartalomnak megfelelően értelmezzék.

A tömeg és az energia egyenértékűségéről szóló törvény példája több vonatkozásban is tanulságos. Tisztán számolási, kiszámítási szempontból azt mondhatjuk, hogy a tömeg nagysága (mely grammokkal mérhető) arányban van az energia nagyságával (melynek az erg a mértékegysége). A fizika szempontjából — vagyis a természet objektív adatai szempontjából — már nem állíthatjuk, hogy a tömeg egyenértékű az energiával, egyenlő vele és át is változhatik energiává, mint ahogyan azt sem mondhatjuk, hogy az alma egyenértékű saját piros színével, azzal egyenlő és piros színné alakulhat át. Nyilvánvaló, hogy a fizikusoknak csak a filozófiai idealisták sugalmazhatták ezt az értelmetlen formulát, akiknek számára fontos volt, hogy bebizonyítsák: a fizika meglehet a tömeg fogalma nélkül, a világszemlélet pedig az anyag fogalma nélkül is. Az is nyilvánvaló, hogy az egyenértékűség törvényének — és ugyanúgy a relativitáselmélet idealista módon megfogalmazott egyéb fogalmainak materialista *értelmezése* a fontos, és hogy ezektől egyszerű átkereszteléssel nem lehet megszabadulni.

És mégis: a relativitás elméletének néhány »felszámolója« — akik nem tudják rászánni magukat, hogy nyíltan is kijelentsék, hogy teljesen elvetik ezt az elméletet — ilyen fogásokkal próbálkozik. Először kijelentik, hogy ez az elmélet keresztülkasul idealista, ha másért nem, hát azért, mert nem ismeri el az abszolút időt és teret — abszolútságukat a szónak abban az értelmében fogva fel, hogy függetlenek az anyagtól és az anyag mozgásától. Igaz, hogy emellett elfelejtik, hogy rámutassanak: a relativitás elmélete mint fizikai elmélet nem ismeri el az anyagtól függetlenül folyó »üres« időt, sem pedig az anyag tartályául szolgáló »üres« teret. A relativitás elmélete egyáltalán nem tagadja, hogy a tér és az idő tudatunktól függetlenül létezik. Arról is megfeledkeznek a »felszámolók«, hogy a relativitás elmélete az olyan fizikai mennyiségek abszolút jellegének tagadásával, mint egy rúd hosszúsága, az időköz, két esemény egyidejűsége vagy a test tömege — csak azoknak a mennyiségeknek a körét bővítette, melyeknek abszolút jellegét a newtoni mechanika is tagadta (a testek helyzete és sebessége). A newtoni mechanikát mégsem vádolták emiatt szubjektivizmussal és misztikával.

Miután ellenfelei így egy csapással »megállapították» a relativitás elméletének tarthatatlanságát, még sem hunyhatnak szemet az előtt, hogy ezt az elméletet a gyakorlatban továbbra is felhasználják. Hiszen ennek az elméletnek a képletei alapján végzik az olyan hatalmas, bonyolult gépek számítási munkáit, mint a ciklotron valamint az atomon belüli folyamatok energetikai mérlegének számításait. Azoknak az óriási sebességeknek a szabályait, melyekkel az elektronok mozognak, ennek az elméletnek a szabályai fejezik ki, a mezonok »élettartamának« idejét is a relativitás elméletének törvénye alapján számítják ki. Az ennek az elméletnek alapján felállított egyenletek tették lehetővé *Einstein* számára, hogy előre megmondja a fotonok létezését, hogy *Dirac* a pozitronok, *Yukava* pedig a mezonok létezését mondja meg előre, vagyis olyan részecskéket, melyeket később kísérletileg is felfedeztek. Ilyenkor ellenfelei sietve átkeresztelik az elmélet tételeit és ráadásul még azt is kijelentik, hogy ezeket a tételeket a relativitás elméletének segítsége nélkül is le lehet vezetni. Ez utóbbi állításuk valóban igaz. A Lorentz-transzformációkat, a tömeg és az energia egyenértékűségének törvényét, a vörös eltolódást, a fénysugarak elhajlását nagy tömegek közelében, vagy a Merkur periheliumának forgását — mindezt le lehet vezetni a relativitás elmélete nélkül is. Csakhogy ebben az esetben a felsorolt jelenségek mindegyike számára külön, speciálisan az adott jelenség számára kigondolt hipotézist kell felállítani, míg a relativitás elmélete egységbe fogja ezeket a jelenségeket.

Vajon nem világos-e mindebből, hogy azok a kísérletek, melyek az egybehangolt egységes elméletet elszigetelt részhipotézisekkel akarják felvál-

tani, a tudomány haladó irányú fejlődése llen irányulnak?

A mikrofolyamatok korszerű fizikája ragyogó kísérleti igazolása az ún. speciális relativitáselméletnek. Ami pedig az általános relativitáselméletet illeti, az általa előre megmondott három effektust — a vörös eltolódást, a perihelium forgását, a fénysugarak elhajlását a gravitációs térben — kísérleti úton már sokszor ellenőrizték. Ennek során bebizonyosodott, hogy a megfigyelt adatok elég jól megegyeznek — mégpedig nemcsak minőségileg, hanem mennyiségileg is (bár nem teljesen) — az elméletileg előre kiszámított adatokkal. Így bizonyosodott be, hogy a világegyetem fizikai terének igazi geometriája nem euklideszi geometria. A zseniális *Lobacsevszkij*nek ez az eszméje, mely forradalmasította a tudományt, teljesen beigazolódott.

Ha azonban az új és a régi kísérleti tények egyaránt a relativitás elméletét támasztják alá, akkor milyen meggondolások késztették ennek az elméletnek néhány volt védelmezőjét arra, hogy dühös »felszámolójává« váljanak? Valóban a mechanisták érvei bűvölték meg őket, akik azért nem fogadják el a relativitás elméletének fogalmait, mert hiányzik belőlük a szemléletesség és ellentmondanak a »józan észnek«? A szemléletesség és a »józan ész« azonban, bármilyen jó tanácsadók is a mindennapi életben, nem alkalmazhatók sem ott, ahol a fény sebességének nagyságrendjébe tartozó sebességekkel van dolgunk, sem pedig az atomjelenségek területén. A valóságos életben az egyik mennyiségi fokról a másikba való átmenet — még ha a mechanisták az ellenkezőjét szeretnék is — nemcsak egyszerű méretváltozást jelent, hanem új minőségbe való átcsapást, új különleges fogalmakra való áttérést is.

Azért szenteltünk olyan nagy figyelmet a relativitáselmélet »felszámolóinak«, a vita azon résztvevőinek, akik ezt az elméletet »reakciós einsteinizmusnak« és »a modern fizika zsákutcájának« nevezték, mert az ideológiai harc jelenlegi viszonyai között és a fizika mai fejlettségi színvonala mellett ez a nihilista irányvonal nagyon káros hatású.

A vitában az ezzel szögesen ellentétes álláspont hívei is részt vettek — a relativitás elméletének kritika nélküli védelmezői, *Mandelstamm* követői, de az ő részarányuk a vitában — ha szabad magunkat így kifejezni — sokkal kisebb volt. Olyan szerző nem akadt a vita során, aki nyiltan abban az értelmezésben vette volna védelmébe a relativitás elméletét, amilyent annak a machisták adtak. Egyes cikkekben azonban itt-ott találkoztunk filozófiai szempontból zavaros megszövegezésekkel is, melyeket a szerzők kellő kritika nélkül *Einstein*től, különösen pedig *Einstein* népszerűsítőitől vettek át. Ilyen volt például az egyidejűség relatív jellegének a szubjektivista módon felfogott mérési folyamat eredményeként való értelmezése. Találkoztunk olyan, a fizikai idealizmus által sugalmazott, csak úgy mellékesen odavetett megjegyzésekkel is, hogy a fizikusok ismeretelméleti nézetei állítólag semmiféle lényeges befolyással nincsenek az általuk alkotott fizikai elméletekre.

Különösen rá kell mutatnunk az energetizmus bizonyos fokú feltámadására, amit nemcsak az egyenértékűség elvének idealista értelmezése tett lehetségessé, hanem a kvantumelmélet körébe tartozó néhány jelenség metafizikai felfogása is. Annak a meg nem értése, hogy a mozgó anyag nem más, mint az egymásba átalakulni képes ellentéteknek, a folytonosnak és a megszakításosnak, a végesnek és a végtelennek, a részecskéknek (korpuszkulumoknak) és az erőtereknek (hullámoknak, kisugárzásnak) egysége — a mozgó anyagnak anyagnélküli mozgással való felcserélésére vezet. Ez nyújt lehetőséget az idealistáknak arra, hogy új, »tökéletesebb« alapon próbálják feltámasztani az Ostwaldi energetizmust, melyet állítólag alátámasztanak az »anyag megsemmisülésének« és az »energia anyaggá válásának« jelenségei. A valóságban ezek a jelenségek arról tanúskodnak, hogy az anyagrészecskék fényrészecskékké válnak, és hogy a fényrészecskékből anyagrészecskék keletkeznek.

Azok az idealista általános filozófiai következtetések, melyek néhány tudós véleménye szerint a relativitás elméletéből folynak, azok közé az elvetélt termékek, hulladékok közé tartoznak — melyeket *Lenin* szavai szerint a szemétdombra kell dobni. Ezek közé tartoznak: a) a filozófiai relativizmus, b) a spiritizmus és a spiritualizmus, c) a pozitivizmusnak, machizmusnak, »fizikai« idealizmusnak magukat operacionalizmusnak vagy fizikalizmusnak nevező legújabb válfajai valamint d) a modern energetizmus és e) a leplezetlen agnoszticizmus. Az idealizmus képtelen bármit is hozzáadni saját tartalmához, mindig a régi nótát fújja, mégsem maradt változatlan. Megváltoztatta formáját, még körmönfontabb lett, egyre újabb ravaszságokhoz folyamodik, még görcsösebben kapaszkodik a modern tudomány minden felfedezésébe, maga is bele akarja ereszteni gyökereit ebbe a tudományba, egyre »tudományosabb« látszatot igyekszik ölteni, de ugyanakkor még szemérmetlenebbül csap át a teológiába. Ez az oka annak, hogy bármelyik modern idealista irányzatot vagy irányzatocskát veszünk is: egyikük sem fordít nagy gondot tanításainak egybehangoltságára, valamennyi a szubjektivizmus és agnoszticizmus keveréke, melyeket azután különböző feltűnő elnevezések alatt tálal fel.

Vizsgáljuk meg részletesebben ezeket az irányzatokat.

a) A filozófiai relativizmus tagadni próbálja az igazság abszolút voltát, mert a relativitás elmélete bebizonyította, hogy abszolút tér és idő nem létezik. Ez tipikus hamis következtetés. Az igazság abszolút voltáról beszélve, ezt az »abszolútságot« filozófiai értelemben fogják fel, vagyis abban az értelemben, hogy az igazság független az igazság *megismerésétől*. Amikor pedig az abszolút térről és időről beszélnek, ezt az »abszolútságot« ugyanúgy fogják fel, mint ahogy azt a newtoni fizika értelmezte, vagyis mint a térnek az *anyagtól* független voltát. A filozófiai relativizmus, mely az ismereteket csak viszonylagosnak, feltételesnek ismeri el, menthetetlenül szubjektivizmusra, a valóságos, megismerésünktől független világ létezésének tagadására vezet.

b) A spiritizmus a negyedik dimenzióra hivatkozik — a relativitás elmélete szerint ez a dimenzió az idő — mely egyezményesen megállapított egységekben mérhető és azt állítja, hogy éppen az idő foglalja magában a szellemek birodalmát. A relativitás elméletének »négydimenziós világa« azonban csak a tér és idő elszakíthatatlan összefüggésének matematikai kifejezése, mely mellett változatlanul fennmarad az idő specifikus jellege. Ez a »négydimenziós világ« semmiképpen sem szolgálhat annak bizonyítékául, hogy a természetben léteznek négydimenziós tér. A négydimenziós tér, éppúgy mint a sokdimenziójú és egyéb hóbortos nem euklideszi terek nem egyebek, mint analógia alapján létrehozott matematikai absztrakciók.

c) Az operacionalizmus vagy fizikalizmus, mely a »logikai empirizmusnak» vagy »logikai pozitivizmusnak« egyik elágazása, őse, *Mach* alaptételét próbálja bebizonyítani, aki tudvalévőleg azt állította, hogy a fizikát az érzetekre kell visszavezetni. Az operacionalizmus hívei ennek a tételnek a megalapozása végett arra hivatkoznak, hogy a relativitás elméletének (valamint a kvantumelméletnek) állítólag az a lényege, hogy csak a mérhető mennyiségek létezését ismeri el. Az operacionalizmus tagadja a tulajdonságok létezését, vagy legalábbis megismerhetetlennek tartja azokat: csak a műszerek skáláin leolvasással észlelhető jeleknek megfelelő mennyiségeket és az ezekre az észlelésekre felépülő matematikai fogalmakat ismeri el. A valóság azonban az, hogy a relativitás elmélete akkor, amikor megállapítja, hogy a térbeli valóság és az időköz nem egyebek, mint a tér—idő intervallum egyoldalú absztrakciói; hogy ezek (ugyanúgy, mint a test helyzete és sebessége) nem a magában vett test tulajdonságai, hanem a testnek más testekhez való viszonyától függnek, egyáltalán nem a mérésekre, még kevésbé az érzetekre vezeti azokat vissza.

d) A modern energetizmus és az Ostwald-féle »energetikai« filozófia — melyről *Lenin* rántotta le a leplet — közötti különbség az alábbiakban foglalható össze. *Ostwald* a radioaktív sugárzásnak és a tömeg változékonyságának felfedezésére próbált támaszkodni mikor az anyag és a szellem fogalmait az energia meghatározatlan fogalmában egyesítette. A mai energetizmus ezzel szemben annak a felfedezésébe próbál kapaszkodni, hogy az anyagrészecskék fényrészecskékké, a fényrészecskék pedig anyagrészecskékké alakulhatnak illetve általában minden olyan jelenségbe, mely »elemi« részecskék »születésének« fogható fel és már egyenesen a »materializálódásról« és az anyag »megsemmisüléséről« beszél. Az energetizmus már nem is leplezi magát azzal a törekvéssel, hogy egymással megbékéltesse a materializmust és az idealizmust és nyíltan a materializmus ellenfeleként lép fel. A fizikai valóságot a gondolat világának, a fizikai tárgyakat szellemieknek nyilvánítja, az elektronokat akaratattal ruházza fel stb.

e) A felsoroltakon kívül léteznek még olyan irányzatok is, melyek a relativizmus elméletét egyetemes, befejezett igazságként tüntetik fel, mely kimeríti a tér és idő teljes lehetséges megismerését. A relativitás elméletének ez az abszolúttá avatása, az hogy ezt az elméletet végső fokon kimondott örök igazságként próbálják feltüntetni, nem egyéb, mint az agnosztikus felfogás visszája, mely viszont a fizikai mennyiségek körét a mérhető, megfigyelhető mennyiségekre korlátozó operacionalizmussal függ szorosan össze. A valóságban azonban a tapasztalati eredmények és az elméleti kiszámítások között mutatkozó bizonyos eltérések azt mutatják, hogy a relativitás elmélete, ugyanúgy mint bármely más tudományos elmélet, csak megközelítő, de nem kimerítő ismereteket ad a valóságról.

A világmindenség számunkra felfogható részéhez viszonyítva igen nagy tér—idő közökre a relativitás elmélete már nem alkalmazható és helyébe egy más, átfogóbb elméletnek kell majd lépnie. A mikrokozmosz fizikájának legújabb fejlődése alapján feltehető, hogy a relativitás elmélete itt is elérte elfogadhatóságának határát. A térbelileg, időbelileg végtelenül kis területeken nyilván a nem archimedesi geometria uralkodik.* Ezt a hipotézist még 1930-ban *Ambarcunjan* és *Ivanyenko* szovjet tudósok állították fel. Ha ez a feltevés beigazolódik, ennek ugyancsak a relativitás elméletének megváltozására kell vezetnie.

Azzal, hogy rámutatunk: a relativitás elmélete csak korlátok között fogadható el, távolról sem nyilvánítjuk magát az elméletet helytelennek. A relativitás elmélete a jövőben is — amikor majd megteremtik az ezekre a szélső területekre is alkalmazható új elméletet — mindig a megismerés egyik igaz, de nem végső foka marad, éppen úgy, mint ahogy az marad a newtoni elmélet is.

A relativitás elmélete fizikai elmélet és nem a fizikai törvények kisebb-nagyobb mennyiségének mechanikus gyűjteménye. A newtoni mechanikához hasonlóan ez az elmélet is logikusan egybehangolt rendszer, melynek tételei elkerülhetetlen szükségszerűséggel olyan kiinduló tételekből folynak, melyeket fizikai kísérletek általánosításának eredményeként kaptunk. Még csak szóba sem jöhet tehát, hogy bármelyiket is elvessük a relativitáselmélet fizikai tételei közül, a többieket pedig ugyanakkor fenntartsuk. A szigorú logikai következetesség szabályai szerint csak ennek a két alternatívának egyike lehetséges — vagy fenntartjuk a relativitás elméletének valamennyi alaptételét, vagy egyidejűleg *valamennyit* elvetjük.

Egészen más dolog e tételek filozófiai értelmezése. Ezt a filozófiai értelmezést — mely (igaz, hogy csak bizonyos korlátok között) nem érinti az egyes tételek fizikai lényegét, igazi tartalmát és csak formájukra vonatkozik — az ismeretelmélet viszi be e tételekbe és az a filozófiai gondolkodás ilyen vagy olyan módjából indul ki.

Így például, amikor *Einstein* a test saját tömegét és teljes energiáját egybekapcsoló egyenletét állította fel, ösztönös materialista módjára cselekedett. Ennek során nemcsak egyszerűen számításokat végzett, hanem fizikus módjára gondolko-

* Ez a geometria nem ismeri el *Archimedes* posztulátumát, mely a következőképpen hangzik: ha két mennyiség, a és b olyan viszonyban van egymással, hogy $a < b$, akkor mindig létezik olyan n egész szám, mely mellett $na > b$. Ehhez képest ebben a geometriában vannak »ténylegesen végtelen kicsik«, vagyis az időtartamnak is vannak »atomjai«, vannak oszthatatlan szelvények, területek és térfogatok.

dott, megállapította az egyes természeti jelenségek konkrét fizikai értelmét, a köztük lévő összefüggéseknek bizonyos fizikai értelmezést adott. Mikor azonban ezt az egyenletet »mint a tömeg és energia egyenértékűségének elvét« értelmezte, amikor kijelentette, hogy »a tömeg nem más, mint energia« — már nem fizikus volt, hanem filozófus, és ebben az esetben machistaként viselkedett.

A relativitás elméletének azok közé a tételei közé, melyeket materialista módon újra kell értelmezni, az alábbiak tartoznak: a) a speciális relativitás-elv, b) a légüres térben a fénysebesség állandóságának elve, c) a hosszúság, az időtartam, az egyidejűség relatív jellege, d) a tömeg és az energia egyenértékűségének elve, e) a sebességgel bíró tömeg növekedésének törvénye, f) »a tehetetlen és gravitációs tömeg egyenértékűségének elve« és bármely, gyorsulással mozgó leolvasási rendszer egyenlő jogosultsága.

a) A speciális relativitás-elv materialista értelmezése szerint minden fizikai folyamat, bármely leolvasási rendszerben megy is végbe, e rendszer egyenesvonalú, egyenletes mozgásától függetlenül zajlik le. Ez az elv matematikailag úgy fejezhető ki, hogy az egyik koordináta-rendszerből egy másik, az előzőhöz viszonyítva egyenes vonalban és egyenletesen mozgó koordináta-rendszerbe való átmenet során minden fizikai törvény változatlan marad. A régebbi, úgynevezett klasszikus fizikával szemben az új mozzanatot ezzel kapcsolatban az jelenti, hogy ott a relativitás elve *(Galilei)* csak a *mechanikai* folyamatokra terjedt ki, itt viszont az elektromágneses és minden egyéb folyamatra is. A relativitás elméletének — a légüres térben terjedő fény állandó sebességére vonatkozó elvével együtt — a relativitás elve az alapja. Az idealista értelmezésben ez az elv úgy hangzik, hogy az egyenletesen mozgó rendszerben semmiféle kísérlettel, még fényjelekkel sem lehet *megállapítani* ennek a rendszernek a sebességét. Ez valóban így van, de ez a körülmény csak a *következménye* annak, hogy a rendszer egyenesvonalú és egyenletes mozgása nem befolyásolja a benne lezajló fizikai folyamatok menetét. Az idealisták azonban szubjektivista beállítottságuknak megfelelően magát ezt a következményt tartják a kiinduló pontnak. A valóság viszont az, hogy a fizikai folyamatok nem azért függetlenek az egyenesvonalú és egyenletes mozgástól (amint azt a machisták állítják), mert csak relatív (nem abszolút) leolvasási rendszerek léteznek. Éppen megfordítva áll a dolog: azért léteznek csak relatív (és nem abszolút) leolvasási rendszerek, mert a fizikai folyamatok függetlenek az egyenesvonalú és egyenletes mozgástól.

b) A légüres térben terjedő fény sebességének állandóságáról szóló elv — ugyanúgy, mint minden tudományos elv — kísérletek eredménye, nem pedig logikai elv, melyet szükségtelen kísérleti úton is ellenőrizni — amint azt a machisták állítják. Emelett a fény sebességének felső határjellegét, azt a körülményt, hogy a fény sebessége légüres térben az energiaátvitellel összefüggő mechanikai és elektromágneses folyamatok sebességének felső határa, a machisták úgy értelmezik, mintha a fény sebességénél nagyobb sebességű jelenségek megismerhetetlenek lennének, mintha azok létezését logikailag kellene kizárni. A fény sebességének maximális jellege azonban abban áll, hogy a fény sebességénél nagyobb sebességbe való átmenet esetén már minőségileg új jelenségekkel állunk szemben. A fény sebessége »világállandó«, azt a csomópontot jellemzi, melyben a jelenségek egyik területéről egy másikba való minőségi ugrás végbemegy.

c) A hosszúság, az időtartam, az egyidejűség relatív jellegűek, sohasem valamely elszigetelt test vagy folyamat tulajdonságai (elszigetelt test vagy folyamat csak eszményítés lehet, a természetben ilyesmi nem létezik) és attól függnek, hogy az adott test vagy folyamat miként viszonyul más testekhez vagy folyamatokhoz. Ezt a körülményt a machisták úgy értelmezik, mintha a hosszúság, az időtartam és az egyidejűség a méréseknek — végeredményben tehát észleléseinknek — eredménye lenne. Ha azonban igaz is az, hogy a mozgó test hosszúsága (már pedig minden test mozog) nemcsak az adott testtől, hanem annak más testhez viszonyított gyorsaságától is függ, ez nem változtat azon, hogy ez a hosszúság a mérési folyamattól függetlenül létezik és csak feltárul ebben a folyamatban. Ehhez járul még, hogy maga a mérési folyamat — bár mint minden megismerés ez is foglal magában bizonyos alárendelt, mellékes, szubjektív mozzanatot (a mérőműszerek skáláin mutatkozó jelek észlelésének pontatlanságát kifejező ún. »személyi egyenletet«) — mégis objektív anyagi fizikai folyamat és egyáltalán nem vezethető vissza észleléseinkre.

Így tehát a hosszúság, az időtartam és az egyidejűség (valamint a tömeg) miután megszűntek a testeknek és folyamatoknak csupán belső tulajdonságai lenni, azoknak relatív, de emellett olyan objektív és a legkisebb mértékben sem szubjektív jellegzetességévé váltak, mely egyrészt a testek saját tulajdonságaitól, másrészt azoknak más testekhez való viszonyától (relatív sebességétől) függ. Így tehát a mozgó testek jellegzetességeiben beálló relatív változások, pl. a mozgó rúd hosszúságának más testhez (ahhoz a leolvasási rendszerhez, amelyben ezt a hosszúságot mérjük) viszonyított megrövidülése — valóságos változások és azokat távolról sem a mérés idézi elő. Ezek a változások tehát nem matematikai, nem fiktív, nem szubjektív jellegű változások. Az a körülmény, hogy a rúdnak végtelenül sok hosszúsága van, nem fosztja meg a rúd hosszúságát sem objektív jellegétől, sem konkrétságától, mint ahogy nem veszti el objektív és konkrét jellegét a rúd helyzete és sebessége sem, bár ezeknek is végtelen tömege jellemzi a rudat.

d) Ahhoz, amit »a tömeg és az energia egyenértékűségének elvéről« már mondottunk, csak azt tesszük még hozzá, hogy ennek az elvnek az energetizmus szellemében való értelmezését elősegíti az »anyag«, a »részecskék összessége«, a »tömeg« fogalmak használatában mutatkozó pontatlanság, mellyel a fizikai irodalomban gyakran még olyan szerzőknél is találkozunk, akik materialista álláspontot foglalnak el.

e) Azt a törvényt, hogy a sebességgel bíró test tömege növekszik, mint kísérleti tényt már a relativitás elmélete előtt felfedezték, de megalapozá-

sára csak ebben az elméletben került sor. A machisták ezt a törvényt, felfedezésének pillanatától kezdve az anyag eltűnésének »bizonyítékaként« értelmezték. Ismeretes, hogy ennek a »bizonyítéknak« a tarthatatlanságát és annak a ténynek igazi jelentőségét, hogy a tömeg a sebességgel változik, *Lenin* tárta fel.

f) Az általános relativitáselméletnek a »tehetetlen és gravitációs tömeg egyenértékűségéről szóló elve« olyan kísérleti tényre támaszkodik, melyet még ennek az elméletnek felállítása előtt állapítottak meg. Pontos mérések igazolták, hogy a test tehetetlen tömege és ugyanennek a testnek a gravitációs tömege mennyiségileg egyenlők. *Einstein* ebből a kísérleti tényből kiindulva építette fel gravitációs elméletét, melynek segítségével azután néhány, addig csak empírikus úton ismert jelenséget is meg tudott magyarázni, néhány később felfedezett jelenséget pedig előre meg tudott mondani.

Einstein azonban úgy értelmezte ezt az elvet, mintha ugyanannak a testnek tehetetlen és gravitációs tömege azért lenne egyenlő, mert a gyorsulási tér és a gravitációs tér lényegében mindenütt azonosak. Ebből a feltevésből az következnék, hogy a fizikai törvényeknek minden rendszerben azonosan kell lefolyniok, mégpedig nemcsak e rendszerek egyenesvonalú egyenletes mozgásától, hanem bármilyen mechanikus mozgásától is függetlenül. Ez viszont azt jelentené, hogy minden leolvasási rendszer egyformán jogosult, hogy *Kopernikus* heliocentrikus rendszere nem igazabb rendszer, mint *Ptolomeios* geocentrikus rendszere. A valóságban azonban — amint azt *Vavilov*, *Fok* és más szovjet fizikusok is kimutatták — a gravitációs tér és a gyorsulási tér egyenlősége csupán helyi jelenség, mely csak a gyenge, egynemű terekre és a lassú mozgásokra vonatkozik. Bármely leolvasási rendszer egyenlő jogosultságának csak kinematikai, geometriai értelme van, de nincs semmiféle fizikai értelme.

Ezzel szemben a machizmus — mely azt tanítja, hogy a természetet csak leírhatjuk, de nem ismerhetjük meg — felcseréli a megismerést leírással, és azt állítja, hogy csak azért választottuk a Kopernikus-féle rendszert, mert ezt nagyon »kényelmes volta« és a »gondolkodás takarékosságának« elve diktálta számunkra. A valóság azonban az, hogy *Kopernikus* rendszerét annak igaz volta miatt tettük magunkévá, azért mert ebben a rendszerben, nem pedig *Ptolomeios*ében, felel meg a mozgás egyenletének megoldása azoknak a szélső feltételeknek, melyek szerint a végtelen távoli tömegek mozgásbahozásához szükséges energiának a nullával kell egyenlőnek lenni. Ezenkívül csak *Kopernikus* elmélete alapján — mely a Napot tartja középponti testnek — érthetjük meg a naprendszer történetét, keletkezését és fejlődését.

A tulajdonságok és viszonyok kérdéséről folyó vita során a relativitás elméletének néhány »felszámolója« döntő tanúként *Marx*ra hivatkozott. *Marx*nak abból a tételéből kiindulva, hogy »az adott dolog tulajdonságait nem más dolgokhoz való viszonya hozza létre, mert ezek csak feltárulnak ebben a viszonyban«, arra a következtetésre jutottak, hogy *Marx* azt a felfogást, mely szerint valamely dolog tulajdonságai e dolognak más dolgokhoz való viszonyaitól függenek, szubjektivista felfogásnak tartotta, és mint ilyent, elítélte. Ez a következtetés helyes is lenne, ha *Marx* valóban azt írta volna, amit felszámolóink ebbe a kiszakított részbe bevittek. *Marx* azonban a valóságban valami mást írt. Fordításban így hangzanak *Marx* szavai: »De mivel valamely dolog tulajdonságai nem más dolgokkal való viszonyaikból fakadnak, hanem inkább az ily viszonyokban csak hatni kezdenek, az a látszat merül fel, hogy a kabát is éppúgy természettől fogva rendelkezik az egyenértékformával, a közvetlen kicserélhetőség tulajdonságával, mint azzal a tulajdonsággal, hogy nehéz vagy melegít. Ebben rejlik az egyenérték forma titokzatos jellege, ami a közgazdász polgárin durva figyelmét csak akkor vonja magára, amikor ez a forma készen, mint pénz lép fel vele szemben« (*Marx:* A tőke, 67. old. Szikra). *Marx* tehát ehelyütt kétfajta tulajdonságot különböztet meg. A tulajdonságok egyik fajtájába tartoznak az olyanok, mint a testek súlya vagy hővezetőképessége, melyeket *Marx* — a fizika akkori fejlettségi színvonalával teljesen összhangban — más dolgokhoz való viszonyuktól független tulajdonságoknak tart. A tulajdonságok másik fajtájába viszont az olyan tulajdonságok tartoznak, melyek az adott dolognak más dolgokhoz való viszonyától függenek. Nyilvánvaló, hogy *Marx* egyáltalán nem volt azon a véleményen, mintha a dolgok valamennyi tulajdonsága független lenne más dolgokhoz való viszonyuktól, amint azt velünk most azok kívánják elhitetni, akik minden teketória nélkül megkurtítva idézik *Marx*ot. Emellett a Tőkének ugyanezen a 67. oldalán, a viszonylagos meghatározásokat érintve ezt írta *Marx* egyik jegyzetében: »Ez az ember pl. csak azért király, mert más emberek viszont alattvalók. Utóbbiak fordítva azt hiszik, hogy azért alattvalók, mert amaz király.«

Az Értéktöbbletelméletek c. művében (III. köt. 111. old. 1936. oroszul) ezenfelül még ezt is írja *Marx*: »Amikor a távolságról mint két dolog közötti viszonyról beszélünk, valami olyasmit tételezünk fel, ami magukat a dolgokat »jellemzi«, maguknak a dolgoknak olyan »tulajdonsága«, mely lehetővé teszi számukra, hogy egymástól távol legyenek.« *Marx* később megmagyarázza, hogy »maguknak a dolgoknak a tulajdonsága« abban áll, hogy ezek a dolgok a térben léteznek, a térben lévő pontok vagy a tér részei. Szó sem lehet tehát arról, mintha *Marx* szerint a dolog tulajdonsága valami abszolút, kizárólag belső, e dolognak más dolgokhoz való viszonyától, annak az anyagi világhoz való kapcsolatától független valami lenne.

Csak a metafizikai gondolkodási mód azonosítja az objektívet az abszolúttal, mert ennek a gondolkodási módnak az a törekvés az alapja, hogy a világot végső, oszthatatlan, azonos elemekre vezesse vissza. A tudomány fejlődése, a tudomány haladása azonban éppen a dolgokat jellemző abszolút tulajdonságok felfedezésének vonalán, a dolgok között létező kimeríthetetlen összefüggések egymástól való kölcsönös függésük feltárásának vonalán halad. Még egy megjegyzést

kell tennünk. Annak, hogy tudományosan feltárjuk az abszolút »tulajdonságok« relatív jellegét és feltárjuk, hogy a dolog belső »lényege« a dolgoknak más dolgokkal fennálló kapcsolatától függ, semmi köze sincs a viszonyok logikája idealista iskolájának elméleteihez.

A relativitás elmélete a *tér* és *idő* fizikai elmélete, vagyis a mozgó anyag alapvető létformáinak fizikai elmélete. Az anyag azonban nem vezethető vissza a térre és az időre, és ezért az anyag fizikai elmélete sem vezethető vissza a relativitás elméletére. Idealista és metafizikai filozófiája azonban *Einsteint* és különböző követőit is arra a kísérletre késztette, hogy az egész fizikát messzemenő, a relativitás elméletének határait túllépő általánosításokkal helyettesítsék.

Már a legelemibb absztrakcióban is benne rejlik az idealizmus lehetősége — tanítja *Lenin*. Az absztrakciónak az a magas foka viszont, mely a relativitás elméletét és általában az egész modern elméleti fizikát jellemzi, nemcsak az ereje ennek az elméletnek, melynek segítségével mélyebben ismerhetjük meg a természetet, hanem gyengeségének egyik oka is, mert fokozza annak a lehetőségét, hogy képzeletté váljék. A relativitás elmélete félévszázados múltra tekinthet vissza (nem is beszélve az elmélet előtörténetéről). Fejlődése, mely az első szakaszokban a konkréttól az igazi absztrakcióig felfelé halad, később már kezd elszakadni a konkréttól, a valóságtól és egyes vonások felduzzasztására kerül sor. Ennek folytán maga a relativitáselmélet is belső válságba kerül.

(Folytatása következik)

(Oroszból fordította: *Frank Ernő*)

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 890 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 36828/55 — Felelős vezető: ifj Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam. 1955. szeptember

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Adatok a gallium polarográfiájához

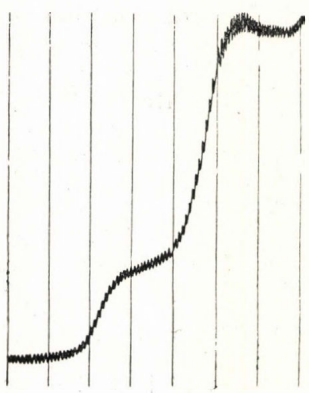
SZONNTAGH JENŐ

A gallium savas közegben KCl vezetősó mellett történő polarografikus vizsgálatát[1] megnehezíti a H^+ —1,58 V-nál jelentkező lépcsője. Más vezetősók[2] valamint lúgos közeg alkalmazása csak roszszabb eredményre vezetett.

A Ga^{3+} a csepegő higanyelektródon tipikusan irreverzibilis, három elektronos elektródreakcióban[2] redukálódik, *Zelter*[1] szerint «10^{-3} normálnál nem töményebb HCl-tartalmú oldatban». Félléptcsőpotenciálja a telített kalomelelektródhoz képest —1,12 V. A H^+-lépcső zavaró hatásán kívül megnehezíti a kiértékelést a kellő reprodukálhatóság hiánya.

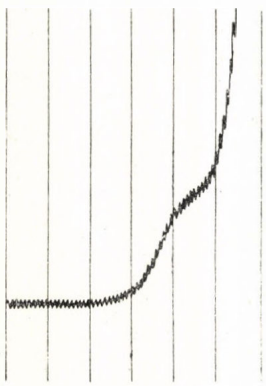
Kísérleteimben vizsgáltam a Ga^{3+} lépcsőjének alakulását a p_H függvényében. A felhasznált oldat $5 \cdot 10^{-4}$ mólos $GaCl_3$ volt, mely kb. 0,5 mólos volt KCl vezetősóra nézve, és a jelentkező maximum kiküszöbölése végett még kevés zselatint is tartalmazott.

Az első ábrán látható a Ga^{3+} és utána a H^+ lépcsője 3,12 p_H-jú oldatban. A két lépcső egymás-

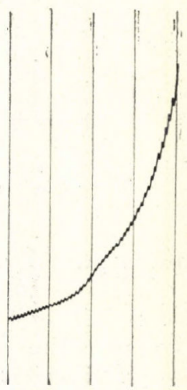


1. ábra
Érzékenység: 1/10

tól megkülönböztethető. 2,8 p_H-nál (2. ábra) a galliumlépcső már kezd beleolvadni a hidrogénlépcsőbe, míg 1,9 p_H-nál (3. ábra) a két lépcső már nem különböztethető meg egymástól. Nagyobb p_H-értéken (4. ábra, 5,45 p_H) a Ga^{3+} határárama meglehetősen hosszú szakaszon konstans, nem zavarja a H^+ lépcsője.

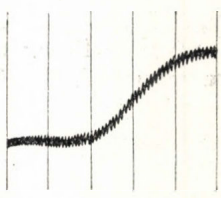


2. ábra
Érzékenység: 1/10



3. ábra
Érzékenység 1/30

Meghatároztam a Ga^{3+} diffúziós áramát a p_H függvényében 2—7 p_H-ig terjedő intervallumban.



4. ábra
Érzékenység: 1/2

A vizsgálatok eredményét szemlélteti az 5. ábra grafikonja. Jól látható, hogy a diffúziós áram nagysága a p_H függvényében erősen változik (2 és 3 p_H között pl. 1 p_H változásra 25 % diffúziós áramváltozás esik). 5,35 p_H-tól 6,35 p_H-ig a lépcsőmagasság konstans, célszerű tehát a galliumot e p_H-közben vizsgálni. E p_H-köz beállításának észlelésére brómkrezolbíbor indikátor alkalmas.

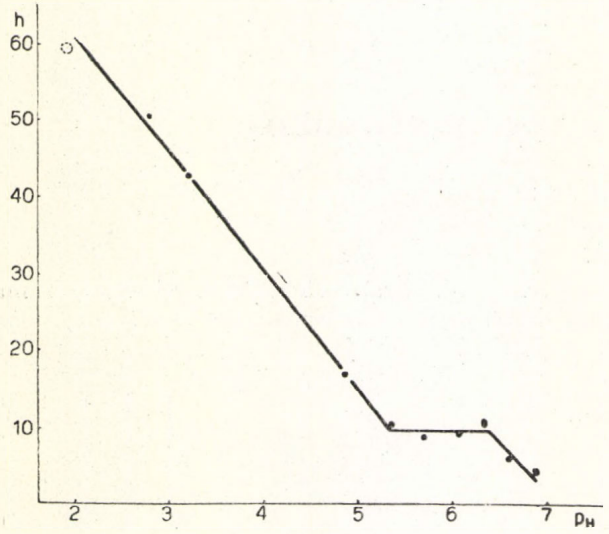
A módszer előnye, hogy a H^+ lépcsője nem zavar, a lépcsők szabályosak, jól kiértékelhetők (l. 4. ábrát). A mérési eredmények 10%-os szórást mutatnak (*Zeltzer* görbéin pl. sokkal nagyobb eltérések észlelhetők).

[1] *S. Zeltzer:* Coll. Czechosl. Chem. Commun., 4. 1932. 319.

[2] *G. E. Challenger:* Thesis of Doctor of Philosophy, Harvard University, 1945.

A módszer hátránya, hogy a reakció érzékenységét mintegy 1/5-ére csökkenti, továbbá, hogy a mérőgörbék készítésénél, és a meghatározásoknál az elkészített oldatokat 2 órán belül fel kell használni, mert hidrolízis következtében bomlanak.

A méréseket termosztáttal ellátott csepegő higanyelektródos cellában *Heyrovsky* V 301 típusú



5. ábra
A gallium lépcsőmagassága a p_H függvényében

polarográffal végeztem, a 4—7 p_H-ig terjedő intervallumban ½, 4 p_H-n alul kisebb érzékenységgel. A méréseknél a fellépő kapacitási áram miatt kompenzációt kellett alkalmazni.

A vizsgálat céljaira szolgáló, egyenlő mennyiségű galliumot tartalmazó, de különböző p_H-értékre beállított oldatok — mivel az irodalmi adatok[2, 3] és kísérleteim alapján az ismert pufferoldatokat nem alkalmazhattam — a következőképpen készültek: Bemért mennyiségű Ga_2O_3-ot KOH-os ömlesztéssel feltártunk, az olvadékot HCl-val oldottuk, és 1000 ml-es normál lombikba öntve desztillált vízzel jelig töltöttük (I. törzsoldat). Azonos mennyiségeket 100 ml-es normál lombikba kivéve, zselatinoldatot és a kívánt p_H eléréséhez szükséges (I. törzsoldat p_H-ja és titrálásos aciditása ismeretében kiszámított) mennyiségű KOH-oldatot adtunk hozzá. Ugyancsak számított mennyiségű szilárd KCl-ot is adtunk az oldatokhoz a vezetősó-koncentráció 0,5 n értéken való tartása céljából.

Az ily módon elkészített és jelig töltött oldatok (II. törzsoldatok) p_H-ja csak közelítőleg volt ismert, pontos bemérését kompenzációs készülékkel (Pehavi) végeztük.

Szükségesnek tartom megemlíteni, hogy *A. A. Kozlova* és *M. A. Portnov*[4] hasonló p_H-tartományt észleltek az alumíniumnak $CaCl_2$ vezetősó jelenlétében történő meghatározásánál. Az alumínium esetében a lépcsőmagasság adataik szerint 3,7 és 4,2 p_H között konstans.

Összefoglalás

A gallium —1,12 V-nál fellépő polarografikus lépcsőjét a *Zeltzer* és *Challenger* által használt 2—3 p_H-s oldatban az 1,58-nál jelentkező hidrogénlépcső zavarja, és a p_H-értékkel a diffúziós áram nagysága erősen változik. A szerző magasabb p_H-értékeken végzett kísérletei alapján 5,35 és 6,35 p_H között a lépcsőmagasság független a p_H-tól, és a H^+ lépcsője nem zavar. Az oldat fenti értékek közé történő beállításának megkönnyítésére brómkrezolbíbor indikátort ajánl.

Data of the polographic behaviour of gallium. *J. Szonntagh*

In solution of p_H 2—3 as used by *Zeltzer* and *Challenger*, the polarographic wave at —1,1 V vs. S. C. E. of gallium is disturbed by the hydrogen ion wave appearing at 1,58 V, and besides, the intensity of the diffusion current remarkably varies with the p_H value. The author observed by experimentation at higher p_H, that the diffusion current is independent of p_H at values between 5,35 and 6,35 p_H, and the hydrogen ion wave does not trouble here. For the adjustment of the solution to the above-mentioned p_H range, he suggests bromcresolpurple indicator.

Veszprém, Vegyipari Egyetem, Analitikai Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1954. IX. 20.

[3] *E. Einecke:* Das Gallium. Leipzig, 1937.

[4] *A. A. Kozlova — M. A. Portnov:* Zav. Lab. No. 40. 9. 287.

Összefüggések az anyagok fizikai állandói között

BENKŐ JENŐ

1. §

A periódusos rendszer alapja az, hogy az elemek tulajdonságai szakaszosan függenek össze atomsúlyukkal, illetve rendszámukkal- E szakaszosság többi közt abban nyilvánul meg, hogy az elemcsoportok egy részének, pl. a halogéneknek, a kéncsoport elemeinek és a nemesgázoknak a sűrűsége, forráspontja, olvadáspontja stb. együtt növekszik az atomsúlyokkal. Hasonló jelenség mutatkozik sok (szerves és szervetlen) vegyületcsoportnál is, amennyiben e fizikai állandók nagysága szintén fokozatosan változik a molekulasúllyal. Közismert példák erre a szénhidrogéneknek és származékaiknak (alkoholok, aldehidek stb.) különféle homológ sorai. Példaképpen és a továbbiak megvilágítására

álljon itt az egyértékű primer n-alkoholok sora első tagjainak néhány adata:

1. táblázat

Általános képlet $C_nH_{2n+1}\cdot OH$	Sűrűség d	Forráspont (K°) F	Molekulasúly M	A molekulát alkotó atomok száma n
$CH_3\cdot OH$	0,77	338	32	6
$C_2H_5\cdot OH$	0,78	351	46	9
$C_3H_7\cdot OH$	0,79	370	60,1	12
$C_4H_9\cdot OH$	0,80	391	74,1	15
$C_5H_{11}\cdot OH$	0,81	411	88,1	18
$C_6H_{13}\cdot OH$	0,81	430	102,1	21
$C_7H_{15}\cdot OH$	0,81	448	116,2	24
$C_8H_{17}\cdot OH$	0,82	468	130,2	27
$C_9H_{19}\cdot OH$	0,82	487	144,2	30

Az ilyen szabályszerűségek nem tekinthetők sem véletlen, sem elszigetelt jelenségeknek. A dolgokat összefüggéseiben vizsgáló dialektikus materialista szemléletből önként adódik a feltevés, hogy a fizikai állandóknak az egyes anyagcsoportokon belül mutatkozó fokozatosan emelkedő irányzata közös alapra vezethető vissza. E meggondolás nyomán számításokat végeztem, hogy olyan formulához jussak, amely minél szélesebb körű érvényességgel fejezze ki a molekulasúly, a molekulát alkotó atomok száma, a sűrűség és az abszolút forráspont feltételezhető összefüggését.

Az 1. táblázat adataiból csupán ránézéssel arra lehetne következtetni, hogy pl. az F, M és n tényezők egyenes arányban állanak a sűrűséggel, s összefüggésüket ilyen képlet fejezhetné ki: $d = \frac{F\,M\,n}{k}$, ahol k várhatólag nagy számértékű konstanst jelentene. Több mint 200 — különféle típusú — vegyület és elem adatainak feldolgozásából azonban arra az eredményre jutottam, hogy k csak akkor mutatkozik közelítőleg állandó értékűnek, ha n-et fordított arányba hozzuk d-vel, és ugyanakkor n-nek, valamint M-nek négyzetgyökével számolunk.

Ezek szerint $d = \frac{F\sqrt{M}}{k\sqrt{n}}$ egyenletbe behelyettesítve az egyes anyagok megfelelő adatait, k-ra az esetek túlnyomó részében jó megközelítéssel konstansnak tekinthető számok adódtak, 1000 körüli középértékkel (2. táblázat). Most már az anyagok szóban forgó négy fizikai állandójának összefüggését (a különböző lehetséges kombinációk közül talán a legszemléltetőbben) a következő alakban fejezhetjük ki:

$$\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{állandó} = 1000 \qquad (1)$$

Mint a 2. táblázatból kitűnik, e tapasztalati egyenlet érvényessége leggyakoribb a *szénvegyületeknél*, amelyek jelentős részének forráspontja nem tér el nagyobb mértékben a közönséges hőmérséklettől. A középértéktől (1000) való eltérés legnagyobb az *elemek*nél, ami azzal a körülménnyel látszik kapcsolatban állni, hogy három halogéntől eltekintve, az elemek egy (kisebbik) részének forráspontja igen kicsi, a többié pedig igen nagy. A táblázatba felvett *szervetlen vegyületek* közt már aránylag kevesebb a szélsőséges forráspontú: ezeknél a szórás is lényegesen kisebb, mint az elemeknél. Az eltérés a szabályszerűségtől mindhárom anyagcsoportnál többnyire együttjár a forráspont túl kicsi vagy túl nagy értékével.

Ha tehát az (1) egyenlet *érvényességi körét azokra az anyagokra korlátozzuk, amelyek forráspontja kb.* 200 *K° és* 500 *K° közé esik*, akkor ezt az összefüggést a vegyület- (elem-) típustól független szabályszerűségnek tekinthetjük.

2. §

Hasonló, de még általánosabbnak látszó, mert nagyobb hőmérsékleti határok (100—500 K°) közt mutatkozó szabályszerűséget ismertem fel, amikor a *kritikus nyomás* (p) értékeit is egybevetettem az anyagok egyéb adataival:

$$\frac{F}{p\sqrt{Mn}} \approx \text{állandó} = 0{,}25 \qquad (2)$$

A szórás itt még kisebb, nemcsak a szervetlen és a szénvegyületek esetében, hanem az elemeknél is. A középértéktől való jelentősebb eltérések értelmezése külön vizsgálatra szorul, ami folyamatban van. (Bizonyára szerepük van itt a van der Waals-féle molekuláris erőknek, a különböző vegyérték-kötéseknek, valamint a nagy, illetve kis forráspontú anyagok egy részénél feltételezhető disszociációs, illetve kondenzációs jelenségeknek is, amelyek bizonytalanná teszik az M és az n értékének számításba vételét.)

Némely esetben az eltérés onnan is eredhet, hogy az (1) és a (2) állandójának kiszámításánál nem volt elég pontos a kritikus nyomás vagy a sűrűség adata. (A sűrűségnek lehetőleg a forrásponthoz közeli értékét vettem.) Az irodalom ugyanis nem ritkán egymástól lényegesen eltérő adatokat tartalmaz[1].

3. §

Az előbb bemutatott két tapasztalati egyenlet azonos tényezőket tartalmaz, s így összevonható. Az (1)-ből

$$F = \frac{1000\,dn}{M}$$

[1] A táblázatok összeállításánál főleg a következő adatgyűjteményekből merítettem: *Jean D'Ans:* Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1949.; *Römpp:* Chemie-Lexikon, 1952.; *Staude:* Physikal-chemisches Taschenbuch, 1945.; Traité de chimie organique, 1948—1949.; *Landolt—Börnstein*-féle táblázatok, továbbá *Bruckner Gy.:* Szerves kémia, 1954.

a (2)-ből

$$F = 0{,}25\, pMn$$

tehát

$$\frac{1000\, dn}{M} = 0{,}25\, pMn$$

amiből

$$\frac{pM}{d} = 4000$$

Minthogy pedig $\frac{M}{d} = V$ (molekulatérfogat), az egyenlet így is írható:

$$p\,V \approx \text{állandó} = 4000 \qquad (3)$$

vagyis *a kritikus nyomás fordítva arányos a molekulatérfogattal.*

A szórás — ha eltekintünk is a túl kicsi és túl nagy forráspontú anyagoktól — ennél az összefüggésnél a legnagyobb. Ez a körülmény azonban indokoltnak látszik a következő meggondolás alapján: A (3) tulajdonképpen analógja a Boyle—Mariotte-törvényt kifejező pv = konst. egyenletnek, amely szerint a gázoknál a nyomás és a térfogat szorzata csak a hőmérséklettől függ. A (3) egyenlet tehát a Boyle—Mariotte-féle tétel egy különleges esetének fogható fel: a nyomás itt a kritikus hőmérséklettel korrelációban lévő kritikus nyomás, a térfogat pedig az illető anyag molekulatérfogata. Minthogy pedig a Boyle—Mariotte-képlet is csak az (»ideális« állapotot megközelítő) erős ritkítású gázokra érvényes nagyobb pontossággal, a (3) egyenlettel kapcsolatban mutatkozó jelentékenyebb szórás magyarázatot talál abban, hogy itt nagy (kritikus) nyomású és sűrűségű anyagállapotokról van szó.

4. §

Ezek után a 2. táblázatban szereplő anyagok *olvadáspont*jainak összefüggését kerestem a többi adattal. Az 1. §-ban vázolt módon és meggondolások alapján eljárva azt találtam, hogy

$$\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{állandó} = 40 \qquad (4)$$

vagyis az olvadáspont (O) *négyzetgyöke* ugyanolyan viszonyban áll a sűrűséggel, valamint az illető anyag molekulasúlyával és a molekulát alkotó atomok számával, mint az (1) szerint a forráspont. $\frac{M}{n}$ egy-egy vegyületre nézve a fizikai viszonyoktól (hőfok, nyomás) független tényező lévén, a (4) és az (1) közvetlen kapcsolatot létesít egyfelől a sűrűség, másfelől az olvadáspont, illetőleg a forráspont között. Ez utóbbi állapotjelzők tehát a sűrűség egyszerű függvényeinek mutatkoznak.

5. §

Az (1) és a (4) egyenletből az azonos tényezők kiküszöbölésével még egyszerűbb képlethez jutunk, amely a *forráspont és az olvadáspont viszonyát tünteti fel*, sok anyagnál megállapítható érvényességgel:

$$\frac{F}{\sqrt{O}} \approx \text{állandó} = 25 \qquad (5)$$

A szórás az (5) és a (4) összefüggésnél sem nagyobb mértékű, mint az (1) és a (3) egyenletnél. Az (5) egyébként igen hasonló formula a Guldberg—Guy-féle egyenlethez, amely tudvalévően a kritikus hőmérséklet (itt egyszerűség kedvéért H-val jelölve) és a forráspont hányadosának állandóságát s a kémiai összetételtől való függetlenségét mondja ki:

$$\frac{H}{F} \approx 1{,}6$$

Ha most ebből az $F = \frac{H}{1{,}6}$-et behelyettesítjük az (1)-be, a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{H}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{állandó} = 1600 \qquad (1{,}1)$$

Ez az egyenlet, amely analógja az (1)-nek és a (4)-nek, a *kritikus hőmérséklet*et szerepelteti a sűrűségnek ugyanolyan függvényeként, mint amilyen függvénye a sűrűségnek a másik két hőmérsékleti állandó, a 4. §-ban kifejtettek értelmében.

6. §

További érdekes képlethez jutunk, ha a $\frac{H}{1{,}6}$-et a (2) egyenletbe helyettesítjük be, az F helyére:

$$\frac{H}{p\sqrt{Mn}} \approx \text{állandó} = 0{,}4 \qquad (6)$$

Ez a *kritikus hőmérséklet és a kritikus nyomás viszonyát fejezi ki*, kimondva, hogy e két állapotjelző hányadosa egyenesen arányos az Mn-szorzat négyzetgyökével:

$$\frac{H}{p} = 0{,}4\sqrt{Mn} \qquad (6{,}1)$$

7. §

Ha viszont az M és az n *hányadosának* lényegét vizsgáljuk, megállapíthatjuk, hogy az $\frac{M}{n}$ tényező az (1) és a (4) egyenletben voltaképpen nem más, mint a vegyületet összetevő elemek atomsúlyainak középértéke. Nevezzük ezt egy szóval *átlagatomsúly*nak, és jelöljük S-sel:

$$\frac{M}{n} = S$$

2. táblázat

	M	n	$\sqrt{Mn}$	$\sqrt{\frac{M}{n}}$	d	V	F	O	p	(1) $\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(2) $\frac{F}{p\sqrt{Mn}}$	(3) pV	(4) $\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(5) $\frac{F}{\sqrt{O}}$
a) Szénvegyületek														
$CH_3 \cdot COO \cdot CH_3$	74,1	11	28,5	2,6	0,91	81,4	330	175	47,5	976	0,24	3867	37,8	25
$CH_3 \cdot COO \cdot C_3H_7$	102,1	17	41,6	2,45	0,87	117,4	375	181	33,2	1057	0,27	3898	37,8	27,9
C_6H_5Br	157	12	43,4	3,62	1,48	106,1	429	242	44,6	1049	0,22	4732	38,4	27,5
$C_{10}H_8$ (naftalin)	128,2	18	48,1	2,67	1,14	112,5	491	353	39,2	1151	0,26	4410	44	26,1
$(C_2H_5)_3N$	101,2	22	47,2	2,14	0,71	142,5	362	158	30	1092	0,26	4275	38	28,8
C_4H_4S (tiofén)	84,1	9	27,5	3,06	1,05	80,1	357	233	47,7	1040	0,27	3821	44,6	23,3
C_3H_7Cl	78,5	11	29,4	2,68	0,86	91,3	320	150	45,2	997	0,24	4124	42,1	26,1
$C_3H_7 \cdot OH$	60,1	12	26,8	2,24	0,78	77	370	147	53,3	1062	0,26	4101	34,7	30,6
$C_2H_5 \cdot COOH$	74,1	11	28,5	2,6	0,97	76,4	414	253	52,4	1110	0,28	4003	42,6	26,1
$C_2H_5 \cdot CN$	55,1	9	22,3	2,48	0,76	72,5	370	181	53,8	1207	0,32	3901	44,1	27,4
$n\text{-}C_5H_{12}$	72,1	17	35	2,06	0,61	108	309	142	33	1043	0,27	3571	40,2	25,9
$n\text{-}C_6H_{14}$	86,2	20	41,5	2,07	0,63	137	342	179	29,6	1130	0,28	4055	44	25,5
$n\text{-}C_8H_{18}$	114,2	26	54,4	2,1	0,68	168	399	217	24,7	1232	0,29	4150	45,4	27,2
$n\text{-}C_4H_9 \cdot OH$	74,1	15	33,4	2,23	0,8	92,6	391	193	48,5	1089	0,24	4491	38,7	28,1
COS	60	3	13,4	4,47	1,22	49	223	135	65,1	817	0,25	3203	42,5	19,2
$C_2H_5 \cdot NH_2$	45	10	21,2	2,12	0,69	65	290	192	56	891	0,25	3651	42,5	20,9
$CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$	60	12	26,8	2,24	0,72	83	280		46,3	871	0,23	3854		
$(CH_3)_2 \cdot NH$	45	10	21,2	2,12	0,67	67	280	177	52,4	886	0,25	3521	41,6	21,1
$C_3H_7 \cdot COO \cdot C_2H_5$	116,1	20	48,2	2,41	0,85	136	393	180	30,2	1114	0,27	4128	38	29,3
$C_3H_7 \cdot COO \cdot CH_3$	102	17	41,6	2,45	0,87	117	375	181	34,3	1056	0,26	4020	37,8	27,9
C_6H_5Cl	112,5	12	36,7	3,06	1,07	105	405	228	44,6	1159	0,25	4687	43,2	26,8
$(C_2H_5)_2 \cdot NH$	73,1	16	34,2	2,14	0,7	105	329	223	36,6	1007	0,26	3822	45,5	22,1
$C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_2$	121,2	20	49,2	2,46	0,92	132	466	275	35,8	1245	0,26	4715	44,4	28,1
$(C_3H_7)_2 \cdot NH$	101,2	22	47,2	2,14	0,72	140	382	210	31	1135	0,26	4358	43,1	26,3
$CH_3 \cdot COO \cdot C_4H_9$	116,1	20	48,2	2,41	0,85	136	391	174	31,4	1108	0,26	4289	37,4	29,6
C_6H_5F	96,1	12	34	2,83	1	96,1	358	232	44,6	1013	0,24	4286	43	23,5
$CH_3 \cdot O \cdot C_4H_9$	88	18		2,2	0,74		344	158		1023			37,5	27,3
C_2H_4	28	6	13	2,16	0,6	46,7	171	104	50,7	616	0,26	2368	36,7	16,8
CH_4	16	5	9	1,8	0,41	40	109	90	45,7	492	0,27	1828	41,4	11,5
$H \cdot CN$	27	3	9	3	0,7	38,6	299	260	53,2	1285	0,63	2054	69,2	18,6
$C_2H_5 \cdot OH$	46	9	20,3	2,26	0,78	58,9	351	160	63	1017	0,27	3711	36,7	27,7
C_2H_5Cl	64,5	8	22,7	2,84	0,87	72	286	135	54	937	0,23	3888	37,9	24,7
$i\text{-}C_4H_{10}$	58,1	14	28,5	2,04	0,6	96,9	263	128	36,5	894	0,25	3536	38,4	23,3
$n\text{-}C_4H_{10}$	58,1	14	28,5	2,04	0,6	96,9	274	138	35,7	932	0,27	3459	40	23,3
C_2H_6	30	8	15,5	1,93	0,54	56,6	185	101	48,8	662	0,25	2713	36,1	18,4

(2. táblázat folytatása)

	M	n	$\sqrt{Mn}$	$\sqrt{\frac{M}{n}}$	d	V	F	O	p	(1) $\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(2) $\frac{F}{p\sqrt{Mn}}$	(3) pV	(4) $\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(5) $\frac{F}{\sqrt{O}}$
C_3H_6	42	9	19,4	2,16	0,6	70	223	88	45,3	803	0,25	3171	35	23,8
C_3H_8	44	11	22	2	0,52	84,6	228	83	45	877	0,23	3807	35,1	25
$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ (anisol)	108	16	41,7	2,66	0,99	109,1	427	236	41,3	1121	0,25	4505	40,3	27,7
n-C_9H_{20}	128,2	29	61	2,1	0,72	178	423	222	22,9	1235	0,3	4087	43,6	28,4
C_6H_{12} (ciklohexán)	84,1	18	38,9	2,16	0,78	107,8	354	280	40,6	980	0,23	4377	46,4	21,2
$(C_6H_5)_2$	154,1	22	58,3	2,65	0,99	155,6	528	343	30,8	1418	0,29	4790	49,5	28,5
n-C_7H_{16}	100,1	23	48	2,08	0,66	145,1	371	182	26,9	1170	0,29	4080	42,5	27,5
n-$C_{10}H_{22}$	143,2	32	67,6	2,12	0,74	193,2	447	243	21,2	1280	0,31	4095	44,7	28,7
CCl_4	154	5	27,7	5,55	1,63	94,4	350	250	45	1191	0,28	4248	53,6	22,2
C_6H_6	78	12	30,6	2,55	0,88	86,7	353	278	47,9	1024	0,24	4153	48,2	21,1
CS_2	76	3	15,1	5	1,29	58,9	317	164	78	1240	0,27	4600	50,1	24,8
$(CH_3)_2 \cdot CO$ (aceton)	58	10	24,8	2,42	0,79	72,5	329	179	56	1007	0,25	4060	40,9	24,6
$(C_2H_5)_2 \cdot O$	74	15	33,3	2,22	0,72	102,8	308	156	36,3	957	0,25	3732	38,5	24,7
$COCl_2$	99	4	19,9	4,98	1,39	71,2	281	155	56,	1007	0,25	3987	43,9	22,6
$CHCl_3$	119,4	5	24,4	4,89	1,49	80	334	210	55	1090	0,25	4420	47,5	23
$CH_3 \cdot OH$	32	6	13,9	2,3	0,77	41,5	338	175	99	1010	0,25	4108	39,7	25,5
$C_6H_5 \cdot NH_2$	93	14	36,1	2,57	1,02	89,7	455	267	52,4	1169	0,24	4700	41,1	27,9
C_2H_2	26	4	10,2	2,55	0,61	42,6	190		68	800	0,27	2897		
$C_5H_5 \cdot N$ (piridin)	79,1	11	29,4	2,68	0,98	80,6	389	231	60	1063	0,22	4836	41,5	25,6
$C_6H_5 \cdot CH_3$ (toluol)	92	15	37,2	2,47	0,87	105,7	383	178	41,6	1088	0,25	4397	37,9	28,7
CO	28	2	7,5	3,78	0,96	29,2	82	68	34,6	319	0,3	1010	32,4	9,92
$C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$	91	11	33,3	2,88	1,09		361	171		961			34,6	27,6
$C_{10}H_{16}$ (pinén)	136,2	26	59,5	2,29	0,85		429			1155				
$C_2H_5 \cdot COO \cdot CH_3$	88	14	35,1	2,51	0,88	100	347	191	39,2	990	0,25	3920	39,4	25,2
$C_2H_4 \cdot Cl_2$	99	8	28,1	3,52	1,26	81,8	357	237	53	998	0,24	4335	43	23,2
$C_2H_4 \cdot Br_2$	187,8	8	38,7	4,84	2,05	91,6	405	283	70,6	956	0,15	6467	39,7	24,1
$C_6H_5 \cdot OH$	94	13	33,7	2,69	1,06	88,8	362	315	60,5	919	0,18	5370	45,2	20,3
$C_3H_5(OH)_3$	92	14	35,9	2,56	1,26		563	292		1187			34,8	32,9
$C_2H_3 \cdot J$	154	6	30,4	5,06	1,84		375			1030				
$COBr_2$	188	4	27,4	6,85	2,48		337			937				
$(CH_3 \cdot CO)_2 \cdot O$	102,1	13	36,4	2,79	1,07	95,3	410	200	46,2	1074	0,25	4403	36,9	29
$CH_3 \cdot COCl$	78,5	7	23,5	3,35	1,11		324	161		982			38,3	25,5
$CH_3 \cdot COH$	44	7	17,6	2,51	0,74		294	150		998			41,5	24
$CH_3 \cdot COOH$	60	8	22	2,75	1,05	57,1	391	290	57	1020	0,31	3261	44,5	23
$H \cdot COOH$	46	5	15,2	3,04	1,15		374	282		988			44,4	22,3

(2. táblázat folytatása)

	M	n	$\sqrt{Mn}$	$\sqrt{\frac{M}{n}}$	d	V	F	O	p	(1) $\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(2) $\frac{F}{p\sqrt{Mn}}$	(3) pV	(4) $\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(5) $\frac{F}{\sqrt{O}}$
$C_6H_4(CH_3)_2$	106,1	18	43,7	2,43	0,86		412	220		1164			41,9	27,8
$C_5H_{11} \cdot OH$	88,1	18	39,7	2,21	0,87		411	195		1043			35,4	29,5
$C_6H_5 \cdot OH \cdot COH$ szalicilaldehid)	122,1	15	42,8	2,85	1,17		469	275		1121			40,4	28,3
C_6H_7N (pikolin)	93,1	14	36,1	2,58	0,94		410	203		1125			39,1	28,1
$CHBr_3$	252,8	5	35,4	7,11	2,81		423	282		1067			42,5	25,2
$C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_3$	108,1	16	41,6	2,06	1,01	107	475	284	45	1223	0,25	4815	43,6	28,1
$-C_8H_{18}$	114,2	26	54,4	2,1	0,69	165	372	166		1132			39,2	28,8
$OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \cdot OH$	62	10		2,5	1,1		470	258		1070			36,4	29,3
C_6H_{10} (metilizopren)	82	16		2,26	0,71		342	197		1090			44,7	24,3
C_5H_8 (izopren)	68	13		2,29	0,68		307	127		991			38	27,3
$CH_3 \cdot SH$ (metilmerkaptán)	48	6		2,83	0,86		279	152		917			39,6	22,7
$C_2H_5 \cdot SH$	62	9		2,62	0,82		310	152		992			39,4	25,2
$C_3H_7 \cdot SH$	76	12		2,52	0,81		340	161		1058			38,3	26,8
C_2H_5Br	108,9	8	29,5	3,7	1,45	75,1	312	155	61,5	794	0,17	4644	31,7	25,1
$C_3H_7 \cdot NH_2$	59	13	27,7	2,13	0,71	83,1	322	190	46,8	966	0,25	3890	40,8	23,3
$HCOO \cdot CH_3$	60	8	21,9	2,75	0,97	61,9	305	173	59,3	863	0,24	3671	37,1	23,3
$HCOO \cdot C_2H_5$	74	11	28,5	2,6	0,91	81,3	327	194	49,2	934	0,23	4000	40,1	23,6
$(C_2H_5)_2SO_4$	154	19	54,1	2,85	1,15	134	483	248	47,1	1197	0,19	6311	38,9	30,7
CH_2Cl_2	85	5		4,12	1,33	63,9	317	177	44	983		2812	41,2	23,9
CH_2Br_2	173,8	5		5,9	2,46		372	220		892			35,5	25,1
CH_2J_2	267,8	5		7,32	3,3		453	279		1005			37	27,1
$CH_3 \cdot CH \cdot Cl_2$ (etilidénklorid)	99	8		3,52	1,16		330	177		1014			40,4	24,8
$CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$ (allilklorid)	76,5	9		2,92	0,92		318	137		1009			37,1	27,2
$(CH_3)_2SO_4$	126	13		3,11	1,33		461	246		1075			36,6	29,4
$(CH_3)_3BO_3$	104	16		2,55	0,91		342	239		958			43,4	22,1
$(C_3H_7)_2O$	102	21		2,2	0,73		344	158		1035			38	27,4
$OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \cdot OH$ (etilénglikol)	62	10		2,5	1,1		470	258		1070			36,4	29,3
$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$	72	13		2,35	0,8		352	187		1034			40,2	25,7
$CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$	86	16		2,32	0,81		375	195		1074			40	26,8
$CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_9$	100	19		2,29	0,81		400	216		1131			41,6	27,2
$CH_3 \cdot CO \cdot C_5H_{11}$	114	22		2,27	0,82		424	257		1251			42,6	27,5
$CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Br$	121	9		3,66	1,38		343	154		910			32,9	27,7

(2. táblázat folytatása)

	M	n	$\sqrt{Mn}$	$\sqrt{\frac{M}{n}}$	d	V	F	O	p	(1) $\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(2) $\frac{F}{p\sqrt{Mn}}$	(3) pV	(4) $\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(5) $\frac{F}{\sqrt{O}}$
$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2Cl$	92,5	14		2,57	0,87		351	142		1037			3,52	29,5
$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ (fenetol)	126	19	49	2,58	0,95	132,8	445		33,8	1214	0,27	4488		
$(C_2H_5)_2 \cdot CO_2$	102	17	41,7	2,45	0,87	117,3	372	201	34,6	1047	0,26	4058	40	26,2
$C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$	88,1	14	35,1	2,52	0,9	97,9	353		39,5	989	0,25	3867		
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (klóraceton)	92,5	10		3,04	1,15		394	229		1041			40	26,1
$(C_2H_5)_2 \cdot CO$	86	16		2,32	0,8		375	233		1087			44,4	24,5
$(COO \cdot C_2H_5)_2$ (oxálsavdietilészter)	146	20		2,7	1,05		459	233		1180			39,3	30
$Cl \cdot COO \cdot C_2H_5$ (klórhangyasavetilészter)	108,5	11		3,14	1,12		367	193		1029			39	26,4
$(CH_3)_3 \cdot SiCl$ (trimetilklórszilán)	108,5	14		2,77	0,83		331	233		1104			51,3	21,7
$(CH_3)_2Zn$	95,4	9		3,26	1,37		319	233		758			36,4	20,9
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (propionaldehid)	58	10		2,4	0,79		323	192		981			42,2	23,4
$(CH_3)_2AsH$	106	10		3,26	1,2		309			838				
$CH_3 \cdot COF$ (acetilfluorid)	62	7		2,98	0,98		294	213		894			44,4	20,1
$C_3H_7 \cdot CN$ (butironitril)	69,1	12	28,8	2,4	0,77	89,7	390	160	37,4	1217	0,39	3354	39,4	30,8
$(CH_3)_3N$	59,1	13	27,7	2,13	0,66	89,5	277	149	41	894	0,25	3670	39,4	22,7
$CH_3 \cdot COCl$	62	7		2,98	1,1		325	161		885			34,6	25,6
$(CH_3)_2S$	62	9	23,62	2,62	0,82	75,6	310	190	56,1	991	0,23	4241	43,8	22,5
$H \cdot COO \cdot C_2H_5$	74	11	28,5	2,6	0,91	81,3	327	194	49,2	934	0,23	4000	39,8	23,6
$(CH_3)_4Pb$	267,3	17	67,4	3,96	1,97	135,7	383	246		777			31,6	24,4
$(CH_2)_2 \cdot (NH_2)_2$	60	12		2,24	0,88		390	282		993			42,7	23,2

b) Szervetlen vegyületek

SO_2	64	3	13,9	4,62	1,4	45,7	268	198	77,7	884	0,25	3551	46,5	19
H_2O	18	3	7,35	2,45	0,96	18,7	373	273	217	954	0,23	4078	42,1	22,6
N_2O	44	3	11,5	3,83	0,94	47	185	183	71,7	756	0,22	3370	55	13,7
NO	30	2	7,75	3,86	1,27	23,6	122	109	64	368	0,25	1510	31,7	11,7
HCl	36,4	2	8,54	4,27	1,2	30,4	188	160	86	670	0,25	2610	45	14,9
H_2S	34	3	10,1	3,37	0,96	35,4	213	188	89	748	0,24	3151	48	15,6
NH_3	17	4	8,25	2,06	0,65	26,2	240	196	112	760	0,26	2934	44,4	17,1
SO_3	80	4	17,9	4,47	1,8	44,4	318	256	83,8	790	0,21	3710	39,7	19,9
HBr	80,9	2	12,7	6,4	2,17	37,3	206	186	84	607	0,24	3133	40,4	15,1
$(HF)_2$	40	4	12,65	3,16	0,99		292	181		935			42,9	21,8

(2. táblázat folytatása)

	M	n	$\sqrt{Mn}$	$\sqrt{\frac{M}{n}}$	d	V	F	O	P	(1) $\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(2) $\frac{F}{p\sqrt{Mn}}$	(3) pV	(4) $\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(5) $\frac{F}{\sqrt{O}}$
$SnCl_4$	261	5	36,1	7,22	2,28	114	387	237	37	1225	0,29	4228	48,8	25,1
H_2Se	81	3	15,6	5,2	2,12	38,1	231	209	91	571	0,16	3467	35,6	15,9
PH_3	34	4	11,7	2,92	0,74	46	186	140	64	734	0,25	2944	46,7	15,8
BF_3	67,8	4	16,5	4,12	1,58	42,9	172	145	49,2	449	0,21	2111	31,4	14,2
JCl	162,4	2	18	9	3,1		374	300		1086			50,3	21,6
HNO_3	63	5	17,8	3,55	1,3		359	232		980			41,5	23,6
$SiHCl_3$	135,4	5	26	5,2	1,6		305	145		992			39,1	25,3
NO_2Cl	81,4	4	18	4,5	1,32		278			954				
$SiBr_4$	348	5	41,7	8,33	2,8		426	261		1267			48,2	26,3
$SiCl_4$	170	5	29,2	5,82	1,5	111,8	330	205		1280			55,5	23,1
$POBr_3$	287	5	37,8	7,57	2,8	103	466	318		1260			48,2	26,3
PBr_3	271	4	32,9	8,22	2,85		446	233		1286			44	29,3
BBr_3	250,7	4	31,7	7,91	2,7		363	227		1066			44,2	24
BCl_3	117,2	4	21,6	5,45	1,43		286	164		1090			48,8	22,4
$POCl_3$	153,4	5	27,7	5,54	1,69		380	274		1245			54,2	22,9
$SOCl_2$	119	4	21,8	5,45	1,67		349	169		1152			43,5	26,8
$GeCl_4$	214,4	5	32,8	6,53	1,87	115	357	222	38	1246	0,28	4358	52	24
$GeHCl_3$	180	5		6	1,92		348	202		1087			44,4	24,5
$TiCl_4$	189,7	5	30,8	6,16	1,7		410	250		1485			57,2	25,9
Si_2Cl_6	269	8		5,79	1,58		420	272		1542			60,5	25,4
SO_2Cl_2	135	5	26	5,2	1,66		343	219		1074			46,4	23,2
$S_2O_5Cl_2$	215	9	44	4,88	1,8		418	236		1133			41,3	27,7
$HClO_4$	100	6	24,5	4,08	1,78		383	288		878			39	22,5
N_2H_4	32	6	13,9	2,31	1		386	275		892			38,4	23,3
PCl_3	137,4	4	23,4	5,86	1,6		349	181		1281			49,1	25,9
$AsCl_3$	181,4	4	26,9	6,74	2,1		403	255		1291			51,3	25,2
$AsBr_3$	315	4	35,5	8,89	3,66		493	306		1197			42,6	28,2
$SbBr_3$	360	4	38	9,5	4,1		533	370		1294			44,2	27,7
AsF_3	132	4	23	5,75	2,7		336	260		716			34,3	20,9
P_2H_4	66	6	19,9	3,32	1		325	174		1080			43,8	24,7
H_2SO_4	98	7	26,2	3,74	1,83		611	251		1248			32,3	38,7
$SbCl_3$	226,7	4		7,53	3		496	346		1245			46,7	26,6
$BiCl_3$	314,4	4		8,86	4,4		720	505		1449			45,2	32
$POBrCl_2$ (foszforilbromoklorid)	198	5		6,29	2,1		411	284		1231			50,4	24,5
NOCl (nitrozilklorid)	65,5	3	14,02	4,67	1,42	46,1	266	208	92,4	882	0,21	4259	47,3	18,5

(2. táblázat folytatása)

	M	n	$\sqrt{Mn}$	$\sqrt{\frac{M}{n}}$	d	V	F	O	p	(1) $\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(2) $\frac{F}{p\sqrt{Mn}}$	(3) pV	(4) $\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}}$	(5) $\frac{F}{\sqrt{O}}$
c) Elemek														
F_2	38	2	8,7	4,36	1,11	33,3	85	55	55	336	0,18	1830	24,5	11,5
Cl_2	71	2	11,9	5,96	1,47	48,4	239	172	83,9	975	0,24	4060	53,2	18,3
Br_2	159,8	2	17,6	8,94	3,15	50,7	332	267	121	949	0,16	6135	46,2	14,2
J_2	253,8	2	22,5	11,3	4,9		456	387		1047			45	23,2
Rn	222	1	14,9	14,9	5,5	40,4	208	202	62,4	570	0,22	2521	38,5	14,7
Xe	131,3	1	11,5	11,5	3,52	37,4	165	162	58,2	537	0,25	2177	41,6	13
Kr	83,7	1	9,15	9,15	2,15	38,9	120	116	54,3	511	0,24	2112	45,8	11,1
Ar	40	1	6,32	6,32	1,4	28,6	87,4	84	48,2	395	0,29	1378	41,4	9,5
Ne	20,2	1	4,5	4,5	1,04	19,4	32	24	26,9	138	0,26	522	21,2	6,5
O_2	32	2	8	4	1,2	26,7	90	55	49,5	300	0,23	1320	49,3	12,2
S	32,1			5,66	2		718	392		2032			56	36,2
Se	79			8,88	4,4		961	493		2000			45,9	43,3
N_2	28	2	7,48	3,75	0,88	31,8	77,4	63	33,6	330	0,31	1069	33,8	9,8
P	31			5,56	1,8		553	317		1705			55,3	31
Zn	65,4			8,08	7,1		1180	692		1344			30	44,9
Cd	112,4			10,6	8,5		1040	594		1378			30,3	42,6
Hg	200,6			14,16	13,5		630	234		661			16,1	41,2

Az (1) egyenlet tehát ilyen alakban írható: $\frac{F\sqrt{S}}{d} \approx 1000$ vagy egy kis átalakítással így: $\frac{F}{\sqrt{d}}\sqrt{\frac{S}{d}} \approx 1000$. Ez utóbbiban $\frac{S}{d}$, vagyis az átlagatomsúly és a sűrűség hányadosa *átlagatomtérfogat*nak nevezhető. Ha ezt az új fogalmat T-vel jelöljük, az (1) a következő alakot ölti:

$$F\sqrt{\frac{T}{d}} \approx \text{állandó} = 1000 \qquad (7)$$

E formula azt mondja, hogy a forráspont (valamint a Guldberg-szabály tekintetbevételével a kritikus hőmérséklet is) fordított arányban áll az átlagatomtérfogat s a vegyület sűrűsége hányadosának négyzetgyökével. Ez az összefüggés is az atomok közti távolságok és az atomrádiuszok ismert döntő szerepére utal. A hőmérsékleti állapotjelzők (F, O, H) tehát valóban úgy tekinthetők, mint az atomok szerkezetéből folyó atomméretek és a molekuláris vonzóerők mérőszámai.

8. §

Az előző §-ban alkalmazott behelyettesítési eljárást az átlagatomtérfogattal kapcsolatban a (4)-en elvégezve, és az így nyert $\sqrt{O}\sqrt{\frac{T}{d}} = 40$ egyenlet mindkét oldalát négyzetre emelve, előáll az

$$\frac{OT}{d} \approx \text{állandó} = 1600 \qquad (8)$$

kifejezés, amely a (4)-nél szemléltetőbben tünteti fel, hogy az olvadáspont egyenesen arányos a vegyület sűrűségével, és fordítva arányos az átlagatomtérfogattal. Ez a tiszta lineáris összefüggés a (7) egyenletnél is egyszerűbben szemlélteti a 7. §-ban levont következtetéseket a hőmérsékleti állapotjelzők és az anyagszerkezet viszonyára vonatkozólag.

Összefoglalás

A molekulasúly (M), a molekulát alkotó atomok száma (n), az illető vegyület (s néhány elem) Kelvin-fokokban kifejezett forráspontja (F), sűrűsége (d) és kritikus nyomása (p) közt a következő összefüggések állapíthatók meg:

$$\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{állandó} = 1000 \qquad (1)$$

és

$$\frac{F}{p\sqrt{Mn}} \approx \text{állandó} = 0{,}25 \qquad (2)$$

A két egyenlet összevonása útján egy további szabályszerűséget kifejező képlethez jutunk:

$$pV \approx \text{állandó} = 4000 \qquad (3)$$

amely egyszerű összefüggést létesít a kritikus nyomás és a molekulatérfogat (V) között.

Az (1) egyenlethez hasonló összefüggés mutatható ki az olvadáspontra vonatkozólag is:

$$\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{állandó} = 40 \qquad (4)$$

Az (1) és a (4) azonos tényezőinek kiküszöbölésével pedig a forráspont és az olvadáspont egyszerű viszonyát ábrázoló

$$\frac{F}{\sqrt{O}} \approx \text{állandó} = 25 \qquad (5)$$

képlet áll elő, amely analóg a kritikus hőmérséklet és a forráspont összefüggését kifejező Guldberg—Guy-féle $\frac{H}{F} \approx 1{,}6$ egyenlettel (H: kritikus hőmérséklet).

A $\frac{H}{1{,}6}$-nek a (2) egyenletbe F helyére való behelyettesítésével a következő összefüggés adódik:

$$\frac{H}{p\sqrt{Mn}} \approx \text{állandó} = 0{,}4 \qquad (6)$$

Az $\frac{M}{n}$ hányadost *átlagatomsúly*nak (S), az $\frac{S}{d}$ hányadost pedig *átlagatomtérfogat*nak (T) tekinthetjük. Ily módon az (1)-ből az

$$F\sqrt{\frac{T}{d}} \approx \text{állandó} = 1000 \qquad (7)$$

a (4)-ből pedig az

$$\frac{OT}{d} \approx \text{állandó} = 1600 \qquad (8)$$

egyenletek adódnak. Ezek az összefüggések is arra mutatnak, hogy a hőmérsékleti állapotjelzők valóban úgy tekinthetők, mint az atomok szerkezetéből folyó atommeretek és a molekuláris vonzóerők mérőszámai.

Zusammenhänge zwischen physikalischen Konstanten verschiedener Stoffe. *J. Benkő*

Verfasser hat zwischen dem Molekulargewicht (M), der Zahl der das Molekel bildenden Atome (n), dem absoluten Siedepunkt (F), der Dichte (d) und dem kritischen Druck (p) der Verbindungen folgende Zusammenhänge festgestellt:

$$\frac{F}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{Konst.} = 1000 \qquad (1)$$

und

$$\frac{F}{p\sqrt{Mn}} \approx \text{Konst.} = 0{,}25 \qquad (2)$$

Aus beiden obigen Gleichungen ist eine Formel zu erhalten, die eine weitere Regelmässigkeit zum Ausdruck bringt:

$$pV \approx \text{Konst.} = 4000 \qquad (3)$$

Durch diese Formel wird ein einfacher Zusammenhang zwischen kritischem Druck und Molvolumen dargestellt.

Die Streuung ist bei Gleichung (3) verhältnismässig am grössten, während sie bei (2) als gering angesehen werden kann. Eine auffallende Abweichung von den Mittelwerten ist meist mit einem höheren Siedepunkt des betreffenden Stoffes als die gewöhnliche Temperatur verknüpft.

Wenn also der Gültigkeitskreis der drei Gleichungen auf diejenige Stoffe beschränkt wird, deren Siedepunkte zwischen 200 K° und 500 K° [bei der Gleichung (2) zwischen 100—500 K°] liegen, können die drei obigen Formeln als derartige Regelmässigkeiten betrachtet werden, die zwischen molekularer Beschaffenheit und bestimmten physikalischen Konstanten solche Zusammenhänge festlegen, die von dem Typus der Verbindung, beziehungsweise des Elementes grösstenteils unabhängig sind.

Ein der Gleichung (1) ähnlicher Zusammenhang kann auch in Bezug auf den Schmelzpunkt nachgewiesen werden:

$$\frac{\sqrt{O}}{d}\sqrt{\frac{M}{n}} \approx \text{Konst.} = 40 \qquad (4)$$

Durch Eliminierung der identischen Faktoren aus den Gleichungen (1) und (4) entsteht eine neue Formel, die eine einfache Beziehung zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt darstellt:

$$\frac{F}{\sqrt{O}} \approx \text{Konst.} = 25 \qquad (5)$$

welche ein Analogon zu der den Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und Siedepunkt zum Ausdruck bringenden Gleichung von *Guldberg—Guy* $\left(\frac{H}{F} \approx 1{,}6\right)$ ist.

Nach Substituierung von F durch $\frac{H}{1{,}6}$ in der Gleichung (2) ergiebt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{H}{p\sqrt{Mn}} \approx \text{Konst.} = 0{,}4 \qquad (6)$$

Mn weist in dieser Gleichung, die die Beziehung zwischen kritischer Temperatur und kritischem Druck darstellt, darauf hin, dass in dem kritischen Zustand des Stoffes ein jedes Atom für sich die volle Masse des Moleküls vertritt.

Prüft man hingegen die Rolle des *Quotienten* $\frac{M}{n}$ in der Gleichung (1) und (4), so kann festgestellt werden, dass dieser Faktor nichts anderes, als der Mittelwert der Atomgewichte der in der chemischen Verbindung teilnehmenden Elemente ist. Dieser Mittelwert könnte daher *Durchschnittsatomgewicht* (*S*) bezeichnet werden. Daraus kann ein weiterer Begriff abgeleitet werden; denn substituiert man $\frac{M}{n} = S$ in (1), so kann der dadurch entstandene Quotient $\frac{S}{d}$ als *Durchschnittsatomvolumen* (*T*) angesehen werden. Auf diese Weise ergiebt sich aus (1) die Gleichung

$$F\sqrt{\frac{T}{d}} \approx \text{Konst.} = 1000 \qquad (7)$$

sowie aus (4) die Gleichung

$$\frac{OT}{d} \approx \text{Konst.} = 1600 \qquad (8)$$

Diese Zusammenhänge weisen auch darauf hin, dass die Temperaturdaten wirklich als Messzahlen der aus der Atomstruktur sich ergebenden Atomumfänge und molekularen Anziehungskräfte angesehen werden können.

Budapest, Akadémiai Kiadó.
Érkezett: 1954. X. 26.

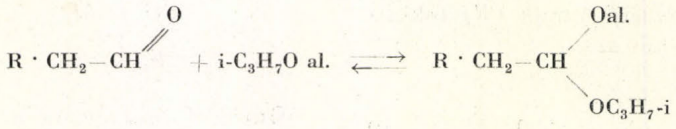
Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein—Ponndorf—Verley-redukciónál I.

Reakciósebesség és egyensúlyi értékek változása alumínium-halogénalkoholátok jelenlétében végzett redukcióknál

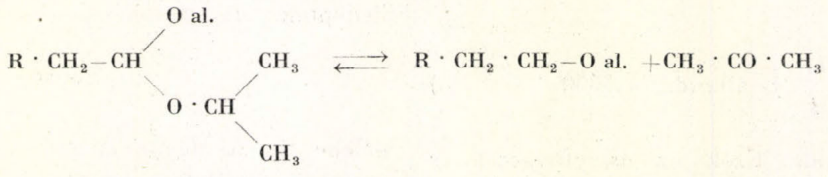
GÁL GYÖRGY, TOKÁR GÉZA, SIMONYI ISTVÁN

Meerwein és *Schmidt*[1] és tőlük függetlenül *Verley*[2] 1925-ben fedezték fel, hogy aldehideket alumíniumetiláttal a megfelelő alkohollá lehet redukálni. Az oxo-vegyületeknek ezt a specifikus redukciós módszerét *Ponndorf*[3] és *Lund*[4] fejlesztették. Az alumíniumalkoholáton kívül magnéziumetilátot, magnéziumklóretilátot,[1] jód- és brómmagnéziumalkoholátokat,[5] ón- és zirkoniumalkoholátokat[6] próbáltak ki oxo-vegyületek redukálására. Gyakorlatban az alumíniumalkoholátok és ezek közül is alumíniumizopropilát vált be a legjobban.

Az alumíniumalkoholátok szerepe a redukciónál nem teljesen tisztázott. *Meerwein* szerint a reakció első lépésében aldehidalkoholát képződik:



mely izopropilalkoholban oldódik és a következő átrendeződés történik:



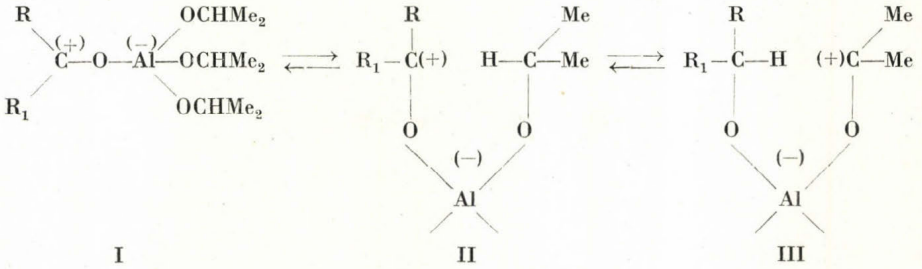
Az izopropilalkohol aciditása nagyobb lévén, mint az alumíniumizopropiláté, a reakció a következő módon folytatódik:

$$R \cdot CH_2 \cdot CH_2O\,al. + i\text{-}C_3H_7OH \rightleftarrows R \cdot CH_2 \cdot CH_2{-}OH + i\text{-}C_3H_7O\,al.$$

Jelölésünkben: $C_3H_7O\,al. = \frac{i\text{-}(C_3H_7)_3Al}{3}$.

[1] *Meerwein* és *Schmidt*: Ann., *444*. 1925. 221.
[2] *Verley*: Bull. soc. chim., *37*. 1925. 537. 871.
[3] *Ponndorf*: Angew. Chem., *39*. 1926. 138.
[4] *H. Lund*: Ber., *70*. 1937. 1520.
[5] *Comberg*, *Bachmann*: J. Am. Chem. Soc., *52*. 1930. 4967. *Shankland*, *Gomberg*: J. Am. Chem. Soc., *52*. 1930. 4973. *Bachmann*, *Kloetzel*: J. Am. Chem. Soc., *59*. 1937. 2210.
[6] *Meerwein*, *Bock*, *Kirschnick*, *Lenz*, *Migge*: J. prakt. Chem., *147*. 1936. 211.

Legújabb vizsgálatok szerint[7, 8] az alumíniumalkoholátok nem redoxi katalizátorok szerepét töltik be, hanem valódi specifikus redukáló szerei az oxo-vegyületeknek. Valószínű, hogy a reakció a következőképpen zajlik le:



I II III

Az első lépésben a reakciókomponensként szereplő oxo-vegyület aktivált karbonil-csoportja koordinációs komplexet képez az alumíniumizopropilát alumínium-atomjával (I). Feltételezve a szemiciklikus II formát, mely megkönnyíti a H-átvitelt és így a III vegyület képződését, melyből aceton lehasadásával és a keletkezett alkohol alumínium-származékának kialakulásával záródik a folyamat.

A redukció sebessége illetve az egyensúly elérésének sebessége azonos kísérleti körülmények között az oxi—oxo rendszer relatív potenciáljától függ[4]. *Adkins* és munkatársai polarografikus úton számos oxo-vegyület relatív potenciálját határozták meg[9, 10].

Alumíniumizopropiláttal oxo-vegyületeket általában igen jó, 80—100%-os kitermeléssel sikerült a megfelelő karbinollá redukálni, az oxo-vegyület relatív potenciáljától függően különböző, 30 perctől 15 óráig terjedő idő alatt. Azonban nem kis számmal ismeretesek olyan oxo-vegyületek, melyeket *Meerwein—Ponndorf* szerint redukálva a fentinél jóval alacsonyabb nyeredékkel kapjuk a várt karbinolt. Az ilyen esetekben legtöbbször az alumíniumizopropiláttal való több órás melegítés hatására más irányú reakciók is lezajlanak. Pl.: α-brómpropiofenon redukciójánál 35—42%-os nyeredékkel kapjuk a megfelelő brómhidrint.

Az alumíniumizopropilát készítésénél, a kis mennyiségű $HgCl_2$-dal amalgamált alumínium reakcióját izopropilalkohollal elő lehet segíteni, ha kevés CCl_4-ot adunk az oldathoz. Az irodalomban leírt Meerwein—Ponndorf-redukcióknál vagy az alumíniumnak izopropilalkoholban való teljes feloldódása után nyert szürke színű alumíniumizopropilátoldatot használják, vagy az izopropilalkohol ledesztillálása után visszamaradt nyers terméket vákuumban ledesztillálják. Néhány összehasonlító kísérletnél azt tapasztaltuk, hogy a teljesen tiszta, desztillált alumíniumizopropiláttal a redukció lassabban halad és több idő szükséges az egyensúlyi pont eléréséhez, mint a nem desztillált alumíniumizopropiláttal történő redukciónál.

A jelenséget közelebbről megvizsgálva megállapítottuk, hogy az alumíniumizopropilát-képződés megindulásának elősegítésére az oldathoz adott CCl_4 a folyamat közben parciálisan reduktív dehalogéneződik és az abszolút körülmények között keletkező HCl hatására alumíniumklórizopropilát képződik. A CCl_4 redukciója CH_2Cl_2-ig történik meg, és a keletkezett metilénklorid a fejlődő hidrogénnel együtt eltávozik a rendszerből. Elegendő mennyiségű CCl_4 alkalmazásával jó nyeredékkel tudjuk az izopropilalkoholban rosszul oldódó $Al \cdot Cl \cdot (OC_3H_7)_2$ vegyületet kristályos formában izolálni. CCl_4 helyett bróm- vagy jód-tartalmú alifás szénhidrogéneket — bromoform, etilbromid, propilbromid, jodoform, etiljodid, propiljodid stb. — adunk az alumíniumizopropilát készítésekor az izopropilalkoholhoz, akkor a megfelelő bróm-, illetve jód-alumíniumizopropilát képződik. Az alumíniumbrómizopropilátot *Stevens* és munkatársai[11] az α-brómpropiofenon alumíniumizopropiláttal történő redukciójánál észlelt alacsony nyeredék okát vizsgáló munkájukban írták le. E vegyületet $AlBr_3$-nak és alumíniumizopropilátnak megfelelő arányú keverékéből képezték. Hasonlóan $AlCl_3$-ból és alumíniumetilátból, illetve alumíniumizopropilátból *H. Ulich*[12] $Al_3Cl_5(OR)_4$ típusú addiciós vegyületet állított elő.

Kísérleteinkből kitűnt, hogy 65—80% alumíniumizopropilát és 35—20% alumíniumklórizopropilát keverékének alkalmazásával az általunk vizsgált oxo-vegyületek redukciója gyorsabban történt meg és az egyensúlyi érték is azonos körülmények között általában magasabb volt, mint tiszta alumíniumizopropilát alkalmazása esetében. Bróm- és jód-alumíniumizopropilát jelenlétében sok esetben mellékreakciók léptek előtérbe és alacsonyabb nyeredéket eredményeztek a redukciós próbáknál.

Megfigyeléseink *L. M. Jackmann* elméletével összhangba hozhatók. $Al \cdot Cl \cdot (C_3H_7O)_2$ jelenlétében végzett redukciók sebesség növekedése valószínű onnan ered, hogy az I koordinációs komplexképződés sebessége nagyobb, mert az alumíniumklórizopropilát elektrofil sajátsága erősebb, mint az alumíniumizopropiláté. Ha modellként olyan oxo-vegyületeket választunk, melyek a redukciónál alkalmazott oldószerben rosszul oldódnak, viszont az alumíniumkomplex vegyületeik jól, akkor azt tapasztaljuk, hogy desztillált alumíniumizopropilát jelenlétében 0—+20 C° közötti hőmérsékleten huzamos ideig változás alig történik (az oxo-vegyület nem oldódik fel, vagyis a komplexképződés mini-

[7] *Rekaschewa, C. P. Mikluchin:* Ber. Akad. Wiss. U. D. S. S. R. *78.* 1951. 283.

[8] *L. M. Jackman, J. A. Mills:* Nature, *164.* 1949. 789.

[9] *Adkins, Cox:* J. Am. Chem. Soc., *60.* 1938. 1151.; *61.* 1939. 3364.

[10] *Baker, Adkins:* J. Am. Chem. Soc., *62.* 1940. 3305.

[11] *Stevens, Allenby, DuBois:* J. Am. Chem. Soc., *62.* 1940. 1424.

[12] *H. Ulich, W. Nespital,:* Z. physik. Chem. Abt. A., *165.* 1933. 294.

mális), míg alumíniumklórizopropilát jelenlétében az előbbivel teljesen azonos kísérleti körülmények között a komplexképződés percek alatt lejátszódik. Az oxo-vegyület alacsony hőmérsékleten feloldódik, a rendszerben lévő aceton mennyisége ilyenkor még egészen minimális.

Gyakorlati szempontból jelentősége az $Al \cdot Hlg \cdot (OR)_2$ jelenlétében végzett Meerwein—Ponndorf—Verley-redukcióknak abban az esetben van, amikor az alumíniumizopropilláttal hosszú ideig és magas hőmérsékleten való reagáltatás nem-kívánt mellékreakciókat idéz elő.

Kísérleti rész

Alumíniumklórizopropilát előállítása

2-literes háromnyakú, visszacsepegő hűtővel és csepegtető tölcsérrel felszerelt gömblombikba elhelyezünk 27 g (1 mól) alumíniumfóliát (kb. 0,01 mm vastag) és rátöltünk 350 ml absz. izopropilalkoholt, melyben előzőleg feloldottunk 1,0 g $HgCl_2$-ot. A hűtő tetején távozó H_2-t izopropilalkohollal töltött Péligot-csövön keresztül vezetjük el. Vízfürdőn az izopropilalkoholt forrásig melegítjük és a csepegtető tölcséren keresztül kb. 50—60 perc alatt 85 g (0,55 mól) száraz CCl_4-ot adunk az elegyhez. A reakció beindulásakor a meleg vízfürdőt azonnal eltávolítjuk és jeges vizes fürdőt készítünk elő, hogy szükség szerint a hevessé váló reakciót mérsékelni tudjuk. Az alumíniumklórizopropilát kiválása már a meleg oldatból megindul, sószerű, nehéz kristályok formájában. Az elegy lehűtése után a kivált alumíniumklórizopropilátot leszűrjük, a nutschon száraz izopropilalkohollal kimossuk és parafint és kénsavat tartalmazó exszikkátorban szárítjuk. Nyeredék: 130—135 g, 72—75%.

$Cl \cdot Al \cdot (OC_3H_7)_2$ Mólsúly: 180,60 Op.: 170—72° (bomlás közben).

Analízis:
Számított: Cl: 19,63%; Al: 14,93%
Talált: Cl: 20,04%; Al: 14,81%

Az alumíniumklórizopropilát benzolban, metilalkoholban, etilalkoholban kloroformban jól, izopropilalkoholban, toluolban, széntetrakloridban mérsékelten oldódik. Oldhatatlan benzinben, petroléterben. Vízzel elbontva az alumíniumhidroxid nem válik ki és tiszta oldatot kapunk. 10%-os vizes »oldatot« készítve annak p_H-ja 4,1—4,2. Absz. alkoholos oldatának p_H-ja 4,8.

A CCl_4 mennyiségével jól szabályozható a keletkezett alumíniumizopropilát és alumíniumklórizopropilát aránya. Szükségtelen tehát — mint kísérleteink is igazolták — külön elkészíteni a két vegyületet.

30—35% *alumíniumklórizopropilát és* 70—75% *alumíniumizopropilát keverékének előállítása*

A keverék előállításánál teljesen hasonló módon járunk el, mint az alumíniumklórizopropilát előállításánál, azzal a különbséggel, hogy 1 mól alumíniumra 30 g CCl_4-ot kell számítanunk. A keverék előállításakor természetesen nem izoláljuk az alumíniumalkoholátokat, hanem azt oldatban használjuk fel. A keverék előállításánál az oldószer mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy az alkalmas legyen közvetlen a redukció kivitelezésére.

Alumíniumbrómizopropilát és alumíniumjódizopropilát előállítása

A bróm- és jódtartalmú alumíniumizopropilátokat az ismertetett elv szerint könnyen előállíthatjuk, ha az alumíniumizopropilát képzését az előzőekben már említett bróm-, illetve jód-szénhidrogének jelenlétében végezzük. A keletkezett bróm- és jódalumíniumizopropilát nem válik ki az izopropilalkoholból. Az oldószer ledesztillálása után sűrűn folyó barna massza alakjában maradnak vissza, melyek kénsavas parafinos vákuum-exszikkátorban néhány nap alatt viaszhoz hasonló anyaggá dermednek.

Reakciósebesség-mérések

Az alumíniumklórizopropilát reakciósebesség növelő hatását furfural, ciklohexanon, dl-kámfor, di-n-propilketon és benzoin modellvegyületeken végeztük el.

Benzoinnál a redukció előrehaladtát jól lehetett abszolút értékben követni olyképpen, hogy a reakciókeverék adott időpontban kivett alikvot mintájából meghatároztuk a keletkezett aceton mennyiségét. A meghatározást a következőképpen végeztük el: a Schulek—Vastagh-féle[13] ammóniadesztillálókészülék lombikjába bemértünk kb. 20 ml desztillált vizet, hozzáadtunk a reakcióelegyből 2—5 ml-t (a várható aceton-mennyiségtől függően) és a készülék csapos tölcsérén keresztül 10%-os kénsavval megsavanyítottuk. Az acetont, brómtimolkék indikátor jelenlétében neutrálisra állított hidroxilamin sósavas oldatába fogtuk fel és az oximképződés közben felszabaduló sósavat acidimetriásan mértük. A kámfor alumíniumizopropiláttal illetve alumíniumklórizopropilát jelenlétében történő redukciósebesség-mérések, hasonlóan a benzoinnál alkalmazott módszerrel megoldhatók voltak. Az aceton meghatározásánál a vízgőzzel átdesztillált kámfor hidroxilaminnal oly lassan reagált, hogy gyakorlatilag a meghatározást nem zavarta.

A ciklohexanon, furfural és di-n-propilketon modelleken végzett vizsgálatainknál a fentiekben ismertetett módszer nem volt alkalmazható, mert a vízgőzzel átdesztillált oxo-vegyület hidroxilaminnal reagált. Ezen vegyületeknél csak relatív reakciósebességet tudtunk mérni, összehasonlítva teljesen azonos körülmények között, hogy az időegységben a reakcióelegyből ledesztillált oldószerben mennyi az aceton mennyisége, az alumíniumizopropilát, illetve alumíniumklórizopropilláttal történő redukció esetén. A vizsgálatokat a következőképpen végeztük el:

500 ml-es háromnyakú csiszolt gömblombikot 60 cm hosszú Widmer-feltéttel kötöttünk össze, majd a kolonna tetejéről távozó gőzöket csiszolt kombinált-hűtőbe vezettük, a desztillátumot kalib-

[13] Ph. Hg. V. I. 118. old.

rált kettős szedőedénybe fogtuk fel. Hőmérséklet-méréseket a desztilláló lombikban és a kolonna tetején végeztünk. A desztilláló lombikot csiszolt csepegtető tölcsérrel láttuk el, melyből pontosan olyan sebességgel adagoltunk a reakcióelegyhez abszolút izopropilalkoholt, amilyen sebességgel a desztilláció történt. A redukció tartama alatt a desztilláció sebességét pontosan azonos értéken tartottuk. A desztillátumokból meghatároztuk az átdesztillált aceton mennyiségét a hidroxilaminos módszerrel.

Benzoin redukciója

1. *Alumíniumizopropiláttal*

250 ml-es csiszolt Erlenmeyer-lombikba bemértünk 70 ml abs. izopropilalkoholt és 35 ml benzolt, hozzáadtunk 25,5 g (0,25 mól) alumíniumizopropilátot, majd ennek feloldódása után 13,25g (0,0625 mól) benzoint. Mólarány: Al : benzoin = 2 : 1.

20 C°-ra temperált fürdőben mágneses keverővel kevertük az elegyet. A benzoin 60 perc alatt oldódott fel ezen a hőmérsékleten, illetve ennyi idő volt szükséges a komplex vegyület képződéséhez.

Acetonértékeket, a reakció beindítása után az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

Idő, a reakció beindítása után	Aceton, g	Konverzió-%	C°
1h-val	0,196	5,4	20
2h-val	0,506	13,9	20
3h-val	1,150	31,9	50
4h-val	1,610	44,3	50
5h-val	2,000	55,2	50
6h-val	2,300	63,5	50
7h-val	2,700	74,5	50
8h-val	2,780	7,68	50
9h-val	2,820	78,0	50
10h-val	2,820	78,0	50

2. 2/3 *alumíniumizopropilát és* 1/3 *alumínium-klórizopropilát keverékével*

Az előző kísérlethez hasonlóan jártunk el, azzal a különbséggel, hogy 7,6 g alumíniumklórizopropilátot (0,042 mól) és 16,9 g alumíniumizopropilátot oldottunk fel az oldószerkeverékben. Mólarány: Al : benzoin = 2 : 1. A benzoin 8 perc alatt oldódott fel, vagyis csaknem egy tized rész idő elégséges volt az alumíniumkomplex képződéséhez.

Acetonértékek, a reakció beindítása után, a 2. táblázatban láthatók.

3. 1/3 *alumíniumizopropilát és* 2/3 *alumínium-klórizopropiláttal*

Redukálószerként 8,4 g alumíniumizopropilát (0,041 mól) és 15,2 g alumíniumklórizopropilát keverékét használtuk. Egyéb tényezők az előbbiekkel teljesen azonosak.

2. táblázat

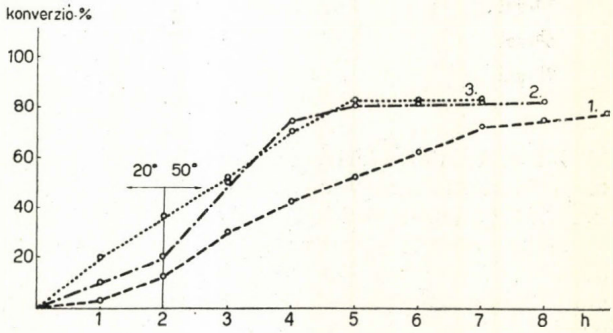
Idő, a reakció beindítása után	Aceton, g	Konverzió-%	C°
15′-cel	0,196	5,4	20
30′-cel	0,322	8,9	20
1h-val	0,402	11,1	20
2h-val	0,750	20,6	20
3h-val	1,860	51,4	50
4h-val	2,760	76,2	50
5h-val	2,990	82,6	50
6h-val	3,105	85,6	50
7h-val	3,105	85,6	50

Acetonértékek, a reakció beindítása után, a 3. táblázatban találhatók.

3. táblázat

Idő, a reakció beindítása után	Aceton, g	Konverzió-%	C°
1h-val	0,725	19,9	20
2h-val	1,358	37,5	20
3h-val	2,090	52,7	50
4h-val	2,540	70,1	50
5h-val	3,080	85,1	50
6h-val	3,122	86,3	50
7h-val	3,160	87,3	50

A komplex képződése hasonlóan a 2. kísérlethez ebben az esetben is néhány perc alatt megtörtént.



1. ábra

Benzoin redukciója alumíniumizopropiláttal és alumínium-klórizopropiláttal

1. ———— alumíniumizopropilát
2. —.—.—. 33,3% alumíniumklórizopropilát, 66,6% alumíniumizopropilát
3. ..... 66,6% alumíniumklórizopropilát, 33,3% alumíniumizopropilát

A méréseket alumíniumklórizopropilát jelenlétében (22,6 g) elvégezve csupán 60%-os konverziót tudtunk elérni acetonra számolva.

dl-Kámfor redukciója

1. *Alumíniumizopropiláttal*

70 ml absz. izopropilalkohol és 35 ml absz. benzol elegyében feloldottunk 25,5 g desztillált alumíniumizopropilátot (0,125 mól), majd hozzáadtunk 9,5 g (0,0625 mól) dl-kámfort.

Acetonértékek, a reakció beindítása után, a 4. táblázatban találhatók.

4. táblázat

Idő, a reakció beindítása után	Aceton, g	Konverzió-%	C°
1^h-val	0,345	9,52	20
2^h-val	0,425	11,70	50
3^h-val	0,450	12,40	50
4^h-val	0,450	12,40	50

2. 1/3 *alumíniumklórizopropilát és* 2/3 *alumíniumizopropilát keverékével*

70 ml absz. izopropilalkohol és 35 ml absz. benzol elegyében feloldottunk 7,6 g alumíniumklórizopropilát (0,042 mól) és 16,9 g alumíniumizopropilát keverékét. Az oldathoz hozzáadtunk 9,5 g kámfort.

Acetonértékek a reakció beindítása után:

5. táblázat

Idő, a reakció beindítása után	Aceton, g	Konverzió-%	C°
1^h-val	0,436	12,05	20
2^h-val	0,596	16,48	50
3^h-val	0,931	25,70	50
4^h-val	0,990	27,30	50
5^h-val	1,070	29,50	50
6^h-val	1,195	33,05	50
7^h-val	1,150	31,70	50

2/3 alumíniumklórizopropilát és 1/3 alumíniumizopropilát keverékével végzett mérések az előbbihez képest lényeges eltérést nem mutattak.

A kámfor vizsgálatánál a szobahőfokon illetve 50 C°-on végzett redukcióknál az egyensúly igen alacsony redukció értékeknél következett be, ezért a méréseket megismételtük, az aceton kidesztillációs meghatározási módszerét alkalmazva.

Az előzőekben leírt Widmer-feltéttel ellátott 500 ml-es csiszolt gömblombikba bemértünk 140 ml absz. izopropilalkoholt és 70 ml absz. benzolt. Az oldószerkeverékben feloldottunk 51,0 g desztillált alumíniumizopropilátot (0,25 mól). Ennek feloldódása után 38,0 g dl-kámfort. Az oldatot vízfürdőbe állítva felforraltuk és a vízfürdőt úgy temperáltuk, hogy a desztilláció sebessége a redukció egész tartama alatt pontosan 100 ml/60 perc legyen. Az aceton-meghatározásokat 50—50 ml desztillátumból 30 percenként végeztük el.

Acetonértékek a reakció beindítása után, a 6. táblázatban találhatók.

6. táblázat

Idő, a reakció beindítása után	Kolonna hőfoka, C°	Aceton, g	Konverzió-%
0,5^h-val	72—75	1,25	8,63
1,0^h-val	75—76	1,30	17,60
1,5^h-val	76—77	1,60	28,60
2,0^h-val	77—79	1,85	41,30
2,5^h-val	79—80	1,40	51,00
3,0^h-val	80—81	1,40	60,60
4,5^h-val	81—82	1,05	67,10
4,0^h-val	82—82	0,75	73,25
4,5^h-val	82—82	0,70	78,00
5,0^h-val	82—83	0,65	82,50
5,5^h-val	83—83	0,50	86,00
6,0^h-val	83—83	0,30	88,00
6,5^h-val	83—83	0,20	89,4
7,0^h-val	83—83	0,10	90,0

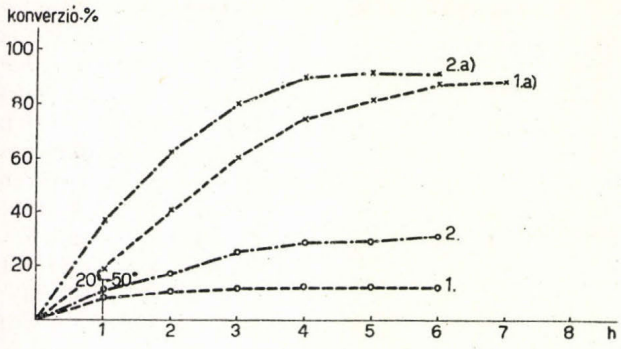
A táblázatban szereplő acetonértékek 50—50 ml desztillátumban levő aceton mennyiségét jelentik. A desztillációval párhuzamosan a reakcióelegyhez absz. izopropilalkoholt adagoltunk csepegtető tölcséren keresztül ugyanolyan sebességgel és ugyanolyan mennyiségben, mint ahogy a desztilláció történt.

Az előző kísérletet megismételtük azzal a változtatással, hogy redukálószerként 15,2 g (0,084 mól) alumíniumklórizopropilátot és 33,8 g (0,166 mól) alumíniumizopropilátot használtunk.

7. táblázat

Idő, a reakció beindítása után	Kolonna hőfoka, C°	Aceton, g	Konverzió-%
0,5^h-val	72—73	2,55	17,60
1,0^h-val	73—73	2,45	34,21
1,5^h-val	73—74	2,40	51,0
2,0^h-val	74—76	1,80	63,3
2,5^h-val	76—79	1,40	73,2
3,0^h-val	79—80	0,85	79,0
3,5^h-val	80—81	0,75	84,2
4,0^h-val	81—82	0,55	88,0
4,5^h-val	82—83	0,30	90,0
5,0^h-val	83—83	0,30	92,1

Teljesen analóg módon hasonlítottuk össze az alumíniumklórizopropilát redukciósebesség növelő hatását ciklohexanon, furfural és di-n-propilketon modellvegyületeknél. Bemérések mindegyik esetben 0,25 mól oxo-vegyület, 0,25 mól alumíniumizopropilát vagy 0,084 mól alumíniumklórizopropilát + 0,166 mól alumíniumizopropilát voltak



2. ábra
dl-Kámfor redukciója alumíniumizopropiláttal és alumíniumizopropilátlal
1., 1. a) alumíniumizopropilát
2., 2. a) 33,6% alumíniumklórizopropilát
66,6% alumíniumizopropilát
Az a) értékek aceton kidesztillálásos módszerrel lettek meghatározva

A mérések eredményeit a 8. táblázatban foglaltuk össze.

8. táblázat

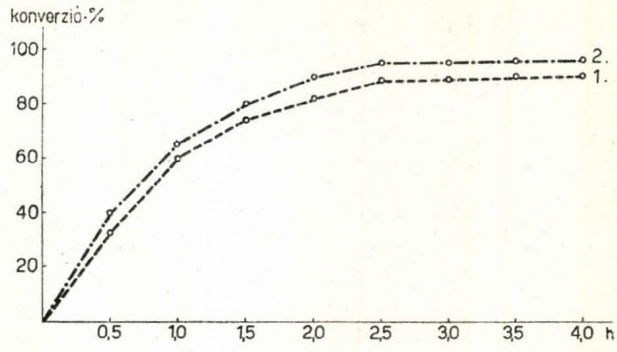
Idő, h	Furfural		Ciklohexanon		Di-n-propilketon	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
0,5	32,4	39,3	40,3	51,3	15,5	31,7
1,0	59,8	66,0	69,6	82,0	36,2	58,0
1,5	76,5	79,4	85,3	95,0	58,5	78,0
2,0	83,5	91,0	91,5	98,4	74,5	91,1
2,5	88,4	94,1	96,5	99,0	84,5	95,5
3,0	90,0	95,5	97,4	99,0	89,4	98,1
3,5	91,0	96,2	97,4		92,8	98,1
4,0	91,0	96,2			95,5	
4,5					97,1	
5,0					97,1	

A táblázatban szereplő idő-értékek a reakció beindítása után eltelt időt jelentik órákban. A vegyületek neve alatt lévő I. számoszlopban az alumíniumizopropilát jelenlétében végzett redukció előrehaladtát jelző konverzió-%-okat tüntettük fel, míg a II. számoszlopban levő értékek az 1/3 alumíniumklórizopropilát + 2/3 alumíniumizopropilát jelenlétében végzett redukció azonos értékeit jelentik.

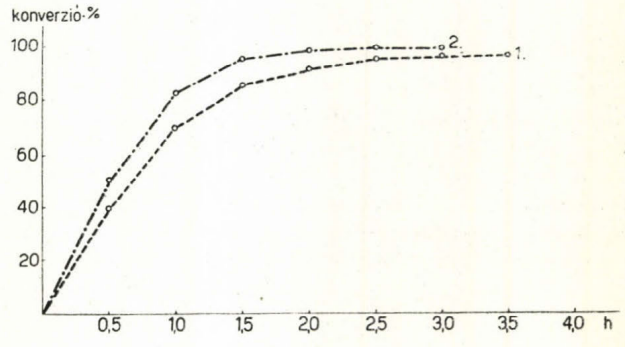
Ez úton mondunk köszönetet *Krasznai Istvánné* vegyésznek értékes közreműködéséért.

Összefoglalás

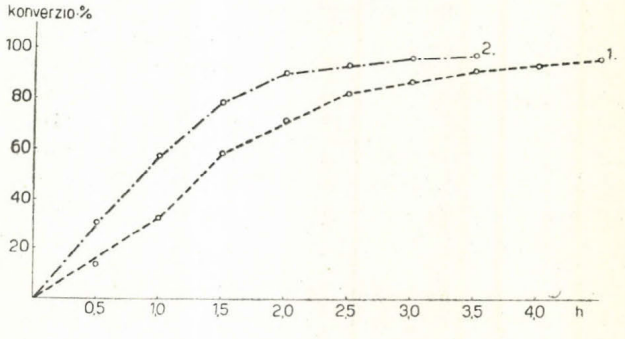
Alumíniumalkoholátok előállítását halogénezett szénhidrogének jelenlétében végeztük. Megállapítottuk, hogy a folyamat közben, nascens hidrogén hatására parciális, vagy egyes esetekben (bromoform) teljes reduktív dehalogéneződés következik be, és a felszabaduló haloidsav hatására $Hlg \cdot Al \cdot (OR)_2$ általános képletű dialkoxialumíniumhalogenidek képződnek. Ezek közül a jól kristályosodó alumíniumklórizopropilátot $Cl \cdot Al \cdot (OC_3H_7\text{-}i)_2$ vizsgálva azt találtuk, hogy oxo-vegyületek Meerwein—Ponndorf—Verley-féle redukciójának sebességét csaknem minden esetben növelni lehet, ha a redukálószerként alkalmazandó alumíniumizopropilátnak kb. 20—35%-át alumíniumklórizopropiláttal helyettesítjük. Az új redukciós módszernek jelentősége azokban az esetekben van, amikor a redukálandó oxo-vegyület az alumíniumizopropiláttal való



3. ábra
Furfural redukciója alumíniumizopropilát, illetve alumíniumklórizopropilát jelenlétében
1. – – – – alumíniumizopropilát
2. —.—.—. 33,3% alumíniumklórizopropilát
66,6% alumíniumizopropilát



4. ábra
Ciklohexanon redukciója alumíniumizopropiláttal illetve alumíniumklórizopropiláttal
1. – – – – – alumíniumizopropilát
2. —.—.—.—. 33,3% alumíniumklórizopropilát
66,6% alumíniumizopropilát



5. ábra
Di-n-propilketon (heptanon-4) redukciója alumíniumizopropiláttal és alumíniumklórizopropiláttal
1. – – – – – alumíniumizopropilát
2. —.—.—.—. 33,3% alumíniumklórizopropilát
66,6% alumíniumizopropilát

huzamos melegítés hatására nem-kívánt átalakulásokat szenved. Ezeket a mellékreakciókat sok esetben a minimumra lehetett csökkenteni azáltal, hogy az oxo-vegyület redukcióját alacsony hőmérsékleten végezzük a reakciósebességet növelő alumíniumklórizopropilát jelenlétében. Számos halogénketon, acilaminooxiketon és telítetlen keton Meerwein—Ponndorf—Verley-redukciójánál sikerült az új, redukciósebességet növelő alumíniumklórizopropilát alkalmazásával jelentős nyeredék emelkedést elérnünk.

Die Rolle der Aluminiumhalogenalkoholaten bei der Meerwein—Ponndorf—Verley Reduktion I. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reduktion in Gegenwart von Aluminiumhalogenalkoholaten. *Gy. Gál, G. Tokár, I. Simonyi*

Es wurde festgestellt, dass bei der Darstellung von Aluminiumalkoholaten in Gegenwart von halogenierten Kohlenwasserstoffen auf Wirkung von nascierendem Wasserstoff teilweise oder in bestimmten Fällen (Bromoform) gänzliche reduktive Dehalogenierung eintritt und durch die Einwirkung des freiwerdenden Halogenwasserstoffes Dialkoxyaluminiumhalogenide von der allgemeinen Formel $Hlg \cdot Al \cdot (OR)_2$ entstehen. Von diesen wurde das gut krystallisierende Aluminiumchlorisopropylat $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ untersucht. Es liess sich feststellen, dass die Geschwindigkeit der Reduktion der Oxo-Verbindungen nach Meerwein—Ponndorf—Verley beinahe in jedem Falle gesteigert werden kann, wenn ungefähr 20—35% des als Reduktionsmittel verwendeten Aluminiumisopropylates durch Aluminiumchlorisopropylat ersetzt wird. Das neue Reduktionsverfahren kann besonders in solchen Fällen vorteilhaft angewendet werden, wenn die zu reduzierende Oxo-Verbindung selbst durch längere Erwärmung mit Aluminiumisopropylat nicht die gewünschte Veränderung erleidet. Diese Nebenreaktionen können in vielen Fällen dadurch auf das Minimum reduziert werden, dass die Reduktion der Oxo-Verbindung bei niedriger Temperatur, in Gegenwart des die Reaktionsgeschwindigkeit steigernden Aluminiumchlorisopropylates durchgeführt wird. Es gelang bei der Meerwein—Ponndorf—Verley Reduktion zahlreicher Halogenketone, Acylaminooxyketone und ungesättiger Ketone durch Anwendung des neuen, die Reduktionsgeschwindigkeit steigernden Aluminiumchlorisopropylates bedeutend höhere Ausbeute zu erreichen.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Laboratóriuma.

Érkezett: 1954. XI. 22.

Metilklórszilánok és ezek elegyének tenziója

LENGYEL BÉLA és GARZÓ TAMÁSNÉ

Szilánelegyek gőznyomása

A metilklórszilán elegyek tenziójára vonatkozóan az irodalomban nem találhatók adatok. A tenziók ismerete azonban kívánatos a szilikonkémiában igen fontos szerepet játszó metilklórszilán monomerek frakcionálása szempontjából. E monomerek forráspontjai ugyanis egymáshoz igen közel állanak:

$(CH_3)_3SiCl$ (a továbbiakban: M) 57,7 C°
CH_3SiCl_3 (a továbbiakban: T) 66,1 C°
$(CH_3)_2SiCl_2$ (a továbbiakban: D) 70,2 C°

Az elválasztásuk tehát csak nagy elméleti tányérszámú kolonnában hajtható végre. A kolonna adatainak kiszámítása, illetve elméleti tervezése könnyen végezhető el akkor, ha az elegy ideális, tehát követi a Raoult-féle törvényt, mert ez esetben a számítás kiindulási pontjául szolgáló relatív illékonyság (α) a két tiszta komponens megfelelő hőmérsékleten vett gőznyomásának hányadosa, ($\alpha = p_2^0/p_1^0$) és így könnyen meghatározható.

Mivel a gyakorlatban a T és D elválasztása a leggyakrabban felmerülő és a köztük levő kis forráspontkülönbség folytán a legnehezebb feladat is, a metilklórszilánok elválasztására alkalmas kolonna elválasztóképességének számításakor e két komponens α-jának ismerete látszik szükségesnek, ez pedig felveti a Raoult-féle törvény érvényességének kérdését.

A T és D elegyek ideális viselkedését már eleve valószínűsíti, hogy nem képeznek azeotropos elegyet, valamint *Balis*, *Gilliam* és *Hadsell* szerint a térfogatok additívak,[1] tehát a Raoult-törvény érvényessége várható. Ennek ellenére nem volt mellőzhető annak kísérleti vizsgálata, hogy nem kell-e mégis kismértékű eltéréssel számolni. *Beatty* és *Calingaert* szerint[2] ugyanis, ha kis relatív illékonyságú folyadékelegy csak oly mértékben tér el az ideális viselkedéstől, hogy az össznyomás maximális eltérése az ideálisként számítottól annak mindössze 1%-a, ez az eltérés az adott elválasztás eléréséhez szükséges tányérszámban már számba veendő változást okozhat.

A szilánelegyek gőznyomás—összetétel-görbéjét a 66,1 C°-os izotermán (a T forráspontján) úgy határoztuk meg, hogy e hőmérséklet környezetében (4—5 fok intervallumban), különböző elegyösszetétel mellett felvettük a gőznyomás—hőmérséklet-görbéket és ezekből 66,1 C°-ra interpoláltunk.

[1] *Balis—Gilliam—Hadsell:* J. Am. Chem. Soc., *70.* 1948. 1654.
[2] *H. A. Beatty—G. Calingaert:* Ind. Eng. Chem., *26.* 1934. 505.

A gőznyomás mérését *Swietoszlawszky*-féle differenciál-ebulliométerben végeztük[3], melyben az adott külső nyomáshoz tartozó forráspont hőmérsékletét mérjük, tehát az ún. »dinamikus eljárással« dolgoztunk. A differenciál-ebulliométer használata lehetővé teszi az anyagok tisztaságának ellenőrzését is. A hőmérsékletet 0,1 C°-ra osztott, kalibrált higanyos hőmérővel, a nyomást pedig nyitott U-csöves manométerrel mértük. A nyomás állandósítására Cartesius-manosztátot használtunk[4] azzal a módosítással, hogy a manosztát úszója elektromágnes áramkörét zárta és nyitotta, ezáltal szabályozván szelepen keresztül a vákuumot. A manosztát segítségével a nyomás ingadozása 1 Hg-mm-en belül volt. A vákuumot nagyobb nyomásoknál vízlégszivattyú, kisebbeknél olajszivattyú szolgáltatta.

A készülékben kétszer desztillált vizet használva mindenek előtt felvettük a víz tenziógörbéjének néhány pontját. A különböző nyomásokhoz tartozó forráspont-értékeket maximálisan 0,1 C° eltéréssel tudtuk reprodukálni.

A méréshez felhasznált anyagokat (D és T) kolonnán kétszer desztilláltuk, tisztaságukról klorid-titrálással és az ebulliométerben történő forráspontmeghatározással győződtünk meg. Ennek eredményei két különböző méréssorozathoz felhasznált monomernél: D : $Cl^-\%$ = 55,12 és 54,80 (sztöch.: 54,96), fp.: 70,1 C° (760 Hg-mm); T : $Cl^-\%$ = = 71,19 és 71,21 (sztöch.: 71,17), fp.: 66,1 C° (760 Hg-mm). A tiszta termékekből készítettük a méréshez használt különböző összetételű elegyeket, melyek összetételét analitikai mérlegen történő beméréssel határoztuk meg. Acidimetriás titrálással is ellenőriztük az összetételt. Tekintettel arra, hogy a metilklórszilánok már a levegőben levő nedvesség hatására is hidrolizálnak, igen nagy körültekintéssel kellett eljárnunk a tenziómérésre felhasznált anyag beméréséné, betöltésénél és analízisénél. Az anyagot száraz nitrogénnel nyomtuk a bemérő edénybe és onnan a készülékbe. A titráláshoz a bemérést az oleum analízishez használatos kis edénykében végeztük. Ezt jeges desztillált vízben összetörtük és a felszabaduló sósavat nátriumhidroxiddal titráltuk. Nagy gondot kellett fordítani a használt edényzet tökéletes kiszárítására és a nedvesség nyomainak távoltartására mérés közben is.

Az eredményeket az 1. táblázat adatai és az 1. ábra szemléltetik, ahol a Hg-mm-ben kifejezett tenzió a T móltörtjének (x_T) függvényében van feltüntetve.

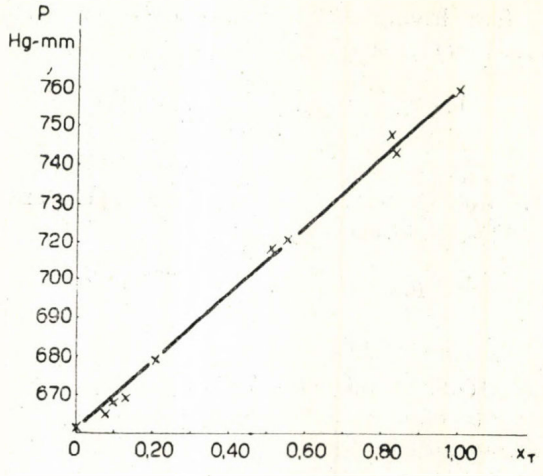
1. táblázat

x_T	P (Hg-mm)	x_T	P (Hg-mm)
0,00	671	0,51	719
0,079	675	0,55	721
0,103	678	0,82	748
0,130	679	0,83	743
0,206	689	1,00	760

Megállapítható, hogy az elegy gőznyomása a kísérleti hibából eredő szóráson belül, mely kisebb, mint a mért össznyomás 1%-a, az összetétellel lineárisan változik, és így a $(CH_3)_2SiCl_2$—CH_3SiCl_3 *folyadékelegyre a Raoult-féle törvény érvényes.*

Tiszta szilánok gőznyomása

A kolonnaszámítások szempontjából ugyancsak fontos tiszta metilklórszilánok gőznyomásával több



1. ábra

közlemény foglalkozik. *Post* (a Dow. Corning magánközleménye alapján)[5] valamint *Stull*[6] néhány hőmérsékletre közli a gőznyomásértékeket. *Marchand*[7] és *Booth*[8,9] pedig különböző képleteket ajánl — a szükséges konstansok megadásával — a tenziógörbe megszerkesztéséhez. Az említett szerzők eredményeinek kritikai vizsgálata azonban több ellentmondásra vezet.

Marchand javasolja a *Hoffmann* és *Florin*[10] empírikus hőmérséklet-skálájának bevezetését a Clausius—Clapeyron-egyenletbe: $\log p = A - B/\tau$ ahol: $1/\tau = 1/T - 7{,}9151 \cdot 10^{-3} + 2{,}676 \cdot 10^{-3} \cdot \log T - 0{,}825 \cdot 10^{-6} T$. Az általa közölt konstansokkal — szerinte — *Stull* tenzióértékei reprodukálhatók.

Megállapításaink alapján azonban e képlettel egyrészt nem lehet a *Stull* által közölt tenziókhoz jutni, másrészt a számítási módszer bonyolult, sok hibalehetőséget rejt magában és nem pontosabb, mint a nála jóval egyszerűbben kezelhető Antoine-egyenlet, melynek alakja:

$$\log p = \frac{-A}{T + C} + B$$

Ugyanerre az eredményre jutott *Faldix* és *Stage* is[11], kiknek közleményéről időközben szereztünk tudomást. E szerzők rámutattak arra is, hogy az $1/\tau - 1/T$ átszámítási képlet hibás és helyes alakja: $1/\tau = 1/T - 7{,}9151 \cdot 10^{-3} + 2{,}6726 \cdot 10^{-3} \cdot \log T - 0{,}8625 \cdot 10^{-6} \cdot T$.

További problémát okozott az, hogy D esetében a Post-féle adatok a Stull-féle értékektől nagymértékben eltérnek.

[3] *A. Weissberger:* Techn. of org. Chem. Vol. I. Physical Methods of org. Chem. Interscience Publishers, Part I. 118—119. old.

[4] *A. Weissberger:* Techn. of org. Chem. Vol. I. Physical Methods of org. Chem. Interscience Publishers, Part I. 170—171. old.

[5] *H. W. Post:* Silicones and other organic Silicon Compounds. Reinhold Publ. Corp. 1949. 56—57. old.

[6] *D. R. Stull:* Ind. Eng. Chem., *39*. 1947. 517.

[7] *M. Marchand:* Chem. Techn., *4*. 1952. 111.

[8] *H. S. Booth—W. F. Martin:* J. Am. Chem. Soc., *68*. 1946. 2655.

[9] *H. S. Booth—J. F. Suttle:* J. Am. Chem. Soc., *68*. 1946. 2658.

[10] *W. Hoffmann—F. Florin:* Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechnik, 1943. 47.

[11] *P. Faldix—H. Stage:* Chem. Techn., *5*. 1953. 526.

A fent hivatkozott Booth-féle Antoine-típusú képletet, melynek T-re vonatkozó alakja:

$$\log p_{mm} = \frac{-1457}{T+256} + 7410,$$

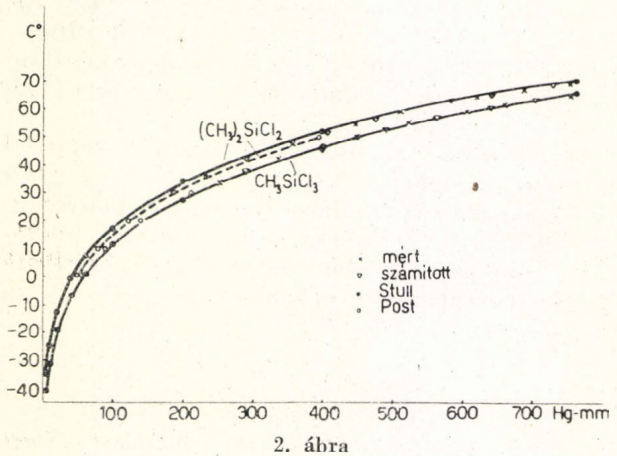
szintén teljesen használhatatlannak találtuk. A képlet nyilván sajtóhibát tartalmaz. Ugyancsak *Booth*[9] D-re a következő alakú képletet használja

$$\log p_{mm} = \frac{A}{T} + B \log T + C,$$

melyhez az alábbi konstansokat adja meg: $A = -1645$, $B = 0$, $C = 7{,}6738$. Ez egyenlettel — bár pontatlanul — reprodukálhatók *Stull* értékei.

Az említett forrásoknak közös hibája, hogy nem közlik a használt konstansok érvényességi területét, a számszerűen közölt hőmérséklet—gőznyomás értékpároknál pedig nem derül ki a mérési hibák nagysága.

Mindezeket figyelembe véve szükségesnek tartottuk a T és D tenziógörbéjének a gyakorlat szempontjából is fontos szakaszon kísérletileg újra való meghatározását. A mérést az előzőkben leírt készülékben és módszerrel végeztük. Tiszta anyagokról lévén szó, a bemérés és analízis nem okozhatott mérési hibát, tehát a mért adatok pontosságát a 0,1 C°-ra beosztott hőmérő és az 1 Hg-mm-en belül stabilizáló manosztát szabja meg.



2. ábra

Az eredményt a 2. táblázat, valamint a 2. ábra tartalmazza, mely utóbbin a korábbi irodalomból vett adatok is szerepelnek.

Kísérleti adatainkból kiszámítottuk a tenziógörbéket előállító $\log p = \frac{-A}{t+C} + B$ típusú Antoine-egyenlet konstansait. Ezek a következők:

D-re:		T-re:	
A	= 1188	A	= 1157
B	= 6,8844	B	= 6,822
C	= 226,7	C	= 227,4

Ez állandókkal a kísérleti adatok a mért nyomástartományban jól reprodukálhatók. A legkisebb négyzetek módszerével hibaszámítást is végeztünk, de a hibaszámításból eredő korrekciók nagysága a mérési hibák határain belül esett. Az ábrából látható, hogy az általunk T-re mért értékekkel

2. táblázat

D			T		
P (Hg-mm	t (C°)		P (Hg-mm)	t (C°)	
	mért	számított		mért	számított
760	70,1	70,1	760	66,1	66,1
753	69,8	69,8	754	65,6	65,8
729	68,8	68,7	702	63,4	63,5
687	67,0	66,8	662	61,6	61,7
640	64,8	64,6	640,5	60,6	60,7
621,5	63,9	63,7	606	59,0	59,0
577,5	61,7	61,5	560,5	56,6	56,6
510	58,1	57,8	522	54,6	54,4
473,5	55,9	55,6	490,5	52,7	52,6
447	54,2	54,0	449	50,2	50,0
409	51,8	51,4	400	47,0	46,7
344,5	47,2	46,6	337	42,7	42,0
294,5	43,5	42,4	291	38,2	38,0
237	37,2	36,8	253	34,8	34,4

a Stull, valamint a Post-féle adatok kielégítően megegyeznek, viszont D-re a Post-féle értékek mind az általunk mért, mind pedig a *Stull* által közölt értékektől eltérnek.*

Végül megjegyezzük, hogy a közölt tenzióértékek segítségével számított a-val meghatároztuk adott tányérszámú kolonnán a desztillációs görbe várható alakját, és ez a kolonnán felvett nagyszámú desztillációs görbével jól megegyezett. Ez más oldalról bizonyítja mérési adataink helyességét.

Über den Dampfdruck von Methylchlorsilanen und deren Gemischen. *B. Lengyel* und *G. Garzó*

Es wurde der Dampfdruck von Gemischen von Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan bei 66,1° C in Abhängigkeit des Molenbruches gemessen und festgestellt, dass für dieses Flüssigkeitsgemisch das *Raoult*sche Gesetz gültig ist.

Ferner wurden die Dampfdrucke der reinen Komponenten in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und aus den Messdaten die Konstanten der *Antoine*schen Gleichung folgender Form:

$$\log p = \frac{-A}{t+C} + B$$

zu $A = 1188$, $B = 6{,}8844$, $C = 226{,}7$ für Dimethyldichlorsilan und $A = 1157$, $B = 6{,}822$, $C = 227{,}4$ für Methyltrichlorsilan berechnet.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1954. XII. 3.

*A dolgozat beküldése után vettük kézhez *A. C. Jenkins* és *G. F. Chambers* munkáját (Ind. and Eng. Chem., *46*. 1954. 2367.), mely többek között az általunk mért szilánokra is közöl tenzióadatokat. Ezek az általunk D-re mértekkel általában összhangban vannak, T-re valamennyi ismert adattal szemben alacsonyabbak. Az eltérés olyan irányú, amelyet a T kismértékű D-szennyezése okozhat.

Bitumenek reológiai vizsgálatai

FREUND MIHÁLY és VAJTA LÁSZLÓNÉ*

Bevezetés

A bitumenek mechanikai tulajdonságai állandó vizsgálat és kutatás tárgyát képezik a bitumen korszerű technológiájában.** A vizsgálatok egyik célja a bitumenek mechanikai viselkedésének gyakorlati jellemzése, pl. a penetráció, a lágyuláspont, a Fraass-töréspont stb. útján. Ezek a vizsgálatok alapot szolgáltatnak a bitumen felhasználására vonatkozóan. Felmerült azonban annak a célszerűsége, hogy a technológia kvantitatív adatokat is kapjon a mechanikai tulajdonságok jellemzésére. Ebből a szempontból a mechanikai tulajdonságokat jól definiált mértékegységekben, mint amilyen az elaszticitás-modulus, a viszkozitás, a törési szilárdság stb. kell és lehet kifejezni. Úgyszintén vizsgálatokat végeztek a bitumen anyagszerkezetét illetően, és ezek a vizsgálatok a reológiai eredményeket sokban alátámasztják.

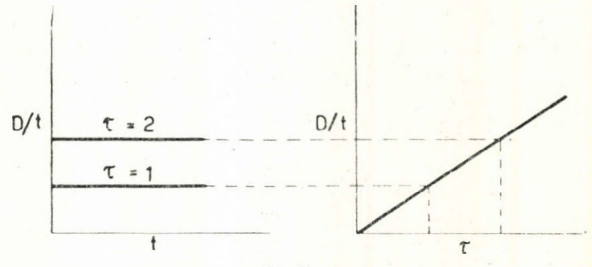
A múlt évi bitumen-kongresszus óta mi is folytatunk ilyen irányú kutatásokat, amivel nemcsak az a célunk, hogy az e téren mutatkozó lemaradást pótoljuk, hanem az is, hogy a bitument, ezt a fontos magyar nyersanyagot, tüzetesen megismerjük és a legkedvezőbb felhasználási technológiára vonatkozó irányvonalat találjunk.

Szükségesnek tartjuk emlékezetbe idézni, hogy a reológia vagy folyástudomány elnevezésen a különböző testek folyására (pontosabban különböző nyírási feszültségekkel szembeni viselkedésére) vonatkozó elméleti és gyakorlati vizsgálatok összefoglalását értjük. Célja a reológiának az, hogy az anyag viselkedését adott körülmények között a folyási tulajdonságok ismeretében előre meg tudja mondani. Különösen abban az esetben van a reológiának igen nagy jelentősége, amikor a kérdéses anyag anomálisan folyik, szerkezeti viszkozitást, plaszticitást stb. mutat.

A bitumenek a reológiai viselkedés széles skáláját mutatják és annak beható tanulmányozására alkalmasak. Az anomális folyás a plaszticitás, a tixotropia, az elaszticitás stb. jelenségeit mutatják, ami igazolja a kolloid szerkezetre vonatkozó egyéb vizsgálatok eredményeit. Ismeretes az a tény, hogy az anomális folyási tulajdonságok létezése és értéke nemcsak a bitumen típusától, előállításától, hanem a mindenkori fizikai tényezőktől (hőfok, nyomás, mechanikai megdolgozás stb.) is függ. Így különböző feltételek között az anyag egyaránt mutathat tiszta viszkózus sajátságokat vagy komplex jelleget.

Ismeretes, de ezen a helyen újra felemlítendő, hogy a bitumenek kolloidkémiai, valamint reológiai szempontból három alaptípusba sorolhatók.

1. *Newton* törvényének megfelelően *tiszta viszkózus* folyadékként viselkedő bitumenek. A deformáció kezdetétől állandó nyíró erő hatására a nyírás, vagyis a deformáció sebessége állandó értékű (l. 1. ábrát). Ha a nyírási feszültséget megszüntetjük,



1. ábra.
Tiszta viszkózus típus

pl. a terhelő súlyt eltávolítjuk, rugalmas visszaalakulás nem következik be. Az ilyen bitumenek nagyon viszkózus, nem kolloid folyadékként viselkednek, szurokszerűek, ezért az egész csoportot szurokszerű bitumeneknek is nevezzük. Idetartozik a *szoltípusú* bitumenek egy része, vagyis azok, amelyeknek részecskéi kevéssé vagy egyáltalán nem rugalmasak.

2. A *szoltípusú* bitumenek csoportjába általában azok a bitumenek tartoznak, amelyeknél állandó értékű nyíró erő hatására a deformáció sebessége kezdetben csökken, majd bizonyos idő múlva állandó értéket vesz fel és a végső fokon kialakuló értéke arányos a nyíró feszültséggel. A kezdetben magasabb deformációs sebesség a kisebb mértékű elasztikus deformálhatóságnak tudható be (l. 2. ábrát). Kolloidkémiai szempontból a részecskék jól peptizáltak. Idetartozik a desztillációs bitumenek legnagyobb része, pl. a legtöbb útépítő bitumentípus.

* Bitumen Munkabizottság Veszprémi Ankétján 1954. VIII. 28-án elhangzott előadás.

** L. részletesen:

[1] *Mihajlov:* Nyeftyanüje dorozsnüje bitumü. Dorizdat, Moszkva.

[2] *Pfeiffer, J. P.:* The Properties of Asphaltic Bitumen. New-York, 1950.

[3] *Fiksz, G. I.:* Vjaszkoszty i Plasztnoszty. Moszkva, 1950.

[4] *Krejcer, G. D.:* Aszfaltü, bitumü i peki. Moszkva, 1952.

[5] *Simon M., Zakar P.:* A nagylengyeli bitumen. MÁFKI 57. sz.

[6] *Traxler, R. N., Romberg, J. W.:* Ind. Eng. Chem., *44.* 1952. 155.

[7] *Eulers, H. J.:* J. Phys. and Colloid Chem., *53.* 1949. 1195.

[8] *Volarovics, M. R.:* Kolloidnüj Zsurnal., *3.* 1950. 169.

[9] *Grodde. K. H.:* Erdöl und Kohle, *7.* 1953. 380.

[10] *Grodde, K. H.:* Erdöl und Kohle, *8.* 1953. 457.

[11] *Neppe, S. L.:* Petroleum Refiner, *2.* 1952. 184.

[12] *Neppe, S. L.:* Petroleum Refiner, *3.* 1952. 137.

[13] *Neppe, S. L.:* J. Inst. Petrol., *38.* 1952. 109

[14] *Neppe, S. L.:* J. Inst. Petrol., *38.* 1952. 257.

[15] *Neppe, S. L.:* J. Inst. Petrol., *38.* 1952. 344.

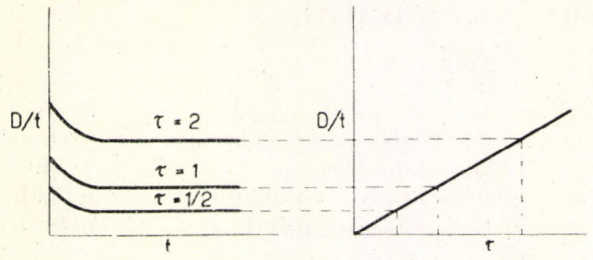
[16] *Neppe, S. L.:* J. Inst. Petrol., *38.* 1952. 458.

[17] *Neppe, S. L.:* J. Inst. Petrol., *38.* 1952. 532.

[18] *Korotkevics, N. N.:* Petroleum, *3.* 1950. 63.

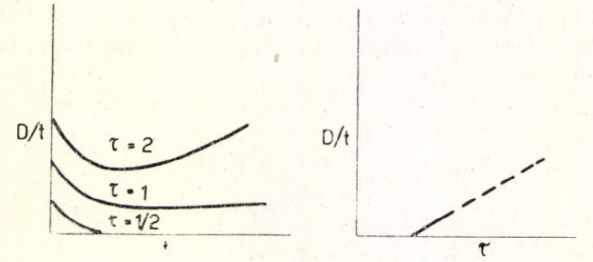
[19] *Saal, R. N. J.:* Bitumen, *2.* 1954. 25.

[20] *Walther, H.:* Laboratoriumshilfsbuch für die Industrie bituminöser Stoff. Verlag Technik Berlin. 1952.



2. ábra
Szoltípus

3. A *géltípusú* bitumeneknél állandó nyíró feszültség mellett a deformáció sebessége egy bizonyos értékig csökken, azután növekszik, végül



3. ábra
Géltípus

állandósul (l. 3. ábrát). A feszültség megszünte után bizonyos határok között visszaalakulás következik be. Az esetek nagy részében a visszaalakulás rendesen csak bizonyos idő múlva észlelhető, az anyag tixotropiás jelenségeket mutat. Ebbe a csoportba tartoznak a magas lágyuláspontú, fuvatott bitumenek, amelyeknek különleges mechanikai tulajdonságai kitűnően hasznosíthatók. Kolloidkémiai szempontból a részecskék, itt nem részletezhető okokból, gyengén peptizáltak, ennek következtében szerkezet alakul ki, és ez okozza az anomális folyási jelenségeket.

A fenti három típus megkülönböztethető a penetrációs index segítségével is, ugyanis az első csoportba tartozó bitumenek penetrációs indexe — 2 alatt van; a második csoportba tartozóké — 2 és + 2 között; a harmadik csoportba tartozóké + 2 felett. Igaz ugyan, hogy az egyes csoportok között nem vonható éles határ, mert a valóságban a bitumenek rendszerint nem mutatják tisztán az egyes típusok sajátságait, hanem gyakran átmeneti állapotban vannak, ami — mint már említettük — több fizikai tényezőtől is függ.

A bitumen termoplasztikus anyag, azaz a hőmérséklet emelésével keménysége csökken, megdolgozhatósága növekszik. A felhasználás szempontjából igen fontos a hőérzékenység ismerete. Ennek értelmében főként két hőmérsékleten, mégpedig a felhasználás szempontjából számba jövő legmélyebb és legmagasabb hőfokon kell ismerni a bitumen konzisztenciáját. A legmélyebb hőmérsékleten ne legyen túl kemény és rideg, mert ez törést okozhat, a legmagasabb hőmérsékleten viszont a nem-kívánatos deformációk kizárása céljából ne legyen túl lágy. Természetesen fontos az is, hogy az adott esetben szükséges technológiai műveletekhez tartozó maximális viszkozitási értéket milyen hőfokon éri el a bitumen. Ez az érték reológiai vizsgálatokkal felvett görbékből olvasható le. Ugyancsak ilyen vizsgálatokból vonhatunk le következtetéseket arra vonatkozóan, hogy a bitumen a felhasználási területen milyen időbeli elváltozásokat fog szenvedni. De felsorolhatnánk még számos egyéb szempontot is, melyek a reológiai vizsgálatokat indokolttá és szükségessé teszik.

Reológiai mérések

Legfontosabb kérdés a helyes készülék megválasztása. Az eredményeknek a lehető legnagyobb mértékben függetleneknek kell lenniök a használt készüléktől. Az utolsó harminc esztendőben számos vizsgálatot végeztek ebben az irányban. Legjobban a Couette-típusú viszkoziméterek váltak be, ilyen azonban nem állt rendelkezésünkre. A többi viszkozimétertípust bizonyos megalkuvással kell használni, de az ezekkel mért adatok is — főként technológiai szempontból — értékesek lehetnek. A mérésekhez mi Höppler-rendszerű konzisztométert használtunk, ennek feltétlenül sok előnye mellett számolnunk kell azzal, hogy főként a mérés megkezdésénél és befejezésénél a sebességek és a feszültségek nem teljesen állandó értékűek és a jelentkező csekély eltéréseket egyelőre sem gyakorlatilag, sem matematikailag nem tudjuk teljesen kiküszöbölni. A méréseket *Höppler* eredeti előírásai szerint végeztük, a hőmérsékletet ultratermosztáttal állítottuk be.

A mérőcsőbe betölött mintát általában 24 órás pihentetés után ½—1 óra hosszat tartottuk a vizsgálat hőfokán. Az észleléseket, az idő függvényében végzett mérésektől eltekintve, *Höppler* előírása szerint az állandó nyírási sebesség bekövetkezése után végeztük. Méréseket eszközöltünk továbbá különböző nyírási feszültségek mellett, különböző hőmérsékleteken. A feszültségek aránylag széles és sűrű skáláját alkalmaztuk, hogy anyagainkat tüzetesen megismerjük. A felső és alsó határt a készülék adta kereteken belül mindenkor az anyag tulajdonságai szabták meg.

A hőmérséklet felső határát a vizsgált anyag lágyuláspontja szabta meg, amit a használt műszer esetében lényegesen túllépni nem is lehet. Az alsó határ egyelőre + 10 C° volt. Szándékunkban van az alsó határt lényegesen kiterjeszteni már csak azért is, mert az anomáliák a hőmérséklet csökkentésével egyre inkább jelentkeznek.

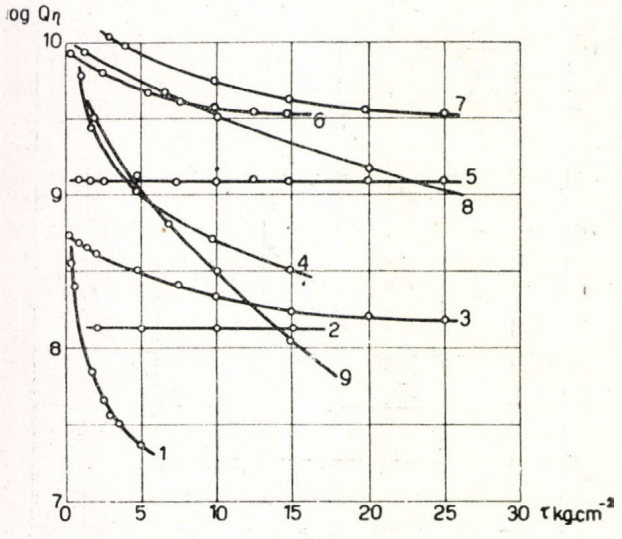
A mintát hőfokonként cseréltük, mert azt tapasztaltuk, hogy mérés közben az anyag erősen öregedett. A reológiai kezelésnél mutatkozó erős öregedést bizonyítják az 1. táblázatban az 5-ös számú magas lágyuláspontú nagylengyeli desztillációs bitumen vizsgálati adatai. Ennél az anyagnál az egész méréssorozat folyamán ugyanazt a mintát használtuk, de egyes hőfokokon új mintával megismételtük a méréseket, amikoris a komplex folyás foka magasabbnak mutatkozott.

Méréseket végeztünk 50/60-as desztillált nagylengyeli, lispei, matzeni és egy laboratóriumban előállított 43-as buzsáki bitumennel is. Vizsgálatunkból azonban még nem lehet következtetéseket levonni a majdan üzemileg előállítandó buzsáki

bitumenre vonatkozóan. Vizsgáltuk az öregedést is súlyváltozás után, ami a matzeni bitumennél teljesen jelentéktelen volt. Öregedési jelenségek annál erősebben tapasztalhatók, minél közelebb áll egy bitumen a géltípushoz. Továbbiakban főként a nagylengyeli bitumeneket vizsgáltuk, a fuvatott és a magas lágyuláspontú, közvetlenül desztillációval előállított típusokat egyaránt.

Az eredmények kiértékelése

Az eredmények kiértékelése szempontjából az adatok legszemléletesebben grafikusan ábrázolhatók. Az irodalomban erre számos módszer található és a jövőben ezekkel is behatóbban szeretnénk foglalkozni. Jelen keretek között nem óhajtjuk azonban összes mérési eredményeinket közölni és csupán az ábrázolás és kiértékelés példájaképpen mutatunk be néhány adatot.

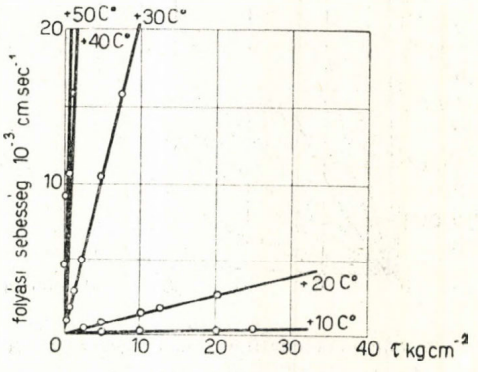


4. ábra
Látszólagos viszkozitás logaritmusa (log $Q\eta$) a nyíró feszültség (τ) függvényében

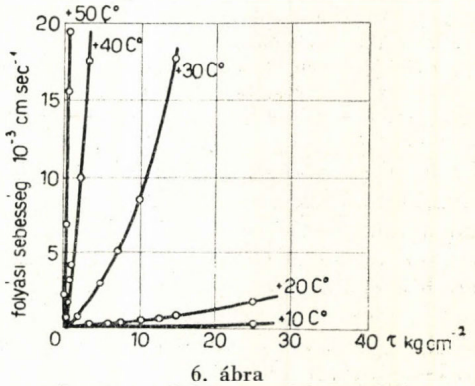
1. Lispei 20 C°-on (lp.* : 54 C°)
2. Buzsáki 20 C°-on (lp. : 43 C°)
3. Nagylengyeli 30 C°-on (lp. : 55 C°)
4. Lispei 20 C°-on (lp. : 52 C°)
5. Matzeni 20 C°-on (lp. : 56 C°)
6. Nagylengyeli 20 C°-on (lp. : 55 C°)
7. Nagylengyeli fuvatott 50 C°-on (lp. : 93 C°)
8. Nagylengyeli fuvatott 30 C°-on (lp. 71 C°)
9. Nagylengyeli fuvatott 80 C°-on (lp. : 120 C°)

A 4. ábrán a *látszólagos viszkozitási* adatokat ábrázoltuk a nyírási feszültségek függvényében különböző típusú bitumeneknél különböző hőmérsékleteken. Ha a látszólagos viszkozitás logaritmusát ábrázoljuk a nyírási feszültség függvényében, tiszta viszkózus vagy esetleg szoltípusú bitumen esetében egyenes vonalat kapunk. A szolgél átmeneti típusnál a látszólagos viszkozitás logaritmusának a feszültséggel való változása növekszik, ami megegyezik a penetrációs index növekedésével. Legnagyobb az eltérés az általunk vizsgált esetekben a magas lágyuláspontú, fuvatott nagylengyel bitumeneknél, amelyeket a bitumenek között leginkább tekinthetjük gélszerkezetűeknek (penetrációs index + 2 felett). Struktúrfolyást mutatnak már bizonyos hőmérsékletközben az 50/60-as és a magas lágyuláspontú bitumenek a + 1, illetőleg + 2 penetrációs indexnek megfelelően. Az ábrázolás hőmérsékletén tiszta viszkózusnak tekinthetők gyakorlatilag a matzeni és a laboratóriumban készített buzsáki bitumen. A matzeni bitumen különleges viselkedését jól indokolja csekély, kb. 0,3%-os igen jól peptizált aszfaltén-tartalma, szemben a nagylengyeli bitumen 20%-nál rendesen magasabb aszfaltén-tartalmával. Ki kell emelnünk azt, hogy reológiai észleléseink eredményei a hőmérséklet változásával eltolódnak, éspedig annak emelésével a struktúrfolyás tiszta viszkózus folyásba megy át. Lispei bitumenre vonatkozó mérési eredményeinket teljes egészükben egyelőre nem közöljük, mert kiértékelésük parafintartalmuk miatt bizonytalan és reológiai viselkedésük, tapasztalataink szerint, a lehűtés sebességén kívül még egyéb, egyelőre nem tisztázott tényezők függvénye. A közölt tájékoztató adatokból látható hogy deformálhatóságuk aránylag igen nagy.

Az 5., 6., 7. és 8. ábrán az úgynevezett *folyásgörbék* láthatók, amiket úgy kapunk, hogy a nyírás



5. ábra
Matzeni bitumen folyásgörbéi különböző hőfokon (lp.: 56 C°)



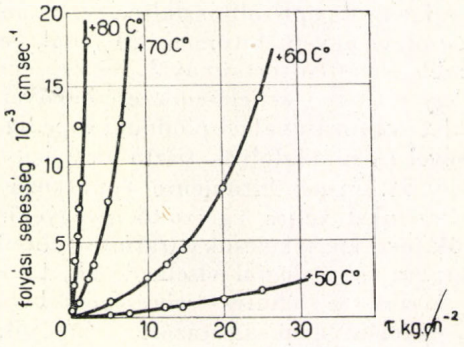
6. ábra
Nagylengyeli bitumen folyásgörbéi (lp.: 55 C°)

sebességeket megfelelő nagyságrendben ábrázoljuk a nyírási feszültségek függvényében különböző hőmérsékleteken. E diagramokban a newtoni folyást egyenes vonal, a komplex folyást görbe

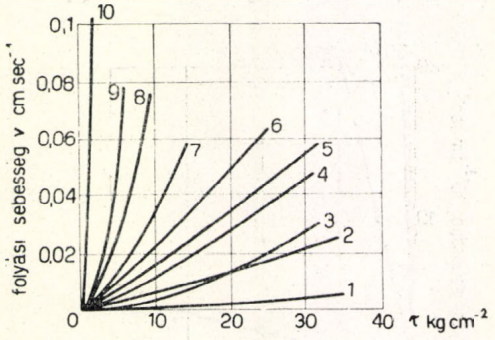
* lp.: Lágyuláspont gyűrűs golyós módszerrel MNOSZ 3253 szabvány előírásai szerint.

Ha a bitumeneket fuvatott elnevezéssel nem jelöltük, akkor vákuumdesztillációval előállított minőségről van szó.

jellemzi. Egy és ugyanaz a bitumen mutathat tiszta viszkózus és komplex folyást a hőmérséklettől függően. Az 5. ábrán a matzeni bitument ábrázoló egyenesek láthatók a tiszta viszkózus folyásnak megfelelően. Ebben az esetben az alkalmazott hőmérsékleteken nem észleltünk komplex folyást. A 6. ábrán a nagylengyeli 50/60-as bitumen görbéi láthatók, ahol különösen 30 C°-tól lefelé jól szembetűnő a komplex folyás. A 7. ábrán nagylengyeli 90/100-as desztillációs bitumen folyásgörbéi láthatók. Ezek a görbék hasonlók az előbbiekhez, a hőmérséklet csökkenésével itt is egyre szembetűnőbb a komplex folyási jelleg, a magasabb lágyuláspont miatt az eltolódás természetesen magasabb hőmérsékleten következik be. Ebből következik, hogy a desztillációs hőfok emelésével főként a lágyuláspont emelkedik, de a struktúra sokkal kisebb mértékben tolódik el, mint a fuvatás esetében. A 8. ábrán különböző bitumenek jellemző hőmérsékleteken összesített folyásgörbéi láthatók. A lispei adatok itt is eltérő, erősen deformálható jellegre mutatnak, noha a lágyuláspont 50/60-as, pontosabban 54 C°.



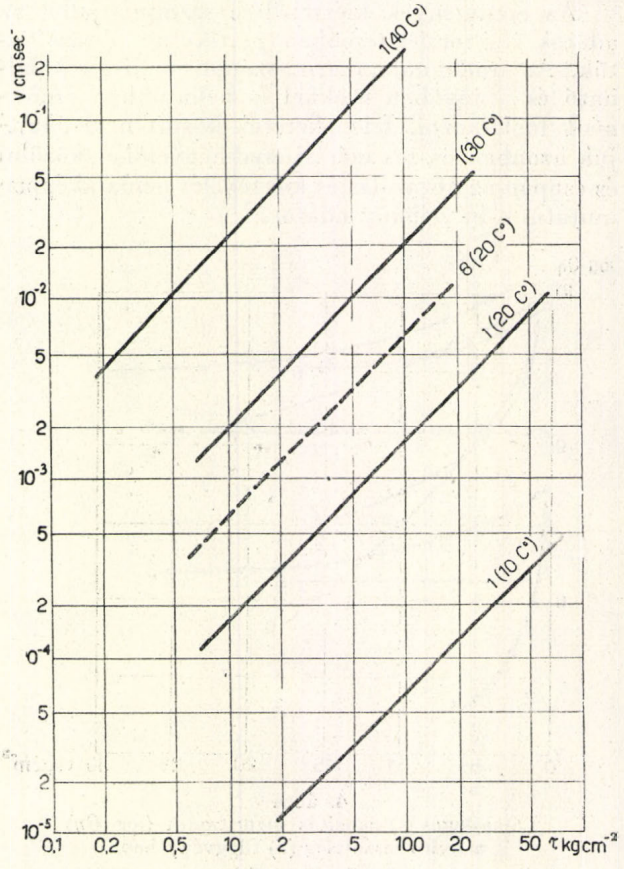
7. ábra
Nagylengyeli magas lágyuláspontú bitumen (lp.: 93 C°) folyásgörbéi különböző hőfokon



8. ábra
Különböző eredetű bitumenek folyásgörbéi

1. Matzeni 20 C°-on (lp.: 56 C°)
2. Propános irodalmi adatok
3. Nagylengyeli 20 C°-on, 10^{-1} v (lp.: 55 C°)
4. Nagylengyeli 30 C°-on (lp.: 55 C°)
5. Buzsáki, kísérleti, 20 C°-on (lp.: 43 C°)
6. Matzeni 30 C°-on (lp.: 56 C°)
7. Mexikói irodalmi adatok
8. Nagylengyeli fuvatott (lp.: 71 C°)
9. Lispei 20 C°-on (lp.: 54 C°)
10. Lispei 30 C°-on (lp.: 54 C°)

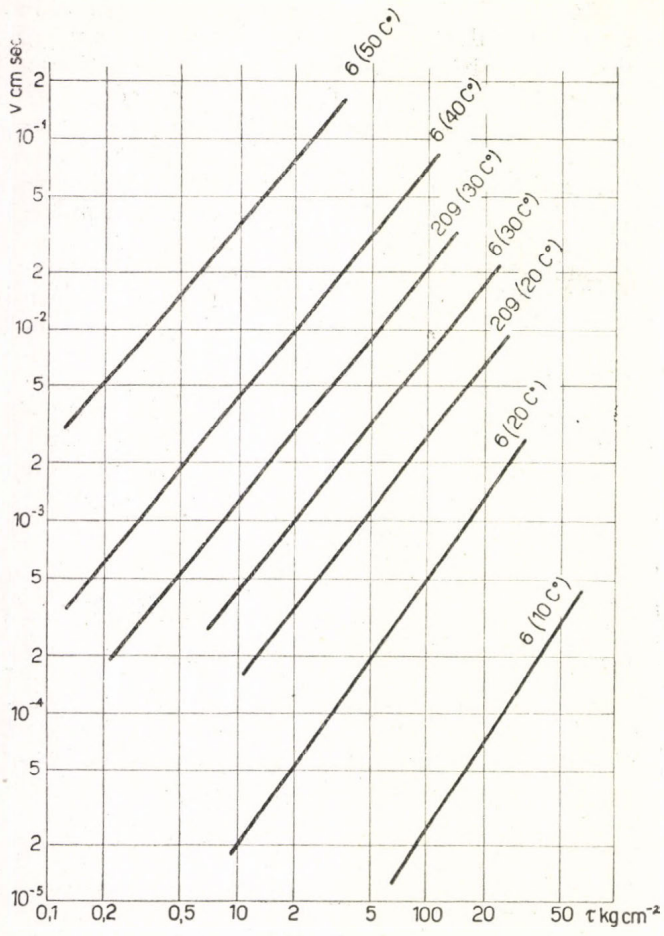
Különlegeset az előbbi ábrák ismeretében ezek az adatok sem mondanak, csupán ez az ábrázolási mód az egyes bitumenféleségek szemléletesebb összehasonlítására alkalmas. Az ábrára felvettük egy mexikói és egy propános bitumen irodalomból vett folyásgörbéjét is. A mexikói bitument gyakran és joggal hasonlítjuk össze a nagylengyeli bitumennel, jellegük és ennek megfelelően penetrációs indexük is elég közel áll egymáshoz (+ 0,6 illetve + 1). Meg kell jegyezni, hogy a folyásgörbék nehezen kezelhetők és nem áttekinthetőek a nagy sebességdifferenciák miatt. Az irodalomban található



9. ábra
Matzeni (1) és buzsáki (8) bitumenek nyírási sebességének logaritmusa a nyírási feszültség logaritmusa függvényében különböző hőfokon

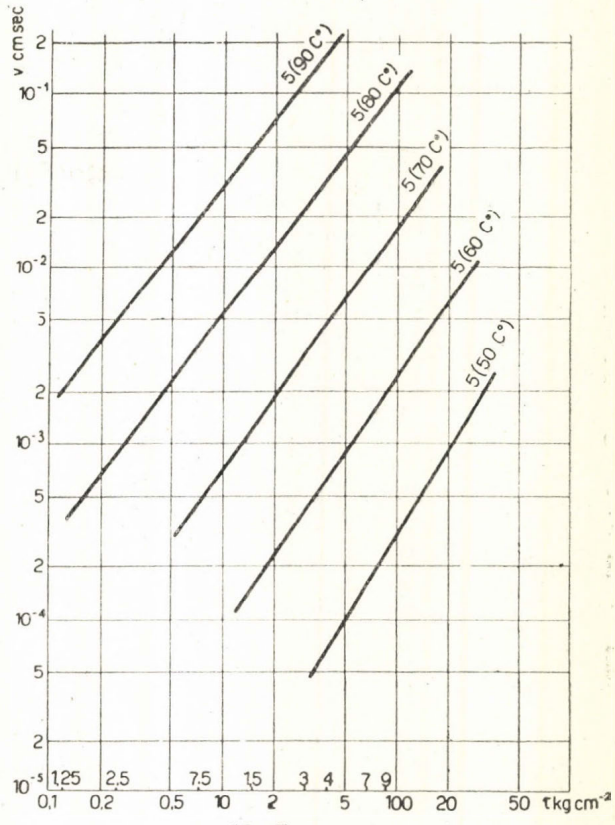
adatok között ezenkívül különösen gyakran hagyják el az észlelés hőmérsékletét és csak a görbetípust rajzolják fel.

A folyásgörbék helyett sokkal szemléltetőbb diagramot kapunk, ha a nyírási sebesség logaritmusát ábrázoljuk a nyírási feszültség logaritmusának függvényében. Ilyen ábrázolásnál legtöbb bitumentípusnak közelítőleg egyenes felel meg, azonban az egyenesek iránytangense különböző. *R. N. Traxler* és *J. W. Romberg*[6] idevonatkozó cikkében a *komplex folyás foka* (*c*) fogalmat használja, ami a fenti egyenesek irányszöge cotangensének felel meg. A tiszta viszkózus típusnál ez a szög 45°, a többieknél nagyobb. Ennek megfelelően a komplex folyás foka a tiszta viszkózus típusnál 1, és a szoltípuson keresztül a gélstruktura növekedésével fokozatosan csökken. A fent említett szerzők szerint a 0,8 körüli érték szol—gél átmenetnek felel meg, a 0,5-nél kisebb pedig tiszta géltípust



10. ábra
Nagylengyeli bitumenek (50/60-as) nyírási sebességének (v) logaritmusa a nyírási feszültség (τ) logaritmusa függvényében különböző hőfokokon

lengyeli bitumenek egyenesei láthatók. A 230-as számozású magas lágyuláspontú fuvatott nagylengyeli bitumen-minta esetében a komplex folyási



11. ábra
Nagylengyeli magas lágyuláspontú (93 C°) desztillációs bitumen nyírási sebességének (v) logaritmusa a nyírási feszültség (τ) logaritmusa függvényében különböző hőfokokon

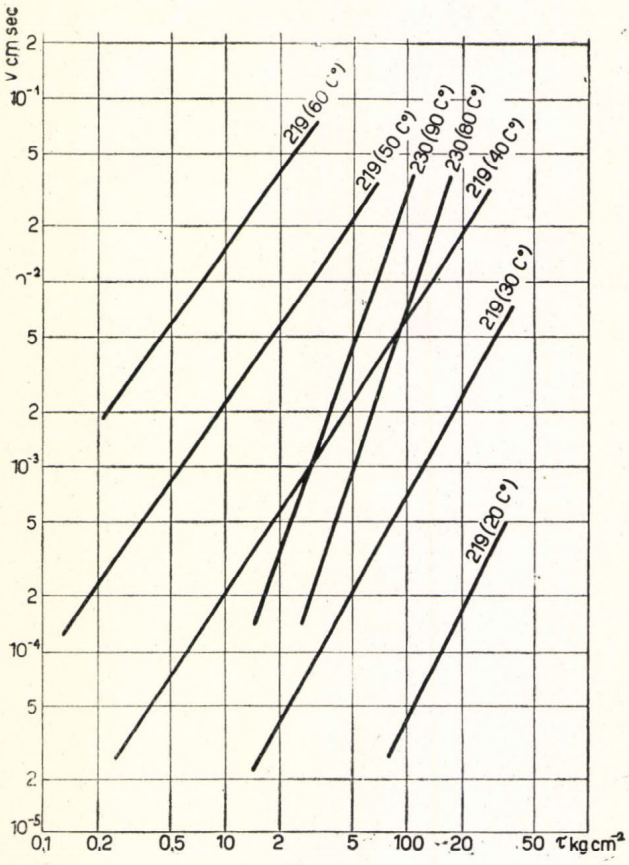
képvisel. Az eddig kivételesen észlelt legalacsonyabb érték 0,3 körül volt.

A 9., 10., 11. és 12. ábrákon ilyen $\log v - \log \tau$ diagramokat láthatunk. A 9. ábrán a matzeni és buzsáki bitumeneket, a 10-en pedig 50/60-as nagylengyeli bitumenek $\log v - \log \tau$ diagramját ábrázoltuk. A matzeni és buzsáki bitumeneket ábrázoló egyenesek gyakorlatilag tiszta viszkózus folyást mutatnak. A 10. ábrán az 50/60-as (6 és 209), a 11. ábrán a 90/100-as (5) desztillációs, a 12. ábrán a 70/80-as (219) és 110/130-as (230) fuvatott nagyfok 90 C°-on 0,40, 80 C°-on 0,33. Ezek az értékek az 5—6 közötti penetrációs indexszel megegyezően, erősen kifejlődött gélstruktúrára mutatnak. Ennek oka a fuvatás hatására bekövetkezett erős oxidáció lehet, mely a peptizáló maltén-komponenseket aszfalténekké alakította át.

A többi egyenes által ábrázolt bitumen adatait a táblázat összesíti. A táblázat adatai szerint a matzeni és buzsáki bitumenek gyakorlatilag tiszta viszkózus folyást mutatnak (komplex folyási fok : 1). Ezek a bitumenek a lágyuláspontjuk környékén

1. táblázat

Jelzés	Eredet	Penetráció 25 C°-on	Lágyulás-pont gyűrűs golyós	Penetrációs index	c 10 C°	c 20 C°	c 30 C°	c 40 C°	c 50 C°	c 60°	c 70 C°	c 80 C°	c 90 C°
6	Nagylengyel deszt.	75	55	+1	0,64	0,69	0,79	0,82	0,80	—	—	—	—
209	Nagylengyel deszt.	74	53	+1	—	0,76	0,80	—	—	—	—	—	—
1	Matzen deszt.	50	56	−0,5	1	0,99	0,98	0,97	—	—	—	—	—
7	Buzsák deszt.	62	43	−2	—	1	1	0,9	—	—	—	—	—
5	Nagylengyel reoval öregítve	6	93	+1,5	—	—	0,37	0,45	0,60	0,78	0,79	0,80	0,81
219	Nagylengyel fuvatott	32	71	+2	—	0,52	0,56	0,66	0,66	0,72	—	—	—



12. ábra
Nagylengyeli fuvatott bitumenek nyírási sebességének (v) logaritmusa a nyírási feszültség (τ) logaritmusa függvényében különböző hőfokokon

mutatnak az 1 értéktől kis eltéréseket. Az a benyomásunk, hogy ezek a lágyuláspont körüli nagy nyírási sebességekből és a konzisztométer mérési határának megközelítéséből adódnak. A nagylengyeli desztillációs 50/60-as és a 90/100-as bitumen reoöregítés nélkül 80—90 C°-on átmenetet képvisel a szol- és géltípus között (komplex folyási fok: 0,8 körül), míg a reoval öregített 90/100-as desztillációs és a fuvatott nagylengyeliek különböző erősségű gélstruktúrát mutatnak (komplex folyási fok: 0,8—0,3 között). Természetesen a hőmérséklet csökkentésével a komplex folyás foka is csökken, vagyis a gélstruktúra növekszik.

Méréseinkből az adatok átcsoportosításával számíthatunk különböző nyírási feszültségeknek megfelelő viszkozitás—hőfok diagramokat is. Ezeket azonban nem részletezzük, mert lényegében az eddigi eredmények más irányú szemléltetését jelentik.

A nyírási sebesség időbeli változásának kimérését szintén tervbe vettük, azonban erre a Höpplerkonzisztométer elvi okokból alkalmatlan.

Eddigi vizsgálataink alapján a vizsgált hőmérsékleti közben a matzeni desztillációs bitumen tiszta viszkózus jellegű szoltípusúnak mutatkozott, amely kevés, jól peptizált részecskét tartalmaz. A nagylengyeli bitumenek ugyanebben a közben gél-állapot határán lévő szoltípusú bitumeneknek tekinthetők, melyek a desztillációs hőfok emelésével mérsékelten, fuvatással pedig egyre erősebben gélszerkezetűekké válnak.

Összefoglalás

Szerzők megvizsgálták a hazai bitumenfajták reológiai viselkedését, főként a nyírási sebesség és a hőfok függvényében. Ugyancsak vizsgálták a különböző technológiai eljárásokkal előállított hazai bitumenfajtákat és azok öregedési jelenségeit. Megállapították továbbá a komplex folyás fokát is és ennek alapján osztályozást végeztek.

A vizsgálatok eredményeit diagramokban ábrázolták és egybevetették a mechanikai vizsgálatokra vonatkozó eddigi adatokkal.

Rheologische Untersuchungen von Bitumina. *M. Freund* und *Zs. Vajta*

Verfasser haben das rheologische Verhalten der ungarischen Bitumina, hauptsächlich als Funktion der Scheergeschwindigkeit und der Temperatur, weiterhin die Alterungserscheinungen der durh verschiedene Technologien erzeugten Produkte untersucht. Haben ausserdem durch Bestimmung des komplexen Fliessverhaltens eine Klassifizierung vorgenommen.

Die Resultate der Versuche wurden in Diagrammen zusammengefasst und mit den bekannten Daten der mechanischen Untersuchung verglichen.

Budapest, Ásványolaj Minőségellenőrző Intézet
Érkezett: 1954. XII. 8.

Adatok a vanádiumvegyületek kémiájához

SCHULEK ELEMÉR, PAIS ISTVÁN és PATAKI LÁSZLÓ

Az elmúlt évben kísérleteket kezdtünk a vanádium vegyértékváltozásainak vizsgálatára tömény kénsavas közegben.

Munkánk első részében a négy- és ötvegyértékű vanádiumot tartalmazó vegyületek viselkedését tanulmányoztuk. Ismert menyiségű (0,10-0,40 g) vanádiumpentoxidot, illetve ismert töménységű (5-20 ml 0,1 n oldat) $VOSO_4$-oldatokat változó ideig forraltunk 20—40 ml desztillált tömény kénsavval, majd káliumpermanganátos mérésekkel ellenőriztük a megfelelően felhígított oldat vanádiumtartalmát. E kísérletek során megmértük a tömény kénsavas oldat forráspontját is és azt 317,5 C°-nak találtuk.

V. Auger[1], továbbá *A. Sieverts* és *L. Müller*[2] régebbi adataival ellentétben — bár részben más

[1] *V. Auger*: Compt. rend., *173*. 1921. 306.
[2] *A. Sieverts, L. Müller*: Z. f. anorg. Chem., *173*. 1928. 313.

kísérleti körülmények között — azt találtuk, hogy tömény kénsavas közegben való forralás közben a két vegyértékállapot között egyensúly áll ugyan be, de ez nem a 2:1, hanem inkább az 1:1 aránynak felel meg. Vizsgálataink szerint ugyanis az ötértékű vanádium fele mennyiségben négyértékűvé redukálódik, illetve a bemért négyértékű vanádium fele mennyiségben ötértékűvé oxidálódik. Méréseink eredményeinek középértékeit az alábbi táblázat tartalmazza :

1. táblázat

Vegyértékváltozás a bemért anyag %-ában	A forralás időtartama órákban					
	1	2	10	15	20	40
Az ötértékű V redukciója	24,6	30,7	40,9	44,2	46,4	50,4
A négyértékű V oxidációja	10,5	16,9	34,0	41,1	43,6	44,5

Mint az adatok mutatják, az ötértékű vanádium redukciója hasonló feltételek mellett valamivel gyorsabban megy végbe, mint a négyértékű vanádium oxidációja, és az előbbi folyamat az egyensúlyi állapotot is gyorsabban közelíti meg, illetve éri el.

II.

További vizsgálataink során alacsonyabb vegyértékformák előállításához kezdtünk hozzá. Első kísérleteink már eredményre vezettek, mert tömény kénsavas közegben hidrazinszulfátos redukcióval sikerült előállítani egy okkersárga anyagot, amely sem további forralásra, sem a hígítást követő forralásra nem oldódott fel. Az irodalomban található adatok [1, 3] alapján várható volt, hogy a sárga anyag a háromértékű vanádium szulfátja, összetétele pedig $V_2(SO_4)_3$.

Az anyag pontos összetételének kiderítésére részletes vizsgálatokat folytattunk. Előzetesen tisztán állítottuk elő az anyagot.

500 ml-es Kjeldahl-lombikba 100 ml 0,1 n $VOSO_4$-oldatot mértünk, majd 60 ml desztillált tömény kénsavval, üveggyöngyök jelenlétében a kénsavgőzök megjelenéséig forraltuk. A lehűtött oldatba 5 g hidrazinszulfátot szórtunk és azzal 30 percig forraltuk. Az oldatból sárga anyag vált ki. A kihűlt oldatot G4-es jénai szűrőtégelyen leszűrtük, majd az anyagot 100 ml — a levegő kizárása céljából előzetesen nitrogéngázzal telített — 70%-os alkohollal mostuk, majd KOH-ról desztillált tömény alkohollal (4—5 ml) háromszor átöblítettük, végül tömény kénsavval szárított nitrogéngáz-áramban súlyállandóságig szivattuk. A teljesen száraz, súlyállandó anyagot vízmentes kalciumkloriddal és széndioxidgázzal töltött exszikkátorban tartottuk el a további vizsgálatokig.

Az anyag teljes elemzését a következő módon hajtottuk végre :

a) SO_4-*meghatározás :* Az anyag ismert súlyú részleteit frissen készített NaOBr-oldatban feloldottuk, majd tömény sósavas forralással a hipobromit feleslegét elbontottuk. A megfelelően hígított oldatból a szulfátot *Winkler—Schulek* eljárása szerint $BaSO_4$ alakjában leválasztottuk, majd az ismert módon szűrtük, szárítottuk és mértük.

b) V-*meghatározás :* Az anyag ismert súlyú részleteit NaOBr-oldatban feloldottuk, majd a hipobromit feleslegét kénsavval való savanyítás után az oldatból forralással eltávolítottuk. A felhígított oldatban lévő vanádiumot 0,1 n káliumpermanganáttal «kvázi-titrálás» útján kvantitatíve ötértékűvé alakítottuk, majd az oldat vanádiumtartalmát jodometriásan mértük.

Mindkét alkotórész meghatározására négy mérést végeztünk ; a mérések eredményeit a 2. táblázat tartalmazza :

2. táblázat

V-tartalom %-ban	Középérték	SO_4-tartalom %-ban	Középérték
24,80	24,88	75,03	75,59
24,86		75,36	
24,93		75,78	
24,98		76,16	

A teljes analízis eredménye a középértékek alapján számolva : 100,47%.

Ha az anyag összetételét a $V_2(SO_4)_3$ képlet alapján számítjuk, a V-tartalom 26,12%-nak, a szulfát-tartalom 73,88%-nak adódik. Eredményeink azt mutatják, hogy itt — mint erre irodalmi adatok[3] is utalnak — kénsavmolekulát is kötő V(III)-szulfáttal állunk szemben. Adataink szerint a vegyület számított összetétele : $4\ V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ Ennek az összetételnek ugyanis 24,58% vanádium. és 75,42% szulfát felel meg.

III.

A vanadiszulfát fenti meghatározásánál kezdetben sok nehézséget okozott az anyag feloldása. Több módszert próbáltunk ki, s a hipobromit-oldattal való munka bizonyult a legeredményesebbnek. Ez a körülmény új vanádium-meghatározási eljárás kidolgozásának lehetőségét mutatta meg.

A meghatározás elve a következő : A vanádiumtartalmú oldatot frissen készített NaOBr-oldat feleslegével elegyítjük, a hipobromit feleslegét alkalmas anyaggal (legalkalmasabbnak találtuk a nátriumszalicilátot) megkötjük, végül az oldat átsavanyítása után a levegő egyidejű kizárása mellett az ötértékűvé oxidált vanádiumot jodometriásan meghatározzuk.

A vanádium jodometriás meghatározásával kapcsolatban sok közlemény található az irodalomban. Ismeretes, hogy az ötértékű vanádium jodid hatására időreakcióban szobahőmérsékleten kvantitatíve négyértékűvé redukálódik, miközben ekvivalens mennyiségű jód válik szabaddá. Ha a reakció magasabb hőmérsékleten (100 C° felett) játszódik

[3] *J. Meyer* és *E. Markowicz* : Z. f. anorg. Chem., *157*. 1926. 211.

le és a jodid nagy feleslegben van, a redukció továbbmegy, és részben háromértékű vanádium is képződik.

Az ötértékű vanádium és a jodid-ionok közötti reakció analitikailag értékesíthető sebességgel zajlik le, ha a hidrogénion-koncentráció elég nagy: ha az oldat legalább 2 n savra nézve. Az erősen savanyú közegben végzett jodometriás méréseknél a levegő oxigénjét természetesen távol kell tartani.

Több szerző[4] megfigyelte már, hogy a kénsavas közegben végbemenő jodidos redukció közben a vártnál több jód válik ki. A jelenséget indukált reakcióval lehet magyarázni.

Az irodalomban található közlemények szerzői[5, 6] több úton (foszforsavas savanyítás és nagy jodid-felesleg alkalmazása, továbbá CuJ-katalizátor használata) igyekeztek megszüntetni a többletként mutatkozó jódkiválást. Méréseinknél a fenti módszerek alkalmazása nem adta azt a pontos eredményt, amelyet a közlemények szerint várni lehetett volna. Ezért arra törekedtünk, hogy a négyértékű vanádiumot komplex alakban megkötve kiküszöböljük a fellépő zavaró hatást. Irodalmi adatok[7] szerint a többértékű alkoholok vagy a több alkoholos hidroxilt tartalmazó szerves vegyületek négyértékű vanádiummal képezett komplexeinek stabilitása savanyú közegben elég nagy. Kísérleteinkben a zavaró hatás kiküszöbölésére a mannitot választottuk.

A mannit alkalmazásával sikerült az addig eléggé eltérő mérési eredményeket jól reprodukálhatóvá tenni. A 10—100 mg vanádiumot tartalmazó oldatoknál a mérési eredmények jól egyeznek a számítottal, a 10 mg-nál kisebb vanádiummennyiségeknél viszont eddig ki nem derített oknál fogva a vártnál nagyobb eredményeket kaptunk. Mint érdekes jelenséget figyeltük meg, hogy a 20 mg-nál kisebb mennyiségek esetén a néhány tized százalékot kitevő hiba pozitív, ennél nagyobb mennyiségek esetén negatív irányban jelentkezik.

A hipobromitos eljárás részletesebb leírása

Szükséges kémszerek:

NaOBr-oldat (2 n NaOH és hidegen telített brómos víz 1 : 1 arányú keveréke), 5%-os nátriumszalicilát-oldat, kristályos káliumhidrogénkarbonát, 2 n kénsav, 1 : 1 térfogatarányban hígított tömény kénsav, kristályos mannit, kristályos káliumjodid.

100 ml-es becsiszolt dugójú titráló lombikba 10 ml (kb. 0,1 n) vizsgálandó oldatot mérünk, majd feleslegben 15 ml frissen készített 0,1 n NaOBr-oldatot öntünk hozzá. Tíz perc várakozás után a hipobromit feleslegét 2 ml nátriumszalicilát-oldattal elvesszük, az oldatot desztillált vízzel 40 ml-re kiegészítjük, majd 1 g $KHCO_3$-ot szórunk a reakcióelegybe. Kis részletekben adagolt 2 n kénsavval (10 ml) a káliumhidrogénkarbonátot elbontjuk, és az oldatot rázogatva a fejlődő széndioxiddal a levegőt teljesen kiűzzük. Ezután 5 ml 1 : 1 arányban hígított tömény kénsavval az oldatot erősen megsavanyítjuk, majd 0,5 g mannitot és 0,3 g káliumjodidot oldunk a reakcióelegyben. A kivált jódot 20 perc várakozás után 10 csepp keményítő indikátor mellett 0,1 n nátriumtioszulfáttal megmérjük.

A hipobromitos módszerrel végzett méréseink eredményeit a 3. táblázat tünteti fel. Az adatokat 6 párhuzamosan végzett, egymással jól egyező titrálás középértékéből számítottuk; a meghatározásokhoz az 5,05 mg-os vanádium-mennyiség kivételével (0,01 n tioszulfát) 0,1 n nátriumtioszulfát-oldatot használtunk.

3. táblázat

Bemért V, mg	Fogyott mérőoldat, ml		Talált V, mg	Eltérés, %
97,4	17,83	17,86	97,0	— 0,41
	17,85	17,85		
	17,85	17,83		
49,8	9,11	9,12	49,6	— 49,8
	9,13	9,13		
	9,12	9,13		
24,9	4,53	4,54	24,9	± 0,00
	4,53	4,53		
	4,54	4,55		
9,89	1,85	1,86	9,97	+ 0,81
	1,86	1,85		
	1,85	1,86		
5,05	7,73	7,69	5,22	+ 3,37
	7,70	7,72		
	7,71	7,72		

A módszer további finomítására (a kis mennyiségű vanádium mérésénél mutatkozó pozitív hiba kiküszöbölésére) és a módszer gyakorlati alkalmazására vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Összefoglalás

Kimutattuk, hogy ha vanádiumsókat tömény kénsavas közegben forralunk, a négy- és ötértékű vanádium között 1 : 1 arányú egyensúly áll be. Az egyensúly beállását lassú oxidációs, illetőleg redukciós folyamat okozza.

Forró tömény kénsavból erős redukálószerek például hidrazinszulfát hatására 4 $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ összetételű okkersárga színű anyag válik ki.

Új módszert dolgoztunk ki a vanádium jodometriás mérésére. A vanádiumot nátriumhipobromittal ötértékűvé oxidáljuk, az oxidálószer feleslegét nátriumszaliciláttal megkötjük és a vanadátot jodometriásan mérjük.

[4] *H. Ditz* és *F. Bardach:* Z. f. anorg. Chem., *93.* 1915. 97.

[5] *T. Heczko:* Z. f. anal. Chem., *68.* 1926. 461.

[6] *A. Smith Russell:* Journ. Soc. Chem. Ind., *45.* T 57.

[7] *G. Charlot:* Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative, 1949. 226.

Beiträge zur Chemie der Vanadinverbindungen. *E. Schulek, I. Pais* und *L. Pataki*

Verfasser haben gezeigt, dass die Vanadinsalze in heisser konc. Schwefelsäure in Vanadin(IV)- bzw. Vanadin(V)-Verbindungen sich umstalten, welche einem Gleichgewicht von 1 : 1 zu streben. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist allerdings ein langsamer Oxidations- bzw. Reduktionsvorgang.

In Gegenwart von starken Reduktionsmitteln, wie $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$, fällt beim Kochen ein Vanadin(III)sulfat [$4\ V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$] als gelber — bis gelbbrauner Pulver aus der heissen konzentrierten Schwefelsäure aus.

Verfasser geben eine neue jodometrische Methode zur Vanadinbestimmung an. Das Vanadin wird durch Hypobromitlauge auf die Wertigkeitsstufe V gebracht, der Überschuss des Oxidierungsmittels durch salicylsaures Natrium gebunden und das Vanadat jodometrisch bestimmt.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. XII. 10.

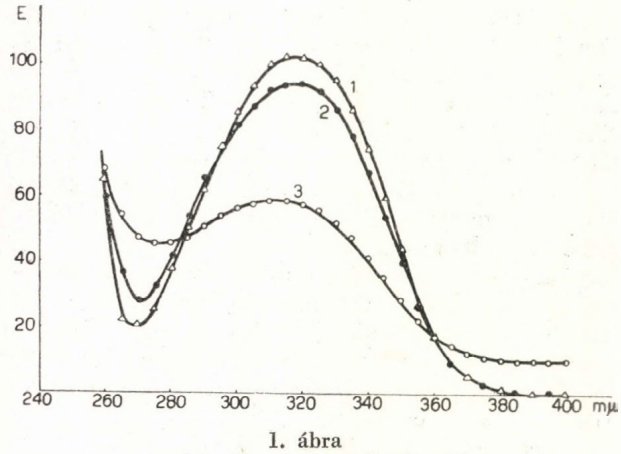
Az anyarozs-alkaloidok „öregedés"-ének hatása e vegyületek ultraibolya színképére

(Előzetes közlemény)

USKERT ANDOR és BERKI RUDOLFNÉ

Régóta ismeretes, hogy az anyarozs gyógyászatilag hatékony alkaloidjai állás közben fény és levegő hatására irreverzibilis átalakulást szenvednek. A fiziológiás hatás fokozatosan gyengül és a fehér, kristályos vegyületek szürkésbarna, amorf tömeggé alakulnak át, mely benzolban, éterben már nem oldódik.

A tiszta secale-alkaloidoknak, valamint jól definiált származékaiknak ultraibolya elnyelési színképe régóta ismeretes[1,2]. Érdekesnek tartottuk

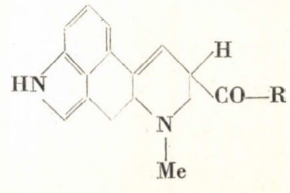


1. ábra
1. Frissen készült ergotoxinfoszfát-oldat
2. Ugyanaz két hét múlva
3. Ergam c. p. benzolban nem oldódó maradéka (0,5 m H_3PO_4-oldatban)

annak megvizsgálását, hogy a fény és oxigén hatására bekövetkező denaturálódás hogyan változtatja meg a vegyület u. v. abszorpciós spektrumát.*

0,5 m-os foszforsav-oldattal 0,01%-os ergotoxin-oldatot készítettünk. Beckman DU spektrofotométerrel 1 cm-es kvarcküvettában felvettük u. v. elnyelési színképét. A kapott pontokat az 1. ábrán az 1. görbe tünteti fel. Az oldatot fény és levegő jelenlétében két héten át állni hagytuk, majd ismét megmértük fényelnyelését. Így jutottunk az 1. ábra 2. görbéjéhez. Ezután egy már szemmel láthatóan károsodott szilárd alkaloidpreparátumból *(Ergam conc. pulvis)* benzolos extrakcióval igyekeztünk a még intakt molekulákat eltávolítani. Az extrakció után sötét, szürkésbarna por maradt vissza. Ezt oldottuk 0,5 m-os foszforsavban és ennek spektrumát is felvettük: 1. ábra 3. görbe. A három görbéből világosan látható, hogy az alkaloidok denaturálódása az $\frac{E_{315}}{E_{270}}$ hányados csökkenését vonja maga után. Frissen készült oldatoknál ennek értéke 4,6—4,8, kétheti állás után 3,4 az erősen lebomlott készítményben 1,2.

A spektrum megváltozását a következőképpen magyarázhatjuk: valamennyi secale-alkaloid jellegzetes elnyelése a közeli ultraibolyában mólos koncentrációra számítva azonos, vagyis a secale-alkaloidok közös építőkövétől a lizergsavtól ered. A lizergsav kinolidin-gyűrűjében lévő kettős kötés hidrogénnel könnyen telíthető. Így jutunk a dihidroszármazékokhoz.

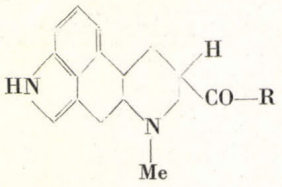


Secale-alkaloidok

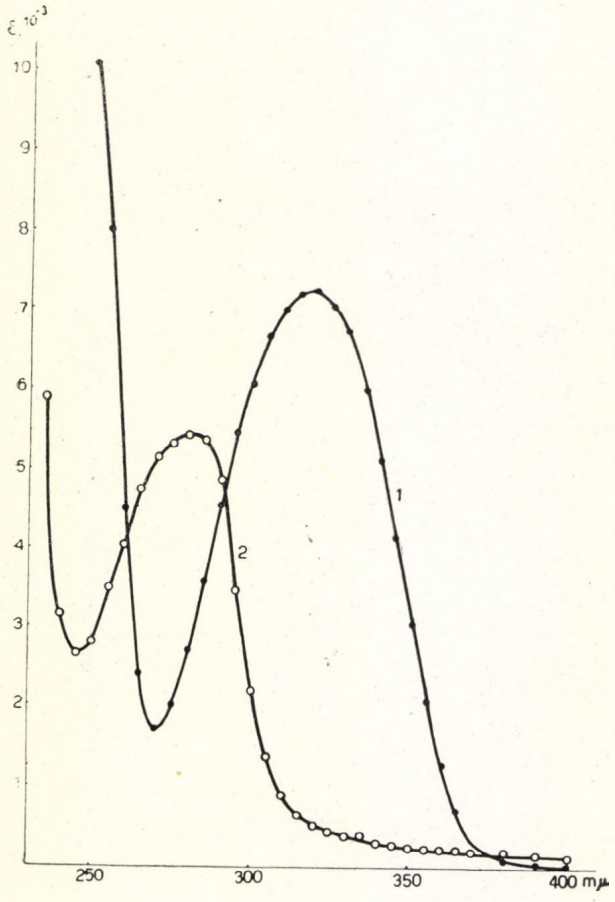
[1] *Harmsmaa:* Pharm. Weekbl., *65.* 1928. 1114.

[2] *A. Stoll:* Forschritte der Forschung org. Naturstoffe IX. Springer-Verlag, Wien, 1952.

* *A. Stoll* közleményünk benyujtása után megjelent publikációja (Helv. Chim. A. *38.* 1955. 585.) a miénkkel azonos megfigyelésből kiindulva az »öregedés« bevezető reakcióját tisztázta, megerősítve a támadás helyére vonatkozó feltevésüket.



Dihidro-secale-alkaloidok



2. ábra
1. Ergotoxin
2. Dihidro-ergotoxin

A dihidro-származékok fényelnyelése lényegesen eltér a natív vegyületekétől. Ez várható is, hiszen a telítődött kettős kötés konjugált helyzetben volt a molekula többi kettős kötésével. Hidrált és nem hidrált secale-alkaloid u. v. spektrumát ábrázolja a 2. ábra. A natív és hidrált alkaloidok arányát keverékekben a spektrum alapján (ergokrisztin mólsúlyra számítva) a következő képletek segítségével nyerjük:

Nativ alkaloid: $E_{315} \cdot 85{,}6\ \gamma/\text{ml}$
Hidrált alkaloid: $(E_{270} - 0{,}228 \cdot E_{315}) \cdot 115\ \gamma/\text{ml}$

Láthatjuk tehát, hogy a hidrálás ugyanúgy az $\frac{E_{315}}{E_{270}}$ hányados csökkenését okozza, mint az alkaloid spontán denaturálódása. Ebből viszont azt a következtetést vonhatjuk le, hogy fény és levegő hatására ugyancsak a kinolidin rész kettős kötésén történik változás oxidáció vagy polimerizáció formájában. Alátámasztja ezt a megállapítást az a tény is, hogy a hidrált alkaloid fény és oxigén jelenlétében is nagyfokú stabilitással rendelkeznek. Összegezve: a fenti képletekkel tehát a natív és denaturálódott molekulák arányát állapíthatjuk meg hidrálatlan alkaloidok 0,5 m-os foszforsavas oldatainak u. v. elnyelési színképéből.

Összefoglalás

Secale-alkaloidok 0,5 m-os foszforsavban készült kb. 0,01%-os oldatának fényelnyelését 270 és 315 mμ-nál megmérve megállapíthatjuk az oldatban lévő natív és módosult (hidrált vagy denaturálódott) alkaloidok mennyiségét.

Fenti vizsgálatokat a Gyógyszeripari Kutató Intézet Maglódi-úti laboratóriumában végeztük a Kőbányai Gyógyszerárúgyár hathatós támogatásával, melyért ez úton is köszönetet mondunk.

Die Wirkung der Veralterung der Mutterkorn-Alkaloiden auf das u. v. Spektrum dieser Verbindungen. (Vorläufige Mitteilung) *A. Uskert* und *K. Berki*

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die Mutterkorn-Alkaloide so in festem, wie in gelöstem Zustande durch Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff beschädigt werden, was sich durch Absätzen von physiologischer Wirkung, Dunkelfärbung und Veränderung von Löslichkeitsvermögen erkennen lässt. Die Autoren weisen darauf hin, dass dieser Prozess mit ähnlicher Veränderung des u. v. Spektrums begleitet wird, wie die katalytische Hydrierung der Alkaloiden. Nach der Meinung der Autoren wird dieselbe Doppelbindung durch Licht und Sauerstoff angegriffen, die mit Wasserstoff leicht hydrierbar ist. Es sind Formeln angegeben, mit deren Hilfe das Verhältnis der nativen und hydrierten bzw. zerstörten Alkaloide in Gemischen durch u. v. Extinctionsmessungen festgestellt werden kann.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet Maglódi úti laboratóriuma.

Érkezett: 1954. III. 15.

Megjegyzések a relativitás elméletéről való vitákhoz II.*

E. KOLMAN**

A relativitás elméletének a valóságtól való elszakadása két vonalon valósul meg: a) az egységes térelmélet keresésének vonalán; b) a kozmológiai általánosítások vonalán. Mindkét esetben végzetes szerepet játszik a fizika féktelen, kritika nélküli matematizálása.

a) A relativitás elméletének alapelvére épült fel a gravitáció elmélete — *Einstein* elnevezése szerint az általános relativitáselmélet. Azok a sikerek, melyeket ez az elmélet a számára alkotott matematikai apparátusnak köszönhetett, a fizikusokat az elmélet további kiterjesztésére sarkalták. *Einstein*, *Eddington*, *Weil*, *Skowten*, *Danzig* és mások 1918 óta próbálják megalkotni az egységes térelméletet, egységbe olvasztani a gravitáció és az elektromagnetizmus elméletét. Maga az a törekvés, hogy az anyag egységes fizikai elméletét alkossák meg, jogos. Semmi ellenvetést sem lehet tenni az ellen sem, ha ezen az úton a matematikát alkalmazzák, az absztrakció bármily magas fokára jutott is el. A hiba másutt van: abban, hogy a fizikát a geometriára, az anyagot az időtartamra igyekszenek visszavezetni, és figyelmen kívül hagyják azt a tényt, hogy a természet nem más, mint a megszakításos és a folytonos ellentétének egysége, és hogy ezért a természet nem vezethető vissza egyedül a folytonosságra. Az egységes térelmélet megalkotására különböző változatokat hoztak javaslatba, melyek eredetüket elsősorban a különböző nem Riemann-féle geometriákra vezetik vissza. Ezek a változatok azonban kivétel nélkül kudarcot vallottak. A fizika geometrizálására irányuló kísérletek sikertelensége szemléltetően illusztrálja, hogy a helytelen ismeretelméleti irányelvek magának a fizikai elméletnek az összeomlására vezetnek, és hogy ennélfogva a filozófia nemcsak általánosítja a fizika eredményeit, hanem egyben a fizikai tárgyak tudományos megközelítésének az alapja.

Most azt kell eldönteni, hogy a fizikai objektumok melyik megközelítése felel meg legjobban a valóságnak: az-e, amelyet *de Broglie* javasol, aki a kettős megoldásról szóló elméletét azzal az einsteini felfogással fogja szintézisbe, hogy a részecskék a gravitációs tér sajátosságai, vagy *Dirac* javaslata, aki azt ajánlja, hogy térjünk vissza az éterhez, de olyan éterhez, mely nem rendelkezik a dolgok tulajdonságaival, és ezért a testekhez viszonyított meghatározott sebességgel sem, minélfogva nincs ellentmondásban a relativitás elméletével, avagy a megszakításosságnak a geometriába való befoglalása, azaz a tér—idő kvantálása, vagy végül valamilyen más változat. Ezt a kérdést a fizikának a szükséges elméletek kidolgozása és annak ellenőrzése után kell eldöntenie, hogy ezek az elméletek összhangban vannak-e a kísérlettel.

A fizika azonban csak akkor tudja ezt a kérdést helyesen megoldani, ha a fizikusok a dialektikus materializmus álláspontjára helyezkednek. A helyes ismeretelmélet segítségükre van a problémák helyes felvetésében és kijelöli az irányt, melyben a megoldást keresniök kell.

Mindebben a fizikához értő filozófusok nagy segítséget nyújthatnak a tudomány e területén dolgozó tudósoknak és ez kötelességük is. A filozófusoknak ezenkívül az a feladatuk, hogy általánosítsák a fizikának a világszemléletünk és módszerünk, az idealizmus elleni harc szempontjából jelentőséggel bíró eredményeit. A fizikusoknak és a filozófusoknak ezt az együttműködését nem szabad azzal felcserélniök, hogy a filozófusok a fizika olyan vitás speciális kérdéseinek megoldásába próbálnak beavatkozni, melyek nincsenek *közvetlen* összefüggésben a filozófia két tábora között folyó harccal. Nem szabad a dialektikus materialista világszemléleten alapuló konkrét fizikai megoldás helyett csupán általános elgondolásokra korlátozódó tisztán filozófiai megoldást ráerőszakolniok a fizikusokra. Az ilyen kísérletek vulgarizálásra, skolasztikára, dogmatikus sematizálásra és természetfilozófiára vezethetnek.

A fizikában vannak olyan problémák is, melyek kísérleti tények felhalmozását kívánják meg, de vannak olyanok is, amelyek matematikai apparátus kidolgozását teszik szükségessé. Így pl. azt, hogy az »elemi részecske« nem »anyagi pont«, a dialektikus materializmus megvilágítja a fizikusok számára, az »elemi« részecskék elméletének megteremtésével kapcsolatos problémát azonban a dialektikus materializmus már nem oldhatja meg, ez kizárólag a kísérlet és a fizikai elmélet feladata. Akkor tehát, amikor pl. abban a vitában, hogy az egyes magában álló részecskének vagy a részecskék kollektívájának van-e dualisztikus, korpuszkulárishullámjellege, a vita egyes résztvevői úgy próbálták ezt a kérdést »megoldani«, hogy egymást mechanizmussal vagy idealizmussal vádolták — ez bizony nagyon kevéssel vitte előre a tudományt.

Van azonban ezzel éppen ellentétes irányzat is, — az a törekvés, hogy a fizikát elhatárolják a filozófiától. A mi viszonyaink között ez az irányzat abban jut kifejezésre, hogy néhány olyan fizikusunk, aki csak rendkívül felszínesen ismeri a dialektikus materializmust, úgy véli, hogy maga is meg tud bírkózni tudománya filozófiai problémáival, mintha ezek a problémák csak abban állnának, hogy a relativitás elméletéből és a kvantumelméletből törölni kell néhány nyilván idealista megszövegezést, hogy azokat valamiféle más kifejezésekkel kell helyettesíteni. A valóságban azonban a fizikusoknak alaposan tanulmányoznick és a fizikai kutatások minden szakaszában alkalmazniok is kell a filozófiát. A filozófusok legfőbb feladata pedig az, hogy ebben nyújtsanak erejükhöz mérten segítséget, nem pedig abban, hogy a fizikusokat pótolni próbálják.

* A fordítás első része a a Magyar Kémiai Folyóirat 61, évf. 1955. 8. számában, a 250. oldalon jelent meg.

** Вопросы Философии, 1954. №. 5. 178.

Ahhoz, hogy a filozófusok és fizikusok szövetsége eredményesen legyen megvalósítható, még az is szükséges, hogy fogjunk végre hozzá a dialektikus materializmus legfontosabb fogalmainak, kategóriáinak és törvényeinek kidolgozásához. Meg kell magyaráznunk pl., hogy mit értünk minőségen és mennyiségen, mit ellentmondáson stb. Ennek a magyarázatnak azonban nem szabad dogmatikus jellegűnek lennie, ne álljon különböző idézetek egyszerű ismétléséből. Ha ezt meg tudjuk tenni, komoly segítséget nyújtunk majd a fizikusoknak.

b) Azt a körülményt, hogy a gravitációnak a relativitás elméletéből levezetett elméletében kölcsönös összefüggés van a tér—idő tulajdonságai és a gravitációs tömegek eloszlása és mozgása között, hogy a tömegek határozzák meg a mértékrendszert, a mértékrendszer pedig a tömegek mozgását, *Einstein* és iskolája a világmindenség modelljének felépítésére próbálták felhasználni. Megint csak azt kell mondanunk, hogy a világmindenség tér—idő képének tanulmányozására irányuló törekvés — melynek során széles keretek között használják fel a legkifinomultabb matematikai módszereket — önmagában egyáltalán nem megrovandó. *Einstein*, *Friedmann*, *Lemaitre*, *de Sitter*, *Eddington*, *Milne* és mások azonban tévesen értelmezték azt a tételt, hogy a tér—idő mértékrendszere bármely pontban az e ponthoz legközelebb lévő tömegektől függ, a tér—idő helyi görbületet,* valamint a tényt, hogy annak nem euklidesi geometriája van. Ezt úgy értelmezték, mintha a tér—idő mint egész görbülettel bíró, önmagában zárt, és ha nem is határok közé szorított, de mindenesetre véges valami lenne. Elkészítették a specifikus, hengeres, változékony, szétszóródó vagy éppen lüktető világmindenség modelljét, melyeket a teológusok ujjongva, a világ teremtéséről és elkerülhetetlen pusztulásáról szóló eszméik bizonyítékaként fogadtak. Az ilyen modellek felépítése azonban nem a relativitás elméletéből folyik, hanem azokból a világ véges és egynemű voltáról szóló önkényes kiegészítő feltevésekből, melyeket »kényelmi« szempontból azért állítanak fel, hogy segítségükkel próbálják megoldani a gravitáció másként megoldhatatlan egyenletét. Kereken tagadjuk, hogy a világmindenség e badar modelljeinek** bármilyen értékük lenne, de ezzel távolról sem zárjuk ki annak a lehetőségét, hogy *Einstein* gravitációs elmélete sikerrel alkalmazható a kozmológiára, feltéve, hogy ez alkalmazása alapjául a mindenség nem egynemű, szerkezettel bíró és térben, időben egyaránt végtelen voltáról szóló tétel fog szolgálni.

* A »tér—idő görbületéről« beszélve, nem az érzéki szemléletes elképzelésre gondolunk, hanem az analógia alapján felépült matematikai absztrakcióra.

** Érdekesnek tartjuk megjegyezni, hogy 1948-ban *Bondy* és *Hold* angol asztrofizikusok megalkották a világmindenség legújabb modelljét. Véleményük szerint a világ nemcsak végtelen mennyiségű *(Eddigton* számítása szerint $4{,}136{,}2^{256}$) részecskéből áll, hanem emellett még szakadatlanul újabb részecskék is jönnek létre — a semmiből. Ezzel kapcsolatban *Bondy* Kozmológia c. könyvében (Cambridge, 1952) azt a különleges magyarázatot adja, hogy itt nem az »energiának anyaggá« válásáról (vagyis nem a fénynek anyaggá változásáról — *E. K.*) van szó, hanem a teremtés aktusáról: »Egy literben átlagban 10^9 év alatt egy részecske jön létre a semmiből« (from nothing).

(Folytatása következik)

(Oroszból fordította: *Frank Ernő*)

Helyesbítés

Lakatos Béla: **»Az átmenetifém-kontrakció és kettős kontrakció, mint a fizikai és kémiai sajátságok periodicitását befelyásoló tényezők«** című, a Magyar Kémiai Folyóirat 61. évf. 7. számában megjelent közleményben a 213. oldal 4. bekezdésének 7. sora:

A nátrium és a kuprosók között a közel megegyező ionrádiusz ellenére sincs izomorfia, ami a kuproion elektronburkának jóval nagyobb kompaktságával értelmezhető[17, 19].

helyett helyesen:

A nátrium és kuprosók között a közel megegyező ionrádiusz ellenére sincs izomorfia, ami a kuproion elektronburkának jóval nagyobb kompaktságával, és így merőben eltérő polarizációs sajátságaival értelmezhető[17, 19].

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 870 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 36977/55 — Felelős vezető: ifj Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. október

Sóhatás vizsgálata etilacetát savas hidrolízisénél

HOFFMANN PÁL, KOCSÁRDI SÁNDOR

I. Bevezetés

Alifás karbonsavak észtereinek hidrolízisével és lúgos elszappanosításával a legutóbbi időkben is igen sok kutató foglalkozott[1, 2, 3, 4]. Vizsgálataik egyik célja volt az elektronvonzó csoportok aktiválási energiára gyakorolt hatásának felderítése [5, 6, 7, 8, 9]. Mások a savkatalizálta észterhidrolízis mechanizmusának tisztázása érdekében a kritikus komplexbe beépülő vízmolekula és proton szerepét vizsgálták[10, 11, 12, 13]. A sav kinetikai sóhatását és neutrális sóknak a hidrolízis sebességére gyakorolt hatását főleg híg oldatokban vizsgálták és megállapították, hogy a sóhatás részben a hidrogénion-aktivitással, részben az illető só aktivitásával arányos[14, 15, 16, 17].

A reakciókinetikában jól ismert $k = k_0 \frac{a_A a_B}{a_x}$ * egyenletben szereplő a aktivitási koefficienseket csak elméleti úton tudjuk meghatározni.** Az ilyen típusú számítások elvégezhetősége érdekében azonban olyan elhanyagolásokat kell tennünk (különösen a dielektromos állandó térerősség függvényénél), amik miatt a számított értékek csak kb. 0,3—0,5 ionerősségig egyeznek a kísérleti adatokkal.

Az etilacetát savas hidrolízisénél fellépő sóhatás felderítése érdekében szükségessé vált a kísérleti adatok olyan irányú kiegészítése, melyre támaszkodva a reakcióra jellemző termodinamikai állapothatározók értékei is kiszámíthatók.

Dolgozatunkban az etilacetát $HClO_4$ és H_2SO_4 által katalizált hidrolízisét, valamint a $NaClO_4$ és Na_2SO_4 sóhatását tárgyaljuk, részben a neutrális sók aktivitásának, részben a reakció termodinamikai potenciáljának, hőtartalmának és entrópiájának figyelembevételével.

II. Kísérleti berendezés és eljárásmód

200 ml-es csiszolt dugós mérőlombikba előre bemértük a neutrális sót és az ugyanolyan anionú sav ismert titerű törzsoldatából annyit, hogy a sav minden esetben 0,1 n legyen. A lombikot kétszer desztillált vízzel csaknem jelig feltöltöttük és termosztátba állítva megvártuk, míg annak hőmérsékletét felveszi. Ezután pipettával az etilacetát megfelelő mennyiségét adagoltuk be, majd a mérőlombikot jelig feltöltöttük a kívánt hőmérsékletű vízzel, és a reakcióelegyet erősen összeráztuk. Az első próbát a reakció sebességétől függően 5—50 perccel az összerázás után vettük ki, a reakcióelegy hőmérsékletére előmelegített, hitelesíthető 20 ml-es pipettával, és 30 ml jeges vízben fogtuk fel. A próbavétel időpontjaként az összeöntéstől számított azon időt adjuk meg, amikor a reakcióelegyet 0 C°-ú vízbe eresztve a reakciót megállítottuk. Párhuzamosan vettünk próbákat és ezekből külön-külön számoltuk az állandókat. A reakciókat kb. félátalakulásig követtük. A próbákat szénsavmentes 0,1 n NaOH-dal, fenolftalein indikátor jelenlétében titráltuk meg, tömény oldatokban az indikátor sóhibáját külön meghatároztuk.

Az etilacetát koncentrációját a végtiter meghatározásával állapítottuk meg, miután a reakció már teljesen végbement.

A közegként használt sókból beméréssel törzsoldatot készítettünk, az egyes sóoldatok koncentrációját sűrűségméréssel is ellenőriztük.

A savak koncentrációját titrálással határoztuk meg.

A reakciónál használt etilacetátot a kereskedelmi készítmény ismételt frakcionált desztillációjával tisztítottuk és a 76,8—77,2 C° közötti frakciót használtuk, amit a csiszolt dugós lombikban $CaCl_2$-os exszikkátorban tartottunk el.

* k az adott körülmények között mért sebességi állandó, a_A, a_B és a_x a reakcióba lépő részecskék (ionok vagy molekulák) és a kritikus komplex aktivitási koefficiense, k_0 a $\mu = 0$ ionerősségre és $D = 1$ dielektromos állandóra extrapolált sebességi állandó.

** Ionok aktivitási koefficiensét 0,1—0,3 ionerősségig *Debye—Hückel* (Physik. Z., *24.* 1923. 185, 305. és *25.* 1924. 145.), dipólmolekulák aktivitási koefficiensét *Amis* és *Jaffé* (J. Chem. Phys., *10.* 1942. 598.), illetve *Laidler* és *Eyring* (*Glasstone, Laidler, Eyring*: The Theory of Rate Processes, New-York, 1941, 419. old.) határozták meg.

[1] *Einar J. Salmi* és munkatársai: Suomen Kemistilehti, B. 1942—47.

[2] *Eero Tommila* és munkatársai: Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A. II. Chem. 1941—46.

[3] *H. A. Smith*: J. Am. Chem. Soc., 1938—50.

[4] *Hinshelwood* és munkatársai: J. Chem. Soc., 1925—40.

[5] *P. N. Rylander, D. S. Tarbell*: J. Am. Chem. Soc., *72.* 1950. 3021.

[6] *H. A. Smith, J. H. Steele*: J. Am. Chem. Soc., *63.* 1941. 3466.

[7] *H. A. Smith, H. S. Levenson*: J. Am. Chem. Soc., *61.* 1939. 1172.

[8] *H. A. Smith*: J. Am. Chem. Soc., *61.* 1939. 257.

[9] *G. Davies, P. Evans*: J. Chem. Soc., 1940. 339.

[10] *Lowry*: J. Chem. Soc., 1925. 1381.

[11] *Ingold, Ingold*: J. Chem. Soc., 1932. 756.

[12] *Evans, Morgan, Watson*: J. Chem. Soc., 1935. 1168.

[13] *J. Roberts, H. C. Urey*: J. Am. Chem. Soc., *61.* 1939. 2584.

[14] *S. Arrhenius*: Z. Physik. Chem., A. *1.* 1887. 111.

[15] *H. S. Harned*: J. Am. Chem. Soc., *40.* 1918. 1461.

[16] *G. Akerlöf*: Z. Physik. Chem., A. *98.* 1921. 260.

[17] *H. M. Dawson, W. Lowson*: J. Chem. Soc., 1927. 2107; 1928. 2146.

A használt savak p. a. Merck, az alkalmazott sók p. a. Merck, illetve Schering—Kahlbaum készítmények voltak. A szükséges vizet lúgos $KMnO_4$-ról jenai lombikból kétszer desztilláltuk. A termosztát hőmérsékletét normál hőmérővel ellenőriztük. A legnagyobb hőmérsékletingadozás 15—45 C° között ± 0,05, 55—65 C°-nál ± 0,1 C° volt.

III. A reakció sebességének, az aktiválás termodinamikai potenciáljának, hőtartalmának és entrópiájának meghatározása

Sztöchiometrikusan az etilacetát vízzel a következő módon reagál:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH$$

A reakciót H^+- vagy OH^--ionok katalizálják. A katalízis mechanizmusát az V. fejezetben ismertetjük. A reakció sebességét a

$$v_h = k' C_e \cdot C_{H_2O} \qquad (1)$$

egyenlet adja meg, ahol C_e az észter, C_{H_2O} a víz koncentrációja, k' a sebességi állandó. Mivel a víz koncentrációja a reakció folyamán észrevehetően nem változik, C_{H_2O} az állandóba bevihető és pszeudomonomolekulás egyenlettel számolhatunk:

$$v_h = k \cdot C_e \qquad \text{ahol} \qquad k = k' C_{H_2O} \qquad (2)$$

Az állandó kiszámításához a keletkező esetsavat (x) mértük, C_e helyett ($a-x$) értéket helyettesítettünk, ahol a a végtitrálással meghatározott etilacetát-koncentráció:

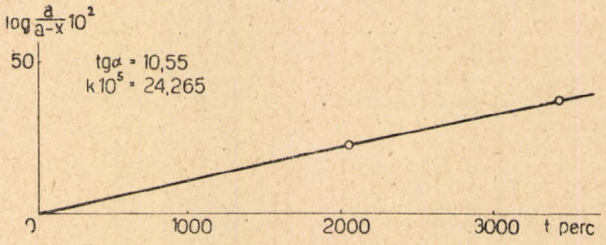
$$v_h = \frac{dx}{dt} = k(a - x) \qquad (3)$$

az egyenlet integrálásával a

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad (4)$$

egyenletet kapjuk. A sebességi állandókat minden esetben a (4) egyenlet alapján számítottuk ki. Az egyenletből látható, hogy $\ln \frac{a}{a-x}$ t-vel szemben történő ábrázolása esetén olyan egyenest kell kapnunk, melynek iránytangense a sebességi állandót adja. Mindkét módszerre egy esetet ismertetünk (1. ábra, 1. táblázat). A számítás és a grafikus ábrázolás ugyanarra az eredményre vezet.

Különböző koncentrációjú $NaClO_4$ jelenlétében az etilacetát $HClO_4$-val katalizált hidrolízisének sebességi állandóit a 2. táblázat tartalmazza.



1. ábra

1. táblázat

$C_{HClO_4} = 0{,}1$ n, $C_e = 0{,}09118$ n, $C_{NaClO_4} = 1{,}0$ n

t (perc)	x	k
0	0,19	—
2	0,21	—
2040	7,24	0,0002484
2042	7,24	0,0002482
3420	10,36	0,0002459
3422	10,37	0,0002458
∞	18,21	—
		$k = 0{,}0002446$

A táblázat adataiból látható, hogy a sebességi állandók a közegként alkalmazott $NaClO_4$ koncentrációjának növekedése esetén kismértékben nőnek.

Na_2SO_4-os közegben, a 3. táblázat adatai alapján, a k értékek minden hőmérsékleten alacsonyabbak a megfelelő perklorátos értékeknél. Növekvő Na_2SO_4- koncentrációval k értéke kezdetben rohamosan csökken, majd 2,0 n szulfátkoncentrációtól kezdve gyengén emelkedik.

2. táblázat

$k \cdot 10^5$ értékei $NaClO_4$-os közegben

$C_{só}$	15 C°	25 C°	35 C°	45 C°	52,5 C°	62,7 C°	ΔH^*	$-\Delta S^*$
0,0	23,66	65,25	166,81	399,20	740,82	1620,90	16,420	18,03
0,1	23,83	65,80	167,75	399,75	750,84	1642,57	16,420	18,01
0,5	24,02	66,34	170,89	413,77	757,25	1682,60	16,510	17,68
1,0	24,25	67,41	171,12	421,95	781,01	1734,70	16,590	17,39
2,0	24,58	68,83	175,23	435,37	810,76	1801,66	16,680	17,04
3,0	25,25	70,77	183,20	450,30	841,20	1897,40	16,790	16,63
4,0	26,50	73,39	192,63	466,36	874,92	1945,50	16,690	46,87

3. táblázat

$k \cdot 10^5$ értékei Na_2SO_4-os közegben

$C_{só}$	15 C°	25 C°	35 C°	45 C°	52,5 C°	65 C°	ΔH^*	$-\Delta S^*$
0,0	17,20	44,41	106,38	235,29	435,52	1072,86	15,410	22,19
0,1	13,91	34,15	75,00	153,54	263,82	553,37	13,670	28,57
0,5	9,77	22,77	43,50	80,88	117,52	233,89	11,540	36,60
1,0	8,84	18,12	36,49	67,33	103,71	179,09	11,090	38,41
2,0	—	17,44	34,78	64,66	93,23	163,88	10,590	40,08
3,0	—	—	38,41	69,41	95,47	190,18	10,160	41,22

A termodinamikai állapothatározók értékeit a Glasstone, Laidler és Eyring-féle[18] reakciósebességi elmélet alapján számítottuk ki:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \qquad (5)$$

ahol k a Boltzmann, h a Planck-féle állandó, T az abszolút hőmérséklet, R az egyetemes gázállandó, ΔG^*, ΔH^* és ΔS^* a kritikus komplexre vonatkoztatott termodinamikai potenciál-, hőtartalom- és entrópiaváltozás.

Az (5) egyenlet logaritmizálásával és átrendezésével kapjuk:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(\frac{k}{h} e^{\Delta S^*/R} \right) - \frac{\Delta H^*}{R \cdot T} \qquad (6)$$

Ha ΔS^* független a hőmérséklettől, úgy $\ln k/T$-t $1/T$-vel szemben ábrázolva $-\Delta H^*/R$ iránytangensű egyenest kell kapnunk. A kísérleti adatokból ΔH^* értékét a következő egyenlet alapján számítottuk ki:

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{\Delta H^*}{2{,}303\, RT^2} \qquad (7)$$

amit az (5) egyenlet logaritmizálásával és T szerinti differenciálásával nyerünk. A differenciálásnál

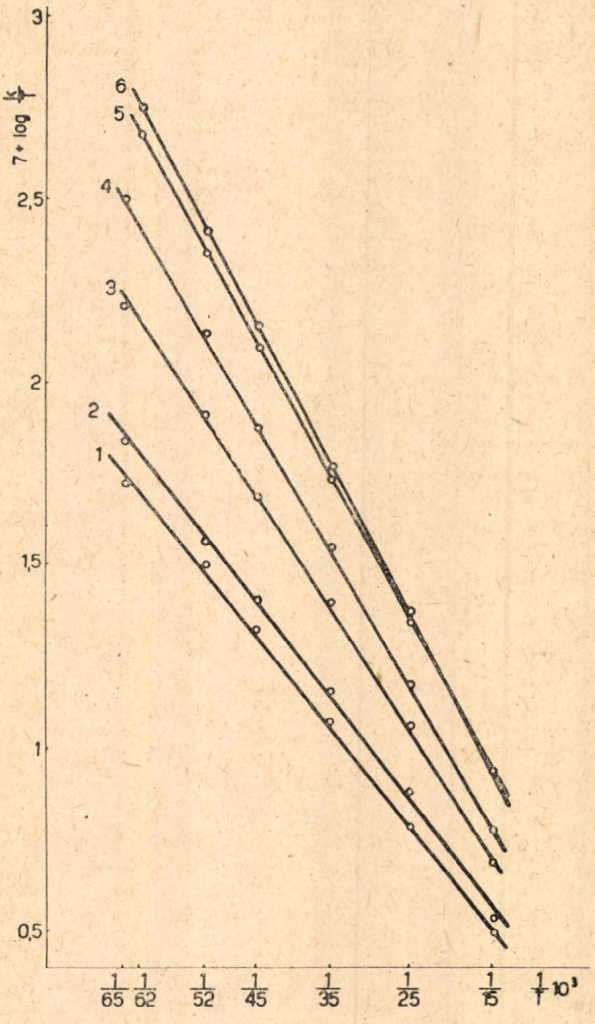
$$B = \log \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S^*}{2{,}303\, R} \qquad (8)$$

kifejezés állandónak tekinthető, ugyanis ΔS^* és a logaritmusos tag számításaink szerint praktikusan függetlennek adódott a hőmérséklettől.

Az aktiválás hőtartalmát a (7) egyenlet felhasználásával számítottuk ki, grafikusan is kiértékeltük a (6) egyenlet alapján. A perklorátos közegben végzett 1. és 6. méréssorozat illetve a szulfátos közeg 1., 2., 3. és 4. méréssorozatának adatait ábrázoltuk a 2. ábrán. A többi méréssorozat adatpárait a jobb áttekinthetőség érdekében nem rajzoltuk fel.

A perklorátos közeg ΔH^* értékeit a 2., a szulfátos közegben meghatározott aktiválási hőket a 3. táblázat utolsó előtti oszlopaiban foglaltuk össze. ΔH^* perklorátos közegben csak a hibahatárokon belül változik a $NaClO_4$ koncentrációjának növekedésével. Lényeges csökkenést tapasztalunk azonban szulfátos közegben a Na_2SO_4 koncentrációjának növekedése esetén.

[18] *S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring:* The Theory of Rate Processes. New-York, 1941.



2. ábra

1. 1,0 n Na_2SO_4	tg α: 2424	H^+:	11,090
2. 0,5 n Na_2SO_4	2522		11,540
3. 0,1 n Na_2SO_4	2989		13,670
4. 0,0 n Na_2SO_4	3369		15,410
5. 0,0 n $NaClO_4$	3591		16,420
6. 3,0 n $NaClO_4$	3670		16,790

Az aktiválási hő csökkenése vonja maga után a sebességi állandó ugyanolyan arányú csökkenését is.

ΔS^* az (5) egyenletből fejezhető ki, ha ΔH^* már ismeretes:

$$\Delta S^* = 2{,}303\, R \left(\log k + \frac{\Delta H^*}{2 \cdot 303\, RT} - \log \frac{kT}{h} \right) \qquad (9)$$

Az aktiválás entrópiája perklorátos közegben, a 2. táblázat utolsó oszlopának adatai alapján, a $NaClO_4$-koncentrációval kismértékben nő (negatív előjel!). Ez a változás azonban belül esik a hibahatárokon, és így nem értékelhető.

Szulfátos közegben ΔS^* rohamosan csökken a Na_2SO_4 koncentrációjának növekedésével (3. táblázat utolsó oszlopa).

Az egyes hőmérsékletekhez, illetve koncentrációkhoz tartozó Gibbs-potenciálokat a

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \qquad (10)$$

egyenlet alapján számítottuk ki és a 4., illetve 5. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

ΔG^* értékei $NaClO_4$-os közegben

$C_{só}$	15 C°	25 C°	35 C°	45 C°	52,5 C°	62,7 C°
0,0	21,610	21,790	21,970	22,150	22,290	22,470
0,1	21,610	21,790	21,970	22,150	22,280	22,470
0,5	21,600	21,780	21,960	22,140	22,270	22,450
1,0	21,600	21,780	21,950	22,120	22,250	22,430
2,0	21,590	21,760	21,930	22,100	22,230	22,400
3,0	21,580	21,750	21,910	22,080	22,200	22,370
4,0	21,550	21,720	21,890	22,060	22,180	22,350

5. táblázat

ΔG^* értékei Na_2SO_4-os közegben

$C_{só}$	15 C°	25 C°	35 C°	45 C°	52,5 C°	65 C°
0,0	21,800	22,030	22,250	22,470	22,640	22,910
0,1	21,900	22,190	22,470	22,760	22,970	23,330
0,5	22,090	22,450	22,820	23,180	23,460	23,920
1,0	22,160	22,540	22,930	23,310	23,600	24,080
2,0	22,140	22,540	22,940	23,340	23,640	24,140
3,0	22,040	22,450	22,860	23,270	23,580	24,100

Mivel ΔH^* és ΔS^* függetlennek adódott a hőmérséklettől, várhatnánk, hogy ΔG^* is független lesz. A táblázatokból látható, hogy adott koncentrációnál ΔG^* a hőmérséklettel kismértékben nő [a (10) egyenletben szereplő T növekedése miatt], ez a változás azonban belül esik a hibahatárokon. Igen jelentős azonban az a tény, hogy ΔG^* a koncentrációval sem változik a hibahatárokon túl, és hogy mindkét közegben 22,8 $\pm$ 2 Kkal./mól körüli érték, függetlenül attól, hogy van-e jelen neutrális só vagy sem. A neutrális só jelenléte tehát csak ΔH^* és ΔS^* értékét befolyásolja, a teljes reakciómunkát ΔG^*-t azonban nem változtatja meg számottevően.

Az aktiválási hő abban az esetben sem változik meg érdemlegesen, ha a bimolekulás sebességegyenletből számolt sebességi állandókat használjuk fel számításainkban.

IV. A mérések és számítások pontossága

ΔH^*, ΔS^* és ΔG^* hibájának meghatározását egy előző munkánkban ismertettük[19]. Az idézett hibaszámítási módszer alapján jelen reakció állapothatározóinak hibáját az alábbiakban adjuk meg.

1. Az egyes k-értékeknek a középértéktől való eltérése 1–2% volt. Nagyobb eltérések esetén a kísérletet megismételtük, miáltal töményebb oldatokban is sikerült ezt a pontosságot elérnünk.

k maximális hibája: 2,3%
k valószínű hibája: 1,5%

2. ΔH^* hibája:
Maximális relatív hiba: $\delta(\Delta H^*) = 0{,}09$ $\varepsilon(\Delta H^*) = 9\,\%$
ΔH^* maximális abszolút hibája: $\pm$ 1,53 Kkal/mól
ΔH^* maximális valószínű hibája: $\pm$ 1,00 Kkal/mól

3. ΔS^* hibája:
Maximális relatív hiba: $\delta(\Delta S^*) = 13$ $\varepsilon(\Delta S^*) = 13\%$
ΔS^* maximális abszolút hibája: $\pm$ 3,8 entrópiaegys.
ΔS^* maximális valószínű hibája: $\pm$ 2,6 entrópiaegys.

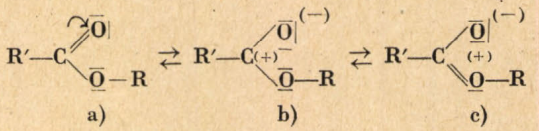
4. ΔG^* hibája:
Maximális relatív hiba: $\delta(\Delta G^*) = 0{,}22$ $\varepsilon(\Delta G^*) = 22\%$
ΔG^* maximális abszolút hibája: $\pm$ 5,28 Kkal/mol
ΔG^* maximális valószínű hibája: $\pm$ 3,52 Kkal/mól

V. A katalízis mechanizmusa

Wynne—Jones és *Eyring*[20] szerint az egész folyamat sebességét a reakciómechanizmus azon lépcsője szabja meg, amelyik az aktivált komplexet tartalmazza. (Ezen az elven épült fel a Brönsted-féle ionreakciósebességi és újabban az Eyring, Glasstone, Laidler-féle abszolút reakciósebességi elmélet is.)

Roberts és *Urey*[13] szerint észterek savas hidrolízisénél az aktivált komplexnek egy molekula vizet és a katalizáló savat kell tartalmaznia. Mivel az észteresítés a savas hidrolízis ellentétes irányban lejátszódó folyamata, az aktivált komplex összetételének mindkét irányú folyamatnál azonosnak kell lenni.

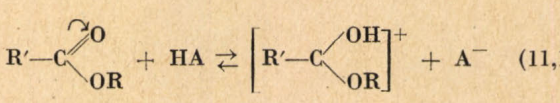
Davies és *Evans*[9] az észter mezomer rendszerének[21] kialakulása miatt (ami a karbonil-oxigén elektronvonzó hatása folytán következik be):



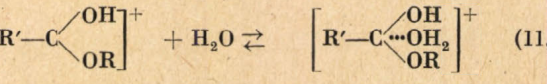
a) b) c)

valószínűbbnek tartják, hogy a sav protonja nem az éteres, hanem a karbonil-oxigénen kötődik meg.

Mindezek alapján, a lehetséges mechanizmusok közül, a *Roberts* és *Urey*[13] által javasolt bimolekulás mechanizmust fogadhatjuk el:

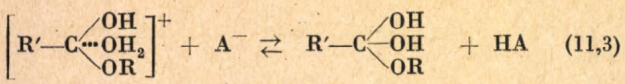


(11,1)

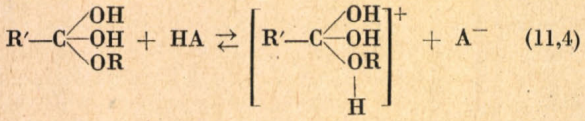


(11,2)

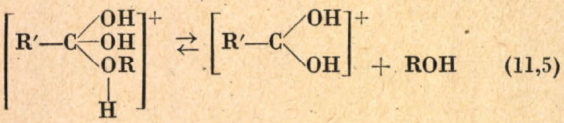
[19] *Hoffmann P.:* Magy. Kém. Folyóirat, *59.* 1953. 36.
[20] *Wynne—Jones, Eyring:* J. Chem. Phys., *3.* 1935. 492.
[21] *L. Pauling, J. Scherman:* J. Chem. Phys., *1.* 1933. 606.



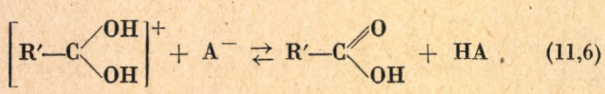
(11,3)



(11,4)



(11,5)



(11,6)

A (11,1) nem lehet sebességmeghatározó, mert nem tartalmazza a vizet. A (11,2) vagy (11,5) csak akkor lehet sebességmeghatározó, ha a folyamat specifikus hidrogén-ion katalizálta reakció. Csak a (11,3) vagy a (11,4) lehet sebességmeghatározó, mivel ez a két lépcső tartalmazza a megkívánt aktivált komplexet.

Savhidrolízisre tehát a reakciósebesség:

$$v_h = k_3 \left[R'-C(OH)(OH_2)(OR) \right]^+ [A^-] \qquad (12)$$

az $\left[R'-C(OH)(OH_2)(OR) \right]^+$ koncentrációját a (11,1) és (11,2)-ből kifejezve:

$$v_h = k_3 K_1 K_2 [R'COOR] [HA]]H_2O] \qquad (13)$$

ahol k_3 a (11,3) lépcső sebességi állandója, K_1 és K_2 pedig a (11,1) és (11,2) lépcső egyensúlyi állandója.

Ha az észterképződés folyamatára óhajtjuk felírni a reakciósebességet, úgy a (11) alatti mechanizmust visszafelé olvasva, a negyedik lépcső lesz a sebességmeghatározó:

$$v_é = k_4 \left[R'-C(OH)(OH)(OR)(H) \right]^+ [A^-] \qquad (14)$$

behelyettesítve $\left[R'-C(OH)(OH)(OR)(H) \right]^+$ koncentrációját a (11,6) és (11,5) alatti egyensúlyokból:

$$v_é = k_4 K_5 K_6 [R'COOH] [ROH] [HA] \qquad (15)$$

A (13) és (15) alatti egyenletek értelmében a savkatalizálta észterhidrolízis sebessége az észter, sav és víz koncentrációjával arányos, míg az észteresedés sebessége a karbonsav, alkohol és a katalizáló sav koncentrációjának függvénye, amint azt a tapasztalat is igazolja.

A (2) alatti pszeudomonomolekulás egyenlet sebességi állandóját tehát felbonthatjuk a

$$k = k_3 K_1 K_2 [H_2O][HA] \qquad (16)$$

egyenlet szerint. Számításainknál k állandó felbontását nem végeztük el, mivel a neutrális só hatásának vizsgálata volt a feladatunk, így a savkoncentrációt nem változtattuk, hanem minden esetben azonos, 0,1 n koncentrációban alkalmaztuk. Nagyon jól alkalmazható azonban a (16) egyenlet *Dawson* és *Lowson* adatainak értékelésénél[17], akik a katalizáló sav primer sóhatását vizsgálták. A $k/[HA]$ hányados értéke 0,0002—0,50 HCl koncentráció-tartományban állandó.

A reakció aktiválási hője főleg az észtercsoport szénatomján történő vízmolekula-bekötődéshez szükséges, míg a $>C \cong O>$ átmenet teljessé tétele viszonylag kis energiát igényel. Még ΔG^*-nak, a teljes reakciómunkának sem kell elérni az ún. «rezonanciaenergiát».

VI. A sóhatás értelmezése

Neutrális sóknak a hidrolízissebességre gyakorolt hatásával kapcsolatban *H. S. Harned*[15] megállapította, hogy a reakciósebességek az alkalmazott neutrális sók (KCl, NaCl) aktivitásaival arányosak:

$$C_{KCl} = C_{NaCl} \quad \frac{k_{KCl}}{k_{NaCl}} = \frac{a_{KCl}}{a_{NaCl}} = \frac{(C \cdot f)_{KCl}}{(C \cdot f)_{NaCl}} = \frac{f_{KCl}}{f_{NaCl}} \qquad (17)$$

Az általunk vizsgált reakciónál azt tapasztaltuk, hogy ugyanazon neutrális só alkalmazása esetén is fennáll hasonló összefüggés:

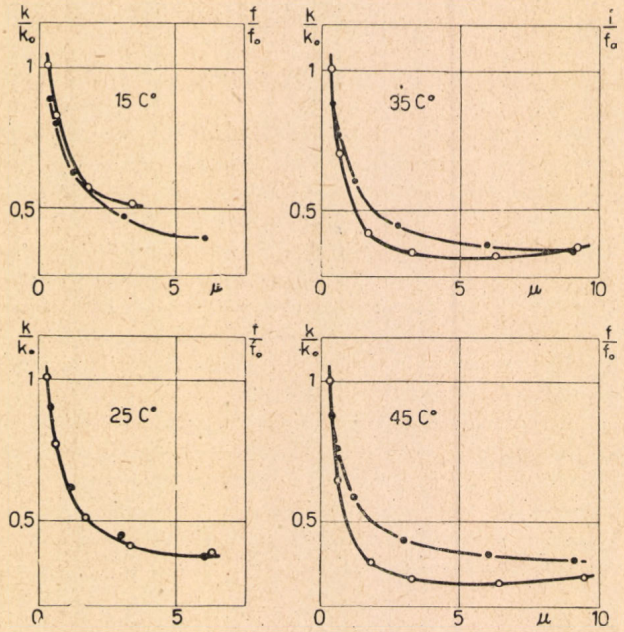
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{f_1}{f_2} \qquad (18)$$

amelyben k_1 és k_2 az ugyanazon neutrális só két különböző koncentrációja mellett meghatározott sebességi állandó, míg f_1 és f_2 a só megadott koncentrációjához tartozó aktivitási koefficiens. Ez az arányosság Na_2SO_4 esetén 25 C°-on szigorúan, 15, 35 és 45 C°-on elég jó megközelítéssel érvényes (3. ábra).

R. P. Bell szerint[22] hidrogén-ion katalízise esetén a hozzáadott só reakciósebességre gyakorolt hatása főleg az anion természetétől függ. Ebből a tapasztalatból kiindulva a (13) egyenlet alapján elvileg értelmezhető hasonló típusú reakcióknál a sóhatás is. Mivel a katalizáló sav és a közegként alkalmazott só ionok alakjában van jelen, úgy célszerű koncentrációk helyett aktivitásokkal dolgoznunk.

Ha a (13) egyenlet levezetése alkalmával K_1 és K_2 értékét, mint termodinamikai egyensúlyi állandókat, aktivitásokkal adjuk meg, úgy figyelembe vettük a közti komplex aktivitását is. Írjuk fel az egyenletben szereplő HA savra is a disszo-

[22] *R. P. Bell:* Acid—Base Catalysis. Oxford, 1949. 23. old.



3. ábra

k/k_0 értékeit a ○, f/f_0 értékeit a ● jelek jelentik; k_0 és f_0 értékei $\mu = 0{,}3$ szulfátkoncentrációra vannak vonatkoztatva

ciációs egyensúlyt, ugyancsak az aktivitások figyelembevételével, így :

$$v_h = k_3 \frac{K_1 K_2}{K_d} [R'COOR] f_{R'COOR} \cdot \cdot [H_2O] f_{H_2O} [H^+] f_{H^+} [A^-] f_{A^-} \quad (19)$$

Ha a katalizáló savval közös anionú neutrális sót alkalmazunk közegként, úgy a (19) egyenletben növeltük A^- koncentrációját, így megváltoztattuk aktivitását is. A sóhozzáadás természetesen meg fogja változtatni a hidrogén-ion és bizonyos mértékben az észter aktivitását is.

Mint a bevezetőben már említettük, az aktivitási koefficienseket számítás útján 0,1 n koncentráció felett már csak nagy bizonytalansággal tudjuk meghatározni, így kénytelenek voltunk az elektromotoros erő alapján meghatározott közepes aktivitási koefficienseket[23] felhasználni (6. táblázat). E körülmény miatt a (19) egyenlet nagymértékben veszít pontosságából, mivel $f_{R'COOR}$, illetve f_{H_2O} értékét egységnyinek véve és f_{H^+} illetve f_{A^-} helyett a só közepes aktivitási koefficiensét használva $k/f_{só}$ értékei csak megközelítően adják vissza k_0 értékét.

6. táblázat

Na_2SO_4 és $NaClO_4$ közepes aktivitási koefficiensei vizes oldatban

n sókonc.	15 C°	25 C°		25 C°
	Na_2SO_4	Na_2SO_4	$NaClO_4$	Na_2SO_4
0,1	0,530	0,529	0,775	0,523
0,5	0,342	0,344	0,668	0,342
1,0	0,263	0,268	0,629	0,271
2,0	—	0,204	0,609	0,208
3,0	—	0,171	0,611	—
4,0	—	—	0,626	—

A 7. táblázatból látható, hogy adott hőmérsékleten még ilyen közelítő számítással is kielégítő állandókat kapunk.

A 6. táblázat adatai szerint a $NaClO_4$ aktivitási koefficiense alig, a Na_2SO_4 aktivitási koefficiense azonban már igen számottevő mértékben változik a só koncentrációjával. Így a reakciósebességre gyakorolt hatás $NaClO_4$-nál alig változik a sókoncentrációval, Na_2SO_4-nál azonban $f_\pm$ csökkenése folytán számottevő sebességcsökkenés következik be.

7. táblázat

$k/f_{só}$-értékek Na_2SO_4-és $NaClO_4$-os közegben

n sókonc.	15 C°	25 C°		35 C°
	Na_2SO_4	Na_2SO_4	$NaClO_4$	Na_2SO_4
0,1	0,000262	0,000645	0,000849	0,001434
0,5	0,000286	0,000662	0,000993	0,001261
1,0	0,000336	0,000676	0,001072	0,001346
2,0	—	0,000858	0,001130	0,001672
3,0	—	—	0,001158	—
4,0	—	—	0,001172	—

Hasonló megállapításokhoz vezet a sóhatás termodinamikai állapothatározók alapján történő értékelése is.

Mint ismeretes, az

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D \quad (20)$$

egyensúlyra vezető reakció K egyensúlyi állandóját a k_1 és k_2 sebességi állandók viszonya adja meg. Bevezetve a kinetikus elmélet alapján k értékét :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1 Z_1}{P_2 Z_2} e^{-(E_1 - E_2)/RT} \quad (21)$$

egyenletet kapjuk,[24] ahol P_1 és P_2 a sztérikus faktor, Z_1 és Z_2 az ütközések száma, E_1 és E_2 az aktiválás energiája a felső, illetve az alsó nyíl irányában végbemenő reakcióknál.

Termodinamikai egyensúlyra :

$$K = e^{-\Delta G/RT} = e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (22)$$

A (21) és (22) egyenletek összehasonlításából kapjuk :

$$\frac{P_1 Z_1}{P_2 Z_2} = e^{\Delta S/R} \quad (23a)$$

és

$$e^{-(E_1 - E_2)/RT} = e^{-\Delta H/RT} \quad (23b)$$

[23] *H. S. Harned, B. B. Owen :* The Physical—Chemistry of Electrolytic Solutions. New-York, 1950. 564., 415. old.

[24] *K. J. Laidler :* Chemical Kinetics. I. Ed. New-York 1950. 61. old.

Ha a fenti meggondolást a rekcióba lépő anyagok és az aktivált komplex között beálló egyensúlyra vonatkoztatjuk, úgy az :

$$A + B \rightleftarrows X \longrightarrow \text{végtermék}$$

egyensúlyra a

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \qquad (24)$$

kifejezést kapjuk, mely egyenletben most már azok az állapothatározók szerepelnek, amelyek számításaink eredményeképpen rendelkezésünkre állanak.

Így a (23a) egyenlet aktivált komplexre vonatkoztatott alakjában ΔS^* számított értékei azt mutatják, hogy $NaClO_4$ jelenléte az egyensúlyt alig befolyásolja, míg Na_2SO_4 az aktivált komplex képződését nagymértékben csökkenti. Ez maga után vonja a (23b) egyenlet értelmében ΔH^* értékének csökkenését is, ami viszont a sebességi állandó csökkenésére vezet. Ez úton is megállapítható, hogy a neutrális sók egyensúlyt befolyásoló hatása az aktivitásuk függvénye.

Mivel ΔG^* értéke mindkét közegben a hibahatárokon belül azonos, így megállapíthatjuk, hogy neutrális sók jelenléte a reakciómunkát nem befolyásolja. *Harned* és *Ross*[25] adataiból számolt ΔG^* értékeket is állandóknak találtuk ($\Delta G^* = 21{,}7 + 0{,}4$ Kkal), amiből arra következtethetünk, hogy ΔG^* a dielektromos állandó változásától is független.

A (24) egyenlet értelmében lehetővé válik az aktivált komplex egyensúlyi állandójának kiszámítása is, mely mindkét közegben, minden hőmérsékleten $K^* = 10^{-16}$ ml/mól nagyságrendű értéknek adódott. Ez az érték is igazolja azt a kísérleti tapasztalatot, hogy a reakciónkban szereplő aktivált komplexet preparatíve kimutatni nem lehet.

Meg kell említenünk, hogy *Meretoja* és *Tommila* a Cannizzaro-típusú reakciók tanulmányozásánál hasonló meggondolással az aktivált komplex (aldehid-hidrát) egyensúlyi állandójára $K^* = 4 \cdot 10^{-16}$ ml/mól értéket kaptak.

Összefoglalás

Neutrális sók hatását vizsgáltuk az etilacetát savas hidrolízisénél a sók aktivitási koefficienseinek és a reakcióra jellemző termodinamikai állapothatározóknak figyelembevételével.

Roberts és *Urey* mechanizmusa alapján levezettük a reakciósebességet meghatározó (13) egyenletet és megadtuk a mért sebességi állandó felbontását. A sebességi egyenlet átalakításával a sóhatást is értelmező egyenleteket [(17), (19)] kaptunk. A K_1, illetve K_6 egyensúlyi állandók bevezetésével (13) illetve (15) egyenleteink kielégítik a sav-bázis katalízis Brönsted-féle elméletének $\Delta \log k = \alpha \Delta \log K$ egyenletét is.

$NaClO_4$ és Na_2SO_4 e. m. e.-ből meghatározott közepes aktivitási koefficienseinek felhasználásával kiszámítottuk $k/f_{só}$ értékét és megállapítottuk, hogy adott hőmérsékleten a hányados közelítően állandó.

ΔG^* a hőmérséklettel és a koncentrációval nem változik, neutrális sók jelenléte csak ΔH^* és ΔS^* értékét befolyásolja.

Untersuchung der Neutralsalzwirkung bei der Säurehydrolyse des Äthylacetats. *P. Hoffmann, S. Kocsárdi*

Es wurde die Neutralsalzwirkung bei der Säurehydrolyse des Äthylacetats unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten der Salze und der für die Reaktion charakteristischen thermodynamischen Parametern untersucht.

Auf Grund des von *Roberts* und *Urey* angegebenen Hydrolysemechanismus wurde die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Gleichung (13) aufgestellt und die Auflösung der gemessenen Geschwindigkeitskonstante angegeben. Mittels Umwandlung der Geschwindigkeitsgleichung erhielten wir die auch die Salzwirkung interpretierenden Gleichungen [(17), (19)].

Durch Einführung der Gleichgewichtskostanten K_1 bzw. K_6 wird durch die Gleichungen (13) bzw. (15) auch der Gleichung der Brönsted'schen Säure-Base-Katalyse $\Delta \log k = \alpha \Delta \log K$ Genüge getan.

An Hand der auf Grund der E. M. K. bestimmten mittleren Aktivitätskoeffizienten von $NaClO_4$ und Na_2SO_4 wurden die k/f_{Salz} Werte berechnet und festgestellt, dass bei gegebener Temperatur ein annähernd konstanter Quotient resultiert.

ΔG^* ist unabhängig von Temperatur- und Konzentrationswechsel, die Anwesenheit neutraler Salze beeinflusst nur die ΔH^*- und ΔS^*- Grössen.

Szegedi Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1954. XII. 13.

[25] *H. S. Harned, A. M. Ross:* J. Am. Chem. Soc., *63.* 1941. 1996.

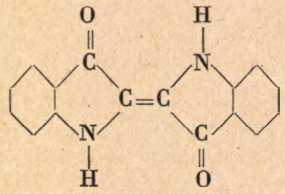
[26] *A. Meretoja, E. Tommila:* Acta Chem. Scand., *2.* 1948. 358.

Indigószolok fotooxidációja műselymen

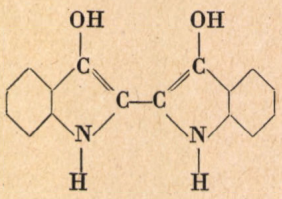
POLSTER ALFRÉD

Indigót hidroszulfittal ($Na_2S_2O_4 \cdot 2\,H_2O$) kezeljük lúgos közegben, az így kapott leukoindigót széndioxiddal lecsapjuk, majd piridinben oldott szulfurilkloridot adunk hozzá, szulfoleukoindigó (indigószol) keletkezik[1].

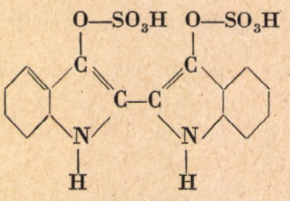
Ez az anyag kevéssé színezett, vízben elég jól oldódik.



indigó

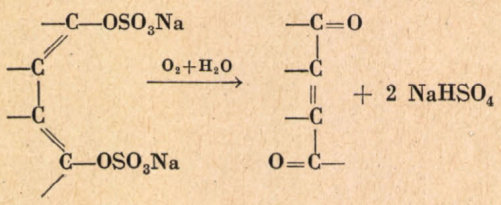


leukoindigó



indigószol

Indigószolok nátriumsójának vizes (1%) oldata lúgos kémhatású (p_H 9,5—10,0), vizes oldatban is megtartja eredeti tulajdonságait, savas közegben (p_H 3,2—3,6) és oxidáló anyag jelenlétében (hidrolízis + oxidáció) alakul át indigóvá.



Tioindigoid indigószolokat nehezebb oxidálni szerkezetüknél fogva.

Indigószolokkal való oxidációs, fotooxidációs színezési eljárás az iparban elég jól bevált ; oxidáló anyag rendszerint nátriumnitrit, kromát vagy nátriumklorát savas közegben, oxidálást csökkentő (hidrokinon, rezorcin) szerek és nedvesítő, diszpergáló segédanyagok hozzátételével.

Műselyem anyagon végzett indigószolos színezéseknél az oxidáló anyag jelenléte rendszerint a műselyem erős sárgulását okozza, ezért a legtöbb esetben nem alkalmazható[2].

Az indigószolok mikro- és homotropok,[3] tehát az u. v. sugárzás közép és távoli tartományaira (350—280 mμ) érzékenyek. A fotooxidálás lényege az, hogy az anyagot olyan hullámhosszú fény hatásának tegyük ki, amelyet elnyel, a fénytől kapott energia a kevésbé állandó vegyületből állandót létesít.

Napfényen vagy izzólámpával, mert közép és távoli u. v. tartalmuk egyformán 0,5—0,6%, csak erélyes oxidáló anyag jelenlétében jön létre az indigóképződés.

A higanygőzlámpa (S 300, Hanau) fényének spektrális összetétele a 350—280 mμ tartományból 16,5%, a látható sugarak tartományából csak 15%. A kvarclámpa fényének spektrális összetétele majdnem független a feszültségtől és mivel a fotooxidációnál a fényforrás és a színezendő anyag között a távolság nem nagy, a levegő lebegő részei sem csökkenthetik az u. v. tartalmat[4].

Kísérleteimnek az volt a célja, hogy az indigószolok fokozott mikro- és homotrop fotoérzékenységére alapozott színezési eljárást dolgozzak ki műselyem anyagra, oxidáló szerek mellőzésével, hogy a sárgulás veszélyének megszűnésével kisipari célokra is használható legyen. Az indigószol és a kísérő vegyszerek felvitele a műselyemre egy oldatban történjék, az indigóképződés arányos legyen az adagolt illetőleg elnyelt fény mennyiségével, szabályozni lehessen a színezendő anyagon kiváló színezék mennyiségét a fényállóság, mosás- és dörzsölésállóság követelményeinek figyelembevételével.

Két indigószollal végeztem kísérleteket műselyem anyagon. Ezek : Indigosolrotviolett IRH (5-5′-diklór, 7-7′-dimetiltioindigó) és Indigosol O4B (tetrabrómindigó). Mindkettőnek közös sajátsága, hogy a nehezen oxidálható indigószolok közé tartoznak, különösen vonatkozik ez a tioindigószolra. A két indigószolra közös eljárást dolgoztam ki, ezért az oxidálást szabályozó anyagokat úgy kellett meghatározni, hogy azoknak mennyisége az oxidálhatóságban nagy különbséget felmutató fenti indigószoloknak megfeleljen.

Kísérleteimnél teljesen kizártam az oxidáló anyagokat. A fotooxidáció így is elég erélyes, káliummetabiszulfitot kell az oldathoz adni kémhatása és oxidálhatósága miatt. Túloxidáció lecsökkentését szolgálja a karbamid hozzáadása. Nátriumszulfát alkalmazása a színezési iparban közismert, a színezék jobb kihasználását segíti elő. Tiokarbamid hozzáadása teltebb színekhez vezet.

[1] *P. Glafkidés :* Chimie Photographique, 1950. 539.

[2] *L. Diserens :* The Chemical Technology of Dyeing and Printing 1948. I. 182. old.

[3] *Heermann :* Enzyklopädie der textilchemischen Technologie, 1930. 676. old.

[4] *J. J. Bleibaum :* Quantitative Strahlungsmessungen an künstlichen und natürlichen Strahlungsquellen. 1931. 209. old.

Az eljárás menete

I. *Indigószol-oldat készítése*

100 g indigószolt feloldunk 10 liter vízben, az oldat p_H-értéke 9,7. Ajánlatos az indigószol-oldatot felfőzni és leszűrni a fel nem oldott szemcsék eltávolítására. A megszűrt indigószol-oldatot lehűtjük és tömény hangyasavval p_H-értékét beállítjuk 3,2—3,4-re.

Az oldathoz a fotooxidáció tökéletes és szabályozható végrehajtása érdekében kísérleteim szerint a következő vegyszereket kell adagolni:

100 g indigószolra számítva

66 g nátriumszulfát
6 g káliummetabiszulfit
0,07 mg ammóniumvanadát

15 g tiokarbamid
15 g karbamid
5 ml jégecet
5 ml hangyasav, tömény
75 g nátriumacetát

Két oldatban ajánlatos a fenti vegyszereket adagolni. Az egyik oldatban van a fotooxidációt katalizáló ammóniumvanadát (NH_4VO_3), a színezék túloxidációját gátló metabiszulfit és a nátriumszulfát, a másik oldat tartalmazza a savanyú közeget biztosító hangya- és ecetsavat, a pufferhatást kifejtő nátriumacetátot, valamint a karbamidot és tiokarbamidot.

II. *Megvilágítás*

A színezendő műselymet a fenti oldatban megmártjuk, a felesleges oldatot nyomással eltávolítjuk. A nedves műselyem anyagra a negatív kíméléséért először igen vékony film-fóliát helyezünk el, majd jól átdolgozott, nyomdatechnikai célra alkalmas negatívot. Üveglappal jól leszorítva, S 300 kvarclámpa alá helyezzük és 5—10 perces megvilágítást alkalmazunk a negatívon keresztül az 1%-os indigószol-oldattal átitatott műselyem anyagra. A fotooxidáció teljes mértékben bekövetkezik, az indigóképződés arányos az elnyelt fényenergiával.

III. *Utóműveletek*

Az exponált, megvilágított műselymet lúgos, meleg szappanos vízben jól átdörzsöljük, kimossuk a felesleges indigószol és vegyszerek eltávolítására, majd lúgos (trisós) vízben 5—6 percig főzzük és nedvesen, forró vassal vasaljuk. Ezek a műveletek az egyéb indigószolos színezéseknél is előfordulnak.

A fotooxidációt az ammóniumvanadát mennyiségének növelésével, esetleg igen csekély mennyiségű oxidáló anyag hozzáadásával gyorsítani lehet, de ebben az esetben igen könnyen megtörténik a túloxidáció, a fotooxidáció áthajlása, amikor a színképződés nem arányos a negatív feketedésével.

A külső hőmérséklettől teljesen független, tipikus fotokémiai reakciók játszódnak le. A reakciók lebonyolításához szükséges energiát az abszorbeált fénykvantumok szolgáltatják, amelyek az indigószolok elnyelési tartományában, a közép és távoli u. v.-ban a legnagyobb energiájúak. Az elnyelt fénykvantumok magasabb energiatartalmat biztosítanak a rendszernek és ezért a leukoindigó oxidálása erőteljesebb lesz, annyira, hogy nem oxidáló anyagra, hanem oxidációt szabályozó, gátló anyagra van szükség. Ammóniumvanadát katalitikus szerepe biztosítva van, mert a keletkezett V_2O_4-nak V_2O_5-dá való visszaalakulásának nincs semmi akadálya. Ammóniumvanadát nélkül lassabban indul meg a reakció és a fotooxidációs átalakulás, amely a leukobázisból oldhatatlan színezék-kiválást eredményez, nem lesz egyenletes.

A műselyemrostokon képződött nagy diszperzitású színezéknek hőállónak (vasalás), dörzsölésállónak és fényállónak kell lenni. Különösen az utóbbi lényeges.

A fényállóság vizsgálatánál a nap és égboltozati sugárzások által megadott feltételeket kell figyelembe venni. Napfényen végzett «kirakati» próbák, amelyeknél a minta fele fekete papirossal takarva van, igen hosszadalmasak. Sokkal célszerűbb a napfény színroncsoló hatását okozó u. v. sugarakkal a fenti eljárással készült színezést megvizsgálni. Erre a célra igen alkalmas a S 300 kvarclámpa, legfeljebb a 300 mμ-nál rövidebb hullámhosszú sugárzást kell szűrővel kiiktatni, hogy a sugárzásnak összetétele közelebb kerüljön a nap sugárzásához.

Szűrő nélkül végeztem besugárzást az indigoszolos színezésekre száraz és nedves állapotban, 30 és 60 perces besugározási időkkel. Az eredeti és az újabb besugárzott színezett műselyem anyagok Pulfrich-fotométerrel kiértékelve színintenzitásban lényegtelen eltérést mutatnak.

Remisszió %	Színezés után	S 300 lámpával besugározva			
		száraz színezett anyagon		nedves színezett anyagon	
		30′	60′	30′	60′
Indigószol IRH	4,36	4,38	4,46	4,42	4,69
Indigószol 04B	9,55	9,77	9,88	9,82	10,48

Az utóműveletek (szappanosítás, főzés stb.) gondos elvégzése igen fontos a fényállóság szempontjából.

Fotooxidation der Indigosolen auf Kunstseide.

A. Polster

Ein Verfahren wurde ausgearbeitet, bei welchen die Fotooxydation der Indigosolen ausgenützt wird.

Die Indigosolen sind mikro- und homotrop, daher sind sie auf das Licht der u. v. Lampen besonders empfindlich.

Die Wirkung kann man durch Chemikalien regeln und die so enstandene Färbung ist auf Kunstseide lichtecht, wasch- und reibfest.

Vác, Forte Fotokémiai Ipari Kutató Laboratórium.
Érkezett: 1954. XII. 20.

Szulfát-ionok térfogatos meghatározásáról

SZEKERES LÁSZLÓ és BAKÁCSNÉ POLGÁR ERZSÉBET

A szulfát-ionok meghatározása az analitikai kémia egyik legfontosabb kérdése ; ezt bizonyítja az, hogy napjainkig kb. 2000-re tehető a szulfát-ionok meghatározását tárgyaló közlemények száma. A térfogatos meghatározások közül a gyakorlatban csak néhány terjedt el. Ezek közül elsősorban a közismert Andrews[1]- és a Kőszegi Dénes[2]-féle jodometriás módszereket kell megemlíteni. E módszerek hátránya, hogy szűréssel kapcsolatosak, s ez a módszerek gyorsaságát csökkenti. Az Andrews-féle módszer hátránya *Kőszegi* módszerével szemben főképpen az, hogy a szükséges $BaCrO_4$-szuszpenzió elkészítése nagyon gondos munkát igényel s elég hosszadalmas.

Szulfit-, klorid-, cianid-, karbonát-ionok távollétében igen jól használható *Levol*[3] módszerén alapuló több eljárás, melyek szerint a szulfát-ionok közvetlenül titrálhatók vizes alkoholos közegben $Pb(NO_3)_2$-tal KJ indikátor jelenlétében.

Közismertek a *Raschig*[4] javaslatára bevezetett alkalimetriás módszerek. Ezen eljárások a benzidinszulfát igen nagymérvű oldhatatlanságán alapszanak, tehát a szulfát-ionok benzidinszulfát alakjában lecsaphatók. A leszűrt és kimosott csapadék NaOH-dal közvetlenül titrálható, mert a benzidinbázis olyan kismértékben disszociál, hogy a fenolftalein indikátorra nem hat.

A szulfát-ionok meghatározására egyszerű indirekt módszereket már a múlt században is kidolgoztak. Ilyen pl. *Gawalowski*[5] eljárása, mely szerint a szulfát-ionokat $BaCl_2$-dal lecsapják, majd a feleslegben levő $BaCl_2$-ot alkálikarbonáttal — fenolftalein jelenlétében — titrálják. E módszer hátránya az, hogy a $BaSO_4$ csak meghatározott kísérleti körülmények között kristályosodik gyorsan, ezért kissé hosszadalmas, továbbá sok kation zavarja, tehát főképpen alkáliszulfátok meghatározására használható.

Az indirekt eljárások között megemlítendő még *Jellinek* és *Czerwinski*[6] módszere, mely szerint a neutrálisra állított, szulfát-ionokat tartalmazó oldathoz feleslegben, ismert mennyiségű $BaCl_2$-ot és metilvörös indikátort adnak, majd a $BaCl_2$-felesleget K_2CrO_4-mérőoldattal titrálják. E módszernél szintén több ion zavar.

Az újabb eljárások közül megemlítendők a nátriumrodizonátos módszerek. Ezen eljárásoknál a szulfát-ionokat nátriumrodizonát jelenlétében közvetlenül $BaCl_2$-mérőoldattal titrálják, s a végpontot a barnásvörös színű báriumrodizonát csapadék megjelenése jelzi[7].

A közelmúltban a komplexon III-mal végzett indirekt szulfát-ion meghatározási módszerek[8] is elterjedtek. Ezen eljárásoknál a szulfát-ionokat $BaCl_2$-dal lecsapják, s a feleslegben alkalmazott Ba^{2+}-ionokat mérik komplexon III-mal.

Tanszékünkön a szulfát-ionok közvetlen meghatározására módszert dolgoztunk ki[9]. Ezen eljárás szerint a szulfát-ionokat $BaCl_2$-mérőoldattal titráljuk magnézium-komplexonát + eriokromfekete T indikátorok jelenlétében. A titrálás végpontját a Ba^{2+}-ionfelesleg hatására keletkező eriokromfekete T-magnéziumkomplex színváltozással jelzi. E módszer jól reprodukálható eredményeket ad, de különleges vegyszerek szükségesek hozzá.

Vizsgálat tárgyává tettük, hogy milyen úton lehetne szulfát-ionok meghatározására gyors és pontos módszert kidolgozni különleges vegyszerek felhasználása nélkül. Elvileg a szulfát-ionok meghatározhatók nyomnyi Na_2CO_3 és fenolftalein jelenlétében közvetlenül $BaCl_2$-dal titrálva. Ilyenkor elvileg először a kevésbé oldódó $BaSO_4$ keletkezik, majd $BaCO_3$, s egyidejűleg eltűnik a fenolftalein vörös színe. Gyakorlatilag azonban neutrálisra beállított szulfát-ion tartalmú oldatok $BaCl_2$-os — nyomnyi Na_2CO_3 jelenlétében végzett — titrálásánál a végpont nem látható jól. E jelenség oka valószínűleg az, hogy bár a $BaSO_4$ oldhatatlanabb a $BaCO_3$-nál, a $BaCO_3$ kristályosodási sebessége nagyobb, mint a $BaSO_4$-é. Tehát $BaCO_3$ is válik ki kristályosan, s a következő folyamat lassan játszódik le :

$$BaCO_3 + SO_4^{2-} = BaSO_4 + CO_3^{2-}$$

Így a Na_2CO_3-koncentráció oly nagymértékben lecsökken, hogy a fenolftalein csak halványrózsaszínnel jelzi. A halvány szín a viszonylag nagy mennyiségű $BaSO_4$-csapadék miatt nehezen észlelhető.

Elképzelhető az is, hogy a szulfát-és a karbonátionok vegyes só alakjában válnak le átmenetileg. Természetesen szulfát-ionok jelenlétében a vegyessókból is $BaSO_4$ képződik, e folyamat azonban szintén lassú.

Ha azonban a vizsgálandó neutrális oldathoz a szulfát-ionokkal kb. ekvivalens mennyiségű Na_2CO_3-oldatot adunk, továbbá a lecsapódó $BaSO_4$ kristályosodási sebességét alkoholadagolással gyorsítjuk, az elegyet $BaCl_2$-oldattal — fenolftalein jelenlétében — közvetlenül titrálhatjuk.

[1] *Andrews :* J. Am. Chem. Sc, 11. 1889. 567. ; Z. anal. Chem., *29.* 1890. 684.

[2] *Erdey László :* Bevezetés a kémiai analízisbe. II. 196. old.

[3] *Levol :* Bull. Soc. d'encourag., avril 1853. ; Chem. Gaz., 1853. 378. ; J. prakt. Chem., *60.* 1853. 384.
Z. Mindalew : Z. anal. Chem., *75.* 1928. 392.

[4] *Raschig :* Z. angew. Chem., *16.* 1903. 617., 818.

[5] *Gawalowski :* Z. anal. Chem., *27.* 1888. 152.

[6] *Jellinek* und *Cherwinski :* Z. anorg. allg. Chem., *130.* 1923. 253.

[7] *R. Strebinger* und *L. Zombory :* Z. anal. Chem., *79.* 1929. 1.

[8] *T. J. Manns, M. V. Reschovszky, A. J. Certa :* Anal. Chem., *24.* 1952. 908.
W. Biedermann, G. Schwarzenbach : Chimia, *2.* 1948. 56.
J. R. Munger, R. W. Nippler, R. S. Ingols : Anal. Chem., *22.* 1950. 1455.

[9] *Bakácsné Polgár Erzsébet :* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 48.

Ezt a jelenséget a következőképpen értelmezhetjük.

A szulfát- és karbonát-ionok lecsapódási sebessége kb. egyforma, mert az oldhatóbb $BaCO_3$ gyorsabban kristályosodik, mint a $BaSO_4$, vagy azért mert a szulfát-ionok egy része, karbonát-ionok jelenlétében vegyes Ba-sók alakjában válik le. Következésképpen ekvivalens mennyiségű SO_4^{2-}- és CO_3^{2-}-ionok oldatához $BaCl_2$-oldatot csepegtetve, mindkét ion kb. egyidőben tűnik el az oldatból, illetve a CO_3^{2-}-ionok valamivel lassabban.

A vázolt elvek alapján kidolgozandó szulfát-ion-meghatározás azért érdemelt figyelmet, mert előzetes vizsgálataink szerint számos kation zavaró hatása kiküszöbölhetőnek látszik úgy, hogy a vizsgálandó oldatot előzőleg Na_2CO_3-tal kb. 8 p_H-ra állítjuk, majd az oldathoz *ismert mennyiségű* Na_2CO_3-ot adunk, és a szulfát- és karbonát-ionokat együttesen — fenolftalein jelenlétében — $BaCl_2$-oldattal titráljuk. Ilyenkor az elegyben levő fehér színű vagy kissé színes karbonátok — meghatározott kísérleti körülmények között — nem zavarnak.

A következőkben alkáliszulfátok szulfát-iontartalmának meghatározására alkalmas módszerünket ismertetjük.

Alkáliszulfát-oldathoz ismert, — a szulfát-ionokkal kb. ekvivalens — mennyiségű Na_2CO_3-ot adunk s annyi alkoholt, hogy az elegy 25—30% alkoholt tartalmazzon. A tapasztalataink szerint ugyanis az elegy $BaCl_2$-os titrálásánál 25—30%-os alkoholos oldatból a $BaSO_4$ és a $BaCO_3$ gyorsan leválik, tehát a titrálás végpontja jól észlelhető.

Minthogy hígabb (pl. 0,01 m) oldatokban a Na_2CO_3 oldat titere, — a titrálás folyamán a levegő CO_2-tartalma miatt — esetleg megváltozik, a titrálandó elegyhez célszerű 1—2 ml etilétert adni. Kb. 0,1 m hígításnál éteradagolás nem szükséges, illetve 10—20 csepp is elegendő. Az éter gőzei elzárják az elegyet a levegőtől, s hígabb oldatokban pedig a nagyobb éterkoncentráció a $BaSO_4$ és a $BaCO_3$ kristályosodási sebességét is növeli.

A Na_2CO_3-oldat $BaCl_2$-fogyasztását vakpróbával határozhatjuk meg. A vakpróba előnye, hogy ha az alkohol vagy az éter esetleg gyengén savas, nem szükséges közömbösíteni. Sorozatvizsgálatoknál azonban nem készítettünk minden egyes, csak minden tizedik mérés után egy-egy vakpróbát.

0,01 m hígításnál a végpont elérése előtt csepenként fehér lap felett titrálunk. Ilyenkor ugyanis a fenolftalein elég halványrózsaszínűre festi az oldatot, azonban így is jól reprodukálható eredményeket kaptunk, mert az átcsapás jól megfigyelhető.

Sorozatban végzett vizsgálatoknál az alkáliszulfát-oldatokat és az alkoholt előre bemérhetjük a titráló lombikokba, a Na_2CO_3-oldatot célszerű a titrálás megkezdése előtt a vizsgálandó oldathoz adni. (Főleg 0,01 m hígításban változhat meg a szódaoldat titere állás közben.)

Vizsgálatainknál 0,1 és 0,01 m K_2SO_4-oldatokat készítettünk. Ezen oldatok titerét gravimetriásan és *B. Polgár*[9] módszere szerint ellenőriztük. Az ismert faktorú K_2SO_4-oldatok 3—5 ml-es részleteit titráltuk 0,1 és 0,01 m $BaCl_2$-mérőoldattal.

Kísérleti rész

Szükséges kémszerek:

0,1 illetve 0,01 m $BaCl_2$-oldat
0,1 illetve 0,01 m Na_2CO_3-oldat
96%-os alkohol
Fenolftalein indikátor
0,720 fs.-ú éter

Az eljárás leírása

Kb. 0,05 g SO_4^{2-}-ionnak megfelelő mennyiségű alkáliszulfátot mérünk be, kevés vízben (3—5 ml) oldjuk. Hozzápipettázunk a kb. 0,1 n Na_2CO_3-oldatból annyit, hogy a CO_3^{2-}-ionok mennyisége legalább ugyanannyi vagy több legyen mint a SO_4^{2-}-ionoké. Hozzáadunk annyi alkoholt, hogy az

1. táblázat

Bemért 0,1 m K_2SO_4-oldat ml-einek száma	Bemért 0,1 m Na_2CO_3-oldat ml-einek száma	Fogyott 0,1 m $BaCl_2$-oldat ml-einek száma					Talált K_2SO_4 értéke g-ban		Eltérés % alapul véve a súly szerinti értékeket
		Na_2CO_3-ra (vakpróba)		$K_2SO_4+Na_2CO_3$-ra		K_2SO_4-ra, különbségből számítva	Szerzők szerint	Súly szerint	
			ké.:		ké.:				
3	3	2,98		5,95					
		2,99	2,99	5,92	5,94	2,95	0,0514	0,05119	+0,41
		3,00		5,95					
			ké.:		ké.:				
5	5	5,05		9,98					
		5,05	5,05	10,00	9,99	4,94	0,08608	0,08585	+0,27
		5,05		9,98					
			ké.:		ké.:				
10	10	10,04		20,04					
		10,03	10,03	20,04	20,04	10,01	0,1744	0,1736	+0,46
		10,03		20,05					

2. táblázat

Bemért 0,01 m K_2SO_4-oldat ml-einek száma	Bemért 0,01 m Na_2CO_3-oldat ml-einek száma	Fogyott 0,01 m $BaCl_2$-oldat ml-einek száma						K_2SO_4 értéke g-ban			Eltérés %	
		Na_2CO_3-ra (vakpróba)		$K_2SO_4+Na_2CO_3$-ra		K_2SO_4-ra különbségből számítva	Bakácsné szerint	Szerzők szerint	Bakácsné szerint	Súly szerint		
								A	B	C	C—A	C—B
			ké.:		ké.:							
3	5	4,40		7,30								
		4,40	4,42	7,30	7,31	2,89	2,95	0,005036	0,00514	0,005119	−1,60	+ 0,41
		4,45		7,33								
			ké.:		ké.:							
5	10	9,18		14,20								
		9,20	9,19	14,18	14,18	4,94	4,95	0,008608	0,008626	0,008585	+ 0,27	+ 0,48
		9,20		14,16								

össztérfogat alkoholra nézve 25—30%-os legyen. Megfestjük 2 csepp fenolftaleinnel kb. 10—20 csepp étert adunk hozzá és 0,1 m $BaCl_2$-oldattal elszíntelenedésig titráljuk.

Vakpróbához kipipettázunk ugyanannyi Na_2CO_3-oldatot, mint amennyit a meghatározáshoz használtunk, pontosan ugyanannyi alkoholt, ugyanannyi étert adunk hozzá, s annyi desztillált vizet, mint amennyiben az alkáliszulfátot oldottuk.

0,01 m méretben dolgozva a titrálandó oldat kívánatos alkoholkoncentrációja 30%. Étert pedig 2 ml-t adunk az oldathoz. Egyébként a meghatározás menete ugyanolyan, mint a 0,1 m méretben.

Összefoglalás

Alkáliszulfát-oldatok szulfát-ion tartalmát határoztuk meg a következő eljárással: A neutrális oldathoz *ismert mennyiségű* Na_2CO_3-oldatot, fenolftalein indikátort adtunk, majd annyi alkoholt, hogy az oldat alkoholkoncentrációja kb. 25—30%-os legyen, s $BaCl_2$-oldattal a SO_4^{2-}- és CO_3^{2-}-ionokat együttesen titráltuk. A CO_3^{2-}-ionok eltűnését az oldatból az indikátor elszíntelenedése jelzi. A SO_4^{2-}-ionok a titrálás folyamán valamivel gyorsabban alakulnak oldhatatlan Ba-sóvá, mint a CO_3^{2-}-ionok Hígabb oldatok titrálásánál kevés etilétert is adunk a titrálandó folyadékhoz.

Über die volumetrische Bestimmung der Sulfat-Ionen. *L. Szekeres* und *E. P. Bakács*

Wir haben den Sulfat-Iongehalt von Alkalisulfat-Lösungen durch folgendes Verfahren bestimmt. Zur neutralen Lösung haben wir eine bekannte Menge von Na_2CO_3-Lösung, Phenolphthalein-Indikator und nachher so viel Alkohol gegeben, dass die Alkoholkonzentration der Lösung beiläufig 25—30% erreichen soll. Sodann haben wir die SO_4^{2-}- und CO_3^{2-}-Ionen mit $BaCl_2$-Lösung gemeinsam titriert. Das Verschwinden der CO_3^{2-}-Ionen wird durch Verfärbung des Indikators gekennzeichnet. Sie SO_4^{2-}-Ionen verwandeln sich, im Laufe der Titrierung, etwas schneller zu einem unlösbaren Ba-Salz, als die CO_3^{2-}-Ionen. Bei der Titrierung dünnerer Lösungen geben wir auch ein wenig $C_2H_5OC_2H_5$ zu der titrierenden Lösung.

Budapest, Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1954. XII. 23.

A metilnarancs-mérőoldat alkalmazása a mikroanalitikában; heliantometria

A ferro-vas és hidrogénperoxid térfogatos mikromeghatározása heliantometriásan

ALMÁSSY GYULA és DEZSŐ ISTVÁN

Az analitikában igen gyakoriak az indirekt módszerek, melyeknél a mérendő alkatrészt kémszerfelesleggel reagáltatjuk és a kémszer feleslegét alkalmas mérőoldattal visszatitráljuk. Különösen a redoxi titrálásoknál (főként jodometria) van bőséges irodalma az indirekt módszereknek. Ezek a titrálások azonban mikro méretben, kis mennyiségű anyaggal aránylag csak kevés esetben végezhetők el.

Egy régebbi dolgozatban[1] ismertettük a kromátion térfogatos meghatározását, ahol mérőoldatként igen híg (0,001%-os) metilnarancsot használtunk. A módszer segítségével 0,5 γ krómot határoztunk meg ml-enként. Kezünkben volt tehát egy olyan módszer, melynek segítségével kis mennyiségű kro-

[1] *Almássy Gy. és Kovács E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 182.

mát-ion pontosan titrálható, és így meg volt a lehetősége egy érzékeny indirekt mikro módszer kidolgozásának. A kromát-ion ugyanis erélyes oxidálószer lévén [$E_{(Cr^{3+} + 7\ H_2O\ /\ Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+)} = +1{,}36$ V] [2] számos iont oxidálni képes és az oxidációhoz feleslegben alkalmazva, feleslege metilnarancs-mérőoldattal visszatitrálható.

Mindenekelőtt szükségesnek tartottuk kísérletileg megállapítani a kromát-titrálás optimális körülményeit. Ezeknél a vizsgálatoknál figyelemmel voltunk arra, hogy a meghatározásokhoz felhasznált vizsgálati oldat térfogata sem túl kicsi, sem túl nagy ne legyen. A kromát meghatározása ugyanis az említett módszer[1] szerint 2 ml kiindulási térfogatban történt, ez a térfogat viszont egy indirekt meghatározás szempontjából kicsi.

A kromát-meghatározásához szükséges mérőoldat és reagensek

1. Metilnarancs-mérőoldat. Pro analysi metilnarancsból 0,1 g-ot 1 literre oldunk és ezt az oldatot tízszeresére hígítjuk.
2. Tömény foszforsav ($d = 1{,}7$).
3. 5%-os ferriklorid-oldat: 5 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$-ot 10 ml tömény sósavban oldunk és az oldatot desztillált vízzel 100 ml-re kiegészítjük.
4. Telített Na-oxalát-oldat.
5. 10%-os szódaoldat. 10 g Na_2CO_3-ot (vízmentes) 100 ml deszt. vízben oldunk.
6. 0,001 normál káliumbikromát-oldat. 4,9035 g $K_2Cr_2O_7$-ot 1 liter vízre oldunk és ezt az oldatot százszorosára hígítjuk.

Titrálás metilnarancs-mérőoldattal

A kromát-ion meghatározása azon alapszik, hogy a metilnarancsot oxalát-ion, mint komplexképző jelenlétében, ferri-ion és fény gyorsító hatására színtelen termékké oxidálja. A reakció enyhén savas közegben (foszfát-puffer) megy végbe, és a titrálás végpontjában az oldat színe sárgászöldből halványvörösbe csap át. A titrálást vagy nappali világításban vagy az esti órákban napfényégő alkalmazásával kell végezni. Az elhasznált metilnarancs mennyisége mindkét esetben más, minthogy a reakció sebessége és természete nagymértékben függvénye a fény intenzitásának. A titrálási eredmények állandósítása céljából a titrálásoknál ajánlatos mindig napfény-égőt alkalmazni. A színátcsapás fehér háttér segítségével jól észlelhető.

A kromát-titrálásokat a következőképpen végeztük:

1 ml 0,001 n $K_2Cr_2O_7$-oldathoz 0,5 ml tömény foszforsavat, 0,1 ml 5%-os $FeCl_3$-oldatot, 1 ml 10%-os Na_2CO_3-ot és 0,5 ml telített Na-oxalátot adtunk. Az így nyert oldatot 0,001%-os metilnarancs-oldattal, cseppenként adagolva, 0,02 beosztású bürettából titráltuk, és a lombikot minden 3—4 csepp metilnarancs hozzáadása után napfényégő alá (attól 20—30 cm-re) tartottuk. A titrálást a Na-oxalát hozzáadása után azonnal megkezdtük, nehogy a kromát állás közben oxalátot fogyasszon.

[2] *G. Milazzo:* Elektrochemie. Springer-Verlag, Wien, 1952. 112. old.

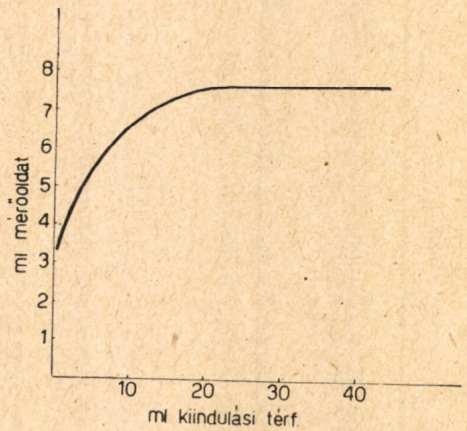
Azt tapasztaltuk, hogy ha a kiindulási térfogat nem 1 ml, hanem annál több (5, 10, 15 stb.), a titráláshoz elhasznált metilnarancs mennyisége különböző. Az 1. táblázatban feltüntettük, hogy különböző kiindulási térfogatok esetén a titráláshoz mennyi metilnarancs-mérőoldat fogy el. A titrálásokat 25, 50, illetve 100 ml-es Erlenmeyer-lombikokban végeztük.

1. táblázat

Kiindulási térfogat ml	Titráláshoz elhasznált 0,001%-os metilnarancs, ml	Egyenértéksúly (±10%)
1	3,7	mólsúly / 8
2	4,4	
4	5,2	mólsúly / 6
6	5,7	
8	6,2	
10	6,55	
15	7,25	
20	7,6	mólsúly / 4
30	7,55	
40	7,6	

Az 1. táblázat alapján megállapítható, hogy az elhasznált mérőoldat mennyisége a hígítással nő.

Még inkább megállapítható ez az 1. ábrából, ahol a kiindulási térfogatokat az elfogyott mérőoldat mennyiségének a függvényeként tüntettük fel.



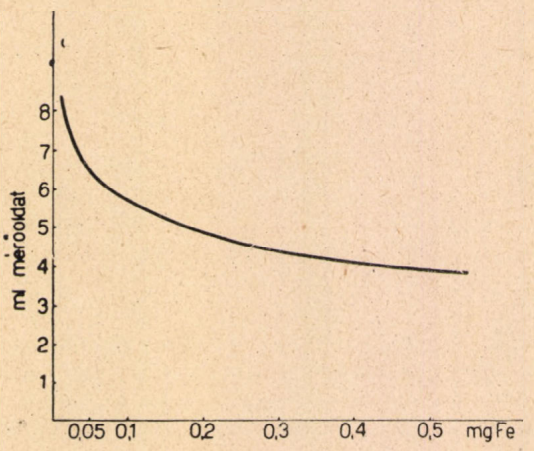
1. ábra

Az elhasznált mérőoldat mennyiségének a hígítással való növekedését a következőképpen magyaráztuk: A kromát és metilnarancs közötti reakcióban az oxálsav is részt vesz és a hígítástól függően különböző mértékben elhasználódik. Az 1. táblázat alapján minél nagyobb térfogatban végezzük a titrálást, a kromát annál több metilnarancsot és annál kevesebb oxálsavat fogyaszt. Az irodalomból ismeretes, hogy a kromát-ion oxalát jelenlétében az indigót eloxidálja[3,4]. *Schilow*[5] ezt a reakciót

[3] *Wm. Mc. Kinlay:* Chem. News, *8.* 1863. 284.
[4] *N. A. Tananaeff, A. A. Budkevitsch:* Z. anal. Chem., *103.* 1935. 353.
[5] *N. A. Schilow:* Von den Reaktionen kopulativer Oxydationen. 1903. 153. old.

az oxálsav és indigó kopulatív oxidációjával magyarázta. Részben ugyanez a magyarázat alkalmazható a kromát—oxalát—metilnarancs reakcióra is.

Vizsgálataink folyamán kiderült, hogy a ferri-ionkoncentrációtól függően különböző metilnarancs-mennyiség használódik el a titráláshoz, és a mérőoldatfogyásra az oxalát-ion nem túl nagymértékű koncentráció-növekedése nincs lényeges befolyással. Különböző ferri-ionkoncentrációk mellett végzett titrálásaink eredményeit a 2. ábra tartalmazza. A 2. ábrán szereplő titrálási eredmények 5 ml kiindulási térfogatra vonatkoznak.*



2. ábra

A 2. ábra azt látszik bizonyítani, hogy az elhasznált mérőoldat mennyisége főként a vas(III)-koncentráció függvénye. Hasonlóképpen az 1. ábra is ugyanezt bizonyítja, hiszen ott is a vas(III)-koncentráció változásával (hígítással) változik az elhasznált mérőoldat mennyisége.

Megállapítottuk továbbá, hogy a fény katalizáló hatása ferri-ion távollétében csaknem elmarad, továbbá a katalízishez ferri- és oxalát-ion együttes jelenlétére van szükség.

A fentiekből kitűnik, hogy az oxalát-ion egyrészt a krómi-ionnal stabilis komplexet képezve, a rendszer redoxi potenciálját növeli meg, másrészt a ferri-ionnal ferrioxalát-komplexet képezve fotokatalitikus folyamatot indít meg. Eredményképpen a kromát—metilnarancs reakció meggyorsul, és mellékfolyamatként a ferrioxalátból a fotokatalízis révén részben széndioxid képződik.

Minthogy ugyanazon kromátmennyiség a hígítástól függően különböző mennyiségű metilnarancsot oxidál, természetesen a metilnarancs egyenértéksúlya is a hígítástól függően változó lesz. Az 1. táblázatban néhány hígításra feltüntettük a metilnarancs egyenértéksúlyát. A számításoknál a metilnarancs mólsúlyát 327,3-nek vettük.

* Kisebb kezdeti térfogat esetén a vas(III) befolyása is kisebb a mérőoldat-fogyásra. Megállapítottuk azonban, hogy 1 mg Fe(III) jelenléte különösen napfény-égő alkalmazásánál már kb. 10% eltérést idézhet elő. Helyesbítjük tehát az említett dolgozatunkban[1] a vas(III)-mal kapcsolatban leírt ilyen vonatkozású adatot.

Az 1. táblázatból megállapítható, hogy 20, 30, és 40 ml kiindulási térfogatok esetén az elfogyott mérőoldat mennyisége állandó értéket vesz fel. A metilnarancs valódi egyenértéksúlya tehát, amely már a hígítástól független, mólsúlyának negyedrészével egyenlő. Éppen ezért legcélszerűbbnek látszott a titrálást 20 ml vagy ennél nagyobb kiindulási térfogatokban végezni. A titrálás folyamán azonban azt tapasztaltuk, hogy a hígítással a színátcsapás élessége nő ugyan, de nagyon híg oldatokban (10, 20, 30 ml stb.) a végpont észlelése már bizonytalan, a reakció sebessége nagymértékben lecsökken, és így a titrálás igen hosszadalmas. Úgy találtuk, hogy a színátcsapás élessége szempontjából 5 ml kiindulási térfogat az optimális. Megvizsgáltuk, hogy ilyen kiindulási térfogat esetén különböző kromátmennyiségeket titrálva, a metilnarancsfogyás arányos-e a kromáttartalommal.

A pontosság érdekében a titrálásokat a következőképpen végeztük: A titrálandó oldathoz 0,5 ml-enként adtuk a metilnarancs-mérőoldatot, és a titráló lombikot minden 0,5 ml mérőoldat hozzáadása után napfény-égő alá tettük (attól kb. 20—30 cm-re), míg a reakció végbement, tehát az oldat zöldszínű lett. Az utolsó 0,5 ml metilnarancs-részlet hozzáadása után az oldat még percek múlva is vörösszínű maradt. Ezután új próbával megismételtük a titrálást, de az utolsó 0,5 ml metilnarancs-részletet nem egyszerre, hanem cseppenként adtuk az oldathoz mindaddig, míg az utolsó egy csepp hozzáadására az oldat maradandó halványvörös színt öltött. Az első titrálás tehát tájékoztató jellegű.

Méréseink eredményeit a 2. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat

Bemért 0,001 n $K_2Cr_2O_7$, ml	Titráláshoz elhasznált 0,001 %-os metilnarancs, ml
0,1	0,57
0,2	1,13
0,3	1,69
0,4	2,32
0,5	2,87
0,6	3,48
0,7	4,06
0,8	4,66
0,9	5,23
1,0	5,75

A 2. táblázatból leolvasható, hogy az elfogyott mérőoldat és a kromáttartalom között lineáris összefüggés van, ami lehetővé teszi a kromátot redukáló ionok metilnarancs-mérőoldattal történő indirekt meghatározását.

Vizsgálatokat folytattunk a metilnarancs alkalmazására vonatkozólag és megállapítottuk, hogy indirekt úton vele több redukáló ion meghatározása lehetséges. Az új fajta térfogatos módszert a metilnarancsról »heliantometria«-nak neveztük.

Ferro-vas meghatározása

A ferro-iont a bikromát-ion savas oldatban már hidegen ferrivé oxidálja. Híg oldatban (kb. 0,0001 koncentráció) a reakció csak akkor kvantitatív, ha a bikromát a ferro-ionhoz képest kis feleslegben van. A meghatározás tehát úgy történik, hogy a ferro-iont tartalmazó oldathoz felesleg bikromátot adunk és a bikromát feleslegét metilnarancs-mérőoldattal visszatitráljuk.

A meghatározáshoz Mohr-féle sóból 0,001 n ferro-törzsoldatot készítettünk (kénsavra nézve 0,1 n), melynek ferrotartalmát 0,01 n $KMnO_4$-tal meghatároztuk. Permanganometriás méréseink szerint a törzsoldat 56 γ ferro-vasat tartalmazott ml-enként. Ebből az oldatból 0,1—0,9 ml-t használtunk fel a meghatározáshoz.

A meghatározást a következőképpen végeztük: 25 ml-es Erlenmeyer-lombikokba 1 ml 0,001 n káliumbikromát-oldatot és 0,5 ml tömény foszforsavat mértünk. Ezután a lombikokba 0,1—0,9 ml Fe(II)-törzsoldatot adtunk és a térfogatokat 6,5 ml-re kiegészítettük. Az oxidáció kb. 1 perc alatt végbement. Az így nyert oldatokhoz hozzámértük a meghatározáshoz szükséges reagenseket: 0,1 ml 5%-os $FeCl_3$, 1 ml 10%-os Na_2CO_3 0,5 ml telített Na-oxalát. Az oxalát hozzáadása után azonnal megkezdtük a titrálást. A titrálást a pontosság érdekében az előzőekben említett módon végeztük. A vastartalom kiszámításához vas(II) nélkül desztillált vízzel is elvégeztük a titrálást (számítást később). Meghatározásaink eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Bemért Fe(II), γ	Talált Fe(II), γ	Eltérés, γ	Hiba %
5,6	5,8	+0,2	+3,5
11,2	10,8	−0,4	−3,5
22,4	22,5	+0,1	+0,4
33,6	34,2	+0,6	+1,7
44,8	46,1	+1,3	+2,9
50,4	48,2	−2,2	−4,3

A 3. táblázatból látható, hogy a meghatározások a mikro módszereknél megengedett hibahatáron belül elfogadhatók.

A titráláshoz felhasznált ferro-oldat általában savas szokott lenni. Megvizsgáltuk tehát, hogy mi az a maximális savasság, amely a meghatározást még nem zavarja, és megállapítottuk, hogy a vizsgálati oldat legfeljebb 0,1 n savas lehet. Ilyen koncentrációban a sósav, kénsav és foszforsav nem zavar.

Idegen ionok befolyását tanulmányozva megállapítottuk, hogy a Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} 200-szoros, az Al^{3+}, Cu^{2+} 100-szoros, a Co^{2+} pedig 0,5 mg-nyi mennyiségben nem zavarnak. Az alkáliák több százszoros mennyiségben szintén nem zavarják a meghatározást.

A ferri-ion vizsgálatánál megállapítottuk, hogy csak korlátolt, legfeljebb 15—20-szoros mennyiségben lehet jelen. Ez érthető, hiszen a kromátion metilnarancs-fogyasztása bizonyos mértékig a ferri-ionkoncentráció függvénye. Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, 20 mg-nyi, NO_3 pedig 5 mg-nyi mennyiségben nem zavar.

A módszer leírása

25 ml-es Erlenmeyer-lombikba 1 ml 0,001 n káliumbikromát-oldatot és 0,5 ml tömény foszforsavat mérünk, majd hozzáadunk, 1—5 ml legfeljebb 0,1 n savas vizsgálati oldatot. A térfogatot desztillált vízzel 6,5 ml-re kiegészítjük. Az oxidáció 1 perc alatt végbemegy. Ezután a lombik tartalmához hozzáadjuk a meghatározáshoz szükséges reagenseket, és a titrálást azonnal elvégezzük. Előzetes tájékoztató titrálás fokozza a meghatározás pontosságát.

Ezután Fe(II)-oldat helyett desztillált vízzel is elvégezzük a titrálást. Ha a desztillált vízre elfogy a ml mérőoldat, a vas(II)-oldatra b ml, a meghatározáshoz bemért vizsgálati oldat térfogata pedig c ml, az oldat százalékos vas(II)-tartalma a következőképpen számítható:

$$\text{Fe(II)}\ \gamma\ \% = \frac{(a-b)\,55{,}84}{a\,c}\,100$$

A hidrogénperoxid meghatározása

A H_2O_2 meghatározása azon alapszik, hogy savas oldatban kromát-ionnal perkrómsavat képez, mely krómi-ionra és oxigénre bomlik szét[6].

$$CrO_3 + 2\ H_2O_2 = CrO_5 + 2\ H_2O \qquad (1)$$

$$4\ CrO_5 + 6\ H_2SO_4 = 2\ Cr_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O + 7\ O_2 \qquad (2)$$

A H_2O_2-oldathoz feleslegben ismert mennyiségű káliumbikromátot adva, annak feleslege metilnarancs-mérőoldattal visszatitrálható és az elfogyott mérőoldat mennyiségéből az oldat H_2O_2-tartalma kiszámítható.

A meghatározásokhoz 40%-os hidrogénperoxidból 10 000-szeres hígítással H_2O_2-törzsoldatot készítettünk, melynek H_2O_2-tartalmát 0,01 n $KMnO_4$-tal meghatároztuk. Meghatározásaink eredményeként a hidrogénperoxid-törzsoldat 5 γ H_2O_2-ot tartalmazott ml-enként. A H_2O_2 stabilizálására 1 liter oldathoz 5 ml tömény foszforsavat használtunk.

Meghatározásainkat a következőképpen végeztük: 25 ml-es Erlenmeyer-lombikokba 1 ml 0,001 n káliumbikromát-oldatot és 0,5 ml tömény foszforsavat mértünk, és ehhez az oldathoz 0,3—3 ml H_2O_2-törzsoldatot adtunk. A térfogatokat desztillált vízzel 6,5 ml-re kiegészítettük. A peroxikrómsav bomlása nem pillanatszerű és a teljes elbomláshoz kb. 15 perc szükséges (1. később). 15 perc eltelte után a mérőlombikokba bemértük a meghatározáshoz szükséges reagenseket, és a tit-

[6] *Erdey László:* Bevezetés a kémiai analízisbe. I. kötet, Budapest, 1945. 142. old.

rálást metilnarancs-mérőoldattal azonnal megkezdtük. A meghatározások pontosságát közbeiktatott tájékoztató titrálásokkal fokoztuk.

A titrálást desztillált vízzel is elvégeztük a következőképpen: 25 ml-es Erlenmeyer-lombikba 1 ml 0,001 n káliumbikromátot, 0,5 ml tömény foszforsavat és 5 ml desztillált vizet mértünk. Az oldatot 15 percig állni hagytuk, majd a szükséges reagensek hozzáadása után megtitráltuk. A két titrálás különbsége alapján a H_2O_2-tartalmat kiszámítottuk.

Az (1) és (2) képletből adódó egyenértéksúllyal (22,6) számolva azonban nem kaptunk helyes eredményt. Méréseink szerint a H_2O_2 egyenértéksúlya mólsúlyának felével, azaz 17-tel volt egyenlő, tehát a H_2O_2 oxidációja úgy ment végbe, mintha peroxikrómsav nem is képződött volna (3).

$$2\ CrO_3 + 3\ H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3\ H_2O + 3\ O_2 \qquad (3)$$

A valóságban azonban képződik peroxikrómsav. A reakció tehát feltevésünk szerint a következő egyenletek alapján megy végbe:

$$3\ CrO_3 + 6\ H_2O_2 = 3\ CrO_5 + 6\ H_2O \qquad (4)$$

$$3\ CrO_5 + CrO_3 = 2\ Cr_2O_3 + 6\ O_2 \qquad (5)$$

$$4\ CrO_3 + 6\ H_2O_2 = 2\ Cr_2O_3 + 6\ H_2O + 6\ O_2 \qquad (6)$$

A (4), (5), (6) képletek alapján a H_2O_2 egyenértéksúlya:

$$E = \frac{6M}{12} = \frac{204}{12} = 17$$

A (6) egyenlet lényegileg megegyezik (3)-mal, vagyis minden mól H_2O_2 bomlására a krómsavból 1 atom oxigén használódik el, tehát az oxidáció valóban úgy megy végbe, mintha peroxikrómsav nem is képződnék.

A reakció lezajlásához szükséges időt a következőképpen állapítottuk meg: 25 ml-es Erlenmeyer-lombikokba bemértünk 1 ml 0,001 n káliumbikromátot és 0,5 ml tömény foszforsavat. Ezekhez az oldatokhoz hozzáadtunk 1,5 ml H_2O_2-törzsoldatot és a térfogatokat desztillált vízzel 6,5 ml-re kiegészítettük. Ezután 0, 5, 10, 15, 20 és 25 percig vártunk, majd a reagensek hozzáadása után az oldatokat megtitráltuk. Titrálásaink eredményeit a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Várakozási idő, perc	Titráláshoz elfogyott 0,001 %-os metilnarancs, ml
0	3,75
5	3,5
10	3,2
15	3,05
20	3,1
25	3,08

A 4. táblázat alapján megállapítható, hogy a reakció 15 perc alatt végbemegy és 15—20 percet várva, a titráláshoz elfogyott mérőoldat mennyisége gyakorlatilag nem változik.

H_2O_2-törzsoldattal végzett meghatározásaink eredményeit az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

Bemért H_2O_2, γ	Talált H_2O_2, γ	Eltérés, γ	Hiba %
1,5	1,63	+0,13	+8,6
3,0	3,15	+0,15	+5,0
6,0	6,1	+0,1	+1,6
9,0	8,8	−0,2	−2,2
12,0	11,4	−0,6	−4,0
15,0	14,1	−0,9	−6,0

Idegen ionok közül a Ca^{2+}, Mg^{2+} és Zn^{2+} kb. 200-szoros, az Al^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, és Cd^{2+} kb. 100-szoros, a Co^{2+} pedig 0,5 mg-nyi mennyiségben nem zavarja a meghatározást. Az alkálifémek többszázszoros mennyiségben szintén nem zavarnak. A vas(III) legfeljebb 1 mg-nyi mennyiségben lehet jelen, de így is már kb. 10% hibát okoz. Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- és PO_4^{3-} 20 mg-nyi mennyiségben nem zavar. A vizsgálati oldat sósavra, kénsavra, salétromsavra vagy foszforsavra nézve legfeljebb 0,1 n lehet.

A módszer leírása

Erlenmeyer-lombikba 1 ml 0,001 n káliumbikromát-oldatot és 0,5 ml tömény foszforsavat mérünk, majd az oldathoz, 0,5—5 ml legfeljebb 0,1 n savas vizsgálati oldatot adunk. A térfogatot desztillált vízzel 6,5 ml-re kiegészítjük. 15 perc múlva 0,1 ml 5%-os $FeCl_3$, 1 ml 10%-os Na_2CO_3 és 0,5 ml telített Na-oxalát hozzáadása után az oldatot 0,001%-os metilnarancs-mérőoldattal azonnal titráljuk. Előzetesen tájékoztató titrálást végzünk. Ezután a vizsgálati oldat helyett desztillált vízzel is elvégezzük a meghatározást. Ha desztillált vízre elfogy a ml mérőoldat, a H_2O_2-oldatra b ml, a meghatározáshoz bemért vizsgálati oldat pedig c ml, az oldat százalékos H_2O_2-tartalma a következő képlet segítségével számítható:

$$H_2O_2\ \gamma\ \% = \frac{(a-b)\,17}{a\,c}\,100$$

Összefoglalás

A metilnarancs-mérőoldat alkalmazásával új térfogatos eljárást dolgoztunk ki, mely lehetővé teszi kis mennyiségű redukáló ionok indirekt úton történő meghatározását. Megállapítottuk a titrálás optimális körülményeit és a titrálásnál alkalmazott reagensek, valamint a fény szerepét a reakció gyorsítására vonatkozólag. Az új titrimetriás módszert heliantometriának neveztük.

Módszerünket ferro-vas és hidrogénperoxid meghatározására alkalmaztuk. A meghatározás érzékenysége: 1 γ Fe^{2+}/ml illetve 0,3 γ H_2O_2/ml.

A H_2O_2 meghatározásával kapcsolatban adatokat közöltünk a peroxikrómsav bomlására vonatkozólag, mely bomlási folyamat nem fejezhető ki az irodalomban leírt egyenletekkel.

Die Verwendung von Methylorange-Masslösungen in der Mikroanalyse; Helianthometrie. Helianthometrische Mikrobestimmung von Ferro-Eisen und von Wasserstoffperoxyd. *Gy. Almássy* und *I. Dezső*

Mit der Verwendung von Methylorange-Masslösungen wurde ein neues volumetrisches Verfahren ausgearbeitet, welches die indirekte Bestimmung kleiner Mengen von reduzierenden Ionen ermöglicht. Die optimalen Bedingungen der Titration wurden festgestellt und die Funktion der bei der Titration verwendeten Reagenzien sowie die beschleunigende Wirkung des Lichtes erklärt. Das neue titrimetrische Verfahren wurde Helianthometrie genannt.

Das Verfahren wurde zur Bestimmung von Ferro-Eisen und von Wasserstoffperoxyd herangezogen. Die Empfindlichkeit der Bestimmung beträgt 1 γ Fe^{2+}/ml bzw. 0,3 γ H_2O_2/ml. Im Zusammenhang mit der H_2O_2-Bestimmung wurden Angaben gemacht bezüglich der Zersetzung der Peroxychromsäure, welche Zersetzungsreaktion mit den in der Literatur angegebenen Gleichungen nicht beschrieben werden kann.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1954. XII. 23.

Polarometrikus titrálások forgó platinaelektróddal III.

Antimon meghatározás színesfém és fehérfém ötvözetekben káliumbikromáttal

BOZSAI IMRE

Az antimon meghatározására a fémelemzési gyakorlatban rendszerint oxidimetriás módszereket alkalmazunk. A háromvegyértékű antimont *Low* szerint[1] káliumpermanganáttal vagy *Győry* szerint[2] káliumbromáttal ötvegyértékűvé oxidáljuk. Ezen módszerek csak kis rézmennyiség jelenlétében alkalmazhatók. Ha az anyag sok rezet tartalmaz, akkor a valóságosnál kisebb antimontartalmat kapunk, mert a réz a levegő oxigénjét katalitikusan átadja az antimonnak és a szükségesnél kevesebb mérőoldat fogy[3]. Ez a hiba különösen akkor jelentős, ha néhány mg antimont kell nagy rézfelesleg mellett meghatározni, pl. a rézötvözetek antimonszennyezésének meghatározásánál.

Kis mennyiségű antimon meghatározására sok réz mellett is jól alkalmazható a polarometrikus titrálás káliumbikromáttal. Az antimon(III)-ionokat savas közegben káliumbikromát-oldat mért feleslegével antimon(V)-ionokká oxidáljuk, majd az oxidálószer feleslegét ismert mérőszámú vas(II)-szulfát-oldattal visszatitráljuk.

Az oxidáció egyenlete:

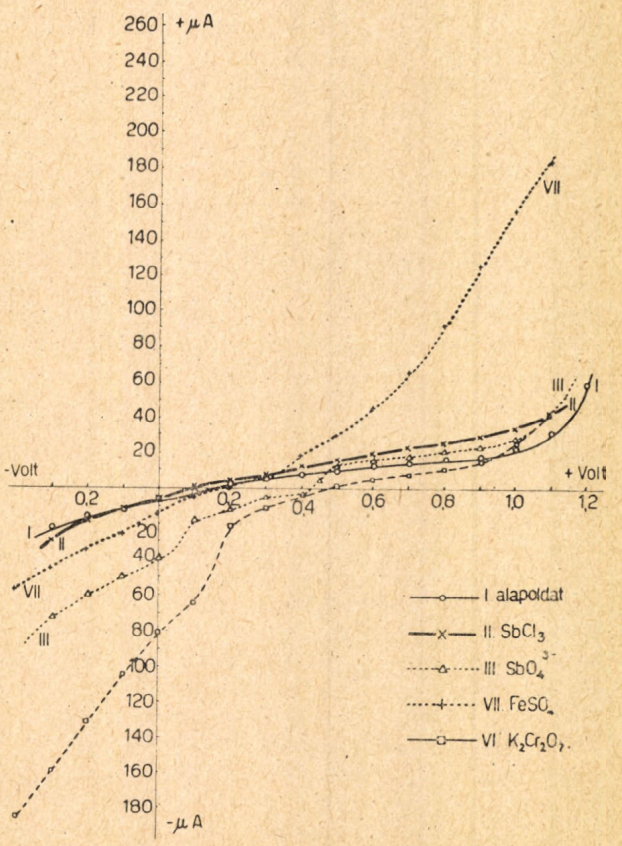
$$Cr_2O_7^{2-} + 3\,SbO_3^{3-} + 8\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 3\,SbO_4^{3-} + 4\,H_2O$$

A bikromát-felesleg redukciójának folyamata:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

Ezen utóbbi folyamat végpontját a forgó platinaelektród diffúziós áramának ugrásszerű megnövekedése jelzi. A forgó platinaelektródot a telített kalomelelektródhoz képest +1,0 V-tal polarizáljuk, mert ezen potenciálnál már néhány század ml vas(II)szulfát-oldat is jól észrevehető diffúziós áramot ad. A jelenlevő egyéb ionok (SbO_3^{4-}, Cr^{3+}) nem zavarják a titrálást.

Az alapoldat áram—feszültség-görbéjétől csak a vas(II)-ion görbéje tér el. A fenti folyamatokban

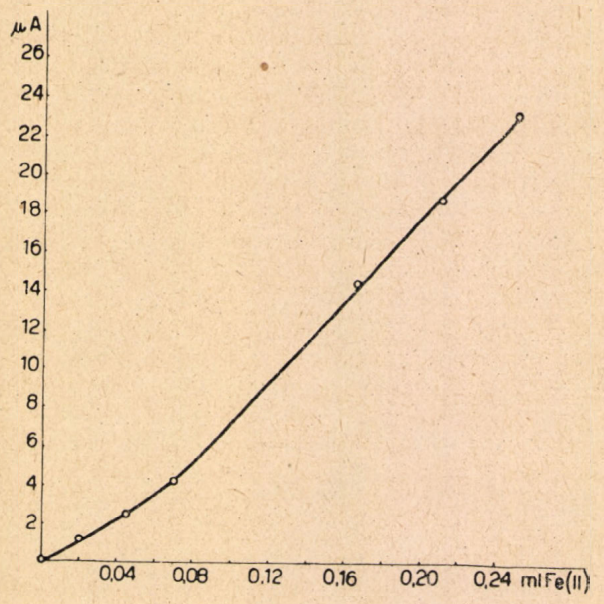


1. ábra
Diffúziós áram függése az elektród potenciáljától

[1] *W. Low*: J. Am. Chem. Soc., *28*. 1906. 1715.
[2] *Győry I.*: Z. anal. Chem., *32*. 1893. 415.
[3] Analyse der Metalle. 1942. 55 old.

szereplő többi ionok valamennyien 25—30 mikroamper nagyságú áramot adnak, a hasonló molaritású vas(II)-oldat diffúziós árama viszont 150 mikroamper nagyságú (1. és 2. ábra).

A titrálásokat a *Knop* által ajánlott kénsav—foszforsav—sósav elegyben végezzük[4]. Kénsav—



2. ábra
Fe^{2+}-ionok diffúziós árama a koncentráció függvényében

foszforsav-oldat: 150 ml 1,7 fs.-ú foszforsavhoz 150 ml 1,8 fs.-ú kénsavat adunk, majd hűtés közben 1 literre hígítjuk. Titrálásnál 20 ml savkeverékhez 10 ml 1,19 fs.-ú sósavat adunk és kb. 100 ml-re hígítjuk vízzel (alapoldat).

A titrálásra alkalmazott vas(II)szulfát-oldatot 22,620 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ (Mohr-só) és 200 ml 1 + 1 kénsav 1 literre töltésével állítottuk elő. A bikromát-oldatot 2,8284 g $K_2Cr_2O_7$ 1 literre oldásával készítettük. 1 ml bikromát-oldat 3,512 mg antimont mér.

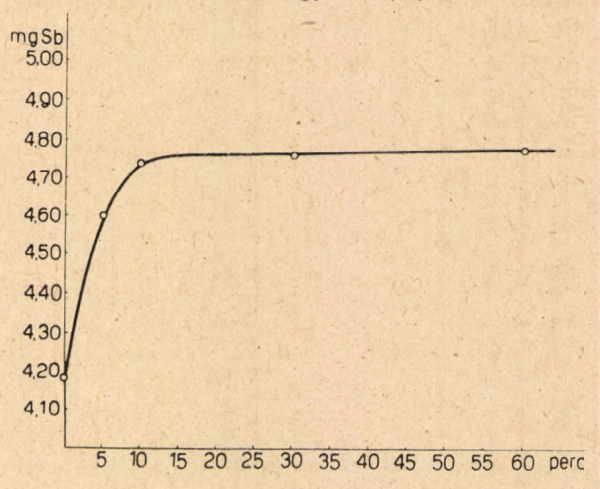
A kísérletekben felhasznált antimonklorid-oldatot színképelemzéssel megvizsgált tiszta antimonfémből készítettük.

Az antimon(III)-ionok oxidációja a bikromát-ionokkal nem pillanatszerű. A titrálás pontossága az állásidőtől függ. Az üzemi gyakorlatban elfogadott 1%-os pontosságot 30 perces állásidő betartásával elérhetjük. A titrálás pontosságát hosszabb állásidő alkalmazásával növelhetjük (3. ábra).

A titrálások reprodukálhatósága tiszta antimonos oldatban vagy a leggyakrabban előforduló zavaró elemek (pl.: réz, ezüst stb) jelenlétében egyaránt igen jó. A pontosság 1%-on belül van (1. táblázat). Ezüstion-tartalmú oldatok antimontartalmának meghatározásakor az AgCl kicsapódásának megakadályozására az oldatba védőkolloidot (100 ml titrálandó oldathoz 5 ml 2%-os gummi arabicumot) is kell adni. Védőkolloid nélkül az alapoldat vakfogyasztása túl nagy lesz.

Ezen módszerrel igen kis mennyiségű antimon is meghatározható. Titrálásra ez esetben tízszer hígabb mérőoldatokat kell használni (1 ml = 0,351 mg Sb). 100 ml térfogatban 10 mikrogramm antimon mintegy 6% pontossággal határozható meg (2. táblázat).

Az antimon polarometrikus titrálása bármely, a káliumbikromáttal vagy vas(II)szulfáttal nem



3. ábra
Az állásidő befolyása a titrálás pontosságára

1. táblázat

Antimonmeghatározás réz és ezüst mellett

Bemért Sb, mg	Talált Sb, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %	Idegen ionok
4,78	4,78	0,00	0	—
4,78	4,79	+0,01	+0,2	—
4,78	4,80	+0,02	+0,4	50,0 mg Cu(II)
4,78	4,80	+0,02	+0,4	50,0 mg Cu(II)
4,78	4,82	+0,04	+0,8	10,8 mg Ag
4,78	4,82	+0,04	+0,8	10,8 mg Ag

2. táblázat

Antimon-mikromeghatározások

Bemért Sb, mg	Talált Sb, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
0,0000	0,0000	0,00	—
0,0000	0,0000	0,00	—
0,0099	0,0105	+0,0006	6
0,0099	0,0105	+0,0006	6
0,0198	0,0210	+0,0012	6
0,0198	0,0210	+0,0012	6
0,0990	0,0983	−0,0007	−0,7
0,0990	0,1017	+0,0027	+2,7
0,1980	0,2002	+0,0020	+2,0
0,1980	0,1970	−0,0010	−1,0

reagáló ion jelenlétében elvégezhető. Igen alkalmas rézalapú ötvözetek (antimonbronz, ón-antimonbronz stb.), csapágyfémek, forraszanyagok, kohászati melléktermékek (elektrolízis-iszap) antimontartalmának meghatározására. Jól felhasznál-

[4] *J. Knop*: Z. anal. Chem., *63*. 1921. 81.

hatjuk az elektrolitréz és különböző rézötvözetek (sárgaréz, ólombronz) néhány ezred százaléknyi antimonszennyezésének meghatározására is. Utóbbi esetben hasonló nagyságrendben előforduló arzéntől, annak előzetesen $MgNH_4AsO_4$ alakban történő leválasztásával meg kell szabadulni, mert különben az arzént is megtitráljuk az antimonnal együtt. Az egyidejűleg jelenlévő bizmut nem zavar, mert az erősen savanyú közegben nem reagál a bikromát-ionnal.

Ötvözetek és kohászati melléktermékek 0,5%-*nál nagyobb antimontartalmának meghatározásánál* az ötvözet összetételétől és várható antimontartalmától függően 0,1—2,0 g anyagot 300 ml-es Erlenmeyer-lombikban 50 ml 1 + 1 kénsavban oldunk, majd kénsavfüstig bepároljuk, és kb. 2 óra hosszat kénsavfüstös állapotban tartjuk. (Ha az anyag kénsavban rosszul oldódik, néhány ml 1 + 1 salétromsavat is adunk hozzá. Lehűlés után 25 ml 1 + 1 kénsavat adunk hozzá és 250 ml-re feltöltjük.

Titráláskor 200 ml-es pohárba 5—10 mg antimont tartalmazó részletet (20—50 ml) pipettázunk ki az oldatból, és az oldott SO_2 nyomaitól jól kifőzzük. Lehűlés után 20 ml Knop-féle savkeveréket és 10 ml tömény sósavat adunk hozzá, és vízzel kb. 100 ml-re egészítjük ki. Ezután 5,00 ml káliumbikromát-oldatot adunk hozzá, majd 30 perc állás után vas(II)szulfáttal titráljuk.

Az ónbronzok vagy csapágyfémek óntartalma nem zavar, mert az ón a kénsavas oldatban ón(IV)-szulfát alakban lesz. Hasonlóképpen nem zavar az esetleg kiváló ólomszulfát sem. Ezüsttartalmú anyagoknál a sósav hozzáadása előtt 5 ml 2%-os gummi arabicumot is kell az oldatba adagolni.

Rézfinomítási melléktermékeknél az oldás közben sok oldatlan anyag marad vissza ; ezeket a füstölést követő hígítás után le kell szűrni.

Ha az ötvözet antimontartalma 0,01—0,5% *között van*, akkor a bemérést 5 illetve 10 g-ra növeljük, de csak 2 g anyagnak megfelelő részletet párolunk be kénsavfüstig. A módszer egyébként változatlan.

Vörösrezek és rézötvözetek 0,01% *alatti, nyomszennyező antimontartalmának meghatározására*, a várható antimontartalom szerint, 0,01—0,005% Sb között 20 g, 0,005—0,001% Sb-ig 50 g, ez alatt 100 g ötvözetforgácsot magas alakú 1 illetve 2 literes pohárban kis részletekben adagolt 1,25 fs.-ú salétromsavval oldunk. A nitrogénoxidokat jól kifőzzük, majd kb. 200 ml-re hígítjuk ; 50 ml magnézia-mixturát, 5 ml 10%-os ammóniumdihidrogénfoszfátot és hűtés közben annyi tömény ammóniát adunk hozzá, míg minden rézhidroxid csapadék teljesen fel nem oldódik. Az oldatot kb. 12 órán át állni hagyjuk, majd a $MgNH_4PO_4$ kollektorral együtt levált $MgNH_4AsO_4$-ot leszűrjük. A csapadékból az arzén meghatározható.

Az oldathoz salétromsavas neutralizálás után 5 ml 5%-os $MnSO_4$-oldatot és 5 ml 0,1 n $KMnO_4$-ot adunk, MnO_2 kiválásig főzzük, szűrjük, rézmentesre mossuk a csapadékot. A csapadékot a lecsapó edényben 20 ml 1 + 1 kénsav és 5 ml 10%-os $NaNO_2$ elegyében oldjuk, kénsavfüstig bepároljuk, 2 órán át hevítjük. Lehűlés után 50 ml vizet adunk hozzá és az SO_2-nyomokat kifőzzük. Az oldatot 200 ml-es pohárba mossuk át és az előbb ismertetett módon, tízszeresen hígított mérőoldatokkal megtitráljuk.

Néhány üzemi meghatározás eredményét a 3. táblázatban láthatjuk.

Összefoglalás

Az antimon polarometrikus meghatározására igen alkalmas módszer az Sb(III)-ionok oxidációja bikromát-ionnal. Az oxidálószer feleslegét vas(II)-ionnal titráljuk vissza. A titrálás végpontjának jelzésére + 1,0 volttal polarizált forgó platinaelektródot használunk.

3. táblázat

Üzemi antimonmeghatározások

Anyag	Alkotórészek %-ban														
	Cu	Pb	Sn	Zn	Bi	Cd	As	Se	Fe	Al	Ag	Si	Ni	Sb titr.	Sb grav.
Sn—Sb bronz	84,2	1,20	12,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,85	1,80
Csapágyfém	6,6	1,9	R	0,18	0,25	0,98	0,08	—	0,11	—	—	—	—	10,80	10,75
Forrasz	17,3	—	—	17,5	—	—	—	—	0,40	0,43	49,6	—	—	14,00	13,98
Elektrolízis-iszap	21,6	5,5	0,3	—	—	—	0,14	0,52	—	—	3,8	1,5	—	11,40	11,30
Sárgaréz	69,9	—	—	29,05	0,005	0,002	0,002	—	—	—	—	—	—	0,0032	
														0,0039	Színképelemzéssel
														0,0030	
														0,0035	0,004

	Színképelemzéssel meghatározott összetétel %-ban													Sb titr.	Sb színkép
Kereskedelmi vörösréz I.	R	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04	—	0,01	—	—	—	0,37	0,15	0,16
II.	R	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	—	0,01	—	—	—	0,21	0,07	0,07
III.	R	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,07	—	0,01	—	—	—	0,35	0,01	0,01

A titrálásokat 100 ml térfogatban 20 ml kénsav—foszforsav keverék (Knop-oldat) és 10 ml konc. sósav jelenlétében végezzük, 30 perces állás után. A titrálásra használt mérőoldat 1 ml-e 3,51 mg Sb-t mér.

Megvizsgáltuk az anionok és a kationok zavaró hatását. Zn, Al, Cu, Ni, Co, Fe(III), Sn(IV), Pb, Bi, Cd, Mn(II), Be nem zavar. Ag jelenlétében az AgCl kicsapódásának megakadályozására gummi arabicumot kell védőkolloidul adni az oldatba. SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^- nem zavar. Az arzént előzetesen el kell távolítani $MgNH_4AsO_4$ alakban.

A módszer mikro meghatározásra is alkalmas. 10 mikrogramm antimon 100 ml térfogatban 6% pontossággal határozható meg.

A polarometrikus titrálás jól használható rézalapú ötvözetek (bronzok), csapágyfémek, forraszanyagok, kohászati melléktermékek (iszapok) antimontartalmának meghatározására. Alkalmas a néhány ezred %-nyi antimonszennyezés meghatározására elektrolitrézben és különböző rézötvözetekben.

A titrálás pontossága általában 1,0%.

Polarometric titrations with rotating platinum electrode. III. The polarometric determination of antimony. *I. Bozsai*

The polarometric determination of antimony described above is based on the oxidation of Sb(III) ion by a solution of dichromate ions. The excess of dichromate is back-titrated with a solution of ferrous sulphate. The end-point of the titration was observed with an rotating platinum electrode which was anodic polarized to 1,0 Volt.

The titrations has been made in a volume of 100 mls in the presence of 20 ml H_3PO_4—H_2SO_4 mixture (Knop solution) and 10 ml conc. HCl, after 30 minutes. 1 ml titrant corresponds 3,51 mg Sb.

There has been made investigation to interference of different cations and anions.

Zn, Al, Cu, Ni, Co, Fe(III), Sn(IV), Pb, Bi, Cd, Mn(II) ions do not interfere. In presence of Ag a protecting colloid—e. g. arabic gum—should be used to prevent coagulation of AgCl. SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^- do not interfere. Arsenic has to be precipitated previously as $MgNH_4AsO_4$. 10 micrograms of antimony in a volume of 100 mls can be determined with a precision of 6%.

Polarometric titration is very convenient for determination of antimony contents of copper alloys (bronzes), babbits, solders metallurgical by-products (slimes). It can be used to determine traces of some thousandths percents of antimony in electrolytic copper and other copper alloys. The method is in general accurate to $\pm$ 1,0%.

Budapest, Rákosi Mátyás Vas- és Fémművek kémiai laboratóriuma.

Érkezett: 1954. XII. 30.

Kiegészítő vizsgálatok a kalcium, stroncium és bárium egymás mellett történő lángfotometriás mikromeghatározásához

Kevés bárium mérése sok kalcium és stroncium mellett

PUNGOR ERNŐ és HEGEDÜS ANDRÁS

A közelmúltban eljárás jelent meg a Ca, Sr és Ba egymás mellett történő lángfotometriás mérésére[1]. Az eljárás szerint a Ca-ot 0,1 mm-es résnyílással 423 mμ-on, a Sr-ot azonos résnyílással 460 mμ-on és a Ba-ot 0,2 mm-es résnyílással 870 mμ-on mérhetjük a legelőnyösebben. A közlemény megemlíti, hogy a Ba mérését 870 mμ-on 0,5 mm-es résnyílás esetén jelentősen zavarja a Ca és Sr jelenléte. Ha a rést 0,2 mm-re szűkítjük, akkor a zavarás adott koncentrációtartományban elhanyagolhatóvá válik. Az említett közlemény megjelenése óta többszáz mérésben láttuk igazolva azt, hogy a leírt módszerrel, a megadott körülmények között, teljes biztonsággal határozhatjuk meg egymás mellett a három alkáliföldfémet.

A hivatkozott közlemény beszámol arról is, hogy a Ca és Sr esetén, a kisebb gerjesztési energiát jelentő hullámhosszaknál (Ca_{624}, Ca_{554}, Sr_{670}) a rés szűkítésével nem szüntethető meg a másik két alkáliföldfém zavaró hatása. További, az alkálifémek csoportjában végzett lángfotometriás vizsgálatok során beigazolódott,[2] hogy a könnyen ionizálódó alkálifémeknél, bizonyos hullámhosszakon, a zavarás oka a láng elektronkoncentrációjának megváltozására vezethető vissza, amikoris a rés szűkítésével nem változtathatunk a zavarás százalékos értékén.

A fent leírt kísérleti eredmények mintegy szükségessé tették, hogy megvizsgáljuk, miért válik gyakorlatilag teljesen elhanyagolhatóvá a rés szűkítése esetén a Ca és Sr zavaró hatása a Ba meghatározására. Az a tény, hogy a zavarás mértéke a résnyílástól függ, arra utalt, hogy a zavarás okát nem a lángban lejátszódó reakciókban, hanem a három alkáliföldfém magasabb hullámhosszaknál mutatkozó színképében kell keresnünk. Ezért első lépésként felvettük a három alkáliföldfém spektrumát.

[1] *Hegedüs A., Millner T., Pungor E.:* Magy. Kém. Folyóirat, 57. 1953. 304.

[2] *Pungor E., Zapp E.:* Magy. Kém. Folyóirat.

Méréseinkhez a Beckman DU láng-spektrofotométert használtuk. A fotocella áramát az elektroncső rácsára kötött 10 000 MΩ-os ellenálláson folyattuk át. A rést az 1. táblázat értelmében 0,08 mm-re nyitottuk, hogy minél nagyobb felbontást érjünk el. A táblázatban a Beckman DU spektrofotométerre érvényes, számított félértékszélességeket tüntettük fel különböző hullámhosszaknál és 0,08, 0,2 és 0,5 mm-es résnyílásnál.

1. táblázat

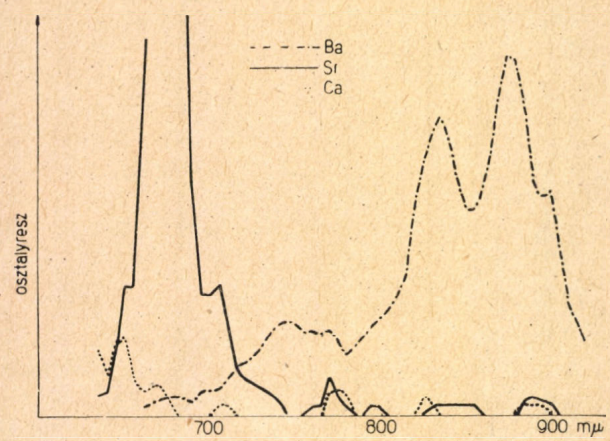
Adott résnyíláshoz tartozó félértékszélességek különböző hullámhosszakon Beckman DU spektrofotométernél

Hullámhossz mμ-ban	Félértékszélesség, mμ-ban		
	rés = 0,5 mm	rés = 0,2 mm	rés = 0,08 mm
600	—	—	4,20
650	—	—	5,05
700	27,0	12,0	5,88
750	30,8	13,6	6,74
800	34,5	15,3	7,68
850	38,6	17,0	8,30
900	42,7	18,9	9,35

Az 1. táblázat adatai szerint a 0,5 mm-es résnyílásnál 870 mμ-on kb. 80, 0,2 mm-es résnyílásnál kb. 35 és 0,08 mm-es résnyílásnál pedig csupán kb. 18 mμ-nyi színképtartomány esik a fotocellára. A porlasztáshoz egy korábbi közleményünkben ismertetett fémporlasztót használtunk,[3] melynél az O_2-túlnyomást 1,19, a H_2-túlnyomást pedig 0,35 atm-ra állítottuk be.

Az alkáliföldfémek zavarásának additív jellege 670—930 mμ között

Az alkáliföldfémkloridok gyengén savanyú (<0,01 m HCl), $5 \cdot 10^{-3}$ mól/liter koncentrációjú oldataival végzett méréseinket, ahol a λ hullámhossz függvényében a három alkáliföldfém emisszióját vizsgáltuk, az 1. ábrában foglaltuk össze. A 2. táblázat mutatja be a különböző hullámhosszakon a három alkáliföldfém által gyakorolt zavaró hatás additív jellegét.



1. ábra

A Ca, Sr, Ba emissziós spektruma 650—950 mμ között gyengén savanyú oldatban vizsgálva

Az 1. ábra szerint a vizsgált 300 mμ-nyi színképtartományban mindhárom alkáliföldfém létrehoz kisebb-nagyobb intenzitású és kiterjedésű sávokat. Rávilágít ez az ábra azonban arra is, hogy megfelelő résnyílást és hullámhosszt választva, valóban biztosítani tudjuk a legkisebb zavarás feltételeit, pl. $\lambda = 870$, $\lambda = 813$ és $\lambda = 750$ mμ-nál.

2. táblázat

Ca koncentráció $5 \cdot 10^{-3}$ m/l
Sr koncentráció $5 \cdot 10^{-3}$ m/l
Ba koncentráció $5 \cdot 10^{-3}$ m/l

Hullámhossz mμ-ban	Ca	Sr	Ba	A Ca + Sr + Ba emissziója
	emissziója			
700	—	14	2,8	17
730	—	3	8	11,1
750	—	—	10,5	10,5
775	3	2	8	13
825	2	—	29	31
830	1	1	32,5	24,5
880	1	1	41,5	43
890	1	2	27	29,8

A 2. táblázat adatai kétséget kizáróan igazolják, a zavarás additív jellegét. Ezek szerint a Ba emisszióját úgy zavarja a Ca és Sr, hogy a közös sávot tartalmazó hullámhosszakon hozzáadódik egymáshoz a három alkáliföldfém által kisugárzott fényintenzitás. A zavarás additív jellege lehetővé teszi számunkra, hogy majdnem nagyságrenddel érzékenyítsük a Ba meghatározását — a korábban megjelent dolgozatunkban leírt érzékenységhez viszonyítva[1] — Ca és Sr jelenlétében azáltal, hogy a rést a Ba meghatározásánál 0,5 mm-re nyitjuk, és az ily módon előálló nagyobb zavarás okozta hibát korrekciós számítással szorítjuk a megengedett határok közé.

A korrekciós számítás levezetése két hullámhosszon történő mérés esetén

A zavarás additív jellege miatt, egyugyanazon zavaró anyag esetén, bármely hullámhosszon felírható a következő összefüggés:

$$E_1 = E_1^0 + \Delta E_1 \qquad (1)$$

ahol E_1 = a λ_1 hullámhosszon mért emisszió, zavaró fém jelenlétében,
E_1^0 = a λ_1 hullámhosszon mért emisszió, zavaró fém távollétében és
ΔE_1 = a zavaró fém vagy fémek emissziója λ_1 hullámhosszon.

[3] *Pungor E., Hegedüs A.:* Magy. Kém. Lapja, 9. 1954. 178.

Azonos zavaró fémek jelenlétében a E_1 csak az illető fémek koncentrációjának ismeretében adható meg. Hogy ezt a koncentrációmérést elkerüljük, méréseinket két hullámhosszon végezzük. Per analogiam felírhatjuk tehát:

$$E_1 = E_1^0 + \Delta E_1$$
$$E_2 = E_2^0 + \Delta E_2 \qquad (2)$$

ahol a 2-es index a λ_2 hullámhosszhoz való tartozást jelenti. Tekintettel arra, hogy a Ba mérőgörbék $\lambda_1 = 870$ és $\lambda_2 = 750$ mμ-nál 0—800 γ Ba/ml koncentrációtartományban egyaránt lineárisak, s ugyanezt a függést mutatja a Sr és Ca koncentráció—emisszió összefüggése is, ezért bármelyik koncentrációra érvényes, hogy

$$a = \frac{E_1^0}{E_2^0} \quad \text{és} \quad b = \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} \qquad (3)$$

valamint

$$E_2^0 = k_2 \cdot c \qquad (4)$$

ahol c a keresett koncentráció. A (3) és (4) egyenleteket behelyettesítve az (1) és (2) egyenletekbe:

$$E_1 = a \cdot k_2 \cdot c + b \cdot \Delta E_2 \qquad (5)$$

$$E_2 = k_2 \cdot c + \Delta E_2 \qquad (6)$$

A ΔE_2 kiküszöbölése végett beszorozzuk a (6) egyenletet b-vel és elvégezzük a kivonást

$$E_1 - b \cdot E_2 = (a \cdot k_2 - b \cdot k_2) \cdot c \qquad (7)$$

Ebből

$$c = \frac{E_1 - b \cdot E_2}{k_2 \cdot (a - b)} \qquad (8)$$

Fentiek értelmében kis mennyiségű Ba-ot úgy határozhatunk meg Ca és Sr jelenlétében, hogy szigorúan állandó értékeken tartott porlasztóbeállítás mellett, minden új méréssorozat megkezdése előtt egy alkalommal felvesszük a két kiszemelt hullámhosszon, a mi esetünkben 870 és 750 mμ-on az ismert koncentrációjú Ba-oldat emisszióját. A mért adatokból kapjuk az a és k_2 értékét. Ugyanakkor felvesszük külön-külön a Ca és a Sr adott koncentrációjú oldatainak emisszióját a szóban forgó két hullámhosszon. Utóbbi mérések szolgáltatják a b konstans értékét. Ezután elvégezzük a Ba méréseket azonos résnyílás mellett, 0—10 γ/ml koncentrációtartományban, bármilyen arányú keveréknél mindkét hullámhosszon és a (8) képlettel számítjuk ki a keresett Ba-koncentrációt. Ha a Ba mellett a Ca és Sr együtt van jelen, akkor meg kell mérnünk előbb a korábban megjelent közleményünk szerint 423, illetve 460 mμ-on a Ca, illetve a Sr koncentrációját,[1] a nyert adatok segítségével azonos arányú Ca + Sr keveréket állítunk elő és ezzel határozzuk meg a b konstans értékét.

A két hullámhosszon történő mérési elv alkalmazása

Adott esetben tehát módunkban áll a leírt metodika segítségével egy adott elem koncentrációmérésénél az illető elem emisszióját két hullámhosszon mérve, számítással korrigálnunk a másik vagy a másik két elem zavarását. Ezzel az eljárással végzett méréseink eredményeit a 3. és 4. táblázat

3. táblázat

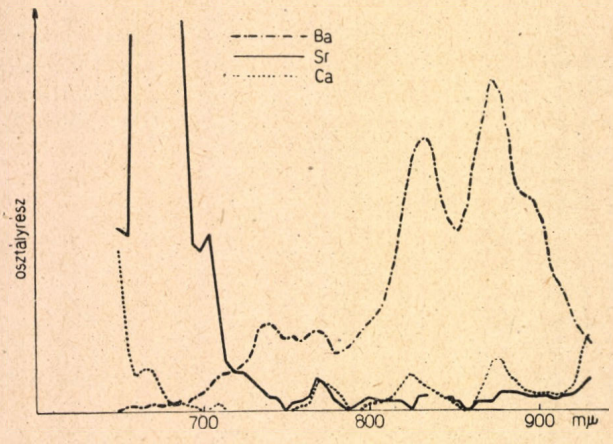
Bemért Ba^{2+} γ/ml	A hitelesítő görbe alapján számított Ba^{2+}, γ/ml	Korrekciós számítással kapott Ba^{2+}, γ/ml	A zavaró anyag: minősége	A zavaró anyag: mennyisége γ/ml	A számításnál felhasznált konstansok: a	b	k_2
50	80,5	39	Ca	400	3,2	3,95	0,46
100	134	102					
1	17,2	0,84					
2	17,6	1,48					
5	20,2	2,2					
10	26	9,3	Sr	400	3,2	0,85	0,46
50	65,8	48,8					
100	122	107,5					
5	53	3					
20	58	7,1	Ca	400	3,2	1,66	0,46
50	94,5	47,2	és				
100	152	114	Sr	400			

4. táblázat

Bemért Ba^{2+} γ/ml	A hitelesítő görbe alapján számított Ba^{2+}, γ/ml	Korrekciós számítással kapott Ba^{2+}, γ/ml	A zavaró anyag: minősége	A zavaró anyag: mennyisége γ/ml	A számításnál felhasznált konstansok: a	b	k_2
1	10	2,1	Ca		3,42	3,52	0,169
2	11,8	1,94					
5	15,4	5,33					
10	20,6	9,7	Sr	400	3,42	0,52	0,169
40	53,5	44,0					
80	98,0	88,5					
1	35,5	0,29					
2	36,5	1,16	Ca				
5	42	1,74	+	400			
10	46,8	9	Sr		3,42	1,37	0,169
40	79,5	45,3		400			
80	124	92					
10	29,1	9	Ca	200			
			+				
			Sr	200			

tartalmazza. A 3. és 4. táblázat adatait más és más porlasztóbeállítás mellett vettük fel. Látható, hogy a Ba-nál és a másik két alkáliföldfémnél nem egyirányú a porlasztóbeállítás ($H_2 : O_2$ arány) okozta változás a két vizsgált hullámhosszon. Ha a Ba emissziója abszolút értékben csökken, ami a k_2 értékének csökkenését vonja maga után, akkor a Ca és Sr emissziója nagyobb mértékben csökken $\lambda_1 = 870$ mμ-nál, ami a b konstans csökkenését eredményezi. A Ba emissziója ugyanakkor 750 mμ-nál erősebben csökken, mint 870 mμ-nál, ami az a konstans növekedésével jár együtt. A 4. táblázat utolsó adatát ugyanazon Ca : Sr koncentrációarány, de más koncentrációérték mellett vettük fel. Ez a körülmény nem jelent változást a mérés eredményében.

A (8) képletből önként adódik és ezt a 3. és 4. táblázat is igazolja, hogy a számítás és ezáltal a meghatározás pontossága, használhatósága az a és b konstans értékétől függ. Minél közelebb esnek ezek egymáshoz, annál nagyobb a korrekciószámítás hibája. Ezért bizonytalan pl. a kevés Ba meghatározása sok Ca jelenlétében. Látható azonban a 3. és 4. táblázatokban az is, hogy a porlasztóbeállítás, vagyis a $H_2 : O_2$ arány, pontosabban a disszociációs egyensúlyok megváltoztatása a lángban, együtt jár az a és b konstans megváltozásával. Ha tehát a molekulaspektrumok szerkezetét, pl. nagy mennyiségű idegen anyagnak a porlasztásra

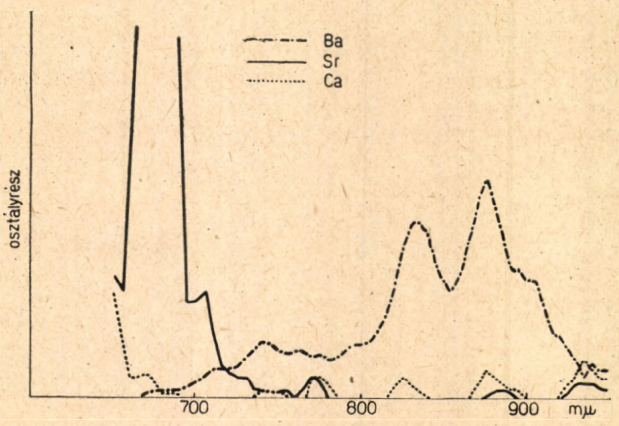


2. ábra

A Ca, Sr, Ba emissziós spektruma 650—930 mμ között etilalkohol és butilalkohol jelenlétében

szánt oldathoz való keverésével megváltoztatjuk, akkor a λ_1 és λ_2 hullámhosszakon mérhető intenzitásokban olyan eltolódást érhetünk el, mely az a és b konstans értékét a mérés szempontjából kedvezőbbé alakítja. E célból felvettük az $5 \cdot 10^{-3}$ mól/liter koncentrációjú földalkálikloridok spektrumait az 1. ábra analógiájára 10% n-butilalkolt és 20% etilalkoholt tartalmazó oldatban (2. ábra) és külön HCl-ra 2 n töménységű oldattal (3. ábra).

Amíg a Ba emissziójának aránya a két hullámhosszon nem változott az alkoholos oldatok porlasztásakor, csak az emisszió abszolút értéke nőtt, addig a Ca és Sr emisszióviszonya nagyobb változáson ment át. A 2. ábrán látható spektrum alapján



3. ábra

A Ca, Sr, Ba emissziós spektruma 650—950 mμ között 2 n HCl-es oldatban vizsgálva

nyilvánvaló a b konstans megváltozása. Az erősen sósavas oldat porlasztásával kapott spektrumok nem mutattak lényeges változást jellegükben a semleges oldattal kapott spektrumokkal szemben, csak az emisszió abszolút értéke csökkent (3. ábra). A nagy HCl-koncentráció nem képes az alkalmazott láng hőmérsékletén az oxidspektrumot megváltoztatni.

5. táblázat

Bemért Ba^{2+}, γ/ml	A hitelesítő görbe alapján számított Ba^{2+}, γ/ml	Korrekciós számítással kapott Ba^{2+}, γ/ml	A zavaró anyag		A számításnál felhasznált konstansok		
			minősége	mennyisége, γ/ml	a	b	k_2
1	35	1,08					
2	35,5	1,74					
5	39,3	—	Ca	400	3,40	2,56	0,462
10	44,3	4,55					
40	82,5	43,5					
80	112,5	82,5					
1	14,2	1,22					
2	15,6	2,17					
5	18,4	6,1	Sr	400	3,40	0,725	0,462
10	22,9	10,5					
40	51,7	37,2					
80	96	84,5					
1	47,2	0					
2	48,0	1,48					
5	51	5,23	Ca	400			
10	56	9,1	+		3,40	1,49	0,462
40	86	41	Sr	400			
80	130	80,5					

Az 5. táblázat adataiból kitűnik, hogy az alkoholos oldat alkalmas a Ca mellett történő Ba-mérésre is. Ugyanakkor a Sr és Ca + Sr jelenlétében a b konstans nagyobb, mint az alkoholt nem tartalmazó oldatnál.

Méréseink folyamán gyakran tapasztaltuk, hogy a kevés alkáliföldfémkloridot tartalmazó oldatok alkáliföldfém-koncentrációja kisebb-nagyobb mértékben csökkent a tárolás folyamán, a tároláshoz használt üveg minőségétől függően. Ezért szükséges, hogy a kalibráló oldatokat mindig frissen készítsük.

Összefoglalás

Beckman DU láng-spektrofotométerrel végzett méréseink folyamán beigazoltuk, hogy a résnyílás leszűkítésével a Ca, Sr és Ba színképéből kiválaszthatunk olyan tartományokat 650 és 930 mμ között, melyeknél a Ca és Sr zavaró hatása a Ba mérésére elhanyagolható. Ebben a színképtartományban a nagyobb résnyílás mellett tapasztalható zavaró hatás a Ba mérésére additív jellegű. Ezt a tényt használtuk fel egy olyan metodika kidolgozására, amellyel a Ba koncentrációját nagy résnyílás mellett két hullámhosszon mérjük, és az előálló jelentős hibát korrekciós számítással küszöböljük ki. A molekulaspektrum jellegének változtatásával, hol a Ca és Ca + Sr, hol a Sr és Ca + Sr jelenlétében mérhetjük előnyösebben a kevés Ba-ot sok Ca és Sr jelenlétében.

Untersuchungen zur flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander. Mikrobestimmung des Bariums neben Calcium und Strontium. *E. Pungor* und *A. Hegedüs*

Verfasser befassten sich mit der flammenphotometrischen Mikrobestimmung des Bariums in Gegenwart anderer Erdalkalisalze und empfehlen eine rechnerische Methode, die die Bariumbestimmung trotzt Störung der molekularen Bandenspektren ermöglicht.

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete és Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet.

Érkezett: 1955. I. 21.

Tapasztalatok hazai szénhamuk urántartalmának kromatográfiás meghatározásával kapcsolatban

SZONNTAGH JENŐ, FARÁDY LÁSZLÓ és JÁNOSI ANTAL

H. Burstall és *R. A. Wells*[1] 1950-ben módszert dolgoztak ki az uránnak ércekből történő kromatográfiás elválasztására. A módszer lényege az, hogy a feltárt ásványt vagy ércmintát etiléter—salétromsav oldószereleggyel való szuszpendálás után aktivált cellulózzal töltött kolonnára visszük, és az oldószerkeveréket időnkint pótolva, az oldatot a kolonnán átszivárogni hagyjuk. A fémsók nagy részét a cellulóz adszorbeálja, egyedül az urán megy át, a többi fém az uránhoz képest lassan mozog az oszlopon.

Feladatunk néhány hazai szénhamu urántartalmának meghatározása volt. A sok kísérő elem miatt a klasszikus analitika módszereivel a meghatározás igen hosszadalmasnak látszott. Minthogy más, könnyen elvégezhető módszert nem találtunk[2, 3, 4], a szénhamu urántartalmának kromatográfiás módszerrel történő elválasztása mellett döntöttünk. Mivel fenti szerzők módszerüket nem szénhamura alkalmazták, valamint az általuk megjelölt Whatman Ashless Tablets cellulózféleség helyett Whatman Ashless No. 214 állt rendelkezésünkre, előkísérleteket kellett végeznünk.

A következőkben nem térünk ki az eredeti eljárásra, csupán saját vizsgálatainkat és azokat a változtatásokat közöljük, melyeket az eredeti módszeren eszközölnünk kellett.

[1] *H. Burstall, R. A. Wells:* The Analyst, 76. 1951. 388.
[2] *Gmelins* Handbuch der anorg. Chemie. Uran u. Isotopen. 55. Chemie GMBH, Verl. Berlin, 1936.
[3] *Stackelberg:* Polarographische Arbeitsmethoden. Walter de Gruyter, Berlin, 1950.
[4] *G. O. Müller:* Praktikum d. quant. anorg. chem. Analyse. Hirzel Verlag, Leipzig, 1951.

1. A cellulózzal kapcsolatos kísérletek

Igen sok cellulózféleséget (különféle szűrőpapírok, cellulóz szállópor, vatta stb.) kipróbáltunk, s a rendelkezésünkre állók közül a vizsgálatok elvégzésére a Whatman Ashless No. 214 kromatográfpapírt és a Schleicher—Schüll kékcsíkos szűrőpapírt találtuk alkalmasnak.

A Whatman papírt ívben kaptuk. 10 g-ot kb. 10×10 mm-es darabokra vágva 65 ml 5%-os salétromsavval aktiváltunk úgy, hogy gázlángon 3 perc alatt forrásba hoztuk és 20 percig főztük. Az aktiválás befejeztével a savat leszivattuk róla, desztillált vízzel nitrátmentesre mostuk, 90 ml 96%-os alkoholt, 90 ml absz. alkoholt, végül 450 ml absz. étert szivattunk rajta keresztül.

Az ily módon előkészített vízmentes aktív cellulózt használtuk a kolonnák megtöltésére. Bemért uránmennyiségekkel végzett kromatográfiás kísérleteink (1. táblázat) azt mutatják, hogy fenti papírral az uránmeghatározás csak mintegy 5%-os veszteséggel volt lehetséges.

A kékcsíkos szűrőpapír aktiválása ugyanolyan körülmények között történt, mint a Whatman Ashless papíré, de az uránveszteség a kromatografálás alkalmával itt jóval többnek (átlagban 15%) mutatkozott (1. táblázat).

Megkíséreltük a fenti cellulózfajták regenerálását. A regenerálási kísérleteket olyan cellulózzal végeztük, melyen már feltárt szénhamut kromatografáltunk, tehát erősen szennyezett volt. A cellulózpépet a kolonnából kitolva, a felső, mintegy 1 cm-es réteg kivételével a többit 1%-os salétromsavban áztattuk hidegen 4 órán át, majd leszivattuk, és 1%-os salétromsavval mostuk. Ezután

1. táblázat

Cellulóz minősége	Cellulózoszlop hossza, cm	Az oszlop mosására felh. oldószer, ml	A szedőben felf. U-tartalmú oldat, ml	Átfolyási sebesség, ml/5 sec	Bemért U, mg	Meghatározott U, mg	Veszteség %
Whatman Achless No 214	6,5	250	84	45	0,71	0,67	5,6
«	8,0	100	130	25	1,77	1,70	4,0
«	15,0	100	150	30	0,71	0,67	5,6
«	5,5	250	76	50	0,71	0,68	4,2
«	6,0	250	130	35	0,69	0,66	4,3
Schleicher—Schüll kékcsíkos szűrőpapír	12	250	60	12	0,67	0,56	16,5
«	11,5	250	125	6	0,69	0,60	13
«	9,5	250	105	18	0,67	0,58	14
«	6,5	250	84	45	0,71	0,56	21
«	10	250	150	25	0,71	0,64	9,8

desztillált vízzel a mosást nitrátmentességig folytattuk, végül a fentebb közölt alkoholos és éteres mosást alkalmaztuk.

A regenerált cellulóz a 2. táblázat tanúsága szerint ugyanolyan jól felhasználható, mint az eredeti. A regenerálás módjától és számától függően azonban minősége leromolhat, ami megnyilvánul abban, hogy uránt köt meg. Ez ellenőrizhető, ha minden szénhamuból történő uránmeghatározást úgy végzünk, hogy előtte bemért uranilnitrátot kromatografálunk ugyanazon oszlopon, majd szedőt cserélve töltjük fel a kolonnára a feltárt anyagot.

Annak ellenőrzésére, hogy a cellulóz az uránionon kívül a többi ionokat valóban megköti-e, célszerű minden szénhamu kromatografálása után a leeresztett éteres oldatot minőségileg vasra megvizsgálni. Ha vas kimutatható, a kromatografálást meg kell ismételni, a cellulózt újra aktiválni kell a már leírtak szerint, de csak 5—10 percig.

2. táblázat

Cellulóz minősége	Cellulózoszlop hossza, cm	Az oszlop mosására felh. oldószer, ml	A szedőben felf. U-tartalmú oldat, ml	Átfolyási sebesség, ml/5 sec	Bemért U, mg	Meghatározott U, mg	Veszteség %
Whatman Ashless No 214 egyszer regenerálva	14	250	150	12	0,67	0,64	4,5
«	15	250	150	12	0,71	0,68	4,2
Whatman Achless No 214 kétszer regenerálva	10,5	100	110	25	1,45	1,33	8
«	10,5	100	100	25	1,51	1,46	3,3
Whatman Ashless No 214 háromszor regenerálva	10,5	100	95	25	1,64	1,57	4,2
«	9,5	100	105	25	1,54	1,43	8

2. Szénhamu urántartalmának kromatográfiás elválasztása

A felhasznált szénhamuk 40—50%-os SiO_2-tartalma miatt az eredeti cikkben leírt módszert követni nem tudtuk. Kísérleteink során több feltárási és elválasztási módszert próbáltunk ki és legjobbnak a következőt találtuk:

2—3 g kb. 900 C°-on kiizzított szénhamut mintegy nyolcszoros mennyiségű kálium-nátrium-karbonáttal platinatégelyben feltártunk. Feltárás után tömény salétromsavval felvéve, kétszer szárazra pároltuk. Bepárlásnál feltétlenül platinatálat kell használni, mert porcelántól alkalmazása esetén uránveszteség lép fel. Az anyagot mintegy 20 ml salétromsavval újra felvéve, szűrtük és alapos salétromsavas mosás után platinatálban szárazra pároltuk. Ezután 10–20 ml előírt (5 tf./tf.-%-os) éter—salétromsav oldószerkeverékkel felvettük, üvegbottal jól összekevertük és a kolonnára vittük. A platinatál tartalmát hasonló mennyiségű oldószerrészletekkel teljesen átvittük a kolonnára, majd szakaszos mosás következett, összesen kb. 100 ml oldószerrel.

Egyebekben a műveletek végrehajtásánál felhasznált eszközök és módszerek a forrásmunkában leírtakkal megegyeztek.

3. Az urán meghatározása

Az urán meghatározását fotometrikus úton végeztük[5].

A felfogó edényben összegyűlt oldathoz vele azonos térfogatú desztillált vizet téve, ledesztilláltuk az étert és a nyert vizes oldatot platinatálban kis térfogatra pároltuk be, majd 2—3 ml tömény kénsavat adtunk hozzá, és kéntrioxidgőzök megjelenéséig melegítettük. Kihűlés után vízzel kb. 25 ml-re hígítottuk, az esetleges mechanikai szennyeződésektől (cellulóz stb.) megszűrtük, 50 ml-es normállombikba mostuk. Hozzáadtunk 5 ml 10%-os káliumferrocianid-oldatot, mely 1% nátriumszulfitot is tartalmazott. 50 ml-re feltöltve 15 perc mulva fotometráltuk.

Az extinkció méréséhez felhasznált ún. »tiszta oldószer« nátriumszulfitot és káliumferrocianidot tartalmazott.

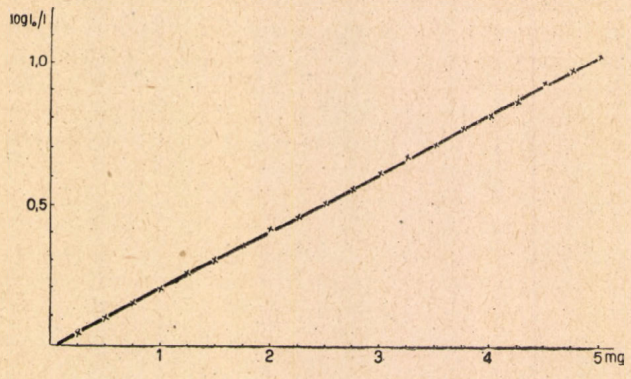
Méréseinket UM—2 szovjet gyártmányú univerzál monokromátorral végeztük 10 mm-es küvettával, a fényforrás higanygőzlámpa volt, az alkalmazott hullámhossz 5461 Å. A mérést el lehet végezni Pulfrich-fotométer segítségével is.

A mérőgörbe felvételéhez p. a. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-ból beméréssel törzsoldatot készítettünk, és ennek hígítása útján az előbbi kémszerekkel kapott különböző töménységű uránferrocianid-oldatok extinkcióját mértük. A mérőgörbe az 1. ábrán látható.

4. Alkalmazás

A leírt módszer segítségével Pécs környéki szénhamuk vizsgálatát végeztük el. A 3. táblázat néhány vizsgálati eredményt tartalmaz. Eszerint a

[5] *J. Csernikov, E. Guldina:* Z. anal. Chem., *96.* 1934. 257.



1. ábra

Urán mérőgörbe. A tiszta $UO_2(NO_3)_2$-oldathoz 1 ml 2 n kénsavoldatot adunk, mely 1% nátriumszulfitot tartalmaz, 50 ml-re feltöltve, 15 perc mulva fotometráljuk, 10 mm-es küvettában, 5461 Å hullámhossznál (fényforrás: Hg-lámpa)

megvizsgált szén- és pernyehamuk átlagos urántartalmát 0,017%-nak találtuk. Az eredmények 15%-on belül reprodukálhatók voltak.

3. táblázat

A minta száma	Bemérés	Cellulózoszlop hossza, cm	Oszlop mosására felh. oldószer, ml	Átfolyási sebesség ml/5 sec	A szedőben felf. U-tartalmú oldat, ml	U mg	Hamu U-tart. %
3.	2,3452	12,0	250	15	130	0,87	0,037
22.	2,6145	9,0	98	25	130	0,41	0,015
23.	2,4657	9,5	100	20	116	0,39	0,016
41.	2,6557	10,5	100	20	120	0,39	0,014
41.	2,4934	9,5	100	25	138	0,37	0,012
43.	2,5294	10,5	100	25	98	0,32	0,011
50.	2,5283	10,5	100	20	124	0,25	0,008

A módszer alkalmazása terén felmerülő egyéb problémákkal kapcsolatban a forrásmunkában közöltekre utalunk.

Befejezésül köszönetet mondunk *Straub Gyula* tanszékvezető docensnek a fotometriás meghatározásokkal nyújtott segítségéért és *Lábdy Kálmán* tanársegédnek a szén- és pernyehamuk előkészítésében való közreműködéséért.

Összefoglalás

Burstall és *Wells* nyomán módosított kromatográfiás eljárást dolgoztunk ki szénhamuk urántartalmának elválasztására, illetve meghatározására. A feltáráshoz kálium-nátriumkarbonátot használtunk. Az elválasztás éter—salétromsav közegben, aktivált cellulózoszlopon történt. Az urán mennyiségi meghatározását fotometrikus úton végeztük, a *Csernikov* és *Guldina* által kidolgozott káliumferrocianidos módszerrel. Kísérleteink azt mutatták, hogy az eljárás kb. 15%-on belül reprodukálható eredményeket szolgáltatott.

Expériances sur la détermination cromatographique de la teneur d'uranium en cendre de charbon hongrois. *E. Szonntagh, L. Farády* et *A. Jánosi*

Nous avons élaboré un procédé cromatographique modifié, d'après *Burstall* et *Wells*, pour séparer et déterminer la teneur d'uranium en cendre de charbon. L'attaque est faite par fusion avec les carbonates alcalins. La séparation s'est produite avec une mixture de l'acide nitrique et de l'éther dans une colonne chargée de cellulose activée. Pour la détermination d'uranium nous employons la méthode photometrique à $K_4[Fe(CN)_6]$, élaboré par *Csernikov* et *Guldina*. Nos expériances ont montré, que la méthode donne des résultats reproduisibles en dedans de 15%.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet és Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1955. I. 21.

Az a-bayerit $Al(OH)_3$ kristályszerkezete

SASVÁRI KÁLMÁN

A bayerit, az $Al(OH)_3$-nak a hydrargillit mellett második polimorf kristályos módosulata, *Fricke*[1] szerint a Bayer-eljárásnál hydrargillit helyett keletkezik, ha az eljárás körülményeit megfelelően módosítjuk. *Fricke* után így is kapta nevét. Bayeritot kapunk böhmitből is, ha azt víz alatt, amely nem savanyú, állni hagyjuk[2,3]. Hidegen kicsapott amorf alumíniumhidroxid[4,5] több hetes vizes mosás után előbb bayeritot ad, és ez nem túl híg lúgban rázva 29—30 C° hőmérsékleten hydrargillitbe megy át. Erről már *Fricke* kimutatta, hogy az $Al(OH)_3$-nak a stabilabb kristályformája. Ebből viszont arra következtettek, hogy a bayerit a hydrargillitnek metastabil módosulata[1,2,6,7,8].

Röntgenvizsgálatok alapján *Fricke*[1] kétfajta, *a*- és *b*-bayeritot különböztet meg, amelyek az 1. táblázat szerint lényegileg csak a *-gal megjelölt néhány interferencia intenzitásában különböznek egymástól, és még ma is ezen interferenciák alapján különböztetjük meg egymástól a két módosulatot

[1] *R. Fricke:* Z. anorg. allg. Chemie, *179.* 1929. 287.; *175.* 1928. 249.

[2] *J. Böhm:* Z. anorg. allg. Chemie, *149* 1925. 205.

[3] *R. Fricke, L. Havestadt:* Z. anorg. allg. Chemie, *188.* 1930. 357.

[4] *R. Fricke:* Kolloid Z. *69.* 1934. 312.

[5] *S. Geiling, R. Glocker:* Z. Elektrochemie, angew. phys. Chem., *49.* 1943. 269.

[6] *Haber:* Naturwiss., *13.* 1925. 1007.

[7] *G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein:* Z. anorg. allg. Chemie, *171.* 1928. 323.

[8] *W. Biltz, G. A. Lehrer:* Z. anorg. allg. Chemie, *172.* 1928. 292.

Viselkedésük alapján a bayeritot az *a*-bayerit és hydrargillit közti átmeneti módosulatnak tekinthetjük. *Kraut* és munkatársai[9] az előbbiek mellett a bayeritnak még egy harmadik módosulatát is találták, amelyet *c*-bayeritnak neveznek. Jól kristályosodott *a*-bayerit előállítására újabban *Schmäh*nél[10] találunk leírást.

A bayerit kristályszerkezetére ez ideig csak kevés utalást találunk. *Montoro*[11] 1942-ben megállapítja, hogy a bayerit hexagonális rendszerben kristályosodik. Elemi testének élhosszúságaira $a_H = 5{,}01$ Å és $c_H = 4{,}76$ Å-öt kapott. Az elemi testben levő molekulák száma $Z = 2$. *Montoro* szerint a bayerit a hydrargillithez hasonlóan réteges rácsot alkot, amely rétegekben az anionok hatszöges szoros illeszkedésű síkban vannak. Két ilyen sík alkot egy réteget. A kationok az anionok alkotta két atomsík között az oktaéderes hézagokban helyezkednek el. 1952-ben *Koemon Funaki* és *Yoshikatsu Shimizu*[12] a bayeritra ugyancsak hexagonális cellát állapítottak meg, amelynek élhosszúságai 0,01 Å-mel nagyobbak, mint *Montoronál*.

Montoro rácsadatai és meggondolásai nagyon valószínűeknek látszanak, mivel az általa adott cellával a Fricke-féle *a*- és *b*-bayerit Debye—Scherrer röntgendiagramja jól indexelhető. Még valószínűbbé teszi megállapításait az, hogy az általa megadott cella nagyon könnyen levezethető a hydrargillit cellájából.

A hydrargillit monoklin rácsa[13] a (001) lappal párhuzamos ionrétegekből épül fel. Minden réteg két-két anionsíkból áll, amelyek között foglalnak helyet a kationok. Az anionsíkokban az $(OH)^-$-ionok hatszöges szoros illeszkedésben vannak. Az egymás után következő rétegekben az anionsíkok a hatszöges szoros illeszkedésnek megfelelően helyezkednek egymásra, de váltakozva A—B és B—A sorrendben követik egymást. Az egyes rétegek oktaéderes hézagjaiban helyezkednek el a kationok, és egyenletes eloszlásban ezek kétharmad részét foglalják el. Egy ilyen rétegnek, a síkjára merőleges vetületét a hydrargillit rács torzulásaitól eltekintve láthatjuk az 1. ábrán. Ehhez a réteghez az ábra szerint egy hexagonális hálózatot készíthetünk, amely, mint látni fogjuk, megfelel a Montoro-féle

1. táblázat

Az a-bayeritről készített röntgenfelvétel indexelése és a Fricke-féle a- és b-bayerittal való összehasonlítása (Cu *Ka sugárzás*)

a-bayerit (saját)		Monoklin cella		*Fricke* által közölt			
				a-bayerit		b-bayerit	
$\sin^2\vartheta$ mért	I_b	$\sin^2\vartheta$ szám.	(*hkl*)	$\sin^2\vartheta$ mért	I_b	$\sin^2\vartheta$ mért	I_b
0,0260	12	0,0261	001	0,0256	n. e.	0,0252	n. e.
0,0313	7	0,0315	110; 020	0,0310	e.	0,0316	e.
0,0576	3	0,0576	111; 021	0,0582*	k. e.	0,0582	k.
0,0766	1	0,0811	211 (tiltott!)	0,0823	n. gy.	0,0832	n. gy.
0,0974	1	0,0944	200; 130	0,0978	k.	0,0967	k.
0,1060	1/2—1	0,1045	002	0,1055*	gy.	0,1055	k.
0,1202	15	0,1205	201; 131	0,1190*	n. e.	0,1190	e.
0,1278	1/2	0,1257	040; 220	—	—	—	—
0,1399	1/2	0,1359	022; 112	0,1377	n. gy.	0,1389	gy.
0,1508	1	0,1519	221; 041	0,1506	n. gy.	0,1488	n. gy.
0,2000	8	0,1989	202; 132	0,1979	e.	0,1965	e.
0,2188	1/2—1	0,2201	240;150;310	0,2170	n. gy.	—	—
0,2306	1	0,2302	042; 222	0,2282	gy.	0,2270	gy.
0,2452	1—2	0,2462	241;151;311	0,2425	gy.	0,2418	gy.
0,2696	1/2	0,2666	023; 113	—	—	—	—
0,2813	5	0,2829	060; 330	0,2784*	k.	0,2776	e.
0,3068	2—3	0,3090	061; 331	0,3046	gy.	0,2999	gy.
0,3269	1/2	0,3246	242;152;312	—	—	0,3197	n. gy.
0,3342	4—5	0,3295	133; 203	0,3312	k.	0,3320	k.
0,3639	1/2	0,3610	223; 043	0,3602	n. gy.	—	—
0,3773	1/2	0,3775	400; 260	—	—	0,3763	n. n. gy
0,4038	3—4	0,4036	401; 261	0,4032	k.	0,4032	k.
0,4267	1	0,4181	004	0,4267	gy.	0,4276	n. gy.
0,4336	1/2—1	0,4350	421;171;351	0,4353	n. gy.	—	—
0,4566	1	0,4553	243;153;313	0,4605	gy.	0,4575	n. gy.
0,4820	2	0,4820	402; 262	0,4860	gy.	0,4812	n. gy.
0,5023	1/2	0,5030	080; 440	0,5008	n. gy.	—	—
0,5215	1—2	0,5181	063; 333	0,5238	gy.	0,5259	n. gy.
0,6162	1—2	0,6127	403; 263	0,6173	gy.	—	—
0,6456	1/2	0,6641	423;173;353	0,6456	n. gy.	—	—
0,6664	1/2	0,6604	460;530;190	0,6658	n.g y.	—	—

n. e. = nagyon erős; e. = erős; k. e. = közepes erős; k. = közepes; gy. = gyenge; n. gy. = nagyon gyenge; n. n. gy. = nagyon nagyon gyenge

[9] *H. Kraut, E. Flake, W. Schmidt, H. Volmer:* Ber. Dtsch. Chem. Ges., *75*. 1942. 1357.

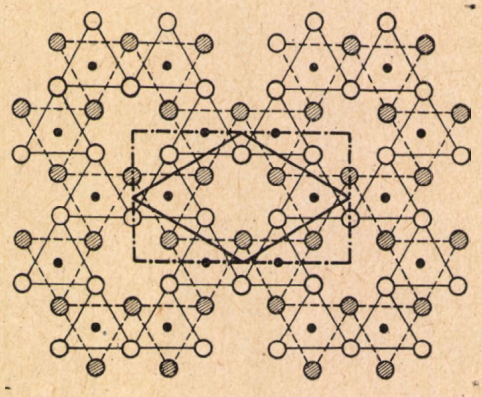
[10] *H. Schmäh:* Z. Naturforschung, *1*. 1946. 323.

[11] *V. Montoro:* Ric. Sic. Progr. Techn., *13*. 1942. 565

[12] *Koemon Funaki, Yoshikatsu Shimizu:* J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., *55*. 1952. 135.

[13] *H. D. Megaw:* Z. Krist. A., *87*. 1934. 185.

cella alapjának. Ha a hydrargillit rácsában az egymás után következő A—B, B—A, A—B ... rétegek közül minden másodikban az anionok síkját, a köztük levő kationok helybenhagyásával, a hexagonális hálózatra [vonatkoztatott [1120] zónatengely irányában egymással szemben $a_H/3$ távolsággal elcsúsztatjuk, akkor az egymás után következő rétegek mind A—B helyzetűeknek felelnek meg. Ezáltal azonban a hydrargillit rács [001] irányú identitása a felére csökken.



1. ábra

A hydrargillit rácsban a fél c tengely 4,85 Å' igen jól megközelíti a bayerit hexagonális c tengelyét amely 4,76 Å. Ha viszont megszerkesztjük a bayerit hexagonális cellájához tartozó rombos cellát amelyet az előbbiből az

$$\begin{aligned} \bar{a}_0 &= \bar{a}_H + \bar{b}_H \\ \bar{b}_0 &= \bar{a}_H - b_H \\ c_0 &= \bar{c}_H \end{aligned} \qquad (1)$$

tengelytranszformációval kapunk, akkor annak a és b tengelyeire is majdnem azonos értékeket kapunk, mint a hydrargillitnél. Jól látható ez a következő adatokból, amelyek egymás mellett megadják a hydrargillit monoklin celláját $\frac{c}{2}$ tengelyhosszúsággal és a bayerit fenti a_H és c_H tengelyű hexagonális cellájából az (1) transzformációval nyert a_0, b_0, c_0 tengelyű rombos cellájának a tengelyeit. A későbbiekben adott indokolással az (1) tengelytranszformációt úgy választottuk meg, hogy a bayeritnél a hydrargillithez képest az a és b kristálytani tengely felcserélődjék.

Hydrargillit monoklin fél cellája:	Bayerit rombos cellája:
$a = 8{,}624$ Å	$a_0 = a_H = 5{,}01$ Å
$b = 5{,}06$	$b_0 = a_H \cdot \sqrt{3} = 8{,}68$
$\frac{c}{2} = 4{,}85$	$c_0 = c_H = 4{,}76$
$\beta = 94°34'$	

Vegyük a hydrargillit kristályrácsának egyetlen rétegét torzításmentes hatszöges illeszkedésű atomelrendezéssel, amint az az 1. ábrán látható. Ha ezt a rétegre merőleges irányban 4,76 Å távolságonként megismételjük, akkor ebben az atomelrendezésben kijelölhetünk egy hexagonális cellát, illetve annak megfelelő rombos cellát, amely utóbbi a hydrargillit fél cellájának megfelelően 4 molekula $Al(OH)_3$-ot tartalmaz.

Amennyiben a hexagonális cella a tengelyét *Montoro* után 5,01 Å-nek választjuk, akkor a hatszöges szoros illeszkedésű ionrétegekben az $(OH)^-$-ionok távolsága 2,87 Å lesz, amely azonos a hydrargillit kristályrácsában, a torzított $(OH)^-$-oktaéderek legnagyobb élhosszúságával, amely 2,88 Å.

Ehhez az ionelrendezéshez a hexagonális c tengellyel práhuzamosan lehet háromfogású tengelyt rendelni, de magának a cellának hexagonális szimmetriája nincsen. Tehát itt csak egy pszeudohexagonális szimmetriát találunk, amint az a hydrargillitnél is megvan.

Az 1. ábrán adott torzításmentes ionelrendezésben a háromfogású szimmetriatengelyeken kívül, három egymáshoz képest 120°-os irányban, kétfogású szimmetria- és csavartengelyeket és rájuk merőlegesen szimmetria-, illetve csúszósíkokat találunk, amelyekhez szimmetriacentrumok is tartoznak; ezek az előzőkkel együtt járnak. Az ionelrendezésbe illeszthető rombos cellára ezenfelül még C centrálás is fennáll.

Ha a hydrargillithez való analógiától eltérve, a háromfogású tengelyeket tekintjük reálisaknak a rácsban, és a felsorolt többi szimmetriaelemeket pedig részben vagy egészben elhagyjuk, akkor a kristályrácsot romboéderes cellával írhatjuk le. Éspedig, ha csak a szimmetriasíkoktól tekintünk el, akkor a kristályrácsnak a D_3^1—$C312$ tércsoport felel meg; ellenben, ha a háromfogású szimmetriatengelyeken kívül más szimmetriaelem nincsen jelen, akkor az ionelrendeződés C_3^1—$C3$ tércsoporttal írható le.

Bizonyosra vehető, hogy a bayerit kristályrácsában ugyanúgy, mint a hydrargillit és a többi alumíniumhidroxid rácsában, az oktaéderek torzultak. Ez azt jelenti, hogy az 1. ábrán adott szabályos ionelrendezésből a bayerit valódi rácsához akkor jutunk, ha azon megfelelő deformációt végzünk. Ezen deformáció következtében az 1. ábra ideális elrendezésének szimmetriái részben eltűnnek. Hogy melyek maradnak meg, a deformáció módjától függ. Tekintettel arra, hogy a bayerit igen közeli rokonságban van a hydrargillittel, valószínű, hogy legközelebb jutunk a bayerit szimmetriájához, ha a Montoro-féle hexagonális celláról az ortorombikus cellára térünk át. Ennek a cellának a szimmetriaelemei az 1. ábra szerint, a háromfogású tengelyektől eltekintve azok, amelyek a monoklin C_{2h}^3—$C2/m$ tércsoportnak felelnek meg. Ezek, az oktaéderek igen tág határok között történő torzítása után is megmaradhatnak.

Ha az (1) egyenlettel adott transzformációval az a-bayerit röntgenreflexióit a rombos cellára indexeljük át, akkor azt kapjuk, hogy csak olyan reflexiók jelennek meg, amelyekre $h+k = 2n$, ami éppen a C_{2h}^3 tércsoport kioltásának felel meg. Ebből és az előbbiből nyilvánvalóan következik, hogy a bayerit a monoklin kristályrendszerben kristályosodik, és elemi testének atomelrendeződése a hydrargillit kristályrácsának egyetlen rétegé-

ből adódik olyan eltolódásokkal, amelyekkel a monoklin β szög 90° lesz. Ebből már láthatjuk, hogy az (1) tengelytranszformációnál az a és b tengelynek a hydrargillittől különböző megválasztása azért történt, hogy a szimmetriasíkra merőleges tengely a b tengely legyen, amint az a monoklin rendszerben szokásos.

Az imént levezetett elemi testben az atomok szabályos (torzításmentes) elrendezése az Internationale Tabellen (*Borntraeger*, 1935) jelölésével a következő koordinátákkal adható meg:

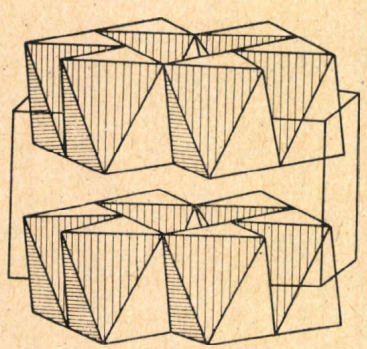
4 Al: (g) OyO $\quad y = \frac{1}{3}$

4 O_1: (i) xOz $\quad x = \frac{1}{3} \quad z = -0{,}22$

8 O_2: (j) xyz $\quad x = \frac{1}{6} \quad y = \frac{1}{6} \quad z = 0{,}22$

A z koordináta megválasztása úgy történt, hogy a kationokat közbezáró két legszorosabb illeszkedésű ionsík egymástól vett távolsága 2,12 Å, azaz ugyanaz legyen, mint a hydrargillitnél. A szomszédos rétegek viszont a bayeritnél közelebb kerülhetnek egymáshoz, mint a hydrargillitnél, mivel abban az ionsíkokból azonos sorrendben felépített rétegek követik egymást. Ennek megfelel, hogy a c tengely hydrargillithez képest kissé meg is rövidül. A másik két tengely már kisebb mértékben változik, mégpedig egymáshoz képest ellentétes irányban úgy, hogy a c tengely megrövidülése következtében a bayerit röntgenográfiai sűrűsége ($s_x = 2{,}487$) kissé nagyobb, mint a hydrargillité ($s_x = 2{,}440$) és jól egyezik *Fricke* által piknométerrel mért sűrűséggel ($s_m = 2{,}529$).

Az itt adott ideális szerkezet elemi teste, térbeli ábrázolásban a 2. ábrán látható. Az Al^{3+}



2. ábra

kationokat közrefogó $(OH)^-$-ionrétegek 2,12 Å-ös távolsága miatt a kationokat tartalmazó oktaéderek azon élei, amelyek az egyik ionrétegből a másikba nyúlnak át, 2,69 Å hosszúságúak. Tehát 6,3%-kal kisebbek, mint a hatszöges szoros illeszkedésű ionsíkokban fekvő oktaéderélek (2,87 Å). Ez azt jelenti, hogy az Al^{3+}-tartalmú oktaéderek, az általunk adott ideális ionelrendeződés mellett is torzultak. Ezekben az oktaéderekben az Al—O távolság 1,97 Å, ami a hydrargillit rácsában az $(OH)^-$-oktaéderek legnagyobb Al—O = 1,98 Å távolságának felel meg. Az egyes rétegekben a szomszédos oktaéderek közös éllel csatlakoznak egymáshoz, hasonlóan mint a hydrargillitnél.

A torzításmentes atomelrendeződés koordinátáival számított intenzitásokat a 2. táblázatban láthatjuk. A számításokhoz az atomtényezőket az »Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen«-ból vettük korrekció nélkül. Azon reflexiók erősségét is számítottuk, amelyek a tércsoport szerint lehetségesek, de a röntgenfelvételen nem jelentek meg. Mint a táblázatból megállapítható, a reflexiók számított erőssége jó egyezésben van az a-bayeritnál általunk és *Fricke* által is talált intenzitásokkal. Szembetűnő eltérés csak a (200) és (130) síkok összeeső interferenciájánál van. Mi ennél gyenge intenzitást találtunk, viszont *Fricke* közepes erősséget ad meg. Az eltérés onnan származik, hogy *Fricke* röntgenfelvételei röntgenszűrő nélkül készültek, miáltal azokon a K_β interferenciák is megjelentek. A (201) és (131) azonos identitástávolságú síkok igen erős K_β interferenciái éppen a (200) interferenciára esnek, és annak erősségét meghamisítják. A röntgenszűrő alkalmazása, a β gyűrűk lemaradása mellett, a (200)-án kívül más interferenciagyűrűnél már nem ad észrevehető interferenciacsökkenést. *Fricke* röntgendiagramját az 1. táblázatban a β interferenciák kihagyásával közöljük. Az észlelt és számított intenzitások közti kis eltérések, amelyek a szerkezet lényegét nem érintik, onnan származhatnak, hogy a valódi atomkoordináták a hexagonális szoros illeszkedés oktaédereinek kisfokú deformációjával eltérnek az itt adott torzításmentes szerkezet atomkoordinátáitól. Nehéz lenne most a koordináták pontosabb értékét kikeresni, mivel csak porfelvétel áll rendelkezésre. Ezen pedig, mint a 2. táblázatból is megállapítható, minden interferencia több reflexió fedéséből adódik, amelyek erőssége egymástól különbözik.

A bayerit röntgeninterferenciái az 1. táblázat szerint jól indexelhetők a Montoro-féle cellából levezetett monoklin cellával. Kivételt képez egyetlen gyenge reflexió, amely mind az a- mind a b-bayeritben megtalálható, saját és *Fricke* eredeti felvételein is. Ennek a reflexiónak megjelenésére magyarázatot eddig nem találtunk. Nagyon közel esik különben a (211) tiltott reflexióhoz.

A számított intenzitások azoknál a reflexióknál, amelyekben az a- és b-bayerit legjobban különbözik egymástól, az a-bayerit intenzitásaihoz állnak közelebb. A (002) és (201) reflexiók számított intenzitása alapján határozottan megállapítható, hogy a megadott szerkezet az a-bayerithoz tartozik. A b-bayerithoz vezető szerkezeti változásokkal e dolgozat keretén belül nem foglalkoztunk; ez további kutatás tárgyát képezi.

Összefoglalás

Montoro 1942-ben a bayeritra hexagonális cellát állapított meg, amellyel a röntgen pordiagram jól indexelhető. Ebből kiindulva a bayerit kristályrácsát levezethetjük a hydrargillit rácsából azáltal, hogy annak minden második ionrétegében az anionsíkokat, a kationok helybenhagyása mellett, a réteg

2. táblázat

Az a-bayerit röntgeninterferenciáinak becsült és számított erőssége

(hkl)	Reflexió erőssége		(hkl)	Reflexió erőssége		(hkl)	Reflexió erőssége	
	becsült	számított		becsült	számított		becsült	számított
001	12	77	061	2–3	12	204		
			331			134		
110	7	23	242			422		
020			152	1/2	3,4	172	1–2	4,4
			312			352		
111	3	27				063		
021			203	4–5	17,4	333		
			133					
200	1	0,2				081	–	0,2
130			043	1/2	1,4			
			223			044		
						224	–	0,8
002	1/2–1	3,4	400	1/2	0,3			
			260			280		
201	15	99				370	–	0,8
131						510		
			062	–	0,1			
040	1/2	4	332			082	–	0,2
220								
			401					
022	1/2	4,2	261	3–4	9,9	403	1–2	6,6
112						263		
041								
221	1	6,6	420			281		
			170	–	0,5	371	–	1,4
202	8	47	350			511		
132								
			004	1	2,4	244		
240						154	–	1,4
150	1/2–1	3,5	171			314		
310			421	1/2–1	2,0			
			351			173	1/2	1,4
042	1	2,1				423		
222			024	–	0,4	353		
003	–	0,1	114	–	0,6	460	1/2	0,6
						530		
241			243			190		
151	1–2	5,5	153	1	1,0			
311			313			005	–	1,0
023	1/2	2,7	402	2	8,3			
113			262					
060	5	26	080	1/2	0,5			
330			440					

hexagonális szoros illeszkedésű ionelrendezésének megfelelő [11$\bar{2}$0] iránnyal párhuzamosan, de egymáshoz képest ellentett értelemben $a_H/3$ távolságnyira elcsúsztatjuk, miáltal az egymás után következő rétegek mind A—B vagy B—A típusúak lesznek. Ugyanakkor az egyes rétegeket kismértékben úgy csúsztatjuk el egymáshoz képest, hogy a monoklin β szög megszűnjön. Az ily módon levezetett rács *Montoro* hexagonális cellájából felépíthető, ellenben a jelenlevő szimmetriaelemek szerint, a rácsnak hexagonális szimmetriája nincsen.

A hydrargillitből levezetett rács a bayerit kissé idealizált szerkezetét adja. Ez azonban az intenzitások jó egyezése folytán közel áll a valódi rácshoz. Az ideális ionelrendezésben fellelhető szimmetriák a valódi rácshoz vezető valószínű kisfokú torzítások miatt részben eltűnhetnek. Aszerint, hogy milyen szimmetriák maradnak meg a torzítás után, két romboéderes és egy monoklin szimmetriakombináció valósulhat meg. A hydrargillithez való nagy hasonlóság folytán legvalószínűbben a monoklin C_{2h}^3—$C2/m$ tércsoport szimmetriája marad meg, amelyet a Montoro-cellához tartozó ortorombikus cellához rendelhetünk. A számított és mért intenzitások alapján a megadott szerkezet az *a*-bayerit szerkezetével azonos.

Köszönetet mondok *Marton Józsefnek* az *a*-bayerit minta átengedéséért és *Bisztricsány Edénének*, aki a reflexiók intenzitásának számításánál volt segítségemre.

The crystal structure of bayerite. *K. Sasvári*

Montoro had found that the crystal structure of bayerite could be described with a hexagonal unit cell. On this ground, it was possible to show, that an ideal crystal structure could be derived for bayerite from the hydrargillite layer lattice, if we take every second layer in the hydrargillite lattice and slide the two $(OH)^-$ ionic planes in it opposite to each other in the direction [11$\bar{2}$0] according to the hexagonal network of this layer, with a distance of $a_H/3$ and let the cations remain in their places. So we get in the hydrargillite lattice for all the layers the anion arrangement according to A—B or B—A. At the same time we slide the layers in such a way that the monoclinic β angle would be 90°. The crystal lattice derived, contains the unit cell of *Montore*, but it has no hexagonal symmetry.

The former lattice derived from hydrargillite is an ideal structure of bayerite, but must be very close to the real structure since the observed and calculated intensity agree very well.

The symmetry elements of the ideal ionic arrangement partly disappear, if we get to the real structure through a few distortions. With the remaining symmetry elements two rhomohedral and one monoclinic symmetry combinations are possible. As hydrargillite and bayerite resemble each other, it is very likely that the monoclinic C_{2h}^3—$C2/m$ symmetry remains. From the calculated intensity it is sure, that the structure given above belongs to *a*-bayerite.

Budapest, Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet, (Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt. kutató laboratóriuma).
Érkezett: 1955. I. 24.

Megjegyzések a relativitás elméletéről való vitákhoz III*.

E. KOLMAN**

Min alapulnak azok az idealista filozófiai következtetések, melyeket néhány tudós a relativitás elméletéből von le, a relativitáselmélet egyes tételeinek idealista megszövegezései, a valóságot torzító alaptalan általánosítások? Mindez abból folyik, hogy az adott elmélet az imperializmus korában keletkezett és elkerülhetetlenül magán viseli a természettudomány válságának beteges tüneteit. E válság kimerítő elemzését, mint tudjuk, *Lenin*nek köszönhetjük. Bármilyen kísérleteket tesz is azonban a reakciós filozófia, hogy a relativitás elméletén élősködjék, bármilyen buzgalommal igyekszik is belekapaszkodni *Einstein* elméletébe — nem győzedelmeskedhetik. A tények azt mutatják, hogy a fizika történelmi fejlődésében előbb vagy utóbb elkerülhetetlenül annak materialista értelmezése fog győzedelmeskedni. A tudomány legújabb vívmányainak minden téves értelmezése, adatainak minden elferdítése kénytelen lesz meghátrálni a materialista gondolkodás érvei, az új felfedezések előtt.

Ha el is vetjük tehát azokat az idealista eszmécskéket, melyek megkísérlik, hogy a relativitás elméletére támaszkodjanak, ha szükségesnek tartjuk is ez elmélet egyes tételeinek materialista újbóli értelmezését, ha mint a valósággal összhangban nem lévőket el is utasítjuk azokat a túlzott igényeket, hogy az egész fizika és kozmológia helyébe lépjen — mégsem szabad lekicsinyelnünk a relativitáselmélet jelentőségét, azt az óriási értéket, melyet mint fizikai elmélet jelent számunkra. Emellett a relativitás elmélete — mint minden más tudományos elmélet — nemcsak a gyakorlat szempontjából pozitív jelentőségű, hanem világszemléletünk és filozófiánknak, az egyetlen tudományos filozófiának megalapozása szempontjából is. Vizsgáljuk meg most ebből a szempontból a relativitás elméletének legfontosabb tételeit.

a) A fizikában először a relativitás elmélete vitte keresztül következetesen *Engels*nek azt az 1873-ban (32 évvel *Einstein* előtt) megszövegezett tételét, mely szerint »magában vett test mozgása nem létezik — mozgásáról másként nem beszélhetünk, mint viszonylagos értelemben — vagyis mint esésről«.*** A relativitás elmélete kimutatta, hogy a térméretek, az időtartam hossza és a test tömege nemcsak magától az adott testtől, hanem ennek más testekhez való viszonyától, relatív sebességétől is függnek. Ezzel döntő lépéssel vitte előre a dilaektikus materializmus eszméinek megalapozását, melyek egyre inkább behatolnak a modern fizikába.

A fizikusok az utóbbi években meggyőződtek róla, hogy a magában vett testnek, a légüres térben mozgó elszigetelt részecskének a vizsgálata — túlhajtott idealizálás, olyan túlzásba vitt leegyszerűsítés, mely elkerülhetetlenül durva torzításokat, olyanfajta értelmetlenségeket von maga után, mint amikor a valójában véges mennyiségeknek végtelen értéket tulajdonítanak. A mikrorészecske mozgási egyenletének felállítása során a fizikusnak most már kezdettől fogva nem a magában álló, elszigetelt részecskéből kell kiindulnia, hanem figyelembe kell vennie annak a légüres térrel, az elektromágneses, mezonos, gravitációs terekkel és azok részecskéivel fennálló összefüggését is, azt az összefüggést, mely az atom energianívóinak legfinomabb, radiospektropikus módszerekkel megállapított változásaiban nyilvánul meg. Annak az elismerése, hogy »minden mindennel összefügg«, az abszolút belső tulajdonságokkal rendelkező, a környezettől független elszigetelt testekről szóló régi metafizikai elképzelések végleges elvetése — ezek a legjellegzetesebb sajátságai a legújabb elméleti fizikának, melyben szemünk láttára megy végbe a fogalmak újabb összeomlása. Az elavult elképzeléseknek ez az elvetése — amit a relativitás elmélete kezdett meg — századunk közepén az elméleti fizika leghaladóbb fejlődési irányát testesíti meg.

b) A relativitás elmélete elvetette az olyan metafizikai fogalmakat, mint a newtoni tér és idő, a pillanatszerű folyamat, az éter és a távolbahatás. Míg Newtonnál a tér és az idő csak külső feltételek, az anyagi folyamatok tartálya, háttere voltak, addig a relativitás elméletében már mint az anyag létezési formái jelentkeznek. A relativitás elmélete, mint idealizációt (mely a légüres térben terjedő fény sebességéhez viszonyítva rendkívül kis sebességek esetén megfelelő), elvben elvetette a pillanatszerű (időt igénybe nem vevő, végtelen sebességgel végbemenő) folyamatokat, és ezért jobb megközelítésben, hívebben tükrözi a valóságos anyagi világot, mint a klasszikus fizika. Napjainkban a fizika már rendkívül kis időközöket is figyelembe vesz, mint pl. a π° mezonok »élettartamának« kiszámításánál a másodperc 10^{-14} nagyságrendű részeit.

Meg kell jegyeznünk, hogy az az irány, mely a fizikából ki akarja küszöbölni a végtelen és nulla értékeket (a végtelen sebességet, az energia nulla hatását, az »anyagi pont« nulla sugarát, a végtelen saját energiát) nemcsak a relativitás elméletére jellemző, hanem a kvantumelméletre és az »elemi« részecskék még csak kialakulóban lévő elméletére is. Ezeknek az idealizált értékeknek véges, mérhető értékekkel való felváltása arról tanúskodik, hogy ismereteink egyre jobban behatolnak az anyag mélyébe. Ennek során megnyilvánul a minden részében kimeríthetetlen anyag tartalmának gazdagsága, ott is feltárul egész végtelen bonyolultsága — ahol — amint azt a múltban feltették — egynemű és egyszerű elemekhez közeledünk.

Miután a relativitás elmélete, a modern fizika egész szellemével teljes összhangban, elvetette az éter és a távolbahatás metafizikai problémáját, eljutott az egész mikrofizika központi problémájához

* A fordítás első része a Magyar Kémiai Folyóirat 61. évf. 1955. 8. számában a 250. oldalon, második része 9. számában a 287. oldalon jelent meg.

** Вопросы Философии, 1954. №. 5. 178.

*** *Engels* ezeket a gondolatokat 1873. május 30-án *Marx*hoz intézett levelében is megemlíti.

— az anyag és a tér kölcsönös összefüggésének problémájához. Ennek a problémának a megoldása elsősorban a kísérleti fizika további eredményeitől, új, az eddigieknél nagyobb teljesítőképességű berendezések — gyorsítók alkotásától függ, másodsorban attól, hogy mennyire sajátítják el fizikusaink a marxista-dialektikus módszert.

c) A relativitás elmélete a geometriában a fizika egy részét látja, a tér geometriai tulajdonságairól pedig azt tartja, hogy azok az anyagtól, az anyag szerkezetétől és a tömeg eloszlásától függenek. Míg a klasszikus fizika *Newton* metafizikai álláspontját (1686) tette magáévá, mely szerint »a geometria a mechanikai gyakorlaton alapul, és nem más, mint az *általános mechanikának* az a része, mely a pontos mérés művészetét fejtegeti és bizonyítja«, addig a relativitás elve annak a felfogásnak a megvalósulása, melyet először *Lobacsevszkij* fejezett ki (1835—1838): »Elménkben nem lehet semmiféle ellentmondás, amikor feltesszük, hogy a természetben bizonyos erők egy (közös) geometriát, mások pedig a maguk sajátos geometriáját követik« (Összes Művei, II. köt. 159. old. 1949). A relativitás elmélete kimutatta, hogy az anyagi világ geometriája nem euklidesi geometria, hogy a geometriai igazságok nem tapasztalattól független, apriori eredetűek és ezzel megdöntötte a kanti szubjektív idealizmus javára felhozott legfontosabb érvet.

d) A relativitás elmélete megalkotta a maga gravitációs elméletét és ezzel *Newton* fenomenológiai elmélete helyébe — mely csak leírja, de nem magyarázza meg a gravitációt — olyan elméletet állított, melynek nincs szüksége sem bármiféle külső erőre, sem valamiféle isteni első lökésre, hogy megmagyarázza a bolygók görbevonalú mozgását, melyet a Nap gravitációs tömegének hatására létrejött tér—idő görbület idéz elő.

e) Végül: a relativitáselmélet, mely megállapította a tér és idő egységét (de nem az azonosságát), ezen felül megállapította a tömeg és az energia egységét (de nem az azonosságát), valamint az energia, az impulzus és az impulzusnyomaték megmaradása törvényeinek egységét is (de nem az azonosságát). Ezzel a fizika nyelvére fordította le a dialektikus materializmusnak olyan fontos tételeit, mint az, hogy nincs anyag mozgás nélkül és nincs mozgás anyag nélkül, hogy az anyag a folytonosság és a megszakításosság egysége.

A relativitás elmélete a newtoni mechanika általánosítása és mint ilyen, nem helyezte azt hatályon kívül, hanem magában foglalta, mint az olyan sebességekre alkalmazható határesetet, melyekhez viszonyítva a fény sebességét végtelenül nagynak lehet elfogadni. A régi elméletnek ezzel az új, a valóság rugalmasabb értelmezését nyújtó elmélettel való felváltása teljesen megfelel a megismerés dialektikus materialista módszerének.

A mondottakkal kapcsolatban az alábbi fenntartást kell tennünk, hogy megóvjunk minden dilettánst attól, hogy egyik végletből a másikba essen, sőt gyakran meg is változtassa véleményét. Annak az elismerése, hogy a relativitás elmélete a maga fizikai tartalmával a dialektikus materializmus igazságát támasztja alá, távolról sem jelenti azt, mintha ezt az elméletet önmagában a fizikai világ dialektikus-materialista felfogásának lehetne tekinteni, akár azután is, hogy materialista módon átértelmezzük és lenyessük róla a tudománytalan kinövéseket és idealista torzításokat. Ez az elmélet nem a fizikai világ dialektikus-materialista elmélete és nem is lehet az, mégpedig azért nem, mert egyoldalúan, csak folytonossága szempontjából szemléli a valóságot.

A fizikai világról csak akkor kaphatunk a mai ismereteinknek megfelelő hű képet, ha előbb a fizika legfontosabb elméleteit — a relativitás elméletét és a kvantumelméletet — a dialektikus materializmus módszere alapján egyesítjük, bár természetesen ez az egyesített elmélet még akkor is csak megközelítően, nem teljesen fogja a valóságot ábrázolni. El kell dönteni, hogyan történjék a két elméletnek ez az egyesítése illetve összeolvasztása, a feladat eddig javasolt különböző megoldási módjai közül melyik felel meg legjobban a tudományos módszertannak. Ez a kérdés is azok közé a legfontosabb problémák közé tartozik, melyekben a dialektikus materializmussal felfegyverzett fizikusoknak hallatniok kell nyomatékos szavukat.

A legfontosabb hibánk, amint arra már rámutattunk, az hogy mindeddig nem áll rendelkezésünkre erről az elméletről olyan szovjet tankönyv, melyet a dialektikus materializmus álláspontján álló fizikusaink írtak. Annak, hogy ez így van, egyik oka nyilván az, hogy helytelenül fogták fel a fizika és a filozófia közötti viszonyt melyről a fentiekben már beszéltünk. Lehetséges, hogy ugyanez volt az oka annak is, hogy fizikusaink, különösen vezető fizikusaink közül kevesen vettek részt a vitában. Ennek következtében a vita nem érintette a fizika számos olyan fontos filozófiai problémáját, mint például: a relativitás elméletének és a kvantummechanikának összefüggése; a relativitáselmélet alkalmazhatóságának egyrészt annak az elvnek relatív voltától függő határai, hogy a fénysebessége a légüres térben állandó, másrészt azok a korlátai, melyekbe az interkorpuszkuláris folyamatok kutatásával kapcsolatban ütközik; az oksági formák módosulása stb.

Fizikusaink olyan új fizikai elméletek megalkotására kell áttérniök, melyek le fogják küzdeni az anyagi világ tulajdonságaira vonatkozó mai ismereteink fogyatékosságait és korlátozottságát.

(Oroszból fordította: *Frank Ernő*)

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 870 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 37279/55 — Felelős vezető: ifj Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. november

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM * Szerves Kémiai Intézetének Könyvtára

A vegyértékről és kötésszámról (oxidációs számról)

SCHULEK ELEMÉR és KŐRÖS ENDRE

A kémiának tudománnyá való fejlődésében a vegyérték és az egyenérték fogalma döntő szerepet játszott, s mint ilyen, fontosságát a kémia didaktikájában megtartotta. A kémiai egyenletek helyes felírásának, — ez pedig a sztöchiometriai számítások előfeltétele — a helyesen interpretált vegyértékfogalom képezi az alapját.

Annál meglepőbb, hogy a vegyértékfogalom tárgyalása még az egyetemi oktatásban használt tankönyvekben is mennyire kúszált, egymástól mennyire eltérő. Ennek okát főként abban látjuk, hogy a kémiai kötés természetét magyarázó, ma már biztosnak mondható ismereteink nem a legszerencsésebb módon építtettek be a vegyértékelméletbe. Új fogalmak keletkeztek, melyeknek a meglevőktől való elhatárolása hiányzik. Ennek következménye, hogy egyes, még egészen új kiadású tankönyvek is, pozitív és negatív vegyértéket különböztetnek meg (vö. *E. H. Riesenfeld:* Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Auflage, Rascher Verlag Zürich, 1950.), más tankönyvek új fogalmakat vezetnek be (»Oxydationszahl«, »Oxydationsgrad«, »Oxydationswert«, »Ladungswert, elektrochemische Wertigkeit«; vö. *Hollemann—Wiberg:* Lehrbuch der anorganischen Chemie, 28. und 29. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. 166. lap: »Oxidation Number«*; vö. *Linus Pauling:* General Chemistry, W. H. Freeman and Company San Francisco, California, 1948. 172. és 544. lap).

Kétségtelen, hogy e fogalmakat a képzett szakember nem téveszti össze. Szükségesnek véljük azonban, hogy a kezdő e fogalmakat történeti fejlődésükben lássa s összefüggéseiben megismerje.**

E célt akkor érjük el, ha ezeket az összefüggéseket gyakorlati, a kémiai átváltozásokat feltüntető egyenleteken, lehetőleg nagyszámú példán mutatjuk be, másrészt ha a már közismert fogalmakat is keletkezésük történelmi sorrendjében újra körülírjuk, s érvényességük korlátait is megszabjuk. Ez utóbbi célkitűzésben előnyt jelent, ha a fogalmakat ma is használható alakban értelmezzük.

A vegyérték

Minden elem egy-egy atomja annyi vegyértékű, ahány atom hidrogénnel képes egyesülni vagy azt vegyületeiben helyettesíteni. Az elemek vegyértéke változó. A legkisebb vegyérték 0, a legmagasabb vegyérték 8.

A legkisebb és legnagyobb vegyérték összege általában 8, bár e szabály alól kivételek vannak *(Abbegg)*.

Az atomokat egyszerű gyököknek, a különböző vegyületekben változatlan összetétellel szereplő atomcsoportokat összetett gyököknek nevezzük. Minden összetett gyök annyi vegyértékű, ahány atom hidrogénnel egyesülni vagy azt vegyületeiben helyettesíteni képes.

Az egyszerű és összetett gyököket jellemük szerint, pozitív és negatív gyökökre oszthatjuk. *E felosztás a vegyérték pozitív és negatív előjellel való megkülönböztetésére nem használható.* A vegyérték jelölésére vízszintes vonalkákat használunk. Ezt húzzuk az elem jele mellé. Ez az ábrázolási mód még ma is használatos, bár a vonalak később más értelmet nyertek, s elektronpárokat jelölnek.

Nyomatékosan hangsúlyozzuk, hogy a vegyértékvonalas ábrázolás az esetek nagy részében a szerkezet-kémiai eredményekkel nincs összhangban, s ezért a vegyértékvonalakat nem szabad elektronpárokként kezelni.

* Valamely elem oxidációs száma (kötésszám) *Pauling* szerint a következő szabályok alapján állapítható meg:

1. Az egyatomos ion oxidációs száma egyenlő az ion elektromos töltésének számával.
2. Elemi állapotban az atomok oxidációs (kötés-)száma 0.
3. Ismert szerkezetű, kovalens kötésű vegyület meghatározott atomjának oxidációs (kötés-)száma egyenlő a szóban forgó atom megmaradt töltésével, miután az atomok között kötést létesítő elektronokat (párokat) a két atom közül az elektronegatívabbhoz rendeltük. A két azonos atom között kötést létesítő elektronokat (párokat) a két atom között egyenlő arányban osztjuk meg.
4. Valamely bizonytalan szerkezetű vegyület meghatározott atomjának oxidációs (kötés-)száma kiszámítható, ha a vegyület többi atomját indokolható oxidációs (kötés-)számokkal láttuk el.

** Dolgozatunk megírása után jelent meg Prof. *E. Seel* cikke: Valenztheoretische Begriffe (Angew. Chem., *66*. 1954. 581.), melyben a szerző a vegyértékelmélettel összefüggő fogalmak tisztázását sürgeti és kísérli meg azon megállapodás alapján, mely az e célból tartott előzetes értekezleten létrejött. Ezen az értekezleten a németnyelvű egyetemek érdekelt, kémiát oktató egyetemi tanárai, szinte teljes számban részt vettek.

nosabban azt mondhatjuk, hogy egy elektronnak valamely atom elektronterébe rendelése, az atomon egy mínusz, annak elektronteréből való elvonása pedig, a kérdéses atomon egy plusz kötéshely kialakulásával jár. A kötéshelyek számát egész számok fejezik ki, melyeknek előjele a kötésre alkalmas helyek pozitív vagy negatív voltát jelzik. E számokat kötésállapotszámoknak vagy egyszerűen kötésszámoknak nevezzük. A »vegyérték« szót, illetőleg jelölést szándékosan nem használjuk, nehogy ennek eredeti jelentését eltorzítsuk, s a még egyszerűsége miatt széltében használatos, vegyértékvonalas szerkezeti képleteket összegabalyítsuk.

A »kötéshelyszámok« vagy röviden »kötésszámok« jelölését illetően a 0-án áthaladó, tehát plusz és mínusz számokból álló számsorban állapodunk meg. E számsorban egészen önkényesen 0-nak, illetőleg 0 állapotnak jelöljük azt az esetet, mikor két azonos atom között létesül az elektronok kölcsönhatása révén kötés, anélkül hogy érintettük volna a kötésenergiák kérdését, továbbá azt a kérdést, vajon nem kell-e a kötések erősségét, — ami az elektronoknak az atommagtól való távolságával arányos, — statisztikusan tárgyalnunk. *Mindenesetre nyomatékosan kiemeljük, hogy a javaslatba hozott számsor kötésállapotot jelent.* Természetes, hogy a kötéshelyek kialakulásának általánosan elfogadott, ma már bizonyítottnak tekinthető elméletét kell felhasználnunk nemcsak az egyszerű ionok, de általában az összetett ionokban, továbbá a molekulákban (ide értve a komplexet is) szereplő atom »kötéshelyszámának (kötésszámának)«, pozitív vagy negatív jellegének meghatározásában. Ez különösen összetett ionok, komplikáltabb molekulák atomjai, ilyen elméleti vizsgálatában, a szerves vegyületek kettős, hármas kötései esetében, nem a legegyszerűbb feladat. Az ilyen fajta vizsgálódások csak bizonyos kikötések, konvenciók esetében vezethetnek eredményre. E konvenciók a következők:

1. Két azonos atom között az elektronok kölcsönhatása folytán létesült kapcsolódásban a kötésszám értéke 0, vagyis a kötést létesítő elektronokat nem vesszük figyelembe. Ezek szerint az N_2-, Cl_2-, O_3- stb. molekulákban az egyes atomok kötésszáma 0. Az elméleti megfontolás is e jelzés mellett szól. Az egyszerű, azonos atomokból felépített molekulákban a kötést létesítő elektronok között különbséget tenni nem tudunk. A szerkezet statisztikus elképzelése mellett is csak az egyetlen lehetőség kínálkozik: a kötésállapot 0-val való jelölése.

2. Második feltételünk a kötésállapot meghatározására a következő:

Az elemek elektronaffinitása vagy elektronegativitása a periódusos rendszer horizontális soraiban, a rendszámok emelkedő sorrendjében nő. A periódusos rendszer vertikális oszlopaiban, felülről lefelé haladva, az elemek pozitív jellege erősödik, vagy ami ezzel egyértelmű, elektronegativitása csökken. Kiemeljük, hogy az oxigén negatív jellege a klóréval közel azonos erősségű, illetőleg annál nagyobb. Így nagy valószínűséggel feltehető, hogy a kötést létesítő elektron a molekulán belül, még statisztikus elképzelése esetében is inkább a negatívabb elem elektronterében tartózkodik. Ha tehát az elektronátadás pozitív, az elektronátvétel pedig negatív kötéshely kialakításával jár, úgy ilyen esetekben megengedhető a pozitív, illetőleg a negatív »kötésszámok« használata a kifejezetten datív jellegű kovalens kötések megjelölésére.* Ezek előrebocsátása után valamely egyszerű molekula atomjainak kötésszámát a kötés létesítésében részt vevő vegyértékelektronok száma, a kötésszám előjelét pedig az szabja meg, vajon a vizsgált atom az elektronokat átadja (pozitív) vagy átveszi (negatív). Könnyű belátni, hogy egy *molekulán* belül az egyes atomok kötésszámai algebrai összegének 0-nak kell lennie. Ez egyszersmind próbája annak, hogy a kötésszámokat helyesen állapítottuk meg.

Az elektronegativitás sorrendjét az esetek zömében a Pauling-féle elektronegativitási értékek növekvő sorrendje dönti el. Utóbbiakat 1-től kezdődően a rövidített periódustáblázatban az egyes, a kötésszám kiszámítása szempontjából fontosabb elemek rubrikáiban bekeretezett arab számokkal írtuk be. A táblázat rubrikáiba írt római számok az egyes elemek legnagyobb és legkisebb kötésszámát jelzik.

A fent elmondottak alapján a sósav molekulájában a hidrogén kötésszáma +1, a klóré −1, mert a hidrogén vegyértékelektronja statisztikusan inkább a nagy elektronaffinitással bíró elektronterében tartózkodik. *Hangsúlyozzuk, hogy megállapításaink az oktett-teóriát számításba veszik.* Azonos gondolatmenetben a vízmolekula oxigénatomjának kötésszáma −2, a hidrogénatomé pedig +1. A klórbróm-(ClBr), a klórjód-molekulákban a klór kötésszáma −1, a bróm és jódé pedig +1. Emellett bizonyít többek között az is, hogy a vegyületek hidrolízise, de más reakciói, (pl. cianid-ionnal) is oly módon zajlanak le, hogy a képződő halogenid-ion minden esetben klorid-ion.

$$BrCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + BrO^- + 2\,H^+ \qquad (5)$$

$$JCl + H_2O \rightleftarrows Cl^- + JO^- + 2\,H^+ \qquad (6)$$

* Igen hasznosnak tartjuk a különböző kötések teljes fogalmi elkülönítését.

A kötéstípusok jelölésére a következő kifejezések használatát javasoljuk:

Elektrovalenskötés = ionos kötés.

Kovalens kötés. A kötés két, vagy több atom között, *az oktett szabály lehető betartásával*, az elektronok kölcsönadása révén létesül. A kovalens kötés lehet *tiszta kovalens kötés*, melyben az atomok elektronjai azonos számban vesznek részt. Ha a molekula azonos atomokból áll (O_2, S_8, P_4 stb.), apoláros jellegű; a többi esetben a kötés jellege poláros (NH_3, H_2O stb.). A kovalens kötés másik esete a *tiszta datív kötés.* E kötésben a kötést létesítő elektronpár(ok) csak az egyik atomtól származ k (összetett ionok: SO_4^{2}, PO_4^{3} stb.). Végül a *kovalens datív kötésben*, a kötést létesítő elektronok nem azonos számban származnak az egymáshoz kapcsolódó két atomtól (CO, izocianidok). *Kovalens datív kötésnek* nevezzük az egyes olyan összetett ionokban vagy molekulákban létesült kapcsolatokat, melyekben tisztán kovalens és tisztán datív kötések együtt szerepelnek (hipofoszfit, tautomer-szulfit HSO_3^- stb.). *A tisztán datív kötésnek különleges esete a koordinatív (komplex-kémiai) kötés*, melyben a központi ionként szereplő kationhoz a ligandum-molekulák, illetőleg ionok saját elektronpárjaikkal tisztán datíve kötődnek ($[PtCl_6]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$).

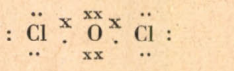
1. táblázat

								0
1				1 [10 ill. 13] H +1·0080 −I→+1				2 He 4,003 0
	Ia	IIa		IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	
2	3 Li 6,940 0→+I	4 Be 9,013 0→+II		1 [11] B 10,82 −III→+III	6 [5] C 12,010 −IV→+IV	7 [3] N 14,008 −III→+V	8 [2] O 16,0000 −II→+II	9 [1] F 19,00 −I→0	10 Ne 20,183 0
3	11 Na 22,997 0→+I	12 Mg 24.32 0→+II		13 Al 26,97 0→+III	14 [12] Si 28,06 (−IV)→0→+IV	15 [8] P 30,94 −III→+V	16 [6] S 32,066 −II→+VI	17 [3] Cl 35,457 −I→+VII	18 Ar 39,944 0
4	19 K 39,096 0→+I	20 Ca 40,08 0→+II	21 — 30 Átmeneti elemek	31 Ga 69,72 0→+III	32 Ge 72,60 (−IV)→0→+IV	33 [11] As 74,91 −III→+V	34 [7] Se 78,96 −II→+VI	35 [4] Br 79,916 −I→+V	36 Kr 83,7 0
5	37 Rb 85,18 0→+I	38 Sr 87,63 0→+II	39 — 48 Átmeneti elemek	49 In 114,76 0→+III	50 Sn 118,70 (−IV)→0→+IV	51 [12] Sb 121,76 −III→+V	52 [9] Te 127,61 −II→+VI	53 [7] J 126,92 −I→+VII	54 X 131,3 0
6	56 Cs 132,91 0→+I	56 Ba 137,36 0→+II	57 — 80 Lantanidák és átmeneti elemek	81 Tl 204,39 0→+III	82 Pb 207,21 0→+IV	83 Bi 209,00 −III→+V	84 Po 210 −II→+IV	85 At 210 −I→+V	86 Rn 223 0
7	87 Fr 223 0→+I	88 Ra 226,05 0→+II	89 — Aktinidák						

A római számok a kötésszám minimális, ill. maximális értékét jelölik.

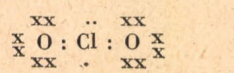
A bekeretezett számok a Pauling-féle elektronegativitási sorrendet tüntetik fel. E számok fejtegetéseinkben csak irányszámokat jelentenek.

A klórmonoxid-molekula elektronszerkezetét a következőképp ábrázolhatjuk :



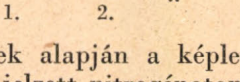
E képben a két klór egy-egy elektronját az oxigénnek, ez utóbbi pedig egy-egy, összesen két elektronját a két klóratomnak adja át, hogy az oktettszabálynak elég tétessék. A 323. oldalon említett okok miatt azonban a klóratomok elektronjai, legalábbis statisztikusan, inkább az oxigén elektronterében tartózkodnak. Ezért a klóratomok mint donorok kötésszáma az átadott egy-egy elektronnak megfelelően +1, +1, ugyanakkor az oxigénatomnak mint akceptornak kötésszáma —2.

A klórdioxid-molekula szerkezeti képletét (a Pauling-féle rezonancia figyelembevétele nélkül), egyszerűség kedvéért ábrázoljuk a következő elektronszerkezettel :



Ha e képletet az oktett-elv alapján értelmezzük, a klór mint donor összesen 4 elektront ad át a két oxigénatomnak mint akceptornak, minek következtében a klórdioxid-molekulában a klór kötésszáma +4, az oxigéneké pedig egyenként —2.

A dinitrogénoxid leegyszerűsített elektronszerkezeti képlete (a rezonancia struktúrát, mezomer formát figyelmen kívül hagyva :)



Az előbbi elvek alapján a képletből kiolvashatóan az 1.-gyel jelzett nitrogénatom kötésszáma 0, a másodiké +2, míg az oxigéné —2. De nézzük meg, hogy a feltevés helyes-e? Az N_2O fentebbi képletét mindenesetre a vegyület Raman-spektruma bizonyítja. De a vegyület képződése, majd hőokozta disszociációja is feltevésünk helyessége mellett szól. Az N_2O képződését szemléltető egyenlet

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O \qquad (7)$$

csakúgy, mint az N_2O hőokozta bomlását részben feltüntető egyenlet,*

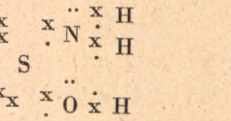
$$2\,N_2O = N_2 + 2\,NO \qquad (8)$$

a nitrogén diszproporcionálódása mellett bizonyítanak. A hetedik egyenletben a —3 kötésszámú (az NH_4-gyök nitrogénje) és a +5 kötésszámú (az NO_3-gyök nitrogénje) nitrogének diszproporcionálódtak éspedig valószínűleg olyaténképp, hogy a —3 kötésszám oxidáció folytán 0, a +5 kötésszám pedig redukció következtében +2 értékre változott. A (8) egyenletben a két 0 kötésszámú nitrogén az ugyancsak 0 kötésszámú N_2-vé alakult, míg a két +2 kötésszámú nitrogén a két molekula NO-gázban kötésszámát megtartotta. Már most felhívjuk a figyelmet, hogy mind a (7), mind a (8) egyenletben a bal és jobb oldalon szereplő ugyanazon elemek kötésszámainak algebrai összege egyenlő, illetőleg az egyenletek egy-egy oldalán szereplő összes elemek kötésszámainak algebrai összege 0. Visszatérve a (7) és (8) egyenletben rögzített kémiai reakciókra, igen csábító gondolat izotop indikációval igazolni, melyek azok a nitrogénatomok, melyekből a (8) egyenletben szereplő N_2 származik. A régebben feltételezett szerkezeti képlet



alapján ugyanis a két nitrogén teljesen egyenlő értékű, kötésszámuk +1 és +1, vegyértékük 3. Ha az utóbbi eset állna fenn, úgy N_2O-nak a hiposalétromossav valódi anhidridjének kellene lennie. A kétféle kötésszám a H_2O felvételének ugyanis komoly akadálya. Hogy ez bekövetkezzék, a nitrogéneknek diszproporcionálódniok kellene.

Az aminoszulfosav képletét a következőképp ábrázoljuk.



Eszerint a kén kötésszáma +4, a nitrogéné —1, az oxigéneké —2, a hidrogéneké +1. E megállapítás helyességét a vegyület képződésmódja igazolja :

$$NH_2OH \cdot HCl + SO_2 = NH_2 \cdot SO_3H + HCl$$

A sósavas hidroxilamin tömény vizes oldatát erős hűtés közben SO_2-dal telítjük. A hidroxilamin nitrogénjének kötésszáma —1, az SO_2 kénjéé +4. Az aminoszulfosav hidrolízise igen nehezen megy végbe, miután e folyamat diszproporcionálódással, a nitrogén- és kénatomok kötésszámának megváltozásával járna :

$$NH_2 \cdot SO_3H + H_2O = NH_4 \cdot HSO_4$$

(Az NH_4HSO_4-ban a nitrogén kötésszáma —3, a kéné +6.)

E példák azt mutatják, mily hasznos dolog a lezajló reakciókból visszafelé következtetni a kötésszámokra. Ezt a kötésszámok megállapításánál mindenkor meg is tesszük, mert a kötésszámokra nézve ezt döntőnek tartjuk.

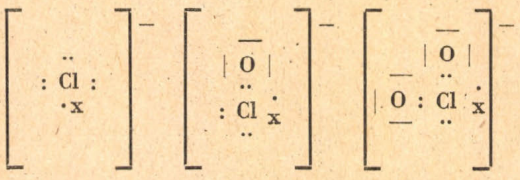
Az egyszerű, összetett, illetve komplex ionok alkotó elemeinek kötésszáma

Mielőtt a komplikáltabb (komplex) ionokat alkotó elemek kötésszámának megállapítására reátérnénk, foglalkozzunk az egyszerű ionok kötésszámával. Az egyszerű ionok vagy elektront kötnek meg, vagy elektront adnak át, hogy azzal elektronszerkezetük a nemesgáz-konfigurációt elérje. Ezért az egyszerű ionok kötésszáma a felvett elektronok negatív előjellel jelölt, illetőleg az átadott elektronok pozitív előjellel jelölt száma. Ilyen értelemben a 7. b) oszlop elemeinek, mint egyszerű ionoknak kötésszáma —1, a 6. b) oszlop elemeié —2, az 1. a) oszlop elemeié + 1, és így tovább.

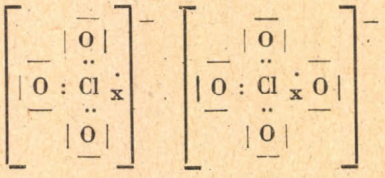
* Az N_2O termikus bomlása zömmel a $2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2$ egyenlet értelmében folyik le.

Az összetett ionok általában komplexeknek tekinthetők. Az ezeket alkotó elemek kötésszámának megállapítása az elmondottak figyelembevételével, egyszerű okoskodással állapítható meg. Az okoskodást néhány gyakorlati példán úgy érthetjük meg legjobban, hogy keletkezésük módját követjük. Minden komplex iont egyszerű anionból vagy kationból vezethetünk le. Az anion keletkezési módját már vázoltuk. A negatív jellemű elemek általában egy vagy több elektron felvételével anionná alakulnak. Általában az ilyen elemek annyi elektront vesznek fel, hogy a külső héjon oktett alakuljon ki. Az így kialakult anionok kötésszáma a felvett elektronok negatív előjellel ellátott száma. Ezek az egyszerű anionok datív kötéssel más negatív jellemű atomokat mint ligandumokat köthetnek meg oly módon, hogy elektronjaikat, illetőleg azok egy részét a ligandumoknak átadják. Ha a központi ion által átadott elektronok számát az előbbi (központi ion) képződése során felvett elektronok számával csökkentjük, a központi ion kötésszámát kapjuk. Így a klorid-ion képződésekor a klóratom 7 vegyértékelektronja 1 elektron felvételével nemesgázkonfigurációt ért el, s ezzel a klorid-ion kötésszáma −1 lett.

A klorid-ion két elektron átadásával 1 oxigént, 4 elektron átadásával 2, hattal 3, végül nyolccal 4 oxigént képes koordinatíve megkötni. A keletkezett hipoklorit, klorit, klorát és perklorát anionokban a központi klóratom kötésszáma az átadott elektronoknak a felvett egy elektronnal csökkentett száma, vagyis rendre +1, +3, +5 és +7. Az ionok elektronszerkezete pedig:



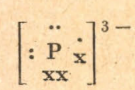
Klorid-ion Hipoklorit-ion Klorit-ion



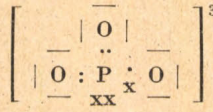
Klorát-ion Perklorát-ion

(A felvett elektront a megkülönböztetés kedvéért x-szel jelöltük.)

Ha az ion központi atomjához datíve kevésbé elektronegatív atom (H) kapcsolódik, úgy a központi elem fenti módon kiszámított kötésszámából minden H-ligandumra esően egyet levonunk. Jól szemléltethető ez a foszfid-ionból levezethető komplex ionok példáján:

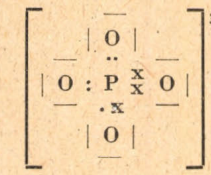


A P kötésszáma −3, mert a P 3 elektront vett fel.



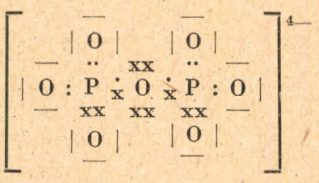
3 értékű (nem létező) foszfit-ion

A P kötésszáma +3. A P átad 6 elektront, de mint 3 értékű anion, felvett 3 elektront. Ezt levonva az átadott 6 elektronból, a ténylegesen átadott elektronok száma 3, kötésszáma +3.



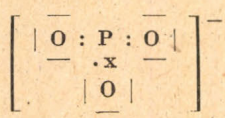
3 értékű foszfát-ion

A P átad 8 elektront. E számból az ion által felvett 3 elektronért levonandó 3. Marad 5. A P kötésszáma tehát +5.



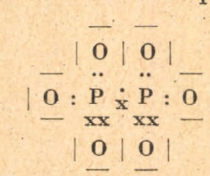
4 értékű pirofoszfát-ion

A két P egyenként átad 7, összesen 14 elektront. E számból levonandó az ion által felvett 4 elektron. A szimmetrikus két P-ra egyenként 5 elektronátadás esik. Egy-egy P kötésszáma tehát +5.



1 értékű metafoszfát-ion

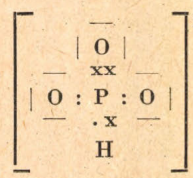
A P kötésszáma +5. A P átad 6 elektront. E számból az ion 1 elektronja levonandó. Marad 5 datíve átadott elektron. A P kötésszáma tehát +5. E szerkezeti képletnek a P^{-III}-ionból való levezetésénél figyelembe kell vennünk, hogy a metafoszforsav az ortosavból vízelvonással keletkezik. Az oktett-szabályt igazolja az a tény, hogy a metafoszfát-ionnak monomer alakja nem, hanem annak polimer alakja létezik, mikoris a monomer tagok datív kötéssel alakulnak polimerré.



4 értékű hipofoszfát-ion

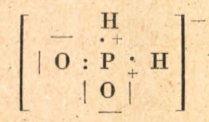
Az azonos elemek közötti kötés értéke 0. A két P átad 12 elektront. E számból a felvett 4 elektronért leszámítandó 4. A két szimmetrikus foszforra

esik tehát összesen 8. Egy-egy foszfor kötésszáma +4.



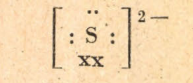
2 értékű foszfit-ion*

A P kötésszáma +3. A P átad 6 elektront ; e számból a foszfit anion két elektronja, s a hidrogén által átadott 1 elektron, tehát összesen 3 levonandó. A P kötésszáma tehát +3.



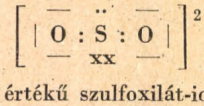
Hipofoszfit-ion*

A P kötésszáma +1, mert a P 4 elektront ad át a két O-nak. Ez +4 kötésszámot jelentene, ebből azonban levonandó a komplex anion egy vegyértékéért 1, s a két H-ért 2 ; összesen 3. Az átadott elektronok száma 1 ; kötésszáma tehát +1.



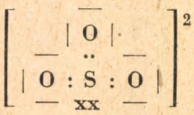
Szulfid-ion

Az S mint ion felvett két elektront. Kötésszáma tehát −2.



2 értékű szulfoxilát-ion

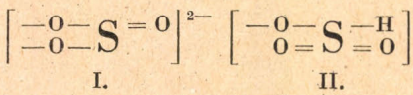
Az S átad 4 elektront. E számból levonandó az ion által felvett két elektron. A kén kötésszáma tehát +2.



2 értékű szulfit-ion

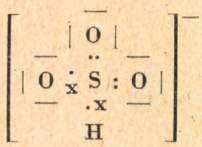
Az S átad 6 elektront. E számból az ion által felvett két elektront levonjuk. Az S kötésszáma tehát +4.

Ismeretes a szulfit-ion tautomer formája is. A régi vegyérték, vonalkákkal ábrázolva a két szerkezeti képlet a következő volna :



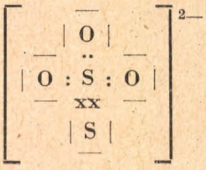
I. II.

Ez ábrázolás szerint a kén az I. esetben 4, a II. esetben 6 vegyértékű. Az új ábrázolás szerint

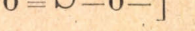


* A *-gal jelzett képleteknél a H-nek a központi atomhoz való csatlakozása miatt a foszfid-ionból történő levezetés kissé körülményes.

a tautomer formában (II.) az S átad 6 elektront, melyből az ion 1 elektronjáért s a H 1 elektronjáért egy-egy elektron, összesen két elektron levonandó. Az S kötésszáma tehát most is csak +4. A tautomer átalakulás ez esetben nem redox folyamat (nem diszproporcionálódás.). Szempontunkból igen érdekes a tioszulfát-, a tetrationát-, és a poliszulfidionok kénjeinek kötésszáma. A tioszulfát-iont a

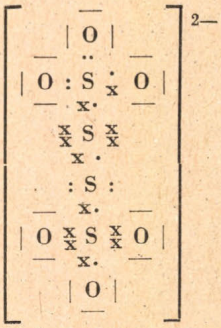


képlettel ábrázoljuk, a



vegyértékvonalas képlet helyett, mely utóbbi szerint az ion központi kénje 6, másik kénje pedig 2 vegyértékű. Az elektronos képletből, eddigi megállapodásunk szerint a központi kén kötésszáma +4, miután az azonos 2 atom közötti kötéselektronokat nem számítva, a központi kén 3 ×2 elektront, összesen 6 elektront ad át a három oxigénnek, s e számból — 6 — a negatív ion 2 elektronját le kell vonnunk. A második kén kötésszáma felfogásunk szerint ugyanakkor 0.*

A tioszulfát-ion és a szabad jód között lezajló reakcióban tetrationát-ion keletkezik. Ebben a tioszulfátot oxidáló reakcióban, melyben egy tioszulfát-ion két szabad jódot redukál jodid-ionná, a képződött tetrationát-ion két központi kénje kötésszámának +4-ről egyenként +5-re kell emelkednie, ami két elektron elvesztésével egyértelmű. E két elektront a két jód veszi fel. Felfogásunk szerint a tetrationát-ion elektromos szerkezetéből, a megállapodás szerint eljárva, ez ki is olvasható.

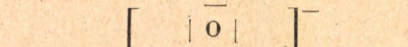


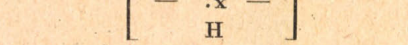
* A Pauling-szabály értelmében a tioszulfát-ion központi kénatomjának kötésszáma (oxidation number) +V., a másik kén-atomé pedig —I.

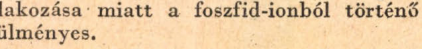
A kémiai reakciók egy része a fenti, más része ez utóbbi elképzelést támasztják alá.

E példa is mutatja, hogy a kötésszámot mereven kezelni és egy adott értékhez kifejezetten ragaszkodni — különösen bonyolultabb szerkezetek esetében — nem szabad.

Példák :







A két központi S a három oxigénnek egyenként két elektront, összesen 12 elektront ad át, melyből az anion két elektronját levonva, a két szimmetrikus központi S-atomra egyenként +5 kötésszám esik. A két központi kénatom között levő másik két kénatom kötésszáma ugyanakkor 0.

A felfogással összhangban áll az a kísérleti tény, hogy a tetrationát-ion ezüst-ionnal a következő reakcióegyenlet szerint reagál

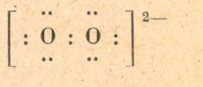
$$\overset{(+V}{S}\overset{S);\ 2(0}{S}) \qquad \overset{+VI}{S} \qquad \overset{-II}{S} \quad \overset{0}{S}$$
$$S_4O_6^{2-} + 2\,Ag^+ + 2\,H_2O = 2\,SO_4^{2-} + Ag_2S + S + 4\,H^+ \quad (9)$$

mikoris a tetrationát két +5 kötésszámú és egyik 0 kötésszámú kénje diszproporcionálódás folytán két, egyenként +6 kötésszámú szulfát-kénre, s egy −2 kötésszámú szulfid-kénre bomlik, míg a 0 kötésszámú kének egyike változatlan marad. E feltételezés mellett az egyenlet jobb és bal oldalán szereplő kenek kötésszámainak algebrai összege egyformán +10. A vegyértékvonalas ábrázolással a leírt elektroncsere és vegyértékváltozás nem érzékeltethető. Példaképp felírhatjuk a tetrationát- és cianid-ionok között lezajló következő reakciót is :

$$\overset{2(+V}{S}\overset{S);\ 2(0}{S})\overset{+II}{C} \qquad \overset{+IV}{C};\overset{-II}{S} \quad \overset{0}{S};\overset{+IV}{S} \quad \overset{+VI}{S}$$
$$S_4O_6^{2-} + CN^- + 2\,OH^- = CNS^- + S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

A változást szenvedett kén- és szénatomok kötésszámait az atomok fölé írt +, illetőleg — római számokkal tüntettük fel.

A peroxid-ion a következő elektronszerkezettel írható fel :



Ilyen peroxid-kötést tartalmaznak a peroxivegyületek, mint pl. H_2SO_5, $K_2C_2O_6$, $NaBO_3$ stb. E vegyületekben a savképző elem kötésszáma az illető elem legmagasabb pozitív értékű kötésszámával egyenlő (a fenti példákban : S^{+VI}, C^{+IV} és B^{+III}), a peroxid-oxigének kötésszáma azonban −1.

Ilyen módon az

$$O_2^{2-} = O_2 + 2\,e$$

folyamat oxidáció, mivel az oxigén kötésszáma −1-ről zérusra változott, a

$$O_2^{2-} + 2e + 2\,H_2O = 4\,OH^-$$

folyamat pedig redukció, mert a redukció során az oxigén kötésszáma −2-re csökkent.

A peroxid-oxigének −1 kötésszáma jól magyarázza azt az oxigénizotoppal felderített tényt, hogy a

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ = Mn^{2+} + 5\,O_2 + 8\,H_2O$$

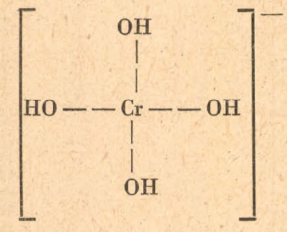
reakcióban a gázalakú (zérus kötésszámú) oxigén teljes egészében a peroxidtól származik. A permanganát-ion — 2 kötésszámú oxigénjei a reakció során változatlan kötésszámmal a vízmolekulákba kerülnek.

A fent elmondottaknak, véleményünk szerint energetikai okai vannak, melyet leegyszerűsített alakban a kötésszámok juttatnak kifejezésre.

A pozitív ionok kialakulásával már foglalkoztunk. Az egyszerű pozitív ionok kötésszáma, azok pozitív töltésszámával egyenlő.

A pozitív ionokból, — a negatív ionokhoz hasonlóan — komplex ionok is leszármaztathatók. Az így leszármaztatott ionok anionok és kationok lehetnek.

Ha a komplex ion központi kationból való keletkezése során a ligandumok legalább részben anionok, s ezek töltéseinek száma a kation töltéseinek számát meghaladja, úgy komplex anion keletkezik, melynek töltésszáma a ligandum-anionok, s a központi kation töltésszámainak különbsége. Ha a központi kationhoz ligandumként nemcsak anionok, de esetleg kation is csatlakozik, úgy a komplex anion töltésszámát úgy számítjuk ki, hogy a kationok töltésszámai összegét a ligandum-anionok töltésszámai összegéből levonjuk. A központi ion kötésszáma, annak töltésszámával egyenlő. Az összetett ligandum-kation, illetőleg a ligandum-anionok egyes alkotó elemei kötésszámát a már leírt elvek szerint állapítjuk meg azzal a további kikötéssel, hogy a központi atom felé datív (= koordinatív)* kötést létesítő elektronokat nem vesszük számításba. Az elmondottakat néhány példa kapcsán érthetjük át a legjobban. A Cr-atom elektron leválásával három pozitív töltéssel rendelkező Cr^{3+}-ionná alakul. A Cr^{3+}-ion nátronlúgos közegben kromit-ionná alakul, melynek képletét $[Cr(OH)_4]^-$-nak írjuk. E komplex anionnak egy negatív töltése van, mert a króm(III)-ion három pozitív töltését a négy ligandum OH^--ion töltéseinek összegéből a négyből levonva 1-et kapunk. A központi Cr^{3+}-ion kötésszáma +3, a hidroxil-ionok oxigénjeinek kötésszáma rendre −2, míg a hidrogéneké egyenként +1. A komplex kromit-ion szerkezetét oly módon képzelhetjük el, hogy a három elektronhiányban szenvedő Cr^{3+}-ionhoz három egy-egy elektronnal bíró OH-ion kötődik. A negyedik hidroxil-ion negatív töltéséért felelős egy elektron, mint az egész komplex anion egy negatív töltése jelenik meg :

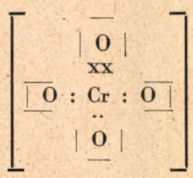


Lúgos közegben a kromit-ion könnyen kromát-ionná oxidálható. Ez hidrogénion termelésével járó folyamat. A kromát-ion atomjai kötésszámát az SO_4^{2-}-ion példájára a következőképp számíthatjuk ki.

* A koordinatív kötés jelölésére a központi atom és a ligandumok között húzott szaggatott vonalat ajánljuk.

Megjegyezzük, hogy a szaggatott vonal az egyes atomok kötésszámainak kiszámításánál nem jön számításba. A koordinatív kötés erősségét nem tüntetjük fel, mivel ez a kötésszám szempontjából nem bír érdekkel.

$[Cu\ldots(H_2O)_4]^{2+}$ vagy $[Co\ldots.(CN)_6]^{3-}$



A központi Cr-atom datíve egyenként 2, összesen 8 elektront ad át a négy oxigénnek, (amiért ezek kötésszáma egyenként —2). E számból a két negatív töltésért felelős két elektron levonandó, minek folyományaként a CrO_4^{2-}-ion Cr-atomjának kötésszáma +6.

Egészen hasonló gondolatmenetben írható fel, illetőleg származtatható más kationból is a komplex anion. Jó példa erre a vas(II)-ionból leszármaztatható négy negatív töltéssel rendelkező hexacianoferrat(II) komplex anion. A vas(II)-ion gyengén lúgos közegben a cianid-ionokkal mint ligandumokkal, — ezek száma 6 — azok két-két elektronján át datíve (koordinatíve) kötődik. A cianid-ionok közül kettőnek negatív töltése, a vas(II)-ion pozitív töltését semlegesíti, a többi ligandum negatív töltése ugyanakkor, mint a komplex anion negatív töltése, a külső szférában jelenik meg. A központi vasatom kötésszáma ezek szerint +2, mert hiszen a koordinatív kötésért felelős elektronok a cianid-ligandum elektron-terében vannak. A cianid-ligandum nitrogénjének kötésszáma —3, a széné pedig +2. A ligandumok alkotóelemeinek kötésszámát ugyanis, csakúgy, mint a központi atomét, a létesült kötésektől függetlenül, a bevezetőben lefektetett elvek szerint kell meghatározni.

A központi atomként szereplő kationhoz ligandumként más, esetleg két vagy több elemből álló atomcsoport mint kation is csatlakozhat. Ilyen esetben a keletkezett komplex anion negatív töltéseinek számát úgy állapítjuk meg, hogy az anionligandumok töltésszámai összegéből a központi kation és a kation-ligandum pozitív töltéseinek számát levonjuk. Jó példa erre a nátriumnitrozil-prussziát (nitroprusszidnátrium — $Na_2[Fe(NO)\cdot(CN)_5]$, melyben a nitrozilcsoport, mint egy pozitív töltéssel bíró ligandum-kation szerepel. Ennek következményeként a komplex kationjának kötésszáma +2, az NO^+-kation nitrogénjéé +3, oxigénjéé —2, a cianid-ligandumok nitrogénjéé —3, a széné pedig +2. Ez összhangban van ennek a komplex ionnak a szulfid-ionos reakciójával, mely szerint az előbbi S^{2-}-ion felvételével $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$-ionná alakul. Ez átalakulásban az NO^+ kation-ligandum NOS^- anion-ligandummá alakul, mert a N kötésszáma változatlanul +3. A változást a —2 kötésszámú kén belépése jellemzi.

A komplex-képződéses reakciók kapcsán meg kell emlékeznünk a komplex kationok keletkezéséről kationokból. Válasszuk a komplex központi atomjául a platinát, melynek koordinációs száma 6. A Pt^{4+}-ionból indulunk ki, melyhez ligandumokként NH_3-molekulák és klorid-ionok csatlakozzanak. A központi Pt-atom kötésszáma +4, mert az egyszerű ionok kötésszámát és előjelét azok töltésszáma és jellege adja meg. Ha a központi atomhoz datíve (koordinatíve) csupán molekulák kötődnek, s ezek száma eléri a koordinációs számot, komplex kationhoz jutunk, melyben a központi atom kötésszáma változatlanul +4. A ligandum-molekulát alkotó elemek kötésszámát úgy állapítjuk meg, mintha a molekula nem is ligandum volna. Ha a ligandumok között anion is szerepel, a komplex kation töltésszámát a központi atomnak mint kationnak és a ligandum-anionok töltésszámai összegének különbsége adja meg. Ha a ligandum-anionok töltésszámának összege a központi atomként szereplő kation töltésszámával egyenlő, nem disszociáló komplexhez jutunk. [pl. $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$]. A komplex központi atomjának kötésszáma pozitív és egyenlő a központi atomként szereplő kation eredeti töltésszámával. Ha a ligandumként szereplő anionok töltésszáma a központi atomként szereplő kation töltésszámánál nagyobb, a komplex anionná alakul, melynek kötésszáma a ligandum-anionok töltésszáma összegének és a kation központi atom töltésszámának különbsége. Kiemeljük, hogy a ligandum-anionok kötésszáma egyszerű anionok esetében, azok negatív előjellel vett töltésszáma. A molekula-ligandumok és a komplex anionok egyes alkotó elemei töltésszámát és annak előjelét a már bevezetőben említett szabályok szerint úgy állapítjuk meg, mint azt a különálló molekuláknál és komplex anionoknál leírtuk. E szerint a négy vegyértékű Pt^{4+}-kation töltésszáma minden komplexében +4, függetlenül attól, hogy a $Pt(NH_3)_6Cl_4$, illetőleg az $(NH_4)_2(PtCl_6)$ a Pt-komplex kationban, illetőleg anionban szerepel.

A komplex kationképződésnek ilyen jellegzetes példája az ammónium és a hidroxóniumionok keletkezése hidrogén-ionból. Az ammónium komplex kation N-atomjának kötésszámát a következőképp állapítjuk meg. Az N-atom 4 H-atommal kötődik, éspedig oly módon, hogy a 4 H-atom 4 elektronja statisztikusan a N-atom elektronterében helyezkedik el, ugyanekkor azonban a N egyik elektronját elveszítve, a képződött komplex kationná lesz. A felvett 4 és az elvesztett 1 elektron különbsége 3 felvett elektron, minek következménye, hogy a N kötésszáma —3. Az NH_4^+-ion képződését azonban úgy is elképzelhetjük, hogy a H-ionhoz datív kötéssel egy NH_3 mint ligandum-molekula csatlakozik. Ez esetben az ion és a ligandum-molekula atomjainak kötésszámát egymástól függetlenül kell megállapítanunk. Egészen hasonló megítélés alá esik a hidroxónium (hidronium, oxónium)-ion is.

A komplexek közé soroljuk az ún. izopolianionos vegyületeket is, mint pl. a J_3^--ion vagy S_5^{2-}-ion.

Ezeket az ionokat a következőképpen jelöljük:

$[J\ldots(J_2)]^-$, illetve $[S\ldots(S)_4]^{2-}$

Megjegyezzük, hogy ez ionokban a koordinatív kötést létesítő elektronpárt nem a ligandum, hanem a központi atom szolgáltatja.

Azonos eredményre jutunk akkor is, ha ezen ionokat az alábbi módon ábrázoljuk:



és alkalmazzuk az előbbiek során leírt 1. konvenciónkat. Ez esetben is a központi atom eredeti kötésszámát tartja meg.

Ritkább vegyületek alkotó elemeinek kötésszáma

A ritkább vegyületek közül a karbidok, az alkálidioxidok és a fémkarbonilok alkotó elemei kötésszámának megállapítását mutatjuk be. Példaként a cementit (Fe_3C), a káliumdioxid (KO_2) és a vaspentakarbonil [$Fe(CO)_5$] alkotóelemeinek kötésszámát vezetjük le. Az első két példában a kötésszámokat az elektronszerkezetből — mely ez esetben különben is erőltetett — megállapítani nem lehet. Könnyen célt érünk azonban akkor, ha cementit esetében annak sósavas, a káliumdioxid esetében a vízzel való reakciót vizsgáljuk.

Az első esetben :

$$Fe_3C + 6\,H^+ = 3\,Fe^{3+} + CH_4 + H_2$$

egyenletből önként adódik, hogy a cementitben a három vasatom közül kettő $+2$, a harmadik pedig, — mely a $+1$ kötésszámú hidrogént zérussá redukálta, — zérus kötésszámú.

A másik esetben :

$$2\,KO_2 + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2O_2 + O_2$$

látható, hogy a káliumdioxid egyik oxigénjének -1, (a hidrogénperoxid oxigénje), a másiknak pedig zérus (az oxigéngáz oxigénje) a kötésszáma.

E két példán is látható, hogy egyes esetekben a megfelelően kiválasztott reakcióegyenletekből valamely vegyület alkotóelemeinek kötésszámára, sőt esetleg szerkezetére is lehet következtetni.

A vaspentakarbonil : $Fe(CO)_5$ komplexben a 0 kötésszámú fémvashoz két-két elektronjával datíve 5 CO-molekula kötődött. Szabályaink szerint a komplexekben az alkotórészek (atomok, ionok, molekulák) kötésszámát külön-külön állapítjuk meg annak figyelembevételével, hogy a kötést létesítő elektronok a legnagyobb valószínűséggel az elektronegatívabb atom elektronterében tartózkodnak. Ezek szerint a vasatom kötésszáma változatlanul 0, a szénmonoxid-molekulákban pedig a szénatom kötésszáma $+2$, az oxigéné szintén változatlanul -2. A fémkarbonilok hő hatására történő képződése és szétesése fémre és szénmonoxidra, felfogásunkat csak alátámasztja.

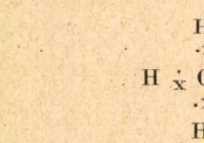
A szénvegyületek alkotóelemeinek kötésszáma

A szénvegyületek alkotóelemei kötésszámának azonos elvek szerint történő megállapításával külön foglalkozunk, mert a szerves vegyületek ilyen szempontból való elemzése igen érdekes eredményekre vezet. Az oxálsavban, illetőleg az oxalátionban levő szénatomokról e dolgozatban már megemlékeztünk. Megállapítottuk, hogy azok kötésszáma egyenként $+3$. Ebből arra kell következtetnünk, hogy az oxidáció során ezek veszítenek egy-egy elektront az alábbi képletnek megfelelően :

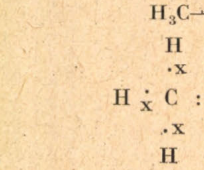
$$(CO_2)_2^{2-} = 2\,CO_2 + 2e \qquad (10)$$

Az oxigénatomok kötésszáma az egyenlet mindkét oldalán ugyanis változatlanul egyenként -2.

Könnyebb áttekinthetőség kedvéért elemezzük néhány alifás, majd egy-két jellegzetes aromás vegyület alkotó elemeinek kötésszámát, s hasonlítsuk össze azokat. A metán elektronjainak konfigurációja a következő egyszerű képlettel írható le :



A képletből eddigi megállapításainknak megfelelően azonnal megállapítható, hogy a 4 H-atom négy elektronja statisztikusan túlnyomóan az elektronegatívabb C-atom elektronterében tartózkodik. Ennek megfelelően a vegyületben a szénatom kötésszáma -4, a hidrogéneké pedig természetesen egyenként $+1$. Az etán képletéből :



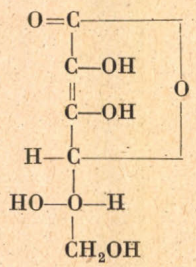
az eddig lefektetett elveknek alapján megállapítható, hogy a két szénatom kötésszáma egyenként -3, miután az azonos atomok közötti tisztán kovalens kötést nem vesszük figyelembe, s így értékét 0-nak tekinthetjük. E helyen kívánjuk megemlíteni, hogy az egyes alkotóelemek kötésszámának ellenőrzésénél, azok írásban való rögzítése kívánatos. E célból az elemek szimbóluma előtt felülre írt római szám tünteti fel a kötésszámot. E szerint az első szénatom kötésszáma az etánban ^{-III}C, a másodiké szintén ^{-III}C, míg a hidrogénatomoké egyenként ^{+I}H, összesen tehát $6(^{+I}H)$. A pozitív és negatív kötésszámok algebrai összegének helyes megállapítása esetén zérussal kell egyenlőnek lennie $[2(^{-III}C) + 6(^{+I}H) = 0]$.

Hasonló elvek szerint eljárva a metánból deriválható metilalkoholban (CH_3OH) a szénatom kötésszáma ^{-II}C, kettővel nagyobb, mint a metánban.* A molekulában a többi atomok kötésszámai ^{-II}O és $4(^{+I}H)$. A kötésszámok algebrai összege $(^{-II}C) + (^{-II}O) + 4(^{+I}H) = 0$. Az alkoholképződés tehát a szénatom kötésszámának növekedését, oxidációt jelent. E szempontból elemezve a formaldehidet : HCHO-t, azt találjuk, hogy az abban szereplő atomok kötésszámai rendre : ^{0}C, ^{-II}O, $2(^{+I}H)$, azok algebrai összege pedig 0. A hangyasav (HCOOH) kötésszámai ^{+II}C, $2(^{+I}H)$ és $2(^{-II}O)$. Ezek összege 0. Feltűnő, hogy a hangyasav szénatomjának kötésszáma ugyanúgy ^{+II}C, mint a szénmonoxid (CO) szénatomjáé. Ezek szerint a vízelvonó szerek hatására a $HCOOH = CO + H_2O$ egyenlet értelmében lezajló reakció nem oxidációs folyamat. Érdekesek az etánból deriválható etilalkohol : $CH_3 \cdot CH_2OH$ atomjainak kötésszámviszonyai is. Az említett

* Tárgyalásaink további folyamán az elektronos kapcsolásokat már nem tüntetjük fel.

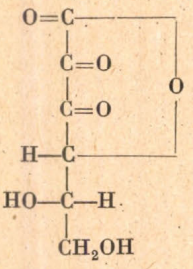
vegyület atomjainak kötésszámai: ^{-III}C, ^{-I}C, $^{II}-C$, $6(^{+I}H)$, melyeknek algebrai összege 0. A második szénatom kötésszáma kettővel nagyobb az etán szénatomjának kötésszámánál. Vizsgáljuk meg az etilalkohollal izomer dimetiléter kötésszámviszonyait. A CH_3OCH_3-ban $2(^{-II}C)$; ^{-II}O; $6(^{+I}H)$ kötésszámok találhatók. Ugyanakkor az acetaldehid: CH_3CHO keletkezése a ^{-III}C, ^{+I}C, $4(^{+I}H)$, ^{-II}C kötésszámokból kiolvashatóan az etilalkohol második szénatomja, kötésszáma kettővel való megnövekedésével értelmezhető. Ugyanilyen értelemben oxidálható az acetaldehid ecetsavvá: CH_3COOH. E molekula elemeinek kötésszámai: ^{-III}C, ^{+III}C, $2(^{-II}O)$, $4(^{+I}H)$. Ez oxidációs folyamatban a második szénatom kötésszáma ugyancsak kettővel nőtt az acetaldehid második szénatomjához viszonyítva, ami további két elektron átadását jelentette.

A komplikáltabb szerkezetű alifás vegyületek közül elemezzük az aszkorbinsav és a dehidroaszkorbinsav atomjainak kötésszámait:



$+^{III}C$
$+^{I}C$
$+^{I}C$
0_C
0_C
$-^{I}C$
$6(-^{II}O)$
$8(+^{I}H)$

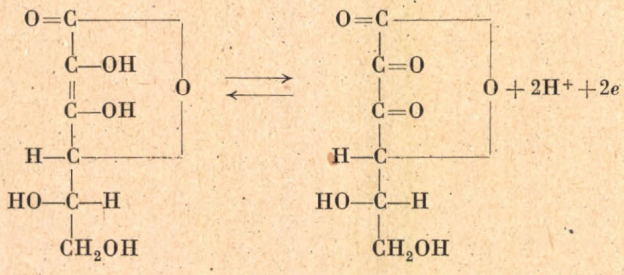
Aszkorbinsav



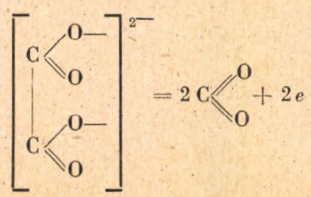
$+^{III}C$
$+^{II}C$
$+^{II}C$
0_C
0_C
$-^{I}C$
$6(-^{II}O)$
$6(+^{I}H)$

Dehidroaszkorbinsav

Megállapítható, hogy az aszkorbinsav oxidációja dehidroaszkorbinsavvá a második és a harmadik szénatom kötésszámai 1-gyel való növekedésével (két elektron elvesztésével) járt. Ugyanakkor két hidrogénion is keletkezett. Tehát az oxidációs folyamatot a ma szokásos formulával a következőképp írjuk le:

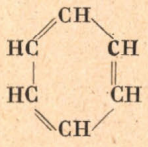


Az elemzés folyományaként jogosan mondhatjuk, hogy a két elektront a második és a harmadik szénatom vesztette le. Hasonlóképpen az oxalátion oxidációját:



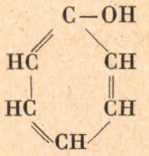
a két szénatom egy-egy elektronjának elvesztése kíséri.

E néhány példa után vizsgáljuk meg egy-két aromás vegyület kötésszámviszonyát. Az elektronos képleteket mellőzve, az elemzést a sokkal egyszerűbb Kekülé-féle formában is elvégezhetjük. A benzol kötésviszonyai:



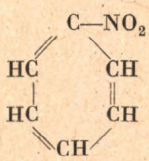
$6(-^{I}C)$
$6(+^{I}C)$

A fenol kötésviszonyai:



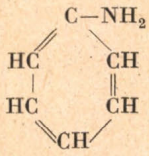
$+^{I}C$
$5(-^{I}C)$
$-^{II}O$
$6(+^{I}H)$

A nitrobenzol kötésviszonyai:



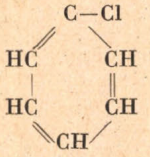
$+^{I}C$
$5(-^{I}C)$
$5(+^{I}H)$
$+^{III}N$
$2(-^{II}O)$

Az anilin kötésviszonyai:



$+^{I}C$
$5(-^{I}C)$
$5(+^{I}H)$
$-^{III}N$

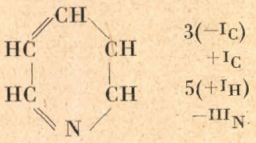
A monoklórbenzol kötésviszonyai:



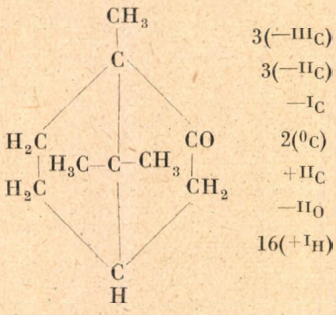
$+^{I}C$
$5(-^{I}C)$
$-^{I}Cl$
$5(+^{I}H)$

A leírt kötésviszonyok elemzéséből megállapítható, hogy a benzolgyűrűn az OH-, NO_2-, NH_2-, Cl-gyökökkel való szubsztitució arra a szénatomra oxidációs folyamat, melyen szubsztituáltunk. A

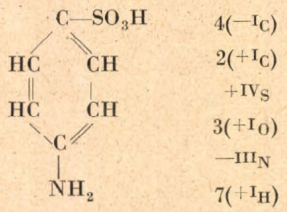
piridin kötésviszonyai



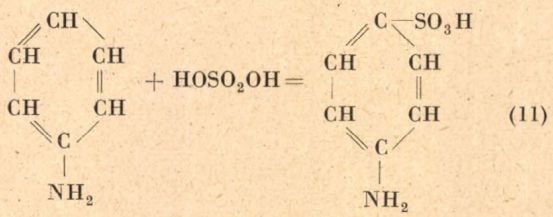
A kámformolekulában levő atomokat a következő kötésszámok jellemzik :



A kötésszámelemzés módszerével nemcsak az elemek kötésszámai állapíthatók meg, de a képződés folyamata is helyes értelmezést nyer. Szép például szolgál erre a szulfanilsav ilyen irányú vizsgálata :



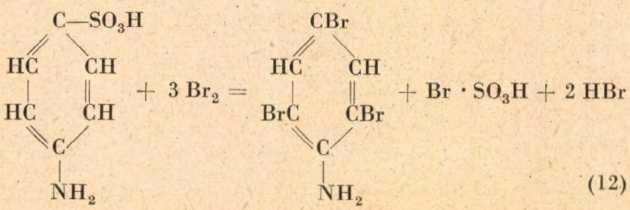
A kötésszámvizsgálatból kiderül, hogy a köztudatban »6 vegyértékű«-nek tartott szulfosav-kén kötésszáma +4. A szulfonálás ugyanis oxidációs folyamat, amit a következő jól ismert reakcióval bizonyíthatunk.



(11)

E reakcióban az anilin para-állásban levő −1 kötésszámú szénatomja, oxidáció folytán +1 kötésszámúvá válik, mert elektronja datíve az elektronegatívabb S elektronterébe kerül. A központi S-atom 5 elektront ad át a három oxigénnek. Az öt elektronból a kénnek a szén által donált 1 elektront levonva, a kén kötésszámához a +4-hez jutunk.

A szulfanilsav viszont brómmal a következőképp reagál :



(12)

és

$$Br \cdot SO_3H^* + H_2O = H_2SO_4 + HBr \qquad (13)$$

Az előző reakcióban a szubsztitució oxidációs reakció, melynek során a szulfosavcsoport »6 vegyértékű« ként tartalmazó bróm-szulfosav alakjában leszakad. Utóbbi a vizes oldatban nagy sebességgel kénsavra és brómhidrogénre hidrolizál.

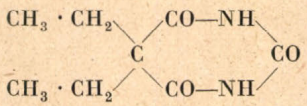
Vizsgáljuk meg ezek után, milyen folyamat az oxim képződése. A részletes elektronszerkezet felírását mellőzve megállapíthatjuk, hogy az aldehidcsoport CHO szénatomjának kötésszáma ^{+I}C, a vele reakcióba lépő $NH_2 \cdot OH$ nitrogénatomjáé ^{-I}N. A víz kilépésével keletkező oximcsoport (−CH=N−OH) elemeinek kötésszámai mit sem változtak. A reakció ezek szerint kondenzáció volt.

Elemezzünk egy-két enolizációs folyamatot.

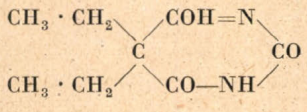
Az acetilecetsavat, illetőleg annak etilészterét : $CH_3COCH_2COOCH_2CH_3$ elemezve, balról jobb felé haladva, a szénatomok kötésszámai rendre a következők : ^{-III}C, ^{+II}C, ^{-II}C, ^{+III}C, ^{-I}C, ^{-III}C.

Az enolos formula : $CH_3COH=CHCOOC_2H_5$, szénatomjainak kötésszámai : ^{-III}C, ^{+I}C, ^{-I}C, ^{+III}C, ^{-I}C, ^{-III}C. A változás az enolizáció folyamán a karbonil- és az azt követő metilén-csoport szénatomjainak intramolekuláris diszproporcionálódása, melynek folyamán a szénatomok kötésszáma ^{+II}C-ről ^{+I}C-re, illetőleg ^{-II}C-ről ^{-I}C-re változott. *Ha az enolizáció szénatomokon megy végbe, akkor a folyamat belső (intramolekuláris) diszproporcionálódás.*

A dietilbarbitursavban :



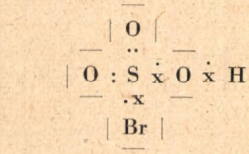
a karbonilcsoportok ama szénatomjainak kötésszáma, melyek szénhez és nitrogénhez kapcsolódnak, ^{+III}C, ^{+III}C, azé pedig, mely két nitrogénhez csatlakozik, ^{+IV}C, mindkét nitrogéné pedig ^{-III}N, ^{-III}N. Az enolos formában :



az enolizációban részt vevő atomok kötésszáma változatlan marad. Hasonló a helyzet a ditizon enolizációja esetében is. E szerint *az enolizáció során kötésszámváltozás nincs, ha az átrendeződés a szénen és a heteroatomon megy végbe.*

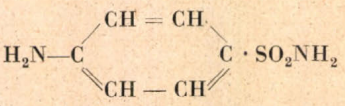
Kötésszámváltozással jár az enolizáció, ha abban két heteroatom vesz részt.

* A brómszulfosavban az elektronok eloszlását a következőképp ábrázolhatjuk :

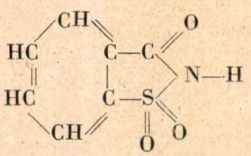


A központi kénatom 6 datív kötést létesítő elektront ad át. Az oxigén és bróm jelzett elektronjai a két atom elektronterében marad. A kén kötésszáma így +6.

Jó példa erre a p-aminobenzolszulfonamid vagy az o-benzoesavszulfimid lúgos közegben feltételezett enolizációja. A p-aminobenzolszulfonamid:



atomjainak kötésszámai: $4(-^{I}C)$, $2(+^{I}C)$, $-^{III}N$, $+^{II}S$, $-^{I}N$, $2(-^{II}O)$, $8(+^{I}H)$. Az enolforma kötésszámai csupán abban térnek el, hogy a kén kötésszáma $-^{0}$ S-re, az ahhoz kapcsolt nitrogéné pedig $+^{I}N$-re változott. Az o-benzoesav szulfimid:

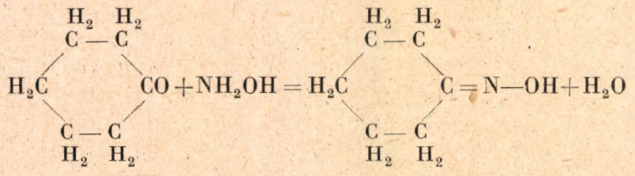


atomjainak kötésszámai: $4(-^{I}C)$, ^{0}C, $+^{I}C$, $+^{III}C$, $-^{I}N$, $+^{II}S$, $3(-^{II}O)$, $5(+^{I}H)$.

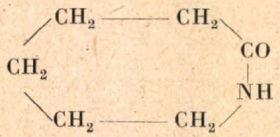
Ha az enolizáció a karbonil- és NH-csoport között zajlik le, kötésszámváltozás nincs. Ha az enolizációt az SO_2- és NH-csoport között feltételezzük, a változás ^{0}S és $-^{I}N$.

Az enolizáció folyamán netán végbemenő energiaváltozásokat egyelőre figyelmen kívül hagyva annyit megállapíthatunk, hogy a kötésszámváltozás nélküli enolképződés gyorsabban lejátszódó folyamat, mint a kötésszámváltozással járó.

A szerves vegyületek atomjai kötésszámait, illetve kötésszámváltozásait megvizsgáltuk egy Beckmann-féle átrendeződéssel járó folyamatban is. A ciklohexanon oximjének képződését és átrendeződését a következő egyenletekben rögzítettük:



A ciklohexanon atomjainak kötésszámai: $5(-^{II}C)$, $+^{II}C$, $-^{II}O$, $10(+^{I}H)$. A hidroxilamin atomjainak kötésszámai: $-^{I}N$; $-^{II}O$; $3(+^{I}H)$. A keletkezett ciklohexanonoxim- és víz-molekulákban az alkotóelemek kötésszáma változatlan marad. A ciklohexanonoxim kötésszámai: $5(-^{II}C)$, $+^{II}C$, $-^{I}N$, $11(+^{I}H)$, $-^{II}C$. A Beckmann-féle átrendeződés során keletkezett új molekula:

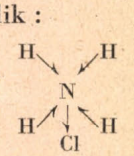


atomjainak kötésszámai: $4(-^{II}C)$, $-^{I}C$, $+^{III}C$, $-^{III}N$, $11(+^{I}H)$, $-^{II}O$. Átrendeződés során beállott kötésszámváltozások tehát: a karbonil-csoportban a szén kötésszáma $+^{II}C$-ről $+^{III}C$-re, az NH-hoz csatlakozó metilén-csoportban a szén kötésszáma $-^{II}C$-ről $-^{I}C$-re, a nitrogén kötésszáma $-^{I}N$-ről $-^{III}N$-re változott. A Beckmann-féle átrendeződés ezek szerint belső redox folyamat: diszproporcionálódás.

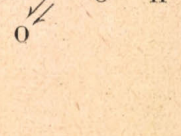
A kötésszám szimbolikája

Külön kell foglalkoznunk a kötésszámnak mint új fogalomnak bevezetése kapcsán a molekulaszerkezet szimbolikájával. A vegyérték jelölésére régóta használt vonalak alkalmazásáról a molekula elektronszerkezetének vázolásában sem mondunk le. Ne feledjük azonban, hogy e vonalak nem azonosak a vegyértékvonalakkal. Hallgatólagos megállapodás szerint az elektronszerkezetben a vonalak elektronpárokat jelölnek. Az elektronszerkezetben gyakran szükség van arra, hogy feltüntessük, az elektronokat melyik atom elektronterébe kell utalnunk. Az átutalt elektronpárt nyíllal szokás jelölni. Miután a kötéshelyek, helyesen kötésszámok megállapítása során nemcsak elektronpárokat, de kovalens kötéseknél egyes elektronokat is át kell utalnunk egy másik atom elektronterébe, az alkalmazandó szimbólumok kérdésében meg kell állapodnunk. Elvileg a leghelyesebb, ha az elektronszerkezetben a szokásos módon a kötésben részt vevő elektronokat pontokkal, szükség esetén kis keresztekkel vagy körökkel jelöljük, s ily módon érzékeltetjük, hogy kovalens, illetőleg datív kötést tételezünk fel. (Koordinatív kötés: - - -)

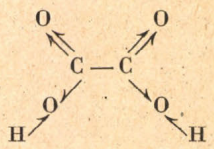
A gyakorlatban használatos vegyértékvonalkák a kötésszámok megállapítására szintén felhasználhatók. Ne feledjük, hogy a vonalak nem elektronpárokat szimbolizálnak, csupán a kötés irányát jelzik. A vonalkákra húzott kis horogjelzés (félnyíljelzés) azt mutatja, hogy a kötést létesítő elektront melyik atom elektronterébe utaljuk. Ezzel azt kívánjuk kifejezni, hogy a kérdéses elektron az atom elektronegativitásának megfelelően egy adott reakcióban statisztikusan hol tartózkodik. A molekula egy tetszés szerinti atomjának kötésszámát e szimbolika használata mellett úgy állapítjuk meg, hogy az atom felé irányuló félnyilak száma a negatív kötésszámokat, az atomtól elirányuló félnyilak száma pedig pozitív kötésszámokat jelez. A kétféle nyilak algebrai összege a kiszemelt atom kötésszámát jelenti. Az azonos atomokat egyszerű vegyértékvonalak (tehát nem félnyilak) kötik össze. Ez azt jelenti, hogy ezeknek a kötéshelyeknek értékét önkényesen zérusnak tekintjük. Az egyszerű ionok kötésszáma az ion azonos előjelű töltésszáma. A komplex molekulák központi atomjának kötésszámát a már előzőekben leírt módon állapítjuk meg. Ezek szerint az ammóniumklorid nitrogén-atomjának kötésszáma a vegyértékvonalas képletből önként adódik:



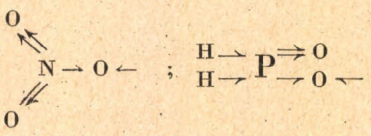
Könnyen leolvasható a kénsav kénjének, de bármely kiszemelt atomjának kötésszáma is:



Hasonló az eset az oxálsavnál:



Az anionokból képzett komplex ionok szerkezetét is érzékeltethetjük, ha ezeket a szokásos vegyérték, illetőleg félnyíllal való jelöléssel gyökökként ábrázoljuk:



A kationokból leszármaztatott komplex ionok képzésében központi atomként részt vevő kation és a ligandumok (molekulák és ionok) kiszemelt atomja kötésszámának megállapításában a komplexet képező ionok és molekulák, a fentebbiekben megadott szabályok szerint, mint önálló alkotórészek külön-külön vizsgálandók. A szerves vegyületek kiszemelt atomjainak kötésszáma a félnyíl-jelöléses képletekből szintén könnyen kiolvashatók.

Az elmondottak alapján kiváltképp a kémiai didaktika szempontjából, igen kívánatosnak tartjuk a vegyérték és az elektronszerkezeti összefüggések szabatos meghatározását, melynek során az összefüggő fogalmak pontosan elhatárolandók. Javaslataink a következők:

I. A vegyérték és egyenérték kifejezést eredeti definíciója értelmezésében csupán az egyszerű és összetett gyökök, továbbá a vegyületek jellemzésére használjuk.

II. A »pozitív és negatív vegyérték« kifejezés használatát kerüljük.

III. A vegyértékváltozások kifejezésére a »kötésszám« (oxidation number, Oxydationsgrad, Oxydationszahl, elektrochemische Valenz stb.) bevezetését általánosan, minden elemre kiterjedően ajánljuk.

IV. Valamely elemnek, — annak meghatározott vegyületében — megadott körülmények között való kötésszáma, a fenti szabályok értelmében, az illető elem elektronterébe rendelt, tehát bizonyos fokú negatív töltést létrehozó és onnan kilépő, tehát pozitív töltést eredményező elektronjainak algebrai összege. A kötésszám megállapítása során az elektron átadását vagy felvételét általában a szokásos elektronszerkezeti képletből vagy a még mindig használatos, de módosított vegyértékvonalas (félnyíl-jelöléses) képletből állapíthatjuk meg.

V. Az egyszerű és komplex ionok atomjai kötésszámának megállapítását részletesen leírtuk.

A kötésszám fogalomból levezetett szabályok:

I. Az elemek legkisebb kötésszáma −4, a legnagyobb +8.

II. A fémek kötésszámai 0 és +8 között vannak.

III. A molekulát alkotó elemek helyesen megállapított kötésszámainak algebrai összege zérus.

IV. Az egyszerű ionok kötésszáma azok azonos előjelű töltésszáma.

V. Az ionokból képzett komplex ionokat alkotó elemek kötésszámainak algebrai összege a komplex ion töltésszámát adja.

VI. A kémiai egyenletek jobb és bal oldalán szereplő atomok kötésszámai algebrai összegének egyenlőnek kell lennie.

VII. Minden olyan folyamat, melyben valamely elem kötésszáma megváltozik, redox folyamat.

VIII. A redox folyamatokat leíró egyenletekben szereplő elektronok egy-egy negatív kötésszámmal veendők számításba.

IX. A redox folyamatokat leíró egyenletekben szereplő ún. diszponibilis oxigének kötésszáma 0-val veendő számításba.

X. Igen valószínűnek látszik végül, hogy a kötésszámváltozással járó folyamatok, nagyobb energiaigényük folytán lassabban zajlanak le, mint azok, melyekben az átalakulást kötésszámváltozás nem kíséri. E feltevésünk azonban experimentális bizonyításra szorul. Ezzel együtt döntendő el az is, hogy valamely elemnek nyilván a kötésszámváltozásához tartozó energiaértékét mennyiben befolyásolja az, hogy milyen elemhez, s milyen (kettős, hármas, konjugált kettős stb.) kötéssel csatlakozik.

A kötésszám fogalmának bevezetésével mód nyílik a kémiai folyamatok elemzésére, mellyel a folyamat jellege, sőt egyes esetekben energiaigénye előre megjósolható.

A kötésszámok elméleti meggondolások alapján módot nyújtanak egyes szerves vegyületcsoportokban az égéshők kiszámítására, miután ezek mint az atomok additív tulajdonságai jelentkeznek.

Empirikus energetikai következtetések a kötésszámból*

Kétségtelen, hogy a kötésszám energetikai vonatkozásokat is tartalmazó új fogalom, mert hiszen a kémiai reakciók zömében, a keletkezett vegyületeket alkotó elemek kötésszámai, az egymásra ható vegyületekben szereplő elemek kötésszámaihoz viszonyítva megváltoztak. Miután azonban a kötésszámok egyelőre csupán kvalitatív jellegűek, belőlük, illetőleg segítségükkel pontos számszerű energiaértékeket, például képződéshőket számítani korai volna. Ettől függetlenül azonban mód nyílik arra, hogy egyes azonos elemekből álló vegyületcsoportok — ilyenek az organikus vegyületek között vannak nagy számmal — bizonyos változásaiban, így azok CO_2-dá és H_2O-zé történő elégésében a kötésszámváltozásokból az égéshők értékére, egyelőre az empiria alapján, számszerűen következtethessünk. Tudatában vagyunk annak, hogy az így számított értékek becslések. Nagyobb szénatomszám esetében nemcsak a szénből és hidrogénből, de a szénből, hidrogénből és oxigénből álló vegyületek, sőt nitrogént és ként tartalmazó vegyületek égéshője is becsülhető, ha megfelelő vonatkoztatási alapot keresünk.

* Az energetikai meggondolásokat és számításokat egyikünk *(Sch. E.)* felkérésére *Pungor Ernő* egyet. docens dolgozta ki, kinek ezért e helyen is köszönetet mondunk.

Vonatkoztatási alapnak tekintjük azt a tényt, hogy elégéskor a szénből +4 kötésszámú szenet tartalmazó CO_2, a H-ből pedig változatlanul +1 kötésszámú hidrogéneket tartalmazó H_2O képződik. A szervesen kötött oxigén kötésszáma az elégés után is változatlanul —2. A N-tartalmú szerves vegyületek N-jét az elégés után 0 kötésszámú elemi nitrogénnel, az S-t pedig +4 kötésszámú ként tartalmazó SO_2-dal vesszük számításba.

Nagy egyszerűsítéssel a CO_2 és H_2O közel 1 : 1 arányú képződését alapul véve, az azokban levő oxigénállapotot energetikai 0-értéknek tekintjük.

E feltételek mellett a nagyobb számú C-atomot tartalmazó hexadekánból, illetőleg annak kísérletileg meghatározott égéshőjéből a 2556,10 Kkal-ból, a szénatom egy kötésszámára eső energiaértéket a következőképpen számítjuk ki. A $C_{16}H_{34}$-ben 2 db —3 kötésszámú és 14 db —2 kötésszámmal többé-kevésbé jellemezhető C-atom és 34 db általában +1 kötésszámú H-atom van. Elégés után a szénatomok +4 kötésszámú szenet tartalmazó széndioxiddá, a H-atomok pedig ugyanilyen kötésszámú H-t tartalmazó H_2O-zé égtek el. Ezek szerint a molekulában beállott kötésszámváltozás a szénen $2 \cdot 7 + 6 \cdot 14 = 98$. A hidrogén kötésszáma nem változván, a 98-as érték az egész molekula kötésszámváltozása. A szénatom egy kötésszámváltozására eső érték tehát 2556,10 Kkal/98 = 26,08 Kkal.

Hasonló gondolatmenetben a $CO(NH_2)_2$-ból a nitrogén egy kötésszámváltozására eső érték 25,33 Kkal/mól. A nitrogéntartalmú vegyületek CO_2-, H_2O- és N_2-ig való elégésénél a nitrogénre vonatkozólag a N_2-ben levő nitrogénállapotot tekintettük energetikai nullaértéknek. A $CO(NH_2)_2$ kísérletileg talált égéshője 152 Kkal/mól. A molekulában a szén kötésszáma +4, mely a CO_2-dá való égés során sem változik, a H-atomok kötésszáma a vízzé égés után is változatlanul +1. Az egész változás tehát a két nitrogénatom egyenként —3, összesen —6-ra történő változása a karbamidmolekulára vonatkoztatva. Ezek szerint az N egy kötésszámváltozása 152/6 = 25,33 Kkal/mól értéket jelent.

Az organikusan kötött kén egy kötésszámváltozására eső értéket a COS égéshőjéből számíthatjuk ki. E molekulában a szén kötésszáma +4, az oxigéné —2, a kéné szintén —2. Elégetés után a szénatom kötésszáma változatlanul +4, a kénatomé +4. A kötésszámváltozás tehát 6. A kéntartalmú organikus vegyület kénje SO_2-dá ég el, így az előzőek analógiájára, az organikusan kötött kénre nézve az SO_2-ban levő kénállapotot tekintjük energetikai nullaértéknek. E feltétel alkalmazásával a kén egy kötésszámváltozására eső érték a COS égéshőjének (130,5 Kkal/mól) hatod része: 130,5/6 = 21,75 Kkal/mól.

Az elmondottak ismeretében a legkülönbözőbb szerves vegyületek égéshőjét úgy számítjuk ki, hogy a molekulában levő atomok kötésszámának az elégetés folyamán beálló változásait összeadjuk, s e számokat az illető atomok (C, N vagy S) egy kötésszámú változására eső kalóriaértékkel beszorozva összeadjuk. Így a kámfor elégetésekor csupán a szénatomok kötésszámában állott be változás. Ennek értéke 54. Ha e számot 26,08 Kkal-val (a szén egy kötésszámváltozásának értékével) szorozzuk, 1408,32 Kkal-t, a kámfor égéshőjét kapjuk. Hasonló gondolatmenetben a nikotin égéshőjének kiszámításában a szénatomok kötésszámváltozásának összegét (48) 26,08-dal, a nitrogénatomok kötésszámváltozásainak összegét (6) pedig 25,33-dal szorozzuk, s a szorzatokat összeadjuk. Az így nyert érték $(26{,}08 \cdot 48 + 6 \cdot 25{,}33)$ 2403,82 csupán mintegy 1,7%-kal tér el a kísérletben talált értéktől.

Az égési hőből a Hess-törvény alapján módunk nyílik a képződéshők kiszámítására helyesebben becslésére is. A képződéshőt azonban az előbbi gondolatmenetben úgy is kiszámíthatjuk, hogy az elemi állapotot nullenergiaállapotnak véve, a egyes atomoknak a kérdéses molekulában megállapított kötésszámait, a null-állapothoz viszonyított kötésszámváltozásainak tekintjük, s e számokat az egyes atomok egy kötésszámváltozásra eső kalóriaértékével beszorozzuk, majd az így kapott számok algebrai összegét képezzük. Ismételten hangsúlyozzuk, hogy a szerves vegyületekben és a vízben levő oxigén energiaértékét vonatkozási alapnak, vagyis nullának tekintjük. A szén, a nitrogén és a kén egy kötésszámváltozására eső energiaértékeit már az előzőekben levezettük. A hidrogén egy kötésszámváltozásra eső energiaértékét (E_H) a dekán képződési hőjéből (61,4 Kkal/mól) a következőképp számítjuk ki. Miután a dekán 10 nulla kötésszámú szénatomból, két —3 és nyolc —2 kötésszámú szénatom képződésével keletkezik, ami összesen 22— szénkötéshely kialakulásával jár, ugyanakkor pedig a dekánban 22 nulla kötésszámú hidrogénatomból egyenként +1, összesen 22 hidrogén kötéshely alakul ki, a következő összefüggés érvényes:

$$22 \cdot E_H - 22 \cdot 26{,}08 = 61{,}4.$$ Ebből az $$E_H = \frac{635{,}16}{22} = 28{,}87 \text{ Kkal/mól}$$

A kötésszámváltozások ismeretében számítsuk az amilalkohol képződéshőjét. A képlet szerint a vegyület 5 szénatomja 10 negatív szénkötésszámot, 12 hidrogénatomja pedig 12 pozitív hidrogénkötésszámot reprezentál. Miután az oxigén energiaállapotát alapállapotnak, tehát energetikai 0-értéknek tekintjük, azzal nem kell számolnunk. Az összefüggést ezek alapján a következőképp írhatjuk fel: $12 \cdot 28{,}87 - 10 \cdot 26{,}08 = Q$ = képződési hő = 85,64 Kkal/mól.

Az előzőekben vázolt megfontolások alapján számos szerves vegyület égési hőjét és képződési hőjét számítottuk ki. Ezeket az 2. és 3. táblázatban állítottuk össze. Az 2. táblázatban összeállított égéshő- (égési entalpia-) értékek feltűnően egyeznek a kísérletileg talált értékekkel. A képződési hők empiriás úton számított értékei nagyobbára csak nagyságrendi egyezést mutatnak.

Úgy véljük, hogy a kötésszámok fogalmának általános bevezetése a kémia oktatásában a vegyértékfogalom tisztázását jelenti, egyben nagy-

mértékben hozzájárul a folyamatok helyes értelmezéséhez. Ugyanakkor azt hisszük, hogy az egyelőre tiszta empirián nyugvó energetikai számítások idővel elméleti alapot nyernek, s így a kötésszámok didaktikai hasznosságukon túlmenően, — esetleg megváltozott, kiegészített formában, — a szerkezeti kérdések megoldásában is szerephez jutnak.

2. táblázat

Néhány szerves vegyület égéshője

(Egy kötésszámváltozás energiaértékét a szénnél 26,08, a nitrogénnél 25,33, a kénnél pedig 21,75 Kkal/mól-lal vettük számításba)

A vegyület képlete és neve	Mért égéshő $Q = +$Kkal/mól	Számított égéshő $Q = +$Kkal/mól	Kötésszám-változás*	ΔQ %
CH_4 metán	212,805	208,64	8 (C)	—1,96
C_2H_6 etán	372,83	365,12	14 (C)	—2,07
C_3H_8 propán	530,62	521,6	20 (C)	—1,7
C_4H_{10} izobután	683,37	678,08	26 (C)	—0,78
n-bután	688,00			—1,44
C_5H_{10} ciklopentán	783,60	782,40	30 (C)	—0,15
C_5H_{12} izopentán	843,4	834,56	32 (C)	—1,04
n-pentán	845,35			—1,29
C_6H_6 benzol	782,00	782,40	30 (C)	+0,05
C_6H_{12} ciklohexan	940,00	938,88	36 (C)	—0,12
C_6H_{14} hexan	1002,40	991,04	38 (C)	—1,14
C_7H_8 toluol	934,20	938,88	36 (C)	+0,50
C_7H_{14} cikloheptan	1087,10	1095,36	42 (C)	+ ,76
C_7H_{16} heptan	1150,77	1147,52	44 (C)	—0,29
o	1090,90			+0,41
C_8H_{10} xilol p	1087,10	1095,36	42 (C)	+0,76
m	1090,90			+0,41
C_8H_{18} oktan	1306,8	1304,00	50 (C)	—0,18
C_9H_{12} mezitilén	1242,80	1251,84	48 (C)	+0,72
$C_{10}H_8$ naftalin	1231,6	1251,84	48 (C)	+1,64
$C_{10}H_{22}$ dekán	1619,4	1616,96	62 (C)	—0,15
$C_{12}H_{10}$ difenil	1493,30	1512,64	58 (C)	+1,29
$C_{14}H_{10}$ antracén	1684,75	1721,28	66 (C)	+2,17
CH_4O metilalkohol	170,9	156,48	6 (C)	—8,42
C_2H_6O etilalkohol	328,0	312,96	12 (C)	—4,57
$C_2H_6O_2$ glikol	281,9	260,8	10 (C)	—7,48
C_3H_8O izopropilalkohol	474,8	469,44	18 (C)	—1,14
propilalkohol	482,0			—2,61
$C_4H_{10}O$ n butilalkohol	639,0	625,92	24 (C)	—2,05
$C_3H_8O_3$ glicerin	397,0	365,12	14 (C)	—8,54
$C_5H_{12}O$ amilalkohol	787,0	782,40	30 (C)	—0,58

A vegyület képlete és neve	Mért égéshő: $Q = +$Kkal/mól	Számított égéshő: $Q = +$Kkal/mól	Kötésszám-változás*	ΔQ %
$C_{18}H_{36}O_2$ stearinsav	2698,0	2712,32	104 (C)	+0,53
$C_{18}H_{34}O_2$ olajsav	2669,0	2660,16	102 (C)	-0,32
CH_2O formaldehid	134,1	104,32	4 (C)	—22,2
CH_2O_2 hangyasav	99,53	52,16	2 (C)	—47,6
C_2H_4O acetaldehid	278,8	260,8	10 (C)	—6,46
$C_2H_4O_2$ ecetsav	208,6	208,64	8 (C)	+0,02
$C_2H_4O_2$ hangyasavas metilészter	236,2	208,64	8 (C)	—11,7
$C_4H_4O_4$ maleinsav, illetve	324,14			—3,42
fumarsav	318,7	312,96	12 (C)	—1,79
$C_6H_{14}O$ hexanol	952,6	938,88	36 (C)	—1,44
$C_6H_4O_2$ kinon	656,5	625,92	24 (C)	—4,66
$C_7H_6O_3$ szalicilsav	723,4	730,24	28 (C)	+0,93
$C_{10}H_{14}O$ timol	1355,6	1356,16	52 (C)	+0,04
$C_{10}H_{16}O$ d-kámfor	1411,7	1408,32	54 (C)	—0,54
$C_{10}H_{20}O$ mentol	1511,7	1512,64	58 (C)	+0,06
$C_{10}H_8O$ α-naftol	1185,7			+1,18
β-naftol	1187,5	1199,68	46 (C)	+1,03
C_5H_5N piridin	660,0	649,75	22 (C)	—1,56
			3 (N)	
C_6H_7N anilin	812,0	806,23	28 (C)	—0,71
			3 (N)	
$C_{10}H_{14}N_2$ nikotin	1428,0	1403,82	48 (C)	—1,69
			6 (N)	
C_8H_7N indol	1021,9	1014,87	36 (C)	
			3 (N)	—0,68
CS_2 széndiszulfid	246,6	261,0	12 (S)	+5,84
CH_4S metilmerkaptol	297,6	286,98	6 (C)	—3,56
			6 (S)	
C_2H_6S etilmerkaptol	452,0	443,46	12 (C)	—1,88
			6 (S)	

* A kötésszámváltozás értéke mellé a változott kötésszámú elem jelét zárójelben tüntettük fel.

3. táblázat

Néhány szerves vegyület képződési hője

(Egy kötésszámváltozás energiaértékét a szénnél 26,08, a hidrogénnél 28,87, a nitrogénnél 25,33 Kkal/mól-lal vettük számításba)

Képlet	Képződéshő: $Q = +$Kkal/mól		Kötésszám-változások			ΔQ Kkal/mól
	irodalmi adat	számított	C	H	N	
CH_4 metán	17,87	11,16	—4	+4		—6,71
C_2H_6 etán	20,19	16,74	—6	+6		—3,45
C_3H_8 propán	24,77	22,32	—8	+8		—2,45
C_4H_{10} bután	29,76	27,40	—10	+10		—1,86
C_5H_{12} pentán	40,2	33,48	—12	+12		—6,72
C_5H_{10} ciklopentán	26,7	27,90	—10	+10		+1,2
C_6H_{14} hexán	50,5	39,06	—14	+14		—11,44
C_7H_{16} heptán	54	44,64	—16	+16		—9,36
C_9H_{20} nonán	56	55,80	—20	+20		—0,2
$C_{10}H_{18}$ mentén	53,6	50,22	—18	+18		—3,38
$C_{11}H_{24}$ undekán	66,7	66,96	—24	+24		+0,26
CH_4O metilalkohol	57	63,32	—2	+4		+6,32
CH_2O formaldehid	28,3	57,74	0	+2		+29,44
CH_2O_2 hangyasav	99,53	109,90	+2	+2		+10,37
C_2H_6O etilalkohol	66,52	68,90	—4	+6		+2,38
C_2H_6O dimetiléter	43,7	68,90	—4	+6		+25,2
C_2H_4O acetaldehid	46,0	63,32	—2	+4		+17,32
$C_2H_4O_2$ ecetsav	116,2	115,48	0	+4		—0,72
$H_2C_2O_4$ oxálsav	196,3	214,22	+6	+2		+17,92
C_3H_8O propilalkohol	72,3	74,48	—6	+8		+2,18
C_3H_6O aceton	56,2	68,90	—4	+6		+12,7
$C_3H_8O_3$ glicerin	157,7	178,80	—2	+8		+21,1
$C_4H_{10}O$ etiléter	79,7	80,06	—8	+10		+0,36
$C_4H_6O_6$ borkősav	374,3	329,70	+6	+6		+44,6
$C_5H_{12}O$ amilalkohol	84,6	85,64	—10	+12		+1,04
CH_3NH_2 metilamin	9,1	16,20	—2	+5	—3	+7,1
$C_2H_5NH_2$ etilamin	21,2	21,78	—4	+7	—3	+0,58
$NH(C_2H_5)_2$ dietilamin	30,1	32,94	—8	+11	—3	+2,84

Összefoglalás

Szerzők a kémia alapfokon való oktatásában igen lényegesnek tartják a vegyértékfogalom szigorú körülhatárolását. Miután az oxidációs és redukciós folyamatok értelmezése az eredeti vegyértékfogalom felhasználásával nem sikerül, új fogalom általános bevezetésére van szükség. E fogalom a kötésszám fogalma, mely tartalmilag megegyezik a Pauling-féle »oxidation number« (Oxydationszahl, elektrochemische Valenz) fogalmával. Szerzők számos példán mutatják be, milyen módon, milyen feltételek mellett állapítható meg, illetőleg vezethető le valamely molekula, ion stb. tetszés szerinti atomjának kötésszáma. A kötésszámok a kémiai folyamatok elemzését teszik lehetővé, ugyanakkor energetikai vonatkozásaik is vannak. A kötésszámokból lehetővé válik egyes organikus vegyületcsoportok égéshőinek, sok esetben képződéshőinek egyelőre tiszta empirián alapuló kiszámítása, helyesebben becslése. Az értékek, mint az atomok additív tulajdonságai, igen sok esetben feltűnően egyeznek a kísérletileg talált értékekkel

Über die chemische Wertigkeit und Bindungszahl (Oxydationszahl) *E. Schulek* und *E. Kőrös*

Verfasser halten die genaue Abgrenzung bzw. die genaue Definition der valenzchemischen Begriffe besonders in dem chemischen Unterricht auf der Grundstufe sehr wichtig. Da die Oxydations- und Reduktionsvorgänge mit den historischen Valenzbegriffen nur mit Schwierigkeiten zu bedeuten sind, ist die allgemeine Einführung des neuen Begriffes: Bindungszahl als besonders erwünschens wert zu bezeichnen. Die Begriffe «Bindungszahl« »oxidation number« von Pauling, »Oxydationszahl«, elektrochemische Valenz, sind inhaltlich beinahe identisch. Verfasser geben genaue Regeln an, mittels deren die Bindungszahl eines bestimmten Atoms in einem beliebigen Molekül, einfachen oder komplexen Ion, oder komplexen Molekül abzuleiten ist. Die Bindungszahl ermöglicht die genaue Deutung und Abgrenzung wichtiger chemischen Vorgänge, besonders in der organischen Chemie (Oxydation, Reduktion, innere Disproportionierung, Enolisierung, Beckmannsche Umlagerung). Der neue Begriff erleichtert die Aproximierung der Verbrennungsenthalpien von mehreren organischen Verbindungen auf einfacher Grundlage. Die Verbrennungswärme (in geringerem Masse die Bildungswärme) erscheint als eine additive Eigenschaft der Atome und scheint mit dem Bindungszustande (Bindungswert) der Atome eng verknüpft zu sein.

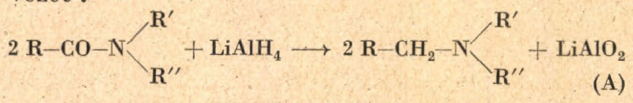
Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet.

Érkezett: 1955. III. 16.

Benzoilezett szekunder aminok $LiAlH_4$-del történő redukciója I.

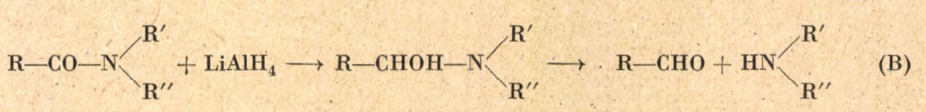
SZABÓ LÁSZLÓ

L. Morrison[1] továbbá *F. Wessely* és *W. Svoboda*[2] az acilezett szekunder aminok litium-alumínium-hidrides redukcióját vizsgálva azt találták, hogy ez a reakció az esetek többségében tercier aminhoz vezet :[1,2]



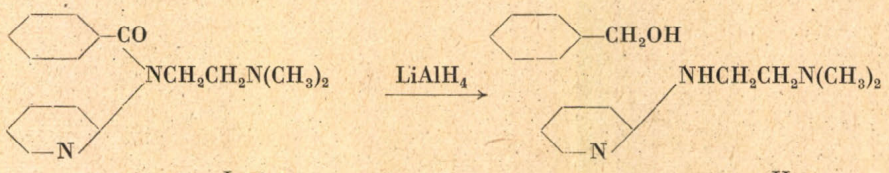
(A)

A reakció mechanizmusát *N. G. Gaylord* kimerítően tárgyalja[3]. *Weygand*[4] szerint egyes esetekben nem tercier amin, hanem szekunder amin + megfelelő aldehid nyerhető. Utóbbi reakció során közti termékként egy alkohol keletkezik, mely kivételes esetekben izolálható is.



(B)

Kísérleteimben az N-benzoil-N-(2-piridil)-N′-dimetil-etilén-diamin (I) $LiAlH_4$-es redukcióját vizsgáltam. Ennek kapcsán, nem a gyógyászatilag fontos N-benzil-N(2-piridil)-N′-dimetil-etiléndiamint, (Dehistin, Pyribenzamin, Tripelenamin), hanem N-(2-piridil)-N′-dimetil etilén-diamint (II) és a keletkező benzaldehid redukciós termékét, benzilalkoholt nyertem. *Nystrom* és *Brown*[5] a benzoesavdietilamid redukciójánál észlelte benzilalkoholnak, mint redukciós terméknek a megjelenését. A reakció tehát a (B) egyenlet szerint fut le.



I

II

Mivel ennél a reakciótípusnál dezacileződés (debenzoileződés) játszódik le, a reakció alkalmasnak látszik acilgyökkel védett szekunder aminokból az amin regenerálására. Ehhez szükség van a lehetséges (A) reakció út kiküszöbölésére, illetve a (B) reakció út körülményeinek és érvényességi határainak tisztázására. Ebben az irányban kísérleteket folytatok.

Kísérleti rész

N—(2-*piridil*)—N′—*dimetil-etiléndiamin* (II)

Előállítására *Huttrer* és munkatársai[6] által közölt módszert alkalmaztam. A reakció idő kísérleteimben 14 óra volt. Így 44%-os termeléssel nyertem ki a bázist, melynek forráspontja 112—118° 4 mm-en. A bázisból sósavas abszolút alkohollal készített diklórhidrát olvadáspontja : 218—220 (irodalmi op. 224°, 229° korr.)[6].

Analízis : $C_9H_{15}N_3 \cdot 2\,HCl$

Számított : N : 17,65% ; Cl : 29,79%

Talált : N : 17,62% ; Cl : 30,30%

N-*benzoil*-N-(2-*piridil*)-N′-*dimetil-etiléndiamin* (I)

Villani és munkatársai[7] által közölt módszerrel állítottam elő 50%-os kitermeléssel. A bázis forráspontja : 170—180° 4 mm-en. A bázis sósavas absz. alkohollal diklórhidrátot adott. Az anyag alkoholból jól kristályosítható. Olvadáspontja : 180° (monoklórhidrát op.-ja irodalmi adat szerint[6] 154°).

Analízis : $C_{16}H_{19}N_3O \cdot 2\,HCl$

Számított : N : 12,15% ; HCl : 21,40%

Talált : N : 12,09% ; HCl : 21,45%

I $LiAlH_4$-*es redukciója*

24 g (0,089 mól) N-benzoil-N-(2-piridil)-N′-dimetil-etiléndiamint oldunk 200 ml absz. éterben. Keverés és hűtés közben 6 g (0,16 mól) $LiAlH_4$ (kb. 70%-os) 400 ml absz. éteres oldatához csepegtetjük. Ezután 6 órát forraljuk keverés közben. A redukálóanyag feleslegét 38 ml 50%-os alkohollal bontjuk el és a kivált csapadékot leszívatjuk. Az éter ledesztillálása után nyert világossárga, hígan folyó olajat vákuumban frakcionáljuk. Az előpárlat 82—105°-on 5 mm-en, a főpárlat 105—121°-on 5 mm-en desztillál át.

Az előpárlatot híg sósavban oldjuk, és a sósavban nem oldódó fázist éterrel rázzuk ki. Az éteres oldatot káliumkarbonáttal szárítjuk, bepároljuk, és a kapott maradékot (2,4 g) 3,5-dinitrobenzoilkloriddal benzilalkohol-3,5-dinitrobenzoáttá alakítjuk át. Op. : 83,5°.

Analízis : $C_{14}H_{10}N_2O_6$

Számított : N : 10,78%

Talált : N : 10,24%

A főpárlatot 10 ml absz. alkoholban oldottam, és jéghűtés közben 20 ml 25%-os sósavas absz. alkoholt adtam hozzá. 100 ml absz. éterrel való elegyítéskor fehér csapadék vált ki (6,6 g). Op.-ja 217—219°. Az anyag alkoholból jól kristályosítható. Analízise alapján a III vegyület sósavas sójával azonos.

Analízis : $C_9H_{15}N_3 \cdot 2\,HCl$

Számított : N : 17,65% ; Cl : 29,79%

Talált : N : 17,54% ; Cl : 29,58%

[1] *L. Morrison, R. F. Lung, M. Königstein :* J. Chem. Soc., 1951. 952.

[2] *F. Wessely, W. Svoboda :* Monatsh., *83.* 1951. 621.

[3] *N. G. Gaylord :* Experientia, *10.* 1954. 166.

[4] *F. Weygand* és munkatársai : Angew. Chem., *65.* 1953. 525.

[5] *R. F. Nystrom, W. G. Brown :* J. Am. Chem. Soc., *70.* 1948. 3738.

[6] *C. P. Huttrer, C. Djerassi* és munkatársai : J. Am. Chem. Soc., *68.* 1946. 1999.

[7] *F. J. Villani, M. Sperber* és munkatársaik : J. Am. Chem. Soc., *72.* 1950. 2724.

Reduction of N-benzoyl compounds of the secondary amines by $LiAlH_4$ I. *L. Szabó*

A new synthesis of N-benzyl-N-(2 pyridil)-N'-dimethyl ethylendiamine (Dehistin, Pyribenzamine, Tripelenamine), was attempted from N-benzoyl-N-(2 pyridil)-N'-dimethyl-ethylendiamine. The reduction of this compound by $LiAlH_4$ gave not the wanted Pyribenzamine, but benzylalkohol and N-(2-pyridil)-N'-dimethyl-ethylen-diamine. This method is suggested to prove for debenzoylation of N-benzoyl compounds of secondary amines.

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár Szerves Laboratóriuma.

Érkezett: 1954. VII. 20.

Kobaltkarbonilhidrid és dikobaltoktakarbonil előállítása

MARKÓ LÁSZLÓ

Kísérleteink folyamán szükségessé vált nagyobb mennyiségű kobaltkarbonil előállítása laboratóriumban. Az irodalomban számos szabadalom és tudományos közlemény foglalkozik ennek a vegyületnek az előállításával, tapasztalataink szerint azonban ezek a módszerek vagy rossz termeléssel dolgoznak vagy kényesek és nehézkesek.

Így pl. a 753.618. sz. német szabadalom szerint kétvegyértékű kobaltsót fölös mennyiségű ammóniában oldanak fel, és ezt reagáltatják 70—180 C°-on és legalább 30 atm-n szénmonoxiddal. A kobaltkarbonilhidrid ammóniumsója keletkezik, amiből az savval felszabadítható, a hidrid pedig szobahőfokon hidrogén lehasadásával kobaltkarbonillá alakul. Saját kísérleteinkben ezzel a módszerrel csak igen lassú reakciót tudtunk elérni.

A 2.473.993. és a 2.477.554. számú amerikai szabadalmak szerint valamilyen szerves sav kobaltsójából indulnak ki, és szerves oldószerben folyadékfázisban dolgoznak, egész 300 C°-ig terjedő hőmérsékleten és 50—1000 atm nyomáson. Ezt az eljárást kobaltacetátból és kobaltsztearátból kiindulva egyaránt kipróbáltuk. Mindkét esetben jó átalakulást értünk el, de a végtermékből a kobaltkarbonil elkülönítését nem tudtuk kielégítően megoldani, a melléktermékként keletkező sav miatt.

A 2.476.263. sz. amerikai szabadalom szerint kobaltkarbonát vagy valamilyen más hasonló kobaltsó az alapanyag, ezt pl. benzolban szuszpendáltatva 140—300 C°-on és 30—300 atm-n reagáltatják. Tapasztalataink szerint nem közömbös a reakció szempontjából a kobaltkarbonát előállítási módja: csak akkor észleltünk gázfogyást, ha előállításánál a nátriumkarbonát-oldathoz adagoltuk a kobaltsó-oldatot, és nem fordítva. Ilyenkor is csak rossz kihasználásokat tudtunk azonban elérni. Az előbbi módszerrel szemben a reakciótermék feldolgozása egyszerű, mert csupán az át nem alakult kobaltkarbonátot kell szűréssel eltávolítani.

Az eddig ismert laboratóriumi módszerek közül elsősorban az atmoszferikus nyomásúak fontosak. Az elsőt *A. Blanchard* és *P. Gilmont*[1] közölték: káliumcianid jelenlétében kobaltsók ammóniás oldata szénmonoxidot abszorbeál és a kobaltkarbonilhidrid káliumsója keletkezik. Ebből viszont a hidrid savval felszabadítható. Az eljárás legnagyobb hátránya, ami miatt más megoldást kellett keresnünk, a szénmonoxid-abszorpció lassúsága. 10 g kobaltkarbonil előállításához szükséges oldatnak állandó rázatás mellett is 3—4 napra van szüksége, hogy a CO-abszorpció befejeződjék.

Egészen új *W. Hieber, E. O. Fischer* és *E. Böckly*[2] módszere. Kobaltsó ammóniás oldata nátriumditionit ammóniás oldata hatására szénmonoxidot abszorbeál, a keletkező oldatból higanycianiddal a karbonilhidrid higanysója választható le, majd a sót nátriumszulfidos vízben oldva, savval felszabadítható a hidrid. A leírást nem sikerült reprodukálnunk, de nem is foglalkoztunk behatóbban a kérdéssel, mert ennél a módszernél a savas felszabadítás előtt 3 műveletet kell végezni, tehát preparatív szempontból nehézkes.

[1] *A. Blanchard, P. Gilmont:* J. Am. Chem. Soc., *73.* 1951. 2656.

[2] *W. Hieber, E. O. Fischer, E. Böckly:* Z. anorg. allg. Chem., *269.* 1952. 308.

Dikobaltoktakarbonil előállítása piridiniumkobalttetrakarboniláton keresztül

Az előbbiekben ismertetett cianidos módszer nagy előnye az, hogy a kobaltkarbonilt a karbonilhidriden keresztül állítja elő, melyet könnyen lehet tisztán elkülöníteni: a savval felszabadított hidrid szénmonoxiddal szobahőfokon gázhalmazállapotban a rendszerből kiöblíthető, és száraz jéggel kifagyasztható. Ez a könnyen megoldható művelet egy lépésben tiszta karbonilhidridet szolgáltat, a hidrid pedig mellékreakció nélkül magától kobaltkarbonillá bomlik. Egy olyan eljárást kellett tehát találnunk, mely gyorsan lejátszódó szénmonoxid-abszorpcióval a kobaltkarbonilhidrid sóját tartalmazó oldatot szolgáltat.

W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel és *M. Orchin*[3] közölték, hogy dikobaltoktakarbonilt piridinnel reagáltattak:

$$12\ C_5H_5N + 3\ Co_2(CO)_8 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\ [Co(C_5H_5N)_6]^{2+}\ [Co(CO_4]_2^- + 8\ CO$$

és a keletkező komplex sóból kénsavval kobaltkarbonilhidridet tudtak felszabadítani. A kobalt 33%-a a kobaltkarbonilhidrid képzés szempontjából elvész.

Ugyancsak *I. Wender, W. Sternberg* és *M. Orchin*[4] 120 C°-on és 230 atm-n reagáltattak kobaltkarbonilt piridinnel és 100%-os hatásfokkal piridiniumkobalt-tetrakarbonilátot, $[C_5H_5NH]^+\ [Co(CO)_4]^-$, állítottak elő.

Elképzelésünk ezek után az volt, hogy

1. A piridiniumsó kobaltacetátból és piridinből is előállítható szénmonoxiddal 150 atm-n és 150 C°-on. A kobaltkarbonil ugyanis, ami a kobaltacetátból képződött, azonnal reagálhat a piridinnel, és a felszabaduló ecetsav is megkötődik.

2. Savval a piridiniumsóból karbonilhidrid szabadítható fel.

Ezzel tulajdonképpen a kobaltacetátból történő kobaltkarbonilelőállítást javítanánk meg. Várakozásunk teljes mértékben beigazolódott, már az első kísérletre is gyakorlatilag 100%-os gázfogyást kaptunk.

[3] *W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin:* J. Am. Chem. Soc., *75.* 1953. 2717.

[4] *I. Wender, W. Sternberg, M. Orchin:* J. Am. Chem. Soc., *75.* 1953. 3041.

A kapott végtermék piridinszagú, sötétvörös, viszkózus folyadék, mely erősen habzik, és kevés kristályos anyagot, piridinacetátot is tartalmaz. Ledugaszolt üvegben hidegen hónapokig eltartható, de huzamosabb levegőbehatástól óvni kell, mert barnulás közben oxidálódik. A karbonilát-oldat képződése gyors, 0,5—5 literes keverős vagy rázó autoklávban 3 óra alatt lejátszódik.

Nem tiszta szénmonoxiddal dolgoztunk, hanem 15—30% hidrogént is alkalmaztunk, mert a feltételezett reakcióegyenlet szerint hidrogénre is szükség van a reakcióban:

$$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4\,H_2O + 3\,C_5H_5N + 4\,CO + 1{,}5\,H_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [C_5H_5NH]^+\,[Co(CO)_4]^- +$$
$$+ 2\,[C_5H_5NH]^+\,[CH_3COO]^- + 4\,H_2O$$

Ezek szerint elméletileg 27% hidrogén- és 73% szénmonoxid-tartalmú gáz fogy. Kísérletileg 25,5% H_2 és 74,5% CO összetételű gáz fogyását állapítottuk meg, ami alátámasztja azt, hogy a reakció valóban a fenti egyenlet szerint játszódik le.

A reakció $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ vagy $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ mint Co-vegyület alkalmazása esetén is lejátszódik, tehát a karbonil-előállítás ezekből is megoldható, de a reakció jóval lassúbb. Ez bizonyítja, hogy kobaltkloridból és kobaltszulfátból is képződik CO hatására kevés kobaltkarbonil, ha a viszonyok nem is olyan kedvezőek, mint a gyengébb sav, az ecetsavas sója esetében.

A hidridet keverős lombikban kénsavval szabadítjuk fel a karbonilát-oldatból, szénmonoxiddal öblítjük ki és visszük át a kifagyasztóba. Ha a kénsavat csepegtetjük keverés közben a karbonilát-oldathoz, alig kapunk karbonilhidridet, ugyanis az utóbbi még a lombikban kobaltkarbonillá bomlik, valószínűleg a sav becseppentése helyén fellépő magas koncentráció miatt. A kobaltkarbonilát-oldatot adagolva a kénsavba, ilyen zavarok nem jelentkeznek. Három szempontra kell ügyelni:

1. A karbonilát-oldat beadagolásának sebessége 20 ml/óra, az öblítő szénmonoxidé 50 l/óra legyen. Gyorsabb, illetve lassúbb adagolás esetén a karbonilhidrid feldúsul a lombikban és bomlik.

2. Az eltávozó gáz szárítására foszforpentoxidot kell alkalmazni, mert ez a vízen kívül a piridint is visszatartja.

3. A kénsavat nagy feleslegben kell alkalmazni. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy 400 ml 30%-os kénsavba 50 g-nál több kobaltkarbonilát oldatot ne adagoljunk. Az elkerülhetetlenül feldúsuló bomlástermékek ugyanis katalizálják a kobaltkarbonilhidrid bomlását.

Ha gondosan dolgozunk, 50 g termékből 10 g karbonilhidrid is előállítható. Ebben az esetben a kihasználás a következő: 0,50 mól (125 g) kobaltacetátból és 200 ml (196 g) piridinből kb. 350 g karbonilát-oldatot kapunk. Ebből pedig kb. $7 \times 10 = 70$ g (0,41 mól) karbonilhidrid állítható elő, az elméletinek kb. 80%-a.

Az így előállított kobaltkarbonilhidridet azután a már ismert módon alakítjuk át kobaltkarbonillá, ami a legegyszerűbben úgy történik, hogy a lassan felmelegedő hűtőfolyadékban hagyjuk elbomlani. Az így kapott dikobaltoktakarbonil narancssárga, kristályos, a legtöbb célnak megfelelő tisztaságú. Ügyeljünk, nehogy a folyékony karbonilhidrid szerves anyaggal érintkezzék (gumicső, csapzsír), mert megtámadja és szennyeződik.

Kísérleti rész

$$\underset{249}{Co(CH_3COO)_2\,4\cdot H_2O} + \underset{237}{3\,C_5H_5N} + \underset{112}{4\,CO} + \underset{3}{1{,}5\,H_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{251}{[C_5H_5NH]^+\,[Co(CO)_4]^-} +$$

$$+ 2\,[C_5H_5NH]^+\,\underset{278}{[CH_3COO]^-} + \underset{72}{4\,H_2O}$$

$$\underset{251}{[C_5H_5NH]^+\,[Co(CO)_4]^-} + \underset{49}{1/2\,H_2SO_4} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{172}{H[Co(CO)_4]} + \underset{128}{1/2\,[C_5H_5NH]_2^{2+}\,[SO_4]^{2-}}$$

$$\underset{172}{H[Co(CO)_4]} \rightarrow \underset{171}{1/2\,Co_2(CO)_8} + \underset{1}{1/2\,H_2}$$

125 g = 0,50 mól kobaltacetátot és 200 ml = 196 g = 2,48 mól piridint (purum) 600 ml-es rázó autoklávba töltünk, majd az autoklávot 3 CO + 1 H_2 gázeleggyel 100 atm-ra nyomjuk fel szobahőfokon. Ezután 180 C°-ra melegítjük a bombát és megindítjuk a rázást, amikor a nyomás a maximális 160—170 atm-ról esni kezd. Mikor kb. 100 atm-t elért, újra 170 atm-ra nyomjuk fel. Ezt addig folytatjuk, amíg nyomásesés észlelhető. Utána az autoklávot lehűtjük, a gázt lefúvatjuk. Kb. 350 g sötétvörös, viszkózus, piridinszagú karbonilátoldatot kapunk, melyben kevés szilárd anyag is szuszpendálva van. A termékeket ledugaszolt üvegben tarthatjuk.

Csiszolatos négynyakú lombik egy-egy csiszolatán keverőt, nyomás alatti adagoló tölcsért, gázbevezető és kivezető csatlakozást helyezünk el. A gázbevezetőt, valamint az adagoló tetejét szénmonoxid-gazométerrel kötjük össze. A gázkivezető után egy foszforpentoxidos szárítótorony, majd egy üres gázmosó következik, mely utóbbit fordítva kötünk be. Ennek a gázmosónak belső szárát 1—2 cm-rel tanácsos megrövidíteni, hogy a szilárd anyagként leváló karbonilhidrid ne zárhassa el a gáz útját. A gázmosó után buborékszámlálót kapcsolunk. Nem szükséges mindenhol csiszolatos csatlakozásokkal dolgozni, megfelelő a gumicső is, mert azt a szénmonoxiddal hígított karbonilhidrid nem támadja meg. A lombikba 400 ml 30%-os kénsavat, az adagolóba 50 g karbonilát-oldatot helyezünk. A gázmosót metanollal és szilárd széndioxiddal —70 C°-ra hűtjük. A szénmonoxid bevezetőn át, melynek vége a lombikban a kénsav felszíne alá érjen, megindítjuk a szénmonoxid-áramlást, majd utána elkezdjük a keverést. Ezután kezdjük el a karbonilát-oldat adagolását. A csepegtetést úgy állítsuk be, hogy kb. 20 ml oldatot engedjünk a savba óránként. A szénmonoxid-áramlás 50 l/ó legyen. Hamarosan megjelenik a hűtött szedőben az első kobaltkarbonilhidrid világossárga bevonat alakjában. Ha netán mégis eldugulna a leválasztó, amit az utánakapcsolt buborékszámlálón észreveszünk, akkor leállítva az adagolást és a gázt, kivesszük alóla a hideg fürdőt és hagyjuk a hidridet megolvadni. (Ennél jobban azonban ne hagyjuk felmelegedni, mert bomlása megindulhat.)

Ha beadagoltuk az összes oldatot, még 15 percig áramoltatjuk a szénmonoxidot, majd ezt is elzárjuk, kivesszük a mosót a fürdőből és hagyjuk felmelegedni addig, míg megolvad a hidrid. Ezután áttöltjük egy kihúzott kémcsőbe, és a kémcsövet a lassan melegedő metilalkoholba helyezzük, ahol a hidrid újra megfagy. Mire a metilalkohol a szobahőfokot eléri, a hidrid elbomlott és sötétvörösnek látszó szilárd dikobaltoktakarbonil van a kémcsőben. Ha ebből szénmonoxid-atmoszféra alatt kivesszük úgy, hogy a kémcsövet összetörjük, kis narancssárga kristályokra hullik szét. Leforrasztott kémcső-

ben vagy csiszolatos Erlenmeyer-lombikban tartható el szénmonoxid-atmoszférában.

Gondos munka esetén egyszerre 8—10 g, összesen tehát 55—70 g kobaltkarbonilhidrid (0,32—0,41 mól) állítható elő

Összefoglalás

Kobaltacetátból és piridinből 15—30% hidrogént tartalmazó szénmonoxiddal 100—200 atmoszférán és 150—200 C°-on gyors reakcióban sikerült piridiniumkobalttetrakarbonilátot előállítanunk. A kapott termékből kénsavval kobaltkarbonilhidrid szabadítható fel, a Co-ra számított végső hozam 80%-os. Tapasztalataink szerint ez a módszer a legelőnyösebb nagyobb mennyiségű kobaltkarbonilhidrid és dikobaltoktakarbonil előállítására laboratóriumban. Erős ásványi savak Co-sói is reagálnak, csak jóval lassabban.

Die Herstellung von Kobaltcarbonylhydrid und Dikobaltoktacarbonyl *L. Markó*

Kobaltazetat und Pyridin reagieren in schneller Reaktion bei 100—200 Atm. und 150—200° C mit 15—30% Wasserstoff enthaltendem Kohlenoxyd unter Bildung von Pyridiniumkobalttetracarbonylat $[C_5H_5NH]^+[Co(CO)_4]^-$. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Kobaltcarbonylwasserstoff in 80%-iger Ausbeute, auf das Ausgangsmaterial berechnet. Unseren Erfahrungen gemäss hat sich diese Methode zur Herstellung von grösseren Mengen von $HCo(CO)_4$ und $Co_2(CO)_8$ im Laboratorium am besten bewährt. Kobaltsalze starker Säuren reagieren auch, aber viel langsamer.

Veszprém, Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet.

Érkezett: 1955. I. 27.

Variaminkék (4-amino-4'-metoxidifenilamin) mint kolorimetriás reagens II.

Jódmeghatározás

ERDEY LÁSZLÓ és SZABADVÁRY FERENC

Több mint száz éve vezette be *Dupasquier*[1], illetve *Bunsen*[2] a jodometriás térfogatos elemzési eljárást az analitikai kémiába és azóta sem akadt térfogatos módszer, amelyik elterjedtségben vagy jelentőségben felülmúlta volna. Nyilvánvaló, hogy ezen nagy analitikai szerepét a jód—jodid rendszer ama szerencsés tulajdonságának köszönheti, hogy segítségével mind oxidáló, mind redukáló tulajdonságú anyagok egyaránt titrálhatók. Várható lett volna, hogy ezen tulajdonsága alapján kolorimetriás meghatározásoknál is alkalmazásra találjon. Ez azonban nem igen történt meg, mégpedig feltehetően elsősorban azért, mert a jódnak saját színelnyelése eléggé gyenge, megbízható, egyszerű színreakciója pedig nem ismeretes. Ennek igazolására a három legelterjedtebb, új kiadású kolorimetriás szakkönyvet idézzük. *Babko—Pilipenko*[3] műve kolorimetriás jódmeghatározást egyáltalán nem közöl. *Charlot—Gauguin*[4] könyve ultraibolyában történő saját színelnyelés mérését és egy keményítős eljárást ajánl *Goss*, *Wood* és *Hargue*[5] nyomán. *Lange*[6] könyve kizárólag az utóbbi eljárást említi meg.

A jódkeményítős reakciónak kolorimetriás jódmeghatározásra való alkalmazása régen foglalkoztatja a kutatókat. Az a törekvés is elég régi, hogy meghatározott mennyiségű jodidokkal (pl. KJ vagy CdJ_2) és jól definiált savasság mellett olyan reagenst készítsenek, amelyben a jódkeményítő színelnyelése bizonyos körülmények között lineáris összefüggést ad az oldat jódkoncentrációjával[5,7]. Mindenesetre a jódkeményítő reakció kolorimetriás alkalmazásával foglalkozó közlemények közül legalább ugyanannyi cáfolja, mint ahány állítja a módszer alkalmazhatóságát. Nekünk nem sikerült keményítővel megfelelő eredményeket kapni.

A jód saját színének ultraibolyában való fotometrálása jó eredményeket ad,[8,9] de különleges berendezéseket igényel. A felsorolt módszereken kívül az irodalom egy o-tolidint alkalmazó módszert is megemlít,[10] amelyet azonban igen sok ion zavar. Ismeretesek még közvetett módszerek is, mint amilyen a hidroxilaminnak jóddal történő oxidálása salétromsavvá és annak meghatározása[11]. Végül meg kell említeni a *Kolthoff* és *Sandell*[12] munkáján alapuló különféle katalitikus eljárásokat, melyek ceriszulfát és arzénessav vagy ceriszulfát és

[1] *Dupasquier, A.:* Ann. chim. phys., *73.* 1840. 310.

[2] *Bunsen, R.:* Lieb. Ann., *86.* 1853. 265.

[3] *Babko, A. K.—Pilipenko, A. T.:* Kolorimetriás analízis. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.

[4] *Charlot, G. — Gauguin, R.:* Dosage colorimetrique. Masson et Cie., Paris, 1952.

[5] *Goss, W. G., Wood, L. K., Mc Hargue, J. S.:* Analyt. Chem., *20.* 1947. 900.

[6] *Lange, B.:* Kolorimetrische Analyse. V. Chemie Weinheim, 1952.

[7] *Arthur, P., Mosse, T. E., Lambert, J.:* J. Am. Chem. Soc., *71.* 1949. 3260.
Lambert, J. L.: An. Chem. *23.* 1951. 1247.

[8] *Brode, W. R.:* J. Am. Chem. Soc., *48.* 1926. 1877.
Sendroy, J., Alving, A. A.: J. Biol. Chem., *142.* 1942. 159.

[9] *Custer, J. J., Natelson, S.:* Anal. Chem., *21.* 1949. 1004.

[10] *Lange, N. A., Ward, L. A.:* J. Am. Chem. Soc., *47.* 1935. 1000.

[11] *Eudies, A., Kaufman, H.:* Z. physiol. Chemie, *243.* 1936. 144.

[12] *Sandell, E. B., Kolthoff, I. M.:* J. Am. Chem. Soc., *56.* 1934. 1426.

salétromossav reakciósebességéből állapítják meg a jelenlevő jód mennyiségét. Azonban ezek sem pótolják a jód kolorimetriás meghatározását, mert ezek már ultramikro méretű eljárások.

A Variaminkék (4-amino-4′-metoxidifenilamin) redoxi indikátor kék színt ad minden olyan redoxi rendszerrel, mely $r_{H½} = 24{,}7 = \frac{E_0 + 58{,}1\, r_H}{29}$ értéknél nagyobb r_H-értékű. Ezen kék szín erőssége az oxidáló anyag mennyiségével arányos, mint erről már a vas(III)-ionnak 4-amino-4′-metoxidifenilaminos kolorimetriás meghatározásával foglalkozó közleményünkben[13] beszámoltunk. Említett cikkünkben jeleztük, hogy a módszert jód kolorimetriás meghatározására is alkalmasnak találtuk. Ezen munkánk eredményeiről kívánunk jelen dolgozatunkban beszámolni.

Vegyszerek és eszközök:

Jód-törzsoldat: 0,6530 g jodátmentes KJ-ot 0,5 ml vízben oldottunk, majd 0,5000 g szublimált jódot adtunk hozzá, és teljes feloldódás után egy literre feltöltöttük. Ezen oldat 100 ml-ét 1 literre hígítva, oly törzsoldatot kapunk, melynek minden ml-e 50 μg jódot és ugyanannyi jodidot tartalmazott. Készítettünk ezenkívül ugyanilyen koncentrációjú jodidmentes, alkoholos jódoldatot is. Ahol külön nem jegyeztük meg, ott a továbbiakban mindig a vizes, jodidos oldat használata értendő. Kísérleteinkhez kétfajta 4-amino-4′-metoxidifenilamin készítményt használtunk. Az egyik egy intézetünkben tisztított, képletének megfelelő összetételű, fehér, pelyhes termék, a másik a belföldi ipar által textilfestékként Variaminkék B bázis név alatt forgalomba hozott technikai kék színű, poralakú készítmény. Mindkettőt 1%-os vizes oldatban alkalmaztuk. A technikai termék nem oldódott teljesen. Mozsárban kevés vízzel az utóbbiból 1 g-ot összedörzsöltünk, majd vízzel felvettük, leszűrtük, és a szűrletet használtuk reagensként. A két termék azonos mennyiségű jóddal közel azonos extinkció-értékeket adott (1. és 2. ábra). A technikai termék oldata a levegő hatására elég gyorsan oxidálódik és kék színű lesz. Ezért alkalmazása esetén saját színelnyelését vakértékként korrekcióba kell venni. A tiszta terméknél az állás közbeni oxidálódás jóval lassabban következik be. Egy méréshez általában 2 ml 1%-os reagensoldatot használtunk.

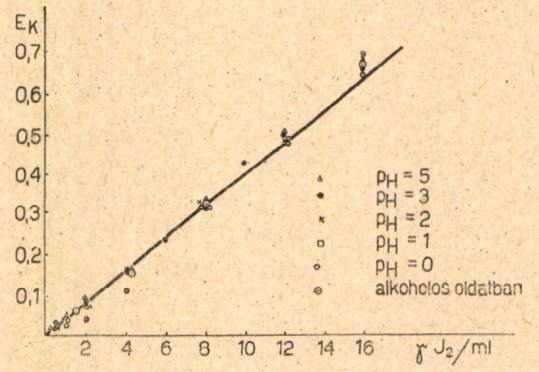
Kísérleteinknél a 0—5-ig terjedő p_H-értékeket sósavval, illetőleg ecetsav—acetát pufferekkel állítottuk be. A 3 p_H-jú pufferoldat 100 ml-e 92,5 ml 0,1 n ecetsavat és 7,5 ml 0,1 n nátriumacetátot tartalmazott.

Az abszorpciós görbe lefutása teljesen azonos volt a vas kolorimetrálásánál talált görbével,[13] amely 570 mμ-nál határozott maximumot mutatott. A méréseket Pulfrich-fotométer S 57-es szűrőjénél végeztük.

[13] *Erdey L., Szabadváry F.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 311.

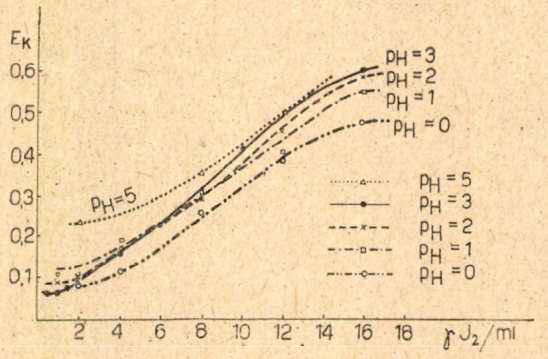
A színreakció kísérleti körülményeinek vizsgálata

A Lambert—Beer-törvény érvényességét már előkísérleteinkkel megállapítottuk. Az extinkciós görbe savas közegben 0—5 p_H között, ahogy az 1. a) ábra, illetve az 1. táblázat adataiból látható,



1. a) ábra

minden p_H-nál azonos lefutású. Normál savas közegben a keletkezett szín valamivel ibolyásabb



1. b) ábra

árnyalatú és kisebb jódkoncentrációknál (4 μg/ml-ig) alacsonyabb extinkciós értékeket mutat. Ettől eltekintve 12 μg/ml-ig az összes p_H-nál ugyanazon

1. táblázat

E_k

J_2 μg/ml	PH=0	PH=1	PH=2	PH=3	PH=5	Alkoholos oldat
0,5				0,021	0,030	0,020
1		0,029	0,046	0,040	0,045	0,046
1,5				0,063		
2	0,040	0,070	0,081	0,082	0,086	0,081
4	0,109	0,163	0,160	0,156	0,161	0,164
6				0,230		
8	0,320	0,325	0,321	0,310	0,330	0,331
10				0,432		
12	0,490	0,495	0,482	0,503	0,512	0,482
16	0,670	0,700	0,680	0,660		

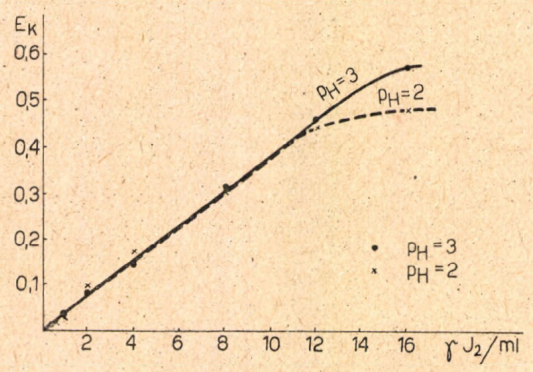
extinkciós értékek adódnak. Ennél nagyobb J_2-koncentrációnál az extinkciós értékek nem követik szigorúan a Lambert—Beer-törvényt.

2. táblázat

Vak érték: $E_k = 0{,}030$

J_2 µg/ml	Küvetta cm	Mért E $p_H=2$	E_k	Mért E $p_H=3$	E_k
0,5	5	0,23	0,016	0,24	0,016
1	5	0,30	0,030	0,33	0,036
2	2	0,25	0,095	0,22	0,080
4	2	0,40	0,170	0,35	0,145
8	1	0,34	0,310	0,35	0,320
10	1	0,48	0,450	0,50	0,470
12	0,5	0,26	0,490	0,30	0,590

A technikai Variaminkék B-vel kapott extinkciós értékek majdnem ugyanilyen hajlásszögű egyenest adnak (2. táblázat, illetve 2. ábra). Nagyobb jódkoncentráció esetén (12 µg/ml felett)



2. ábra

azonban itt negatív eltérések mutatkoznak, mégpedig minél savasabb az oldat, annál erősebben. Normál savas közegben a keletkezett szín technikai termék esetén a görbe egész hosszában lényegesen gyengébb.

Állás közben a színerősség változik. Az 1. a) ábra a különböző p_H-nál azonnal, az 1. b) ábra a félóra múlva felvett extinkciós görbét mutatja. Az extinkció félóra múlva kevés jód esetén általában nagyobb, nagy jódkoncentrációnál pedig kisebb, mint a kezdeti érték. Az extinkciócsökkenés nagy J_2-koncentrációk esetében annál rohamosabb, minél kisebb a p_H. Különösen nagy az extinkciócsökkenés $p_H = 0$-nál, ahol az extinkciócsökkenés az egész görbére kiterjed. A legállandóbb görbét 3-as p_H-nál kaptuk, ahol a legkisebb és legnagyobb jódkoncentrációktól eltekintve, a görbe félóra múlva is még változatlan lefutású. 5-ös p_H-nál az extinkciónövekedés nagyobb jódkoncentrációig mutatkozik mint másutt. Két óra múlva az extinkció kivétel nélkül mindenütt további még jelentősebb gyengülést mutat, mégpedig továbbra is a jódmennyiséggel és p_H-val arányosan. Technikai Variaminkék B alkalmazása esetén ugyanezen jelenségeket tapasztaltuk. Az extinkciónövekedés és -csökkenés mértéke azonban még fokozottabb volt. A szín különben nem pillanatszerűen fejlődik ki a reagens hozzáadása után. Körülbelül 2 percet kell várni, hogy maximális erősségét elérje. Ezután normál savas, illetőleg vizes oldattól (5 p_H) eltekintve a többi p_H-nál 10 percen belül eléggé változatlannak mutatkozik az extinkció. Mindezeket összevetve a minden jódkoncentrációnál legállandóbb extinkciót 3-as p_H-nál szobahőfokon kapjuk. A reagens hozzáadása után 2 és 10 perc között azonban 1—5 p_H mellett tetszés szerint bárhol mérhetünk. 30 C°-ig a hőmérséklet növekedése nem befolyásolta az eredményeket. E felett már észrevehetően csökkent az extinkció.

3. táblázat

200 µg jód/50 ml, $p_H = 2$

Reagens ml	E_k
1	0,37
2	0,41
5	0,47
10	0,56
20	0,73

A *reagens koncentrációjának* növelésére az extinkció is nő (3. táblázat). Az extinkció növekedése azonban nem lineáris a reagensmennyiséggel. Nagyobb reagenskoncentrációval a reakció érzékenységét fokozni nem lehet. Túl sok reagens alkalmazása esetén úgy találtuk, hogy az eredmények, feltehetően az egyre jelentősebb vakérték miatt jobban szórnak. Méréseinknél általában 50 ml térfogathoz 2 ml 1%-os Variaminkék-oldatot használtunk.

Jód kolorimetrálására az esetek túlnyomó részében indirekt meghatározásoknál kerül sor, vagyis olyan esetekben, amikor valamilyen oxidálószer által jodidból felszabadult jódot mérjük. Jódmeghatározásoknál tehát többnyire *jodidfelesleg jelenlétével* kell számolnunk. Ez okból különleges figyelemmel vizsgáltuk a reakció alkalmazhatóságát jodidionok jelenlétében.

Elméleti megfontolások alapján előrelátható volt, hogy a megengedhető jodid mennyiségét elsősorban az oldat p_H-ja szabja meg. *Erdey* és *Bodor*[14] közleményükben megadták a Variaminkék indikátor általuk meghatározott átcsapási potenciálértékét különböző p_H-nál. Ezt 0 p_H-nál 0,690, 1 p_H-nál 0,652, 2 p_H-nál 0,600, 4 p_H-nál pedig 0,484 volt-nak találták.

Nyilvánvaló, hogy egy oxidálószer hatására, adott p_H-nál akkor vesz fel a Variaminkék B kék színt, ha az oldat redoxi potenciálja az indikátor átcsapási potenciálértékénél nagyobb lesz. Könnyebben kiszámítható tehát az az $[ox] : [red] = [J^0] : [J^-]$ viszony, amelynél a Variaminkék B

[14] *Erdey L., Bodor E.:* MTA Kémiai Oszt. Közleményei, *3*, 1953, 15.

indikátor éppen átmeneti színt mutat. Ha ugyanis az

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{ox.}]}{[\text{red.}]}$$

képletben E_0 helyébe a jód/jodid rendszer normálpotenciálértékét, [ox.] helyébe 1-et, E helyébe pedig a Variaminkék B-nek az illető p_H-nál érvényes átcsapási potenciálértékét helyettesítjük, akkor [red.] = x megadja azt az egységnyi mennyiségű jódra eső jodidmennyiséget, amely a rendszer redoxi potenciálját a Variaminkék átcsapási potenciáljára tólja el. 2 p_H-nál tehát a

$$600 = 620 + 29 \log \frac{1}{x}$$

egyenletet megoldva, $x = 5$-öt kapunk, ami annyit jelent, hogy 2-es p_H-nál 1 μg jódra 5 μg jodid eshet, hogy a kolorimetrálás még elvégezhető legyen, ennél nagyobb mennyiségű jodid jelenlétében a Variaminkék B színe erősen halványodik. Ugyanígy 1 p_H-nál 1 μg jódra 0,01 μg, 3 p_H-nál már 400 μg, 5 p_H-nál pedig már $2 \cdot 10^6$ μg megengedhető J^--mennyiséget nyerünk.

Noha ezen számítások is világosan mutatják, hogy növekvő p_H-val erősen emelkedik a megengedhető jodid mennyisége, kísérleteink azt mutatták, hogy az egyes p_H-értékeknél a számítottnál jóval nagyobb jodidmennyiség sem zavar.

Ennek az az oka, hogy kolorimetrálásnál a Variaminkék B nagy feleslegben van jelen a jódhoz képest. A Variaminkék oxidált formája ilyenkor éppen egyenértékű a jód mennyiségével. A rendszer redoxi potenciálját tehát most a Variaminkék oxidált és redukált formájának koncentrációviszonya szabja meg. Kis mennyiségű jód és nagy mennyiségű Variaminkék jelenlétében, vagyis a kolorimetria kísérleti körülményei között, e potenciálérték nyilván jóval negatívabb az átcsapási potenciál értékénél, amelynél ugyanis a Variaminkék oxidált és redukált formájának koncentrációviszonya éppen 1 : 1. A szimultán fennálló jód-jodid rendszer redoxi potenciálja e negatívabb értéket jóval nagyobb jodid-ionkoncentrációnál érheti csak el, mint amennyi az átcsapási potenciál eléréséhez szükséges volt. Nyilvánvaló, ha a jodid-ionkoncentrációt ez értéknél nagyobbra választjuk, a jód-jodid rendszer redukálóvá válik a Variaminkék — oxidált Variaminkék rendszerre nézve és a kék szín gyengül. Azt találtuk, hogy 250 μg jód és 2 ml 1%-os Variaminkék B reagenst alkalmazva 50 ml térfogatra, a rendszer redoxi potenciálja p_H = 1-nél 0,560 volt, p_H = 2-nél, 0,515 volt, p_H = 3-nál 0,455 volt és p_H = 4,8-nál 0,315 volt. Ez értékek mindenütt negatívabbak 0,08—0,09 volttal a megfelelő átcsapási potenciál-értékeknél.

Hasonló viszonyokat tapasztaltunk egyébként a vas(III)ionok variaminkékes kolorimetriás meghatározásánál is a vas(II)-ionok befolyását illetően.

A jodid-ionok befolyásával kapcsolatos vizsgálataink eredményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze. Látható innen, hogy p_H = 1-nél a meghatározandó jódmennyiség százszorosának megfelelő mennyiségű jodid lehet jelen, anélkül, hogy a kolorimetriás meghatározást zavarná. E jodidmennyiség azonban a p_H növekedtével nő. Igy p_H = 2-nél 400-szoros, p_H = 3-nál 4000-szeres, p_H = 4,8-nál még 10 000-szeres mennyiségű jodid jelenlétében is ugyanazt az extinkciós értéket kaptuk, mint jodid nélkül. Ilyen nagy mennyiségű jodidfelesleg esetében is elvégezhető tehát a kolorimetriás meghatározás. A színállandóság szempontjából legkedvezőbbnek talált p_H = 3 érték tehát jodidtűrés szempontjából is igen előnyös, mert itt a meghatározást még 1 : 4000 jodidfölösleg jelenlétében is elvégezhető.

4. táblázat

J_2 μg/ml	J^- mg/ml	pH	E_k	mV
250	—	1,2	0,22	—
250	0,25	1,2	0,22	595
250	2,5	1,2	0,22	590
250	25,0	1,2	0,22	590
250	100,0	1,2	0,12	560
250	250,0	1,2	0,05	530
250	—	2,3	0,22	—
250	0,25	2,3	0,22	540
250	2,5	2,3	0,22	540
250	25,0	2,3	0,22	540
250	50,0	2,3	0,22	540
250	100,0	2,3	0,20	525
250	250,0	2,3	0,14	515
250	—	3,0	0,22	—
250	0,25	3,0	0,22	480
250	2,5	3,0	0,22	480
250	25,0	3,0	0,22	480
250	250,0	3,0	0,22	480
250	1000,0	3,0	0,19	475
250	2500,0	3,0	0,03	450
250	2500,0	4,8	0,21	310

A módszer érzékenysége

A térfogatos jódmeghatározás alsó határa *Kolthoff*, *Menzel* és *Furmann*[15] szerint 7,5 μg/ml. *Custer* és *Natelson*[9] szerint ultraibolyában spektrofotométerrel 1 μg/ml jód még meghatározható. Azt tapasztaltuk, hogy módszerünkkel 0,5 μg/ml jódot még pontosan meg lehet határozni. Az extinkciós értékek 12 μg/ml J_2 felett már a p_H-tól függően többé-kevésbé eltértek az egyenestől. A módszer tehát legjobban 0,5—12 μg/ml J_2 meghatározására használható. Amennyiben a jódot megelőzően jodáttá oxidáljuk és annak segítségével KJ-ból szabaddá tett jódot határozzuk meg,

[15] *Kolthoff, I. M., Menzel, H., Furman, N. H.:* Volumetric Analysis. Vol II. 618—21 old. New-York, John Wiley and Sons, 1929.

akkor hatszorta kevesebb, azaz kb. 0,1 μg jódot is meg lehet még mérni. A fajlagos extinkcióérték kb. a fele a vas hasonló meghatározásánál talált értéknek. A moláris extinkciós koefficiens értékét mind vas, mind jód esetében 5000 körülinek találtuk.

A meghatározás módja

A 25—600 μg jódot tartalmazó gyengén savas, legfeljebb 25 ml térfogatú oldatot 50 ml-es mérőlombikba mérjük, majd 3-as p_H-jú ecetsav—acetát pufferoldattal feltöltjük annyira, hogy ezután még 2 ml 1%-os Variaminkék B reagensoldatot adhassunk hozzá. Ennek megtörténte után a pufferoldattal a térfogatot jelig kiegészítjük. A lombik tartalmát elegyítjük, majd bedugaszolva két percre félretesszük. A kialakult kék színű oldat fényelnyelését Pulfrich-fotométeren az S 57-es szűrőnél megmérjük. Összehasonlító oldatként desztillált vizet használunk. A mérést igyekezzünk 10 percen belül befejezni. Amennyiben a jodid-ionok mennyisége nem nagyobb a jód százszorosánál, úgy 0,1 vagy 0,01 n sósavas vagy kénsavas közegben is dolgozhatunk. A kiértékelő egyenest a már leírt módon készített jódoldat segítségével vesszük fel.

Technikai Variaminkék vagy állott reagens használata esetén 2 ml reagens vak értékét jód nélkül, ugyanazon körülmények mellett, azonos szűrőnél 5 cm-es küvettában meghatározzuk, és az ismeretlen meghatározás eredményéből levonjuk.

Idegen ionok hatása

Idegen ionok befolyását a meghatározás pontosságára a következőképpen vizsgáltuk: 50 ml-es mérőlombikban 250 μg jódoldathoz az idegen ionokat tartalmazó sókból annyit adtunk, amennyi 100 mg ionnak megfelelt, majd 2 ml 1%-os reagens hozzáadása után 3 p_H-jú pufferoldattal feltöltöttük, és 5 perc mulva kolorimetráltuk. Egy másik lombikba ezeken felül még 10 mg KJ-ot is adtunk, és ugyancsak mértük az extinkciót. Ha 100 mg idegen ion jelenlétében az extinkciós érték eltért a jódoldat normál színelnyelésétől, akkor 10 mg, 1 mg és 250 μg idegen ion jelenlétében is megismételtük a mérést.

Minden mennyiségben zavarnak természetesen azok az oxidáló ionok, melyek Variaminkékkel ugyancsak kék színt adnak, mint pl. vas(III)-, kromát-, permanganát-, ezüst-, mangán(IV)-, vanadát-, jodát-ionok. Bár ezek jelenléte jód mellett nem valószínű, mert hisz ezek jodidból többnyire jódot szabadítanak fel és redukálódnak, megkíséreltük mellőlük a jódot extrahálni. A szokásos extrahálószerek mint széntetraklorid, benzol, toluol, kloroform nem bizonyultak alkalmasnak, mert jelenlétükben a szín nem jött elő. Ezért több szénatomszámú alkoholokkal próbáltuk az extrakciót elvégezni. Ezek a kísérletek biztató eredményeket mutattak, és róluk a vizsgálatok befejezése után kívánunk beszámolni.

Természetszerűleg zavarnak a jódot redukáló ionok, mint arzenit, ón(II), szulfid stb. is. Említetteken kívül a kationok közül a cink és a kadmium 100 mg mennyiségben nagymértékben csökkentette az extinkciót, 10 mg mennyiségben több reagens alkalmazása esetén zavaró hatásuk megszűnt. Feltehető, hogy színtelen komplex vegyületet képeznek a 4-amino-4′-metoxidifenilaminnal. Az ólom KJ jelenlétében természetszerűleg zavar, de jodidmentes oldatban 10 mg feletti mennyiség esetén szintén csökkenti a színerősséget. A réz KJ-os oldatban 100 mg mennyiségben már növeli az extinkciót, 10 mg jelenlétében 3 p_H-nál a zavaró hatás még elhanyagolható. Jodidmentes közegben a réz nem zavar. A higany 10 mg feletti mennyiségben zavar. Minden mennyiségben zavar a bizmut, hidrolízise miatt.

Megvizsgáltuk még a nátrium, kálium, ammónium, magnézium, kalcium, bárium, stroncium, nikkel, alumínium, mangán(II), króm(III) kationok hatását. Ezek az adott körülmények mellett nem zavartak.

A már említett oxidáló és redukáló anionokon kívül a cianid-, oxalát- és borát-ionok csökkentették az extinkciót, minden mennyiségben. Növelte az extinkciót viszont a nitrit-ionok legkisebb mennyisége is. Foszfát 1 mg nagyságrendben már szintén zavart. Bromát csak KJ jelenlétében zavart. A nitrát-ion túl nagy mennyisége (100 mg felett) szintén növelte az extinkciót.

Klorid-, bromid-, szulfát-, acetát-, citrát- és fluorid-ionok nem befolyásolták az eredményeket.

Összefoglalás

A jód hatására a 4-amino-4′-metoxidifenilamin (Variaminkék) kék színű termékké alakul. Ez a színreakció a jód kolorimetriás meghatározására hasznosítható, 1—5 p_H között 0,5—12 μg/ml jód esetében. Színállandóság szempontjából legelőnyösebb a 3 p_H. A jelenlevő jodid-ion bizonyos p_H-tól függő mennyiségen túl az extinkciót csökkenti. A 3 p_H e téren is kedvezőnek bizonyult, mert itt a meghatározandó jódhoz képest 4000-szeres mennyiségű jodid jelenlétében is elvégezhető a meghatározás. Idegen ionok közül csak kevés hat zavarólag.

Variaminblau B als kolorimetrisches Reagens. Jodbestimmung. *L. Erdey* und *F. Szabadváry*

Auf Einwirkung von Jod umwandelt sich das 4-Amino-4′-methoxydiphenilamin (Variaminblau) in ein blaues Produkt. Diese Farbreaktion ist zur kolorimetrischen Bestimmung von 0,5—12 μg Jod/ml zwischen p_H 1—5 geeignet. Betreffs Farbenbeständigkeit ist das p_H 3 das beste. Die anwesenden Jodid-Ionen erniedrigen über einer gewissen, vom p_H abhängigen Menge die Extinktion. Der p_H-Wert 3 ist auch diesbezüglich zu empfehlen, da hier noch eine 4000-fache Menge von Jodid in Bezug auf Jod die Bestimmung nicht beeinflusst. Von den fremden Ionen wirken nur einige störend.

Budapest, Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1955. II. 2.

Ólomakkumulátorok összehasonlító vizsgálata kénsav, nátriumszulfát és magnéziumszulfát elektrolitban

PÁYER ISTVÁN*

Ólomakkumulátorok elektromotoros erejét befolyásolja az elektrolit szulfát-ionkoncentrációja. Az eddig használt kénsav elektrolitban a koncentrációnak bizonyos határon túli növelése káros, mert növeli az önkisülést és csökkenti az élettartamot. Egyes külföldi szerzők a szulfát-ionkoncentráció növelésére nátrium-magnéziumszulfátot javasolnak adalékként. Állításuk szerint az adalék nemcsak az e. m. e.-t növeli, hanem javítja az akkumulátor más elektromos adatait is. Más szerzők a kénsavat elhagyva, semleges szulfát elektrolitot javasolnak, a negatív ólomelektródot azonban cinkre cserélik ki[1].

A téma felvetését részben a fent említett tények indokolják, másrészt az a körülmény, hogy a kénsavas akkumulátornak »száraz« kivitelben való elkészítése nagy nehézségekbe ütközik.

A felvetett kérdés megoldásához meg kell vizsgálnunk azt, hogy a semleges elektrolit, illetve a szulfátadalék milyen mértékben változtatja meg az akkumulátor elektromos jellemzőit. A kapocsfeszültség, illetve ennek töltéskor és kisütéskor bekövetkező változása, a tárolóképesség, a wattóra hatásfok és az élettartam összehasonlítását célszerű elvégeznünk a kérdés tisztázására.

I. Vizsgálatok nátrium-magnéziumszulfát elektrolittal

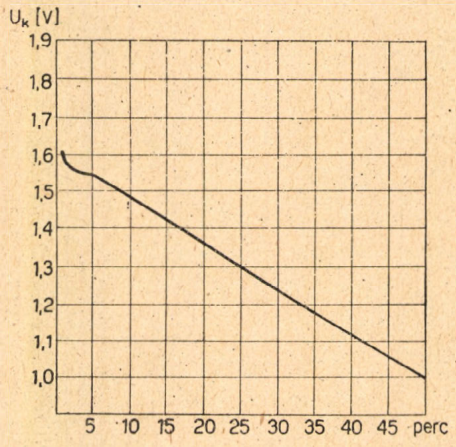
A nátriumszulfát és magnéziumszulfát vizes oldatának maximális koncentrációját az oldhatóság értéke szabja meg. Az akkumulátor üzemi hőfokán a nátriumszulfát dekahidrátos módosulata az állandó, és oldhatósága 22% (3,3 g-ekv./l)[2]. A magnéziumszulfát-heptahidrát oldhatósága 25% (5,3 g-ekv./l). Az oldatok fajlagos vezetőképességi adatait tartalmazza az 1. táblázat.

1. táblázat

Na_2SO_4			$MgSO_4$		
s.-%	g-ekv./l	$ohm^{-1}\,cm^{-1} \cdot 10^{-4}$	s.-%	g-ekv./l	$ohm^{-1}\,cm^{-1} \cdot 10^{-4}$
5	0,735	409	5	0,853	263
10	1,560	607	10	1,836	414
15	2,415	866	15	2,891	480
			20	4,054	476
			25	5,342	415

A táblázatból kitűnik, hogy a nátriumszulfátoldat fajlagos vezetőképessége lineárisan nő a koncentrációval, a kénsav vezetőképességét azonban nem közelíti meg. A magnéziumszulfát fajlagos vezetőképességének változása nem lineáris, 17%-ig rohamosan nő, itt maximumot ér el, utána csökken. Vezetőképesség szempontjából előnyös volna 17,5%-os koncentráció körül dolgozni, ez azonban a szulfátkoncentráció szempontjából nem megfelelő.

Az előzetes vizsgálatok eredményeképpen következő kísérleteimet 15%-os nátriumszulfát-oldattal végeztem, előzőleg kénsavban feltöltött akkumulátorral. 0,2 A áramerősséggel végzett terhelési próba kapocsfeszültség (U_k) értékeit tünteti fel az 1. ábra.



1. ábra

A grafikonon feltüntetett értékekből kitűnik, hogy a kapocsfeszültség rohamosan csökken. Ennek okát több feltevésben kerestem. Az egyik az, hogy az akkumulátorban nem a nátriumszulfát vett részt a reakcióban, hanem a kénsav elektrolit visszamaradt nyomai. A másik ok, amely még az előbbi mellett közrejátszik, a nagy belső ellenállás, ami a kapocsfeszültséget erősen csökkentette. A belső ellenállást *Nernst—Dolezalek*[3] módszerével mérve, a következő eredményt kaptam:

$R_b = 0{,}08$ ohm, míg kénsavas elektrolitnál 0,01 ohm. Azt a feltevést, hogy jelen esetben nem a nátriumszulfát, hanem a remanens kénsav vett részt a reakcióban, néhány kísérlettel és termodinamikai számítással próbáltam bizonyítani.

a) Igen aktív, porózus elektródokat 15%-os nátriumszulfát-oldatba téve, 60 mA/dm^2 áramsűrűséggel kisütöttem. Kisütés folyamán a kapocsfeszültség a következőképpen alakult:

2. táblázat

Idő (perc)	1	2	3	4	5	6
U_k(V)	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9	0,8

* A Veszprémi Vegyipari Egyetem Elektrokémiai Iparok Tanszékén készült diplomamunka dolgozat.

[1] U. S. P. 2405349

[2] L. pl. *Jean D'Ans* und *Ellen Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1949.

[3] *Pesty László*: Akkumulátor kézikönyv. 1954. 30. old.

Hogy a lemezekben ne legyenek savnyomok, olyan lemezeket készítettem, amelyek előkészítésük során savval nem voltak kapcsolatban. Ezért ólomrácsra ammónia-miniumos pasztát kentem[4]. Az így elkészített akkumulátorlemezeket semleges elektrolitban formáltam[5]. A formált lemezeket 15%-os nátriumszulfát-oldatba helyezve kaptam ugyan feszültséget, de ezt reprodukálni nem tudtam, mert — még a nagy belső ellenállású voltmérőn keresztül is — az akkumulátor azonnal kisült és a kapocsfeszültség leesett. A kísérlet tehát azt bizonyította, hogy az olyan akkumulátor, amely savval nem volt érintkezésben, nátriumszulfát elektrolitban kapocsfeszültséget nem szolgáltat.

Mint érdekességet szeretném megemlíteni azt a kísérletemet, amely arra irányult, hogy hidrogénion jelenlétében nátriumszulfát elektrolitban milyen mértékben játszódik le az áramtermelő folyamat. Ezért 15%-os nátriumszulfát-oldathoz 10 g/l oxálsavat tettem, s ekkor a következőket tapasztaltam 0,2 A áramerősséggel történt kisütéskor:

A kapocsfeszültség 1,7 és 1,6 V között igen lassan változik. Ez kb. megfelel a kénsavas akkumulátor 2,0—1,8 voltos feszültségtartományának. A jelenség kétféleképpen magyarázható. Az egyik magyarázat az, hogy a lemezek elektrokémiai reakciójához szükséges hidrogénion jelen volt, tehát a reakció végbemehetett. A másik valószínű magyarázat az, hogy nem ólomszulfát, hanem ólomoxalát képződése az áramtermelő folyamat.

b) *Nátriumszulfát elektrolittal működő akkumulátor áramtermelő reakciójának termodinamikus magyarázata.*

Feltevésem szerint a nátriumszulfát elektrolitot tartalmazó akkumulátorban lejátszódó folyamat csak a kettős szulfatációs elmélet analógiájára írható fel:

$$PbO_2 + 2\,Na_2SO_4 + Pb + 2\,H_2O = 2\,PbSO_4 + 4\,NaOH$$

Ismeretes, hogy egy folyamat megvalósíthatóságának elvi lehetőségét a termodinamikus potenciál változásának (ΔG) előjele határozza meg. Ha adott feltételek mellett $\Delta G < 0$, akkor a reakció lehetséges, míg ha $\Delta G > 0$, akkor a reakció kivihetetlen. A fenti reakció lejátszódásának lehetőségét a reakció termodinamikai potenciáljának változása határozza meg.

$$\Delta G_{\text{reakció}} = (2\,\Delta G_{PbSO_4} + 4\,\Delta G_{NaOH}) - \Delta G_{PbO_2} + \\ + 2\,\Delta G_{Na_2} + 2\,\Delta G_{Na_2SO_4} + 2\,\Delta G_{H_2O})$$

A számításokat elvégezve: $\Delta G_{\text{reakció}} = 89120$ kal/mól.

Látható, hogy $\Delta G \gg 0$, tehát a reakció véghezvihetetlen. Ez a termodinamikai számítás bizonyítja azt, hogy nátriumszulfát-oldatban a reakció nem játszódik le, tehát a nátriumszulfát nem vesz részt az akkumulátor áramtermelő folyamatában.

Kimutatható, hogy az akkumulátor által szolgáltatott kapocsfeszültség a jelenlevő remanens kénsav hatásának tudható be. Számításaimat *Gibbs—Helmholtz* összefüggése alapján végeztem el. A mért elektromotoros erő és az elektromotoros erő hőfokfüggése segítségével kiszámított reakcióhőnek egyeznie kell a kettős szulfatáció reakcióegyenletéből számított reakcióhővel.

A *Gibbs—Helmholtz*-egyenlet szerint:

$$\Delta H = 23064\,n\left[-E + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right]$$

A 15%-os nátriumszulfát elektrolitot tartalmazó akkumulátor elektromotoros ereje és hőfokkoefficiense méréseim szerint a következő:

E. m. e. (20 C°) = 1,7226 V

$$\frac{dE}{dT} = -0{,}001\ \text{V/C°}$$

A számítást elvégezve: $\Delta H = -92982$ kal.

Az így nyert hőmennyiség a

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

reakció hőszinezetének és a kénsav moláris hígításhőjének az összege:

$$\Delta H_{\text{össz.}} = \Delta H_{\text{reakció}} + \Delta H_{\text{hígítási}}$$

a kénsav moláris hígításhője 25 000-es kénsavhígításnál 1,540 kal[6]. Ezt kétszer véve:

$$\Delta H_{\text{reakció}} = 89\,902 \text{ kal/g-mól.}$$

A kapott érték megegyezik a kettős szulfatációs elmélet reakciójának reakcióhőjével, ami *Karapetyanc* szerint 89 000 kal/mól.[7]

A fenti kísérleti és termodinamikai vizsgálatok azt mutatták, hogy a nátriumszulfát-oldatba merülő ólom-ólomdioxid elektródok közötti elektromotoros erő nem a nátriumszulfát hatására keletkezik, hanem a termelt árammennyiség a kettős szulfatációs egyenlet szerint a remanens kénsavval áll elő.

Kísérleteim szerint a 25%-os magnéziumszulfát-oldatban is fennáll az, hogy a remanens kénsav vesz részt az áramtermelő folyamatban.

II. Kísérletek nátriumszulfát- és magnéziumszulfát-adalékot tartalmazó elektrolittal

Fentiek szerint a nátriumszulfát és a magnéziumszulfát elektrolit önmagában nem alkalmas áramtermelésre. Irodalmi adatok szerint viszont a nátriumszulfát- és magnéziumszulfát-adalék hatást gyakorol az akkumulátor elektromos adataira[8]. További kísérleteim célja ezen hatások tisztázása volt. A méréseket kénsavas alapelektrolittal végeztem. Ehhez az alapelektrolithoz adagoltam 5—10—15 s.-% nátrium-, illetve magnéziumszulfátot. A 3. táblázat az egyes akkumulátorokba töltött

[4] *V. G. Homjakov, V. P. Masovec, L. L. Kuzmin:* Az elektrokémiai iparágak technológiája. 1952. 95. old.

[5] D. R. P. 623683 szabadalom szerinti összetétel.

[6] *C. Drotschmann:* Bleiakkumulatoren. 1951. 19. old.

[7] *M. H. Karapetyanc:* Kémiai termodinamika. 1951. 316. old.

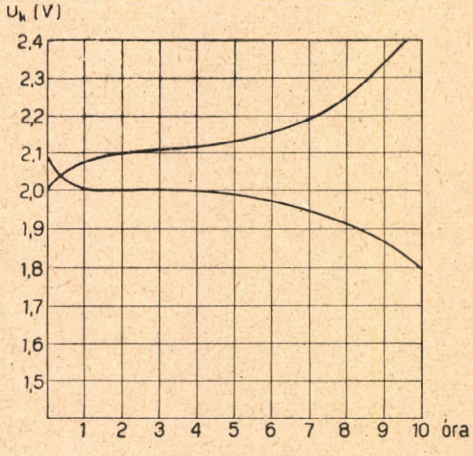
[8] *Pesty László:* Akkumulátor kézikönyv. 1954. 113. old.

elektrolitok összetételét, fajsúlyát és szulfát-ionkoncentrációját tünteti fel.

3. táblázat

Sz.	Összetétel	Fajsúly (kg/l)	$[SO_4^{2-}]$ (g-ekv./l)
I.	15% Na_2SO_4	1,333	10,24
II.	15% $MgSO_4$	1,326	10,7
III.	10% Na_2SO_4	1,315	9,5
IV.	10% $MgSO_4$	1,300	10,06
V.	H_2SO_4	1,240	8,13
VI.	5% Na_2SO_4	1,282	8,9
VII.	5% $MgSO_4$	1,273	9,0

A felsorolt elektrolitokkal töltött akkumulátorokkal terhelési próbát végeztem. Töltési és kisütési áramerősségnek a névleges 10 órás kisütésnek megfelelő értéket, 3,6 A-t választottam. A következőkben az egyes akkumulátorok esetében nyert tapasztalatokat külön tárgyalom.



2. ábra

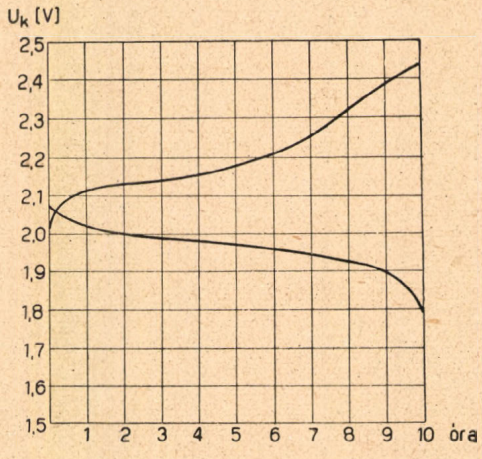
A 2. ábra a kénsav elektrolittal töltött akkumulátor töltési és kisütési görbéjét ábrázolja. Az amperóra és wattóra hatásfokokat kiszámítva, a következő értékeket nyertem:

$$\text{Aó hatásfok} = 0{,}85$$
$$\text{Wó hatásfok} = 0{,}752$$

Ez irányú vizsgálataimat összehasonlíthatóság céljából végeztem el.

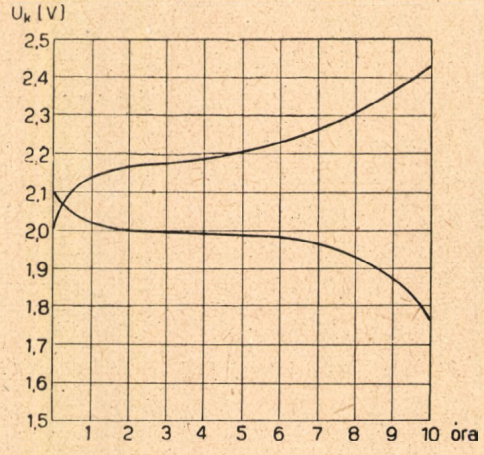
A 3. diagram a 15% nátriumszulfát-adalékot tartalmazó kénsavas elektrolittal töltött akkumulátor terhelésvizsgálatát mutatja.

Az ábrából, összehasonlítva azt a kénsavas akkumulátor megfelelő diagramjával, az tűnik ki, hogy bár a szulfát-ionkoncentráció az elektrolitban nagyobb, mint a tiszta kénsavas oldatban, a kapocsfeszültség kisütés folyamán nem magasabb, sőt átlagosan 10 mV-tal alacsonyabb, mint kénsavas akkumulátor esetében. Ez látszólagos ellentmondás az elmélettel, amely szerint nagyobb szulfátkoncentrációhoz magasabb elektromotoros erő tartozik. Ennek a látszólagos ellentétnek valószínű magyarázata a következő: Az elektrolit nagyobb



3. ábra

fajsúlya és viszkozitása következtében nehezebbé válik a szulfát-ionok diffúziója a pórusok belsejébe, ami a pórusoknak szulfát-ionban való elszegényedését okozza. Az így létrejövő koncentrációs polarizáció az oka — véleményem szerint — a fent leírt jelenségnek.

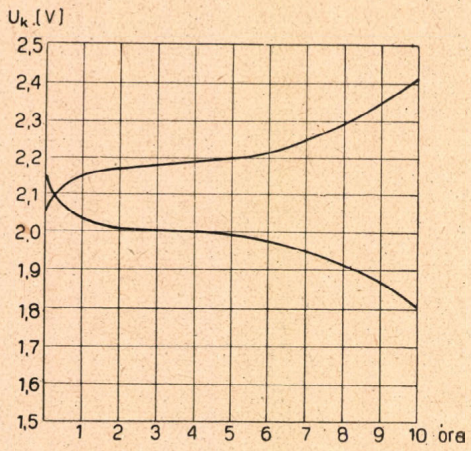


4. ábra

A 4. ábrából kitűnik az, hogy a 10% nátriumszulfátot tartalmazó kénsavas elektrolitban az akkumulátor kisütési kapocsfeszültsége átlagosan 10 mV-tal nagyobb, mint tiszta kénsavban. Ezzel szemben töltés közben a tárgyalt akkumulátor kapocsfeszültsége 15—20 mV-tal nagyobb, mint az összehasonlító akkumulátoré. Ez lényegében azt jelenti, hogy a wattóra hatásfoka nem jobb, hanem bizonyos mértékig rosszabb, mint a kénsavas akkumulátoré.

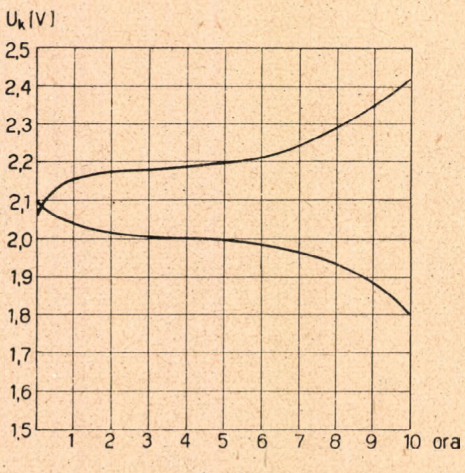
Az 5. diagram 5% nátriumszulfát-adalékot tartalmazó kénsavas elektrolittal töltött akkumulátor töltési és kisütési görbéjét tünteti fel. A közölt feszültségértékeket összehasonlítva a kénsavas akkumulátor megfelelő feszültségértékeivel kitűnik, hogy az 5% nátriumszulfát-adalék átlag 10 mV-tal emeli a kisütési kapocsfeszültséget. Ez várható is, mert

a szulfát-ionkoncentráció jelen esetben 0,77 g-ekv./l-rel nagyobb, másrészt az 5% nátriumszulfátot tartalmazó elektrolit sűrűsége már nem befolyásolja számottevően a savdiffúziót. Így tehát nem jön létre jelentős koncentrációs polarizáció. Ugyanígy



5. ábra

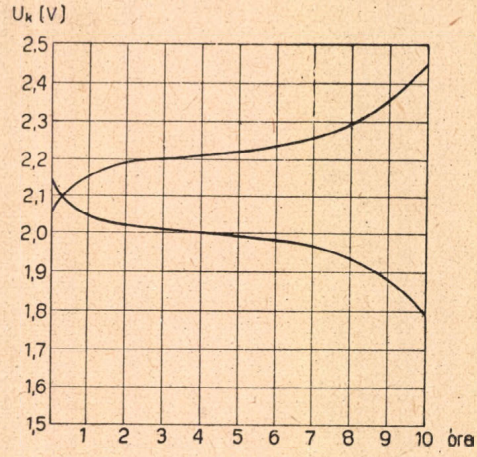
kb. 8 mV-tal emelkedik a töltési feszültség, ami az elméletből is következik. A számított amperóra hatásfok 0,87, míg a wattóra hatásfok 0,76. Összehasonlítva a wattóra hatásfokot a kénsavas akkumulátor hatásfokával, láthatjuk, hogy jelen esetben ez 1%-kal nagyobb. Emellett előnye ezen elektrolittal töltött akkumulátornak az is, hogy azonos amperóra kapacitás mellett 3%-kal több energia tárolható benne, mint a kénsavas akkumulátorban.



6. ábra

A 6. diagram 15% magnéziumszulfát-adalékot tartalmazó kénsav elektrolittal töltött akkumulátor terhelési vizsgálatát mutatja. Látható, hogy a kénsavas akkumulátor megfelelő feszültségértéke átlagban 5 mV-tal nagyobb, mint a tárgyalt akkumulátoré. A töltési feszültség értékeinél viszont a kénsavas akkumulátor feszültsége átlag 60 mV-tal kisebb, mint a 15% magnéziumszulfát-adalékot tartalmazóé. Nyilvánvaló, hogy rosszabb a wattóra hatásfok is. A kapocsfeszültség ilyen irányú eltolódását szintén a nagyobb sűrűségből következő koncentrációs polarizációval magyarázhatjuk.

A következő vizsgálatokat 10% magnéziumszulfát-adalékot tartalmazó elektrolittal végeztem. A töltési és kisütési görbe lefutását mutatja a 7. ábra. A 10 órás kisütési feszültségértéket összehasonlítva a kénsavas akkumulátor egy időben



7. ábra

mért kisütési kapocsfeszültségével kitűnik, hogy a feszültség jelen esetben átlag 20 mV-tal nagyobb. Töltésnél viszont a feszültség 25 mV-tal nagyobb. Az akkumulátor amperóra hatásfoka 0,87, wattóra hatásfoka pedig 0,74. Nyilvánvaló az, hogy 10% magnéziumszulfát esetében a diffúzió okozta koncentrációs polarizáció csökken ugyan, a kapocsfeszültség azonban nem éri el azt az értéket, hogy az akkumulátor wattóra hatásfoka egyezzék a kénsavas akkumulátoréval.

Az utolsó vizsgálatot 5% magnéziumszulfát-adalékot tartalmazó elektrolittal végeztem el. A 8. diagramon látható értékek azt mutatják, hogy kisütésnél a kapocsfeszültség átlag 20 mV-tal nagyobb, mint kénsavas akkumulátor esetében, töltésnél ugyancsak 19—20 mV-tal nagyobb. Az akkumulátor hatásfokára a következő értékeket kaptam :

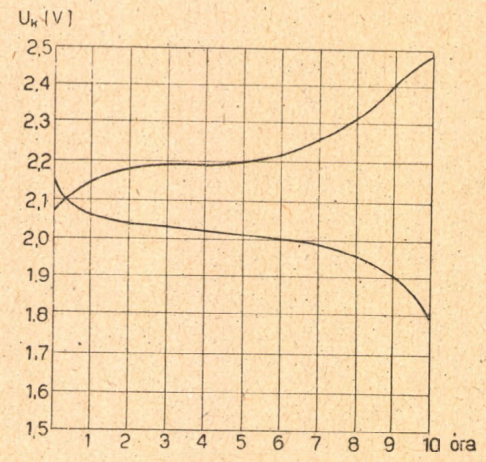
Aó hatásfok = 0,95
Wó hatásfok = 0,85
Feszültség hatásfok = 0,89

Az amperóra hatásfok ilyen mértékű javulása nem tudható be csupán a magnéziumszulfát hatásának, mert mint bizonyítható, nagy befolyással van rá az akkumulátor önkisülése. Ez itt igen csekély volt. A wattóra hatásfok helyett, jelen esetben a feszültség hatásfok hasonlítható össze a kénsavas akkumulátor megfelelő értékével. Azt a meglepő eredményt tapasztaltam, hogy a feszültség hatásfok 1%-kal nagyobb, mint a kénsavas akkumulátoré. Ez azonos amperóra hatásfok esetében kb. 1%-os wattóra hatásfoknövekedést okoz. Ennek oka szerintem az, hogy kisütésnél a kapocsfeszültség a szulfát-ionkoncentráció növekedése miatt magasabb, mint kénsav elektrolit esetében. Ehhez szükséges feltétel, hogy a nagyobb elektrolitsűrűség ne akadályozza a diffúziót. Ezt jelen esetben sikerült elérni.

Az élettartamra vonatkozó vizsgálataim azt mutatták, hogy az adalékok kémiai minőségük és koncentrációjuk szerint befolyásolják az élettarta-

mot. Minden egyes akkumulátorral azonos számú töltés—kisütés-ciklust elvégezve a következőket tapasztaltam:

A nátriumszulfát 15- és 10%-os koncentrációban csökkenti az élettartamot, amit abból állapí-



8. ábra

tottam meg, hogy az akkumulátorok amperóra kapacitása a ciklusok elvégzése után csökkent. A 15% nátriumszulfát-adalékot tartalmazó elektrolittal töltött akkumulátor amperóra kapacitása a 7. ciklus után az eredeti 36 amperóráról 28 amperórára csökkent. Ez *Drotschmann* élettartam meghatározási előírása szerint[10] a vizsgálat befejezését jelentette. 10% nátriumszulfát-adalék esetében ezt a kritériumot szintén a 7. ciklus után értem el. Mindkét akkumulátor negatív lemeze kisütés közben lepergett. 15% adalék esetében bizonyos mértékig erősebben, mint 10%-nál. A jelenségek magyarázatát valószínűleg a következő két feltevésben kereshetjük:

1. Az elektrolit nagyobb fajsúlya következtében a savdiffúzió a pórusok felé megnehezedik, nagy fajtérfogatú bázikus ólomszulfát keletkezik, és ez a térfogatnövekedés, a pórusokat szétfeszítve, a massza lepergéséhez vezet.

2. Feltételezhető, hogy a nátrium-ion adszorbeálódik az aktív ólomréteg pórusaiban, ami által helykiszorítás lép fel. Csökken a szulfát-ionkoncentráció és ez a fent leírt bázikus ólomszulfát képződéséhez vezet. Mindezt az a tény is alátámasztja, hogy csak a nátriumszulfát-adalékot tartalmazó elektrolittal töltött akkumulátorban játszódott le ez a jelenség, valamint az is, hogy a pozitív lemezen ilyen káros hatást nem észleltem.

5% nátriumszulfát-adalék ezt a káros befolyást már nem fejti ki. Itt az elektrolit sűrűsége és a nátrium-ionkoncentráció kisebb, mint az előbbi két esetben. Érdekessége az 5% nátriumszulfát-adalékkal végzett kísérletnek az, hogy az amperóra kapacitás végig állandó volt. Az élettartam vizsgálata 5—10—15% magnéziumszulfát esetében azt mutatta, hogy a magnéziumszulfát-adalék nem káros az élettartamra. Az egyes ciklusok folyamán az amperóra kapacitás állandóan nőtt, egy állandósult értéket kísérleteim befejeztéig nem tudtam elérni. Ennek okát abban látom, hogy a rendelkezésemre álló rövid idő alatt (15 ciklus) nem aktiválódott teljesen elektrokémiailag a lemezeken levő ólom, illetve ólomdioxid.

A különböző elektrolitokkal töltött akkumulátorok belső ellenállását »Holland« módszerrel mértem[11]. A belső ellenállások mérését az első és tizedik ciklusnál végeztem el és mindkét esetben azonos értékeket kaptam. Ezeket az adatokat a 4. táblázat tünteti fel.

4. táblázat

Adalék	R_b (ohm)	Adalék	R_b (ohm)
15% Na_2SO_4	0,0105	15% $MgSO_4$	0,0100
10% Na_2SO_4	0,0100	10% $MgSO_4$	0,0115
5% Na_2SO_4	0,0100	5% $MgSO_4$	0,0100

A kénsavval töltött akkumulátor belső ellenállása 0,0100 ohm. A fenti táblázatból látható, hogy az adalékok a belső ellenállást nem befolyásolják a módszer pontossági határán belül. Az egyes belső ellenállások közötti eltérés nem az elektrolitok különbözősége következtében jött létre, mert semmiféle törvényszerűséget nem követ. Ebből levonható az a következtetés, hogy az akkumulátorok közötti kapocsfeszültség-eltolódás csupán a szulfát-ionkoncentrációval, valamint a sűrűséggel kapcsolatos koncentrációs polarizációval függ össze. A polarizáció okozta belső ellenállás növekedés olyan kismértékű volt, hogy az említett módszerrel mérni nem tudtam. Az önkisülés-vizsgálat eredményeképpen kitűnik, hogy sem a nátriumszulfát, sem a magnéziumszulfát nem gyakorol hatást az önkisülésre, mivel az egyes akkumulátorok önkisülései a réz-, cinkszennyezésük arányában következtek be. A legnagyobb önkisülést mutató 5% magnéziumszulfát-adalékot tartalmazó akkumulátor negatív lemezének összes idegen fémszennyezéstartalma: 0,0085%. Ez 4,83% kapacitásveszteséget okozott. A soron következő legnagyobb szennyezéstartalma a kénsavas akkumulátor negatív lemezének volt, mégpedig 0,0054%, ami 3% önkisülést idézett elő. A legkisebb önkisüléssel az 5% nátriumszulfát-adalékot tartalmazó akkumulátor rendelkezett, és az elmélethez híven, valóban a legkisebb volt a szennyezéstartalma (0,0017%). A szennyezéseket polarografikus analízissel határoztam meg.

Összefoglalás

Az ismertetett kísérletek tapasztalataként a következők vonhatók le:

1. Az ólom—ólomdioxid elektródokkal rendelkező akkumulátor semleges nátriumszulfát-, illetve magnéziumszulfát-oldatban nem működtethető, mert az áramtermelő folyamathoz hidrogénion jelenléte feltétlenül szükséges.

[10] *C. Drotschmann:* Bleiakkumulatoren. 1951. 34. old.

[11] *Pesty László:* Akkumulátor kézikönyv. 1954. 30. old.

2. A kénsavoldathoz adott nátriumszulfát-adalék hatása az akkumulátor elektromos jellemzőire, nem egységes. Az adalékkoncentrációtól függően befolyásolja a kapocsfeszültséget, az élettartamot és a wattóra hatásfokot. Az adalékot legnagyobb koncentrációban tartalmazó elektrolit a feszültségviszonyokat rontja, a 10%-os kissé javítja, míg az 5%-os kisütési feszültsége felette áll a kénsavas akkumulátorénak, emellett wattóra hatásfoka is eléri azt. Az élettartamra a 10- és 15%-os nátriumszulfát-adalék nagyon aktív (káros) hatású volt, 5% nátriumszulfát azonban még nem befolyásolja azt. A belső ellenállásra és az önkisülésre az adalék egy esetben sem gyakorolt befolyást.

3. A magnéziumszulfát-adalék hatása szintén a koncentráció függvénye. A 15% adalék kisütési kapocsfeszültsége a kénsavas akkumulátor feszültsége felett van valamivel, 10% adaléknál ez a feszültségnövekedés már nagyobb, míg a legnagyobb feszültségértékeket 5% esetében értem el. Ez a fordított irányú változás, a sűrűség okozta polarizáció következménye. Az élettartamra a magnéziumszulfát nem káros. A kapacitás emelkedésének tendenciája a nagyobb adalékkoncentrációtól az alacsonyabb felé haladva nő. Az önkisülést és a belső ellenállást az adalék itt sem befolyásolta.

Mindezen tényeket összegezve megállapítható, hogy az 5% nátriumszulfát-adalékot tartalmazó kénsavas elektrolit javítja az akkumulátor elektromos jellemzőit. Ugyanígy, sőt még nagyobb mértékben javítja ezeket 5% magnéziumszulfát-adalék.

Die Wirkung von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat auf die Eigenschaften des Bleiakkumulators.
I. Páyer

Es wurde festgestellt, dass der Bleisammler mit einem Elektrolyten aus Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat ohne Schwefelsäure nicht betriebsfähig ist.

Als Zusätze beeinflussen obengenannte Verbindungen den inneren Widerstand und die Selbstentladung nicht, wohl aber die Klemmspannung und die Lebensdauer.

Ein 5%-iger Zusatz der einen oder der anderen Verbindung verbessert die elektrischen Eigenschaften des Bleisammlers.

Veszprémi Vegyipari Egyetem Elektrokémiai Iparok Tanszéke.

Érkezett: 1955. II. 12.

Gázkorom kis mennyiségű bórtartalmának meghatározása szakaszos (szukcesszív) hozzáadással

NAGY ZOLTÁN

A gázkormok előállításuknál fogva igen csekély szervetlen anyag szennyezést tartalmaznak. Éppen ezért szóba került felhasználásuk nagy tisztaságú spektrál szénelektród gyártása szempontjából. Célom volt tehát különböző gázkormokat megvizsgálni, hogy milyen és mennyi anorganikus szennyezést tartalmaznak. Ezen vizsgálatok során különös tekintettel voltam a gázkormok bórtartalmára, mert irodalmi adatok szerint a spektrálszén tisztításánál alkalmazott elektromos kiizzítási eljárás ellenére is a kiindulási szénanyag összes bórtartalma gyakorlatilag a szénben marad[1]. A vizsgálatokat közvetlen színképelemzéssel gondoltam megoldani, ez azonban a gázkormok igen csekély hamutartalma miatt nem vezetett kellő eredményre, ezért azokat anorganikus anyagokra előzetesen dúsítani kellett.

Az anyag előkészítése

A gázok legegyszerűbb dúsítása az elhamvasztás. Az így nyert hamu szolgál a további színképelemzés alapjául. A hamvasztás nehézsége abban mutatkozott, hogy a gázkorom igen nagy térfogatú, kis súlyú, laza por — miután pedig a várt hamumennyiség néhány század százalék nagyságrendű — ennélfogva igen nagy tömeget kellett volna a laza porból elhamvasztani, hogy a további analízishez néhány század vagy tized gramm tömegű hamut nyerjek. Emiatt az anyagot a hamvasztás előtt előzetesen tömöríteni kellett. A tömörítés és az elégetés során történő kezelés közben a legnagyobb fokú tisztaságra van szükség, hogy az esetleges fémes és egyéb szennyeződéseket elkerülhessük. Ezért a korom tömörítésére belül csiszolt falú acél kéziprést* alkalmaztam, amely keménységénél fogva az anyagot nem szennyezi. A préseléssel ilyenformán kb. 4/5 rész térfogatcsökkenést értem el. Az elhamvasztást pedig a fent említett okok folytán platina, illetve kvarc edényzetben elektromos kemencében 700 C° hőmérsékleten végeztem. A hamvasztás során némely fém (pl. As, Ge) elemi, illetve oxid alakban részben elillanhat. A hamumeghatározások eredményeit az 1. táblázat tünteti fel.

A táblázat alapján látható, hogy egyes kormok hamutartalma igen csekély és mivel a tájékoztató vizsgálatok is igen csekély bórtartalmat mutattak, ezért a bórtartalom meghatározása csakis színképelemzéssel oldható meg.

[1] *A. Gatterer:* Spectrochimica Acta, *2*. 1941. 49.

* Speciálisan erre a célra készült a Kísérleti Fizikai Intézet műhelyében.

1. táblázat

Gázkorom jelzése	Hamutartalom %
1.	0,08
2.	0,171
3.	0,045
4.	0,27
5.	0,46
6.	0,047

Minőségi színképelemzés

Ezután a hamu minőségi színképelemzését végeztem el fémes alkatrészekre. A kvalitatív felvételekhez segédelektródoknak spektráltiszta szenet használtam, a hamukat a szenek furatába tömve ívben gerjesztettem. Tekintettel a kis mennyiségű fémekre, aránylag hosszú expozíciós időt és elég nagy áramerősséget használtam, kis résszélesség (10 μ) mellett. A minőségi elemzés adatai a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat

Gázkorom jelzése	A kvalitatív színképi vizsgálat eredménye		B-tartalom, %
	nagyobb mennyiségű fémek	fémnyomok	
1.	Al, Ca, Fe, Mn, Mg, Pb, Si	As, Cd, Cr, Mo, Sr	$1{,}095 \cdot 10^{-5}$
2.	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Sn	As, Ni, Sb, Ti, V	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
3.	Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Sn	As, Ni, Pb, Sb, Ti, V	$0-1{,}8 \cdot 10^{-5}$
4.	Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sn, Zn	Ag, As, Cr, Ge, Sb, Ti	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$
5.	Ca, Cu, Fe, Ge, K, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sn	Ag, As, Cr, Sb, Ti, Zn	$4{,}15 \cdot 10^{-5}$
6.	Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, Sn	Ag, As, Cr, Ti Zn	$1{,}57 \cdot 10^{-5}$

Mennyiségi színképelemzés bórra

A mennyiségi bórmeghatározásokat a folyamatos hozzáadás elve alapján végeztem el. A folyamatos hozzáadás módszerénél összehasonlító próbákat nem használnak, rendszerint azért, mert nem áll rendelkezésre tiszta alapanyag, amiből összehasonlító próbát lehetne készíteni. Ezért a több részre osztott egymás közt egyenlő mennyiségű vizsgálandó alapanyaghoz a meghatározandó alkatrészt ismert és növekvő mennyiségben adják hozzá. Az így nyert próbákból egymás után készítenek színképfelvételeket. A nyert spektrumokban a kérdéses elem növekvő feketedésű vonalainak intenzitása alapján a kérdéses szennyező ismeretlen koncentrációja extrapolálással[2,3] vagy közelítő módszerrel határozható meg[4].

Segédelektródok

A mennyiségi bóranalízisekhez segédelektródokként bórmentes spektráltiszta szén volna szükséges. Mivel azonban ilyen nem állt rendelkezésemre, ezért erre a célra előzetesen megvizsgált és bórmentesnek talált elektrolitrezet használtam, melyet 1,8 mm átmérőjű 3 mm mély furattal láttam el. Ez a furat kb. 8—10 mg hamumennyiség befogadására alkalmas. Az elektródokon a tiszta felületet lereszeléssel állítottam elő, ezt jénai üvegkészülékből desztillált vízzel többször lemostam, majd szűrőpapírral a felületet leszárítottam. A vizsgálandó anyag furatba tömése legcélszerűbben a következő módon történt. A lemért 10—10 mg anyagot óraüvegekre vittem, majd a szűrőpapírral nem egészen kiszárított elektród furatába belenyomkodtam. A furatokban maradt kevés vízmennyiség, a hamu hidrofil tulajdonsága következtében elegendő ahhoz, hogy azt, mint kötő anyag a furatban összetartsa. Ily módon a hamut az óraüvegről kvantitatíve a furatba tudtam vinni. Az így elkészített próbákhoz mikropipetta segítségével 0, 1, 2, 4, 9, γ bór-mérőoldatot adva a szokásos felvételsorozatot elkészítettem.

Gerjesztés

A mennyiségi bórmeghatározásokhoz a várható igen kevés bórtartalom miatt, lemondva az elemzések nagyobb pontosságáról, ívgerjesztést alkalmaztam. Ezzel a gerjesztéssel ugyanis nagyobb érzékenység érhető el. A színképfelvételek az ún. Pfeilsticker-féle váltóáramú ív használatával 110 V, 5 A, és 5 mp előívelés mellett készültek.

Spektrográf

A felvételeket Zeiss gyártmányú Q 24 spektrográffal[5] »Agfa-spektral blau extrahart« lemezre készítettem 15—20 μ résszélesség, 3 lencsés középleképzés és három lépcsős fényszűrő használatával.

Vonalpárok

Az analízisre alkalmas vonalpárok kiválasztására nem sok lehetőség nyílik, mert a bór ultraibolya területen gyakorlatilag két vonalat emittál[6,7].

[2] *Mika—Török:* Kémiai emissziós színképelemzés. 1954. 281. old.

[3] *N. W. H. Addink:* Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 70. 195 1. 167.

[4] *V. Gazzi:* Angew. Chemie, 7. 1954. 202.

[5] A színképi vizsgálatokat a Debreceni Orvostud. Egyetem Orvosi Vegytani Intézetében végeztem el.

[6] *Gerlach—Riedl:* Die chemische Emissionsspektralanalyse III. 1936.

[7] *Zajdel—Prokofjev—Rajszkij:* Tablicü szpektral'nüh linij. 1953.

Bór analízisvonal gyanánt tehát a 2496,8 és 2497,7 Å hullámhosszúságú, ultraibolya területen ívben legérzékenyebb dublettjét használtam. A dublett magasabb hullámhosszúságú tagja viszonylag érzékenyebb az alacsonyabbnál, ez a vonal azonban a Q 24-es készülék közepes diszperziója, valamint a használt résszélesség miatt, nagyobb mennyiségű vas esetén a Fe II 2497,82 Å vonalával összeesik. Ezen az alapon elemzővonalnak egyedül a B 2496,8 Å vonala marad. Összehasonlító vonal gyanánt a réz segédelektród Cu I 2492,12 Å vonala használható. Ez a vonal igen közel esik a mért bórvonalhoz, és mivel hasonlóan ívjellegű, mint a bórvonal, az elemzővonal kiválasztásához szükséges feltételeknek eleget tesz.*

Kiértékelés

Az adott gerjesztési és felvételi adatok mellett a vizsgálandó anyagot, valamint a szakaszos hozzáadással elkészített próbák színképét sorra lefényképeztem, majd a nyert színképekből az említett elemző vonalpárokat fotometrálva, a kiértékelő görbét megszerkesztettem. A bórtartalom kiszámítását közelítő módszerrel[4] végeztem el.

Érzékenység; a mérhetőség alsó határa

Igen kis bórtartalom esetén a vonalfeketedések mérésénél Seidl-féle transzformációt használva[8] 10^{-4} g-% B meghatározható. Ha tekintetbe vesszük az előzetes hamvasztással elérhető dúsítás fokát is, akkor gázkoromra számítva 10^{-6} g-% bór határozható meg, a kimutatás érzékenysége pedig ennek kb. fele.

* Bár ilyen elemzéseknél szokatlan a segédelektród vonalának használata összehasonlítóként, mégis, a kísérleti adatok azt mutatták, hogy az ívgerjesztésnél elvárható pontossághoz ez a vonal is jól megfelel vonatkoztató elem használata helyett.

[8] *H. Kaiser:* Spectrochimica Acta, 2. 1941. 1.

A különböző gázkorom-minták bórtartalmának elemzése a 2. táblázatban található, mely egyben a minőségi fémnyomelemzés eredményeit is tartalmazza.

Hálás köszönetet mondok *Szalay Sándor* professzornak, aki ezen témára figyelmemet felhívta és munkám folyamán mindvégig támogatott.

Összefoglalás

A gázkormok hamujában előforduló kis mennyiségű bór színképelemzéssel meghatározható, elektrolitréz segédelektród használatával, a szukcesszív hozzáadás elve alapján. A meghatározáshoz váltóáramú ívgerjesztést és közepes diszperziójú kvarcspektrográfot használtam. Elemző vonalpárnak a B 2496,8 és Cu 2492,12 Å hullámhosszúságú vonala alkalmas. A bórtartalom kiértékelése a szukcesszív hozzáadásnál használatos grafikus közelítő módszer segítségével történt.

Bestimmung von kleinen Borgehalten in Gasrussproben mit der Methode der successiven Zusätze. *Z. Nagy*

Die in Gasrussproben enthaltenen kleinen Bor-Mengen können mit der Methode der successiven Zusätze spektroskopisch bestimmt werden, unter Verwendung einer Hilfselektrode aus Elektrolitkupfer. Zur Bestimmung wurde Wechselstrom-Bogenanregung und ein Quarzspektrograph von mittlerer Dispersion verwendet. Als Analysenlinien eignen sich die Bor-Linie 2496,8 und die Kupfer-Linie 2492,12 Å. Die Bestimmung des Borgehaltes geschah mit dem bei der Methode der successiven Zusätze gebräuchlichen graphischen Annäherungsverfahren.

Magyar Tudományos Akadémia Debreceni Fizikai Kutató Intézete.

Érkezett: 1955. II. 14.

Elektromos ellenállás változása grafitozott felületű gumilemezek deformációjánál

NÁDOR BÉLA

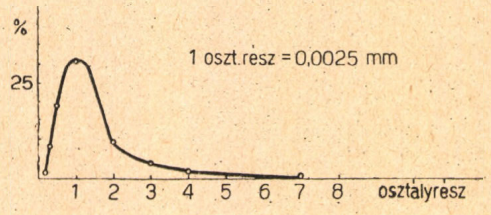
Az intézet egyik kutatási témája szükségessé tette, hogy vezető réteggel bevont felületű nyersgumi lemezek ellenállását megmérjük nyújtatlan és megnyújtott állapotban.

A kísérletekhez 0,75 mm vastagságú korommal kevert nyersgumi lemezt, illetőleg 0,25 mm vastagságú vulkanizált gumilemezt használtunk. A lemezt 60×100 mm nagyságú téglányokra felvágtuk és a téglányok rövidebb oldalaira 5 mm széles vezető sínceket szorítottunk. A lemez ellenállását Orivohm típusú, közönséges hídkapcsolású, elektronikus ellenállásmérővel mértük, melynek pontossága ± 3%.

A kezeletlen felületű lemez ellenállása és fajlagos ellenállása több megohm nagyságrendű volt, melyet fenti berendezéssel nem sikerült megmérni.

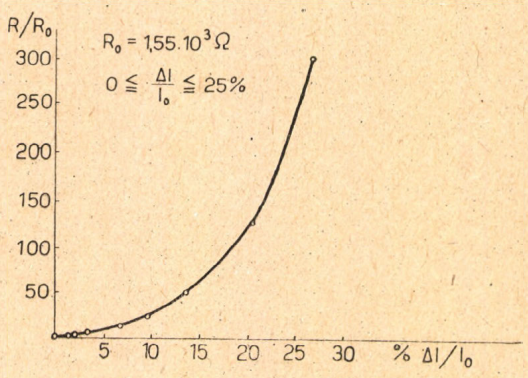
A lemez vezetővé tétele céljából felületére grafitréteget vittünk fel. A grafitréteg felvitele a következő módszerrel történt. A grafitot golyósmalomban megőröltük és felaprított nyersgumi híg benzolos oldatában szuszpendáltuk. Az alkalmazott őrölt grafit szemcsemegoszlását az 1. ábra mutatja.

A szuszpenziót festékszóró pisztoly segítségével vittük fel a lemez felületére anélkül, hogy a rétegvastagságot ellenőriztük volna. Látszólag egyenletes réteg elérése után a lemezt néhány napig szobahőmérsékleten száradni hagytuk.

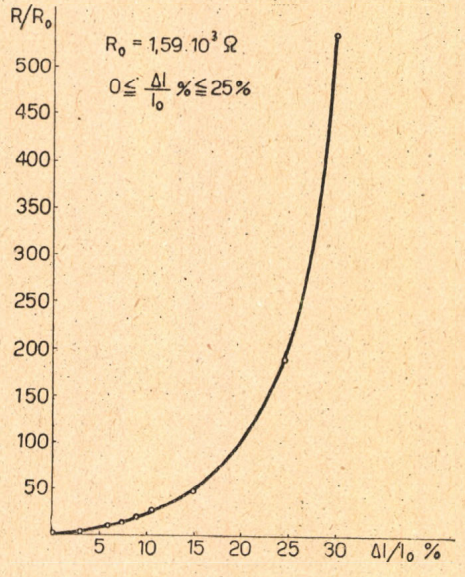


1. ábra

A teljesen megszáradt, grafitos gumilemezt ezután elláttuk a szükséges bevezető sínekkel, és olyan nyújtóberendezésbe fogtuk be, mely a téglalap alakú lemez hosszabbik tengelye irányában való és pontosan mérhető megnyúlás előidézésére alkalmas. Alátét segítségével gondoskodtunk arról,

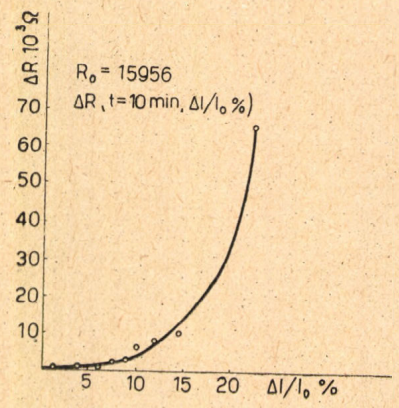


2. ábra



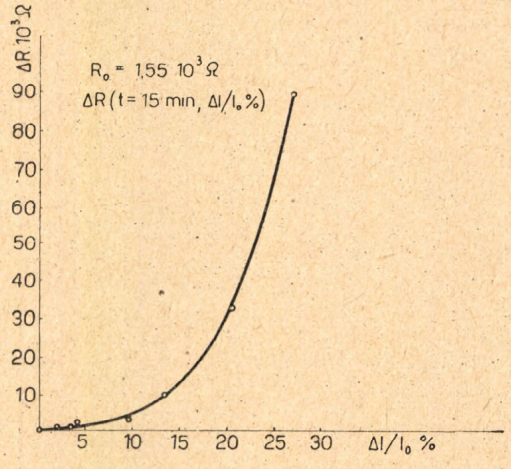
3. ábra

hogy a két felfogási hely közötti lemezszakaszon belógás ne keletkezzék. A lemez eredeti hosszúságát I_0-val, megnyújtás nélküli ellenállását R_0-val jelölve, első ízben 25% megnyúlásig vizsgáltuk a lemez R ellenállását. Két különböző grafitrétegvastagságú nyersgumi minta ellenállás változását a 2. és 3. ábra mutatja.



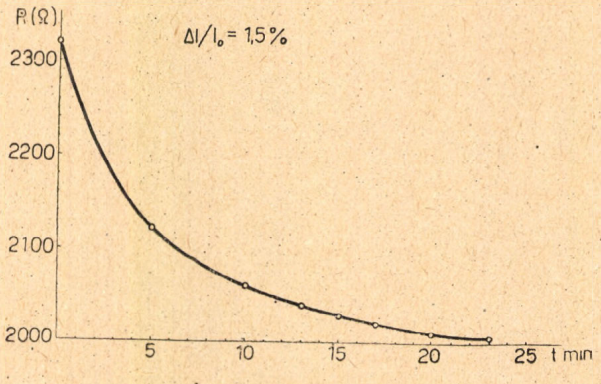
4. ábra

A mérési adatokból megállapítható, hogy a lemez ellenállása 25%-os megnyúlásig négyzetesen nő, nagyobb megnyúlásoknál azonban az ellenállás növekedése ennél rohamosabb.



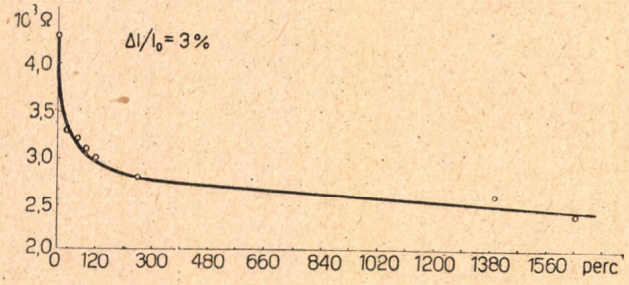
5. ábra

A kísérletek folyamán azt tapasztaltuk, hogy vulkanizált gumilemezt valamely megnyújtási értéken tartva, ellenállása minden külső beavatkozás nélkül jelentősen csökken. A lemez ellenállásának



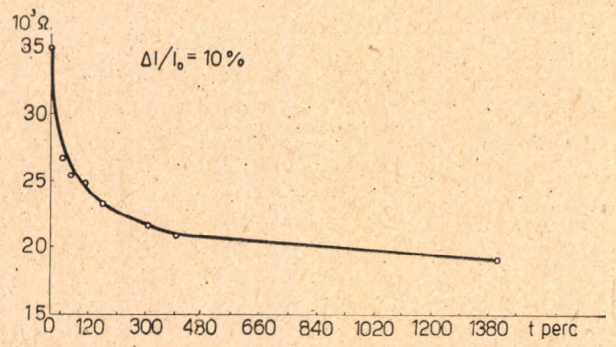
6. ábra

ilyen csökkenése függ a minta méreteitől, a grafitréteg minőségétől és a vizsgálati időtartamtól. Megmértük egy $R_0 = 1{,}596 \cdot 10^3$ ohm ellenállású lemeznél a különböző megnyújtások alkalmával



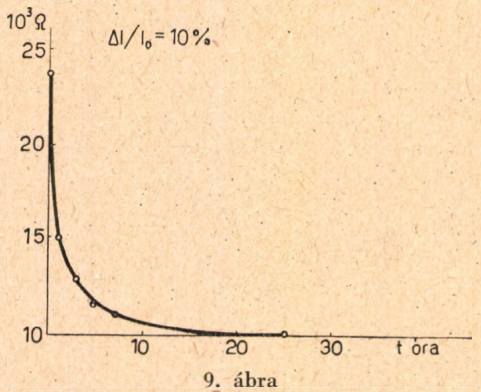
7. ábra

10 perc alatt bekövetkező ellenállás csökkenést (4. ábra), valamint $R_0 = 1{,}55 \cdot 10^3$ ohm ellenállású lemeznél a különböző megnyújtásoknál 15 perc alatt bekövetkező ellenállás csökkenést (5. ábra). Mindkét esetben az ellenállás csökkenések parabolával jól közelíthetők.



8. ábra

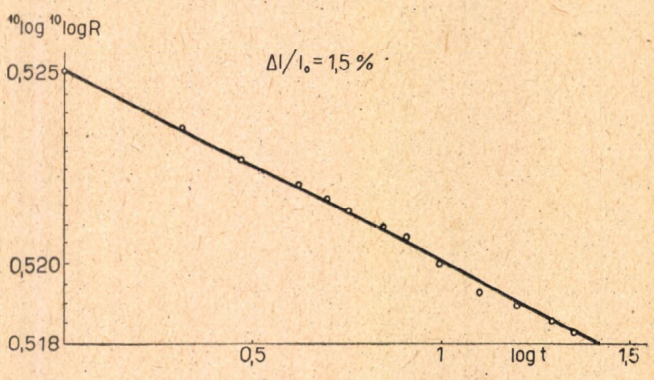
Kísérletet végeztünk továbbá arra vonatkozólag, hogy milyen törvényszerűséget követ meghatározott nyújtási állapotban valamely vulkanizált gumilemez felületi grafitrétegének ellenállásváltozása az idő függvényében.



9. ábra

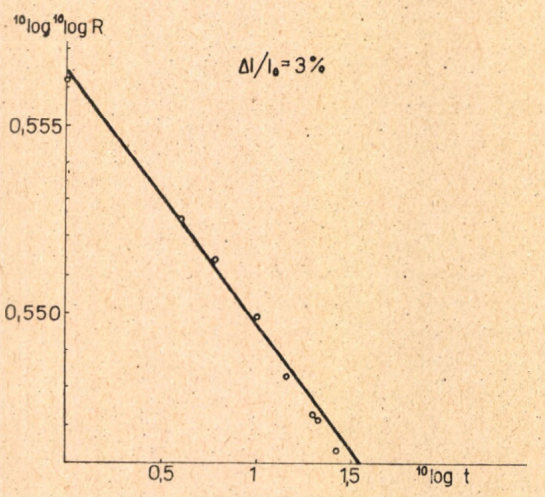
1,5%-os, 3%-os és 10%-os állandó megnyújtási értéken tartva az ellenállás aszimptotikusan csökkenő jellegű volt (6., 7., 8. ábra).

10%-os állandó megnyújtási értéknek megfelelő ellenálláscsökkenést huzamosabb ideig vizsgálva megállapítottuk, hogy műszerrel észlelhető ellenálllásváltozás mintegy 25 óra után már nem következik be (9. ábra).



10. ábra

Az ellenálláscsökkenés időfüggvényére vonatkozólag a $\log \log R - \log t$ összefüggés közelítően egyenest ad (10., 11. és 12. ábra).



11. ábra

Az ellenállás megváltozása az idő függvényében periódikus jellegű (13. ábra). Bár az eltérések a folyamatos aszimptotikus görbétől a mérőberendezés hibájának nagyságrendjét alig haladják meg, az eltérések szakaszossága nem mutat statisztikai rendezetlenséget.

A kísérletekből az a következtetés vonható le, hogy vulkanizált gumilemezek felületén elhelyezkedő grafitréteg elektromos ellenállása azért változik 15%-os nyújtásig négyzetes arányban, mert térfogata nyújtás közben állandó maradt, de geometriai méretei megváltoztak. Ha ugyanis feltételezzük, hogy nyújtás közben a fajlagos ellenállás állandó és

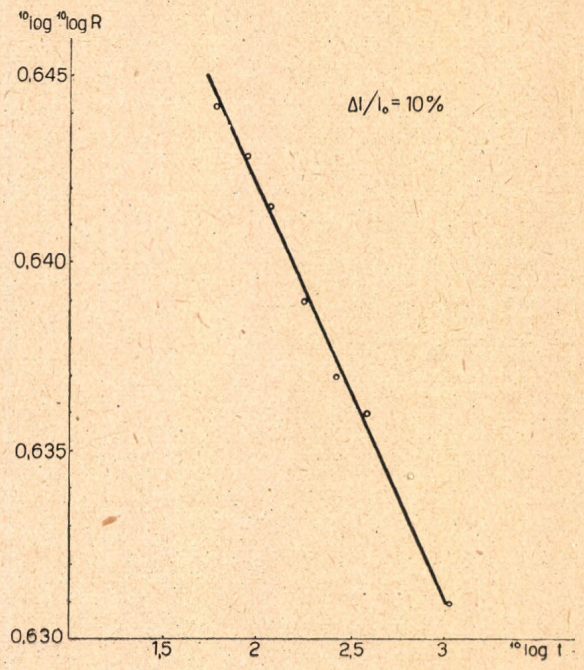
$$R = \varrho \frac{I}{q} = \varrho \frac{I^2}{v}$$

ahol ϱ a fajlagos ellenállás q a vezetőréteg kereszt-

metszete és v a vezetőréteg térfogata, akkor

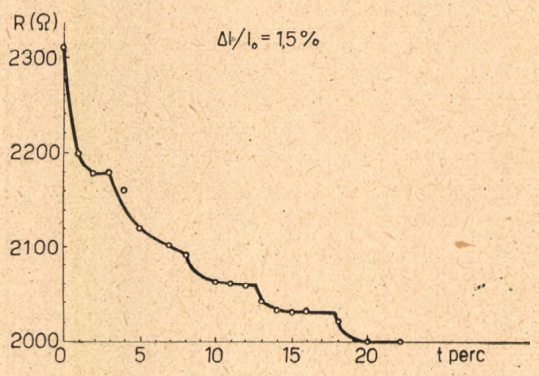
$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{I + \Delta I}{I_0}\right)^2 = \left(1 + \frac{\Delta I}{I_0}\right)^2$$

tehát a négyzetes összefüggés valószínű.



12. ábra

A relaxációra vonatkozólag megjegyzendő, hogy a mérések kizárólag a felületi réteg relaxációjára vonatkozólag adnak felvilágosítást, azonban kvantitatív értékelésük ez idő szerint nem valósítható meg, mert nem ismeretesek a relaxáció és az ellenállásváltozás közötti számszerű összefüggések.



13. ábra

Összefoglalás

1. Grafitréteggel bevont felületű gumilemez elektromos ellenállása 25%-os megnyújtásig, a megnyújtással négyzetes arányban növekszik.

2. Meghatározott megnyújtással rendelkező, felületileg grafitréteggel ellátott vulkanizált gumilemez elektromos ellenállása a megnyújtást követőleg az idő függvényében aszimptotikusa csökken.

Elektrische Widerstandsänderung bei der Deformation mit Graphitüberzug versehener Gummiplatten. *B. Nádor*

Der elektrische Wiederstand mit Graphitüberzug versehener Gummiplatten weist bei der Dehnung eine quadratische Funktion der Dehnung. Der Widerstand von gedehnten graphitierten Gummiplatten vermindert sich beim Stehen in gedehntem Zustande. Die Ursache dieser Verminderung ist in der Relaxation der Kautschukmolekülen der Deckschicht zu suchen.

Budapest, Építőipari Központi Kutató Intézet.
Érkezett: 1955. II. 19.

Anyarozsalkaloidok sóinak tartalmi meghatározása vízmentes közegben

Ergotamintartarát, ergotaminbiftalát és ergometrinmaleát bázistartalmának és savkomponensének meghatározása

GYENES ISTVÁN és SZÁSZ KÁLMÁN

Az anyarozskészítmények fokozott minőségi ellenőrzésének szempontjából fontos az alkaloidsók sav-bázis arányának megállapítása.

Előző közleményünkben foglalkoztunk a tiszta anyarozsalkaloid-kristályvegyületek — mint pl. ergokrisztin-aceton kristály, ergotoxin-benzol kristály — bázistartalmának titrálásával 0,005 n kloroformos p-toluolszulfosavval,[1] és egy másik közleményünkben jeleztük az ergotamintartarát vízmentes közegben történő titrálásának lehetőségét[2].

A szokásos alkaloid-kirázás módszerével, továbbá a látható hullámsávban végzett abszorpciometriás meghatározással szemben legtöbb esetben előnyt jelent az, hogyha tiszta, izolált alkaloidsó bázistartalmát, illetve savkomponensét *közvetlen úton* határozhatjuk meg. A gyógyszerkészítmények vízmentes közegben történő titrálása mind foko-

[1] *Gyenes I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 89.

[2] *Gyenes I.*: Magy. Kémikusok Lapja, *10.* 1955. 12.

zottabban tért hódít, és az U. S. P. XV. tervezetében is már több készítmény vízmentes közegben végzett meghatározása szerepel[3]. Az erre vonatkozó irodalomban néhány esetben találkozunk szerves vagy szervetlen savhoz kötött bázisnak perklórsavval történő elemzésével[4]. Ugyanakkor a bázisokhoz kapcsolt savak nátriummetoxiddal titrálhatók piridines, etiléndiaminos, dimetilformamidos közegben[5].

Kísérleteinkhez tiszta ergotamintartarátot, ergotaminbiftalátot, ergotaminbiftalát-dihidrátot, természetes és félszintetikus ergometrinmaleátot használtunk.

Az ergometrinmaleát egyike a legtisztábban előállítható anyarozskészítményeknek. Százalékos lizergsavtartalmát figyelembe véve standardként alkalmazható az anyarozsalkaloidok abszorpciometriás meghatározásához[6].

Az izolált, tiszta anyarozskaloidok van Urk-kémszerrel képezett színreakción alapuló meghatározásai mellett mind inkább tért hódítanak más módszerek is, mint pl. a fluorimetriás meghatározás vagy apoláros oldószerben végzett titrálás. Injekciók vagy oldatok tartalmi meghatározásánál pedig a van Urk-féle színreakción alapuló fotometriás mérés csak standard anyagok egyidejű alkalmazásával végezhető el biztonságosan. Újabban p-dimetilaminobenzaldehid helyett metaldehidet alkalmaznak[7].

Kísérletek ergotamintartaráttal

Tiszta ergotamintartarátból 93—116 mg mennyiséget 200 ml-es csiszolatos Erlenmeyer-lombikba mértünk és 20 ml vegytiszta, víz- és anhidridmentes ecetsavban, fénytől óva oldottuk. Egy csepp 1%-os jégecetsav kristályibolya jelzőoldat hozzáadása után, 0,05 n jégecetes perklórsavval titráltuk ibolyából kék színre történő átcsapásra (első átcsapás). Titrálás közben csapadékkiválás nem volt észlelhető. A mérőoldat faktorát azonos kísérleti körülmények mellett vegytiszta szim. difenilguanidinre állítottuk be[2]. Egy ml 0,05 n $HClO_4$ 29,08 mg ergotaminbázist mér. Egyes meghatározás valószínű hibahatára $\pm 1\%$.

$(C_{33}H_{35}O_5N_5)_2 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 2\ CH_3OH$ számított bázistartalma 84,45% és borkősavtartalma 10,94%. Kristályalkohol nélkül a bázistartalom 88,57% és a savtartalom 11,43%.

Az ergotamintartarát borkősavkomponensének tartalmi meghatározása 0,1 n káliummetoxiddal történik piridines közegben.

Üvegdugós Erlenmeyer-lombikba bemértünk 194—261 mg ergotamintartarátot és 20 ml vegytiszta, vízmentes, előzőleg 0,2 ml 0,1%-os metanolos timolkék jelzőoldat mellett káliummetoxiddal kék színre semlegesített pridinben oldottuk. Az

1. táblázat

Ergotamintartarát bázistartalmának meghatározása 0,05 n jégecetes perklórsavval

Minta sz.	Bemért, mg	Fogyott, ml	Talált ergotamin bázis, %	Eltérés a ké.-től %
1.	99,7	2,78	87,2	− 0,7
	102,0	3,09	88,1	+ 0,3
	106,6	3,27	89,2	+ 1,6
	109,7	3,33	88,25	+ 0,5
	115,9	3,44	86,3	− 1,7
			Ké.: 87,82% = 99,2% ergotamintartarát	

alkaloidsó oldását fénytől védett helyen végeztük. A mérőoldatot azonos kísérleti körülmények mellett vegytiszta benzoesavra állítottuk be. Egy ml 0,1 n $KOCH_3$ 7,504 mg borkősavat mér. Egyes meghatározás valószínű hibahatára $\pm 0{,}3\%$.

2. táblázat

Ergotamintartarát borkősavkomponensének meghatározása benzolos 0,1 n káliummetoxiddal

Minta sz.	Bemért, mg	Fogyott, ml	Talált borkősav, %	Eltérés a ké.-től, %
1.	194,4	2,93	11,31	+ 0,1
	201,9	3,03	11,27	− 0,3
	214,9	3,25	11,35	+ 0,5
	260,9	3,93	11,31	+ 0,1
	260,9	3,91	11,25	− 0,5
			Ké.: 11,30% borkősav = 98,9% ergotamintartarát	

Kísérletek ergotaminbiftaláttal

Tiszta ergotaminbiftalátból 151—240 mg mennyiséget vegytiszta jégecetben oldottunk és titráltuk az ergotamintartarátnál leírt módon. $C_{33}H_{35}O_5N_5 \cdot C_8H_6O_4 \cdot 2\ H_2O$ számított bázistartalma 74,22%, ftálsavtartalma 21,19% és kristályvíztartalma 4,59%. A kristályvízmentes só bázistartalma 77,79% és ftálsavkomponense 22,21%. Ergotaminbiftalát bázistartalmának meghatározásánál a módszer valószínű hibahatára $\pm 0{,}5\%$.

Az ergotaminbiftalát ftálsavkomponensének meghatározása céljából 98—224 mg alkaloidsót mértünk be, és a már ismertetett módon piridinben oldottuk. Tized normál káliummetoxiddal titráltuk zöldeskék átmeneti színre. Titrálás közben a káliumftalát kiválik. Egy ml 0,1 n $KOCH_3$ 8,307 mg ftálsavat mér. Egyes meghatározás valószínű hibahatára $\pm 0{,}8\%$.

[3] *E. G. Wollish, C. W. Pifer, M. Schmall:* Anal. Chem., *26.* 1954. 1704.

[4] *M. Pernarowski:* Drug Standards, *2.* 1953. 189.; C. A., *48.* 1954. 5434.
J. R. Clark, S. M. Wang: Anal. Chem., *26.* 1954. 1230,

[5] *J. S. Fritz:* Anal. Chem., *24.* 1952. 306.

[6] *Molnár I., Uskert A.:* Magy. Kém. Folyóirat, *56.* 1950. 230.

[7] *E. Graf, E. Neuhoff:* Arzneimitteln-Forschung, *4.* [6] 1954. 397.

3. táblázat

Ergotaminbiftalát bázistartalmának meghatározása 0,05 n jégecetes perklórsavval

Minta sz.	Bemért, mg	Fogyott, ml	Talált ergotaminbázis, %	Eltérés a ké.-től, %
2.	150,7	3,90	75,65	− 1,1
	183,9	4,84	76,55	+ 0,1
	208,2	5,48	76,75	+ 0,3
	240,2	6,25	77,0	+ 0,7
			Ké.: 76,49% ergotaminbázis 98,3% ergotaminbiftalát	
3.	160,8	4,07	73,6	+ 0,1
	179,9	4,53	73,2	− 0,5
	199,4	5,05	73,65	+ 0,1
	233,5	5,92	73,8	+ 0,2
			Ké.: 73,53% ergotaminbázis 99,1% ergotaminbiftalát-dihidrát	

4. táblázat

Ergotaminbiftalát ftálsavkomponensének meghatározása benzolos 0,1 n káliummetoxiddal

Minta sz.	Bemért, mg	Fogyott, ml	Talált ftálsav, %	Eltérés a ké.-től, %
2.	97,8	2,60	22,09	+ 0,9
	109,3	2,85	21,66	− 1,0
			Ké.: 21,88% ftálsav = 98,5% ergotaminbiftalát	
3.	175,4	4,38	20,74	− 0,4
	186,5	4,71	20,97	+ 0,5
	207,7	5,17	20,67	− 0,7
	223,5	5,63	20,92	+ 0,5
			Ké.: 20,82% ftálsav = 98,3% ergotaminbiftalát-dihidrát	

Kísérleteink során felhasznált ergotaminbiftalátot az alábbiak szerint állítottuk elő:

3 g ergotamin-aceton-víz kristályt — melynek bomláspontja 187,5 C°(k) és fajlagos forgóképessége $[\alpha]_D = -160{,}9°$ volt — 30 ml absz. metanolban oldottunk, az oldatot peroxidmentes etiléterrel 500 ml-re hígítottuk. 0,75 g vegytiszta ftálsavat — melynek olvadáspontja 199,5 C°(k) volt — 3,75 ml absz. metanolban oldottunk, majd az oldatot peroxidmentes etiléterrel 100 ml-re egészítettük ki.

Az így készült ftálsavoldatot egyszerre hozzá öntöttük az ergotamin-aceton-víz kristály metanolos-éteres oldatához. Azonnali tejszerű zavarosodás lépett fel, majd csakhamar megindult a kristályképződés. Az elegyet éjjelen át sötét, − 3° és − 5° közötti hőmérsékletű jégszekrénybe állítottuk, mely idő alatt a kicsapódott biftalát teljesen kristályossá, a felette levő éteres oldat pedig kristálytisztává, színtelenné vált.

A kivált kristályt leszűrtük, peroxidmentes etiléterrel mostuk, vákuumban, szobahőfokon 24 órán át szárítottuk. Bomláspontja 182,0 C°(k) volt.

Kísérletek ergometrinmaleáttal

Csiszolatos Erlenmeyer-lombikba bemértünk 69—216 mg, foszforpentoxid vagy tömény kénsav felett négy óra hosszat szárított ergometrinmaleátot. Hozzáadtunk 20 ml vegytiszta, vízmentes ecetsavat és az alkaloidsót fénytől védett helyen rázogatással oldottuk. Az ergotamintartarátnál leírt módon 0,05 n perklórsavval titráltuk. Titrálás közben csapadékkiválás nem észlelhető. Az ergometrinmaleát számított bázistartalma 73,74% és maleinsavtartalma 26,26%. Egy ml 0,05 n $HClO_4$ 16,27 mg ergometrinbázist mér. Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±0,4%

5. táblázat

Ergometrinmaleát bázistartalmának meghatározása jégecetes 0,05 n perklórsavval

Minta sz.	Bemért, mg	Fogyott, ml	Talált bázis, %	Eltérés a ké.-től, %
4.*	99,7	4,53	73,9	+ 0,9
	129,1	5,82	73,3	+ 0,2
	184,1	8,23	72,7	− 0,8
	215,5	9,67	73,0	− 0,3
			Ké.: 73,21% ergometrinbázis = 99,3% ergometrinmaleát	
5.**	68,8	3,11	73,5	+ 0,2
	79,1	3,58	73,4	0
	91,2	4,10	73,1	− 0,4
	100,2	5,53	73,6	+ 0,3
			Ké.: 73,40% ergometrinbázis = 99,55% ergometrinmaleát	

* Félszintetikus ergometrinmaleát.
** Természetes ergometrinből készült maleát.

Az ergometrinmaleát maleinsavkomponensének titrálásakor piridines közegben a káliummaleát kristályok formájában kiválik és a titráló lombik falához tapad. A kristályok zárványok formájában oldószerrel együtt alkaloidsót is zárnak magukba, ami miatt a titrálás vontatottá válik. Csiszolatos Erlenmeyer-lombikba bemértünk 91—211 mg ergometrinmaleátot és az ergotamintartarát borkősavkomponensének meghatározásánál leírt módon oldottuk. A piridines oldatot tized normál káliummetoxiddal titráltuk, miközben a lombik tartalmát

óvatosan kevertük. Titrálás közben az oldat megzavarosodik, a káliummaleát rövidesen a lombik falához tapad. Heves rázás elősegíti a csapadék kiválását és kristályosodását. Célszerű lassan forgó mágneses keverőt alkalmazni. A titrálás elnyújtott volta miatt a szénsavelnyelés veszélye fokozódik. Ezért lassú nitrogénáramot bocsájtunk a titrálandó oldat fölé. Titrálás végefelé a mérőoldatot cseppenként adtuk az oldathoz addig, míg a piridinnel tömített csiszolatos dugóval lezárt tartalma két percen belül kék színét kékeszöld színűre nem változtatja. Ha a szín még változik, a lezárt lombikot *erőteljesen* átrázzuk és tartalmát tovább titráljuk maradandó kék színre.

6. táblázat

Ergometrinmaleát maleinsavkomponensének meghatározása benzolos 0,1 n káliummetoxiddal

Minta sz.	Bemért, mg	Fogyott, ml	Talált maleinsav, %	Eltérés a ké.-től, %
4.	91,4	4,14	26,29	+ 0,6
	129,1	5,86	26,34	+ 0,7
	175,2	7,77	25,73	− 1,6
	210,9	9,54	26,25	+ 0,4
			Ké.: 26,14% maleinsav = 99,55% ergometrinmaleát	
5.	90,6	4,06	25,98	− 1,0
	100,5	4,54	26,22	− 0,1
	109,4	5,00	26,51	+ 1,0
			Ké.: 26,24% maleinsav = 99,9% ergometrinmaleát	

Egy ml 0,1 n $KOCH_3$ 5,803 mg maleinsavat mér. Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±0,9%.

Összefoglalás

Ergotamintartarát, ergotaminbiftalát, ergotaminbiftalátdihidrát, félszintetikus és természetes ergometrinmaleát bázistartalmát vízmentes ecetsavban, kristályibolya mellett 0,05 n perklórsavval, míg a savkomponenseket piridines közegben, timolkék mellett 0,1 n káliummetoxiddal határoztuk meg. A kétfajta meghatározás között az eltérések középértéke ±0,4% alkaloidsóra vonatkozatatva (7. táblázat).

7. táblázat

Minta sz.	Alkaloidsó	0,05 n perklórsavval, %	0,1 n káliummetoxiddal, %	Eltérés, %
1.	Ergotamintartarát	99,2	98,9	− 0,3
2.	Ergotaminbiftalát	98,3	98,5	+ 0,2
3.	Ergotaminbiftalát-dihidrát	99,1	98,3	− 0,8
4.	Ergometrinmaleát (félszintetikus)	99,3	99,55	+ 0,25
5.	Ergometrinmaleát (természetes)	99,55	99,9	+ 0,35

Quantitative determination of ergot-alcaloide salts in non-aqueous solvents. *I. Gyenes, K. Szász*

Authors determined the base contents of ergotamine tartarate, ergotamine phthalate and ergonovine maleate in glacial acetic acid by means of 0,05 N perchloric acid using crystal violet as indicator; while the acidous components were measured in pyridine by 0,1 N potassium methoxide using thymolblue as indicator. ±0,4 per cent is the mean deviation between the results of the two methods calculated as alcaloide-salt.

Kőbányai Gyógyszerárugyár analitikai és növénykémiai laboratóriuma.

Érkezett: 1955. II. 14.

Új jodometriás eljárás a fenol meghatározására redukáló anyagok jelenlétében

SCHULEK ELEMÉR és BURGER KÁLMÁN

A kémiai irodalomban ismertetett fenolmeghatározások nagy része a fenol halogénszubsztitucióján alapszik. *Landolt*[1] a brómozás során keletkező tribrómfenol csapadékot mérte gravimetriásan. *Waller*[2] és *P. Degener*[3] brómos vízzel titrálta a fenolt. A brómfelesleget jódkeményítős papírral indikálták. *Messinger* és *Vortmann*,[4] *Fresenius* és *Grünhut*,[5] majd *Gardner* és *Hadgson*,[6] lúgos hipojodit-oldat feleslegével reagáltatták a fenolt. Megfelelő jódozási idő betartása esetén vörös csapadék formájában trijód-származék keletkezett. A hipojodit feleslegét jodometriásan mérték vissza.

A ma is általánosan használt fenolmeghatározási módszer *Koppeschaar*[7] nevéhez fűződik. Lényege, hogy a fenolt savanyú közegben ismert feleslegben alkalmazott bromát—bromid-oldattal brómozzuk.

[1] *Landolt:* Ber., *4.* 1871. 770.
[2] *Waller:* Chem. News, *43.* 1873. 152.
[3] *P. Degener:* Journal prakt. Chem., *17.* 1878. 390.
[4] *Messinger* és *Vortmann:* Ber., 1890. 2753.
[5] *Fresenius* és *Grünhut:* Z. anal. Chem., *38.* 1899. 295.
[6] *Gardner* és *Hadgson:* Proc. Chem. Soc. London, *24.* 1908. 273.
[7] *Koppeschaar:* Z. anal. Chem., *15.* 1876. 233.

A brómozás végén a brómfelesleget jodometriásan mérjük vissza. *Koppeschaar* szerint a végtermék tribrómfenol. E módszerrel azóta is számosan foglalkoztak. Arzenites eljárást is dolgoztak ki helyette[8]. Lényegében azonban az eredeti Koppeschaar-féle eljárás ma is a legalkalmasabb a fenol meghatározására.

Hibája, mint a többi halogénszubsztitución alapuló módszernek, hogy redukálószerek (bróm- vagy jód-fogyasztó anyagok) jelenléte zavarja. Ipari szennyvizek mindig tartalmaznak a fenol mellett más brómot fogyasztó anyagokat is. Az ezektől való elválasztás többszörös desztillációval[9,10,11,12], esetleg extrakcióval[13] történhet, ami a meghatározást nehézkessé teszi.

Célul tűztük ki olyan közvetlen fenolmeghatározási módszer kidolgozását, mely redukálószerek (szulfit, szulfid stb.) jelenlétében is egyszerűen végrehajtható.

Benedikt[14] benzolszármazékok brómozási termékeit vizsgálva megállapította, hogy a fenol brómfelesleggel történő brómozásánál tetrabróm-származék keletkezik. *Benedikt* izolálta ezt a terméket, megvizsgálta fizikai és kémiai sajátságait. Megállapította, hogy a fenolra szubsztituált négy brómatom nem egyforma értékű, egy közülük káliumjodiddal redukálható. Feltételezése szerint ez a brómatom a fenolos hidroxil hidrogénje helyébe lépett be. Ez az oka könnyű lehasíthatóságának. A Koppeschaar-féle fenolmeghatározásnál a brómfelesleg visszamérésekor ezt a lazábban kötött brómatomot is visszamérjük[15].

Thiele[16] szerint kinonos szerkezetű tetrabrómszármazék keletkezik. Meggondolásaink szerint a Thiele-féle szerkezet nem valószínű. Új fenolmeghatározási módszerünk alapja ennek a jodometriásan mérhető brómatomnak meghatározása.

Ismert mennyiségű (10,60 mg) fenolt tartalmazó vizes oldathoz brómos víz felesleget csurgattunk. Kb. 15 perc brómozási idő eltelte után gyors mozdulattal 5 ml 5%-os fenololdatot öntöttünk a reakcióelegybe. A nagy feleslegben alkalmazott fenololdat a bróm feleslegét lekötötte, de a tribrómfenolbróm oxigénhez kötött brómatomjával nem reagált. Ezután kb. 0,5 g káliumjodidot szórtunk a lombikba, 5 ml 20%-os sósavval savanyítottuk, majd néhány perc múlva a kivált jódot n/100 nátriumtioszulfát mérőoldattal mértük.

A 10,60 mg fenolra fenti eljárást követve 22,50 ml n/100 nátriumtioszulfát-oldat fogyott. Vagyis ebben a reakcióban egy mól fenol két atom jóddal ekvivalens.

A reakciókat a következő egyenletek szemléltetik:

$$C_6H_5OH + 4\,Br_2 = C_6H_2Br_3OBr + 4\,HBr$$

$$C_6H_2Br_3OBr + 2\,HJ = C_6H_2Br_3OH + J_2 + HBr$$

Ebből látható, hogy a jódra aktív brómatom egyvegyértékű, kötésszáma[17] (oxidációs száma) pedig +I. Ez is valószínűsíti *Benedikt* feltevését[14], hogy ez a brómatom a fenolos hidroxil hidrogénatomját helyettesíti.

Ezek után rátértünk az analízis optimális körülményei meghatározására.

Először a brómfelesleg hatását vizsgáltuk (20 perc brómozási idő mellett) (1. táblázat).

Megállapítottuk, hogy kis brómfelesleg alkalmazása esetén alacsony eredményeket kapunk. Túl nagy brómfelesleg esetén (vörösbarna színig brómozva) viszont magasabbak az eredmények. Utóbbinak oka az, hogy a fenololdattal történő brómfelvételnél — igen sok bróm esetén —, helyileg tribrómfenolbróm is keletkezik. — Narancssárga színig tartó brómozásnál helyes eredményeket kaptunk. — 10—20 csepp brómos vízzel több vagy kevesebb, nem befolyásolja az eredményeket.

1. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	Brómozás mértéke	Fogyott n/100 $Na_2S_2O_3$, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	2,508	halványsárgáig brómozva	5,18	2,438	—0,070	—2,8
			5,20	2,447	—0,061	—2,4
2.	2,508	narancssárgáig brómozva	5,30	2,494	—0,014	—0,56
			5,31	2,498	—0,010	—0,4
			5,30	2,494	—0,014	—0,56
			5,32	2,503	—0,005	—0,2
3.	2,508	vörösbarna színre brómozva	5,40	2,541	+0,033	+1,3
			5,50	2,588	+0,080	+3,2
			5,52	2,597	+0,089	+3,6

A brómfelesleg ingadozása okozta bizonytalanságot úgy küszöböltük ki, hogy nagy brómfelesleget használtunk. A brómozási idő végeztével pedig 20%-os nátriumszulfit-oldatot csepegtettünk a reakcióelegybe mindaddig, míg az halványsárga színű lett. Az ezután még megmaradt brómot fenollal redukáltuk. Így végezve a meghatározást, minden esetben megfelelő eredményeket kaptunk (4. táblázat).

Ezután rátértünk a brómozási idő vizsgálatára (2. táblázat). A reakció tökéletes lefutásához szükséges legrövidebb brómozási idő 15 perc. Hosszabb brómozási idő nem befolyásolja az eredményeket. Biztonság kedvéért mi általában 20 perces brómozási idővel dolgoztunk.

Megvizsgáltuk a brómfelesleg fenollal történő redukciója és a káliumjodid hozzáadása közti idő hatását a mérési eredményekre (3. táblázat). Tapasztalataink szerint ez az idő lehetőleg rövid legyen. A fenollal való alapos összerázás után azonnal szórjuk a káliumjodidot a lombikba és savanyítsuk

[8] *Callan, T.—Henderson:* J. Soc. Chem. Ind., *41.* 1922. 41.
[9] *Korn:* Z. anal. Chem., *45.* 1906. 552.
[10] *Kres:* Brennstoffchem., *11.* 1930. 369.
[11] *Klempt—Ritter:* Ber. Ges. Kohlentechn., *3.* 1930. 202.
[12] *Münz, W.:* Brennstoffchem., *12.* 1931. 3.
[13] *Ulrich, F., Kather, K.:* Z. angew. Chem., *39.* 229.
[14] *Benedikt:* Ann. der Chemie, *199.* 1879. 127.
[15] *Winreb—Bondi:* Monatsh. Chem., 1885. 506.
[16] *Thiele—Eichweide:* Ber., *33.* 1910. 673.
[17] *Schulek E., Kőrös E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 321.

meg. Ha a brómos oldat fenollal való összerázása és a káliumjodid hozzáadása között hosszabb idő telik el, (10—15 perc) jelentősen alacsonyabb eredményeket kapunk. Ennek oka a tribrómfenolbróm bomlása brómfelesleget nem tartalmazó, még inkább fenolt tartalmazó oldatban.

2. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	Brómozási idő, perc	n/100 $Na_2S_2O_3$-fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	2,527	0	4,40	2,070	—0,457	—18,0
			4,42	2,080	—0,447	
2.	2,527	5	5,19	2,442	—0,085	—3,4
			5,17	2,432	—0,095	—3,8
3.	2,527	10	5,35	2,517	—0,010	—0,4
			5,33	2,507	—0,020	—0,8
4.	2,527	15	5,39	2,536	+0,009	+0,4
			5,38	2,531	+0,004	+0,2
5.	2,527	30	5,38	2,531	+0,004	+0,2
			5,37	2,527	0,000	0,0

3. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	A brómfelesleg redukciója és a KJ hozzáadása közti idő, perc	n/100 $Na_2S_2O_3$-fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	5,150	0	10,96	5,157	+0,007	+0,15
			10,92	5,138	—0,012	—0,2
2.	5,150	10	10,44	4,912	—0,238	—4,7
			10,41	4,898	—0,252	—5,0

Vizsgálat tárgyává tettük a tribrómfenolbróm és a káliumjodid közti reakció sebességét. Megállapítottuk, hogy a reakció kb. 10—15 perc alatt tökéletesen végbemegy. Ha ennél rövidebb időn belül titráljuk meg a kivált jódot, alacsonyabb eredményt, húzódozó végpontot, jódkeményítős indikációt használva, erős utánkékülést tapasztalunk. 10—15 perc múlva végezve a mérést, még gyors titrálás esetén sem tapasztalunk elhúzódást. Az oldat utánkékülése igen csekély.

Fenti kísérleteink alapján a következő eljárást ajánljuk.

A 2—10 mg fenolt tartalmazó oldatrészletet analitikai pontossággal 100 ml-es becsiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba mérjük, s a folyadékot vízzel 30—50 ml térfogatra egészítjük ki. Ezután addig csurgatunk telített brómos vizet az oldathoz, míg a csapadékos folyadék határozottan vörösesbarna színű. 20 perc brómozási idő letelte után addig csepegtetünk 20%-os nátriumszulfit-oldatot a reakcióelegyhez, míg az sárga színűvé válik. (Óvakodni kell attól, hogy nátriumszulfit a lombik csiszolatára jusson, vagy más módon elkerülje a szulfáttá oxidálódást, mert az oldatban maradt szulfit jódfogyasztása folytán alacsonyabb eredményeket kaphatunk.) Ezután gyors mozdulattal 5 ml 5%-os fenololdatot öntünk a lombikba, majd erősen összerázzuk. Ezután késedelem nélkül 0,5 g káliumjodidot szórunk a lombikba és 5 ml 20%-os sósavval savanyítunk. 10—15 perc várakozás után néhány csepp keményítő indikátor mellett n/100 nátriumszulfát mérőoldattal titráljuk a kivált jódot. [1 ml n/100 nátriumtioszulfát mérőoldat 0,47054 (log 67260) mg fenolt mér.] A módszer pontossága ±0,5%.

Ilyen módon számos meghatározást végeztünk, minden esetben jó eredménnyel (4. táblázat).

4. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	n/100 $Na_2S_2O_3$-fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	2,527	5,36	2,522	—0,005	—0,2
		5,36	2,522	—0,005	—0,2
		5,37	2,525	—0,002	—0,1
		5,37	2,525	—0,002	—0,1
2.	2,702	5,74	2,701	—0,001	—0,04
		5,76	2,710	+0,008	+0,3
		5,75	2,706	+0,004	+0,15
		5,72	2,692	—0,010	—0,37
3.	5,011	10,66	5,016	+0,005	+0,1
		10,62	4,997	—0,014	—0,3
		10,63	5,002	—0,009	—0,2
		10,66	5,016	—0,005	—0,1
4.	5,320	11,33	5,331	+0,011	+0,2
		11,35	5,341	+0,021	+0,4
		11,32	5,327	+0,007	+0,13
		11,34	5,336	+0,016	+0,3
5.	8,023	17,10	8,046	+0,023	+0,25
		17,08	8,037	+0,014	+0,17
		17,11	8,051	+0,028	+0,34
		17,09	8,042	+0,019	+0,2
6.	10,04	21,26	10,00	—0,04	—0,4
		21,22	9,985	—0,055	—0,55

A brómfelesleg redukciójánál megpróbáltuk a fenolt hangyasavval helyettesíteni. Ez a kísérletünk nem járt eredménnyel. A hangyasav és bróm egymásrahatása időreakció. A teljes brómfelesleg hangyasavval történő elvétele legalább 10 percet vesz igénybe. Ez idő alatt a tribrómfenolbróm kismértékű bomlást szenved. Így hangyasavval dolgozva néhány %-kal alacsonyabb eredményeket kaptunk (5. táblázat).

5. táblázat

Sorszám	A brómfelesleg: fenolos redukciónál: Fogyott n/100 $Na_2S_2O_3$, ml	A brómfelesleg: fenolos redukciónál: Kapott fenol, mg	A brómfelesleg: hangyasavas redukciónál: Fogyott n/100 $Na_2S_2O_3$, ml	A brómfelesleg: hangyasavas redukciónál: Kapott fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	10,42	4,903	10,22	4,809	—0,094	—2,0
	10,44	4,913	10,22	4,809		
			10,14	4,771	—0,142	—2,8
2.	5,34	2,513	5,13	2,414	—0,10	—4,0
	5,35	2,517	5,01	2,357	—0,160	—6,4
			5,03	2,367	—0,150	—6,0
3.	10,96	5,157	10,80	5,082	—0,075	—1,5
	10,92	5,138	10,76	5,063	—0,075	—1,5

6. táblázat

Sorszám	Bemért fenol, mg	Egyéb anyag: neve	Egyéb anyag: mennyisége, g	n/100 $Na_2S_2O_3$-fogyás, ml	Talált fenol, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
1.	5,011	nátrium-szulfid	0,05	10,64	5,009	—0,002	—0,04
				10,68	5,028	+0,017	+0,3
				10,65	5,014	+0,003	+0,06
2.	2,520	nátrium-szulfid	0,10	5,33	2,510	—0,01	—0,4
				5,31	2,501	—0,019	—0,7
3.	5,011	nátrium-szulfid	0,10	10,65	5,011	±0,00	0,0
				10,62	4,997	—0,014	—0,28
4.	5,011	nátrium-szulfit	0,20	10,60	4,993	—0,018	—0,32
				10,58	4,983	—0,028	—0,5
5.	2,520	nátrium-szulfit	0,20	5,35	2,520	0,00	0,0
				5,33	2,510	—0,01	—0,4
6.	5,011	nátrium-szulfid és szulfit	0,10 0,20	10,62 10,60	4,997 4,993	—0,014 —0,018	—0,28 —0,32

Végezetül megvizsgáltuk módszerünk használhatóságát redukáló anyagok jelenlétében (6. táblázat).

Mint a 6. táblázatból látható, kis mennyiségű (2—5 mg) fenol sokszoros mennyiségű szulfit (0,20 g) és szulfid (0,10 g) mellett közvetlenül igen pontosan meghatározható.

Méréseink ellenőrzésére minden esetben *Koppeschaar* szerint párhuzamos meghatározásokat végeztünk. Az eredmények közti eltérés átlagban ±0,5%-on belül volt.

Más fenolos hidroxilt tartalmazó vegyületet (szalicilsav, oxin, naftol stb.) módszerünkkel történő vizsgálatával más alkalommal kívánunk részletesen foglalkozni.

Összefoglalás

Elvileg új fenolmeghatározási eljárást dolgoztunk ki, mely redukálószerek jelenlétében is közvetlenül végrehajtható.

Ein neues jodometrisches Verfahren zur Bestimmung des Phenols neben Reduktionsmitteln. *E. Schulek* und *K. Burger*

Es wurde eine prinzipiell neue Methode zur Bestimmung des Phenols ausgearbeitet, die auch neben Reduktionsmitteln direkt durchfürbar ist.

Die 2—10 mg Phenol enthaltende Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 30—50 ml ergänzt. In diese Lösung gibt man so viel Bromwasser, bis ihre Farbe rotbraun wird. Das Produkt der Bromierung ist Tribromphenolbrom. Der gröste Teil des Bromüberschusses wird mit Natriumsulfit-lösung weggenommen. Das noch zurückbleibende Brom wird mit 5 ml 5%-er Phenollösung reduziert. Danach wird 0,5 g kaliumjodid in das Reaktionsgemisch gestreut, mit 5 ml 20%-er Salzsäure angesauert und nach 10—15 Minuten mit n/100 Natriumthiosulfat-lösung, das von Tribromfenolbrom ausgescheidete Jod, gemessen.

Die Genauigkeit des Verfahrens ist ±0,5%.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet.

Érkezett: 1955. II. 21.

Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein—Ponndorf—Verley-redukciónál II.

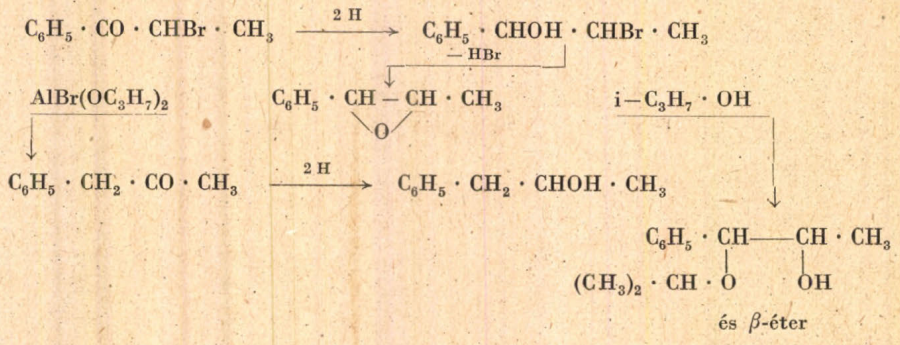
α-Brómketonok redukciója alumíniumizopropilát és alumíniumklórizopropilát keverékével

GÁL GYÖRGY, SIMONYI ISTVÁN, TOKÁR GÉZA

α-Brómketonok alumíniumizopropiláttal történő redukciójának reakciómechanizmusa különböző, és elsősorban attól függ, hogy az α-helyzetű brómatom primer, szekunder vagy tercier szénatomhoz kapcsolódik. α-Brómacetofenonnál a bróm primer szénatomhoz kapcsolódik és a vegyület jó, 80—95%-os kitermeléssel a megfelelő brómhidrinné redukálható alumíniumizopropiláttal[1]. Az α-szekunder-brómketonok legegyszerűbb szerkezetű képviselőjét az α-brómpropiofenont alumíniumizopropiláttal melegen redukálva 35—42%-os nyeredékkel keletkezik a megfelelő brómhidrin[2, 3].

[1] *H. Lund:* Ber., *70.* 1937. 1520.
[2] *P. G. Stevens:* J. Am. Chem. Soc., *60.* 1938. 3089.
[3] *P. G. Stevens, C. W. Allenby, A. S. DuBois:* J. Am, Chem. Soc., *62.* 1940. 1424.

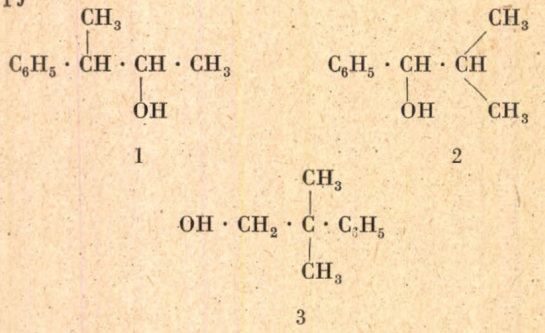
A redukciónál nyert termék többi része brómmentes, benzilmetilkarbinolból és a karbinol izopropiléteréből áll. A reakció mechanizmusa a következő :



A redukció folyamán keletkezett brómhidrin az alumíniumizopropiláttal való főzés hatására HBr-t veszít és intermedierként epoxid képződik. Az epoxi-gyűrű kétféleképpen nyitódik és adja a fenti termékeket. A redukciót alumíniumbrómizopropilát, illetve alumíniumklórizopropilát jelenlétében végezve, a reakciónak csak az első lépése történik meg és 80—85%-os nyeredékkel sikerült a brómhidrint előállítanunk. A metilbenzilkarbinol, illetve étereinek képződése ez esetben teljesen elmarad, mert a redukciót, a reakciósebességet növelő alumíniumhalogénalkoholát[4] jelenlétében alacsony, 0 — +20 C° közötti hőmérsékleten végezhettük.

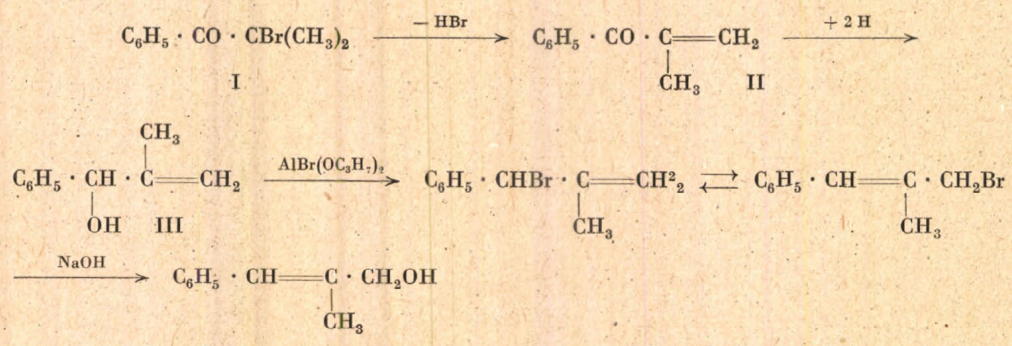
A 2-brómciklohexanon redukciója teljesen analóg módon történik. Az aliciklikus α-brómketont alumíniumizopropiláttal melegen redukálva 33% 2-brómciklohexanolt és 30% ciklohexanolt kapunk[5]; alumíniumklórizopropilát jelenlétében végezve a redukciót 70—75%-os nyeredékkel kaptunk 2-brómciklohexanolt. Ez utóbbi esetben a ciklohexanol képződése egészen minimális.

Az α-tercier-brómketonok közül az α-brómizobutirofenon Meerwein-redukciójának reakciómechanizmusát *Stevens* és munkatársai tanulmányozták[3, 6]. Az α-brómizobutirofenont a szokásos módon alumíniumizopropiláttal izopropilalkoholos közegben több órás forralással redukálva — mindaddig míg a desztillátumban aceton már nem mutatható ki — redukciótermékként teljesen brómmentes karbinolok, illetve izopropilétereinek keverékét kapjuk.



A karbinolok képződése a redukció folyamán a brómhidrinből intermedierként keletkező oxid izomerizálásával magyarázható[6].

Az α-brómizobutirofenon redukcióját csökkentett nyomáson, 33 C°-on végezve, reakciótermékként 2-metilcinnamilbromid, illetve a vele izomer 1-fenilmetallilbromid keletkezik[3].

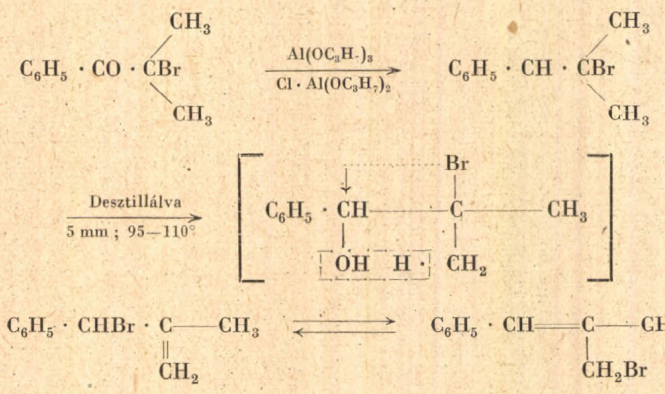


[4] *Gál Gy., Tokár G., Simonyi I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61*, 1955. 268.

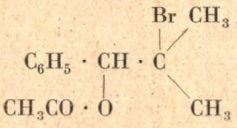
[5] *S. Winstein:* J. Am. Chem. Soc., *61*, 1939. 1610.

[6] *P. G. Stevens, C. W. Allenby:* J. Am. Chem. Soc., *62*. 1940. 3264.

α-brómizobutirofenont alumíniumizopropilát és alumíniumklórizopropilát keverékével absz. benzolos oldatban 0 — +20 C° közötti hőmérsékleten redukálva, jó nyeredékkel a megfelelő α-terciér-brómhidrint kaptuk. A vegyület szobahőmérsékleten stabilis, de csökkentett nyomáson (5 mm) desztillálva vizet veszít és 1-fenilmetallilbromiddá, illetve a vele izomer 2-metilcinnamilbromiddá alakul.



A brómhidrin acetilkloriddal acetilezhető, a kapott termék kristályos vegyület és analízis alapján az acetil-brómhidrinnek felel meg.



Az acetilezett brómhidrin változás nélkül desztillálható csökkentett nyomáson.

Stevens és munkatársai által megadott körülmények (33 C°) között is valószínűleg brómhidrin képződött redukciótermékként, és csak a desztillációnál történő vízvesztés után keletkezett a 2-metilcinnamilbromid. Abból a tényből kiindulva, hogy a redukciónál keletkezett és desztillált termék vizes közegben NaOH-dal főzve 2-metilcinnamilalkoholt, valamint a más úton előállított 1-fenilmetallilalkoholból vizes HBr-dal előállított 1-fenilmetallilbromid vizes lúggal főzve ugyancsak 2-metilcinnamilalkoholt ad, nincsen bizonyítva a reakció első három lépése, mely szerint az α-brómketonból (I) HBr lehasadásával telítetlen keton (II) keletkezik, mely redukálódva 1-fenilmetallilalkoholt eredményez, és ez az alkohol alumíniumbrómizopropiláttal reagálva, brómtartalmú telítetlen szénhidrogén keletkezik.

Ahhoz, hogy a reakció a feltételezett úton haladjon, szükséges lenne, hogy

1. a brómketon redukciósebessége elhanyagolhatóan csekély legyen a telítetlen keton képződési és ennek redukciósebességéhez viszonyítva. (Ha e feltétel nincsen teljesítve, brómhidrin is képződik.)

2. az 1-fenilmetallilalkohol legalább ugyanolyan sebességgel reagáljon az alumíniumbrómizopropiláttal, mint amilyen sebességgel ez utóbbi képződik. (Ellenkező esetben az alumíniumbrómizopropilát mennyiségének változását kell észleljük a reakció közben.)

Az α-brómizobutirofenon redukciósebességét izobutirofenon redukciósebességével hasonlítottuk össze. A reakciósebességek közötti különbség nagyon csekély ahhoz, hogy — habár nem a telítetlen ketont hasonlítottuk össze — az 1. feltétel kielégítésének megfeleljen. A redukció folyamán az alumíniumbrómizopropilát mennyiségének változása a legcsekélyebb mértékben sem volt kimutatható. (Br^- alapján meghatározva.) Alumíniumhalogénalkoholátok jelenlétében végzett redukcióknál sohasem észleltük, hogy a keletkezett karbinol az alumíniumhalogénalkoholáttal az alkalmazott alacsony hőmérsékleten reakcióba lépett volna.

Kísérleti rész

α-Brómpropiofenon redukciója alumíniumizopropilát—alumíniumbrómizopropilát keverékével

2 literes, csiszolt keverővel, csepegtető tölcsérrel és $CaCl_2$-csővel felszerelt háromnyakú gömblombikba bemértünk 40,26 g (0,3 mól) frissen desztillált propiofenont (fp.: 75 C°) 3 mm; n_D^{20} = = 1,5340) és 200 ml absz. benzolt. Jeges vizes hűtés mellett, keverés közben kb. 30′ alatt 48 g (0,3 mól) brómot csepegtettünk az oldathoz. (Az első 1—2 percben, ha a brómozás nem indulna meg, ultraibolya besugárzást kell alkalmazni.) Hűtés közben azért végeztük a brómozást, hogy a keletkezett HBr legnagyobb része az oldószerként alkalmazott benzolban oldva maradjon, mert ebből képeztük az alumíniumbrómizopropilátot olyképpen, hogy a brómozás befejeztekor nyert citromsárga színű reakcióelegyhez hűtés és keverés közben kb. 10—15 perc alatt 183,6 g (0,9 mól), 400 ml absz. benzolban oldott desztillált alumíniumizopropilátot adtunk. Az oldatot ezután szobahőmérsékleten hagytuk állni, és időnként meghatároztuk az oldatban a Br^- és a redukciónál keletkezett aceton mennyiségét, mely értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Közvetlenül az alumíniumizopropilát beadagolása után a reakcióelegy 19,1 g nem szervesen kötött brómot tartalmazott. A brómozásnál keletkezett HBr-nek 80%-a maradt a benzolos oldatban, mely az alumíniumizopropilát hozzáadására alumíniumbrómizopropilátot képezett. A redukciónál tehát az alumíniumizopropilát és az alumíniumbrómizopropilát aránya = 0,66 mól : 0,24 mól.

Az alumíniumbrómizopropilátot a reakcióelegyből kivett alikvot mintának hígított HNO_3-val történő bontása után *Volhardt* szerint határoztuk meg. Az acetonmeghatározást az I. közleményben leírtak szerint végeztük el[4].

1. táblázat

Az alumíniumizopropilát beadagolása után meghatározott acetonmennyiség

Idő	Br^-, g	Aceton, g	Konverzió %
1h-val	19,1	1,67	9,6
2h-val	19,1	3,32	19,1
3h-val	19,1	5,45	31,3
16h-val	19,1	14,20	81,5
24h-val	19,1	16,10	92,5

A reakcióelegyet 24 óra eltelte után 1 kg darált jég és 100 ml konc. kénsav elegyébe öntöttük keverés közben. A benzolos részt elválasztottuk, a vizes részt 200 ml benzollal kiráztuk. Az egyesített benzolos részt vízzel savmentesre mostuk, Na_2SO_4-on szárítottuk. A benzol csökkentett nyomáson történő desztillálása után 60,5 g anyagot kaptunk, melyet 5 mm-es vákuumban desztilláltunk.

Fp.: 102—104 C°/5 mm
Nyeredék: 54,3 g = 84,1%
Analízis: $n_D^{25} = 1{,}5610$ (azonos a *Stevens*[3] által megadott értékkel)
számított: Br: 37,16%
talált: Br: 37,02%

α-Brómpropiofenon redukciója alumíniumizopropilát — alumíniumklórizopropilát keverékével

2 literes, keverővel, csepegtető tölcsérrel és $CaCl_2$-csővel felszerelt háromnyakú csiszolt gömblombikba betöltöttük 61,2 g (0,3 mól) desztillált alumíniumizopropilátnak és 18,05 g (0,1 mól) alumíniumklórizopropilátnak 600 ml absz. benzolos oldatát. Jeges vizes hűtés közben kb. 15′ alatt 63,9 g (0,3 mól) frissen desztillált α-brómpropiofenont csepegtettünk hozzá. (A brómketont propiofenon benzolos oldatban való közvetlen brómozásával és a keletkezett termék vákuumdesztillációjával állítottuk elő; fp.: 127—30 C°/10 mm). 48 órai szobahőfokon való állás után a reakcióelegyet teljesen azonos módon dolgoztuk fel, mint az előző esetben. A redukció a mért aceton alapján 87%-ig történt meg. A redukció folyamán szervesen kötött bróm nem hasadt le.

Nyeredék: 52,7½ g = 81,7%
Fp.: 73—75 C°/0,1 mm
Analízis: $n_D^{25} = 1{,}5613$
számított: Br: 37,16%
talált: Br: 37,24%

2-Brómciklohexanon redukciója alumíniumizopropilát—alumíniumklórizopropilát keverékével

2 literes keverővel, csepegtető tölcsérrel és $CaCl_2$-csővel felszerelt háromnyakú csiszolt gömblombikba bemértünk 600 ml absz. benzolt, 122,4 g (0,6 mól) desztillált alumíniumizopropilátot és 36,1 g (0,2 mól) alumíniumklórizopropilátot. Az alumíniumalkoholátok feloldása után jeges hűtés közben kb. 15—20′ alatt 88,5 g (0,5 mól) frissen desztillált 2-brómciklohexanont csepegtettünk, fp.: = 70—73 C°/2 mm. (A 2-brómciklohexanont *Kötz* szerint állítottuk elő[7].) A brómketon nedvességre nagyon érzékeny, a csepegtető tölcsért az adagoláskor $CaCl_2$-csővel kell ellátni.

A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 24 órát hagytuk állni. Ezen idő alatt a redukció 83%-ban történt meg. A szervesen kötött brómnak 6,5%-a lehasadt és alumíniumbrómizopropilát formájában volt jelen a reakcióelegyben. A leírt módon eljárva 81,5 g sötét színű nyers terméket kaptunk. 10 mm-es nyomáson desztillálva 2,1 g 58—80 C°-on forró előpárlatot és 65,2 g 2-brómciklohexanolt kaptunk.

Nyeredék: 73%
Fp.: 85—87 C°/10 mm
Analízis: $n_D^{25} = 1{,}5167$ (azonos az irodalomban közölt értékkel[5])
számított: Br: 44,63%
talált: Br: 44,40%

α-Brómizobutirofenon redukciója alumíniumizopropilát—alumíniumklórizopropilát keverékével

2 literes keverővel, csepegtető tölcsérrel, $CaCl_2$-csővel felszerelt háromnyakú csiszolt gömblombikba bemértünk 1200 ml absz. benzolt, 204 g (1,0 mól) desztillált alumíniumizopropilátot és 72,2 g (0,4 mól) alumíniumklórizopropilátot. Az alumíniumalkoholátok feloldódása után a 0 C°-ra lehűtött oldathoz keverés és hűtés közben (hőfok 0— +3 C°) kb. 30 perc alatt 227,1 g (1,0 mól) frissen desztillált α-brómizobutirofenont csepegtettünk. Az α-brómizobutirofenont izobutirofenonnak benzolos oldatban való közvetlen brómozásával, és a keletkezett brómketon vákuumdesztillációval való tisztításával állítottuk elő (fp.: 107—112 C°/5 mm, $n_D^{25} = 1{,}5552$[3]).

A reakcióelegyet a levegő nedvességétől jól elzárva 24 órát jégszekrényben hagytuk állni, majd az ismertetett módon feldolgoztuk. A benzol csökkentett nyomáson történő ledesztillálása után 225 g olaj maradt vissza, mely csak az utolsó nyom oldószer ledesztillálásakor sötétedett meg.

Nyeredék: 98,5%
Analízis: $n_D^{25} = 1{,}5497$
A nyers termék brómtartalma: 34,4%
$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$-re számított brómtartalom: 34,88%

183,2 g (0,8 mól) nyers terméket 5 mm-es vákuumban desztilláltunk. A desztilláció 90 C°-on indult meg, és ezen a hőfokon a desztillátumnak

[7] *Kötz*: Ann., *358*. 1908. 487.

kb. 2/3 része jött le. Jól megfigyelhető volt, hogy a szerves anyaggal együtt desztillált a víz, mely lehűtésre külön rétegeket alkotott. 135,5 g 90—110 C° között forró terméket kaptunk. Az első desztillációnál 8,5 g víz (0,47 mól) volt leválasztható. A vizes rész erősen savanyú volt a desztilláció közben részben lehasadó HBr-től.

A desztillátumot 300 ml benzolban feloldottuk, 50 ml $NaHCO_3$-tal telített vízzel, majd 3×100 ml desztillált vízzel kimostuk, szárítottuk és az oldószer ledesztillálása után visszamaradt olajat 5 mm-es vákuumban desztilláltuk. A következő két frakciót választottuk szét:

A) 90—110°/5 mm-nél 60 g anyag desztillált át. A desztilláció közben további 1,2 g víz hasadt le. HBr-lehasadás a második desztillációnál már nem következett be. Az összesen lehasadt víz mennyisége: (1. és 2. desztilláció) 9,7 g (0,54 mól). A termék desztillációkor világoszöld színű volt, állás közben hamarosan sötétkékre változott.

B) 110—118°/5 mm-nél 60,5 g halványcitromsárga színű olajat kaptunk, mely állás közben megsötétedett. $n_D^{25} = 1{,}5798$ Brómtartalma: 35,3%.

Az A) frakciót vízmentesítés után újra desztilláltuk és a következő párlatokat fogtuk fel:

a) fp.: 80— 90°/5 mm; 15,2 g; $n_D^{22} = 1{,}5440$; Br: 18,9%
b) fp.: 90—104°/5 mm; 13,8 g; $n_D^{22} = 1{,}5681$; Br: 29,5%
c) fp.: 104—108°/5 mm; 28,8 g; $n_D^{22} = 1{,}5907$; Br: 37,5%

Az A/c) és B) frakciókat egyesítettük és ismételten frakcionáltuk. 8 mm-es vákuumban desztillálva 64,7 g 115—117 C°-on forró anyagot kaptunk, melynek törésmutatója $n_D^{25} = 1{,}5924$, azonos a *Stevens* által megadott 2-metilcinnamilbromid törésmutatójával[3].

Analízis:
számított: Br: 37,86%
talált: Br: 37,7%

2-Bróm-2,2-dimetil-1-feniletanol-1 acetilezése

22,9 g nyers, az α-brómizobutirofenon redukciójakor kapott brómhidrint 50 ml acetilkloriddal $CaCl_2$-csővel ellátott visszafolyós hűtőre szerelt 100 ml gömblombikban két órán át főztük. Az ibolyaszínű reakciótermékét lehűlés után 200 g jégre öntöttük, és a kivált olajat 150 ml benzolba felvettük. A benzolos részt 50 ml $NaHCO_3$-tal telített vízzel, majd 3×100 ml desztillált vízzel kimostuk, szárítottuk és a benzol ledesztillálása után visszamaradt ibolyaszínű olajat vákuumban ledesztilláltuk. A desztillátum színe halványcitromsárga.

Nyeredék: 17,2 g
Fp.: 117—119 C°/5 mm
Analízis:
számított: Br: 29,04%
talált: Br: 28,6 %

Az olaj 1—2 napi állás után csillogó lemezes kristályokká dermedt. A benne levő kevés olajos részt agyag alapon kiszívattuk, és a kristályos terméket etilacetát—petroléter keverékből átkristályosítottuk.

Op.: 55—56 C°
Analízis:
talált bróm: 29,2%
számított: acetil% = 15,64%
talált: acetil% = 15,25%

α-Brómizobutirofenon és izobutirofenon redukciósebességének összehasonlítása

250 ml-es csiszolt Erlenmeyer-lombikba bemértünk 100 ml absz. benzolt, 16,9 g (0,083 mól) desztillált alumíniumizopropilátot és 7,6 g (0,042 mól) alumíniumklórizopropilátot. Mágneses keverővel addig kevertük az elegyet, míg az alkoholátok teljesen feloldódtak. Ezután 9,25 g (0,0625 mól) izobutirofenont adtunk az oldathoz. Párhuzamosan végeztük el, pontosan a fentiek szerint 14,21 g (0,0625 mól) α-brómizobutirofenon redukcióját. Az adott időpontokban a reakcióelegyek alikvot mintájából acetont határoztunk meg, és számítottuk a keletkezett karbinol mennyiségét. Az Cl^- értéke a redukció folyamán egyik esetben sem változott semmit.

2. táblázat

Idő adagolás után	Aceton, g		Konverzió %		C°
	I.	II.	I.	II.	
3h-val	1,14	0,99	31,4	27,4	+10
6h-val	1,63	1,49	45,1	41,2	+10
9h-val	2,46	2,32	68,0	64,7	+10
12h-val	2,88	2,69	79,5	74,3	+10
20h-val	3,44	3,33	94,7	92,3	+10

I. = izobutirofenon, II. = α-brómizobutirofenon

Ez úton mondunk köszönetet *Krasznai Istvánné* vegyésznek a kísérleteknél végzett értékes közreműködéséért.

Összefoglalás

1. Módosított Meerwein-redukciós eljárást ismertettünk, mely alkalmas, hogy α-szekunder-brómketonokat jó nyeredékkel (75—80%) a megfelelő brómhidrinné redukáljunk.

2. α-brómizobutirofenont (α-tercier-brómketon) kitűnő nyeredékkel redukáltunk a módosított Meerwein-eljárással a megfelelő brómhidrinné és tisztáztuk a »redukció folyamán« kapott 2-metilcinnamilbromid képződési körülményeit.

Die Rolle der Aluminiumhalogenalkoholaten bei der Meerwein—Ponndorf—Verley Reduktion II. Reduktion von α-Bromketonen mit einem Gemisch von Aluminiumisopropylat und Aluminiumchlorisopropylat. *Gy. Gál, I. Simonyi, G. Tokár*

1. Wir berichteten über ein modifiziertes Verfahren der Meerweinschen Reduktion, mittels welchem es möglich ist α-secundäre Bromketone mit

guter Ausbeute (70—80%) zu dem entsprechendem Bromhydrin zu reduzieren.

2. Wir reduzierten α-Bromisobutyrophenon (d. h. ein α-tertiäres Bromketon) mit ausgezeichneter Ausbeute, gemäss dem modifizierten Meerweinschen Verfahren zu dem entsprechenden Bromhydrin und klärten die Bildungsverhältnisse des im Verlaufe der Reduktion erhaltenen 2-Methylzinnamylbromides auf.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Laboratóriuma.

Érkezett: 1955. I. 26.

Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein—Ponndorf—Verley-féle redukciónál III.

Oxo-csoport meghatározása módosított Meerwein-redukcióval

SIMONYI ISTVÁN, TOKÁR GÉZA, GÁL GYÖRGY

Az oxovegyületek meghatározására használt eljárások három csoportra oszthatók:

1. Gazometriás eljárások[1]. A meghatározásnak az a lényege, hogy az oxovegyületet fenilhidrazinnal reagáltatják, majd annak feleslegét elbontva a keletkezett nitrogéngázt mérik.

2. Gravimetriás eljárások[3—12]. Az oxovegyületek rosszul oldódó kondenzációs termékeit állítják elő és ezeket gravimetriásan mérik.

3. Hidroxilaminhidroklorid- vagy -szulfát-oldat alkalmazásával az oxovegyület oximját állítják elő, s vagy az oximképződés közben felszabaduló ásványi savat mérik, vagy a feleslegben levő hidroxilamin mennyiségéből következtetnek az oxovegyület mennyiségére[13—18].

A gyakorlatban a legáltalánosabban bevált meghatározás a 2,4-dinitrofenilhidrazinnal képezett 2,4-dinitrofenilhidrazinok gravimetriás mérése[3—9]. E módszerek meglehetősen hosszadalmasak, mert a leválasztott csapadékot legtöbb esetben csak egy éjszakai állás után lehet szűrni. Gyors vizsgálatok elvégzésére nem előnyös.

Gyakran alkalmazott vizsgálati módszer az oximképzésen alapuló meghatározás is. A hidroxilaminos eljárást megnehezíti vagy teljesen lehetetlenné teszi — különösen aromás vegyületek esetében — olyan atomcsoportok jelenléte, melyek az acidimetriás mérést savas, illetve bázisos karakterüknél fogva zavarják.

Ismeretesek olyan oxovegyületek, melyek kvantitatíve az ismertetett módszerekkel nem határozhatók meg. Anyagkeverékekben az oxovegyület meghatározása sok esetben nehézséget okoz, mert a kísérő anyagok zavarják a reakciót.

Előző dolgozatainkban[19] foglalkoztunk különböző oxovegyületek Meerwein—Ponndorf—Verley-redukciójának vizsgálatával és a következő megállapításokat tettük:

a) Az alumíniumizopropiláttal történő redukció reakciósebességét növelni lehet alumíniumklórizopropilát jelenlétével.

b) A nagyobb reakciósebességek lehetővé tették, hogy a redukciót alacsonyabb hőmérsékleten, illetve rövidebb idő alatt végezzük el. Ennek eredménye, hogy több esetben az alumíniumizopropilát hatására fellépő mellékreakciók kiküszöbölhetők vagy nagymértékben csökkenthetők.

Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy alacsony nyeredékek esetében is a reakcióelegyben mért aceton mennyisége közel kvantitatív volt (75—95%).

Érdekesnek láttuk megvizsgálni, hogy az alumíniumizopropilát—alumíniumklórizopropilát keverékét nem lehetne-e hasznosítani az analitikában olyan oxovegyületek meghatározására, melyek vizsgálata ez ideig nehézségekbe ütközött. A meghatározás kidolgozását megkönnyítette az, hogy analitikai méretben a vizsgálandó anyag és a reagens arányát tetszés szerint választhattuk meg.

Először megfelelő készüléket kellett szerkesztenünk, hogy a reakciót acetonveszteség nélkül végezhessük el, s a redukció befejezése után a reakcióközegből azt könnyen és kvantitatíve kidesztillálva mérni tudjuk. A készülék (1. ábra) egy visszafolyó hűtőből áll, melyre normál csiszolattal ellátott Kjeldahl-lombik szerelhető. A visszafolyó hűtő felső része páracsővel egy másik golyós hűtővel van összekötve. A C hűtő normál csiszolatos vége adagolótölcsérrel van ellátva. A két hűtő

[1] *Strache, H.:* Monatsh. Chem., *12.* 1891. 524; *13.* 1892. 299.

Ellis, G. W.: Z. analyt. Chem., *89.* 1932. 457.

[3] *G. W. Perkins, M. W. Edwards:* Amer. Pharmac., *107.* 1935. 208.

[4] *C. F. H. Allan:* Am. Chem. Soc., *52.* 1930. 2955.; J. Org. Chem., *2.* 1937. 222.

[5] *O. L. Brady:* J. Chim. Soc., 1931. 756.

[6] *N. R. Campbell:* Analyst, *61.* 1936. 391.

[7] *H. A. Iddles, C. E. Jackson:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *6.* 1934. 454.

[8] *H. A. Iddles, A. W. Low, B. D. Rosen, R. T. Hart:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *11.* 1939. 102.

[9] *A. Eitel, G. Lock:* M., *72.* 1939. 385.

[10] *J. Pritzker, R. Jungkuncz:* Z. Unters. Lebensm., *55.* 1928. 424.

[11] *G. B. Feinberg:* Fr., *54.* 1915. 231.

[12] *A. W. Dox, G. P. Plaisance:* J. Am. Chem. Soc., *38.* 1916. 2156.; Fr., *100.* 1935. 66.

[13] *A. Brochet* és *R. Cambier:* C. r., *120.* 1895. 449.

[14] *I. Walther:* P. C. H., *40.* 1899. 621.

[15] *A. H. Bennelt:* Analyst, *34.* 1909. 44.

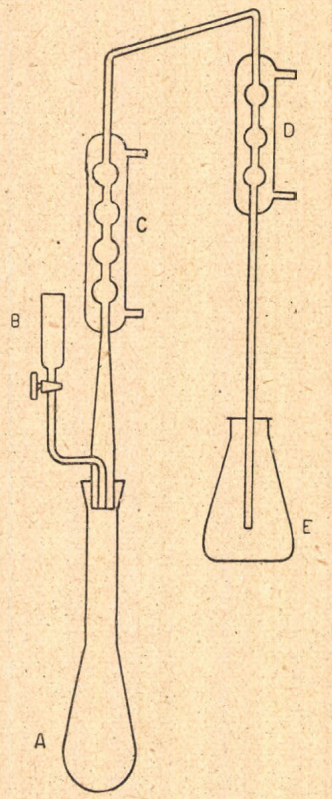
[16] *H. Schultes:* Z. Angew. Chem., *47.* 1934. 258.

[17] *E. N. Nowikowa, L. N. Petrowa:* Z. prikl. Chim., *23.* 1336.

[18] *J. G. Malthy* és *G. R. Primaveri:* Analyst, *74.* 1949. 498.

[19] *Gál György, Tokár Géza, Simonyi István:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1956. 268. 362.

külön-külön csapról kapja a hűtővizet, és lehetséges a készülékben visszacsepegtetés melletti reakció után szétszerelés nélkül az oldószert ledesztillálni. A csapos tölcsér a megfelelő reagensek adagolására szolgál.



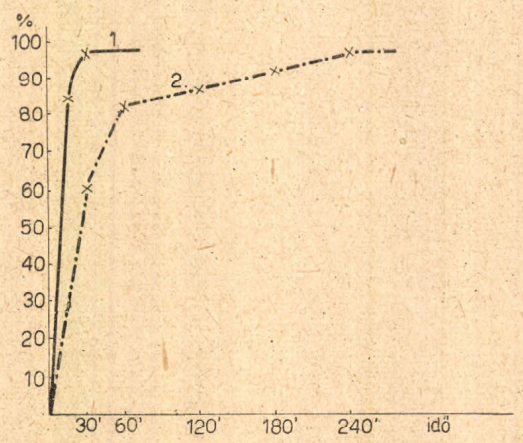
1. ábra

Az ismertetett készülékben kísérletileg megállapítottuk, hogy ismert mennyiségű acetont tartalmazó alumíniumizopropilát-oldatból, hígított kénsavas bontás után az aceton kvantitatíve kidesztillálható. Az aceton mennyiségét hidroxilaminnal határoztuk meg. A titrálás reprodukálhatóságát az átdesztillált izopropilalkohol zavarta, mert jelenléte miatt az indikátor érzékenysége nagyon leromlott. A desztillátumot titrálás előtt vízzel erősen felhígítva, az átcsapás igen jól észlelhetővé vált. A vizsgálatoknál alumíniumklórizopropilát-tartalmú alumíniumizopropilátot kívántunk alkalmazni, ezért hasonló módon desztillációs próbákat végeztünk a keverékkel. A talált acetonértékek kissé magasak voltak, mert a kis térfogatra való lepárlásnál savanyú anyagok mentek át, melyek a mérést bizonytalanná tették. A hiba elkerülése végett nem az acetonoxim-képződés folyamán keletkezett sósavat, hanem a desztilláció befejezése után a brómfenolkék mellett semlegesre állított, felhígított hidroxilamin-oldat feleslegét fenolftalein indikátor mellett mértük. A hidroxilamin-hidroklorid-oldat titerének megállapítása végett vak kísérletet végezve, a színbeállítás mindkét esetben egyidejűleg, egyforma színre történik, és a beállítás okozta indikátorhiba egészen minimálisra csökkenthető. A kapott eredmények teljesen megegyeztek az aceton törzsoldat számított acetontartalmával. Ezáltal a készülék alkalmasnak bizonyult arra, hogy a reakció folyamán keletkezett acetont kvantitatíve meg tudjuk mérni (1. táblázat).

1. táblázat

Bemért aceton mg	Talált aceton, mg	Eltérés, %
25,00	24,90	—0,4
50,00	50,30	+0,6
100,00	100,20	+0,2
150,00	151,00	+0,66
200,00	200,00	—
250,00	248,00	—0,8

A nehezen redukálható 4-oxi-acetofenon modellvegyület alkalmazásával végzett összehasonlító mérésekkel megállapítottuk, hogy alumíniumizopropiláttal történő redukciónál négy órai forralás után vált teljessé a redukció. Az alkalmazott alumíniumizopropilát mennyiségének $^1/_3$-át alumíniumklórizopropiláttal helyettesítve a redukció 30 perc alatt történt meg (2. ábra).



2. ábra

1. Reakciósebesség alumíniumklórizopropiláttal; 2. reakciósebesség alumíniumizopropiláttal

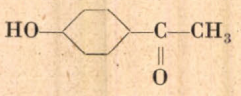
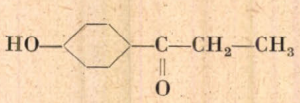
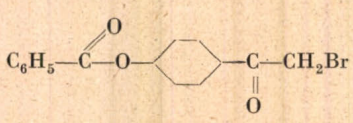
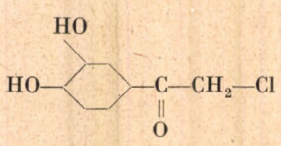
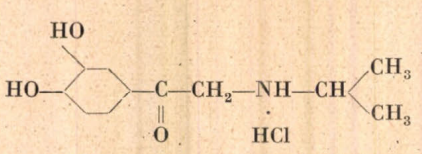
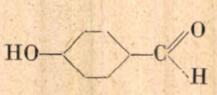
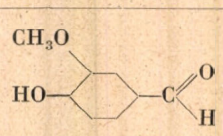
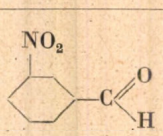
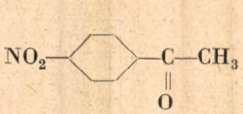
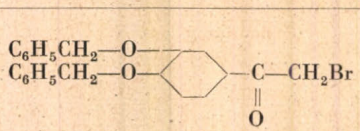
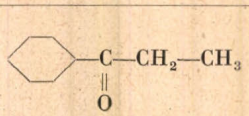
A 2. táblázatban foglaltuk össze az általunk vizsgált vegyületeket, melyekkel szemléltetni kívánjuk a módszer széleskörű alkalmazhatóságát.

A vegyületek között szerepelnek olyanok is, melyek sem 2,4-dinitrofenilhidrazinnal, sem hidroxilaminnal nem határozhatók meg. Ilyenek a táblázatban szereplő 10. és 12. vegyületek. A reakció közben több anyag jellegzetesen színeződött a reagens hatására. A fellépő színeket a 2. táblázatban esetenként feltüntettük.

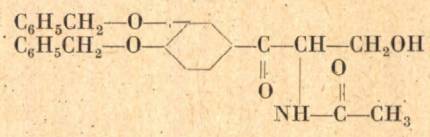
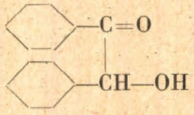
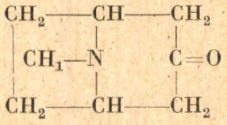
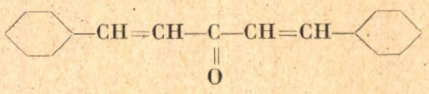
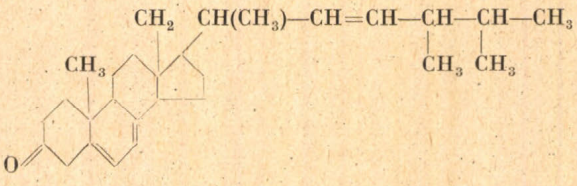
Érdekesnek láttuk egyes elvi kérdések eldöntésére is alkalmazni módszerünket. Az irodalomban a oxifenil-oxo-származékok — különösen aldehidek — a Meerwein—Ponndorf—Verley-redukcióval nehezen vagy egyáltalán nem redukálható anyagok példájaként szerepelnek[20]. Ezeknek a vegyületeknek

[20] *Roger Adams:* Org. Reactions. Vol. II. 186. old.

2. táblázat

Sorszám	Vizsgált vegyület	Red. idő	CO% talált	CO% számított	Eltérés %	Szín
1.		30′	20,50	20,57	—0,3	—
2.		40′	18,46	18,64	—1,0	—
3.		30′	8,84	8,77	+0,8	—
4.		60′	15,01	15,00	+0,1	zöld
5.		60′	11,45	11,40	+0,5	piros
6.		60′	22,69	22,90	—0,9	kék
7.		60′	18,34	18,40	—0,3	vil.zöld
8.		60′	18,72	18,50	+1,2	—
9.		10′	17,02	16,96	+0,4	vil. sárga
10.		40′	6,75	6,80	—0,5	—
11.		40′	18,53	18,65	—0,6	—

(2. táblázat folytatása)

Sorszám	Vizsgált vegyület	Red. idő	CO % talált	CO % számított	Eltérés %	Szí
12.		50′	6,74	6,67	+1,0	narancs
13.		40′	13,10	13,19	—0,7	sötét-vörös
14.		15′	20,29	20,13	+0,8	—
15.		30′	12,07	11,95	+1,0	—
16.		60′	7,00	7,09	—1,2	—

fenolos hidroxil-csoportja az alumíniumizopropilát-tal reagálva nehezen oldódó alumíniumsót képez, mely kiválik és ezért nem redukálható. A 2. táblázatban feltüntetett oxi-fenil-oxo-vegyületekkel végeztük el ilyen irányú kísérleteinket és nemcsak, hogy sikerült a redukció, de éppen úgy kvantitatíve lejátszódott, mint a többi modellvegyületeknél. A reakciót ebben az esetben úgy végeztük el, hogy az oxi-fenil-oxo-vegyületeket először izopropilalkoholban oldottuk, és ezután adtuk hozzá az alumíniumizopropilát — alumíniumklórizopropilát-oldat keverékét.

3. táblázat

Oxovegyület, %, számított	Oxovegyület, %, talált	Eltérés, %
5,00	5,04	+0,8
25,00	25,00	—
50,00	49,70	—0,6
75,00	74,40	—0,8

A 3. táblázatban a 3,4-dibenziloxifenil-ω-brómacetofenon és 3,4-dibenziloxifenil-2-brómetanol keverék vizsgálatát szemléltetjük.

A kérdést preparatív méretben is tisztázni fogjuk, és ennek eredményeiről további munkánk során számolunk be.

A módszer alkalmas aldehid-alkohol, illetve keton-alkohol keverékekből is az oxovegyület mennyiségi meghatározására. Ezen kísérleteinket

4. táblázat

Oxovegyület, %, számított	Oxovegyület, %, talált	Eltérés, %
5,00	5,05	+1,0
25,00	24,90	—0,4
50,00	50,25	+0,5
75,00	74,50	—0,66

A 4. táblázatban a 3,4-dibenziloxi-α-acetamino-β-hidroxi-propiofenon és 1-(3,4-dibenziloxifenil)-2-acetamino-1,3-propándiol keverék vizsgálatát szemléltetjük.

5. táblázat

Oxovegyület, %, számított	Oxovegyület, %, talált	Eltérés, %
5,00	4,95	—1,0
25,00	25,00	—
50,00	50,20	+0,4
75,00	75,20	+0,3

Az 5. táblázatban a tropinon—tropin keverék vizsgálatát tüntetjük fel.

a 3., 4., 5. és 6. táblázatban feltüntetett anyagokkal végeztük el, melyeknek egymás mellett történő meghatározása preparatív szempontból is jelentős. A feltüntetett anyagkeverékek meghatározása egyéb módon nehézségekbe ütközik.

6. táblázat

Oxovegyület, %, számított	Oxovegyület, %, talált	Eltérés, %
5,00	5,02	+0,4
25,00	24,95	—0,2
50,00	50,30	+0,6
75,00	74,90	—0,14

A 6. táblázat az ergoszterin—ergoszteron keverék vizsgálatát tünteti fel.

A módszer hátránya, hogy vízmentes vagy legalábbis tized százalék nagyságrendű víz jelenlétében lehet csak alkalmazni. Ez a hátrány nem jelent különösebb nehézséget, mert a legtöbb vizsgálati anyag vízmentesítésére mindig van lehetőség. A módszer hibahatára: ±1—1,5%.

Kísérleti rész

Szükséges kémszerek:

Az alumíniumklórizopropilát—alumíniumizopropilát abszolút izopropilalkoholban készült oldata. (Az oldat 8—10% alumíniumizopropilátot és 4—5% alumíniumklrórizopropilátot tartalmazzon.)

Víz és acetonmentes izopropilalkohol
Benzol
96%-os etanol
1%-os vizes hidroxilamin-HCl-oldat
0,1%-os brómfenolkék-oldat (alkoholos)
1%-os fenolftalein-oldat (alkoholos)
25%-os kénsav
10%-os nátriumhidroxid-oldat
10%-os sósav
n/10 NaOH-oldat.

A reagens készítése. Visszafolyós hűtővel felszerelt 1 literes gömblombikba betöltünk 500 ml vízmentes izopropilalkoholt és feloldunk benne 0,1 g $HgCl_2$-t. A lombikba ezután belehelyezünk 12 g alumíniumfoliát és az izopropilalkoholt forrásig melegítjük. A hűtőn keresztül 10 ml száraz CCl_4-ot öntünk a lombikba. Az alumíniumalkoholát képződése közben a reakció hevessé válhat, ilyenkor a reakciót hideg vízzel mérsékeljük (külső hűtést alkalmazunk). Az alumínium teljes feloldódása után a szürke színű oldat közvetlen használható a vizsgálatokhoz. Az oldat, csapzsírral bekent üvegdugós üvegben, kb. 1 hónapig eltartható. Ha az oldatból időközben kristályos kiválást észlelünk, úgy a használat előtt azt enyhe melegítéssel újra oldatba visszük.

A reagens-oldat alumíniumklórizopropilát-tartalmát 1 ml oldat bemérésével, vizes bontás után Volhardt szerint határozhatjuk meg, az alumíniumizopropilát-tartalmát pedig bármely közismert alumíniummeghatározási módszer alapján végezhetjük el, és az így kapott össz-alumínium értékéből az alumíniumklórizopropilátra eső mennyiséget levonjuk.

A meghatározás kivitelezése

A reakciót vízmentes körülmények között kell elvégezni, ezért a készüléket a meghatározás előtt vízmentesíteni kell. A tökéletes vízmentesítést a következőképpen oldjuk meg:

A készülék desztilláló lombikjába (*A*) bemérünk 60—80 ml benzolt és 10 ml 96%-os alkoholt. Szedőnek 200 ml-es Erlenmeyer-lombikot (*E*) használunk, melynek száját megnedvesített vattával zárjuk el. Megindítjuk a *D* hűtőben a hűtővizet. A lombikot (*A*) gázlánggal óvatosan felmelegítve enyhe forrásban tartjuk, és a desztillációt addig folytatjuk, míg az eleinte zavaros desztillátum feltisztul. (A keverék az azeotrop desztillációs elv alapján tökéletesen vízmentesít.) Az így előkészített készülék alkalmas a közvetlen továbbdolgozásra, a hűtőben visszamaradó kevés benzol a továbbiakban nem zavar.

A fenti módon előkészített készülék lombikjába (*A*) bemérünk az oxovegyületből 10—15 ml n/10 mérőoldat fogyásnak megfelelő mennyiséget, majd ráöntünk 5 ml izopropilalkoholt, és enyhe melegítéssel oldjuk. Az oldathoz pipettázunk 20 ml reagens-oldatot. Majd kevés horzsakövet téve a lombikba, a készüléket összeszereljük. A *C* hűtőben a hűtést megindítva, az *A* lombikot gázlánggal óvatosan felmelegítve az oldatot enyhe forrásban tartjuk. Közben 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba pipettával bemérünk 20 ml 1%-os vizes hidroxilamin-HCl-oldatot, 5—6 csepp brómfenolkék indikátort és 0,1 ml 10%-os NaOH-oldatot. A lombikot a *D* hűtőre szereljük oly módon, hogy a vége beleérjen a folyadékba.

A reakciókeveréket általában 15—60 percig forraljuk, a vizsgálandó anyagtól függően, de egyes nehezen redukálható anyagok esetében a reakció tovább is elhúzódhat.

A melegítési idő letelte után a szedőt (*E*) leengedjük, és a csapos tölcséren (*B*) keresztül 20 ml víz és 5 ml 25%-os kénsav keverékét csurgatjuk a lombikba. A hűtővizet a *C* hűtőből leengedve, a hűtést a *D* hűtőre kapcsoljuk át. A szedőt újra a *D* hűtőre szerelve oly módon, hogy annak vége a folyadékba érjen, a forralást újra megindítva, a desztillációt addig folytatjuk, míg az oldat térfogata 1/3-ára csökken. A szedőt ekkor lejebb engedjük, hogy az ne érjen a folyadékba. Majd a készülék csapos tölcsérén keresztül 20 ml desztillált vizet csurgatunk a lombikba, és a desztillációt újra megindítjuk, hogy a hűtőt desztillálással átöblítsük, és végül a hűtőnek folyadékba ért végét desztillált vízzel bemossuk. Egyes esetekben, amikor a keletkezett redukált termék vízgőzzel illó, a hűtő átmosását 20 ml alkohol hozzáadásával végezzük el. Ez azért szükséges, mert a vízgőzzel illó termék a hidroxilamin-oldat felhígításakor opalizálást okoz és a titrálást zavarja.

Ezután a szedőben levő acetonoxim-oldatot 150—180 ml desztillált vízzel felhígítjuk. Az így elkészített oldatot félretéve, vakpróbát készítünk.

Vakpróba készítésénél úgy járunk el, mint ahogy azt a vizsgálatnál leírtuk, azzal a különbséggel, hogy az *A* lombikba a reagens-oldathoz oxo-vegyületet nem adunk, 20 ml víz és 5 ml 25%-os kénsavval elbontott anyagot desztilláljuk a meghatározásnál leírt módon elkészített szedő edénybe. A desztillátumot 150—180 ml desztillált vízzel szintén felhígítjuk, majd a két oldat beállítását egymás mellett végezzük el a következő módon:

10%-os HCl-val először brómfenolkék mellett cseppre sárga színre, majd n/10 NaOH-dal kékes-

zöld színre állítjuk be. Utána mindkét próbát fenolftalein indikátor jelenlétében n/10 NaOH-oldattal egyforma piros színre titráljuk. A két fogyás különbsége szolgáltatja az aceton által megkötött hidroxilamin-HCl-oldat mennyiségét.

1 mol. aceton = 1 oxo-csoport.

Összefoglalás

A szerzők új analitikai módszert ismertetnek oxovegyületek kvantitatív meghatározására alumíniumklórizopropilát alkalmazásával. A vizsgálatot a szerzők által javasolt készülékben végezve, sikerült számos oxo-vegyület meghatározását gyors és egyszerű módon elvégezni.

A meghatározás a redukció folyamán keletkezett aceton mennyiségi mérésén alapszik.

Die Rolle der Aluminiumhalogenalkoholaten bei der Meerwein—Ponndorf—Verley Reduktion III. Bestimmung der Oxo-Gruppe mit der modifizierten Meerwein Reduktion. *I. Simonyi, G. Tokár, Gy. Gál*

Verfasser berichten über ein neues analytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Oxo-Verbindungen unter Anwendung von Aluminiumchlorisopropylat. Die Untersuchungen in dem seitens der Verfasser empfohlenen Apparate durchgeführt, gelang es die Bestimmung zahlreicher Oxo-Verbindungen in schneller und einfacher Weise durchzuführen.

Die Bestimmung beruht auf der quantitativen Messung des im Verlaufe der Reduktion entstandenen Acetons.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár.
Érkezett: 1955. II. 22.

A metanilsárga, asztrakék, xilénkék és a szetoglaucin indikátorok alkalmazása a cerimetriában

BOGNÁR JÁNOS és NÁDLER VIKTORNÉ

A cerimetriás titrálásoknál alkalmazott eddig ismert színindikátorokra vonatkozó irodalmi adatokkal kapcsolatban *N. H. Furman*[1] és *Ph. Joung*[2] összefoglaló cikkére hivatkozunk.

A metanilsárgáról (m-amidobenzolszulfosavazodifenilamin) mint adszorpciós indikátorról kevéssel ezelőtt jelent meg cikk e folyóiratban[3]. További vizsgálatainkból kitűnt, hogy a difenilamin-származéknak tekinthető metilsárga magas oxidációs potenciálú oxidálószerek, mint a ceriszulfát, permanganát s ezt követőleg alkalmas redukálószerek hatására jól definiált színváltozásokon megy keresztül s redoxi folyamatok végpontjelzésére is alkalmazható indikátornak.

A metanilsárga mint sav-bázis indikátor (p_H 1,2—2,3) savanyú közegben intenzív karminpiros színt mutat, mely ceriszulfát vagy permanganát hatására érzékenyen zöldeskék színbe csap át. Ez a folyamat irreverzibilis, mert pl. vas(II)szulfát-fölösleg hatására nem az eredeti karminpiros, hanem ibolyaszínű termékké redukálódik. Az ibolya—zöldeskék színátcsapás azonban már reverzibilis, azaz tartósan megismételhető. Mivel célunk elsősorban az indikátor analitikai szempontból való tanulmányozása volt, a színátcsapással kapcsolatos kémiai folyamat természetét nem tanulmányoztuk. A töményebb oldatban oxidációval, illetve redukcióval előállított zöldeskék, illetve ibolya termék, meglehetősen rossz oldékonysága következtében kiülepíthető az oldatból.

Igen jó reverzibilis sajátságú redoxi indikátort ismertünk fel az asztrakék G-ben. A Bayer & Co. leverkuseni cégtől beszerzett asztrakék G konc. színezék egy etilezett, illetve oxietilezett triaminotrifenilmetán, melynek sósavas sója $C_{33}H_{46}N_3O_2Cl$ összegképletű (mólsúly 551,5). Az indikátor tiszta vízben kék színt, savanyú oldatban zöldessárga színt mutat. Igen csekély ceriszulfát fölöslegnél karminpirosba csap át, mely huzamosabb ideig állandó; vas(II)szulfáttal a színátcsapás azonnal visszafordítható.

Az asztrakék G vizsgálatánál összehasonlításképpen a xilénkék VS és a szetoglaucin O redoxi indikátorokkal is foglalkoztunk, melynek ugyancsak a triarilmetán-családba tartoznak. Ez utóbbi indikátorokat *Knop* ajánlotta[4] a vas permanganometriás titrálásával kapcsolatban, de a cerimetriás alkalmazásukra vonatkozó adattal nem találkoztunk az irodalomban; színváltozásuk, viselkedésük az asztrakékéhez hasonló. A karminpiros, illetve narancsszínű oxidációs vegyületek kémiai természete ezeknél az indikátoroknál sem ismeretes.

Vizsgálataink során elsősorban az asztrakék G indikátor átcsapási potenciálját kívántuk megmérni a vas—ceriszulfát reakcióval kapcsolatban 1 n kénsavas oldatban. Ugyanilyen kísérleti feltételek mellett egyben a xilénkék és a szetoglaucin átcsapási potenciálját is meghatároztuk, mivel a *Knop* által mért értékek más reakciófeltételekre vonatkoznak.* A metanilsárga esetében az átcsapási potenciál mérésétől eltekinthettünk; ugyanis alkalmazásánál mindig a karminpiros—zöldeskék irreverzibilis színváltozásra alapítottuk a végpontjelzést, mivel a reverzibilis folyamat színváltozása kevésbé ellentétes és intenzív.

[1] *E. Brennecke:* Neuere massanal. Meth. 3. kiad. 1951. V. fejezet.

[2] *Ph. Young:* Anal. Chemistry, *24.* 1952. 152.

[3] *Bognár J.* és *Murguly K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 45.

[4] *J. Knop:* Z. anal. Chem., *85.* 1931. 253.

* +0,81 illetve +0,72 volt a vas-permanganát reakcióval kapcsolatban, H_2SO_4-re 1,3 n és $FeSO_4$-ra 1/60 n oldatban.

Az átcsapási potenciál mérése céljából 10 ml 0,1 n Mohr-só-oldatot híg kénsavval 100 ml-re hígítottunk, s először 0,1 n, végül 0,01, illetve 0,005 n ceriszulfát mérőoldattal cseppenként és erős mechanikus keverés közben titráltuk. Valamennyi alkalmazott oldat kénsavra nézve 1 n volt. Titrálás közben telített kalomelelektróddal szemben folyamatosan mértük az oldat potenciálját; indikátorelektródként platina hálóelektródot használtunk. Ily módon három mérési sorozatot végeztünk, melyek eredményeképpen az ekv. potenciál 0,743, 0,741, illetve 0,746 V-nak adódott. Ezek közül az 1. táblázatban csak az egyik mérési sorozatot tüntettük fel (1. oszlop). A táblázat 2. mérési sorozatánál fordítva jártunk el: a ceri-oldatot titráltuk a Mohr-só-oldattal különben azonos feltételek mellett, ami az ekv. potenciál szempontjából természetesen egyremegy. A négy potenciálmérési sorozat alapján az ekv. potenciál számára középértékképpen +0,745 volt adódik, mely 10 millivolt potenciáltartományban ingadozik.

1. táblázat

A = az 1. kísérletben a hozzáadott kb. 0,1 n $Ce(SO_4)_2$ oldat, illetve a 2. kísérletben 0,1 n Mohr-só-oldat, *B* = leolvasott potenciál voltokban, *C* = 0,1 ml titráló oldatnak megfelelő potenciálváltozás voltokban

1.			2.		
A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
—	+0,318	0,002	—	+1,287	0,002
5,00	0,431	0,002	5,00	1,191	0,001
9,00	0,493	0,008	9,00	1,140	0,006
9,50	0,531		10,00	1,082	
0,005 n			0,01 n		
0,50	0,565	0,004	0,50	1,068	0,004
1,00	0,584	0,008	0,80	1,055	0,010
1,20	0,599	0,011	0,90	1,045	0,010
1,30	0,610	0,020	1,00	1,035	0,018
1,33	0,616	0,023	1,12	1,014	0,043
1,36	0,623	0,023	1,15	1,001	0,135
1,40	0,632	0,052	1,18	0,960	0,407
1,43	0,648	0,129	1,21	0,837	0,850
1,46	0,687	0,366	1,23	0,667	0,149
1,49	0,798	0,155	1,26	0,622	0,041
1,53	0,860	0,055	1,29	0,610	0,026
1,57	0,882		1,32	0,602	
Ekv. potenciál: +0,743 V			Ekv. potenciál: +0,752 V		

Az indikátorok átcsapási potenciálját teljesen azonos feltételek mellett határoztuk meg. A fent leírt módon hígított 10 ml 0,1 n Mohr-só-oldathoz 9,5 ml 0,1 n ceriszulfát-oldatot adtunk, az indikátoroldattal erősen megfestettük és 0,01 n ceriszulfáttal potenciometriásan fejeztük be a titrálást. Átcsapási potenciálnak azt a potenciálértéket tekintettük, melynél az indikátor első teljes színátcsapását észleltük. Így eljárva megállapítottuk, hogy az asztrakék G átcsapási potenciálja + 0,72 volt, a xilénkék VS, illetve szetoglaucin O-é + 0,79, illetve 0,71 volt telített kalomelelektródra vonatkoztatva, tehát normál hidrogénelektródra vonatkoztatva sorban 0,96, 1,03, illetve 0,95 volt. Ezek az értékek csak mintegy 0,01—0,02 voltig tekinthetők pontosnak, mivel pl. az asztrakék színe az átcsapás után hamar visszafordul. Figyelembe véve az ekv. potenciál és az átcsapási potenciál közötti különbséget, továbbá azt, hogy az ekvivalenciapont közvetlen környezetében ilyen kismérvű potenciálváltozásra számított mérőoldattérfogat csak jelentéktelenül kicsi, úgy az indikátorok színátcsapását az ekv. potenciállal pontosan egybeesőnek tekinthetjük.

Titrálásainknál a metanilsárga 0,01 mólos (0,35%-os) oldatából minden esetben egy cseppet, a triarilmetán-indikátorok 0,1 %-os oldatából 0,5 ml-t használtunk. A metanilsárga indikátort a titrálás vége felé adtuk az oldathoz. Ceri-oldat titrálásánál nem tanulmányoztuk az indikátorok viselkedését.

A vas(II)-ionok titrálása

A 0,1 n ceriszulfáttal végzett vastitrálásnál mind a négy indikátor pontosan jelzi a végpontot; indikátorkorrekciót nem kell alkalmazni.

2. táblázat

A felhasznált 0,005 m ind. térf. ml-ben	Az ind. titrálására fogyott $Ce(SO_4)_2$, ml	
	0,01 n	0,001 n
0,02	0,02	0,20
0,04	0,04	0,38
0,10	0,10	0,96

A 2. táblázat a metanilsárga indikátorkorrekcióit tartalmazza 0,01, illetve 0,001 n ceri-mérőoldat használata esetében. 10 ml 0,01, illetve 0,001 n Mohr-só-oldatot híg kénsavval 50 ml-re hígítottunk s 0,01, illetve 0,001 n ceriszulfát-oldattal titráltuk. Valamennyi oldat kénsavra 1 n volt. Az indikátorkorrekció a potenciometriás végpont és a metanilsárga teljes színátcsapásánál leolvasott végpont különbsége. A korrekció adatokból látható, hogy a 0,005 mólos indikátoroldat mint redukálószer 0,01 n oldatnak felel meg, amiből az következik, hogy az indikátor mólonként 2 elektronnal vesz részt a redoxi folyamatban. 0,1 ml-nél több indikátoroldatot a zöld oxidációs termék kedvezőtlen oldékonysági viszonyai miatt nem alkalmazhattunk. Míg a metanilsárga komplementer színváltozása következtében az indikátor mérőoldat-fogyasztását, azaz a korrekciót eléggé pontosan meg tudtuk állapítani, addig a triarilmetán-indikátorok esetében a kedvezőtlen színátmenet miatt ez nem volt lehetséges.

Megvizsgáltuk azt is, hogy használhatók-e az indikátorok, ha a vasat előzetesen ón(II)kloriddal redukáljuk, s ennek fölöslegét higany(II)kloriddal oxidáljuk. Az egyes próbákat azonos feltételek mellett redukáltuk és öt percnyi állás után titráltuk. Pl. 20 ml kb. 0,1 n vastimsóoldat 0,0996 n ceriszulfát-oldattal való titrálásánál 5—5 párhuzamos

0,04 ml-en belül egyező titrálás átlagértékeképpen a mérőoldatfogyasztás potenciometriásan 20,10, metanilsárgával 20,12, asztrakékkel 20,11, xilénkékkel 20,12, illetve szetoglaucin indikátor esetében 20,11 ml volt. Foszforsav jelenlétében valamennyi indikátor színátcsapása csak lassan és kisebb színerősséggel következik be a végpontban. A vizsgált indikátorok közül az oxidálószer fölöslegével szemben legellenállóbb a xilénkék, a legellentétesebb színátcsapást az asztrakék mutatja.

A vas(II)cianid titrálása

A metanilsárgával, asztrakékkel, xilénkékkel és a szetoglaucinnal végzett titrálásaink pontosságának vizsgálatánál összehasonlítási alapnak a potenciometriás végpontjelzést tekintettük. A potenciometriás végpontjelzés *Furman* és *Evans*[5] szerint igen pontos és a potenciálugrás jelentékeny, ha a savkoncentráció sósav esetén n-nál, kénsav esetén 5 n-nál nem nagyobb.

A titrálást 0,1 n mértékben végezve, a színindikátorok átcsapása sósavas és kénsavas közegben egyaránt igen éles és a potenciometriás végponttal csepphibán belül egyezik. A metanilsárgánál a reverzibilitás nem szembetűnő, mivel a vas(II)cianid erős zöldessárga saját színe miatt a visszaredukált festék ibolyaszíne alig észlelhető.

Az arzén titrálása

A meghatározást úgy végeztük, hogy 0,1 n As_2O_3-oldat alikvot részét 20 ml 6 n kénsavval és vízzel 100 ml-re egészítettük ki, majd 3 csepp 0,01 m ozmiumtetroxid-oldatot és 1 csepp indikátort hozzáadva szobahőmérsékleten kb. 0,1 n ceriszulfát-oldattal titráltuk.

3. táblázat

As_2O_3-oldat titrálása OsO_4 katalizátor mellett 0,0974 n ceriszulfáttal

0,1 n As_2O_3-oldat, ml	10	20
	Fogyott ceri-oldat, ml	
Potenciometriásan	10,26	20,53
Metanilsárgával	10,27	20,54
Asztrakék G	10,28	20,55
Xilénkék VS	10,27	20,54
Szetoglaucin O	10,27	20,54

A színindikátorokkal párhuzamosan potenciometriásan is meghatároztuk a végpontokat. A teljesen azonos feltételek mellett észlelt vizuális és potenciometriás végpontok között jó egyezést találtunk, mint az a 3. táblázatból kivehető. A triarilmetán-indikátorok átcsapása kissé lassú, ezért óvatosan kell a titrálást befejezni. Megemlítjük, hogy az irodalomban nem találkoztunk az ozmiumtetroxid által katalizált reakció potenciometriás titrálására vonatkozó adattal. A potenciálegyensúly a végpont előtt vonakodva, a végpont környezetében és utána azonban gyorsan áll be s a potenciálugrás igen nagy: 0,03 ml 0,1 n ceri-oldat 0,4 volt ugrást idéz elő a végpontban.

A sósavas közegben működő jódmonoklorid jelenlétében a vizsgált indikátorok már minimális cerifölösleg hatására elroncsolódnak, s így a reakció végpontjának jelzésére alkalmatlanok.

Az antimon titrálása

Készítettünk sósavas kb. 0,1 n $SbCl_3$-oldatot, és ennek alikvot részét különböző savkoncentráció mellett potenciometriásan, illetve a színindikátorok segítségével 0,0996 n ceriszulfáttal titráltuk. A titrálásokat 15—30 térf.-% sósavat (1,19) tartalmazó szobahőmérsékletű oldatokkal végeztük; a kiindulási térfogat mindig 100 ml volt. Nagyszámú titrálás közül pl. a 20 ml-es bemérésre vonatkozóan a potenciometriás végpontjelzéssel, metanilsárga, illetve xilénkék VS indikátorral 6—8, 0,02 ml-re egyező, titrálási adat középértékeképpen sorrendben 19,84, 19,85, illetve 19,88 ml volt a mérőoldatfogyás. A xilénkék esetében tehát 0,04 ml indikátorkorrekció adódik; színátcsapása lassú, ezért a titrálás végpontjában óvatosan kell titrálni. Az asztrakék és a szetoglaucin csak igen jelentéktelen színátcsapást mutat a végpontban s így nem használható. Az előbbi két indikátor ozmiumtetroxid, illetve jódmonoklorid katalizátor jelenlétében is működik.

Az a tény, hogy a III-értékű antimon erősen sósavas közegben katalizátor nélkül, ezzel szemben az arzén csak katalizátor jelenlétében oxidálható ceriszulfáttal, lehetővé teszi a két fémion egymás utáni meghatározását. *Furman*[6] eljárása szerint 40—70 ml kezdeti térfogatú legalább 40 térf.-% sósavat tartalmazó oldatban először szobahőmérsékleten potenciometriásan megtitráljuk az antimont az arzén mellett. Ezután 10 ml 0,005 m jódmonokloridot (OsO_4 nem alkalmas) adva az oldathoz a titrálást egy második potenciometriás végpontig folytatjuk, mely az arzén oxidációjának befejezését jelenti. Pontos eredményeket azonban csak kis abszolút és relatív arzénkoncentráció esetén várhatunk. A metanilsárgát kipróbálva azt találtuk, hogy színátcsapása a katalizátor nélküli titrálásnál csak az első végpont után következik be; jódmonoklorid jelenlétében azonban, amikoris a két fémion összegét titráljuk — a mennyiségi viszonyok előbb említett feltételei mellett — már jól használható végpontjelzést kaptunk. A többi indikátor egyáltalán nem jelez a végpontban.

A molibdén titrálása

Furman és *Murray*[7] a molibdén redukálására higanyt alkalmaz, mely híg sósavas közegben gyorsan és kvantitatíve redukálja a molibdént ötvegyértékűvé. Az ötvegyértékű molibdén vörösbarna színű oldata a levegőn hat-nyolc óráig állandó és ceriszulfáttal ferroin jelenlétében szobahőmérsékleten titrálható. A redukció szempontjából az oldat optimális savtartalma 2—3 n, erősebben

[5] *N. H. Furman, O. M. Evans:* J. Am. Chem. Soc., *51.* 1929. 1128.

[6] *N. H. Furman:* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 1932. 4235.

[7] *N. H. Furman, W. M. Murray:* J. Am. Chem. Soc., *58,* 1936. 1689.

savanyú oldatban mindinkább előtérbe lép a molibdén további redukciója három vegyértékfokozatig.

A végpontjelzésre jól bevált a metanilsárga is; a többi vizsgált indikátor azonban nem ajánlható, mivel molibdén mellett már kis cerifölöslegnél gyorsan roncsolódik. A meghatározást a következőképpen végeztük: p. a. $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$-ból készített közelítőleg 0,1 n oldat alikvot részét közvetlenül 25 ml higanyt tartalmazó vastagfalú becsiszolt dugós 250 ml-es Erlenmeyer-lombikba pipettáztuk, s annyi számított térfogatú tömény sósavat adtunk hozzá, hogy az oldat savtartalma 3 n legyen. Öt percnyi erélyes rázás után az oldatot szűrőre öntöttük, s a visszamaradt higanyt és kalomelt 2 n sósav 20 ml-es részleteivel dekantálással jól kimostuk.* A szűrletet 600 ml-es pohárban felfogva 5 ml tömény kénsavat adtunk hozzá, majd 2 n sósavval 300 ml-re hígítottuk és két csepp ferroin, illetve metanilsárga mellett beállított cerioldattal titráltuk.**

10, illetve 20 ml kb. 0,1 n molibdát-oldatra fogyott 0,0996 n ceriszulfát-oldat ferroin esetében 9,89, illetve 19,78, a metanilsárga esetében pedig 9,89, illetve 19,79 ml. Ezek az értékek 4—4 titrálási adat átlagértékei, melyektől az egyes mérések $\pm 0{,}02$ ml szórást mutattak.

A metanilsárga átcsapása igen éles. A titrálás potenciometriás végpontjelzése — *Furman* és *Murray* szerint a ceriszulfát-oldat kis vastaralma miatt — elmosódott. Ezt mi magunk is tapasztaltuk.

A titán titrálása

Megvizsgáltuk az indikátorok alkalmazhatóságát a titán ceriszulfáttal való titrálásánál is, bár a titán közvetlen titrálásának különösebb jelentőséget nem tulajdonítunk; vastimsó-oldat segítségével ugyanis a közvetett titrálás levegő kizárása nélkül kényelmesebben végezhető el. Titándioxid feltárása útján készített törzsoldat alikvot részletét cinkamalgámmal titánreduktorban redukáltuk, s CO_2-atmoszférában metanilsárga, asztrakék, xilénkék és szetoglaucin, illetve difenilamin indikátor segítségével 0,0996 n ceriszulfátoldattal titráltuk. Az ugyanolyan kiindulási feltételek mellett végzett titrálásnál 5—5 titrálási eredmény középértékeképpen a mérőoldatfogyás rendre 18,16, 18,16, 18,16 ml volt, illetve a már kipróbált difenilamin esetében 18,14 ml. Az indikátorok jól jelzik a végpontot.

Az urán titrálása

Míg az urán cerimetriás titrálásánál a metanilsárga kielégítő végpontjelzést mutat, addig az asztrakék és a xilénkék nem csap át a végpontban, a szetoglaucin színváltozása is csak fokozatos és jelentéktelen. A következőképpen jártunk el: Urántrioxidból kénsavval kb. 0,05 n oldatot készítettünk, s ennek alikvot részleteit 1 n kénsavval 50—60 ml-re hígítva titánreduktorban cinkamalgámmal redukáltuk. A hatértékű urán gyorsan redukálódik négyértékűvé, illetve kis százalékban tovább háromértékűvé is. Az oldatot a reduktorból 50—60 ml 6 n kénsavval Erlenmeyer-lombikba mostuk át, s 5 percig élénk áramban levegőt buborékoltattunk keresztül rajta, hogy a háromértékű uránt négyértékűvé oxidáljuk. Ezután 3 ml foszforsavat adva az odathoz katalizátorként, ferroin illetve metanilsárga mellett szobahőmérsékleten 0,0498 n ceriszulfáttal titráltuk. Pl. a 15—15 ml-es beméréseinknél ferroint használva indikátorként a mérőoldatfogyás 14,74, 14,78, 14,80 ml, a metanilsárga esetén pedig 14,77, 14,75, 14,75 ml volt. A végpontban a titrálást óvatosan kell végezni mivel a metanilsárga a ferroinhoz hasonlóan kissé lassan csap át.

A hidrokinon és az aszkorbinsav titrálása

A hidrokinon cerimetriás titrálásánál valamennyi vizsgált indikátor alkalmasnak bizonyult. A titrálásokat 0,1 n méretben végeztük. A potenciometriás végponttal összehasonlítva a színindikátorok pontosan működnek. A kinont tartalmazó sárga oldatban legkontrasztosabb az asztrakék színátcsapása.

Ezzel szemben az aszkorbinsav cerimetriás titrálásánál a triarilmetán indikátorok irreverzibilisen s csak jelentéktelen színváltozással jelzik a végpontot; a metanilsárga azonban használható.

Végül röviden foglalkozunk azokkal a cerimetriás titrálásokkal is, melyekben a vizsgált indikátorokat végpontjelzésre alkalmatlannak találtuk. Az indikátorok színátcsapása elmosódottan következik be a jodid kénsavas közegben, aceton jelenlétében végezett titrálásnál, amidőn pozitív egyértékű jóddá oxidálódik. Elmosódottan jelzik a végpontot, illetve elroncsolódnak az indikátorok a hidrogénhiperoxid 1 n kénsavas közegben végzett titrálásánál, melynél egyébként a végpont potenciometriásan jól megállapítható. Megvizsgáltuk az indikátorok viselkedését a tallium ceriszulfáttal való titrálásánál azon feltételek mellett, amelyeket *Willard* és *Young*[8] a potenciometriás végpontjelzéssel kapcsolatban alkalmasnak talált. E szerint végeztünk titrálásokat kevés tallo-iont (kb. 0,04 g) tartalmazó oldatokkal sok tömény sósav jelenlétében szobahőmérsékleten, illetve kisebb sósav, de nagyobb tallium(I)-ion koncentráció (0,1—0,3 g) esetében — a csapadék leválásának elkerülése végett — 60 C°-ig melegített oldatokkal. A végpontjelzést egyik esetben sem találtuk kielégítőnek. Teljesen használhatatlannak találtuk az indikátorokat a nitrit fordított titrálással kénsavas vagy salétromsavas közegben megkísérelt meghatározásánál, továbbá a VO_4^{3-}/VO^{2+} rendszer aránylag magas redoxi potenciálja miatt a négyértékű vanádium cerimetriás titrálásánál is. Sikertelenek voltak próbálkozásaink az oxalát titrálásánál is, melyet különböző feltételek mellett — így kénsavas, sósavas, perklórsavas közegben, továbbá sósavas közegben jódmonoklorid jelen-

* A reduktor sokszor használható.

** Az oldat 300 ml-e 0,25 g molibdénnél többet nem tartalmazhat.

[8] *H. H. Willard, Ph. Young:* J. Am. Chem. Soc., *52* 1930. 36.

létében és különböző hőmérsékleteken — végeztünk el.

E helyen is hálás köszönetet mondunk *Csürös Zoltán* professzornak, a budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Intézet vezetőjének, aki analitikai kutatások céljára mintegy félezer színezéket bocsátott rendelkezésünkre. Köszönetet mondunk a Bayer & Co. leverkuseni cégnek is a dolgozattal kapcsolatban nyújtott segítségért.

Összefoglalás

A szerzők két új indikátor, a metanilsárga és az asztrakék G alkalmazását vizsgálták ceri-mérőoldattal végzett titrálásoknál. Az asztrakék a triarilmetán-családba tartozó redoxi indikátor; átcsapási potenciálja + 0,72 volt telített kalomelelektróddal szemben, mely érték gyakorlatilag a vas—ceriszulfát reakció ekv. potenciáljával esik egybe. Alkalmazható a vas (kalomel és merkurikklorid jelenlétében is), a ferrocianid, arzén, a titán és a hidrokinon cerimetriás titrálásánál; a metanilsárga ezenkívül az antimon, molibdén, urán és az aszkorbinsav titrálásánál is. Ez utóbbi indikátor végpontjelzése irreverzibilis színátcsapáson alapszik, de oxidált alakjában redukciója már reverzibilis folyamat. A jodid, hidrogénhiperoxid, tallium, nitrit, vanádium és oxalát cerimetriás titrálásánál egyik indikátor sem használható. Az asztrakékhez hasonlóan viselkedik a cerimetriában még nem alkalmazott rokonszármazású xilénkék VS és szetoglaucin O is. A végpontjelzés pontosságának megállapítására általában a potenciometriás titrálás szolgált alapul.

Die Anwendung der Indikatoren Metanilgelb' Astrablau, Xylenblau und Setoglaucin bei Titrationen mit Cer(IV)sulfat. *J. Bognár* und *Zs. Nádler*

Es wurden die Eigenschaften zweier neuen Indikatoren, nämlich des Metanilgelbes und des Astrablau G's bei Titrationen mittels Ceri-Massiösung untersucht. Der Astrablau ist ein Redox-Indikator der Triarylmethan-Gruppe, sein Umschlagspotential gegenüber gesättigter Kalomel-Elektrode ergibt sich zu + 0,72 V, welcher Wert praktisch mit dem Äquivalentspotential der Reaktion Eisen—Cerisulfat übereinstimmt. Er ist brauchbar bei der Titration des Eisens (auch bei Anwesenheit von Kalomel und Mercurichlorid,) des Ferrocyanids, des Arsens, Titans, und Hydrochinons; Metanilgelb ausserdem auch noch bei der Titration des Antimons, Molybdäns, Urans und der Ascorbinsäure. Die Endpunktanzeige dieses letzteren Indikators beruht auf einen irreversibilen Farbumschlag, jedoch ist die Reduktion seiner oxydierten Form schon reversibel. Zur Titration von Jodid, Hydrogenperoxid, Thallium, Nitrit, Vanadin und Oxalat mit Cer(IV)sulfatlösung kann keines der Indikatoren gebraucht werden. Ähnlich wie Astrablau benehmen sich auch die in der Cerimetrie noch nicht angewendeten verwandten Indikatoren Xylenblau VS und Setoglaucin O. Zur Feststellung der Genauigkeit der Endpunktanzeige diente im Allgemeinen die potentiometrische Titration.

Miskolc, Rákosi Mátyás Nehézipari Műszaki Egyetem II. sz. Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1955. II. 25.

N-etilaminoetilbenzol izomerek képződéséről

(Előzetes közlemény)

ZÖLLNER GYULA, MARTON JÓZSEF

Alumíniumoxid katalizátoron alkohol és anilin gőzfázisú reakciójánál a főtermék etilanilin, dietilanilin. Az alkilezés termékének desztillációs szétválasztásánál kis mennyiségben olyan első-, másod- és harmadrendű aminok képződését is tapasztaltuk, melyek anilintól, etilanilintól és dietilanilintól eltérő fizikai tulajdonságúak és sósav-egyenértékük alapján mólsúlyuk is magasabb. E termékek megállapításunk szerint magban etilezett anilinszármazékok. Mennyiségük 280 C°-on vagy alacsonyabb hőmérsékleten az összes amin-féleségek 1—2%-a; 300 C° felett fokozott mértékben képződnek.

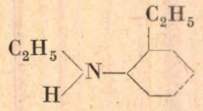
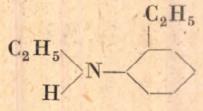
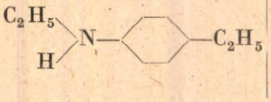
A jelzett mellékreakció termékeinek azonosítását gátolta az a körülmény, hogy az N-etilaminoetilbenzol három izomerjének fizikai állandóit és előállítását az irodalom nem ismerteti. Megállapításunk alátámasztására és a kipreparált magban alkilezett származékok azonosítására többek között szükséges volt előállítani az etilanilin magetil izomerjeit. N-etilaminoetilbenzol előállítási módszerünk mindhárom izomerre a következő:

A megfelelő aminoetilbenzol izomerből 1 : 1,5 mólarányú amin—etilalkohol keveréket készítettünk. Egy liter Al_2O_3 katalizátorra számítva óránként 0,2 liter keveréket adagoltunk 260—270 C°-on. A terméket választótölcsérben való elválasztással, majd kiforralással alkohol- és vízmentesítettük. Az olaj 55—65% N-etilaminoetilbenzolt, 10—15% N-dietilaminoetilbenzolt és 20—30% változatlan aminoetilbenzolt tartalmazott. A tisztított szekunder-amint a nyerstermék ismételt frakcionált vákuumdesztillációjával nyertük. A desztillációra töltetes vákuumoszlopot használtunk, melynek elválasztóképessége 6—8 elméleti tányér. Alkalmazott refluxarány átlagosan 1 : 15. Kitermelés a nyerstermék összetétele alapján az elméletinek kb. 80%-a. Megjegyezzük, hogy az etilezés körülményei és a tapasztalt átalakulások mértéke hasonló az anilin alkilezéséhez.

Termékeink tisztaságát *Siggia* és munkatársai módszerével[1] vizsgáltuk. E módszerrel termékeink szekunder-amin-tartalma 98%-nak adódott. Mértük a különböző izomerek fizikai állandóit. A kö-

[1] *S. Siggia, J. G. Hanna, I. R. Kervenski:* Anal. Chem., *22.* 1950. 1295.

1. táblázat

Anyag	Képlet	d_4^{20}	n_D^{20}	fp. C°-ban 760 Hg-mm	40 mm	20 mm
N-etil-o-aminoetilbenzol		0,9440	1,5400	225,7	132,5	117,5
N-etil-m-aminoetilbenzol		0,9336	1,5391	234,1	140	125
N-etil-p-aminoetilbenzol		0,9330	1,5379	234,7	140	125

vetkező táblázatban sűrűség, törésmutató és forrpont meghatározásaink eredményeit foglaltuk össze.

Ismert primer és tercier magban etilezett származékok és az általunk előállított magban etilezett szekunder termékek adatai alapján azonosítottuk az anilin gőzfázisú etilezésénél képződött és elkülönített magetil származékokat; 270—280 C°-on végzett alkilezésnél aminoetilbenzolt, N-etilaminoetilbenzolt, N-dietilaminoetilbenzolt találtunk. Úgy tapasztaltuk, hogy a p-izomer uralkodó. Egész csekély mennyiségben több etilcsoport magba lépését is lehetségesnek tartjuk. A magalkil származékok mennyisége az anilin etilezési termékében a következő: max. 0,5% amino-etilbenzol, 0,9% N-etil-amino-etilbenzol, 0,5% N-dietilamino-etilbenzol.

Munkánkat 1953—54. évben a Szerves Vegyipari Kutató Intézetben végeztük.

Formation of isomers of N-ethylamino-ethylbenzene. (Preliminary communication) *Gy. Zöllner* and *J. Marton*

In the course of the vapour-phase reaction on Al_2O_3-catalyst of aniline and ethanol besides ethylaniline and diethylaniline also some ring-substituted (ethylated) by-products are formed.

In order to identify the N-ethylamino-ethylbenzene thus formed its three isomers have been prepared. The method of preparation of the three isomers was identical. For one liter of the Al_2O_3 catalyst the feed consisted of 0,2 liters of a mixture of one mole aminoethylbenzene and one and a half mole of ethanol per hour, at 260—270 C°. The product of the reaction contained 55—65% N-ethylamino-ethylbenzene corresponding to the initial amine isomer. The accompanying primary and tertiary amines were separated by fractional distillation in vacuo. The physical constants of the isomers of N-ethylamino-ethyl-benzene are given.

From the crude of aniline ethylated at 270—280 C° the following reaction products were separated and identified: max. 0,5% aminoethylbenzene, 0,9% N-ethylamino-ethylbenzene, 0,5% N-diethylamino-ethylbenzene (%quantities of the crude). Among the ringsubstituted derivatives thus formed the para-isomer was preralent.

Budapest, Szerves Vegyipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1955. VIII. 27.

A periódusos törvény néhány vonatkozásáról

A. P. FAUSZTOV*

A *D. I. Mendelejev* által felfedezett periódusos törvény az a fundamentum, amelyből kiindulva sok tudományág indult fejlődésnek, ami viszont magának a periódusos törvénynek továbbfejlődését segítette elő. E törvény néhány vonatkozása ellentmondásos maradt és helyesebb megfogalmazást igényelt. Maga *D. I. Mendelejev* írta: »Nem csoda, hogy amikor nem tudunk semmit sem a tömegvonzás okáról, sem az elemek természetéről, nem ismerjük a periódusos törvény okait sem« (Válogatott művek, 2. köt., 359. old., 1934. oroszul).

Ma már a tudomány jelenlegi állása lehetővé teszi ezen okok megértését és annak megállapítását, hogy az elemek sajátságainak periódikus volta az atomok szerkezetével függ össze. Ez a felismerés a periódusos rendszerben fellépő ellentmondások kiküszöbölésére vezetett, továbbá a periódusos törvény fogalmazásában bizonyos változást eredményezett. A ritka földfémek (a lantanidák) helyének kérdése azonban megoldatlan maradt. Az új, ún. transzuránok felfedezése a problémát még bonyolultabbá tette. Utóbbi elemek helyének kérdését (ide értve a tóriumot, a protaktinumot és az uránt is) még olyan módon sem lehetett megoldani, mint ahogy ez a lantanidákkal kapcsolatban történt (egyetlen rekeszbe való elhelyezés), minthogy a transzuránok kémiai sajátságaik tekintetében jelentős különbségeket mutatnak.

Úgy hisszük, hogy a lantanidák és az aktinidák elhelyezésével kapcsolatos nehézségek jórészt azzal

* Вопросы Философии 1955. № 2. 168.

magyarázhatók, hogy az analógiák megállapításának főfeltétele gyanánt a kémiai hasonlóságot és az azonos vegyértékűséget szokás tekinteni.

Ez a körülmény megnehezíti több más, *Mendelejev* periódusos rendszerével kapcsolatos kérdés megoldását is.

Közleményünk kísérlet az elemek helyét meghatározó elvekkel kapcsolatos efféle nézőpontok kritikai tárgyalására, és *D. I. Mendelejev* saját nézeteivel való összehasonlítására.

I. Mennyiségi és minőségi változások D. I. Mendelejev periódusos rendszerében

Összehasonlítva a *Mendelejev* által (1870—1907 között) közzétett táblázatokat azokkal a táblázatokkal, amelyeket jelenleg használunk, az alábbi különbségeket vehetjük észre:

1. *Mendelejev*nél a 2. és 3. periódus elemei átlós analógjai egymásnak, vagyis az oszlopokban ferdén egymás alatt állnak, a mai táblázatokban ugyanakkor ezen elemek közvetlen analógok, vagyis egymás alatt foglalnak helyet.

2. *Mendelejev*nél a ritka földfémek (a lantanidák) különböző oszlopokban foglalnak helyet; a mai táblázatokban egyetlen közös rekeszben nyertek elhelyezést, a lantánnal együtt.

3. *Mendelejev* táblázatában a hidrogén az 1. oszlopban van elhelyezve, a modern táblázatokban viszont néha a 7. oszlopban helyezik el, vagy egyszerre két oszlopban: a 7.-ben és az 1.-ben.

Ami az első különbséget illeti, a kérdést az atomszerkezeti kutatások eredményei alapján a mai táblázatok javára döntötték el. Mindazok az az elemek, amelyeknél a külső elektronhéj kiegészülése megy végbe, egymásnak egyenes analógjai, és az első (fő) alcsoportban foglalnak helyet.

Azok az elemek, amelyeknél a kívülről számított második elektronhéj kiegészülése megy végbe, egymásnak egyenes, az első alcsoport elemeinek pedig közvetett analógjai. Ezek az elemek a második (mellék-) alcsoportban foglalnak helyet.

Az első alcsoport elemeinél az elektronok számának a külső héjban való fokozatos növekedését gyökeres minőségi ugrás kíséri, amidőn ez a szám eléri a nyolcat. Azok az elemek (a nemesgázok), amelyeknek külső elektronhéja nyolc elektront tartalmaz, elvesztik kémiai aktivitásukat.

Az így szerzett új minőség viszont új mennyiségi karakterisztikához vezet, amely abban fejeződik ki, hogy minden következő periódus első alcsoportjának elemei egészében véve már kevésbé kifejezett nemfémes, illetve erősebben kifejezett fémes tulajdonságokkal bírnak, mint az előző periódus elemei, bár a tulajdonságváltozások jellege ugyanaz marad.

Ez a minőségi ugrás első típusa. Ez jellemzi az egyik periódusról a másikra az áttérést.

Van azonban a minőségi ugrásnak egy másik típusa is, amely elméleti szempontból nem kevésbé fontos és az első alcsoportról a másodikra való áttérést jellemezi. A kívülről második elektronhéj kiegészülése a második alcsoport elemeinél azt eredményezi, hogy ezen elemek feltűnően különböznek az első alcsoport elemeitől, amelyek esetén a külső elektronhéj kiegészülése következik be.

Míg az első alcsoport elemeinél, ha azokat az egyes periódusokban balról jobbra vizsgáljuk, a fémes sajátságok rohamos csökkenése és a nemfémes tulajdonságok erősödése figyelhető meg, a második alcsoport elemeinél az említett csökkenés rendkívül meglassul, és soha sem ér el a tipikus nemfém-képződéshez, szemben az első alcsoport elemeivel.

Az első és a második alcsoport elemeinek kölcsönhatása ezt a képet mutatja mindegyik periódusban. Az említett kölcsönhatásokat, amelyek jellege szembeszökően dialektikus, *D. I. Mendelejev* sajátos éleslátással fogta meg, amidőn az elemeket különböző alcsoportokba sorolta be, anélkül, hogy atomszerkezetüket ismerte volna.

Várható-e, hogy az első és a második alcsoport elemei között a legkifejezettebb kémiai hasonlóságot fogjuk találni? Természetesen, nem. Ugyanazon csoport első és második alcsoportjába tartozó elemek mindegyikének kémiai hasonlósága határozottan ellentmond azok elektronszerkezetének és a dialektikus logikának.

Egyes kémikusok mégis úgy vélik, hogy az első és második alcsoport elemei között fel nem lelhető kémiai hasonlóság, *Mendelejev* periódusos rendszerének egyik hiányossága.

Ez az álláspont nyilvánvaló ellentmondásban van *Mendelejev* nézeteivel, aki nem egyszer hangsúlyozta, hogy az analógok kijelöléséhez (vagyis az elemeknek csoportokba való besorolásához) csupán a kémiai hasonlóságot felhasználni nem elég, mivel ez helytelen következtetéseket eredményezhet (l.: Válogatott művek, 2. köt., 147., 165., 299. old., 1934, oroszul).

Az analógiák megállapítására *Mendelejev* nem egyszerűen a kémiai hasonlóságot vette csupán igénybe, hanem az elemek egymással való összehasonlításának dialektikus módszerét alkalmazta: figyelembe vette a tulajdonságok összességét, és a törvényszerű különbségeknek nem tulajdonított csekélyebb jelentőséget, mint a törvényszerű hasonlóságnak. Ezt írta: »Ha az elemek sajátságait abból a célból tanulmányozzuk, hogy gyakorlati következtetéseket vonhassunk le, avagy kémiai-tudományos jóslásokba bocsátkozhassunk, egyaránt figyelmet kell fordítanunk azon csoport általános tulajdonságaira is, amelybe a kérdéses elem tartozik, valamint ezen elem egyéni sajátosságaira is. Csupán az ilyen összehasonlító tanulmányozás után és a tulajdonságok pontos mérései alapján bocsájtkozhatunk általánosításokba az egyes elemek sajátságait illetően. A mérhető tulajdonságok legfontosabbika most és még sokáig az atomsúly lesz« (ugyanott, 2. köt., 165. old., 1934. oroszul).

Arra a kérdésre tehát, hogy a kémiai hasonlóság a legfőbb kritériuma-e az analógok kijelölésének, nemlegesen kell válaszolnunk, azon nézőpont pedig, amelynek értelmében az elemeket kémiai hasonlóságuk alapján kell csoportokba foglalni, hibásnak tekintendő. Utóbbi nézőpontból kiindulva, a periódusos törvény jelenlegi problémáinak egyikét sem lehet megoldani, így a legfontosabbat

sem — a lantanidák és aktinidák helyének kérdését a periódusos rendszerben.

II. A lantanidák

Maga *Mendelejev* volt az első, aki megkísérelte a lantanidák helyének problémáját megoldani a periódusos rendszerben. Neki azonban a kérdés megoldása nem sikerült teljesen. Tankönyvében ezt írta: »Egyes ritka fémek számára, amelyek oxidja R_2O_3 alakú, nincs hely a periódusos rendszer III. csoportjában, bár a Ce = 140-től a Ta = = 183-ig két sor szabad hely is van azon elemek számára, amelyek atomsúlya 140—183 között mozog. E tekintetben személyes véleményem még semmi konkrétumot nem tartalmaz; nézetem szerint e kérdés egyike a periódusos törvényből fakadó legnehezebb feladatoknak« (A kémia alapjai, 624. old., 1906, oroszul).

A lantanidáknak *Mendelejev* rendszerében való elhelyezésével 30 éven át foglalkozott *Mendelejev* barátja is, *Brauner* cseh tudós, továbbá sokan mások. A probléma azonban megoldatlan maradt.

Csak miután *N. Bohr* 1922-ben megállapította, hogy a lantanidák esetén a kívülről számított harmadik elektronhéj egészül ki, ami nem gyakorol nagyobb befolyást az elemek kémiai tulajdonságaira, jutott a kémikusok többsége arra a megállapításra, hogy a lantanidáknak a lantánnal együtt egyetlen rekeszben kell helyet foglalniuk.

Ez az álláspont azonban ellentmond *Mendelejev* nézeteinek, aki nem talált a lantanidák számára helyet a 3. csoportban. Véleményünk szerint *Mendelejev* helyesebb úton járt el, amikor ezeket az elemeket különböző csoportokban helyezte el. Nem járt el azonban helyesen az alcsoportokba való besorolásuknál, ami azzal magyarázható, hogy annak idején semmiféle olyan adat még nem állt rendelkezésére, amelynek alapján e kérdést helyesen oldhatta volna meg.

A mai kémikusok hibás koncepcióit néhány filozófus is magáévá teszi. *B. M. Kedrov* például, hogy a lantanidák egyetlen rekeszbe való besorolását megindokolja, olyan elméletet állított fel, amelynek értelmében a »rekesz« és a »hely« a periódusos rendszerben nem egyértelmű fogalmak, és *Mendelejev* periódusos rendszere »valamely elemnek a rendszerben elfoglalt helyét nem kívánja külön rekesz alakjában ábrázolni« (Mendelejev periódusos rendszere és annak filozófiai jelentősége. Cikkgyűjtemény. 181. old., 1947, oroszul).

Mendelejev periódusos rendszere elvileg sohasem kerülte valamely elem helyének külön rekesz alakjában való ábrázolását, amiről félreérthetetlenül tanúskodik a »hely« Mendelejev-féle meghatározása: »A periódusos rendszerben minden elemnek meg van a maga helye, amelyet az a csoport (római számmal jelölendő) és az a vízszintes sor (arab számmal jelölendő) határoz meg, amelyben a kérdéses elem előfordul« (A kémia alapjai, 256. old., 1906, oroszul).

Ez pedig semmi más, mint a rekesz, ha az oszlopokat (csoportokat) és a sorokat vonalakkal választjuk el egymástól.

Mendelejev periódusos rendszerében csupán egyetlen eltérés fordul elő ettől a szabálytól: a 8. csoport (VIII. oszlop) elemeinek triádonkénti elhelyezése. Ez a kivétel azonban megingatja a periódusos törvényt, amit minden kémikus egybehangzóan elismer, így *B. M. Kedrov* is.

A rekesz a hely grafikus ábrázolása. A rekesz ilyen felfogása természetszerű és aligha vitatható.

Az a körülmény, hogy maga *Mendelejev* nem használta a »rekesz« szót, és az egyes helyeket nem választotta el egymástól vonalakkal, nem változtat a dolog lényegén, mivel egy helyen — az előbbi meghatározás értelmében — nem fordulhat elő két vagy több elem, függetlenül attól, hogy e helyet rekesznek fogjuk-e nevezni vagy sem.

A lantanidáknak egy rekeszbe való összpontosítása következésképpen nem más, mint a periódusos törvény nyilvánvaló érvénytelenítése. Amint az alábbiakban ki fogjuk mutatni, a lantanidáknak azon csoportok 3. alcsoportjában kell helyet foglalniok (a 8. csoport kivételével), amelyekbe azokat *Mendelejev* sorolta be.

III. A periódusos törvény és az ellentétek egységének törvénye

A jelenségekben és tárgyakban rejlő ellentmondások felfedése a dialektikus módszer feladatainak egyike.

A kémikusok gyakran hoznak fel az ellentétek egységének illusztrálására olyan példákat, mint a fémek és nemfémek, a savak és bázisok stb., — egyszóval mindazt, ami — véleményük szerint — ellentétes tulajdonságokkal bír. Mint ismeretes, *Engels* óva intett a nevezett törvény ilyenfajta értelmezésétől. Így írt: »Míg a dolgokat mozdulatlanoknak és élettelenekeknek tekintjük, mindegyiket külön-külön, egyiket a másik mellett és egyiket a másik után, természetszerűleg semmiféle bennük rejlő ellentmondásra nem bukkanunk. Meghatározott tulajdonságokkal fogunk így találkozni, amelyek részint közösek, részint különbözőek vagy ellentmondanak egymásnak, utóbbi esetben azonban különböző dolgok között oszlanak meg, úgyhogy semmiféle belső ellentmondást a dolgokban nem látunk« (Antidühring, 113. old., 1950. oroszul).

Lehet-e azonban ezen idézetből azt a következtetést levonni, hogy különböző tárgyak tanulmányozása esetén az ellentétek egységének törvénye nem alkalmazható? Nem, ilyen következtetést nem vonhatunk le.

Az ellentétek egységének törvényét fel lehet és fel kell használnunk a különböző tárgyak tanulmányozása során. Ehhez azonban egy feltételt kötelezőleg be kell tartanunk: meg kell állapítanunk, hogy a különböző tárgyak miféle kapcsolatokban állnak egymással. Mivel pedig a tárgyak közötti kapcsolatok száma végtelen nagy lehet, ki kell közülük választanunk a legfontosabbakat, a leglényegesebbeket, vagyis éppen azokat, amelyek határain belül az adott tárgyakat tanulmányozni kívánjuk. A természet tárgyainak kölcsönös összefüggése és feltételezettsége keretein belül, vagyis a világ anyagi egységét meghatározó összefüggés

keretein belül például teljes joggal beszélhetünk bármely két tárgy közötti azonosságról vagy ellentmondásról. Ha a tárgyakat kevésbé tág határok között tanulmányozzuk, például egyes osztályaikat, családjaikat, nemüket vagy fajukat vesszük csak figyelembe, szűkülnek a keretei az ellentétek egységéről szóló törvény alkalmazhatóságának is.

De miért kell a különböző tárgyak tanulmányozása során azokat valamiféle közös vonásokkal összekapcsolnunk, mielőtt az ellentétek egységének törvényét rájuk vonatkoztatnók? Azért, mert e kapcsolat a különböző tárgyaknak egy egységes egész jellegét kölcsönzi. Hiszen lényegében véve egyetlen tárgyat sem tekinthetünk mint olyant valami teljesen individuálisnak, véglegesnek, különböző »tárgyakból« nem állónak, vagyis olyannak, amely nem tevődik össze részekből, illetve részecskékből, amelyeket közös kötelék fűz egybe, és amelyek az adott tárgyat alkotják. Valamely tárgy csak addig létezik, amíg ezen részek (részecskék) között fennáll a kapcsolat. Amint azonban e kapcsolat megszakad, megszűnik létezni az adott tárgy is, a reá jellemző azonosságok és ellentmondások minden ismertetőjelével együtt. Emellett az adott tárgy minden alkotórészét, illetve részecskéjét (pl. sejtjét, molekuláját, atomját stb.) ismét önálló »tárgyként« szemlélhetjük, amely meghatározott körülmények között önállóan létezhet, és maga is még kisebb részecskékből áll, amelyeket valamely szükségszerű kapcsolat fűz össze egymással.

Az elmondottak teljes egészükben érvényesek a periódusos törvényre is. Mielőtt az elemek közötti hasonlóságról, illetve különbségekről beszélnénk, pontosan meg kell határoznunk, hogy milyen összefüggések, kapcsolatok korlátain belül fordulnak elő ezek az elemek. Ha úgy vesszük, hogy az általános összefüggés, vagyis az egész rendszer határain belül fordulnak elő, akkor lehet is, kell is bármely elemek közötti hasonlóságról, illetve különbségekről beszélni, függetlenül attól, hogy mely csoportba, alcsoportba vagy periódusba tartoznak azok. Ha viszont az elemeket egy olyan összefüggés határain belül tanulmányozzuk, amelyet valamely csoport, alcsoport vagy periódus határoz meg, a közöttük fennálló hasonlóságot, illetve különbségeket ezen kapcsolat keretei között kell szemlélnünk. Vegyünk egy konkrét példát.

Az a kérdés, hogy a hidrogénnek mely csoportba (az 1.-be, vagy a 7.-be) kell tartoznia, jelenleg még nem tekinthető megoldottnak. *D. I. Mendelejev* úgy vélte, hogy a hidrogénnek az 1. csoportban van a helye. *B. V. Nyekraszov* és mások — a halogénekhez való bizonyos hasonlósága alapján — a hidrogént a 7. csoportba sorolják. *B. M. Kedrov* és hívei szerint a hidrogén az 1. csoportba is, a 7. csoportba is tartozik, mégpedig azért, mert részint a fémekhez, részint pedig a halogénekhez hasonlít.

Ahhoz azonban, hogy helyesen oldjuk meg azt a kérdést, hogy hol foglaljon helyet a hidrogén — az 1. vagy a 7. csoportban —, a hasonlóságot és a különbséget nem általában kell tekintenünk, hanem meghatározott összefüggések keretein belül, vagyis vagy az 1. csoport vagy a 7. csoport keretein belül. A hidrogénnek pedig végső soron ott kell állnia, ahol a közötte és az adott csoport elemei között fennálló hasonlóságok, illetve különbségek törvényszerűeknek bizonyulnak.

Vizsgáljuk meg, miben jut kifejezésre a hidrogénnek az 1. csoport elemeihez való hasonlósága, illetve azoktól való különbözősége.

A hasonlóság a külső elektronok azonos számából (1 vegyértékelektron) áll. Ez okból kifolyólag a hidrogén fémként viselkedik; képes például a fémeket vegyületeikben helyettesíteni stb.

A különbség lényege az elektronhéjak különböző száma: a hidrogénnek egyetlen elektronhéja van, minden további elemnél a héjak száma növekszik. Ez arra vezet, hogy az I. oszlop 1. alcsoportja elemeinek az alábbi kémiai jellemzés felel meg: a legtöbb elektronhéjjal rendelkező fém, vagyis az a fém, amelynek atomrádiusza az adott csoporton belül a legnagyobb, egyben a legaktívabb. Az elektronhéjak számának csökkenésével a fémek aktivitása csökken. Az 1. csoport elemeinek tulajdonságai tehát a franciumtól a nátrium felé haladva változnak.

Minthogy e fémek külső elektronjainak száma ugyanaz, egyszersmind pedig több elektronhéjjal rendelkeznek, mindnyájan nagyon hasonlítanak egymáshoz. Észrevehetőbb különbségek csak a nátriumnál kezdenek fellépni, amely 3 elektronhéjjal rendelkezik. Amikor azonban elérünk a litiumig, amelynek mindössze 2 elektronhéja van, a közötte és a többi alkálifémek között fennálló hasonlóság jelentékeny mértékben csökken. A különbségek észrevehetőbbé válnak a hasonlóságnál. Kémiai sajátságai tekintetében a litium jobban hasonlít a 2. csoportba tartozó magnéziumhoz, mint az alkálifémekhez, bár a valóságban utóbbiak analógjai közé tartozik.

Várhatjuk-e azt, hogy a hidrogénre való áttérés során — amikor a hidrogénnek csupán egyetlen elektronhéja van — a fémes sajátságok még nagyobb mértékben fognak csökkenni és nemfémes tulajdonságok jelennek meg? Ez nem csupán várható, hanem természetszerű is, mivel megfelel a különbségek törvényszerű növekedésének, annak, hogy az elemeket alulról felfelé vizsgálva a fémes tulajdonságok nemfémesekbe mennek át. Az 1. alcsoportok elemeire vonatkozó ezen törvényszerűség alól *Mendelejev* periódusos rendszerében nincs kivétel.

Ezekután pedig próbáljuk meg a hidrogént a 7. csoportban elhelyezni, és tegyük vizsgálat tárgyává, hogy miben rejlik a halogénekhez való hasonlósága, illetve azoktól való különbsége.

A hidrogénnek a halogénekhez való hasonlósága abban nyilvánul meg, hogy például vegyes fémekkel olyan hidrideket képez, amelyek sajátságaik tekintetében a halogenidekre emlékeztetnek.

Különbsége abban nyilvánul meg, hogy külső elektronok száma a hidrogén esetén 1, a halogének esetén pedig 7; a hidrogénnek egyetlen elektronhéja van, a halogének elektronhéjainak száma pedig 2—7-ig terjed.

Itt tehát annak nyilvánvaló esetével állunk szemben, hogy az összehasonlítandó atomok elektronszerkezete között nincs hasonlóság. Lehetséges azonban, hogy a hidrogén és a halogének közötti

kémiai hasonlóság, illetve különbség még törvényszerűbb, mint a hidrogén és az alkálifémek közötti hasonlóság, illetve különbség.

Mint már megjegyeztük, *Mendelejev* periódusos rendszerében található egy kivételt nem ismerő világos és jellegzetes törvényszerűség, nevezetesen az, hogy az 1. alcsoportok elemeinek fémes sajátságai fokozatosan a nemfémesekbe mennek át, ha azokat alulról felfelé vizsgáljuk. Különösen jól látható ez az átmenet a halogének esetén, amelyek legfelső tagja az egész rendszer legaktívabb nemfémje — a fluor. A hidrogént tehát a fluor fölé helyezni annyit tesz, mint még kifejezettebb nemfémes tulajdonságokat várni tőle, mint a fluortól, — ami a valóságban nincs így. A hidrogén és a halogének közötti hasonlóságok, illetve különbségek ennélfogva n e m t ö r v é n y s z e r ű e k, a hidrogénnek tehát az I. oszlopban kell helyet foglalnia, nem a VII.-ben.

Ezt a módszert, vagyis az adott kapcsolaton belüli hasonlóság, illetve különbségek terén mutatkozó törvényszerűségek felderítését bármely más elem esetén is alkalmazhatjuk, habár a kapott eredmények egyértelműsége nem lesz természetszerűleg minden esetben egyforma.

IV. Az elemek osztályozásának elvei D. I. Mendelejev periódusos rendszerében

Sem a kémiai hasonlóság, sem a vegyérték, sem a fizikai vagy más tulajdonságok nem szolgáltak külön-külön véve, *Mendelejev* számára az osztályozás alapjául.

»A kémia alapjai« c. könyvének első három kiadásában (1877-ig) azonban *D. I. Mendelejev* az alábbi címet írta táblázatai fölé: »Az elemek periódusos rendszere, amely atomsúlyaikon és kémiai hasonlóságukon alapul«, — ami látszólag ellentmond az előbb elmondottaknak. Ez a körülmény — véleményünk szerint — abban leli magyarázatát, hogy a »kémiai hasonlóság« fogalmát *Mendelejev* nem csupán az elemek közötti tényleges kémiai hasonlóság kifejezésére használta, hanem a csak igen kevés ismertetőjelen alapuló analógia kifejezésére is. Ezt írta: »Az elemek hasonlósága, illetve különbözősége felől olyan mérhető ismertetőjelek alapján mondhatunk ítéletet, mint a kristályforma, a sűrűség, az atomsúly és vegyületeik formái« (Válogatott művek, 2. köt., 275. old., 1934, oroszul).

*Mendelejev*nek az osztályozás alapját képező fő ismérvekkel kapcsolatos nézetei azonban nem maradtak változatlanok, hanem határozott fejlődésen mentek keresztül.

Így munkájának hatodik és további kiadásaiban *Mendelejev* nem csupán nem használja a »mely a kémiai hasonlóságon alapul« szavakat, hanem eltér attól a nézőponttól is, amelynek az első öt kiadásban híve volt, nevezetesen, hogy az osztályozás alapját az atomsúlyok és vegyületek formái képezik.

A hatodik kiadásban (1895) *Mendelejev* már az elemek összes tulajdonságainak felhasználásáról beszél, 1898-ban pedig azt írja, hogy »a törvény mindig a változók egymásnak való megfelelése, mint függvényszerű kapcsolatok az algebrában. Következésképpen, ha az elemek esetén az atomsúly az egyik változó, az elemek periódusos törvényének felderítése céljából másik változóként más tulajdonságaikat kell igénybe vennünk, a funkcionális összefüggést keresve. Ha az elemek sok tulajdonságát vesszük figyelembe, mint például aciditásukat, illetve bazicitásukat, a hidrogénhez, illetve az oxigénhez való affinitásukat, atomosságukat, avagy megfelelő, vegyületeik összetételét, bizonyos (pl. a klórral alkotott) vegyületeik képződéshőjét, avagy akár (egyszerű, illetve a megfelelő képletű összetett testek alakjában vett) fizikai sajátságaikat stb., felvázolhatjuk a periodikus egymásra következtetést az atomsúly függvényében« (ugyanott, 417. old., 1934, oroszul).

Mihelyt azonban a periódusos törvény már megvolt, az elemeknek a periódusos rendszerben való elhelyezéséhez az alapot maga a periódusos törvény szolgáltatta, éspedig éppen az a h e l y, amelyet az egyes elemek a periódusos rendszerben elfoglalnak.

Ennek bizonyítéka az a tény, hogy a periódusos törvény felfedezése után *Mendelejev* sok esetben megváltoztatta magát az atomsúlyt (berillium, cérium, urán stb.) és a vegyértéket (berillium, urán, indium stb.) is, és nem tulajdonított már jelentőséget sem a nem egyező vegyületformáknak, sem az oszlopszámtól eltérő vegyértékűségnek (vas, kobalt, nikkel, arany stb.), sem a kémiai hasonlóság hiányának ugyanazon csoporton belül (berillium és alkáliföldfémek, kálium és réz, mangán és klór stb.) abban az esetben, ha az előbb felsorolt vagy egyéb jellemvonások e l l e n t m o n d á s b a n á l l t a k az elemnek a periódusos törvény által megszabott helyével.

Mai szemléletünk szerint az elemek helyét az atommag töltéseinek száma és az elektronhéjak szerkezete határozza meg. Azt hihetnők, hogy ezen ismertetőjeleken kell alapulnia az elemek osztályozásának is. Az efféle osztályozásra irányuló nagyszámú kísérlet egyike sem volt azonban eredményesnek mondható. Ennek az a magyarázata, hogy *Mendelejev* periódusos rendszere mindenekelőtt k é m i a i rendszer. Az atomok szerkezete viszont távolról sem minden esetben befolyásolja az elemek kémiai sajátságait. Vagyis, ha a kémiai osztályozás alapjául az atomok szerkezetét választanók, az alábbi feltételt kellene betartanunk: az atomok szerkezetének csupán azon vonatkozásait venni figyelembe, amelyek befolyást gyakorolnak az elemek kémiai szerkezetére és eltekinteni azoktól, amelyek az elemek kémiai szerkezetére nincsenek hatással.

Ha ezt a feltételt nem tartjuk be, elkerülhetetlenül hibákat fogunk elkövetni az elemek kémiai osztályozásában, maga az atomszerkezet felhasználása pedig formálissá válik.

Az atomszerekezet formális felhasználásának példája gyanánt a Bohr—Thomson-rendszer szolgálhat, amely nem veszi figyelembe az elemek sajátságaira specifikus és döntő befolyást gyakorló *s*-, *p*-, *d*- és *f*-elektronokat, és elhagyja az elemeknek alcsoportokba való beosztását.

Az atomszerkezet formális felhasználásának másik példája *Ja. K. Szürkin* és *M. E. Djatkina* rendszere (l. *Ja. K. Szürkin* és *M. E. Djatkina*: »A kémiai kötés és a molekulák szerkezete« c., 1946-ban megjelent könyvét).

E rendszerben — éppen megfordítva — minden elem helyének fölösleges részletezésével találkozunk, atomjaikban előforduló minden egyes elektron kvantumállapotai alapján.

Energetikai szintjeik közelfekvő volta folytán egyes elektronok az egyik kvantumállapotból egy másikba előbb mehetnek át, mintsem elektronhéjuk stabilis állapotúvá telítődése befejeződne. Az ilyen átmenetet rendszerint nem kíséri az elemek tulajdonságainak jelentékenyebb megváltozása; az efféle átmenet esetén nem szenved csorbát *Mendelejev* periódusos rendszeréből kiolvasható törvényszerű hasonlóságuk, illetve különbségük. Az elemek kémiai osztályozása szempontjából tehát az előbb említett részletezés teljesen haszontalan.

Úgy véljük, hogy az elemeknek *Mendelejev* periódusos rendszerében való tévedésektől mentes elhelyezése szempontjából elégséges az atom szóban forgó alhéj-kiegészülésének csupán kezdetét, illetve végét figyelembe venni.

V. Az elemek közötti fő kapcsolatok D. I. Mendelejev rendszerében

Mendelejev periódusos rendszerében az elemek között az alábbi fő kapcsolatokat figyelhetjük meg:

1. Azt az általános érvényű kapcsolatot, amelyet a periódusos rendszer egészében kifejez. E kapcsolatot az határozza meg, hogy az összes elemek atomjainak felépítése egytípusú, és ugyanazon szerkezeti egységekből (protonokból, neutronokból, elektronokból) történik.

Az elemek ezen általános kapcsolatának a periódusos törvény alakjában való kifejezése alapvető jelentőségű tudományos-filozófiai szempontból: egész anyagi világunk eredetének egységét bizonyítja.

2. A periódusok által kifejezett kapcsolatot. A kapcsolat e fajtáját az elektronhéjak száma határozza meg.

3. A fő (első) alcsoport által kifejezett kapcsolatot. A kapcsolat ezen fajtáját a legkülső elektronhéj *s*-, illetve *p*-elektronok által való kiegészülése jellemzi.

Az első alcsoport elemeinél a külső héj *s*-, illetve *p*-elektronjainak összege megegyezik a csoport (oszlop) számával. E törvényszerűség alól csupán a nemesgázok képeznek kivételt, amelyek a 0-adik csoportba tartoznak, bár külső (*s*) elektronjai számának tekintetében a héliumnak a 2. csoportba, a többi nemesgázoknak pedig — *s*- és *p*-elektronjaik együttes száma alapján — a 8. csoport 1. alcsoportjába kellene kerülniük.

4. A mellék- (második) alcsoport által kifejezett kapcsolatot. E kapcsolatot az utolsó előtti elektronhéj *d*-elektronok útján történő kiegészülése (telítődése) jellemzi.

Az utolsó és utolsó előtti héj stabil állapotáig gyarapodó *s*- és *d*-elektronok együttes száma egyenlő a csoport számával. E törvényszerűség alól *Mendelejev* periódusos rendszerében az alábbi kivételek fordulnak elő: a kobalt, a ródium és az iridium a 8. csoportban (VIII. oszlopban) foglalnak helyet, holott a IX. oszlopban kellene állniuk, bár ilyen a periódusos rendszerben nincsen.

A nikkel, a palládium és a platina szintén a 8. csoportban fordul elő, bár utolsó, illetve utolsó előtti elektronhéjuk *s*- és *d*-elektronjainak száma alapján ezen elemeknek a X. oszlopban kellene helyet foglalniuk, bár ez az oszlop sem létezik a periódusos rendszerben.

A kapcsolat *ötödik* fajtáját a kívülről számított harmadik elektronhéjnak *f*-elektron útján történő kiegészülése jellemzi. A kapcsolat ezen faja a mai periódusos rendszerben semmiféle módon nem jut kifejezésre, minthogy az *f*-elektronokkal rendelkező összes elemek a periódusos rendszer határain kívül nyertek elhelyezést.

A logika pedig azt mondja, hogy mindazon elemeknek, amelyeknél a kívülről számított harmadik elektronhéj *f*-elektronokkal való kiegészülése megy végbe, a 3. alcsoportban kellene elhelyezést nyerniük, amely alcsoport az elemek periódusos rendszerében nincs meg.

A 3. alcsoport létrehozásával *Mendelejev* periódusos rendszere befejezett alakot nyer, összes törvényszerűségei pedig dialektikailag helyesekké válnak.

A 3. alcsoport létrehozása ugyanakkor megoldja az aktinidák elhelyezésének kérdését* is.

Felmerül azonban a következő kérdés: ha a 3. alcsoport elengedhetetlen láncszeme a periódusos rendszernek, miért nem alkotta meg azt maga *Mendelejev*?

Ennek csak az lehet a magyarázata, hogy *Mendelejev* abban az időben nem rendelkezett az összes szükséges adatokkal.

Mendelejev azonban — eltekintve attól, hogy nem hozta létre a 3. alcsoportot — a periódusos törvény követelményeit úgy igyekezett kielégíteni, hogy a lantanidák számára különböző csoportokban (oszlopokban) biztosított helyet, bár látta, hogy a probléma helyes megoldása nem érhető így el.

De miért nem bizonyult elfogadhatónak a lantanidák különböző csoportokban való Mendelejev-féle elhelyezése?

Azért, mivel ilyen elhelyezés esetén a lantanidák egyenes analógjaivá válnak vagy az 1. alcsoportok elemeinek vagy a 2. alcsoportok elemeinek. A valóságban pedig sem ezek, sem azok. A lantanidák az említett alcsoportok elemeinek csak közvetett analógjai. A 3. alcsoportot éppen ezért szükséges létrehozni.

A kapcsolat 6. fajtája az összes (első, második, és harmadik) alcsoportok elemeit egyesíti csoportokba, (*s*—*p*), (*s*—*d*), illetve (*s*—*d*—*f*)-elektronjaik együttes száma alapján, amely elektronok rendre a legkülső, a kívülről számított második, illetve a kívülről számított harmadik elektronhéjat töltikfel**.

* *P. W. Shenk* alátámasztja a lantanidák és aktinidák problémájának ezen megoldását (Angewandte Chemie, 1951. 6. sz.).

** Részletesebben l.: Zs. Obscsej Organicseszkoj Himii, IX. 1949. 396.

A kapcsolat 7. fajtáját az jellemzi, hogy az elemek között teljes a hasonlóság atomjaik szerkezete terén, mind az atommagok pozitív töltéseinek száma, mind az elektronhéjak szerkezetének jellege tekintetében. A köztük levő különbség mindösze az atommagok neutronjainak különböző számában áll.

Az ilyen (egymással ilyen kapcsolatban álló) elemeket izotopoknak nevezzük, és egyetlen rekeszbe soroljuk be őket. Semmiféle más elemek, amelyek között másfajta különbözőségek állnak fenn, nem foglalhatók össze közös rekeszben.

VI. A horizontális analógia

Az előbbiek során megtárgyaltuk azokat a minőségi ugrásokat, amelyek egyik periódusból a másikba, illetve egyik alcsoportból a másikba való áttérés során lépnek fel.

Tisztázatlanul maradt azonban az a kérdés, hogy milyen típusba kell sorolni azokat a változásokat, amelyek ugyanazon (vízszintes) sor egyik eleméről a másikra való áttérés folyamán tapasztalhatók. Rejtett mennyiségi változásokról van-e itt szó, avagy minőségi ugrásokkal állunk szemben?

Ha létrehozzuk a 3. alcsoportot, és minden elem számára külön rekeszt biztosítunk, az alábbi törvényszerű képét kapjuk az egyik elemről a másikra való áttérésnek: az 1. periódusban a hidrogénről a héliumra való áttérés során gyökeres minőségi ugrás tapasztalható, amelynek magyarázata az, hogy e két elemnek mindössze egy elektronhéja van; a 2. periódus elemeinél az egyik elemről a másikra történő áttérés során a minőségi ugrások kevésbé kifejezettek. Minél több elektronhéjjal rendelkeznek az atomok, annál kevésbé kifejezettek azok a minőségi ugrások, amelyeket a legkülső elektronhéj elektronjainak számbeli növekedése idéz elő.

Az 1. alcsoportok összes elemeinél azonban a legkülsőbb héj kiegészülésekor minden esetben minőségi ugrások tapasztalhatók.

Az egyik elemről a másikra való áttérésnek más képével találkozunk a 2. alcsoportokban, ahol a kívülről számított második elektronhéj egészül ki. Itt a minőségi ugrások jóval gyengébben fejeződnek ki.

A 2. alcsoportok elemei között ennélfogva jelentős kémiai hasonlóság figyelhető meg. Ez a hasonlóság a horizontális analógia jellegét viseli magán. A nagy periódusok középső elemei (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) és az 5. illetve 6. periódus megfelelő elemei közötti horizontális típusú analógiát maga *Mendelejev* fedezte fel; ezen analógia nagy jelentőséggel bír a periódusos rendszer helyes értelmezése terén.

Különös jellegzetességgel fejeződik azonban ki a horizontális analógia a lantanidáknál, amelyek esetén a kívülről számított harmadik elektronhéj egészül ki. Az aktinidáknál az analógia ezen típusa kevésbé kifejezett, mint a lantanidáknál, ami avval magyarázható, hogy esetükben a kívülről számított harmadik elektronhéj távolabb helyezkedik el az atommagtól, következésképpen kémiailag aktívabb.

Mendelejev periódusos rendszerében tehát az elemek között az analógia két fajával találkozunk: a függőleges (vertikális) analógiával az alcsoportokban és a horizontális analógiával az egyes sorokban.

Beigazolódnak tehát a nagy tudós szavai: »Lehetséges, hogy az elemek csoportokba való sorolásának rendszere e csoportok közelebbi tanulmányozása következtében olyan módon fog megváltozni, hogy a rendszer meghatározott helyein hasonlóság vehető majd észre a vízszintes sorok tagjai között, más helyen pedig a függőleges oszlopok tagjai között találkozunk majd hasonlósággal« (Válogatott művek, 2. köt., 14. old., 1934, oroszul).

Semmibe vehetjük-e Mendelejev periódusos rendszerének ezen törvényszerűségét? Semmiesetre sem. Nélküle a periódusos törvényt csak hézagosan és nem teljesen helyesen értékelhetnénk.

VII. D. I. Mendelejev periódusos rendszerének kémiai tartalmáról

Egyes szerzők úgy igyekeznek beállítani a dolgot, mintha a lantanidáknak különböző csoportokba való besorolása a kémiai tartalom tekintetében szegényebbé tenné *Mendelejev* periódusos rendszerét.

Ez a nézőpont természetesen abból a hamis feltételezésből táplálkozik, amelynek értelmében az analógok megválasztásának legfőbb kritériuma a kémiai hasonlóság. A valóságban ez nincsen így.

Mendelejev periódusos rendszerében az alábbi törvényszerűség tapasztalható az 1. és 2. alcsoport elemeinek kémiai kapcsolatai terén:

A legnagyobb kémiai hasonlóság a 3. csoport 1. és 2. alcsoportjainak elemei között figyelhető meg (szkandium—gallium stb.).

Jelentős hasonlóság tapasztalható a 4. csoport különböző alcsoportjainak elemei között is (szilícium—titán stb.).

Az 5., 6. és 7. csoportra való áttérés során azonban a hasonlóságok fokozatosan eltűnnek, a különbségek pedig erősebbekké válnak. A különbségek élesen fejeződnek ki a 7. csoport különböző alcsoportjainak elemeinél (klór—mangán stb.), a legélesebben pedig a 8. csoport elemeinél nyilvánulnak meg, nevezetesen egyfelől a nemes gázok (neon, argon stb.), másfelől a vas, ruténium és ozmium között, ha a nemesgázokat az 1. alcsoportba, a vasat, ruténiumot és ozmiumot pedig a 8. csoport 2. alcsoportjába soroljuk.

Jelentékeny különbségek állnak fenn még az 1. csoport 1., illetve 2. alcsoportjának elemei között is (kálium—réz stb.), a 2. csoportban azonban (kalcium—cink stb.) e különbségek csökkennek és ismét teljesen eltűnnek a harmadik csoport elemeinél, élesen kifejezett hasonlóságnak adva helyet.

A felvázolt kép kifejezi az 1. és 2. alcsoportok elemei között fennálló törvényszerű kémiai hasonlóságot, illetve különbözőséget, amelynek okát az atomok szerkezetében bekövetkező megfelelő válto-

zások területén kell keresnünk. Ez a kép teljes egészében megmarad, amikor a lantanidákat hasonlítjuk össze a 2. (illetve 1.) alcsoportok elemeivel.

A lantanidák és a 2. (illetve 1.) alcsoportok elemei között a legnagyobb hasonlóság szintén a 3. csoportban figyelhető meg (lantán—gadolínium—lutécium stb.).

Jelentős hasonlóság tapasztalható a 4. csoport elemei között is (cirkon—cérium—terbium—hafnium). (Mellesleg megemlítjük, hogy a cérium és a 4. oszlop elemei közötti analógiát kétségkívül maga *D. I. Mendelejev* állapította meg, amikor előbbit a IV. oszlopba sorolta be.)

Az 5., 6. és 7. csoportra áttérve a hasonlóság eltűnik, mint ahogy eltűnik az 1. és 2. alcsoport elemei között is.

Csakhogy a kémiai hasonlóság eltűnése itt gyorsabb, mint az 1., illetve 2. alcsoport elemeinél, mivel a kívülről számított 3. elektronhéjba tartozó elektronok számának növekedése (a lantanidáknál) a kémiai aktivitás rohamosabb csökkenését eredményezi, mint a kívülről számított második héjon elhelyezkedő elektronok számának növekedése.

Az 1. csoportban (arany—szamárium—tulium) a különbség még eléggé nagy, amint nagy az 1. és 2. alcsoport elemei (cézium—arany stb.) között is, bár a vegyérték csökkenése itt ugyanúgy fellép (például a kétértékű szamárium esetén), mint a 2. alcsoport elemeinél (réz, ezüst és arany).

A 2. csoportban a különbségek csökkennek, és megjelennek a hasonlóság félreérthetetlen ismertetőjelei. Így az európiumnak és az itterbiumnak 2 a vegyértéke, szulfátjaik pedig sajátságaik tekintetében erősen emlékeztetnek az alkáliföldfémek szulfátjaira.

A 3. csoportban ismét határozottan kifejezett hasonlóság figyelhető meg mindhárom alcsoport elemei között.

Így fest a lantanidák és a 2. (illetve 1.) alcsoportok elemei közötti törvényszerű kémiai hasonlóság, illetve törvényszerű kémiai különbözőség. Semmiben sem különbözik tehát az 1. és 2. alcsoportok elemei közötti törvényszerű összefüggések előbb vázolt képétől. Ez tökéletesen meggyőző bizonyíték arra vonatkozólag, hogy a lantanidák különböző csoportokba sorolandók be.

Az aktinidák közvetlen analógjai a lantanidáknak, minthogy elektronszerkezetük analóg (esetükben szintén a kívülről számított harmadik elektronhéj töltődik fel), ennélfogva tehát szintén a különböző oszlopok (I.—VII. oszlop) 3. alcsoportjaiba sorolandók be.

Mindaz, amit a lantanidák, illetve az 1. és 2. alcsoportok elemei közötti kémiai kapcsolatokról mondottunk, vonatkozik az aktinidákra is. Az aktinidáknak azonban van néhány sajátos tulajdonságuk, nevezetesen az, hogy kémiailag nem hasonlítanak olyan mértékben egymásra és a 3. csoport elemeire, mint a lantanidák. Éppen ellenkezőleg, egyik-másik aktinida kémiai tulajdonságai tekintetében élesen különbözik társaitól és a 3. csoport elemeitől, ugyanakkor analógiát árul el a 4., 5. és 6. csoportok elemeivel (pl. a tórium, a protaktínium és az urán).

Az aktinidákat következésképpen még abban az esetben sem helyezhetjük el csupán a III. oszlopban, ha egyedül a kémiai hasonlóságra támaszkodunk, bár egyik-másik modern táblázat szerzője így jár el.

Az aktinidák kettős — pontosabban hármas — analógiáját (a lantanidákkal közvetlenül, a 2., illetve 1. alcsoportok elemeivel pedig közvetetten analógok) csupán a 3. alcsoport beiktatásával juttathatjuk kifejezésre.

Befejezésül alá kell húznunk, hogy a periódusos törvény egyes pontjainak közleményünkben szereplő taglalása — csakúgy, mint egyes elemeknek (a lantanidáknak és aktinidáknak) evvel kapcsolatban javasolt új elhelyezése — semmiképpen sem érvényteleníti azokat a helyes törvényszerűségeket, amelyek *Mendelejev* periódusos rendszerének alapját képezik, nevezetesen a csoportokon, illetve alcsoportokon belüli kémiai hasonlóságot, a legtöbb elem legnagyobb pozitív vegyértékének és oszlopszámának egybeesését stb. E törvények általunk javasolt értelmezése csupán pontosabbá teszi azokat abban az értelemben, hogy a kémiai hasonlóságnak a rendszer meghatározott helyein kémiai különbségbe kell átcsapnia, és hogy a törvényszerű különbségeknek *Mendelejev* periódusos rendszerében ugyanolyan természetes létjogosultsága van, mint a törvényszerű hasonlóságoknak.

Amennyiben magunkévá tesszük ezt az álláspontot és elvetjük azt a metafizikus szemléleti módot, amelynek értelmében a hasonlóság a csoportanalógok kiválasztásának legfőbb, sőt talán egyetlen kritériuma, függetlenül attól, hogy e hasonlóság a kémiai, a fizikai vagy más tulajdonságokban jut-e kifejezésre, a periódusos törvény összes problémáinak megoldása egyszerűbbé válik számunkra, magát a periódusos törvényt pedig mélyebben és tökéletesebben fogjuk megérteni.

(Oroszból fordította: *Gyenes Péter*)

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 870 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 37516/55 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Vegyészeti Intézetünk Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

61. évfolyam, 1955. december

VI. k
385.

A deutérium elektrolízises szétválasztási tényezőjére vonatkozó vizsgálatok

CZIKE KÁLMÁN és FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA

A hidrogén izotopját, a deutériumot *Urey*, *Brickwedde* és *Murphy*[1] mutatták ki először 1932-ben a hidrogén gáz színképében. Mivel mind a fizikában, mind a kémiában a deutérium és oxidja, a nehézvíz igen nagy jelentőségű, előállításukra számos eljárást dolgoztak ki. Az előállítások kiindulási anyaga a természetes víz (0,013—0,016 mól-% D) és a természetes hidrogén (0,007—0,0052 mól-% D). Az előállítási módszerek közül jelentősebbek a következők:

1. elektrolízis,
2. diffúzió
   a) közönséges diffúzió,
   b) termodiffúzió,
3. kicserélődési reakció,
4. desztilláció,
5. frakcionált deszorpció vízből és hidrogénből,
6. kémiai eljárások.

Az első három módszert nagyiparilag is megvalósították, míg a többi módszernek csak elméleti jelentősége van.

Az előállítási módszerek közül legelterjedtebb az elektrolízis. Az eljárás azon a tényen alapszik, hogy a deutérium elektrolízises leválással kapcsolatos túlfeszültsége nagyobb, mint azonos körülmények között a hidrogéné, így a nehezebben felszabaduló deutérium az elektrolitban feldúsul.

Az elektródfolyamatok több lépésben mennek végbe, míg a hidratált ionból molekuláris gáz lesz. Ezek a lépések a következők[2]:

1. Az ionnak az elektródhoz való jutása.
2. Az ion dehidratációja.
3. Az ion neutralizációja:

$$Me + H^+ + e = Me - H$$

mely folyamat alatt egy proton átmegy az elektród felületére és ott adszorbeálódik (Me az elektródfém).

4. Az adszorbeált hidrogén molekulává egyesülése és deszorpciója:

$$Me - H + Me - H = Me + H_2$$

5. Az oldott hidrogén buborékká való egyesülése és eltávozása az oldatból.

E lépések közül a leglassúbb a sebességmeghatározó folyamat. Mivel a hidrogén és deutérium sebességmeghatározó elektródfolyamatai közül a deutériumé a lassúbb, a deutérium túlfeszültsége nagyobb azonos elektródon.

A szerzők abban megegyeznek, hogy a hidrogén- és deutérium-ion mozgékonysága azonos, és a dehidratációjuk között sincs különbség[3]. Valószínű tehát, hogy a 3. és a 4. lépés döntő a szétválasztásban. *Erdey-Grúz* és *Volmer*[4] megállapításai alapján az ionok semlegesítése a leglassúbb, tehát sebességmeghatározó részfolyamat, azonkívül *Bell* és *Wolfenden*[5] szerint a szétválás azonos különböző elektródokon, ezért nem lehetséges, hogy a 4. lépés legyen a sebesség meghatározó folyamat. *Topley*, *Eyring* és *Edwards*[6] szerint azonban a szétválás függ a katódfém anyagától, tehát az ionok neutralizációja mellett a deszorpció is szerepet játszik.

Az izotop-arány eltolódást az elektrolízis alatt a szétválasztási tényezővel szokták megadni:

$$\alpha = \frac{(D/H)\text{elektrolitban}}{(D/H)\text{gázban}} \qquad (1)$$

α a szétválasztási tényező, D és H a deutérium és hidrogén koncentrációja az elektrolitban és a gázban.

Ha feltételezzük, hogy α nem változik az elektrolízis alatt, a szétválasztásra érvényes *Rayleigh* egyenlete[7]:

$$\left(\frac{C_{0H}}{C_H}\right)\left(\frac{C_D}{C_{0D}}\right)^{\alpha} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\alpha-1} \qquad (2)$$

C_{0H} és C_{0D} a hidrogén és deutérium móltörtje a kezdeti V_0 térfogatban, C_H és C_D a hidrogén és deutérium móltörtje a végső V térfogatban.

Áttérve a móltörtekről grammokra, a (2) egyenletből α-ra a következő kifejezést kapjuk:

$$\alpha = \frac{\log W_{0H} - \log W_H}{\log W_{0D} - \log W_D} \qquad (3)$$

[1] *R. Frerichs:* Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, *13.* 1934. 257.
[2] *R. P. Bell:* J. Chem. Phys., 1934. 164.
[3] *I. Kirshenbaum:* Physical Properties and Analysis of Heavy Water. 1951.
[4] *T. Erdey-Grúz, M. Volmer:* Z. Phys. Chem., A. *150.* 1930. 203.
[5] *R. P. Bell* and *J. H. Wolfenden:* Nature, *133.* 1934. 25.
[6] *B. Topley* and *H. Eyring:* J. Chem. Phys., *2.* 1934. 217. *A. J. Edwards:* J. Chem. Soc., 1936. 286.
[7] *P. Harteck:* Proc. Phys. Soc., *46.* 1934. 277.

W_{0H}, W_{0D}, W_H és W_D a hidrogén és deutérium tömege a kezdeti és végső térfogatban.

A szétválást szokták α reciprok értékével is jellemezni, ez azonban azért nem célszerű, mert α számértékének változása a reciprok értékben sokkal kisebb.

A túlfeszültségből levezetett α-érték 13,8-nek adódott[8]. A kísérletileg meghatározott α-értékek 3—10 között vannak. Az eltérés egyik oka az, hogy a felszabaduló gáz reakcióba lép az oldattal[9].

$$\begin{aligned} &H_2O + HD \rightleftarrows HDO + H_2 \\ &HDO + HD \rightleftarrows H_2O + D_2 \\ &HDO + HD \rightleftarrows D_2O + H_2 \end{aligned} \qquad K = \frac{[HDO] \cdot [H_2]}{[H_2O] \cdot [HD]} = 3{,}8 \qquad (4)$$

A 4. reakció egyensúlyi állandója szobahőmérsékleten (20 C°) 3,8. Ha a felszabaduló gáz hidrogéntartalma nagyobb, mint amit az egyensúlyi állandó meghatároz, a reakció az alsó nyíl irányába tolódik el. Az így keletkezett HD miatt a mért α kisebb, mint az elektrolízises szétválás utáni α. Ez az eset áll fenn az elektrolízis folyamán.

A legtöbb fém, melyet elektródként használunk, katalizálja ezeket a reakciókat. A felszabaduló hidrogén naszcensz állapota, a deutériumoxid lokális koncentrációja a katód közelében és az elektródfém adszorpciós kapacitása elősegíti a kicserélődési reakciót.

A kívánt koncentrációjú nehézvíz előállításához szükséges elektrolit mennyisége α nagyságától függ. Az 1. táblázat tartalmazza a kiindulási elektrolit mennyiségét különböző α-k mellett.

1. táblázat

Kiindulási elektrolitban a deutérium móltörtje 0,00015
Végső elektrolitban a deutérium móltörtje 0,90

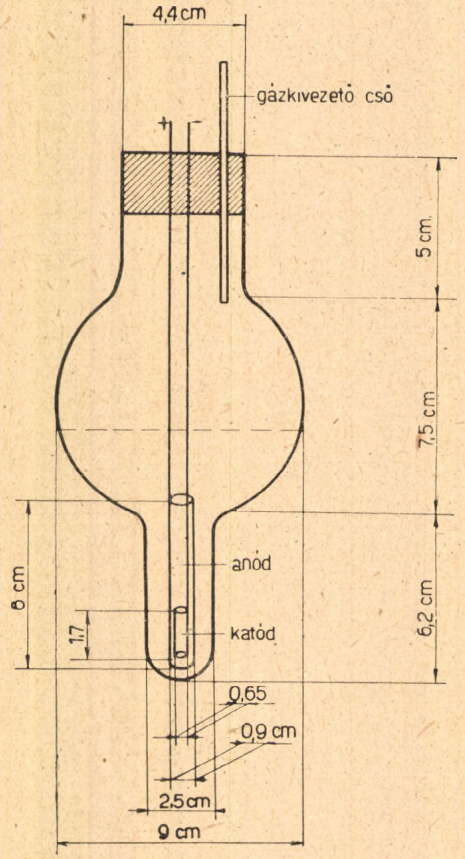
α	1 g 90 mól%-os D előállításához szükséges anyag mennyisége l-ben	α	1 g 90 mól%-os D előállításához szükséges anyag mennyisége l-ben
2	360 000	6	54
3	1 740	7	38
4	235	8	29
5	94	9	24

Mivel kísérleteinkben az elektrolízises módszert alkalmaztuk, a többi eljárás tárgyalására nem térünk ki.

Kísérleti rész

Célunk az volt, hogy megvizsgáljuk azokat a tényezőket, melyek elektrolíziskor α értékét befolyásolják.

Kísérleti edényünket *Walton* és *Wolfenden*[10] nyomán üvegből készítettük el. A katód a vizsgálandó fémből készült henger, melyet koncentrikusan vesz körül a nagyobb, ugyancsak hengeralakú anód. E berendezésben a felszabaduló gáz gyorsan eltávozik a folyadékban fellépő áramlás miatt, a deutériumoxid sem koncentrálódhat a katód közelében, és jó hűtési viszonyokat kapunk. (Az elektrolizáló edényt áramló vizű hűtőteknőben helyeztük el. Megfelelő kapcsolással természetesen több edény is használható egyszerre.) Előnye a berendezésnek az is, hogy pl. 200 ml kiindulási elektrolitot térfogatának több, mint tizedére lehet koncentrálni, azonos áramsűrűség mellett. Mivel az edény zárt, illetve a felszabaduló gáz kivezető csövön távozik el, az elgőzölgési veszteség kicsi. Kísérleti eredményeinket feltüntető táblázatainkon az elgőzölgési veszteséget, az eredeti elektrolit térfogat-%-ában kifejezve egységesen »veszteség« jelöléssel adtuk meg. Az edény vázlata az 1. ábrán látható.



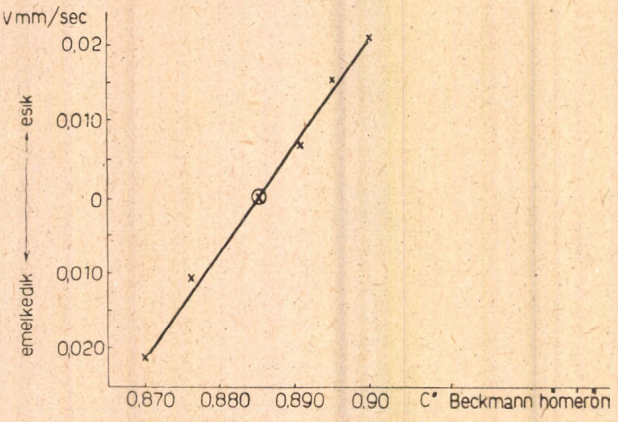
1. ábra

D_2O *meghatározása*

A deutériumoxid mennyiségének növekedését úszós sűrűségméréssel határoztuk meg[3]. Ennél a módszernél azt a két hőmérsékletet (illetve az ezekhez tartozó sűrűségeket) hasonlítjuk össze, melynél az úszó a standardként használt háromszor desztillált vízben és az ismeretlen deutériumoxid-tartalmú vízben lebeg. Az úszó hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező mozgását nagyítóval figyeltük. A hőmérséklet leolvasása Beckmann-hőmérő segítségével történt.

Igen kis sűrűségkülönbségek meghatározásánál szükséges az úszási hőmérséklet igen pontos meghatározása. Ebben az esetben nem elég az úszó mozgását nagyítóval figyelni, hanem az úszó esési és emelkedési sebességét kell meghatározni[3]. Az úszási hőmérséklet közelében ugyanis az esési és emelkedési sebesség lineárisan változik a hőmérséklettel, így 0 sebességre interpolálva, meghatároz-

[8] *F. P. Bowden:* Nature, *135.* 1935. 105.
[9] *A. Farkas* and *L. Farkas:* J. Chem. Phys., *2.* 1934. 468.
[10] *H. F. Walton* and *J. H. Wolfenden:* J. Am. Chem. Soc., Part. II. 1937. 1677.



2. ábra

hatjuk a valódi úszási hőmérsékletet. A 2. ábra mutatja az esési és emelkedési sebesség változását a hőmérséklet függvényében.

A mérés pontossága

0—0,1% deutériumoxid-tartalomnál megegyezik a hőmérsékletmérés pontosságával. Kísérleteinkben a hőmérsékletet ±0,005 C° pontossággal olvastuk le, mely ± 1 γ hibának felel meg. Deutériumoxid-mentes víz előállításakor viszont a hőmérséklet leolvasása ± 0,002 C° pontossággal történt, mely ± 0,4 γ pontosságnak felel meg. Tekintettel arra, hogy az α- mérési kísérleteinkben a többi hiba sokkal nagyobb, mint a sűrűségmérés hibája, nem volt érdemes a nagyobb pontosságú, de sokkal hosszadalmasabb módszert alkalmazni.

0,1% deutériumoxidnál nagyobb koncentrációknál a mérés pontosságát a következő hibák befolyásolják:

a) A hőmérsékletmérés pontossága.
b) A sűrűségváltozás a tisztítás során.
c) Az úszó kiterjedése.
d) A minta hőkiterjedése.
e) Felhígulás az atmoszférával való érintkezés során.

0,1—2% deutériumoxid-tartalomnál a hibák összege kb. 4,5 γ (0,0046 s.-% D_2O), 2% fölött pedig 30 γ/0,03 s.-% D_2O) (1 $\gamma = 1 \cdot 10^{-6}$ sűrűség-egység).

Az analízishez használt úszó 20 mm hosszú, és 3 mm átmérőjű, 0-10% deutériumoxid-koncentrációig használható. 10% deutériumoxid-tartalom mellett ugyanis a mérési hőmérséklet már 50 C° körül van, és az erős elgőzölgés miatt ennél magasabb hőmérsékleten nem lehet pontosan dolgozni. További analízisre különböző sűrűségű úszók szükségesek, mindegyiket x %-tól $(x + 10)$%-ig lehet használni.

A mintát nagyon gondosan kell megtisztítani, minden szennyeződéstől, mert ezek a sűrűséget erősen befolyásolják. A minta elkőkészítése a sűrűségméréséhez úgy történt, hogy az elektrolízis maradékát széndioxiddal neutralizáltuk és háromszori desztillációnak vetettük alá. A szerves anyagok eltávolítására az utolsó desztilláció káliumpermanganátról történt. Az O_2^{18} izotop normalizálása széndioxiddal történt[3]:

$$2\,H_2O^{18} + CO_2^{16} = 2\,H_2O^{16} + CO_2^{18} \qquad (5)$$

A hőmérséklet átszámítása a megfelelő sűrűségre táblázat alapján történt.

A deutériumoxid százalékos értékét a következő képlet alapján számítottuk ki:

$$D_2O\ \text{s.-\%} = \frac{100 \cdot \left(\frac{d_2 \cdot \Delta d}{d_2 - d_1}\right)}{\Delta d + d_1} \qquad (6)$$

d a minta sűrűsége,
d_1 a könnyű víz sűrűsége,
d_2 a deutériumoxid sűrűsége,
$\Delta d = d - d_1$

A képlet használata feltételezi azt, hogy a HDO sűrűsége a d_1 és d_2 középértéke. 21,4 C°-on, ahol a méréseket végeztük:

$$D_2O\ \text{s.-\%} = \frac{1030{,}1 \cdot \Delta d}{\Delta d + 0{,}997915} \qquad (7)$$

A mérés végrehajtása után a mintát újra desztilláltuk és mértük. Azt a hőmérsékletet fogadtuk el úszási hőmérsékletnek, mely ismételt desztilláció után sem változott. Az analízis végrehajtásához, kb. 10 ml minta szükséges.

Kísérleti eredmények

Vizsgáltuk α függését a következő tényezőktől:
1. elektródok anyaga, 2. áramsűrűség, 3. elektrolit koncentrációja, 4. elektrolit hőmérséklete, 5. elektród nagysága és alakja, 6. folyadék és gáz áramlási sebessége, 7. elektrolit minősége, 8. elektród elszennyeződésének hatása, 9. lassított váltóáramú elektrolízis, 10. deutériumoxid-koncentráció.

1. *Különböző anyagú elektródok*

Mint a bevezetőben már említettük, a szerzők véleménye igen eltérő ebben a kérdésben. *Bell* és *Wolfenden*[5] szerint a katód anyaga nem befolyásolja a szétválást, míg *Topley* és *Edwards*[6] eltérő eredményeket kaptak az elektród anyagi minőségétől függően. Kísérleteink szerint (2. táblázat) α változik a katód anyagi minőségével, míg az anód a várakozásnak megfelelően semmi befolyást nem gyakorol a szétválasztásra. *Topley* és *Edwards* azonban nikkelen alacsonyabb értéket kaptak, mint vason. Nikkelezett vason ugyanolyan eredményt kaptunk, mint tiszta nikkelen, ez a tény a nehézvíz gazdaságos előállításánál játszhat fontos szerepet.

2. *α függése az áramsűrűségtől*

Irodalmi vizsgálatok szerint α függését az áramsűrűségtől a következőkben lehet összefoglalni:

a) α független az áramsűrűségtől (*Topley*,[11] *Bell*,[5] *Takashige Noguchi*).[12]

b) α nő az áramsűrűség növelésével (*Eucken*)[13].

c) 0,5—0,6 A/cm²-ig α nő az áramsűrűséggel, ezután nem változik (*Collie*,[14] *Harteck*[7]).

[11] *B. Topley* and *H. Eyring*: Nature, *133*. 1934. 292.
[12] *Takashige Noguchi*: J. Electrochem. Assoc. Japan, *3*. 1936. 305.
[13] *A. Eucken*: Z. Phys. Chem., A *174*. 1935. 273.
[14] *C. H. Collie*: Nature, *132*. 1933. 568.

2. táblázat

α függése az elektródok anyagától

Elektrolit-koncentráció: 0,5 n KOH Hiba: ±0,4α
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Veszteség: 2%
Hőfok: 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%

Elektród anyaga			Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
katód	anód						
nikkel	nikkel	1	200	14,8	13,5	0,155	7,8
		2	200	14,8	13,5	0,157	8,2
vas	nikkel	1	200	15,6	12,8	0,137	6,4
		2	200	18,5	10,8	0,121	6,7
nikkelezett vas	nikkelezett vas	1	200	16,0	12,5	0,143	7,6
		2	200	14,4	13,8	0,159	8,0
vas	vas	1	200	14,4	13,8	0,153	7,0
		2	200	15,0	13,3	0,144	6,7
grafit	nikkel	1	200	22,5	8,8	0,101	6,5
		2	200	21,2	9,4	0,105	6,3

3. táblázat

α függése az áramsűrűségtől

Elektród: nikkel Hiba: ± 0,4 α
Koncentráció: 0,5 n KOH Veszteség: 2%
Hőfok: 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%

Katódikus áramsűrűség, A/cm²		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
0,059	1	200	23,2	8,6	0,105	8,1
	2	200	25,0	8,0	0,098	7,9
0,3	1	200	21,6	9,2	0,110	7,7
	2	200	21,8	9,1	0,111	8,1
0,8	1	200	20,0	10,0	0,119	7,9
	2	200	19,6	10,2	0,121	7,7
1,2	1	200	14,8	13,5	0,155	7,8
	2	200	14,8	13,5	0,157	8,2
2,7	1	200	19,6	10,2	0,122	7,9
	2	200	19,8	10,1	0,118	7,5

d) Kis áramsűrűség alkalmazáskor (mA/cm²) higany, ón, ezüst és nikkel esetében csökken, platina használata alkalmával emelkedik α értéke az áramsűrűség növelésével (*Walton*[15]).

Eredményeinkből látható (3. táblázat), hogy az áramsűrűség nem okoz eltérést α értékében. További kísérleteinkben 1,2 A/cm² áramsűrűséget használtunk, mert kis áramsűrűség alkalmazása azonos felületen az elektrolízis idejét nagyon meghosszabbítja, nagyobb áramsűrűség pedig a magas elektrolit hőfok miatt nem alkalmazható.

3. α *függése az elektrolit koncentrációjától*

Bell[5] és *Harteck*[7] szerint lúgos oldatban α független az elektrolit koncentrációjától, míg *Collie*[22] magasabb lúgkoncentráció mellett alacsonyabb értéket kapott.

Amint a 4. táblázat mutatja, legjobb eredményt 0,5 n KOH-koncentráció mellett kaptunk. Ennél kisebb vagy lényegesen nagyobb koncentrációnál α értéke csökkent. Hasonló irodalmi eredményt nem találtunk.

4. táblázat

α függése az elektrolit koncentrációjától

Elektród: nikkel Hiba: ±0,4 α
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Veszteség: 2%
Hőfok: 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%

KOH koncentráció n	Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
0,2	1 200	15,7	12,7	0,136	6,3
	2 200	17,6	11,3	0,125	6,5
0,5	1 200	14,8	13,5	0,155	7,8
	2 200	14,8	13,5	0,157	8,2
2,0	1 150	26,0	5,7	0,069	6,2
	2 150	26,6	5,6	0,069	6,6

4. α *függése az elektrolit hőmérsékletétől*

α hőmérséklettől való függésének vizsgálata csak elméleti szempontból érdekes, mivel magasabb hőmérsékleten az elpárolgási veszteség megnövekedése α értékének csökkenését okozza. Ezért az elektrolízist a gyakorlatban alacsony hőmérsékleten végzik.

α függését a hőmérséklettől a következő egyenlet írja le:[15]

$$\ln \alpha = \frac{\Delta E_0 - \Delta E_t}{RT} \qquad (8)$$

ΔE_0 a hidratált H- és D-ionok zéruspontenergia különbsége,

ΔE_t az adszorbeált H- és D-ionok zéruspontenergia különbsége,

ΔE_0 értéke 1144 kal, ΔE_t értéke bizonytalan.

Az egyenlet szerint α a hőmérséklet emelésével csökken. Ezzel szemben az irodalmi eredményeket három csoportba lehet osztani:

1. α tág határok között független a hőmérséklettől (10—100 C°) (*Bell*[5]).

2. α csökkenését magas hőmérsékleten az e hőmérsékleten bekövetkező korrózió okozza és a korrózió elkerülésével α csökkenését gyakorlatilag meg lehet szüntetni[16].

[15] *H. F. Walton* and *J. H. Wolfenden*: Trans. Faraday Soc., *34*. 1938. 436.

[16] *T. Noguchi*: J. Electrochem. Assoc. Japan, *6*. 1938. 299.

3. *Walton* és *Wolfenden*[15] a fémeket viselkedésük szerint két csoportba osztja :

a) Nikkel, ezüst, platina esetében α csökken a hőmérséklet emelésével.

b) Higany, ón esetében α nő a hőmérséklet emelésével.

Kísérleteinket úgy végeztük, hogy az eltávozó gázt kondenzátorral 15 C°-ra hűtöttük, így elkerültük az elgőzölgési veszteséget. Méréseink szerint (5. táblázat) magasabb hőmérsékleten α értéke jelentősen csökken. Az elméletileg várható csökkenés számításánál a (8) képletben szereplő ΔE_t-t elhanyagoltuk értékének bizonytalansága miatt. Mivel ΔE_t értékére adatot nem találtunk, a hiba nagyságára csak a tapasztalatból adódó 7—8 α és az elméletileg számított 10 α érték különbsége ad útmutatást. Az elhanyagolás következtében a kísérletileg talált érték valamivel kisebb mint a számított.

5. táblázat

α függése a hőmérséklettől

Elektród : nikkel — Hiba : $\pm 0{,}4\ \alpha$
Koncentráció : 0,5 n KOH — Veszteség : 2%
Áramsűrűség : 1,2 A/cm²
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció : 0016 s.-%

Elektrolit hőfoka, C°		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α mért	α számított
15—16	1	200	14,8	13,5	0,155	7,8	—
	2	200	14,8	13,5	0,157	8,2	—
55—56	1	200	17,6	11,3	0,108	4,7	5,7
	2	200	19,0	10,5	0,16	5,2	

5. *α függése az elektródfelületek nagyságától és alakjától*

Kísérleteinknek azt kellett eldöntetniök, hogy azonos körülmények között az elektródok nagysága, alakja és térbeli elhelyezése szerepet játszik-e α értékében.

Az elektródok különböző nagyságú koncentrikus hengerek és lemezpárok voltak. Eredményeinkből látható, hogy α értéke független az elektród alakjától és felületétől [6. a), b) táblázat]. Az elektród felületétől való függésre irodalmi adat nincs. Lemezelektródon *Erlenmeyer*rel[17] azonos eredményeket kaptunk.

6. táblázat

α függése az elektród felületétől és alakjától

a)

Elektród : nikkel — Hiba : $\pm 0{,}4\ \alpha$
Koncentráció : 0,5 n KOH — Veszteség : 2%
Áramsűrűség : 0,3 A/cm² — Elektródok hengerek
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció : 0,016 s.-%

Katódfelület cm²		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
6,6	1	200	21,6	9,2	0,110	7,7
	2	200	21,8	9,1	0,111	8,1
33,6	1	200	19,6	10,2	0,120	7,6
	2	200	18,8	10,6	0,126	7,9

b)

Elektród : nikkel — Hiba : $\pm 0{,}4\ \alpha$
Áramsűrűség : 1,2 A/cm² — Veszteség : 2%
Koncentráció : 0,5 n KOH — Elektródok sík lemezek
Hőfok : 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid-koncentáció : 0,016 s.-%

Kezdeti térfogat, V_0 ml		Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O, s.-%	α
200	1	21,4	9,3	0,113	8,2
200	2	14,8	13,5	0,154	7,7
200	3	15,8	2,6	0,148	8,2

6. *Folyadék és gáz áramlási sebességének befolyása α értékére*

Mint a bevezetőben említettük, az elektrolízis alatt a katód közelében a deutériumoxid lokális koncentrációja nagyobb, mint az oldat belsejében, tehát több deutérium szabadul fel, mint ami a folyadék átlagos koncentrációjának megfelel. A lokális koncentráció megszüntetésének α növekedését kell eredményeznie. Két úton igyekeztünk ezt elérni :

a) Edényünk alját a 3. ábra szerinti módon képeztük ki, hogy az áramlási sebességet megnövelve jó keverést biztosítsunk. Az elektrolízis alatt a körgyűrűben levő folyadék sokkal könnyebb lesz a benne levő gáztól, gyorsan felemelkedik, cirkuláló mozgás jön létre, mely a gáztól megtisztítja az elektród felületét. A gázzal telített könnyebb folyadék helyére az oldalsó szűk csövön át a nehezebb fajsúlyú folyadék áramlik.

b) Az elektródokat átlyuggattuk.

Mivel egyik úton sem sikerült α értékét növelnünk (7. táblázat) a keverés megakadályozására az elektród-hengerek közét plexi gyűrűvel lezártuk. A keverés megakadályozása csökkentette α értékét. α értékének csökkenését nemcsak a megnövekedett lokális koncentráció okozza, hanem az elektród adszorpciós kapacitása is. *Farkas*[18] vizsgálatai szerint ui., ha a felszabaduló gáz deutérium-tartalmát összehasonlítjuk a katódon okkludált gáz deutérium-tartalmával, α-ra a következő értékeket kapjuk :

$$\alpha = \frac{(H/D)\ \text{okkludált}}{(H/D)\ \text{oldat}} = 6{,}6 \qquad \alpha = \frac{(H/D)\ \text{felszabadult}}{(H/D)\ \text{oldat}} = 4{,}4$$

Az α-k közötti különbséget a következő egyensúly magyarázza :

$$MH + HDO \rightleftarrows MD + H_2O$$

(M az elektródfém).

[17] *H. Erlenmeyer* und *H. Gartner* : Helv. Chim. Acta, 1935. 419.

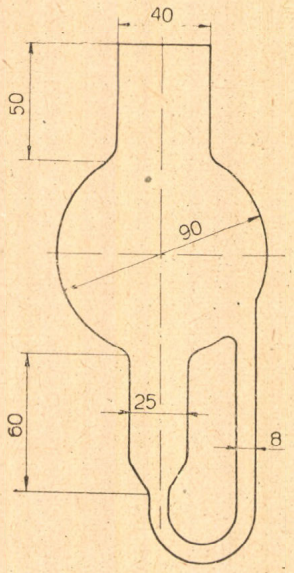
[18] *A. Farkas* : Trans. Faraday Soc., *33*. 1937. 552.

7. táblázat

Folyadék és gáz áramlási sebességének befolyása α értékére

Elektród: nikkel Hiba: ±0,4 α
Koncentráció: 0,5 n KOH Veszteség: 2%
Áramsűrűség: 1,2 A/cm²
Hőfok: 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid: 0,016 s.-%

		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O, s.-%	α
1. ábra szerinti edény	1	200	14,8	13,5	0,155	7,8
	2	200	14,8	13,5	0,157	8,2
3. ábra szerinti edény	1	200	27,1	9,3	0,110	7,8
	2	200	16,9	14,7	0,171	8,4
Átlyuggatott elektród	1	200	27,8	7,1	0,089	7,7
	2	200	27,6	7,2	0,090	7,8
Lezárt elektród	1	200	26,8	7,4	0,087	6,3
	2	200	26,5	7,5	0,089	6,6



3. ábra

7. α *függése az elektrolit minőségétől*

A kísérleteinkben alkalmazott elektrolitokat három csoportba lehet osztani: a) lúgos közeg, b) semleges közeg, c) KOH elektrolit + ammónia.

Az elektrolízist a gyakorlatban lúgos közegben végzik, mert így a legkisebb a cellákra eső feszültségesés. Semleges közegben végzett vizsgálataink azért érdekesek, mert sók esetében a neutralizálást el lehet kerülni, és desztillálás után a sót újra felhasználhatjuk. Szulfátos és kloridos közegben nehézség az ólomanód alkalmazása mert a képződő iszap sok folyadékot zár magába. Mint az eredményekből látható [8. a), b) táblázat], lúgos elektrolitnál nem mutatkozik eltérés α értékében, míg K_2SO_4 esetében sokkal kisebb α-t kaptunk. Ennek az az oka, hogy az ólomiszap miatt a folyadékveszteség sokkal nagyobb, mint lúgos közegben. Az ólomiszap csökkentésére megkíséreltünk kemény ólomelektródot alkalmazni, de így sem kaptunk jobb eredményt. Hasonló okokra vezethető vissza, hogy *Güntherschulze*[19] nem tudott deutériumoxid feldúsítást elérni ólomelektródokkal. *Titani*[20] Na_2SO_4-os közegben szintén igen alacsony α-t kapott nikkel katódon és ólom anódon (α = 1,58). *Brodski*[21] különböző sóoldatok elektrolízisével vizsgálta α változását. Azt tapasztalta, hogy KCl, NaCl, K_2CO_3 és $LiSO_4$ elektrolitban α nagyobb, mint KOH-ban. α növekedése a KOH-ban mért értéknek 5,6—10,6%-áig terjed a fent megadott sorrend szerint.

Nitrát-ion és ammónia hatását α-ra *Hojman*[22] vizsgálta. Feltételezte ui., hogy az elektrokémiai oxidáció-redukció alatt az elektród adszorpciós kapacitása változik. Nitrátos oldatban α nem növekedett, platina elektródon KOH-os közegben 0,1 n ammóniakoncentráció mellett 1,6 α növekedést talált. Az ammónia teljesen nitráttá oxidálódott. α növekedését két okra vezeti vissza:

a) az ammónia nitráttá oxidálódása (depolarizátor),

b) az ammónia és HD közötti kicserélődési reakció:

$$NH_3 + HD \rightleftarrows NH_2D + H_2 \qquad (9)$$

Kísérletünkben nikkel elektródokat használtunk. Az elektrolízis befejezésével nitrátot nyomokban sem találtunk, az ammónia kvantitatíve megmaradt. Mivel nikkelen az oxigén túlfeszültsége kisebb, mint platinán és nem elég az ammónia nitráttá való oxidálásához, α növekedést csak a kicserélődés okozhatna. Azonban a kicserélődésnek a (9) egyenlet szerint az ammónia oxidációjával kell összekapcsolódnia, hogy deuteroammóniából deutériumoxidot nyerjünk. Ezért kísérletünkben [8. c. táblázat] α értéke ugyanaz, mint ammónia alkalmazása nélkül.

8. táblázat

α függése az elektrolit minőségétől

a)

Elektród: nikkel Hiba: ±0,4 α
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Veszteség: 2%
Koncentráció: 0,5 n
Hőfok: 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%

Elektrolit anyaga		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
KOH	1	200	14,8	13,5	0,155	7,8
	2	200	14,8	13,5	0,157	8,2
NaOH	1	200	19,4	10,3	0,125	8,5
	2	200	18,8	10,6	0,130	8,8
LiOH	1	200	22,0	9,0	0,109	7,8
	2	200	23,1	8,6	0,106	8,2

[19] *A. Güntherschulze* und *F. Keller*: Z. Electrochem., *40*. 1934. 182.

[20] *T. Titani, K. Okabe, M. Haraña*: Bull. Chem. Soc. Japan, *9*. 1934. 272.

[21] *A. I. Brodski* and *N. P. Skrinnikova*: Acta Physicochim. USSR, *2*. 1935. 809.

[22] *J. M. Hojman*: Bull. Inst. Nuclear Sci. »Boris Kidrich«, *3*. 1953. 121.

b)

Elektródok: Katód nikkel, anód ólom Hiba: ±0,4 α
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Veszteség: 8,0%
Koncentráció: n/8
Hőfok: 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%

Elektrolit anyaga		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
K_2SO_4	1	200	15,0	13,3	0,107	3,8
	2	200	15,2	13,1	0,102	3,6

c)

Elektród: nikkel Hiba: ±0,4 α
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Veszteség: 2%
Hőfok: 15—16 C°
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%

Elektrolit anyaga		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
0,5 n KOH	1	200	14,8	13,5	0,155	7,8
	2	200	14,8	13,5	0,157	8,2
0,5 n KOH + + 0,1 n NH_3	1	200	23,0	8,6	0,105	7,8
	2	200	23,4	8,5	0,105	8,2

8. *Az elektród elszennyeződésének hatása*

Érdekes megvizsgálni azoknak az anyagoknak hatását, melyek megmérgezve az elektródot, α értékét befolyásolhatják. *Walton*, *Wolfenden*[15] és *Eucken*[13] α-naftokinolin hatását vizsgálták különböző katódokon. Az α-naftokinolin a katódon filmet létesített, melyen a vízmolekula diffúziójának lassúsága miatt a hidrogén túlfeszültsége megnőtt. A túlfeszültség növekedése α csökkenéséhez vezetett.

A diffúziót akadályozó filmek közül legnagyobb szerepe az elektródokat bevonó zsírrétegnek van. A fent elmondottak szerint a katódot bevonó zsírréteg csökkenti α értékét (9. táblázat), mert a hidrogén leválási sebessége kisebb lett. Az anód oxidálódása is nagyobb mértékű. Ezért az elektródokat gondosan zsírtalanítani kell minden elektrolízis előtt.

9. táblázat

Elektród elszennyeződésének hatása

Elektród: nikkel Hiba: ±0,4 α
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Veszteség: 2%
Koncentráció: 0,5 n KOH
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%

		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
Zsírtalanítva	1	200	14,8	13,5	0,155	7,8
	2	200	14,8	13,5	0,157	8,2
Zsírtalanítás nélkül	1	200	22,2	8,6	0,104	6,7
	2	200	22,0	9,0	0,105	6,8

9. *α függése a deutériumoxid-koncentrációtól*

Walton[10] és *Applebey*[23] magasabb deutériumoxid-koncentrációnál kisebb α-t kapott, míg *Schwartz*[24] nagy deutériumoxid-koncentrációnál (90%) lényeges α-növekedést talált. Ezek a kísérletek azonban nem szolgáltatnak összehasonlítási alapot. Ugyanis *Schwartz* mérési eredményei üzemi előállításra vonatkoznak, *Applebey* α-értékei pedig 30 és 100 között voltak, mely értékeket eddig senkinek sem sikerült reprodukálni. *Walton* a kiindulási deutériumoxid-koncentrációt irodalmi adatok alapján vette figyelembe, mely érték bizonytalansága nagyobb koncentrációnál kevésbé érezteti hatását.

Mérési eredményeink azt mutatják, hogy α független a deutériumoxid-koncentrációtól (10. táblázat).

10. táblázat

α függése a deutériumoxid-koncentrációtól

Elektródok: nikkel Hiba: ±0,4 α
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Veszteség: 2%
Hőfok: 15—16 C°
Koncentráció: 0,5 n KOH

	Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O, s.-%		α
				kiindulási	végső	
1	200	14,8	13,5	0,016	0,155	7,8
2	200	14,8	13,5	0,016	0,157	8,2
1	200	20,8	9,6	0,068	0,480	7,3
2	200	23,0	8,7	0,068	0,440	7,3
1	200	19,0	10,5	0,300	2,380	8,3
2	200	18,0	11,1	0,300	2,450	7,9
1	140	13,8	10,1	1,910	14,200	7,8
2	140	13,6	10,2	1,910	14,400	7 8

10. *Lassított váltóáramú elektrolízis*

A lassított váltóáramú elektrolízis célja az, hogy anódikusan aktiválva a katódot, elősegítsük a hidrogénatomok molekulává egyesülését. Az ilyen módon aktivált elektródon a hidrogén túlfeszültsége csökken, ezért α lényegesen megnő. *Eucken*[13] platina és arany elektródon végzett anódikus aktiválást. Arany elektródra vonatkozó eredményei a következők:

Anódikus aktiválás nélkül $\alpha = 5{,}0$
5 másodperces periódus $\alpha = 9{,}4$
15 másodperces periódus $\alpha = 7{,}9$
1 perces periódus $\alpha = 7{,}9$
1/4 perc anód, 3/4 perc katód $\alpha = 6{,}7$

Hasonló eredményeket kapott *Hojman*[22] platina elektródon 1/2 órás polaritással.

Kísérleteinkben nikkel katódot aktiváltunk anódikusan. A polaritást 15 percenként változtattuk. Amint a 11. táblázatból látható, nem kaptunk

[23] *M. P. Applebey*: J. Chem. Soc., *1*. 1936. 163.
[24] *K. Schwartz, L. Küchler* und *H. Steiner*: Z. Elektrochem., *40*. 1934. 298.

jobb szétválást, ebben az esetben sem. Ennek oka az, hogy a fent vizsgált fémek nemes fémek, míg a nikkel, aktiválódás helyett, kismértékben oxidálódik. Ezt a tényt bizonyítja az a kísérlet, melyben mindkét elektród erősen oxidálódott, és α értéke kisebb lett.

11. táblázat

Lassított váltóáramú elektrolízis

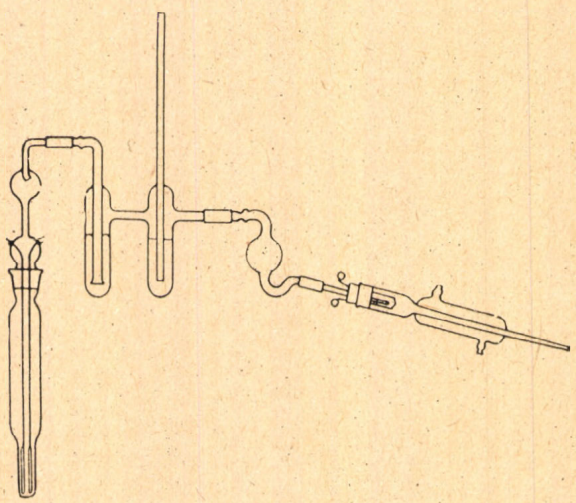
Elektródok: nikkel
Áramsűrűség: 1,2 A/cm² Hiba: ±0,4 α
Hőfok: 15—16 C° Veszteség: 2%
Koncentráció: 0,5 n KOH
Kiindulási deutériumoxid-koncentráció: 0,016 s.-%
A polaritás 15 percenként változott

Megjegyzés		Kezdeti térfogat, V_0 ml	Végső térfogat, V ml	$\frac{V_0}{V}$	D_2O s.-%	α
	1	150	21,2	7,7	0,089	8,1
	2	150	23,0	6,5	0,082	7,7
Mindkét elektród erősen oxidálódva	1	150	20,0	7,5	0,085	5,7
	2	150	20,0	7,5	0,086	6,0

Deutériumoxid-mentes víz előállítása

α értékének meghatározásánál szerepel a kiindulási víz deutérium-tartalma. Ennek meghatározására a következő elvet alkalmaztuk[25]:

Víz elektrolízisekor az eltávozó gáz deutérium-tartalma kisebb, mint a visszamaradó vízé. Az eltávozó gázt elégetjük és újra elektrolizáljuk. Többször ismételve ezt az eljárást, deutériumoxid-mentes vizet kapunk. Kísérleti berendezésünket a 4. ábra mutatja. A munka menete a következő volt:



4. ábra

Kiindultunk 6 liter csapvízből, ennek 1,4-ét elektrolizáltuk és elégettük. Ezt az eljárást ötször ismételtük. (Az ábrán látható elektrolizáló edényben fejlődő gáz a higanyzáron és homokzáron keresztül az ábra jobb oldalán látható égetőbe jut, ahol izzó platina szálon elégve vízzé egyesül és a hűtőrésznél kondenzálódva felfogható.)

Az egyes frakciók sűrűségcsökkenését a 12. táblázat mutatja.

12. táblázat

	Kiindulási mennyiség, ml	Sűrűségcsökkenés $\Delta d \cdot 10^6$
1	6000	—
2	1500	8,0
3	375	12,2
4	94	14,5
5	23	15,4
6	5,7	15,4

Az utolsó két minta között, mint látható, már nem mutatkozik eltérés.

A minták sűrűségmeghatározását a 7. oldalon leírt módon végeztük. A hőmérséklet meghatározása 0,002 C° pontossággal történt, az úszási hőmérsékletet az esési és emelkedési sebességek segítségével határoztuk meg.

A 13. táblázat tartalmazza a csapvíz deutériumoxid-tartalmára vonatkozó adatokat.

13. táblázat

	$\Delta d \cdot 10^6$	Középérték $\Delta d \cdot 10^6$, ±0,4	D_2O, s.-%	Középérték D_2O, s.-% ±0,0004
1	15,4		0,0159	
2	15,9	15,56	0,0163	0,0160
3	15,4		0,0159	

A kiindulási csapvízben $15{,}5 \cdot 10^{-6}$ sűrűségcsökkenés 1 : 6970 ± 160 D/H aránynak felel meg.

Összefoglalás

Kísérleteink során megállapítottuk, hogy azonos körülmények között:

1. α függ az elektródok anyagi minőségétől, az elektrolit koncentrációjától, a hőmérséklettől, a folyadék és gáz áramlási sebességétől, az elektrolit minőségétől és a katódot szennyező rétegtől.

2. α független az áramsűrűségtől, az elektródok nagyságától és térbeli elhelyezésétől és lúgos közegben az elektrolit minőségétől.

α értékének növelése sem ammónia hozzáadásával, sem az elektród anódikus polarizációjával nem sikerült (nikkel elektródokon).

Kiindulási csapvizünk analízisével megállapítottuk, hogy 0,0160 s.-% deutériumoxidot tartalmaz, mely 1 : 6970 ± 160 D/H aránynak felel meg.

E helyen is köszönetet mondunk *Simonyi Károly* egyetemi tanárnak, a Központi Kutató Intézet Atomfizikai Osztálya vezetőjének, aki munkánkat

[25] *N. F. Hall* and *T. O. Jones*: J. Am. Chem. Soc., *58* 1936. 1915.

állandóan figyelemmel kísérte és *Trencséni Dezsőné* technikai munkatársunknak.

Studies on the electrolytical separation coefficient of deuterium. *K. Czike* and *P. F. Csányi*

In the course of our experiments we have established that under identical conditions:

1. α depends on the quality of the material of the electrodes are made of, the concentration of the electrolyte, its temperature, the rate of flow of the fluids and gases, the quality of the electrolyte and the impurities in the cathode.

2. α is independent of the current density, of the size and position of the electrodes and in an alkaline medium of the quality of the electrolyte. The value of α could not be increased either by addition of ammonia or by anodic electrod-polarisation (in nickel electrodes).

The analyses of our tap-water proved a content of 0,0160 weight per cent deuterium oxide, corresponding to a ratio of $1 : 6970 \pm 160$ D/H.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia, Központi Fizikai Kutató Intézet, Atomfizikai Osztály.

Érkezett: 1955. II. 24.

Adatok az anyarozsalkaloidok fluorimetriás meghatározásához

GYENES ISTVÁN és SZÁSZ KÁLMÁN

Az anyarozsalkaloidokra vonatkozó ismereteink gyarapodásával párhuzamosan növekedett a különböző meghatározások kapcsán felmerülő nehézségek száma is. Híven tükrözi ezt a meghatározások változatossága, az elválasztások sokfélesége és egy-egy újabb módszer a korábbiakkal szemben csupán egy lépéssel viszi előre a probléma megoldását[1–14].

A fluorimetriás mérés éppen annyira fajlagos, mint az egyes vegyületek jellegzetes színreakcióin alapuló fotometriás mérés vagy az ibolyántúli hullámsávban eszközölt abszorpciometriás meghatározások. E tárgykörben már több összefoglalás, monográfia és szakkönyv jelent meg[15–25].

A fluoreszcencia készség bizonyos anyagok ama tulajdonsága, hogy gőz- vagy oldott állapotban a közegbe belépő ibolyántúli gerjesztőfényt fluoreszcencia fénnyé alakítja át.

Gyakorlatilag a fluoreszcencia készségnél fontosabb a fluoreszcenciahányad, azaz a fluoreszcenciafény intenzitásának és az elnyelt ibolyántúli gerjesztőfény intenzitásának hányadosa *(fluorescence efficiency, Fluoreszenzausbeute)*.

Szerves vegyületek fluoreszcencia készségét molekuláris szerkezetük határozza meg. E szerkezet módosulásával együtt jár a fluoreszcencia készség megváltozása vagy eltűnése. Ezért bizonyos vegyületek tisztasági fokáról fluoreszkáló képességük alapján tájékozódhatunk.

Az anyarozsalkaloidok szűrt ultraibolya fényben erős azurkék fluoreszcenciafényt bocsájtanak ki[26]. Az alkaloidmolekula lizergsavkomponense kettőskötésének telítése által, miközben dihidroszármazék keletkezik, elveszti fluoreszkáló képességét[14,26,27].

Oldatok esetében a gerjesztőfény és a fluoreszcencia intenzitása és hullámhossza közötti pontos összefüggés bonyolult és a gerjesztőfény elnyelésének és reemissziójának fokától, az aktivált molekulák fluoreszcenciájának kioltásától *(quenching effect, Fluoreszenzlöschung)* és az anyag vagy közeg esetleges fotokémiai bomlásától függ.

Számos anyag csökkenti a fluoreszcenciát, anélkül azonban, hogy a fluoreszcenciát mutató anyag kémiai vagy egyéb tulajdonságait megváltoztatná. Csökkentőleg hatnak általában pl. a halogénionok, CNS$^-$, Cl_2, O_2, NO, $S_2O_3^{2-}$, NO_3^-, oxisavak, fenolok, aromás aminok stb. Színes oldatok

[1] *H. W. van Urk:* Pharmac. Weekbl., *66.* 1929. 473
[2] *N. L. Allport, T. T. Cocking:* Quart. J. Pharm. Pharmac., *5.* 1932. 341.
[3] *Schulek E., Vastagh G.:* Magy. Gyógyszertud. Ért., *15.* 1939. 322.
[4] *N. v. Békésy:* Biochem. Z., II. *302.* 1939. 187.
[5] *Molnár I., Uskert A.:* Magy. Kém. Folyóirat, *56.* 1950. 230.
[6] *Tuzson P., Tuzson J., Bayer I.:* Acta. chim. Acad. Sci. Hung., *2.* 1952. 15.
[7] *A. Silber, T. Schulze:* Die Pharmazie, *8.* 1953. 675.
[8] *E. Thielman, W. Lang, H. Kaiser:* Arch. d. Pharm., *285.* 1953. 379.
[9] *M. Pöhm:* Arch. d. Pharm., *285.* 1953. 509.
[10] *E. Graf, E. Neuhoff:* Arzneimittel-Forschung, *4.* 1954. 397.
[11] *Gyenes I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 89.
[12] *Gyenes I., Szász K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 356.
[13] *S. Smith, G. M. Timmis:* J. chem. Soc., 1936. 1166.
[14] *Tuzson J., Vastagh G.:* Acta Pharm. Hung., *2.* 1954. 46.
[15] *C. E. White:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *11.* 1939. 63.
[16] *D. B. Hand:* ibid. *11.* 1939. 306.
[17] *Th. R. P. Gibb:* Optical Methods of chemical Analysis, McGraw-Hill Book Company Inc. New-York, 1942.
[18] *R. F. Milton, W. A. Waters:* »Methods of Quantitativ Microanalysis«, E. Arnold & Co., London, 1949.
[19] *A. Weissberger:* Physical Methods of Organic Chemistry I, *W. West:* Fluorimetry. Interscience Publ. Inc., New-York, 1949.
[20] *P. Pringsheim:* Fluorescence and Phosphorescence. Interscience Publ. Inc., New-York, 1949.
[21] *C. E. White:* Anal. Chem., *21.* 1949. 104; ibid. *22.* 1950. 69.
[22] *P. W. F. Dankworth:* Lumineszenzanalyse. Akad. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1950.
[23] *Th. Förster:* Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen, Vandenhoec & Ruprecht, 1951.
[24] *M. Déribéré:* Chimie analytique, *33.* 1951. 136.
[25] *C. E. White:* Anal. Chem., *24.* 1952. 85.
[26] *A. Stoll, A. Hofmann:* Helv. chim. Acta, *26.* 1943. 2070.
[27] *Gyenes I., Szendey Gy., Stefko B., Németh M.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 237.

szuszpenziók jelentős mértékben elnyelik, szórják, árnyékolják a fluoreszcenciafényt. Olyan természetes anyagok, melyeknek bomlástermékei színesek, az előbb említettek alapján előzetes tisztítás nélkül fluorimetriásan nem mérhetők.

Az izolált, tiszta anyarozsalkaloidok fluoreszcencia mérésénél is azt tapasztaltuk, hogy a fluoreszcencia intenzitásának csökkenése a bomláspont mérésénél is érzékenyebben mutatja a molekula valamilyen változását vagy bomlástermék jelenlétét. Ilyen esetben a kénsavas p-dimetilaminobenzaldehiddel képezett színreakción alapuló mérés vagy bázistitrálás kis vagy semmilyen változást nem mutat ki, mivel a molekula lizergsavtartalma, illetve bázicitása változatlan marad. Ha adott anyarozskészítmény fluoreszcenciájának erőssége vagy színképe eltér a standard anyagétól, bizonyosak lehetünk afelől, hogy a molekula finomabb szerkezetében valamilyen módosulás következett be, vagy pedig kísérő anyagok, bomlástermékek vannak jelen. A bomlástermékek nemcsak sárgára színezik az anyarozsalkaloidot, de az oxidációs termékek maguk is sárgásbarna színben fluoreszkálnak, p-dimetil-aminobenzaldehiddel színreakciót adnak, míg ninhidrinnel nem[37]. Szemléltető példa erre az anyarozsalkaloidok dihidroszármazéka, mely — éppen hidrált volta miatt — nem fluoreszkál, ugyanakkor azonban p-dimetilaminobenzaldehiddel színreakciót ad és titrálás útján bázicitáskülönbség nem mutatható ki.

Az irodalomban csak szórványosan találkozunk anyarozsalkaloidok vagy lizergsavszármazékok fluorimetriás meghatározásával[27—30,36], ellentétben az abszorpciometriás eljárásokkal. Kísérleteink célja az volt, hogy izolált alkaloidoknál összehasonlításokat végezhessünk a van Urk-féle színreakción alapuló fotometriás mérés, a vízmentes közegben történő alkaloid-titrálás[11,12] és a fluorimetriás módszer között. A megadott standard anyagok koncentráció-görbéi tehát adott esetben nem annyira az izolált anyarozsalkaloid bázistartalmában előállott esetleges ingadozás megállapítását szolgálják, hanem a készítmény azonosságának és tisztasági fokának megállapítását célozzák. Eddigi tapasztalataink alapján tehát a három módszer alkalmazhatóságát az 1. táblázat szerint foglalhatjuk össze.

Kísérleteinket ergometrinnel, ergotoxinnal, ergokrisztinnel, ergotaminnal és lizergsavhidraziddal végeztük. A standardként használt anyarozskészítmények tisztasági fokát az irodalomban ez ideig található módszerekkel, mint pl. fajlagos forgatóképesség mérése által[31,32,33] bomláspont ellenőrzése[31,32] és papírkromatográfiás vizsgálat útján ellenőrizzük[34,35]. Tartalmi meghatározásukat vízmentes közegben végzett titrálás révén végezzük[11,12].

1. táblázat

Van Urk-féle színreakción alapuló abszorpciometriás mérés	Fluorimetriás vizsgálat	Vízmentes közegben történő titrálások 0,005 n p-toluol-szulfosavval és jégecetes perklórsavval
Az anyarozsalkaloid-molekulán belül jellemző színreakció a lizergsavra. A színreakciót adja többek között az anyarozsalkaloidok dihidroszármazéka, dihidrolizergsav, α-helyzetben helyettesített indolszármazékok is[6,9,14]	Nagymértékben jellemző az intakt anyarozsalkaloid molekuláira és ezen belül az ergometrin—ergotoxin- (ergotamin-) csoportra	Nem fajlagos, csupán az alkaloid-molekula aminos bázicitását mérjük
Bizonyos esetekben alkalmas anyarozsalkaloid-tartalmú készítmények értékmeghatározására, megbízható standard anyagok egyidejű használata mellett akkor, ha a vizsgálandó anyag is követi a Beer—Lambert-törvényt és a fotometriás mérés alkalmával kapott görbe iránytangense azonos a standard anyagéval. Ilyen standard anyag lehet pl. ergometrinmaleát, lizergsav, ergotoxinbenzol-kristály, ergokrisztinetánszulfonát stb.	Alkalmas standardként használandó készítmények tisztasági fokának ellenőrzésére és dihidroszármazékok hidrálatlan alkatrészének meghatározására[27]	Alkalmas standardként használandó izolált anyarozsalkaloidok bázistartalmának pontos meghatározására, mint pl. ergometrinmaleát, ergotoxinbenzol-kristály stb.[11,12]

Kísérletek ergometrinnel és izolizergsavhidraziddal

Az ergometrinbázis fluorimetriás koncentráció-görbéjét az előbbi szempontok szerint ellenőrzött természetes és félszintetikus ergometrinmaleátra vettük fel. Kénsav vagy foszforpentoxid felett szárított ergometrinmaleátból 0,1 mg pontossággal lemértünk kb. 50 mg mennyiséget és 500 ml-es mérőlombikban 10 ml desztillált víz + 5 ml 1%-os etanolos etánszulfosav hozzáadása után, 25 C°-os desztillált vízben oldottuk és jelig kiegészítettük. Az oldást fénytől védett helyen végeztük. A törzsoldatból 3—25 ml-es részleteket 25 C°-os desztillált vízzel 50 ml-re egészítettük ki, s a hígított oldatok fluoreszcenciáját követta gyanánt használt 37,5—38 mm átmérőjű hengerpohárban, Pulfrich »D« fluoreszcencia standarhoz viszonyítva mértük. Az elkészített hígítási sorozatot és a fluorimétert ultra-

[28] *G. V. Mosquera:* Anales real. Acad. farm., *15.* 1949. 261.
[29] *G. Ceriotti:* Farm. sci. e tec., 7. 1952. 298.
[30] *G. H. Svoboda, G. Shahovskoy, A. T. Oliver, E. Diller, F. Barton, A. J. Barnes:* J. Am. pharm. Assoc. Sci. Ed., *43.* 1954. 261.
[31] U. S. P. XIV.
[32] Brit. Pharm. 1953.
[33] *E. G. Wollish, C. W. Pifer:* Anal. Chem., *26.* 1954. 1704.
[34] *G. E. Foster, J. MacDonald, T. S. G. Jones:* J. Pharm. Pharmacol., *1.* 1949. 802.
[35] *J. Tuzson, G. Vastagh:* Pharm. Acta Helv., *29.* 1954. 357.
[36] *G. A. Buscaino:* C. A., *47.* 1953. 8518.
[37] *A. M. Berg:* Pharmac. Weekbl., *87.* 1952. 69; C. A. *46.* 1952. 8809.

termosztát segítségével 25 ± 0,3 C° hőmérsékleten tartottuk. Egy-egy oldat fluoreszcencia-százalékát 5—5 leolvasás középértéke képezte.

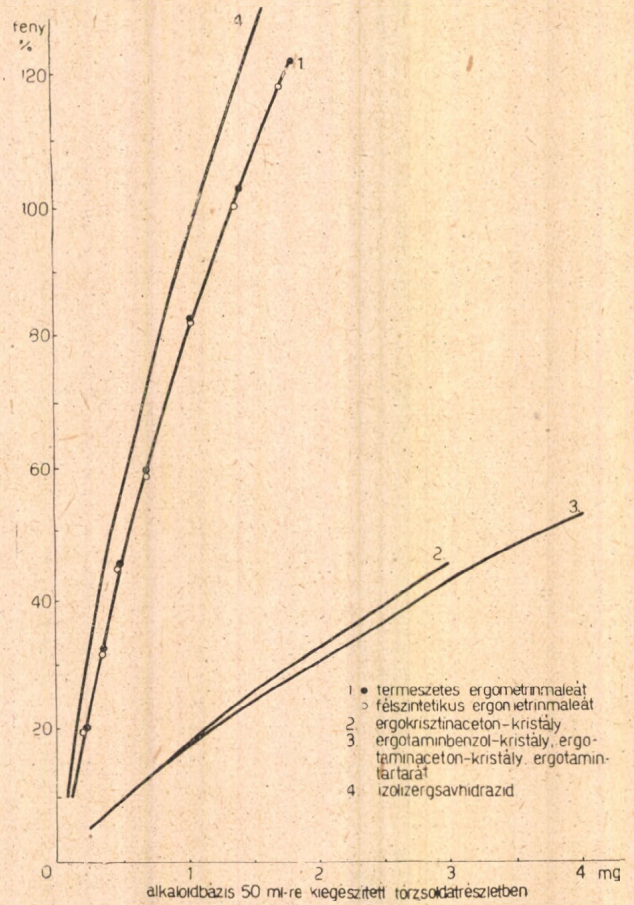
A koncentráció-görbe abszcisszáján az 50 ml-re hígított oldatok ergometrinbázis mg-értékét, ordinátáján pedig a leolvasott fény százalékát tüntettük fel. Amint az adatok mutatják, a természetes és a félszintetikus ergometrinmaleát fluoreszcencia intenzitása azonos, ami szerkezeti azonosságukra utal (2. táblázat, 1. ábra).

2. táblázat

Ergometrin fluorimetriás koncentráció-görbéjének kísérleti adatai

25 ± 0,3 C°

Természetes ergometrinmaleát		Félszintetikus ergometrinmaleát	
Bemért bázis, mg	Talált fény, %	Bemért bázis, mg	Talált fény, %
0,215	20,5	0,21	20,4
0,355	32,1	0,35	33,0
0,495	45,2	0,49	45,2
0,71	59,7	0,69	58,2
1,06	82,0	1,04	82,5
1,42	103	1,39	100
1,77	122	1,73	118



1. ábra

A talált értékek azt mutatják, hogy azonos kísérleti körülmények mellett 1 mg ergometrinbázis fluoreszcencia intenzitása kb. 4,5-szerese 1 mg ergotoxinénak, ellentétben *Ceriotti* közlésével[29], mely szerint az ergometrin fluoreszcencia intenzitása csupán háromszorosa az ergotoxinénak.

A tiszta anyarozsalkaloidok p-dimetilaminobenzaldehiddel képezett színreakciójának intenzitását a molekula százalékos lizergsavtartalma szabja meg[5,6]. Ha csupán az anyag lizergsavtartalma határozná meg a fluoreszcencia intenzitását, akkor az ergometriné mindössze 1,75-szorosa kellene legyen az ergotoxinénak (582,4 átlag molekulasúllyal számolva). Ebből következik, hogy a lizergsav mellett levő, az alkaloid molekulájához tartozó szubsztituensek nagymértékben befolyásolják valamely anyarozsalkaloid fluoreszcencia hányadát. Kísérleteket végeztünk az izolizergsavhidrazid fluorimetriás vizsgálatára vonatkozólag is. E kísérletek azt látszanak bizonyítani, hogy a fluoreszcencia fény intenzitása és a lizergsavtartalom között bonyolultabb az összefüggés, mint a van Urk-féle színreakció esetében. Ha egy koordinátarendszeren feltüntetjük a lizergsavszázalékot és 1 mg anyarozsalkaloid fényintenzitás százalékát, úgy bizonyos lineáris összefüggést kapunk (3. táblázat, 2. ábra).

3. táblázat

Anyarozsalkaloidok százalékos lizergsavtartalma és a fluoreszcenciafény intenzitása közötti összefüggés

Alkaloid neve	Molekulasúlya	Lizergsav, %	Egy mg bemérésre talált fény, %
Izolizergsavhidrazid	282,3	95,0	95
Ergometrinbázis	325,4	82,4	79
Ergotaminbázis	581,7	46,5	17,8
Ergotoxinbázis	582,4	46,0	18,5
Ergokrisztinbázis	609,7	44,0	18,5

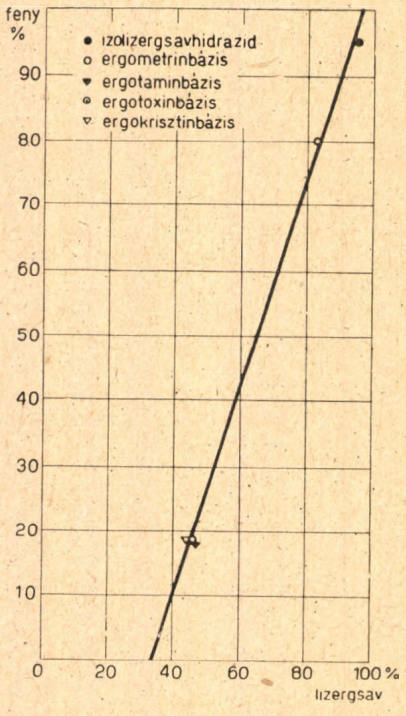
4. táblázat

Izolizergsavhidrazidra talált fluoreszcenciafény százaléka

Bemért mg	Talált fény, %
0,23	27,2
0,38	49,2
0,755	77,0
1,135	106
1,51	121
1,89	142

Függetlenül attól, hogy a szubsztituens hidrazidcsoport, propanolamin vagy peptidlánc, a szubsztituensek molekulán belüli százalékának emelésével párhuzamosan csökken a vegyület fluoreszcenciája.

Minél kisebb a lizergsavat tartalmazó molekula súlya, annál magasabb töménységnél következik be a fluoreszcenciafény töménységemelés okozta kioltása. A 2. ábra alapján valószínűsíthető az a feltevés, hogy olyan lizergsavszármazék, melynek



2. ábra

molekulasúlya szubsztituenseivel együtt kb. 780—790, fluoreszcencia hányada 0, azaz fluoreszcenciát nem mutat.

Kísérletek ergotoxinnal

Az ergotoxinbázis koncentráció-görbéjét különböző gyártásból származó ergotoxinbenzol-kristályra vettük fel 20—30,5 C° hőmérsékletközben. A tiszta ergotoxinbenzol-kristály tényleges bázistartalmát kloroformos közegben történő mikrotitrálással határoztuk meg[11].

Bemértünk 25—40 mg ergotoxinbenzol-kristályt 200—300 ml-es mérőlombikba, hozzáadtunk 2,0—3,0 ml 1%-os etanolos etánszulfosavat és fénytől védett helyen oldottuk, majd adott hőfokú desztillált vízzel jelig hígítottuk. A törzsoldatból 2—45 ml-es részleteket 50 ml-re egészítettünk ki desztillált vízzel. A továbbiakban a már ismertetett módon jártunk el. Amint a táblázat és a koncentráció-görbe mutatja, a hőmérséklet emelkedésével együtt csökken az észlelt fluoreszcenciafény erőssége (3. ábra, 5. táblázat).

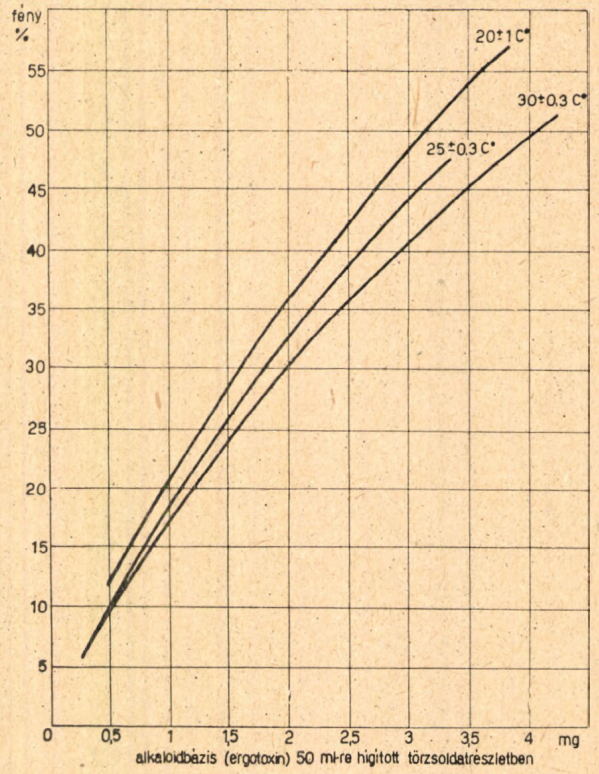
Kísérletek ergotaminnal

Ergotamin koncentráció-görbéjét ergotaminbenzol-kristályra, ergotaminaceton-kristályra és ergotamintartarátra vettük fel. Első két esetben az

5. táblázat

Ergotoxinbenzol-kristály fluorimetriás koncentráció-görbéinek adatai

20 ± 1 C°				25 ± 0,3 C°		29,5±0,3 C°		30,5±0,3 C°	
Bemért bázis, mg	Fény, %	Bemért bázis, mg	Fény, %	Bemért bázis, mg	Fény %	Bemért bázis, mg	Fény, %	Bemért bázis, mg	Fény, %
0,505	12,6	2,53	43	0,335	7,1	0,345	7,9	0,51	9,9
0,71	15,8	2,56	43	0,50	10,0	0,51	9,9	0,87	14,7
0,855	19,2	2,87	46,5	0,67	12,8	0,87	15,1	1,71	26,3
1,44	27,0	3,54	54	0,835	16,1	1,71	27,1	2,56	36,0
1,71	31,3	3,54	55,5	1,17	20,9	2,56	36,5	3,41	43
2,12	39,0	4,31	60	1,67	28,1	3,41	45	4,26	50
2,15	36,0			2,51	39,0	4,26	52		
				3,34	47				

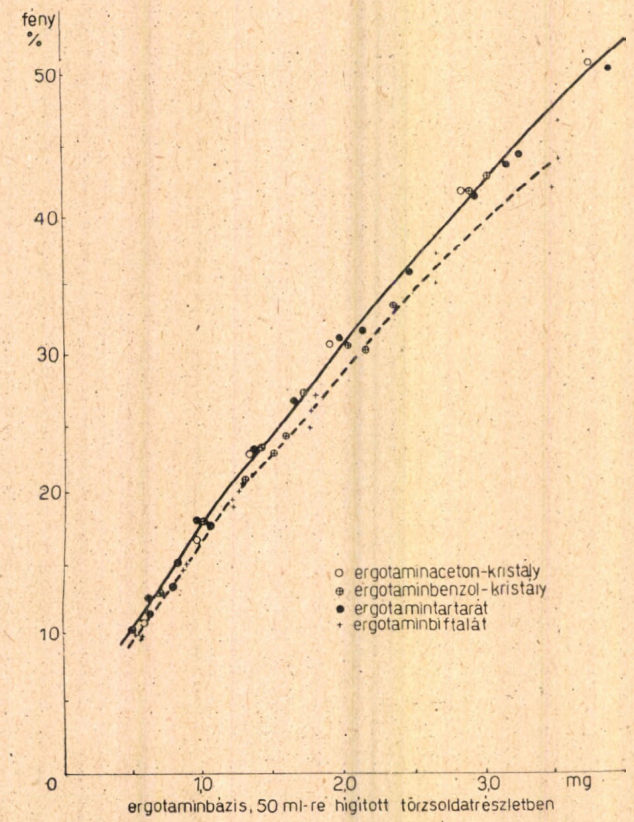


3. ábra

alkaloid kristályvegyület bázistartalmát 0,005 n p-toluolszulfosavval, míg a borkősavas só esetében jégecetes közegben történő perklórsavas titrálással határoztuk meg. Ergotaminbiftalát némileg eltérő kalibrációs görbét adott, ezért ezt külön tüntettük fel (4. ábra, szaggatott vonal).

Bemértünk 25—45 mg ergotaminbázisnak megfelelő ergotaminszármazékot és 200—300 ml-es mérőlombikban előzőleg 5—10 ml vízben eloszlattuk, majd hozzátéve 2,0—3,0 ml 1%-os etanolos etánszulfosavat, az alkaloid oldását fénytől védett helyen folytattuk, desztillált víz hozzáadása útján. Végül a mérőlombikot 25 C°-os desztillált vízzel jelig feltöltöttük. A továbbiakban a már ismertetett

módon jártunk el. Az eredmények alapján talált koncentráció-görbe pontjait a 4. ábrán tüntettük fel.



4. ábra

Kísérletek ergokrisztinnel

Négy különböző gyártásból származó ergokrisztinaceton-kristályra talált fluorimetriás eredményeket a 6. táblázatban és a 1. ábra koncentráció-görbéjén tüntetjük fel. A minták bázistartalmát p-toluolszulfosavas mikrotitrálással határoztuk meg

6. táblázat

Ergokrisztinaceton-kristály fluorimetriás koncentráció-görbéjének kísérleti adatai

Bemért bázis, mg	Fény, %	Bemért bázis, mg	Fény, %	Bemért bázis, mg	Fény, %	Bemért bázis, mg	Fény, %
0,16	3,6	0,65	13,0	1,26	22,2	1,80	29,7
0,32	6,7	0,68	14,5	1,31	23,6	2,05	34,0
0,44	9,5	0,81	15,5	1,37	25,7	2,43	36,1
0,48	9,8	0,87	16,5	1,61	27,8	2,61	42
0,49	9,2	0,90	16,1	1,62	26,3	2,74	44
0,54	10,3	1,13	19,9	17,4	30,0	3,22	49

A módszer reprodukálhatósága

A fluorimetriás meghatározás reprodukálhatóságát szemléltetik az alábbi vizsgálati adatok, melyeket tiszta, bomlásanyagmentes ergotaminartaráttal nyertünk :

7. táblázat

Bemért ergotamin-tartarát, mg	Törzsoldat, ml	Párhuzamos vizsgálatok száma	Talált ergotaminbázis, %	Legnagyobb eltérés, rel. %	Középeltérés a ké.-től, %
40,7	200	5	85,6	+4,5 −4,7	±2,6
49,4	250	5	86,3	+4,4 −5,0	±2,9
50,5	250	6	86,3	+6,2 −8,2	±3,7
52,9	300	6	86,5	+2,7 −3,0	±1,7

Ugyanez a minta 0,03%-os borkősavban oldva, s nátriumhidrokarbonátos lúgosítás után ismételten kloroformmal kirázva, majd 0,005 n p-toluolszulfosavval titrálva pedig 83,9%-os bázistartalmúnak adódott. Jégecetes közegben 0,05 n perklórsavval titrálva 87,8% ergotaminbázist tartalmazott. A fluorimetriás meghatározások középértéke 86,17% ergotaminbázis, míg a vízmentes oldószerekben végzett titrálások középértéke 85,87% ergotaminbázis.

Összefoglalás

Különböző anyarozsalkaloidok és az izolizergsavhidrazid fluoreszcenciafény változását híg etánszulfosav-oldatban mértük az alkaloidtöménység és a hőmérsékletváltozás függvényében. Azt tapasztaltuk, hogy az ergometrinbázis fluoreszcenciafény erőssége kb. 4,5-ször intenzívebb mint az ergotoxinbázisé (átlag molekulasúly 582,4). A kísérletek azt látszanak bizonyítani, hogy bár az anyarozsalkaloid-molekula fluoreszcencia-képes része a lizergsav, a szubsztituensek — függetlenül attól, hogy hidrazidcsoport, propanolamin vagy peptidlánc — nagymértékben befolyásolják a molekula fluoreszcencia hányadát. Az összefüggés bonyolultabb, mint a van Urk-féle színreakcióval végrehajtott fotokolorimetriás mérés esetében. A szubsztituensek moláris arányának növekedésével nem párhuzamosan, de bizonyos lineáris összefüggés alapján csökken a fluoreszcencia intenzitása (2. ábra).

A következő vegyületek koncentráció-görbéit állapítottuk meg Zeiss—Pulfrich-fluoriméterrel a »D« fluoreszcencia standardhoz viszonyítva: ergometrin, izolizergsavhidrazid, ergokrisztinaceton-kristály, ergotoxinbenzol-kristály, ergotaminaceton-kristály, ergotaminbenzol-kristály, ergotamintartarát és ergotaminbiftalát.

Vízmentes közegben történő titrálás az anyarozsalkaloidok aminos bázicitását méri, nem fajlagos ; a p-dimetilaminobenzaldehiddel képezett színreakció intenzitása a lizergsavtartalommal arányos, míg a fluoreszcenciafény erőssége és spektruma a bomlásanyagoktól és az intakt alkaloid-molekula jelenlététől függ.

Nyitott kérdés marad, hogy e három módszer által mennyire követhető nyomon az alkaloid-molekula tényleges bomlása, illetve farmakológiai hatóértékcsökkenése. E kérdésre csak nagyszámú,

párhuzamosan végrehajtott farmakológiai vizsgálat, illetve e három módszer szerint végrehajtott meghatározások statisztikai kiértékelése adhat választ.

Az eddigi tapasztalat azt mutatja, hogy a fluorimetriás mérést a bomlástermékek, oxidációs származékok stb. jelenléte sokkal érzékenyebben befolyásolja, mint a van Urk-féle színreakción alapuló értékmérést.

Mivel a három módszer az alkaloid-molekula más és más kémiai állandójában előállott változás mérésén alapszik, e módszerek végrehajtása során külön-külön elért eredmények egymás közötti összehasonlítása kérdéses lehet, ugyanakkor azonban bővült az izolált anyarozsalkaloidok tisztasági fokának ellenőrzési lehetősége.

Mivel a fluorimetriás mérés kivitelezése egyszerű és gyors, alkalmasnak látszik izolált, tiszta anyarozsalkaloidok értékmeghatározására. A fluorimetriás mérés által nyert értékek teljesebbé teszik a képet, melyet az alkaloid-készítmény tisztasági fokáról a fajlagos forgatás, bomláspont meghatározás, a papírkromatográfiás vizsgálat és a vízmentes közegben történő titrálás útján nyerünk.

Beiträge zur fluorimetrischen Bestimmung der Mutterkornalalkoide. *I. Gyenes* und *K. Szász*

Die Veränderung der Fluoreszenz verschiedener Mutterkornalkaloide und des Isolysergsäurehydrazids wurde in verdünnter Äthansulfosäurelösung als Funktion der Alkaloidkonzentration und Temperaturveränderung gemessen. Es konnte festgestellt werden, dass die Fluoreszenzstärke der Ergometrinbase etwa 4,5 mal intensiver ist als die der Ergotoxinbase (durchschnittliches Molekulargewicht 582,4). Die Versuchsergebnisse scheinen zu beweisen, dass die Fluoreszenzausbeute des Moleküls, obwohl der fluoreszenzfähige Teil des Mutterkornalkaloidmoleküls die Lysergsäure ist, von Substituenten in hohem Masse beeinflusst wird — unabhängig davon, ob es sich um Hydrazidgruppe, Propanolamin oder Peptidkette handelt. Der Zusammenhang ist komplizierter als bei der mit p-Dimethylaminobenzaldehyd durchgeführten photokolorimetrischen Messung (van Urksches Reagens). Die Intensität der Fluoreszenz nimmt nicht parallel mit der Vergrösserung des molaren Verhältnisses der Substituenten ab, sondern im Sinne eines gewissen linearen Zusammenhanges.

Die Konzentrationskurven folgender Verbindungen wurden mit dem Zeiss-Pulfrichschen Fluorimeter im Vergleich zum Fluoreszenzstandard „D" festgestellt: Ergometrin, Isolysergsäurehydrazid, Ergokrystin-Azetonkristall, Ergotoxin-Benzolkristall, Ergotamin-Azetonkristall, Ergotamin-Benzolkristall, Ergotamintartarat und Ergotaminbiftalat.

Aus den bisherigen Erfahrungen geht hervor, dass die fluorimetrische Messung durch die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten, Oxydationsderivaten usw. viel empfindlicher beeinflusst wird, als die auf der van Urkschen Farbreaktion beruhende Wertbestimmung.

Da die fluorimetrische Messung ein einfaches und rasches Verfahren darstellt, dürfte sie zur Wertbestimmung isolierter, reiner Mutterkornalkaloide geeignet sein. Das Bild, das sich vom Reinheitsgrad des Alkaloidpräparates durch spezifische Drehung, Bestimmung des Zersetzungspunktes, papierchromatographische Untersuchung und Titrierung im wasserfreien Medium gewinnen lässt, wird durch die, mit der fluorimetrischen Messung gewonnenen Werte vervollständigen.

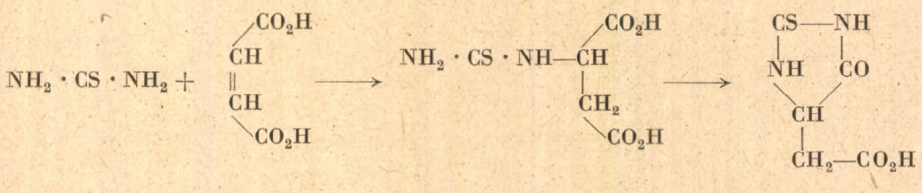
Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár analitikai és növénykémiai laboratóriuma.

Érkezett: 1955. III. 1.

Egy aminosav-antimetabolit, a 2-tio-hidantoin-5-ecetsav

PERÉNYI LÁSZLÓ

Az intézetünkben antimetabolit-kísérletek céljaira[1] előállított aminosav-származékok között egyik biológiailag hatásosnak mutatkozó antiaminosav a 2-tio-hidantoin-4-ecetsav (TE). A TE előállítására a maleinsav kettős kötésének nagy reakciókészségét használtuk fel; tiokarbamidot maleinsavval reagáltatva a tiourea egyik $-NH_2$-csoportjának addiciója következik be a maleinsav kettős kötésén, majd a képződő tiokarbaminil-dl-aszparaginsav gyűrűzárással 2-tio-hidantoin-5-ecetsavvá alakul:



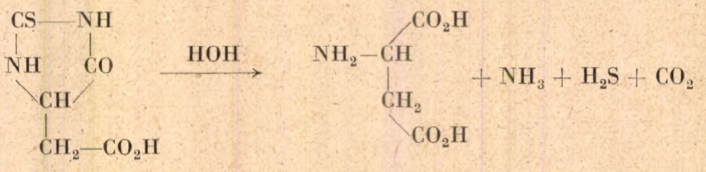
2-Tio-hidantoin-5-ecetsav. 38,08 g (0,5 mól) tioureát és 58,03 g (0,5 mól) maleinsavat 400 ml vízben oldottunk, és visszafolyó hűtő alatt főztük. ½ óra mulva megkezdődik a TE kristályainak kiválása; 2 óra alatt a reakció befejeződik. A kristálytömeget Büchner-tölcséren összegyűjtöttük, leszívattuk, vízzel, majd 90%-os etanollal mostuk, végül vízből kétszer átkristályosítottuk, és vákuumban 78 C°-on P_2O_5 felett súlyállandóságig szárítottuk. Tűalakú kristályok. Az anyag vízben rosszul oldódik (0,9% 100 C°) rosszul oldható etanolban, egyéb organikus oldószerekben csaknem oldhatatlan. Nyeredék 61 g (az elméletileg számított 70%-a). Op. 274—76 C° (korrigált, bomlás közben).

Számított: C: 34,47%; H: 3,47%; N: 16,83%; S: 18,40%.

[1] *Sós, J.:* Orvosi Hetilap, megjelenés alatt.

Talált: C: 34,49%; H: 3,27%; N: 16,25%; S: 18,33%.

Lúgos hidrolízissel 1 mól TE 1 mól ammóniát, 1 mól kénhidrogént, 1 mól széndioxidot és 1 mól aszparaginsavat ad:



A TE egy titrálható karboxil-csoportot tartalmaz. Semleges közegben ninhidrinnel (triketohidrindénhidrát) rubinvörös színreakciót ad; ugyanezt a reakciót az aszparaginsav ibolyásvörös színnel adja[2]. Hidantoin-5-ecetsav előállítására a TE-re leírt módszer nem vezetett eredményre; azonos körülmények között a karbamid maleinsavval nem reagál. A jelenség oka nyilvánvalóan a karbamid $-NH_2$-csoportjainak kisebb mobilitásában keresendő. A tioureában a 3 p kvantumpályán 4 elektront tartalmazó kénatom nagyobb mobilitást kölcsönöz a szomszédos $-NH_2$-csoportnak, mint a karbamid oxigénjének négy, de 2 p pályán tartózkodó elektronja. A TE szintézisének első leírása *Johnson* és *Guest*-től származik[3,4]. *Johnson* és *Guest* a TE-t Wöhler-szintézissel állították elő két lépésben. Aszparagint káliumrodaniddal reagáltatva 2-tio-hidantoin-5-ecetsavamid keletkezett, majd az amid sósavas hidrolízisével 2-tio-hidantoin-5-ecetsavhoz jutottak. *Johnson* és *Guest* a TE olvadáspontjául 222 C°-ot jelölnek meg. Az eljárásunkkal előállított TE olvadáspontja a nyerstermék egyszeri átkristályosítása után ugyancsak 222 C° volt, azonban többszöri átkristályosítás után fokozatosan 274—276 C°-ra emelkedett, míg a további tisztítás során az op. már nem változott.

A TE-hoz hasonló szerkezetű acilezett aszparaginsav-származékokra *La Parola* írt le módszert[5]. *La Parola* aromás aldehidek oximjait reagáltatja maleinsavanhidriddel benzolos közegben; a reakció terméke az aromás aldehidnek megfelelő savval acilezett aszparaginsav (α-anizaldoxim + maleinsavanhidrid → p-anizoil aszparaginsav). A reakció nem általános érvényű, mert az aromás aldoxim szubsztituenseinek helyzete és jellege a reakció kimenetelét erősen befolyásolja.

A TE hatását *Lactobacillus casei* 9595 és *Mycobact. tbc.* $H_{37}R_V$ törzseken tanulmányoztuk. *L. casein* a növekedést és tejsavtermelést gátló hatás már 0,8 mg/ml koncentrációban észlelhető; gátló hatását aszparaginsav, illetve aszparagin felfüggeszti. *Mycobact. tbc*-re aszparagin-tartalmú Sauton-táptalajon a TE hatástalan; a tbc-bacillus anyagcseréje azonban erősen különbözik a *L. casei* anyagcseréjétől, és így kevés volt a valószínűsége annak, hogy a két törzs ugyanarra az antimetabolitra egyformán reagáljon. Az antimetabolitok hatásosságának jellemzésére a gátlási indexet[6] szokás alkalmazni. A gátlási idex az antimetabolit és a metabolit koncentrációjának hányadosa abban az esetben amikor egymás hatását ellensúlyozzák. TE-re a gátlási index *L. casein* l-aszparaginsavval 3,1, aszparaginnal 0,33.

Ez úton mondok köszönetet *Csalay László*nak és *Nyerges Gábor*nak a mikrobiológiai vizsgálatok, és *Batta Ilona*nak (Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Intézete) a CH-analízis elvégzéséért.

Összefoglalás

Tiourea maleinsavval reagáltatva tiokarbaminil-dl-aszparaginsavat ad, mely gyűrűzárással 2-tio-hidantoin-5-ecetsavvá alakul. A 2-tio-hidantoin-5-ecetsav *Lactobacillus casei* növekedését és tejsavtermelését gátolja. A gátló hatást aszparaginsav és aszparagin felfüggeszti.

Ein Aminosäure-Antimetabolit, die 2-Thiohydantoin-essigsäure-5. *L. Perényi*

Thioharnstoff ergibt mit Maleinsäure durch Addition Thiokarbaminil-dl-asparaginsäure, die durch Ringschluss zu 2-Thio-hydantoin-essigsäure-5 umgesetzt wird. 2-Thio-hydantoin-essigsäure-5 wirkt auf die Milchsäureproduktion und Wachstum des *Lactobacillus casei* hemmend. Die Hemmung wird durch Asparagin und Asparaginsäure aufgehoben.

Budapesti Orvostudományi Egyetem Kórélettani Intézete.

Érkezett: 1955. III. 1.

[2] *Harding, V. J., Warneford, F. H. S.:* J. Biol. Chem. *25.* 319 (1916).

[3] *Johnson, Guest:* Am. J. Chem., *48.* 108.

[4] *La Parola:* Gaz. Chim. Ital., *73*, 1943, 94.

[5] *Johnson, Guest:* Am, J. Chem., *48.* 106.

[6] *Wooley, D. W.:* A Study of Antimetabolites. Wiley, New-York, 1952.

A szakaszos (szukcesszív) hozzáadás módszerénél alkalmazott kiértékelő eljárások a színképelemzésben

NAGY ZOLTÁN*

Az emissziós színképelemzésben a vizsgálandó anyag koncentrációjának meghatározása általában összehasonlító (standard) próbák segítségével történik. Ezeknek a próbáknak nemcsak összetételükben, hanem színképelemzés szempontjából is teljesen hasonlónak kell lenniök a vizsgálandó próbához[1].

Ezen szempont figyelemben tartásával az összehasonlító próbákat sok esetben szintetikusan kell előállítani. Nem üzemszerűen dolgozó kémiai színképelemző laboratóriumokban azonban a legkülönfélébb, összetételükben nagyrészt ismeretlen hamuk, sókeverékek, oldatok stb. kerülhetnek elemzésre. Ilyen esetekben sokszor a szintetikus összehasonlítók elkészítése is nehézséget okoz, mert a vizsgálandó próbaanyagot, éppen az összehasonlító készítése miatt, nedves úton előzetesen elemezni kellene, hogy a fenti feltétel megvalósítható legyen.

Ezért ilyenkor a színképelemzésben a szakaszos (szukcesszív) hozzáadás módszerét célszerű alkalmazni a koncentráció meghatározására, ahol ugyanis maga a vizsgálandó anyag szolgál összehasonlítóként, ennek folytán az összetétel azonossága nemcsak kémiailag, hanem színképelemzési szempontból is messzemenően biztosítva van.

Különösen a nyomelemek meghatározásánál gyakran alkalmazott módszer ez, amikor ugyanis rendszerint nem áll rendelkezésünkre a megfelelő tisztaságú alapanyag az összehasonlító próbák elkészítéséhez. (Pl. ha a készítendő összehasonlító próba anyaga szennyezésként tartalmazza a meghatározandó nyomelemeket.)

A színképelemzés irodalmában minden elemzési feladatra általánosan alkalmas módszer nem található. A folyamatos hozzáadás módszere azonban széles területen alkalmazható. Így az oldatok, biológiai anyagok, valamint a hamu, kőzet, sókeverék és egyéb vezető anyagok eredeti állapotban történő elemzésénél, kivéve a fémötvözetek szilárd próbákból történő elemzési eseteit. Továbbá használható még mindazon elemzéseknél is, ahol elég homogén próbát tudunk előállítani[2, 3].

A módszer előnye a gyorsaság, mert éppen az összehasonlító próba szintetikus előállításának mellőzésével rövidíthető meg a kémiai előkészítő eljárás, ami gyakran nehéz és hosszadalmas munkát igényel.

Ezen eljárás alkalmazásánál egyes szerzők szikragerjesztést, mások ívgerjesztést használnak. Hamu, kőzet, sókeverék és oxidok szilárd állapotban történő elemzésénél azonban a részleges vagy teljes elgőzölögtetéssel dolgozó ívgerjesztéssel sokkal nagyobb (5—10 mg) anyagmennyiség elgőzösíthető, mint a szikragerjesztés során (0,05—0,5 mg)[2]. Ez utóbbi használatánál tehát a próbának teljesen homogén összetételűnek kell lennie, hogy a szikraszínkép helyes elemzési eredményhez vezessen. A fent említett anyagok esetében ez a nagyfokú homogén összetétel nem mindig valósítható meg, kivéve, ha az anyagokat oldjuk, illetve ezekkel oldatos elemzést végzünk. Kis mennyiségű elemek meghatározásánál ettől függetlenül a nagyobb érzékenységű ívgerjesztés jobban beválik.

A szakaszos hozzáadás módszerénél, amint azt fentebb vázoltam, összehasonlító próbaként maga a vizsgálandó anyag szolgál, amelyet több, egymás közt egyenlő részre osztunk. Az első részt változatlanul hagyjuk, a többiekben pedig a meghatározandó elem koncentrációját szakaszos hozzáadással ismert mértékben növeljük. A meghatározandó elem ismeretlen koncentrációjára — a színképfelvételek alapján — a mért elemző vonalak növekvő fényerőssége ismeretében visszakövetkeztetünk. Ez a visszakövetkeztetés különböző kiértékelési eljárásokkal történhet.

A kiértékelés alapjául a színképelemzésben fennálló következő tapasztalati összefüggés tekinthető:

$$I = I_v/I_a = k \cdot c_v^n \qquad (1)$$

Ahol az I arányszám jelenti rendre a meghatározandó elem és az alapelem mért elemző vonalainak (I_v, I_a) intenzitásviszonyát. c_v a vizsgált elem koncentrációja, k egy ismeretlen állandó, n egy ismeretlen kitevő.

Fenti egyenlettel kapcsolatban megjegyezhetjük, hogy általában

$$n \approx 1 \qquad (2)$$

akkor, ha a mért vonal nem önabszorpciós. Ez a feltétel a nyomelemzéseknél általában teljesül is. *De Boer* és *Addink*[2] szerint ugyanis alacsonyabb (0,001% nagyságrendű) koncentrációk esetén n értéke igen jó közelítéssel 1-nek vehető.

Ettől függetlenül n értéke közel 1-nek vehető még nagyobb koncentrációknál is, ha a vonal önabszorpciótól mentes. Ezért célszerű nagyobb koncentrációk esetén nem az alapvonalakat, hanem a magasabb elektronátmenetekhez tartozó vonalakat mérni. Ilyenkor túlnyomó többségben a kiértékelő görbe hajlásszöge 45°-os. Ellenkező esetben, ha a vonalnál önabszorpció lép fel, akkor; $n < 1$, az anyagnak az ívközben való szelektív desztillációjakor (illékony elemek) viszont $n > 1$.[2] Így pl. Mg-Al és Al-Mg ötvözetek elemzése esetén, amikoris n értéke kb. 1,5-nek adódik[4].

* A Gépipari Tudományos Egyesületben a »Színképelemzési előadássorozat« keretében elhangzott előadás, Budapest, 1955, II. 4-én.

[1] *Mika—Török:* Kémiai emissziós színképelemzés. 1954.

[2] *N. W. H. Addink:* Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, *70.* 1951. 155.

[3] *N. W. H. Addink:* Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas, *70.* 1951. 168.

[4] *Török T.:* A Gépipari Tudományos Egyesületben elhangzott színképelemzési előadás, Budapesten, 1953. XII. 5-én.

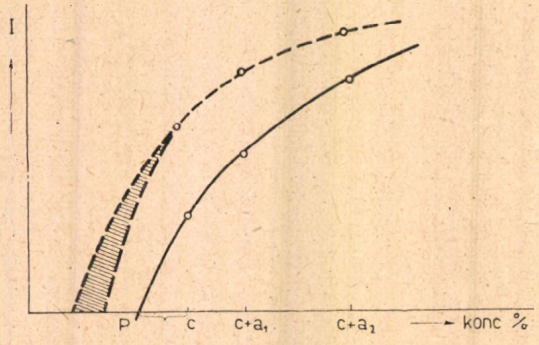
Mindazon esetekben, amikor n jó közelítéssel 1-nek vehető, vagyis amikor a vonal önabszorpciója elhanyagolható, akkor a vonalintenzitás, valamint a meghatározandó elem koncentrációja közt egyenes arányosság áll fenn. Az irodalomban említett módszerek nagy része ezen feltétel alapján dolgozik, a kiértékelési eljárás pedig legegyszerűbben extrapolációval[1] vagy közelítéssel grafikusan oldható meg[5].

Az újabban leírt módszerek azonban egyre inkább arra törekszenek, hogy a kiértékelést akkor is el tudjuk végezni, ha $n \neq 1$.

Az ilyen fajta módszerek két főcsoportra oszthatók:

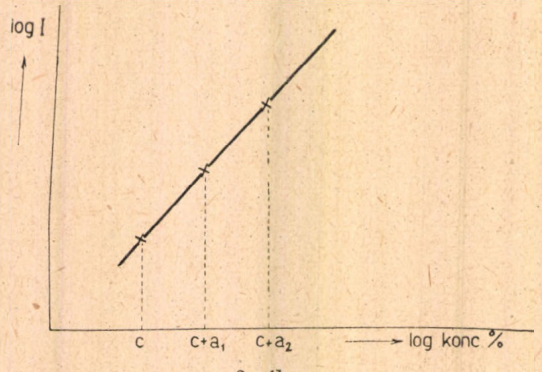
I. *Az extrapolációval végzett kiértékelő eljárás*[2]

Tegyük fel, hogy A kis mennyiségben jelenlévő elem ismeretlen c koncentrációját kell meghatározni. E célból A elem növekvő hozzáadásával olyan próbákat készítünk elő, amelyeknek koncentrációja $c + a_1$, $c + a_2$ legyen, ahol a_1 az A elemből a kisebb, a_2 pedig a nagyobb hozzáadott mennyiségét jelenti. Ha c kezdeti, valamint $c + a_1$, $c + a_2$ nagyobb koncentrációjú próbák vonalainak fényerősségét (I) meghatározzuk és az adatokat grafikusan ábrázoljuk, akkor az 1. ábrán látható folytonos vonallal kihúzott görbét nyerjük.



1. ábra

A pontokat összekötő görbét meghosszabbítva, az abszcissza tengelyt P pontban metszi. Tekintettel arra, hogy 0 koncentrációhoz 0 vonalintenzitás tartozik, így a koncentráció-tengelyen a 0 pont a P ponttal esik egybe. A koncentráció keresett értékét tehát ezen 0 pont és a c távolsága adja.



2. ábra

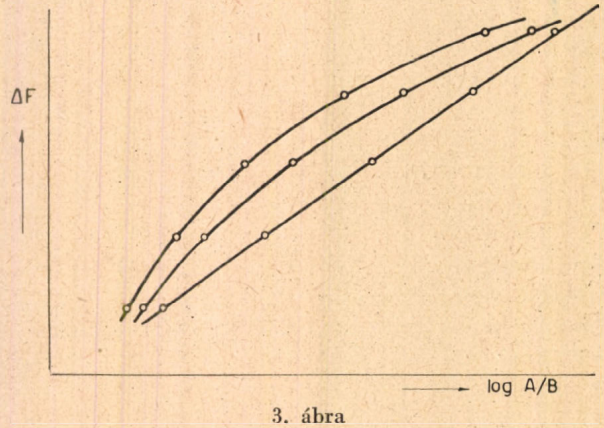
A vonalintenzitást (I), valamint a koncentrációt is logaritmusos mértékben ábrázolva a kiértékelő görbe egyenes lesz[2] (2. ábra). Legcélszerűbb volna a kiértékelő görbét azonnal ilyen kétszer logaritmusos léptékben ábrázolni, hogy az egyenes legyen. Ez azonban a szakaszos hozzáadás módszerénél nem lehetséges, mivel a $\log(c + a_1)$ stb. koncentrációértékekből csak az a_1 és a_2 ismeretes.

Egy másik lehetőséget nyújt a kiértékelésre a

II. Közelítő módszer[6]

Legyen a keresett elem koncentrációja A. A próbákhoz pedig B elemből ismert mennyiségű »vonatkoztató elemet« adunk. Ezután a próbákhoz magának a keresett A elemnek ismert és növekvő mennyiségét adjuk hozzá a már említett szakaszos hozzáadás elve alapján. Az így előkészített 5—6 anyag színképét felvéve, megmérjük A és B elem elemzővonalainak feketedéskülönbségét, amely értékeket $\log A/B$ koncentráció függvényében grafikusan ábrázolunk. Itt azonban A értéke egyedül a hozzáadott A elem ismert koncentrációját jelöli. Így természetesen a kiértékelő görbe A/B kis értékei felé fog hajolni. Ez azzal a ténnyel magyarázható, hogy az A/B hányados valódi értéke tulajdonképpen $\frac{A + x}{B}$, ahol x az eredetileg jelen volt, kezdeti koncentrációértéket jelzi. Ezt az x értéket, tehát a keresett kezdeti koncentrációt kell próbálgatással meghatározni.

A kiértékelés ez esetben grafikus úton úgy történhetik, hogy x-et növekvő számértékekkel helyettesítjük, A-hoz hozzáadva képezzük az $\frac{A + x}{B}$ hányadosok logaritmusát, majd a hozzájuk tartozó feketedéskülönbségek (ΔF-ek) függvényében ábrázoljuk. A kezdeti x koncentráció helyes értékét azon számérték adja, amelynél a görbe kiegyenesedik. Egy ilyen kiértékelés a 3. ábrán látható.



3. ábra

Megjegyezhető azonban az, hogy ez utóbbi kiértékelő eljárás — mivel feketedéskülönbségek mérésén alapszik — csakis akkor érvényes, ha az emulzió karakterisztikus (feketedési) görbéjének egyenes szakaszán, vagy megfelelő transzfor-

[5] *A Gatterer:* Spektrochimica Acta, *I.* 1941. 513.

[6] *V. Gazzi:* Angew. Chemie, *66.* 1954. 205.

mációs faktorral kapott általános P-transzformált feketedési értékekkel dolgozunk[1].

Az említettek alapján megállapítható, hogy az eljárások egy része kiértékelésre csakis akkor használható kellő pontossággal, ha az $n = 1$ esetet feltételezzük. A I. alatt említett extrapolációs módszernél viszont a kiértékelések pontossága nagyon lecsökken magas és egymáshoz közeleső intenzitásértékek esetében. Ilyenkor ugyanis a görbe extrapolációjakor nyert abszcissza tengely P metszési pontjának bizonytalansága erősen megnövekszik (1. ábra, szaggatott vonal).

A II. alatt említett közelítő módszer viszont eléggé hosszadalmas éppen a közelítéssel járó számolgatás, valamint a nyert görbék ábrázolásának szükségessége miatt.

Ezért a szakaszos hozzáadás elvéből kiindulva az említett hibák kiküszöbölésére a következő újszerű és exakt matematikai kiértékelő eljárást dolgoztam ki. Ezen új eljárásnak az a nagy előnye a fent vázoltakkal szemben, hogy akkor is jó eredményre vezet, ha n értéke erősen eltér az egységtől.

A koncentráció meghatározása a tapasztalati

$$I_v/I_a = k \cdot c^n \tag{1}$$

képlet segítségével történhet, ahol c az ismeretlen koncentráció, I_v a koncentrációval kapcsolatosan észlelt színképvonal intenzitása, k egy ismeretlen arányossági tényező és n egy szintén ismeretlen kitevő. Az intenzitásegységül szolgál az alapelem, illetve vonatkoztató elem azon vonalának intenzitása I_a, amely vonalpár gyanánt szolgál a meghatározandó szennyező vonalához. A mérés úgy történik, hogy az ismeretlen koncentrációjú anyaghoz ismert a_1, illetve a_2 koncentrációjú anyagot adunk,

$$0 < a_1 < a_2 \tag{3}$$

és mérjük a c, $c + a_1$, és $c + a_2$ koncentrációjú anyagokkal kapcsolatosan észlelt színképvonal intenzitását. Legyenek ezek rendre I_v, I'_v és I''_v, akkor az (1) képlet szerint az ismeretlen k, c és n mennyiségek meghatározására rendelkezésünkre áll az

$$\begin{aligned} k \cdot c^n &= I_0 \\ k\,(c + a_1)^n &= I_1 \\ k\,(c + a_2)^n &= I_2 \end{aligned} \tag{4}$$

egyenletrendszer. (Az I_v/I_a, I'_v/I_a és I''_v/I_a intenzitásviszonyokat rendre I_0, I_1, I_2-vel jelöltük.) Innen a második és harmadik egyenletnek az elsővel való osztásával az

$$\begin{aligned} (1 + a_1 x)^n &= I_1/I_0 \\ (1 + a_2 x)^n &= I_2/I_0 \end{aligned} \tag{5}$$

egyenletrendszerhez jutunk, ha itt

$$1/c = x \tag{6}$$

Az (5) alatti első egyenletből kapott

$$n = \frac{\log I_1/I_0}{\log (1 + a_1 x)} \tag{7}$$

kifejezést az (5) alatti második egyenletbe helyettesítve és a

$$\beta = \frac{\log I_2/I_0}{\log I_1/I_0} = \frac{\log I_2 - \log I_0}{\log I_1 - \log I_0} \tag{8}$$

jelöléssel élve, átrendezés után az

$$1 + a_2 x = e^{\beta \cdot \log (1 + a_1 x)} = e^{\log (1 + a_1 x)^\beta}$$

azaz az

$$1 + a_2 x = (1 + a_1 x)^\beta \tag{9}$$

kifejezésre jutunk.

Ebben az egyenletben ismert az a_1 és a_2, valamint a β az intenzitásmérések alapján a (8) egyenlet szerint.

Érdekes megjegyezni, hogy β-nak különleges fizikai értelme van, mert (8) szerint I_2 és I_1 az a_2 és a_1 mennyiségek hozzáadásakor mért intenzitásokat, I_0 pedig a kezdeti (ismeretlen) koncentrációhoz tartozó intenzitást jelöli, tehát nem más, mint a megfelelő intenzitásviszonyok logaritmusainak hányadosa.

Ez a hányados egyszerűen kiadódik a vonalpár feketedéskülönbség méréséből. Ugyanis

$$\log I_2/I_0 = \log I_2/I_a - \log I_0/I_a \tag{10}$$

ahol I_a az alapelem vonalintenzitása, továbbá ilyen módon

$$\log I_2/I_0 = 1/\gamma\,(\Delta F_2 - \Delta F_0) \tag{11}$$

ahol γ a fotográfiai emulzió karakterisztikus (feketedési) görbe egyenes szakaszának iránytangense, ΔF_0 és ΔF_2 pedig a megfelelő vonalfeketedés különbségek mért értékei.

Így tehát γ-val való egyszerűsítés után

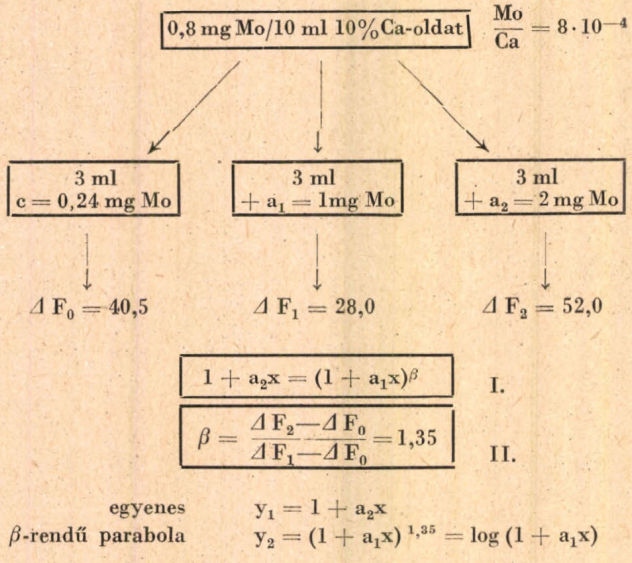
$$\beta = \frac{\Delta F_2 - \Delta F_0}{\Delta F_1 - \Delta F_0} \tag{12}$$

A keresett x számot, tehát a koncentráció reciprokát a (9) megoldás adja. Az $x = 0$ nyilván gyöke a (9)-nek, de problemánkat ez nem oldja meg, mivel ebben az esetben a (6) alapján $c = \infty$ volna. Tehát a c koncentráció reciprokát a (9) egyenletnek pozitív gyöke adja.

Kimutatható, hogy a (9) egyenletnek egy, csakis egy pozitív gyöke van. Ezt az egyetlen pozitív gyököt, tehát a keresett koncentrációt grafikusan a következő módon határozhatjuk meg:

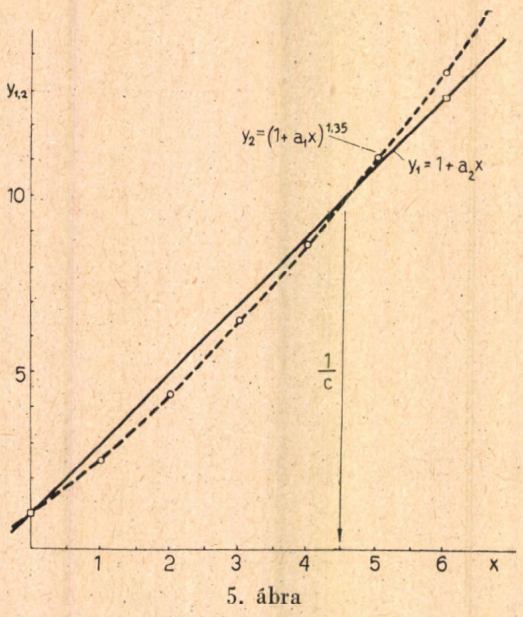
A (9) egyenletnek a baloldalán szereplő $y_2 = 1 + a_2 x$ egy egyenest, a jobb oldalon szereplő $y_1 = (1 + a_1 x)^\beta$ pedig β-rendű parabolát ábrázol. A (9) szerint ott van a gyök, ahol a két görbe metszi egymást. A keresett koncentrációérték reciprokát ezen pont x tengelymenti koordinátája adja.

Grafikus úton a koncentráció számítását az alábbi példával ismertetem: Legyen egy ismeretlen molibdéntartalmú kalciumsóoldat, amelyben a kis mennyiségű Mo-t színképelemzéssel, a fent leírtak alapján, szakaszos hozzáadással akarjuk megállapítani (4. ábra). E célból az oldatból



4. ábra

3 × 3 ml-t kipipettázunk, az első részt változatlanul hagyjuk, a második részlethez 1 mg molibdént tartalmazó oldatot, a harmadik részlethez pedig 2 mg molibdéntörzsoldatot adunk. A szokásos színképfelvétel sorozatot (lehetőleg párhuzamos meghatározásokkal) elkészítjük. Ezután sorra megmérjük a feketedéskülönbségeket, majd a II. vagy (12) képlet alapján kiszámítjuk β értékét, és az



5. ábra

(1) képlet alapján ábrázoljuk a görbéket (5. ábra). A keresett koncentrációérték reciproka a görbéből leolvasható. Ilyen módon eljárva, a talált Mo mennyisége 0,222 mg-nak adódott a bemért 0,240 mg helyett.

Mivel a grafikus úton a koncentrációszámolás kissé hosszadalmas, gondoltam arra, hogy a keresett koncentrációt nomogramok segítségével számítsam ki. A nomogramok készítése folyamatban van.

A fentiekben ismertetett kiértékelő módszernél csak a_1, a_2 ismerete, valamint β értékének meghatározása szükséges, ami ΔF_0, ΔF_1 és ΔF_2 ismert feketedéskülönbségek alapján a (12), illetve II. segítségével egyszerű műveletekkel nyerhető.

Ezen a helyen is köszönetet mondok a M. T. A. Alkalmazott Matematikai Intézet (Debreceni Csoport) vezetőinek *Aczél János* és *Gyires Béla* egyetemi docenseknek, akik a témával kapcsolatosan felmerült számítások elvégzésében, illetve a nomogramok készítésében segítségemre voltak.

Összefoglalás

A szakaszos (szukcesszív) hozzáadás módszerénél a kezdeti koncentráció meghatározására szolgáló kiértékelő eljárás extrapolációval vagy közelítéssel grafikusan oldható meg. Ezen módszerekből kiindulva új kiértékelő eljárást dolgoztam ki, amelynek segítségével a koncentráció megállapítható a következő formula alapján: $1 + a_2x = (1 + a_1x)^\beta$ ahol a_1 és a_2 a hozzáadott mennyiségeket, x a meghatározandó koncentráció reciprokát jelöli. A β kitevő a feketedés mérések alapján számítható, a koncentráció pedig grafikus úton vagy nomogramok segítségével határozható meg.

Bei der Methode der sukzessiven Zusätze angewandte Ausvertungsverfahren in der Spektralanalyse. *Z. Nagy*

Bei der Methode der sukzessiven Zusätze kann die Anfangskonzentration graphisch durch Extrapolation oder durch Annäherungsverfahren bestimmt werden. Auf diesen bekannten Methoden wurde ein neues Auswertungsverfahren mit folgender Formel ermöglicht: $1 + a_2x = (1 + a_1x)^\beta$, wo a_1 und a_2 die Zusätze, x den reciproken Wert der zu bestimmenden Konzentration bedeutet. Der Exponent β kann auf Grund der Schwärzungsmessungen ermittelt werden. Die Konzentration lässt sich graphisch, oder mit Hilfe von Nomogrammen bestimmen.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytan Intézete.

Érkezett: 1955. III. 2.

Az urán(VI) kimutatása szalicilaldoximmal

ALMÁSSY GYULA

A szalicilaldoxim orto helyzetű —COOH- és —CHNOH-csoportjánál fogva fémionokkal chelate komplexek képzésére alkalmas vegyület. *Flagg* és *Furman*[1] vizsgálatai szerint a következő ionok csapadékot, illetve színes komplexet képeznek szalicilaldoximmal: Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Pd^{2+}, OsO_4, Mg^{2+}, VO_3, UO_2^{2+}, Ce^{4+}, Au^{3+}. A szalicilaldoxim néhány ion, mint a Cu^{2+},[2] Ni^{2+},[3] Zn^{2+},[4] Pb^{2+},[5] Pd^{2+},[6] Fe^{3+},[7] Bi^{3+},[8] kvantitatív meghatározására is alkalmas.

Vizsgálataink szerint a szalicilaldoxim a fenti ionokon kívül molibdát-ionnal barna színeződést, titán (IV)-gyel pedig sárga színeződést, illetve csapadékot képez.

Közelebbről megvizsgáltuk az uranil-ion szalicilaldoximmal képezett színreakcióját, amely reakció a többi — szalicilaldoximmal reagáló — ionok zavaró hatása miatt nem tudott elterjedni az urán kimutatása szempontjából. Célunk volt a reakciót úgy átalakítani, hogy idegen ionok jelenlétében is alkalmas legyen az urán kimutatására. Célunkat etiléndiamintetraecetsavas-dinátriummal (komplexon III) értük el, amely a legtöbb fémionnal komplexet képez, tehát maszkírozza azokat. Másrészt a komplexon III belép az uranil-szalicilaldoxim komplexbe és uranil-komplexon-szalicilaldoxim komplex képződik.

Az uranil-ion alkálikus oldatban szalicilaldoximmal narancssszínű komplexet képez. Komplexon III jelenlétében vörösbarna színű komplex keletkezik, vagyis belépve a komplexbe, annak színét megváltoztatja.

A reakciót a következőképpen végeztük: Kémcsőbe 1 ml urán(VI)-oldatot adtunk. Az oldatot 0,5 ml n sósavval megsavanyítottuk és hozzámértünk 0,5 ml telített vizes szalicilaldoxim-oldatot és 1 ml telített komplexon III-oldatot. Kb. egy perc múlva az oldatot 0,5 ml tömény ammóniával meglúgosítottuk. Lúgosításkor vörösbarna komplex képződött. Uránmentes összehasonlító próbát is állítottunk be, amely lúgosításkor halvány sárgászöld színt mutatott.

Megjegyezzük, hogy a reakció szempontjából lényeges az előzetes savanyítás, mert lúgos oldathoz adva a szalicilaldoximot és komplexon III-at, nem képződik vörösbarna komplex. Lúgos oldatban ugyanis diuranát-ion van jelen, amely a fenti reakciót nem adja.

A reakció elég érzékeny, egy ml oldatban 5 γ urán kimutatható.

Ezután megvizsgáltuk idegen ionok jelenlétében is a reakciót és vizsgálataink eredményeit az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

Idegen ion megnevezése	Milligramm-ion nem zavar komplexon III jelenlétében	Látható reakció komplexon III nélkül
Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	10	—
Mg^{2+}	10	—
Zn^{2+}	10	—
Mn^{2+}	3	csapadék
Al^{3+}	1,6	csapadék
Cd^{2+}	10	—
Fe^{3+}	0,2	vörös színeződés
Mo^{6+}	3	barna színeződés
V^{5+}	4	barna színeződés
Cu^{2+}	0,1	csapadék
Co^{2+}	0,2	barna színeződés
Ni^{2+}	0,1	kék színeződés
Cr^{3+}	0,1	csapadék
Ti^{4+}	0,03	sárga szín, vagy csapadék
Zr^{4+}	10	csapadék
Th^{4+}	6	csapadék
As^{3+}, As^{5+}	5	—
Sb^{3+}, Sb^{5+}	5	csapadék
Sn^{2+}, Sn^{4+}	5	csapadék
K^+, Na^+, NH_4^+	100	—
Cl^-	200	—
Br^-	50	—
J^-	50	—
NO_3^-	200	—
NO_2^-	zavar	sárga színeződés
SO_4^{2-}	200	—
PO_4^{3-}	50	—
BO_3^{3-}	30	—
ClO_3^-	4	—
BrO_3^-	4	—
JO_3^-	4	—
SO_3^{2-}	100	—
F^-	50	—

[1] *J. F. Flagg, N. H. Furman:* J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *12.* 1940. 529.

[2] *F. Ephraim:* Ber. Deutsch. Chem. Ges., *63.* 1930. 1928.
F. Ephraim: Ber Deutsch. Chem. Ges., *64.* 1931. 1215.
F. Ephraim, a. a. O. S. Astin, H. Z. Riley: J. Chem. Soc. London, 1933. 314.

[3] *H. L. Riley:* J. Chem. Soc., 1933. 895.

[4] *Th. G. Pearson:* Z. anal. Chem., *112.* 1938. 179.

[5] *W. B. Ligett, L. P. Biefeld:* J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *13.* 1941. 813.
M. Ishibishi, H. Kishi: Bull. Chem. Soc. Japan, *10.* 1935. 362.

[6] *H. Holzer:* Z. anal. Chem., *95.* 1933. 392.
M. Gahide: Bull. soc. chim. Belg., *45.* 1936. 9.

[7] *D. E. Howe, M. G. Mellon:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *12.* 1940. 484.

[8] *J. F. Flagg, N. H. Furman:* I. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *12.* 1940. 529.
J. F. Flagg, N. H. Furman: J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *12.* 1940. 663.

Az 1. táblázatban megjelöltük az idegen ionok reakcióját szalicilaldoximmal abban az esetben, ha az oldat komplexon III-at nem tartalmaz.

Hogyha az idegen ionok mennyisége az 1. táblázatban feltüntetett mennyiségnél nagyobb, az uránt a többi fémtől el kell választani. Az elválasztáshoz felhasználtuk az uranilnitrátnak azt a tulajdonságát, hogy salétromsavas oldatból éterrel extrahálható[9]. A kivonást salétromsavra kb. 7 n oldattal végeztük, amely kloridot nyomokban sem tartalmazott. Ilyen esetben egyszeri kirázással az urántartalomnak kb. 70%-a az éteres fázisba került. Az éter leszívatása és elpárolása után a száraz maradékot 1 ml desztillált vízben és 0,5 ml n sósavban oldottuk és az oldatot kémcsőbe öntöttük. Ehhez az oldathoz hozzáadtuk a kimutatáshoz szükséges reagenseket.

A kivonást peroxidos éterrel végeztük, melyet a kivonás után, a kifreccsenés elkerülése végett, nagy bepárló csészéből pároltunk el. A bepárlás folyamán az éter utolsó nyomainak elgőzölése pukkanások között megy végbe. Ez a heves reakció az éter peroxidtartalmának tulajdonítható. A bepárlás azonban, nyitott edényben végezve, veszélytelen. Peroxidmentesített éterrel végezve a kivonást, az említett heves reakció nem észlelhető.

Az éteres kivonás alkalmával az uránnal együtt kisebb mértékben más fémionok is oldódnak éterben,[9] ezeknek mennyisége azonban oly kicsi, hogy komplexon III jelenlétében az urán kimutatását nem zavarják.

Az urán szalicilaldoximos reakcióját hazai szénhamuk urántartalmának kimutatására alkalmaztuk.

Az urán kimutatása hazai szénhamukban

A szénhamuk jelentékeny Fe_2O_3- és Al_2O_3-tartalma miatt az urán szalicilaldoximos reakcióját éteres elválasztás után alkalmaztuk.

A hamu oldását, az éteres elválasztást és az urán kimutatását a következőképpen végeztük: 1 g kihevített hamut óraüveggel lefedett porcelántálban 5 ml tömény salétromsavval enyhe melegítés közben 10 percen át oldottuk és az oldatot vízfürdőn szárazra pároltuk. — Lényeges, hogy a vizsgálathoz felhasznált hamu szénrészecskéket ne tartalmazzon, mert a salétromsavas oldás alkalmával vízben és éterben jól oldódó barna termék képződik, mely az urán kimutatását zavarja. — A száraz maradékot 5 ml 7 n salétromsavval hidegen felvettük és a csapadékos oldatot centrifugacsőbe öntöttük. A porcelántálat 1 ml 7 n salétromsavval utánamostuk. Centrifugálás után az oldat tisztáját 20 ml-es becsiszolt dugós mérőhengerbe töltöttük, és az uránt másfélszeres térfogat éterrel, rázogatással 5 percen át oldottuk. Ezután az éteres fázist kapilláris segítségével kémcsőbe szívattuk, majd az étert bepárló csészéből (kb. 9 cm ∅) elpároltuk. A száraz maradékot 0,5 ml n sósavval és 1 ml desztillált vízzel oldottuk és az oldatot kémcsőbe töltöttük. A kémcső tartalmához ezután 0,5 ml szalicilaldoxim-oldatot és 1 ml telített komplexon III-at adtunk. 1 perc eltelte után az oldatot 0,5 ml tömény ammóniával meglúgosítottuk. Urántartalmú hamuk esetén az oldat vörösbarna színű lett. A vizsgálati oldattal együtt összehasonlító próbát is állítottunk be, amely mellett a kiértékelés biztosabb.

Az idegen ionok éterben való kismértékű oldódása miatt maszkírozás céljából feltétlenül kell komplexont használni, komplexon nélkül a reakció uránmentes hamu esetén is pozitív.

A 2. táblázat néhány hamu vizsgálatát tartalmazza. A 2. táblázatban feltüntettük mindegyik hamu urántartalmát is, melyet a morinos eljárással[10] határoztunk meg.

2. táblázat

Szénminta száma	A hamu morinos eljárással talált urántartalma, mg%	A kvalitatív próba eredménye
34.	0,00	–
132.	2,10	–
112.	7,50	±
104.	12,50	+
57.	21,20	+
58.	23,65	+
56.	25,05	+
50.	32,00	+
62.	44,04	+
60.	57,70	+
151.	71,40	+

A 2. táblázat alapján megállapítható, hogy 0,01% vagy annál nagyobb urántartalom (hamura számítva) a kvalitatív próbával biztosan kimutatható. A kimutatásnak előnye, hogy gyors, kb. egy óra alatt elvégezhető.

E helyen mondunk köszönetet *Szalay Sándor* professzornak, aki támogatásával lehetővé tette a téma kidolgozását.

Összefoglalás

Az uranil-ion szalicilaldoximos reakcióját számos fémionnak már kis mennyisége is zavarja. Idegen ionok zavaró hatását komplexon III-mal küszöböltük ki, mely egyrészt az idegen ionokat maszkírozza, másrészt belép az uranil-szalicilaldoxim komplexbe és egy új, vörösbarna színű uranilkomplexon-szalicilaldoxim komplexet képez. Nagy idegen ionkoncentráció esetén az uránt salétromsavas oldatból éterrel extraháljuk.

A reakciót hazai szénhamuk urántartalmának kimutatására alkalmaztuk és megállapítottuk, hogy 0,01% vagy annál nagyobb urántartalom a kvalitatív próbával biztosan kimutatható.

[9] *R. Bock, E. Bock:* Z. anorg. und allg. Chem., *263.* 1950. 146.

[10] *Almássy Gy., Nagy Z., Straub J.:* A M.T.A. Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, *5.* 3. sz. 1954. 257.

Nachweis von Uran(VI) mit Salicylaldoxim. *Gy. Almássy*

Die Reaktion des Uranyl-Ions mit Salicylaldoxim wird schon von kleinen Mengen gewisser Metallionen gestört. Die störende Wirkung der Fremdionen konnte mit Komplexon III ausgeschaltet werden. Das Komplexon III maskiert einerseits die fremden Ionen, anderseits aber tritt es in den Uranyl-Salicylaldoxim Komplex ein und bildet mit diesem einen neuen Uranyl-Komplexon-Salicylaldoxim Komplex von rotbrauner Farbe. Wenn die Konzentration der Fremdionen gross ist, muss das Uran aus der salpetersauren Lösung mit Äther extrahiert werden.

Die Methode wurde zum Nachweis des Urangehaltes der ungarischen Kohlenaschen verwendet; ein Urangehalt über 0,01% konnte mit dieser qualitativen Probe nachgewiesen werden.

A M.T.A. Debreceni Fizikai Kutató Intézete.
Érkezett: 1955. III. 12.

A 0,1 n NaOCl- és $Na_2S_2O_3$-oldat alkalmazása lúgos közegben oxidimetriás meghatározásoknál I.

BITSKEI JÓZSEF

Mintegy 30 esztendővel ezelőtt kezdtem alkalmazni a 0,1 n NaOCl-oldatot, mint lúgos közegben működő mérőoldatot, redukáló sajátságú anyagok oxidimetriás meghatározásához. Ez a mérőoldat az idők folyamán, lúgos közegben jól működő indikáláshoz is jutott: a pernambukfa vörös festékanyagához, a *brazilin*hoz, amely KJ jelenlétében szobahőmérsékleten is azonnal jelzi mint általános redoxindikátor a NaOCl-fölösleget. Ezzel a kitűnőnek mutatkozott, de sajnos irreverzibilis indikálással, csak a közvetlen titrálás nyert megoldást, a fölöslegben alkalmazott NaOCl-mennyiség visszamérése azonban nem volt elvégezhető. A meghatározandó anyag oxidációjára ilyenkor tényleg elfogyott NaOCl-mennyiséget csak úgy lehet megállapítani, hogy az elegyhez a fölöslegben alkalmazott NaOCl-dal olyan egyenértékű mennyiségű redukáló anyagot juttatunk, amely fenti új indikálás mellett NaOCl-oldattal közvetlenül titrálható. Ez elegynek 0,1 n NaOCl-oldattal végzett titrálása révén most már a *megmaradt redukáló anyag mennyiségét mérve*, a vele pontosan egyenértékű *meghatározandó anyag mennyiségét mérjük* meg.

Az ilyen, célszerűen talán »kombinált titrálásos« eljárásnak nevezhető meghatározás céljára a múltban a 0,1 n NaOCl-mérőoldat mellé, redukáló oldatnak a 0,1 n As_2O_3-oldatot használtam. Utóbbi titrálása azonban az új indikálással csak akkor adott jó eredményt, ha az oldat lúgossága a 10,54—12,3 p_H értékhatárok közé esett. Ezt a körülményt tehát, a kombinált titrálásos eljárás minden fázisában, sőt már a mérőoldat készítésekor is szem előtt kell tartani, hogy a redukáló oldat adagolása után az oldat lúgosságát — megfelelő mennyiségű tompító anyag hozzáadásával — a kívánt p_H-értékhatárok közé szoríthassuk.

Rövid idővel ezelőtt készült, hasonló tárgyú értekezésemben[1] rámutattam a $Na_2S_2O_3$-oldat titrálásakor szerzett érdekes tapasztalataimra. Az oldat $Na_2S_2O_3$-tartalmának 0,1 n NaOCl-oldattal közvetlen titrálással történő meghatározása alkalmával ugyanis kiderült, hogy — egyéb anyagoktól eltérően — ebben az esetben *erősen lúgos* közeg volt előnyös, és ezért nem volt szükség a mérőoldat NaOH-tartalmából származó lúgosság mérvének csökkentésére sem. De kiderült ekkor az is, hogy az indikátor csak közvetlenül a titrálás végpontja előtt kezdett roncsolódni, és így nem volt szükség annak pótlására. Úgy éreztem tehát, hogy módszerem javításának útján haladok, amikor a 0,1 n NaOCl-mérőoldat mellett redukáló oldatként a 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat alkalmazását kísérelem meg.

[1] *Bitskei J.*: M. T. A. VII, Osztályának Közleményei (megjelenés előtt)

A 0,1 n $Na_2S_2O_3$- és 0,1 n NaOCl-oldat készítése

A 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat a

$$S_2O_3^{2-} + 4\,ClO^- + H_2O = 2\,SO_4^{2-} + 4\,Cl^- + 2\,H^+ \qquad (1)$$

egyenletnek megfelelően:

$$\frac{m}{80} = \frac{248{,}2}{80} = \frac{24{,}82}{8} = 3{,}1025 \text{ g}$$

vegytiszta $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, valamint a — tartósítás céljából — hozzáadagolt kb. 0,2 g ugyancsak vegytiszta Na_2CO_3 oldásával és 1 literre hígításával készíthető. Tapasztalatom szerint azonban az oldat beállítása még »vegytiszta« $Na_2S_2O_3$ felhasználása esetében is szükséges. Az oldat faktorának megállapítását célszerűen a közismert

$$2\,S_2O_3^{2-} + J_2 = S_4O_6^{2-} + 2\,J^- \qquad (2)$$

egyenlet értelmében $\frac{1}{80}$ n jódoldatnak savanyú közegben végzett titrálása útján történhet. E jódoldatot 0,1 n jódoldatnak — faktorának figyelembevétele mellett — hígításával készíthetjük.

A 0,1 n NaOCl-oldat készítése *bemérés* útján természetesen *nem* lehetséges. E helyett célszerűen

úgy járunk el, hogy a kb. n NaOH-oldatba addig áramoltatunk Cl_2-gázt, míg az oldat, az időnként savanyú közegben megismételt jodometriás ellenőrzés szerint, kb. 0,1 n lett. A

$$ClO^- + 2\,J^- + 2\,H^+ = Cl^- + H_2O + J_2 \qquad (3)$$

egyenlet alapján a NaOCl 0,1 mg egyenérték súlya ugyanis megegyezik az (1) egyenletből adódó $\frac{4\,m}{80} = \frac{m}{20}$ értékkel. Amennyiben az így készített 0,1 n oldat esetleg töményebbre sikerül, úgy n nátronlúggal a szükséges mértékben felhígítható. Az *n lúgosságú* 0,1 n NaOCl-oldat titere ugyanis jóval *állandóbb*, mint a kevésbé lúgosé. Mindamellett célszerű ezt az oldatot *sötét* üvegben és *hűvös* helyen tartani.

A mérőoldat faktorának megállapítása és titerének időnkénti ellenőrzése a már előzőleg pontosan beállított 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat titrálása révén történik indikátor és katalizátor jelenlétében. A legjobb indikátornak ez ideig a brazilin festékanyagának alkoholos oldata bizonyult. Jelen kísérleteimnél a *Geigy*-gyár *brazilin* készítményének 1%-*os alkoholos* oldatát használtam. Ez az indikátor azonban szobahőmérsékleten csak akkor működik azonnal, ha *katalizátorként* egyúttal 1 *csepp* 5%-os KJ-oldatot is alkalmazunk.

A 0,1 n NaOCl-oldat faktorának pontos megállapítása, valamint az elemzéseknél alkalmazni kívánt két oldat egyenértékű mennyiségeket tartalmazó térfogatainak helyes kiértékelése céljából célszerűnek látszott még a tervezett titrálások szempontjából kedvező lúgosság megállapítása. Úgy jártam el, hogy a 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat *azonos mennyiségeit különböző mennyiségű* nátronlúg adagolása és 1—1 csepp indikátor és katalizátor hozzácseppentése után desztillált vízzel azonos térfogatra hígítottam és az elegyet 0,1 n NaOCl-oldattal lassú ütemben titráltam, míg a folyadék színe a halványvörösből a sárgászöldbe csapott át. Idevágó eredményeimet az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Lemért 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat, ml	Az adagolt nátronlúg		A desztillált vízzel hígított oldat		Fogyott 0,1 n NaOCl-oldat, ml
	mennyisége, ml	tömény-sége, térf.-%	térfogata, ml	NaOH-ra vonatkoztatott normalitása, n	
20	5	4	50	0,1	17,85
20	10	8	50	0,4	18,10
20	5	30	50	0,75	18,50
20	20	8	50	0,8	18,50
20	10	30	50	1,5	18,50
20	20	30	50	3,0	18,50

Az utolsó oszlop adataiból megállapítható, hogy az első két kísérlet alkalmával a titrálás végpontja bizonytalan volt, és így csak a következő kísérletekből lehetett kiválasztani a kedvező lúgosságot. Gyakorlati szempontból a harmadik kísérlet lúgosságát választottam mintának, ezért a következő titrálások alkalmával mindig 5 ml 30 tf.-%-os nátronlúgot adagoltam, és azt az adagot csak nagyobb térfogatú oldat esetében növeltem a megfelelő mértékben. Fentiek alapján a redukáló oldatként alkalmazott 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat titrálását 0,1 n NaOCl-oldattal — akár az utóbbi oldat beállítása vagy időnkénti ellenőrzése, akár a két oldat egyenértékű mennyiségeinek kísérleti megállapítása, a célunk — minden esetben a következő módon kell végeznünk: a bürettából titráló lombikba mért 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldathoz 5 ml 30%-os nátronlúgot adagolunk és 1—1 csepp indikátort, meg katalizátort cseppentünk. A lombik körülöblítése után a desztillált vízzel kb. 50 ml-nyire hígított elegyet ezután 0,1 n NaOCl-oldattal lassú ütemben és a lombik állandó himbálása közben addig titráljuk, míg annak színe a halványvörösből a sárgászöldbe csap át. Az oldat eredeti színe a végpont előtt elhalványodik; ettől kezdve a titrálást még lassúbb ütemben, cseppenként, 3—4 másodperces szünetekkel megszakítva, de a lombik himbálását abba nem hagyva folytatjuk a végpont eléréséig.

Miután a 0,1 n NaOCl-oldat beállítását elvégeztük, illetőleg faktorát meghatároztuk, a 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat faktora többé már nem szerepel, mert az elemzésekhez szükséges egyenértékű mennyiségek megállapítása már nem számítás, hanem titrálás útján történik. Az így adódott mennyiségek természetesen nem örök érvényűek, és ezért célszerű az egyenértékű mennyiségeknek 3—4 hetenkénti ellenőrzése.

Kísérleti adataimnak értékelése szempontjából megjegyezni kívánom még, hogy oldataimat olyan önműködő bürettákban helyeztem el, melyek a folyadékmeniszkusznak csak egyszeri leolvasását tették szükségessé, továbbá hogy a NaOCl-oldat bürettájának tartályedénye sötétbarna üvegből készült.

A tervezett »kombinált titrálásos« meghatározások gyakorlati használhatóságának elbírálása céljából titrálásokat végeztem organikus anyagok jelenlétében is; az ezekből kiragadott két péda eredményeit néhány »üres« kísérlet eredményével együtt a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat

Lemért 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat, ml	Adagolt organikus anyag, g	Fogyott 0,1 n NaOCl-oldat, ml	A fogyott 0,1 n NaOCl-oldat 10 ml alapoldatra vonatkoztatva, ml
20	—	18,50	9,25
25	—	23,00	9,20
25	—	23,00	9,20
25	0,5 ($Na_2C_2O_4$)	23,00	9,20
25	1,00 ($KNaC_4H_4O_6$)·4 H_2O	23,00	9,20

E kísérletek eredményei alapján megállapítható, hogy a $S_2O_3^{2-}$-ion meghatározása 0,1 n NaOCl-

oldattal számos organikus anyag jelenlétében is elvégezhető; de kitűnik egyúttal az is, hogy — főleg ilyen esetben — a 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat alkalmazása igen előnyös. A tervezett »kombinált titrálásos« eljárás alkalmával ugyanis nagyon előnyös mozzanat az, hogy a 0,1 n NaOCl-oldattal végzett titrálás végpontjához érkezve — a $S_2O_3^{2-}$-ion SO_4^{2-}-ionná oxidálódva, a ClO^--ion pedig Cl^--ionná redukálódva — közömbös oldathoz jutunk, amely akár további oxidimetriás meghatározás céljára is felhasználható. A $Na_2S_2O_3$-oldat fentiekben vázolt előnyös sajátságainak mérlegelése adott ösztönzést arra, hogy a 0,1 n NaOCl- és 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldatpárral néhány gyakorlati szempontból is fontos oxidimetriás feladat megoldását megkíséreljem.

Tekintettel arra, hogy az általam bevezetett *indikálási mód csak* a NaOCl-*oldattal való titrálást* teszi lehetővé, ezért az oxidációs titrálásokat a következő módon kell végeznünk:

A meghatározandó anyagnak célszerűen 300 ml-es titráló lombikba mért oldatához 5—8 ml 30%-os nátronlúgot adagolunk és bürettából azt a 0,1 n NaOCl-mennyiséget mérjük, amely a beállítás alkalmával 20, illetőleg 25 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat titrálásakor fogyott. Az oxidáció befejeződése után — ugyancsak bürettából — az alkalmazott 0,1 n NaOCl-oldattal egyenértékű mennyiségű (20 vagy 25 ml) 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldatot mérünk az elegyhez. Az elegyítés megtörténte után, a folyadékot 1—1 csepp indikátorral és katalizátorral ellátva, 0,1 n NaOCl-oldattal a már leírt módon titráljuk. Ezzel az eljárással *számos anyag* (pl. szulfitek, cianidok, rodanidok stb.) *oxidimetriás meghatározását* végezhetjük el *erősen lúgos* közegben. Jelen dolgozatomban azonban csak az alábbi feladatok megoldását ismertetem.

A H_2O_2 meghatározása erősen lúgos közegben

Néhány évvel ezelőtt *Petrich Károly* munkatársammal együtt[2] módszert dolgoztunk ki a H_2O_2 meghatározására lúgos közegben. E módszer lényege abban áll, hogy a H_2O_2-ot fölös mennyiségű NaOCl-tal redukáljuk, majd utóbbival egyenértékű mennyiségű 0,1 n As_2O_3-oldat hozzáelegyítése után a folyadékot brazilin-oldat indikálása mellett 50—60 C° hőmérsékleten 0,1 n NaOCl-oldattal titráljuk.

Rövid idővel ezelőtt,[3] a múltban jól bevált n lúgosságú 0,1 n NaOCl-oldat lúgosságának mintegy felére csökkentésével, továbbá a titrálás előtt az oldat p_H-értékének — megfelelő oldalékanyag hozzáadása útján — a 10,54—12,3 határok közé szorításával, és végül brazilin-indikátor és KJ-katalizátor együttes alkalmazásával *sikerült a titrálást szobahőmérsékleten* elvégezhetővé tennem. Ennek azonban nagy ára volt: Az újonnan ajánlott 0,1 n NaOCl-mérőoldat titerének a réginél kisebb állandósága, valamint a titrálandó oldat p_H-értékének alkalmas kialakításáról való gondoskodás.

Utóbbi módszerrel kapott jó eredmények ellenére is elégedetlen voltam, mert beláttam, hogy ezt a módszert simábbá, gördülékenyebbé csak erősen lúgos közeg alkalmazásával és annak a meghatározás egész tartama alatti fenntartásával tehetem.

Szerencsére a n lúgosság 0,1 n NaOCl- és 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldatpár alkalmazásával ez a feladat igen egyszerűen megoldható.

A H_2O_2 meghatározása a

$$NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2 \qquad (4)$$

egyenlet alapján a következő módon végezhető:

A szokásos módon hígított, titráló lombikba mért H_2O_2-oldathoz 5—8 ml 30%-os nátronlúgot (100 ml oldat 30 g NaOH-ot tartalmaz) adagolunk, és bürettából fölös mennyiségű (ami a 20—25 ml-nyi 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat titrálásakor fogyott) 0,1 n NaOCl-oldatot mérünk. A titráló lombik 2—3 percig tartó himbálásával az O_2-gázt az oldatból úgyszólván teljesen eltávolítjuk. A pezsgés megszűnése után a lombikot szokásos módon desztillált vízzel körülöblítjük, és az elegyhez az alkalmazott NaOCl-oldattal egyenértékű mennyiségű 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldatot elegyítünk. Az elegyítés megtörténte után a folyadékot 0,1 n NaOCl-oldattal a már ismertetett módon titráljuk. Az így kapott titrálási adataimat a savanyú közegben 0,1 n $KMnO_4$-oldattal végzett titrálások adataival együtt a 3. táblázatban közlöm.

3. táblázat

Lemért H_2O_2-oldat, ml	Fogyott 0,1 n NaOCl-oldat, ml	Fogyott 0,1 n $KMnO_4$-oldat, ml	A közeg kémhatása
10	16,37	—	lúgos
10	16,39	—	lúgos
5	8,20	—	lúgos
10	—	16,40	savanyú
5	—	8,20	savanyú

A második számoszlop adatai mint számértékek, természetesen azonosak az oxidáció alkalmával tényleg elfogyott 0,1 n NaOCl-mennyiség ml-eit kifejező számértékekkel és gyakorlatilag megegyeznek a harmadik számoszlop számértékeivel. Tehát az új titrálás alkalmával, a 0,1 n NaOCl-oldat (utoljára) fogyott ml-einek számértéke a H_2O_2 0,1 mg egyenértéksúlyának számértékével, 1,7-del szorozva valóban a lemért oldatban foglalt H_2O_2 mennyiségét adja mg-okban kifejezve.

A H_2O_2-meghatározásnak ez a módszere pontosság tekintetében nem múlja, és nem is múlhatja felül az eddigi kiváló módszereket, de jelentősége mégis tagadhatatlan. Ez a módszer ugyanis lehetővé teszi a H_2O_2 meghatározását egyéb redukáló anyagok — pl. organikus savak — jelenlétében is, ami gyakorlati szempontból fontos.

[2] *Bitskei J.* és *Petrich K.*: Magy. Kémikusok Lapja, II. 1947. 230.

[3] *Bitskei J.*: Acta Chimica Hung. (megjelenés alatt).

A H_2O_2 meghatározása oxálsav jelenlétében

A növényi és állati eredetű fonalak halványítására használt H_2O_2-oldatok gyakran tartalmaznak oxálsavat, illetőleg alkálioxalátot adalékanyag gyanánt. Az ilyen oldatok H_2O_2-tartalmának meghatározása ezért volt érdekes és a gyakorlattal összefüggő fontos feladat.

W. Fehre[4] először az oxálsavnak előzetes leválasztását ajánlotta $CaCl_2$-, illetőleg $BaCl_2$-oldattal; az így kapott csapadékot 8, illetőleg 2 órai állás után lehetett csak szűréssel elválasztani az oldattól, melynek H_2O_2-tartalma most már a szokásos módon, 0,1 n $KMnO_4$-oldattal volt meghatározható. Nevezett szerző később[5] az üzemi ellenőrzés idejének megrövidítése céljából a H_2O_2-tartalom meghatározására *Lunge*[6] közismert gáztérfogatos módszerét alkalmazta, melyet utóbbi szerző a (4) egyenlet alapján a hipokloritok meghatározására dolgozott ki.

A. Simon és *Th. Reetz*[7] a titrálás útjára tértek vissza, és ezzel lényegesen megrövidítették az elemzés időtartamát. E szerzők később[8] két oldatmintát elemeztek. Az egyik mintában megállapították a H_2O_2 és $(COOH)_2$ együttes $KMnO_4$-oldat fogyasztását, a másik mintában pedig H_3N vagy NaOH adagolásával és $FeCl_3$ vagy mangánsó katalizátorként alkalmazásával a H_2O_2-ot 5 percnyi forralással elroncsolták, majd az oldat $(COOH)_2$-tartalmát kénsavval vagy Zimmermann-féle oldattal történt savanyítás után 0,1 n $KMnO_4$-oldattal melegen titrálva határozták meg. A H_2O_2-tartalom így a két minta $KMnO_4$-fogyasztásának különbsége alapján volt kiszámítható.

Az én módszerem titrálásos és lehetővé teszi 1 mintában nemcsak a H_2O_2 *pontos*, hanem még a $(COOH)_2$-tartalom *közelítő* meghatározását is. Utóbbi meghatározása is kielégítőnek mutatkozik azonban akkor, ha aránylag nagy mennyiségben van az oldatban.

Először lúgos közegben az oldat H_2O_2*-tartalmát kell* meghatároznunk. Ezt az előzőkben ismertetett módon végezzük. Ennek elvégzése után a titrálást *savanyú közegben* folytathatjuk a $(COOH)_2$-tartalom közelítő meghatározása céljából. Az előbb titrált folyadékot ezért 15 ml 20%-os H_2SO_4-oldattal, adott esetben Zimmermann-oldattal megsavanyítva, — ekkor a folyadék elszíntelenedik — a szokásos módon, melegen 0,1 n $KMnO_4$-oldattal titráljuk. A titrálás második része elvileg nem lehet pontos, mert az első titrálás indikálásának anyagai kissé zavarólag hatnak a második titrálásra — és ez a körülmény a végpont huzalkodásában mutatkozik is — de a relatív hiba csökken akkor, ha a $(COOH)_2$-tartalom elegendő nagy és a titrálást az oldat rózsaszínűvé válásakor befejezzük. (Az oldat ugyanis ezután megbarnul.)

Eljárásom *használhatóságának* és *pontosságának* megítélése végett, megfelelően hígított H_2O_2- és a rendelkezésemre állott 0,1 n $(COOH)_2$-oldatból néhány elegyet készítettem, és ezeket a fent leírt módon *először lúgos, majd savanyú közegben* titráltam. Erre vonatkozó titrálási eredményeimet a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat

A kísérlet száma	Az elegy: hígított H_2O_2- tartalma (ml)	Az elegy: 0,1 n $(COOH)_2$- tartalma (ml)	1. lúgos közegben fogyott: 0,1 n NaOCl-oldat (ml)	2. savanyú közegben fogyott: 0,1 n $KMnO_4$-oldat (ml)
1.	5	—	8,18	—
2.	10	—	16,38	—
3.	10	—	16,37	—
4.	10	—	—	16,40
5.	10	—	—	16,40
6.	—	20	—	20,70
7.	5	20	8,19	20,75
8.	10	20	16,33	20,70
9.	10	20	16,37	20,70
10.	15	20	24,53	20,70

A H_2O_2 oxidációjához az 1.—9. kísérleteknél 25 ml, a 10-nél 30 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldattal egyenértékű mennyiségű 0,1 n NaOCl-oldatot alkalmaztam.

E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki a tanszék vezető tanárának, *Proszt János* egyetemi professzornak szívességéért, mellyel kísérleteim elvégzését lehetővé tette.

Összefoglalás

1. Ismertettem a 0,1 n NaOCl- és 0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat készítésének módját, valamint ez oldatpárnak *lúgos közegben* végzendő oxidimetriás meghatározások céljára való együttes alkalmazást.

2. Módszert dolgoztam ki a H_2O_2-nak *erősen lúgos közegben* végezhető meghatározására. E módszer az

$$NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2$$

egyenleten alapszik, és a H_2O_2 mennyisége a fölöslegben alkalmazott 0,1 n NaOCl-oldatnak az oxidációra fogyott mennyisége alapján számítható ki. Ez a mennyiség az oxidációs-redukciós folyamat lezajlása után az NaOCl-tal egyenértékű 0,1 n $Na_2O_3S_2$-oldat hozzáadása és a folyadéknak brazilin-indikátor és KJ-katalizátor együttes indikálása mellett 0,1 n NaOCl-oldattal való titrálása útján adódik.

3. A növényi és állati eredetű fonalak halványítására alkalmazott folyadékok üzemi ellenőrzésének megkönnyítése és pontosabbá tétele céljából felhasználtam e módszert a H_2O_2-tartalom meghatározására olyan esetben, amikor az oldat — említett folyadékokhoz hasonlóan — e fontos hatóanyag mellett még $(COOH)_2$-at is tartalmaz. Ekkor megállapítottam, hogy 1 mintából nemcsak

[4] *W. Fehre:* Z. anal. Chem., *87.* 1932. 180.
[5] *W. Fehre:* Z. anal. Chem., *87.* 1932. 185.
[6] *Lunge:* Z. anal. Chem., *25.* 1886. 143.
[7] *A. Simon, Th. Reetz:* Z. Anal. Chem., *104.* 1936. 249.
[8] *A. Simon, Th. Reetz:* Z. anal. Chem., *105.* 1936. 321.

a H_2O_2*-tartalom pontos*, hanem a megsavanyított oldat 0,1 n $KMnO_4$-oldattal továbbtitrálása útján *a* $(COOH)_2$ *közelítő meghatározása* is elvégezhető néhány perc alatt

Anwendung von 0,1 n NaOCl- und $Na_2S_2O_3$-Lösung bei oxydimetrischen Bestimmungen in alkalischer Lösung. *J. Bitskei*

1. Es wurde auf Grund der Gleichung:

$$S_2O_3^{2-} + 4\,ClO^- + H_2O = 2\,SO_4^{2-} + 4\,Cl^- + 2\,H^+$$

die Bereitung der 0,1 n NaOCl- und 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bekannt gemacht.

2. Es wurde festgestellt, dass $Na_2S_2O_3$-*Lösung* unter *Anwendung von Brasilin-Indikator* (1 Tropfen der 1%-igen alkoholischen Lösung des Präparatums von Fabrik »Geigy«), und KJ-*Katalisator* (gleichfalls 1 Tr. einer 5%-igen KJ-Lösung) in stark alkalischer Lösung *mit* 0,1 *n* NaOCl-*Lösung genau titriert werden kann.*

3. Es wurde darauf hingewiesen, dass *zahlreiche Stoffe* — wie z. B. Sulfite, Cyanide und Rhodanide — *durch »kombinierte Titration«* mit diesem Massflüssigkeitspaar *in stark alkalischer Lösung genau bestimmt werden können.*

4. Es wurde eine Methode zur Bestimmung von H_2O_2 in stark alkalischer Lösung auf Grund der Gleichung

$$NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2$$

ausgearbeitet. Nach dieser Methode soll H_2O_2 in Gegenwart von 5—8 ml 30%-igen Natronlauge durch einen NaOCl-Überschuss reduciert werden. Nach Entfernung des entwichenen Sauerstoffgases — duch einigemaligen Umschütteln — misst man eine mit der verwendeten NaOCl-Menge äquivalente 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung der Flüssigkeit zu. *Das Gemisch* soll jetzt unter gemeinsame Anwendung von genannten Indikator und Katalisator *mit* 0,1 *n* NaOCl-*Lösung* in einem *langsamen Tempo titriert* werden, bis sich die Farbe von *blass rot nach gelblich grün* ändert.

5. Um die Betriebskontrolle der Bäder, welche zwecks Bleichung der von tierischen und pflanzlichen Fasern benützt werden, zu erleichtern, habe ich die obige Methode zur Bestimmung von H_2O_2 im Falle verwendet, wenn die Lösung gleichzeitig auch $(COOH)_2$ enthielt. Diesmal hat es sich herausgestellt, dass die Analyse solcher Lösungen *aus* 1 *Probe* in einigen Minuten durchführbar ist. *Nach der genauen Bestimmung des* H_2O_2*-Gehaltes* solcher Lösungen, kann es sogar auch der $(COOH)_2$-Gehalt *annähernd* bestimmt werden, nachdem die vorher stark alkalische Lösung angesäuert und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung weitertitriert wird.

Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszéke
Érkezett: 1955. III. 15.

Az ezüst-, illetve jodid-ion titrálása reverzibilis redoxi-adszorpciós végpontjelzéssel I.

BOGNÁR JÁNOS és JELLINEK OLGA

A jelen dolgozatban tárgyalt vizsgálataink a következő megfigyelésből indultak ki. Ha kevés jódot tartalmazó oldatba difenilamin indikátort teszünk, majd néhány csepp ezüstnitrátot, az oldatban azonnal megjelenik a difenilamin jellegzetes kék színű oxidációs terméke. Ezüstnitrát jelenlétében, illetve hatására tehát a jód a difenilamint difenilbenzidin-ibolyává képes oxidálni; ha jodidoldatot juttatunk ismét fölöslegben az oldatba, a kék szín eltűnik. Azt a gondolatot azonban, hogy a difenilamint a jodid argentometriás titrálására ily módon csekély mennyiségű szabad jód jelenlétében mint redoxindikátort alkalmazzuk, nem tudtuk kielégítően megvalósítani; noha az indikátor előre várt módon jelzi a végpontot, a végpontjelzés nem mondható élesnek. Nem voltunk szerencsésebbek a difenilamin származékaival sem; melyek közül a difenilbenzidinnel, illetve a difenilaminszulfosavval próbálkoztunk.

További vizsgálataink során azonban a triarilmetánszármazékú redoxindikátorok között végül is sikerült néhány olyan indikátort találni, mely az említett célra kiválóan alkalmasnak bizonyult. Ezek közül jelen dolgozatban a xilénkék VS-t (Bayer mutatjuk be, mellyel kapcsolatban az indikáció mechanizmusát elsőnek tanulmányoztuk. Vizsgálataink azt mutatták, hogy ez indikátorok működése az adszorpciós jelenségekkel van szoros összefüggésben, s viselkedésük alapján mindenben megfelelnek a reverzibilis redoxi-adszorpciós (redoxszorpciós) indikátor fogalmának.

Már régen ismeretes,[1] hogy semleges vagy kénsavval gyengén megsavanyított jodid-oldat ezüstnitrát-oldattal való titrálásánál jódot és keményítőt használhatunk indikátorként. A jódkeményítő intenzív kék színe a végpontban hirtelen eltűnik. *Kolthoff* szerint[2] vizes oldatban a jód részben hidrolizál a következő egyenlet értelmében:

$$3\,J_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows JO_3^- + 5\,J^- + 6\,H^+ \qquad (1)$$

[1] *F. Pisani:* Ann. mines, *10.* 1856, 83.; Comt. rend. *43.* 1856. 1118.
F. Field: Chem. News, *2.* 1860. 17.
H. Vogel: Z. anal. Chem., *5.* 1866. 227.

[2] *I. M. Kolthoff* és *V. A. Stenger:* Volumetric Analysis, 1947. II. 274. old.

az egyensúlyi állandó rendkívül kicsi, $3{,}8 \cdot 10^{-49}$ 18 C°-on; ez azt jelenti, hogy gyengén savas oldatban az egyensúly oly erősen az alsó nyíl irányában van eltolva, hogy a jód hidrolízise analitikailag nem mutatható ki. Ezüstsó hozzáadásával azonban az egyensúlynak jobbra kell eltolódnia, mivel a jodid-ionokat eltávolítjuk az oldatból.

Ponndorf is tanulmányozta a titrálást[3], s megállapította, hogy a végpontban a jódkeményítő kék színének eltűnésekor még szabad jód van az oldatban. Szerinte a fenti hidrolízis csak lúgos oldatban megy végbe teljesen, jodát vagy jódsav semleges közegben csak részben, savanyú közegben pedig nem lehet jelen az átcsapás befejezése után. *Ponndorf* a fenti jelenséget a *Mylius* által megállapított tény alapján azzal magyarázza, hogy a kék színű adszorpciós vegyület létrejöttének feltétele nemcsak a keményítő és a jód, de a jodid-ion jelenlététől is függ; ha a jodidot ezüstnitráttal eltávolítjuk, a szín eltűnik. *Kolthoff* azonban potenciometriásan kimutatta,[4] hogy a végpontban jodát is képződik.

Ezen jelenségek, elsősorban is a jód ezüst-ion hatására bekövetkező hidrolízise, szoros összefüggésben állónak látszott a fent említett redoxindikátorok működésével. Ha jodidot igen csekély mennyiségű szabad jód és xilénkék mint indikátor jelenlétében titrálunk, az adszorbeált indikátor a végpontban hirtelen oxidálódik, noha a jód maga az indikátort ennek aránylag magas átcsapási potenciálja (0,81 V normál kalomel elektródra vonatkoztatva) miatt oxidálni nem képes; ismét jodidot juttatva fölöslegben az oldatba, redukálódik. Vizsgálataink azonban azt mutatták, hogy az indikátor működése nincs összefüggésben a jodát-ion képződésével; a jodát, illetve jódsav ugyanis sem oldott, sem a csapadékon adszorbeált állapotban nem képes a festéket vagy a festékadszorbátumot oxidálni. Az (1) reakcióegyenlettel kifejezett hidrolites bomlást feltételezve tehát a szóban forgó feltételek között a redoxindikátor működését kielégítően magyarázni nem lehetett.

Ezek a kísérletek, illetve előzmények fordították a figyelmünket elsősorban magának az alapjelenségnek, azaz a reakcióval kapcsolatban a jód viselkedésének tanulmányozására.

1. A jód hidrolízise, illetve autooxidációja ezüstionok jelenlétében

Ha fölös ezüstnitrát-oldatba jódoldatot öntünk, a jód ezüstjodid keletkezése közben eltűnik. A jód színének eltűnése a jodidoldat ezüstnitráttal való titrálásánál a reakció végpontjában csekély ezüstfölöslegnél következik be. A jód ilyen viselkedése nyilván hidrolízisével áll összefüggésben. a jód hidrolites bomlása azonban az (1) reakción kívül így is végbemehet:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows JOH + J^- + H^+ \qquad (2)$$

A xilénkék—ezüstjodid adszorbátum mint redoxindikátor viselkedésének értelmezése szempontjából a jód(I)hidroxid keletkezésével járó hidrolites bomlást kényszerítőleg kellett előtérbe helyezni. Kérdéses azonban, hogy a (2) reakció az (1)-gyel párhuzamosan folyik-e le; a jodátképződés ugyanis feltételezhető a JOH-on keresztül is a következő egyenlet szerint:

$$3\,JOH = JO_3^- + 2\,J^- + 3\,H^+ \qquad (3)$$

Régebbi irodalmi adatok szerint először *R. L. Taylor*[5] mutatta ki, hogy ezüstnitrát és vizes jódoldat egymásra hatásánál bomlékony jód(I)hidroxid keletkezik. *H. S. Taylor*[6] vizsgálatai pedig azt mutatták, hogy a bomlást az ezüst-ion katalitikusan gyorsítja. Reakciókinetikai szempontból a folyamatot még nem vizsgálták.

Hogy a jodátképződés valóban a (3) reakción keresztül történik és nem (1) szerint közvetlenül, kvantitatív formában is igazolni kívántuk. E célból először is olyan kvantitatív meghatározási módszer után kellett néznünk, mellyel a JOH-ot és a JO_3^--ot egymás mellett mérhettük lehetőleg olyan kísérleti körülmények között, mely a fenti titrálás feltételeihez alkalmazható.

E célból már elsőnek is a fenolos differencia módszerre gondoltunk[7]. A fenol ugyanis a JOH-ot gyorsan megköti állandó és vízben oldható jódvegyületek keletkezése közben, s így a jodátból szabaddá tett jód tioszulfáttal titrálható; ha másik, fenolmentes próbában a JOH és a JO_3^- által, szabaddá tett jódot is titráljuk, a két tirálás eredményéből a jodát és a hipojódossav mennyisége kiszámítható. Előnynek látszott, hogy az eljárás semleges és savanyú oldatban is alkalmazható, ellentétben a többi módszerrel, mely a JOH meghatározását csak lúgos oldatban teszi lehetővé.

Első kísérletsorozatunkat olyan alapelv szerint végeztük, hogy ismert jódtartalmú KJ-oldatot ezüstnitrát-oldattal a jód teljes eltűnéséig titráltuk és a jód átalakulásának pillanatától a csapadékos folyadékban a fenolos módszerrel különböző idő múlva megállapítottuk a jodát, illetve a JOH mennyiségét.

A meghatározást a következőképpen hajtottuk végre: 10 ml 0,1 n KJ-oldatot, mely jódra nézve 0,01 normál volt, becsiszolt dugós titráló lombikba pipettáztunk s bürettából 0,1 n $AgNO_3$-oldattal a J_2 hidrolíziséhez éppen szükséges ezüstfölöslegig titráltuk. Ily módon a hozzáadott ezüstnitrátoldat mennyisége 11,00 ml volt, ami a szabad jód, illetve a fölös ezüst-ionkoncentráció 1 : 1 arányának felel meg. Az ezüstnitrát-oldatot az utolsó 1 ml kivételével cseppekben folytattuk a káliumjodidos jódoldathoz keverés közben, hogy a helyi túltitrálást kerüljük. A próbához előzetesen annyi vizet tettünk, hogy az ezüstnitrát-oldat hozzáadása után az össztérfogat 200 ml-re egészüljön ki. A jódmentes csapadékos folyadékhoz* ezután 5 ml 5%-os fenololdatot öntöttünk, KJ-ot tettünk bele, s 5 ml 10%-os H_2SO_4-val való savanyítás után

[3] *W. Ponndorf:* Z. anal. Chem., *85.* 1931. 5.
[4] *I. M. Kolthoff:* Pharm. Weekblad, *54.* 1917. 763.; *58.* 1921. 917.
[5] *R. L. Taylor:* Mem. Manchester Phil. Soc., *41.* 1897. 1.
[6] *H. S. Taylor:* J. Chem. Soc., *103.* 1913. 34.
[7] *Schulek E.:* Z. anal. Chem., *67.* 1925/1926. 144.
* Az AgJ kolloidálisan oldatban marad.

a jodát által szabaddá tett jódot 0,01 n $Na_2S_2O_3$-oldattal keményítő indikátor segítségével titráltuk.

A fenol a hozzáöntés pillanatában a JOH-ot azonnal megköti, ezáltal a reakciót leállítjuk, s így mód nyílik a JOH átalakulásának időbeli követésére. Az egyes próbákat a jódhidrolízis lezajlása után a kívánt időtartamra rázás nélkül állni hagytuk. A méréseket 20,0 C°-on végeztük.

Végeztünk titrálásokat a fenti eljárással teljesen azonos kísérleti körülmények között fenol alkalmazása nélkül is. Az a tény, hogy a fenolmentes próbáknál a KJ-os jódoldattal bemért jódot a leírt műveletek elvégzése után a JOH, illetve jodáttá való átalakulás bármely fázisában pontosan visszakaptuk, egyben bizonyíték volt, hogy az AgJ-csapadék a jodometriás titrálás pontosságát nem befolyásolja; ez ti. kérdéses volt, mivel az AgJ a tioszulfáttal oldható komplexet ad. De az említett körülmény bizonyíték olyan szempontból is, hogy az esetleg feltételezhető

$$2\ JOH = 2\ J^- + 2\ H^+ + O_2$$

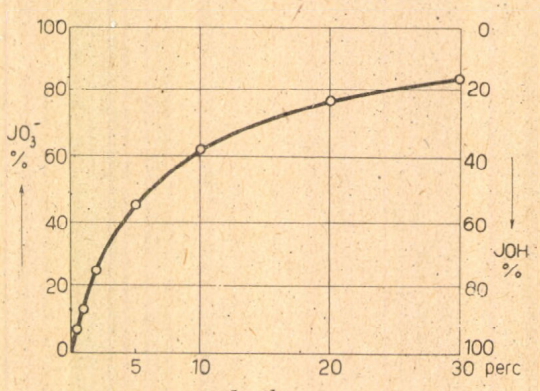
bomlás sem mehet végbe.

1. táblázat

Bemérés: 10 ml 0,1 n jodid-oldat, illetve 0,01 n J_2-oldat; ekv.: 10,52 ml kb. 0,01 n $Na_2S_2O_3$

A J_2 hidrolízise után t perc múlva a JO_3^- (I), illetve a JO_3^- + JOH (II) által kiválasztott jódra fogyott 0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml				Az átalakult JOH %
t	I		II	
0,5	0,85 0,83 0,85	ké. 0,83		7,9
1	1,43 1,47 1,45	1,45	10,50 10,50 10,48	13,8
2	2,56 2,53 2,54	2,54	10,51 10,54 10,49	24,1
5	4,68 4,66 4,58	4,64	— —	44,1
10	6,50 6,56 6,54	6,53	10,50 10,51 —	62,0
15	7,55 7,53 7,48	7,52	10,52 — —	71,5
20	8,06 8,07 8,13	8,08	10,51 10,50 —	76,8
30	8,75 8,74 8,73	8,74		83,1

A kísérleti eredményeket összefoglalóan az 1. táblázat tartalmazza s az 1. ábra a grafikus kiértékelést mutatja. Eszerint a jódnak a titrálás végpontjában bekövetkező bomlásánál a primer folyamat a jód hidrolízise jód(I)hidroxiddá a (2) reakció szerint. A jód eltűnésének pillanatában ugyanis jodát nem mutatható ki a reakciós elegyben.* A titrálás elején a nagy jodid-koncentráció



1. ábra

miatt az egyensúly teljesen balra van eltolva, illetve egyelőre J_3-ionok vannak oldatban. A titrálás végpontjában azonban, amikor a jodid-ionokat AgJ csapadék alakjában eltávolítottuk, az ezüstionok fölöslegének hatására a (2) reakció gyakorlatilag végtelen nagy sebességgel a felső nyíl irányában lefolyik. Az így képződött JOH ezután mérhető sebességgel tovább reagál jodát képződése közben.

A (2) egyenlet a jód(I)hidroxid bomlására vonatkozóan trimolekuláris reakciót tüntet fel. Az 1. táblázat kísérleti adatai azonban a sebességi állandóra csak akkor szolgáltatnak állandó értéket ha az átalakulást bimolekulárisnak tételezzük fel s az ennek megfelelő sebességegyenlet

$$\frac{d\,[X]}{dt} = k\,([JOH]_0 - [X])^2$$

$$t = \frac{1}{k}\,\frac{X}{[JOH]_0\,([JOH]_0 - [X])}$$

intergrált alakját vesszük a számítás alapjául. [JOH] a JOH kezdeti koncentrációját, [X] pedig az átalakult JOH koncentrációját jelenti. A 2. táblázat

2. táblázat

t perc	$\frac{[X]}{[JOH]_0\,([JOH]_0-[X])}$	k
1	0,160	0,160
2	0,318	0,159
5	0,789	0,158
10	1,631	0,163
15	2,504	0,167
20	3,310	0,165
30	4,917	0,166

adatai az 1. táblázat adatai alapján 1 mól JOH bomlására vonatkoznak. Eszerint tehát a JOH a

* Ennél a kísérletnél a fent leírt módon eljárva a fenololdatot és az ezüstnitrát-oldat utolsó ml-ét gyors egymásután juttatjuk a titráló lombikba és gyorsan összerázzuk.

bimolekuláris reakcióra érvényes

$$-\frac{d[JOH]}{dt} = k \cdot [JOH]^2$$

differenciálegyenlet által megszabott sebességgel bomlik. Fel kell tehát tételezni, hogy a (2) reakció bruttó reakció s a JOH átalakulása két lépésben megy végbe; először jódossav keletkezik a

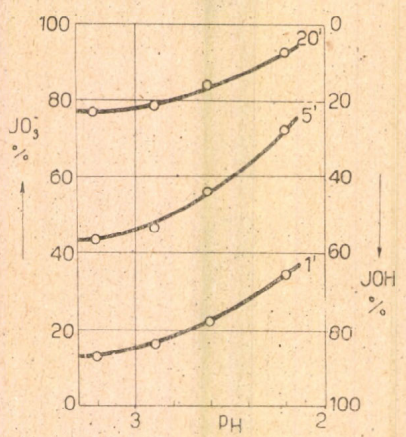
$$2\ JOH = HJO_2 + J^- + H^+ \qquad (4)$$

egyenlet szerint; ez a folyamat határozza meg a sebességet. A jódossav pedig gyorsan reagál tovább jodátképződés közben a

$$HJO_2 + JOH = JO_3^- + J^- + 2\ H^+ \qquad (5)$$

egyenlet szerint. A jód hidrolízisénél keletkezett jodid és jodát a fenti feltételek mellett természetesen Ag-só alakjában leválik.

A 2. ábra a JOH bomlását mutatja a p_H függvényében. Eszerint, ha nagyobb a hidrogén-ion-



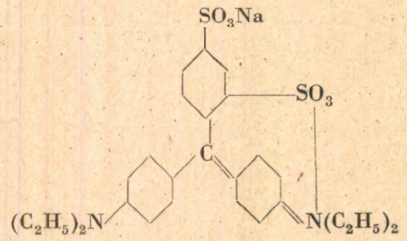
2. ábra

koncentráció, a JOH jodáttá való átalakulása meggyorsul. A mérési adatokat a fenolos meghatározási módszerrel a fent leírt kísérleti feltételek mellett vettük föl, amikor tehát a hidrolízisnél a J_2 és a fölös ezüst-ion koncentrációviszonya 1 : 1. A p_H-adatok közvetlen a hidrolízis bekövetkezése utáni állapotra vonatkoznak. A leírt feltételek mellett a titrálási adatokat csak 2 p_H-ig vehettük föl, mivel alacsonyabb p_H-értékeknél a jód hidrolízise kezd visszaszorulni, éspedig annál nagyobb mértékben, minél savanyúbb az oldat.* Ezt a megfigyelést a xilénkék mint redoxindikátor viselkedésének értelmezése szempontjából fontosnak tartjuk, mivel az indikátor még igen erős savas közegben is működik, amidőn a jód hidrolízise a jodidtitrálás ekvivalencia pontjában gyakorlatilag nem megy végbe. Ezzel szemben a hidrolízises bomlást kifejező egyenletekből kiolvasható, hogy a jodid-ion koncentrációcsökkenése a hidrolízisnek kedvez; savanyú oldatban is végbemegy a jód átalakulása, ha a jodid-koncentráció csökkentése céljából megfelelően nagyobb ezüstion-fölösleget alkalmazunk a jodid-titrálás ekvivalencia pontjában. Ha jódoldatot ezüstnitrát-oldatba csepegtetünk, a jód színe azonnal eltűnik, még ha igen erősen savanyú is az oldat. A fentiek alapján azonban arra kell következtetni, hogy ebben az esetben a nagy fölöslegben levő ezüst-ionok katalitikus hatása és a nagy savkoncentráció következtében a JOH átalakulása jodáttá gyorsan következik be.

* A nem hidrolizált szabad jód benzollal való kirázással kimutatható.

2. A xilénkék VS mint adszorpciós indikátor viselkedése a jodid-titrálásnál

A xilénkék semleges (és lúgos) vízes oldata kék színű, kb. 1 n-nál nagyobb savkoncentrációnál sárga színű.



Ha jodid-oldatot gyengén savanyú oldatban xilénkék mint indikátor jelenlétében titrálunk 0,1 n $AgNO_3$-tal, úgy a festék jodidfölösleg esetén sárga színnel (a festék »savanyú« alakja) adszorbeálódik az ezüstjodid-szolon, a végpontban hirtelen tömörülő, áttöltődő csapadék felülete pedig kék színnel (a festék »lúgos« alakja) adszorbeálja a festéket; a folyamat reverzibilis.* A festékadszorbátum ilyen viselkedésének az az oka, hogy a H^+-, illetve OH^--ionok adszorpcióviszonyában az ekvivalenciapontban ugrásszerű változás következik be. A festékadszorbátum savval, bázissal szemben ugyanúgy viselkedik, mint a festékoldatban, csupán az adszorpciós erők következtében jodid-fölöslegnél savval, ezüstfölöslegnél bázissal szemben érzékenyebbé válik. Az indikátor viselkedése elvi szempontból teljesen azonos a sav-bázis indikátor p-etoxikrizoidinével, melynek működésével kapcsolatban az ezüst-, illetve jodid-titrálásnál *Schulek* és *Pungor*[8] a Fajans-féle elmélettől eltérően adtak alapvető értelmezést.

3. táblázat

A jodid-ion titrálása 0,1 n $AgNO_3$-tal; indikátor xilénkék VS

KJ-koncentráció n	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,001
H_2SO_4 n	—	2	—	—	0,01	—
CH_3COOH n	0,1	—	1	5	—	1
Fogyott 0,1 n $AgNO_3$ ml	20,06	14,99	10,02	10,03	10,02	5,00
Számított 0,1 n $AgNO_3$ ml	20,04	15,02	10,01	10,01	10,01	5,01

A 3. táblázat néhány adatot tartalmaz jodidoldatok titrálására vonatkozólag. A rázással befejezett titrálásnál a végpontban a csapadék hirtelen kiflokulál és tömörül. Az átcsapás nem túl éles, de egy cseppre jól eltalálható a végpont. Ecetsav tetszőleges koncentrációban, erős sav csak 0,05 n koncentrációig lehet jelen. A számított tér-

* A xilénkék hasonlóan viselkedik a rodanid-ion titrálásánál is.

[8] *Schulek E.* és *Pungor E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *56.* 1950. 11.

fogat 4—4 párhuzamos titrálási adat középértéke eozint használva indikátorként.

3. A xilénkék VS mint redoxindikátor

A xilénkék a *Knop* által felfedezett triarilmetán redoxindikátorok közé tartozik. Savanyú oldatban permanganát, illetve ceriszulfát hatására reverzibilisen sárgából piros színbe csap át. Az oxidációs vegyület kémiai természetét még nem sikerült kideríteni. *Knop*[9] az indikátor viselkedését a vas—permanganát reakcióval kapcsolatban tanulmányozta, alkalmazását a cerimetriában *Bognár* és *Nádler V.-né* vizsgálta[10].

4. A xilénkék VS mint redoxszorpciós indikátor a jodid-ion ezüstnitrát-oldattal való titrálásánál

Kevés jódot és xilénkéket tartalmazó gyengén vagy erősen savanyú jodid-oldat ezüstnitráttal való titrálásánál a csapadékon adszorbeált festék mint redoxindikátor jelzi a végpontot: ezüstion-fölösleg hatására a festék oxidálódik, piros színű lesz; a folyamat reverzibilis: jodid-feleslegnél ismét redukálódik, azaz sárga színbe csap át.

A végpontjelzés mechanizmusának értelmezésénél abból kellett kiindulni, hogy a jodát nem játszik szerepet a festékadszorbátum oxidációjánál. Ha jódmentes kénsavas jodid-oldatot xilénkék jelenlétében ezüstfeleslegig titrálunk, úgy a végpont után jól tömörülő csapadék-adszorbátum jodát segítségével nem oxidálható. Az ilyen körülmények között előállított festék-adszorbátum azonban azonnal oxidálódik JOH-ot tartalmazó oldat hozzáadására. Kimutatható az is, hogy a JOH az oldott festéket nem képes oxidálni, csakis adszorbeált állapotban. Az ezüstfelesleg hatására oxidálódó piros színű adszorbátum redukáló szerek pl. vas(II)szulfát-oldat hatására azonnal redukálódik. A végpontjelzés értelmezése szempontjából megfontolást kíván az a már korábban említett tény is, hogy végpontban szóba jöhető minimális ezüstfölöslegnél a jód hidrolízise csak semleges, illetve gyengén savanyú oldatban megy végbe, erősen savanyú közegben ugyanis a savkoncentrációtól függően a jód csak részben, illetve gyakorlatilag nem hidrolizál.

Éppen ezen jelenség miatt az adszorbeált xilénkék ezüstion-fölösleg hatására bekövetkező oxidációjának értelmezésére a jód disszociációját, illetve az abból származó pozitív jódion szerepét hangsúlyozzuk ki, ennek hidrolízistermékével a jód(I)-hidroxiddal szemben:*

$$J_2 \rightleftarrows J^+ + J^- \qquad (6)$$

Eszerint tehát az erősen savanyú közegben végzett jodid-titrálásoknál az adszorbeált festék közvetlenül redukálja a pozitív jódionokat

$$J^+ + 2e \rightleftarrows J^- \qquad (7$$

A festék oxidációja azonban csakis akkor következhet be, ha legalább a szabad jóddal, illetve a redukció folytán abból keletkező jodiddal ekvivalens ezüstion-fölösleg van jelen. Ez természetesen a titrált jodidra vonatkozólag bizonyos mérőoldat-túlfogyást jelent, annál nagyobbat, minél több jódot használtunk az indikációhoz.

A túlfogyás elkerülése végett titrálásainknál úgy jártunk el, hogy a végpontjelzéshez szükséges csekély mennyiségű jódot jodát segítségével magában a titrálandó oldatban állítottuk elő:

$$JO_3^- + 5\,J^- + 6\,H^+ = 3\,J_2 + 3\,H_2O \qquad (8)$$

0,1 n $AgNO_3$-tal végzett titrálásainknál 1 csepp 0,1 n KJO_3 (egyenértéksúly M/6) oldatot, továbbá 50—100 ml titrálandó jodid-oldathoz 0,2—0,3 ml 0,1%-os xilénkék VS indikátor-oldatot használtunk. A (6), illetve (7) egyenletek figyelembevételével egyszerűen belátható, hogyha csak az éppen szükséges festékmennyiséget és az oxidációjához egyenértékű jodátmennyiséget alkalmazzuk az indikációhoz, úgy elméletileg a színátcsapás bekövetkezése után a szabaddá tett jód 1/6 részével ekvivalens mérőoldatrészlettel lépjük túl az ekvivalencia-pontot. Ez 1 csepp = 0,03 ml 0,1 n KJO_3 esetén a 0,1 n mérőoldat 1 cseppjének hatodrészét jelenti, ami a leolvasási hiban belül esik. Természetesen, ha kétszer-háromszor nagyobb mennyiségű jódot teszünk szabaddá, úgy ugyanilyen arányban a xilénkék színátcsapása az ekvivalenciapont előtt fog bekövetkezni.

Összehasonlításképpen végeztünk titrálásokat úgy is, hogy a végpontjelzéshez szükséges jódot 1 csepp 0,1 n alkoholos jódoldattal juttattuk az oldatba.* A 4. táblázat a kétféleképpen megvalósított végpontjelzés pontosságát mutatja a potenciometriás végponthoz viszonyítva.

4. táblázat

5, illetve 10 ml 0,1 n KJ-oldat (I., illetve II.) titrálásánál fogyott 0,1 n $AgNO_3$ ml; kezdeti térf. 100 ml; végpontjelzés: a) (jodát—xilénkék, b) jód—xilénkék

H_2SO_4-koncentráció n	I.		II.	
	a)	b)	a)	b)
0,01	5,00	5,02	10,00	10,05
0,5	5,00	5,02	10,00	10,03
0,5	4,995	5,02	10,01	10,02
1	5,00	5,02	10,01	10,03
1	5,00	5,02	10,01	10,03
1	4,995	5,02	10,00	10,04
2	5,00	5,025	10,01	10,02
4	5,00	5,025	10,02	10,03
6	4,995	5,025	10,01	10,03
10	5,00	5,03	10,01	10,04
ké.	5,00	5,023	10,01	10,03
potenciometriásan **	5,005		10,01	

[9] *J. Knop:* Z. anal. Chem., *85.* 1931. 253.

[10] *Bognár J.* és *Nádler V.*-né: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 372.

* A jód vizes oldatban feltehetően disszociál; *Ch. Winther:* Z. phys. Chem., B *3.* 1929. 313.

* Elméletileg tehát 1 csepp = 0,03 ml esetén a kétféle mérőoldat-fogyás közötti differenciának 0,03 × 5/6 ml-nek kell lenni az adott feltételek mellett.

** A potenciometriás végpont megegyezik a feltisztulási ponttal.

A titrálásokat becsiszolt dugós titráló lombikban végeztük, hogy a titrálást erélyes rázás közben fejezhessük be. Így eljárva ugyanis a csapadék közvetlenül a végpont előtt koagulál s az élesen bekövetkező sárga—piros színátcsapás az ekvivalenciapontban jól tömöríthető csapadék felületén figyelhető meg. A táblázat adataiból kiolvashatjuk, hogy a jodát—xilénkékes végpontjelzés a potenciometriáshoz hasonlítva pontos, míg a jód—xilénkékes végpont a fenti megfontolásnak megfelelően túlfogyáshoz vezet. A potenciometriás végpont 6 titrálási adat középértéke.

Különösen figyelemre méltó, hogy a titrálás redoxi-adszorpciós végpontjelzéssel még extrém savanyú oldatokban is végrehajtható, ami a közönséges adszorpciós indikátorokkal, de egyéb indikálási módszerekkel szemben is nagy előnyt jelent. Erős savak, mint HNO_3, H_3PO_4, $HClO_4$ a végpontjelzésre széles koncentráció-intervallumban nincsenek befolyással; ecetsav tetszőleges koncentrációban lehet jelen. Hígított és hígítatlan oldatok végpontjelzése egyformán éles. 1 liter 0,0005 n KJ-oldat titrálásánál egy csepp mérőoldat által okozott színváltozás még jól észlelhető.

Idegen sók befolyását is tanulmányoztuk a végpontjelzés pontosságával kapcsolatban. 100 ml össztérfogatban 1 n kénsavas közegben 10 ml 0,1 n KJ titrálását 10 g KNO_3, 4 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 3 g $CdSO_4 \cdot 3/8\ H_2O$ és 10 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ egyáltalán nem zavarja. E sók a KNO_3 kivételével csak a feltüntettnél nagyobb mennyiségben hatnak zavarólag. Klorid és bromid még kis mennyiségben sem lehet jelen.

5. Az ezüst-ion titrálása KJ mérőoldattal redoxi-adszorpciós végpontjelzéssel

Redoxi-adszorpciós végpontjelzéssel a fordított irányú titrálás, vagyis az ezüst-titrálás KJ mérőoldattal is sikerrel valósítható meg.

Ebben az esetben a végpontjelzés tanulmányozása céljából először úgy jártunk el, hogy kénsavval megsavanyított ezüstnitrát-oldathoz 1 csepp 0,1 n alkoholos jódoldatot tettünk és xilénkék mint indikátor jelenlétében 0,1 n KJ-oldattal titráltuk. A titrálást erélyes rázás közben fejezve be, a tömörített csapadék felületén éles piros—sárga színátcsapás következik be. A piros színeződés, vagyis a festék oxidációs színe azonban nem mutatkozik azonnal a titrálás elején, hanem titrálás közben fokozatosan fejlődik ki, miután a szükséges mérőoldatmennyiség javarésze már a titrálandó oldatba került. Ennek az az oka, hogy a titrálás elején a festék oldott állapotban van, adszorpcióját a nagy koncentrációban jelenlevő ezüstionok megakadályozzák. A festék adszorpciója csak akkor következhet be, ha a saját-ion koncentráció kellő mértékben lecsökken. Mivel pedig a festék oxidációjának előfeltétele az adszorpció, érthetővé válik, hogy az oxidációs szín megjelenése csak a titrálás előrehaladottabb állapotában észlelhető a csapadékos folyadékban.

Egészen hasonló a titrálás lefolyása, ha a 0,1 n alkoholos jódoldat helyett 1 csepp 0,1 n KJO_3-oldatot használtunk az indikációhoz. Noha a jodát maga a festékadszorbátumot nem képes oxidálni, mégis épp úgy alkalmazható, mint a szabad jód. Ennek az a magyarázata, hogy titrálás közben a lokális fölöslegbe kerülő jodid-ion a jodátot jóddá redukálja, mely az ezüstfölöslegnél a már ismertetett módon oxidálja a festékadszorbátumot. Ezért jodát alkalmazása esetén, de előnyösen a jód esetében is, a mérőoldat nagy részét egyszerre kell a titrálandó oldathoz adni.

Jelen esetben is meggondolást kíván, hogy pontosság szempontjából milyen különbséget jelent, ha a végpontjelzést szabad jód, illetve jodát segítségével valósítjuk meg. A jodid ezüstnitráttal való titrálásánál a festékadszorbátum oxidációja jelenti a végpontot, mely a jód disszociációjából keletkező pozitív jód-ionokra vezethető vissza. Fordítva, az ezüst jodiddal való titrálásánál az ekvivalenciapontban jodidfölösleg hatására az adszorbeált festék redukálódik, miközben jód válik szabaddá. Ez utóbbi körülmény miatt jód alkalmazásával a színátcsapás befejezése után a próbát pontosan az ekvivalenciapontig titráljuk, míg jodát alkalmazása esetén a jodáttal 5/6 egyenértékben jodid-fölösleget kell alkalmazni, vagyis a színátcsapás bekövetkezése után az ezzel ekvivalens mérőoldatrészlettel túllépjük az ekvivalencia-pontot. Tehát elméletileg 0,1 n oldatok esetén 0,03 ml jód, illetve jodát-oldatra vonatkozóan $0{,}03 \times 5/6$ ml különbség adódik a kétféle végpontjelzés között, feltételezve természetesen, hogy a festék is oxidációs egyenértékben van a jodáttal, illetve a jóddal.

5. táblázat

10, illetve 15 ml 0,1 n $AgNO_3$ (I., illetve II.) titrálásánál fogyott 0,1 n KJ ml; kezdeti térf. 50 ml; végpontjelzés a) jodát—xilénkék, b) jód-xilénkék

H_2SO_4-koncentráció, n	I.		II.	
	a)	b)	a)	b)
0,2	10,03	10,00	15,02	15,01
0,2	10,03	10,01	15,04	15,00
0,2	10,03	10,00	15,04	15,01
0,5	10,04	10,01	15,04	15,04
1	10,03	10,00	15,04	15,01
1	10,03	10,00	15,06	15,02
2	10,02	10,00	15,03	15,00
5	10,03	10,00	15,04	15,01
6	10,03	10,01	15,05	15,02
10	10,03	10,00	15,02	15,00
ké.	10,03	10,00	15,04	15,01
potenciometriásan:		9,995		15,01

Az 5. táblázat a különböző koncentrációjú kénsavas oldatokban végzett titrálások reprodukálhatóságáról és pontosságáról tájékoztat. A potenciometriás végpont 6 mérés középértéke[11]. HNO_3-,

[11] A titrálást 90 C° hőmérsékletű, kénsavra 0,02 n, híg oldatban végeztük: *E. Lange* u. *E. Berger*: Z. Elektrochem., *36*. 1930. 980.

H_3PO_4- vagy $HClO_4$-val erősen megsavanyított oldatokban is pontosan végezhető el a titrálás.

Megvizsgáltuk, hogy a hígítás, illetve az idegen sók hogyan befolyásolják a végpontjelzést. 1 l 0,0005 n $AgNO_3$ titrálásánál 1 csepp mérőoldat által okozott színváltozás még jól észlelhető.

100 ml össztérfogatban 1 n kénsavas közegben 10 ml 0,1 n $AgNO_3$ titrálását 3 g $Cu(NO_3)_2$, 3 g $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$, 8 g Na-acetát, 10 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ 10 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ és 10 g KNO_3 még nem zavarja. A cink-, réz- és mangánsó ennél nagyobb mennyiségben nem lehet jelen.

A xilénkékhez hasonlóan néhány más triarilmetán-sorozatbeli indikátor is alkalmazhatónak bizonyult mint reverzibilis redoxszorpciós indikátor, nemcsak az ezüst-, illetve jodid-ion titrálásánál, de a cink káliumsavas(II)cianidos titrálásánál is. Ezek vizsgálata következő dolgozatok tárgyát fogja képezni.

Titration des Silber-, bzw-, Jodions mit reversibiler Redoxi-Adsorptionsindikation. *J. Bognár, O. Jellinek*

Bei der Titration des Jodions mit Silbernitrat, das auf der Niederschlagsoberfläche adsorbierte Xylenblau VS zeigt als Säure-Basen Indikator den Endpunkt an. Hält aber die Jodid-Lösung eine minimale Menge Jod, betätigt sich das absorbierte Xylenblau als Redox-Indikator.

Zwecks Erklärung der Betätigung des Indikators untersuchten die Verfasser die Kinetik des bei der Silberüberschuss eintretenden Autooxidation des Jods. In erster Stufe, infolge des Hydrolysis des von der Dissoziation des Jods entstandenen positiven Jodions entsteht Jod(I)hydroxid, welches sich mit messbarer Geschwindigkeit nach bimolekularer Reaktion zu Jodat umwandelt. Durch Erhöhung der Säurekonzentration beschleunigt sich die Reaktion. Das Silberion katalisiert die Umwandlung.

Der im Äquivalenzpunkt bei geringem Silberüberschuss eintretende Farbumschlag des Redox-Indikators Xylenblau ist so zu erklären, dass der Farbstoff, durch das — von der Dissoziation des Jods entstandene positive Jodion, bzw. dessen hydrolytischen Produktes: das JOH oxydiert wird. Der Effekt ist oberflächlich, da die Oxydation des Farbstoffes bloss in absorbiertem Zustand erfolgt. Die Titration umgekehrter Richtung, d. h. die Titration des Silberions durch KJ-Lösung ist auch durchführbar. Der wesentliche Vorzug der Redoxsorptionsindikation steht darin, dass die Titration von Silber, bzw. Jodid auch in extrem sauren Lösungen und in der Anwesenheit von grosser Menge fremder Salze genau durchführbar ist. Bei der Anwendung 0,1 n Masslösung stimmt die Endpunktanzeige mit dem des potentiometrischen überein, wenn zu der Jodid-Titration benötigte kleine Menge Jod durch Jodat in der titrierenden Lösung erzeugt wird. Bei der Titration des Silbers ist dagegen statt Jodat Jod zu verwenden.

Miskolc, Rákosi Mátyás Nehézipari Műszaki Egyetem II. sz. Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1955. III. 15.

Kalcium komplexometrikus meghatározása foszfáttartalmú anyagokban I.

A foszfát eltávolítása ammóniummolibdáttal

KÁLMÁN LÁSZLÓ és VÁGÓ ÁRPÁD

Talaj és növényvizsgálatoknál, foszfáttartalmú műtrágyák gyártása során stb. sok esetben szükség van a kalcium foszfát melletti gyors meghatározására. A súly szerinti meghatározások — bár pontosságuk megfelelő — meglehetősen hosszú időt vesznek igénybe. Ezért ezen célra elsősorban a kalcium térfogatos meghatározásai jöhetnek számításba. A kalcium térfogatos meghatározási módszerei közül a leggyorsabb és legpontosabb módszer az etiléndiamintetraacetát dinátrium-sójával (EDTA) való meghatározás, azonban ennek közvetlen módon való alkalmazása a foszfát-ion zavaró hatása miatt nem lehetséges.

Kísérleteink célja az volt, hogy megvizsgáljuk azon körülményeket, melyek lehetővé teszik a komplexometrikus módszer alkalmazását nagymennyiségű foszfát jelenlétében is.

Nagyszámú közlemény foglalkozik a kalciumnak a különböző anyagokban való komplexometrikus meghatározásával, illetve a meghatározást zavaró ionok kiküszöbölésével. A kalciu m komplexo metrikus meghatározását a foszfát-ion nagymértékben zavarja, mivel a titrálást erősen lúgos közegben kell végrehajtani, amikor is a kalcium foszfát alakban leválik, és így a meghatározást közvetlen titrálással nem lehet végrehajtani.

A foszfát-ion zavaró hatásának kiküszöbölésére az irodalomban több módszer ismeretes.

Mason[1] növényi anyagok kis mennyiségű kalciumtartalmát határozza meg komplexometrikus titrálással. A foszfátot Zeo-Karb 215. ioncserélő gyantán való átfolyatással távolítja el az oldatból. A gyantát előzőleg mosással $p_H = 4$-re állítja be, és az így előkészített gyantát használja a foszfátmentesítésre. A meghatározás pontossága 1—2%.

Brunisholz, Genton és Plattner[2] a foszfát-ionok eltávolítására IR—4 b ioncserélő gyantát használ-

[1] *A. C. Mason:* Analyst, 77. 1952. 529.

[2] *G. Brunisholz, M. Genton, E. Plattner:* Helv. Chim. Acta, *38.* IV. 1953. 782.

nak, és a lecsepegő oldatban a kalciumot murexid vagy eriokrom-fekete T indikátor jelenlétében titrálják. Pontosabb eredményt kapnak, ha nem közvetlenül titrálnak, hanem feleslegben adják az oldathoz a komplexont és a felesleget 0,05 mólos kalciumnitrát-oldattal titrálják vissza.

Cheng, Melsted és Bray[3] talaj és növényvizsgálatoknál a zavaró ionok, köztük a foszfát-ionok, hatását nátriumdietilditiokarbamáttal való lecsapással küszöbölik ki. A lecsapás és szűrés után az oldatot izoamilalkohollal extrahálják. Az extrakciót addig folytatják, míg a vizes fázis színtelen lesz, majd ebből a kalciumot és a magnéziumot közvetlen titrálással határozzák meg.

Graue és Zöhler[4] ércek és salakok kalcium- és magnéziumtartalmának meghatározására dolgoztak ki gyors módszert komplexometrikus titrálással. A zavaró fémeket ammóniumszulfidos lecsapással távolítják el. Hangsúlyozzák, hogy Thomas-salakok és általában foszfáttartalmú anyagok vizsgálatára a módszer nem használható a foszfát-ion zavaró hatása miatt.

Collier[5] a kalciumot és a magnéziumot tartalmazó oldathoz megsavanyítás után n-butanol és kloroform 1 : 1 arányú elegyét és nátriummolibdátot ad. A foszfátot az oldószerrel teljesen extrahálja, és a vizes oldatban a kalciumot és a magnéziumot komplexonnal megtitrálja.

Cole és Wilson[6] a foszfát-ionok cirkonnal történő leválasztásának feltételeit vizsgálják a kvalitatív elemzés szempontjából. A csapadék leválasztása után az anyagot centrifugálják és a tiszta oldatot kvalitatív vizsgálatnak vetik alá.

Ezen módszerek közül egyik sem látszott alkalmasnak lehetőleg gyors, az üzemi adottságokat is tekintetbe vevő eljárás kidolgozására. Ezért megkíséreltük *Erdey, Kálmán és Almásy*[7] által a ritkaföldfémeknek nagy mennyiségű foszfát jelenlétében történő meghatározására kidolgozott leválasztási módszer alkalmazását, amikor is a foszfátokat ammóniummolibdáttal választják le, és a szüredékből a ritkaföldfémeket súly szerinti módszerrel határozzák meg. A módszer előnye az, hogy a foszfátok leválasztása ammóniummolibdáttal erősen savanyú közegben történik, és így a kalciumnak foszfát alakban történő leválásától nem kell tartani. A leválasztott foszfát-csapadék kristályos, jól szűrhető, és így adszorpciós veszteséget nem okoz.

A vizsgálandó oldatból a foszfátot mérőlombikban fölös ammóniummolibdát-oldattal leválasztjuk. Ezután a lombikot jelig töltjük, majd a csapadékos oldatot leszűrve, a szüredék alikvot részéből a kalciumot 0,1 n EDTA-oldattal megtitráljuk.

A lecsapószer feleslegének hatása

Mivel a foszfát tökéletes leválasztásához az ammóniummolibdát lecsapószert feleslegben kell alkalmazni, meg kellett vizsgálni, hogy a lecsapószer feleslege mennyire befolyásolja a meghatározás pontosságát.

Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Lecsapószer, ml	Bemért Ca, mg	Talált Ca, mg	Eltérés	
			mg	%
5,0	9,96	10,01	+ 0,05	+ 0,50
10,0		10,01	+ 0,05	+ 0,50
15,0		10,04	+ 0,08	+ 0,80
20,0		10,06	+ 0,10	+ 1,01
5,0	19,92	19,95	+ 0,03	+ 0,15
10,0		20,02	+ 0,10	+ 0,50
15,0		20,02	+ 0,10	+ 0,50
20,0		20,17	+ 0,25	+ 1,25

A kapott eredmények szerint kb. 15 ml fölös lecsapószer még nem zavar. Ennél több azonban már észrevehető hibát okoz, mert a meglúgosításkor a fölös ammóniummolibdátból ammónia válik szabaddá, ami nagyobb mennyiségben az indikátorral a kalcium színéhez hasonló piros színt ad. Az oldat a kalcium megtitrálása után is pirosas árnyalatú marad, és azt a látszatot kelti, mintha még titrálatlan kalcium lenne jelen. Emiatt a lecsapószer nagy feleslege mindig pozitív hibát eredményez. A zavaró hatást az ammónia kiforralásával ki lehet küszöbölni, azonban erre nincs szükség. Ugyanis a titrálás mindig a törzsoldat alikvot részéből, rendszerint ötödrészéből történik, tehát a titráláshoz kivett oldatban levő pl. 15 ml lecsapószerfelesleg a lecsapáskor ennek ötszöröse, azaz 75 ml. Ilyen nagy mennyiségű lecsapószer feleslegre azonban a gyakorlatban soha sincs szükség.

A foszfát-csapadék leválásának ideje

Bár az ammóniumfoszformolibdát-csapadék tökéletes leválása nem pillanatszerű, a kalcium meghatározásakor állási időre nincs szükség, mert a le nem vált minimális mennyiségű foszfát a titrálást nem zavarja. Meghatározásokat végeztünk a lecsapás után különböző időre félretett oldatokból, azonban lényeges eltérést 24 óra múlva sem tapasztaltunk.

A módszer vizsgálata

A módszer érzékenységét és alkalmazhatóságát egyrészt pontos beméréssel készített és gravimetrikus módszerrel ellenőrzött törzsoldatokból, másrészt műtrágyagyártás különböző fázisaiban nyert készítményekből végzett vizsgálatokkal ellenőriztük. A titrálást minden esetben 100 ml össztérfogatban végeztük.

A törzsoldatokból történő meghatározásoknál 2—20 mg kalciumot egy—háromszoros foszfátmennyiség mellett határoztuk meg. A vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat tartalmazza. A foszfát relatív mennyisége a mérés pontosságát kevésbé

[3] *K. L. Cheng, S. W. Melsted, R. H. Bray:* Soil. Sci., *75.* 1953. 37.
[4] *G. Graue, A. Zöhler:* Angew. Chem., *21.* 1953. 532.
[5] *R. E. Collier:* Chemist Analyst, *43.* (2) 1954. 41. Ref.: Anal. Abstr., *10.* 1954. 2387.
[6] *D. J. Cole, D. W. Wilson:* Analyst, *79.* 1954. 174.
[7] *Erdey L., Kálmán L., Almásy A.:* Sajtó alatt.

befolyásolja, abszolút mennyisége azonban fontos. Ugyanis a leválasztás mérőlombikban történik, és nagy mennyiségű csapadék esetén a csapadék térfogata nem hanyagolható el.

A kalcium mennyiségét 2—20 mg/100 ml határok között változtattuk. 2 mg-nál kevesebb kalcium meghatározása mikrobürettát vagy hígabb mérőoldatot kíván, ami viszont az átmeneti szín észlelését nehezíti meg.

2. táblázat

Bemért P_2O_5, mg	Bemért Ca, mg	Talált Ca, mg	Eltérés	
			mg	%
4,00	2,56	2,55	— 0,01	— 0,40
8,00	2,56	2,55	— 0,01	— 0,40
4,00	5,12	5,12	0	0
8,00	5,12	5,16	+ 0,04	+ 0,77
4,00	10,24	10,27	+ 0,03	+ 0,29
8,00	10,24	10,27	+ 0,03	+ 0,29
20,00	10,24	10,27	+ 0,03	+ 0,29
10,00	19,92	19,84	— 0,08	— 0,40
15,00	19,92	20,02	+ 0,10	+ 0,50
20,00	19,92	20,02	+ 0,10	+ 0,50
25,00	19,92	20,20	+ 0,28	+ 1,30

A módszer alkalmazhatóságát olyan technikai oldatokkal vizsgáltuk, melyekben a CaO mennyisége 8—211 g/l, a P_2O_5 mennyisége pedig kb. 1—3-szoros volt. A vizsgálatok eredményét a 3. táblázatban foglaltuk össze. Az eredményekből látszik, hogy a kidolgozott módszer ilyen extrém határok között is megfelelő pontosságot ad.

3. táblázat

P_2O_5, g/l	CaO grav., g/l	CaO titr., g/l	Eltérés	
			g	%
7,86	8,66	8,64	— 0,02	— 0,23
13,52	11,19	11,14	— 0,05	— 0,45
36,25	14,44	14,52	+ 0,08	+ 0,55
135,43	45,00	44,89	— 0,11	— 0,24
195,12	90,00	89,40	— 0,60	— 0,67
161,05	145,80	146,50	+ 0,70	+ 0,46
210,62	160,70	159,50	— 1,20	— 0,72
167,77	211,70	213,50	+ 1,80	+ 0,85

Oldatok

Ammóniummolibdát-oldat. 100 g p. a. ammóniumszulfátot bemérünk egy 2 l-es mérőlombikba és 900 ml tömény salétromsavat adunk hozzá. Utána 300 g ammóniummolibdátot feloldunk 600 ml forró vízben és még 5—10 percig forraljuk. Szobahőmérsékletre hűtve redős szűrőn megszűrjük, és az így nyert oldatot 5—10 ml-es részletekben a mérőlombikban levő salétromsavas ammóniumszulfáthoz adjuk. Az egyes részletek hozzáadása közben addig rázzuk a lombikot, míg a keletkező csapadék majdnem teljesen feloldódik. (Fontos a lassú, 5—10 ml-es adagolást betartani, mert nagyobb mennyiségű ammóniummolibdát hozzáadása esetén a csapadék nagy tömege csak hosszú rázogatás után fog feloldódni.) Az ammóniummolibdát egész mennyiségének hozzáadása után az oldatot szobahőmérsékletre hűtjük és desztillált vízzel jelig töltjük. 24 órai állás után száraz tölcséren át száraz edénybe szűrjük. Az oldat az elkészítéstől számított 24 órai állás után használható. Az elkészített oldatot hűvös helyen tároljuk.

Salétromsav—kénsav elegy. 970 ml 1,19 fs.-ú salétromsav és 30 ml tömény kénsav elegye.

0,1 n EDTA-oldat. 18,613 g p. a. etiléndiamintetraacetátdinátriumot 1 l desztillált vízben feloldunk. Az oldat hatóértékét kalciumklorid-oldatra állítjuk be.

Murexid indikátor. Finomra porított murexidet és p. a. KNO_3-ot 1 : 800 arányban mozsárban alaposan összekeverünk.

Kalciumklorid-oldat. 600 ml-es főzőpohárba bemérünk 2,5 g p. a. kalciumkarbonátot. Kevés vízzel elkeverjük, majd adunk hozzá 3—4 csepp metilvörös indikátort. Ezután a poharat óraüveggel lefedve 2 n sósavval semlegesítjük az oldatot. A metilvörös színét brómvízzel eironcsoljuk, a széndioxidot és a felesleges brómot kiforraljuk. Szobahőmérsékletre hűtve 1 l-es mérőlombikba szűrjük és desztillált vízzel 1 l-re töltjük fel. 1 ml oldat kb. 1 mg kalciumot tartalmaz. A kalcium pontos mennyiségét súly szerinti elemzéssel határozzuk meg.

Nátriumhidroxid-oldat. 30%-os oldat.

Módszer

A vizsgálandó oldat várható kalciumtartalmától függően 100—250 ml-es mérőlombikba pipettázunk egy alikvot mennyiséget, hogy az 50—200 mg kalciumot tartalmazzon. Ezután az oldatot felforraljuk. Ha forralás közben zavarosodást vagy csapadékkiválást észlelnénk, addig adunk hozzá salétromsav—kénsav elegyet, amíg az oldat kitisztul. Ezután a foszfátot 20—50 ml ammóniummolibdát-oldat hozzáadásával leválasztjuk. A lombik tartalmát alaposan összerázva lehűtjük, majd jelig töltjük. Utána száraz szűrőn és tölcséren száraz pohárba szűrjük és a szüredékből a várható kalciummennyiségnek megfelelően 25—50 ml-t egy-egy 250 ml-es titráló lombikba pipettázunk. Ezután adunk hozzá 10 ml 30%-os nátriumhidroxid-oldatot, 30 cg indikátort és a térfogatát desztillált vízzel 100 ml-re egészítjük ki. Ugyancsak 100 ml összehasonlító oldatot is készítünk azonos mennyiségű indikátorral, és az oldatot 0,1 n EDTA mérőoldattal az összehasonlító oldat színére megtitráljuk. Az összehasonlító oldat alkalmazása egyrészt nagymértékben megkönnyíti a titrálást, másrészt a desztillált víz esetleges kalciumszennyezéséből eredő hibát kiküszöböli.

Die komplexometrische Bestimmung des Calciums in phosphathaltigen Stoffen I. Die Abscheidung des Phosphats mit Ammoniummolibdatlösung. *L. Kálmán* und *Á. Vágó*

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung von Calcium in phosphathaltigen Stoffen beschrieben. Die Abscheidung des Phosphats wird mit einem Überschuss von Ammoniummolibdatlösung durchgeführt und das Calcium in der Filtrat mit 0,1 n EDTA bei Murexid als Indikator titriert.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1955. III. 20.

Néhány, közeli fajokból nyert hemoglobin C-végcsoportjának meghatározása

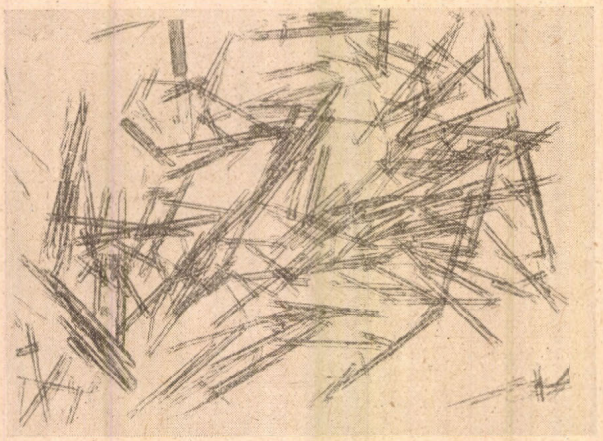
DÉVÉNYI TIBOR

Hemoglobinok N-végcsoport analízise során *Porter* és *Sanger* megállapították, hogy távoli fajokból származó hemoglobinok az N-végcsoportú aminosavak szempontjából különbözőek, míg a közeli fajokból (pl. ló és szamár) származók hasonlóak[1]. A hemoglobinok C-végcsoportjára vonatkozó adat ez ideig nem ismeretes.

Jelen munkánk során a közeli fajokból (ló, szamár és öszvér) nyert hemoglobinok C-végcsoport analízisét végeztük el.

Kísérleti módszerek

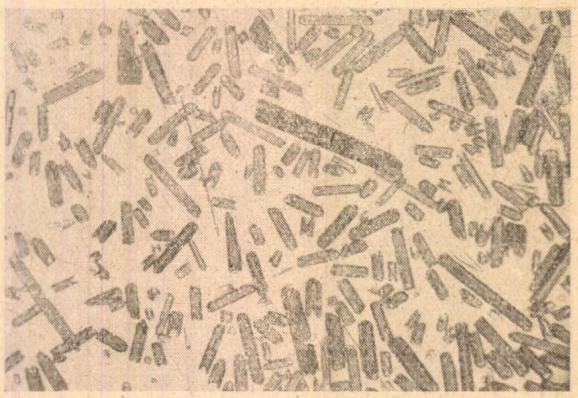
Hemoglobinok előállítása. Kristályos hemoglobint *Hoppe—Seyler* alkoholos módszerével készítettünk, dialízissel hemolizált vörösvérsejtekből[2]. Kísérleteinkhez nyolcszor átkristályosított készítményeket használtunk fel. Az 1.—3. ábrák mutatják be a hemoglobin-készítmények mikroszkópi felvételét.



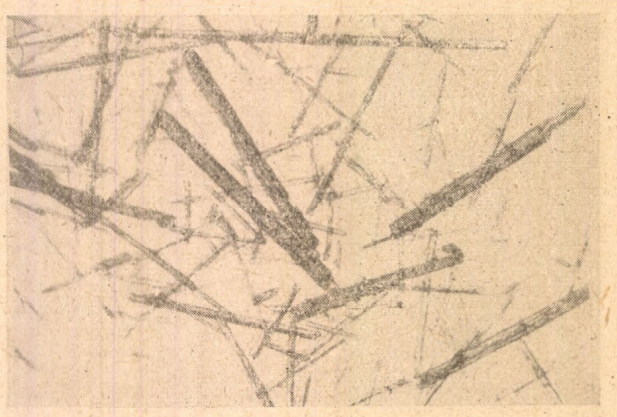
1. ábra

Karboxipeptidáz-emésztés. 75 mg hemoglobint 15 m borát-pufferben feloldottunk (p_H 8,6), majd hozzáadtunk 0,05 ml karboxipeptidáz-szuszpenziót (1 mg/ml szuszpenzió, hatszor átkristályosított készítmény, Pentex Incorporated, Kankakee, U.S.A.). A 40°-on tartott oldatból , 0′, 30′, 60′, 1½^h, 2^h... után 2—2 ml-es próbát vettünk, 10 ml acetonnal fehérjementesítettük, majd a szűrletek bepárlása után butanol—víz—jégecetben, illetve fenol—víz rendszerben kromatog rafáltuk.

Tiohidantoin-módszer. A tiohidantoin-módszert *Turner* és *Schmerzler* leírása alapján[3] alkalmaztuk, néhány kisebb módosítással: 100 mg fehérjét 4 ml, jégecettel készített 90%-os ecetsavanhidridben oldottunk, majd 40 mg ammóniumizotiocianát hozzáadása után 30′-ig vízfürdőn melegítettük. Ezután petroléterrel eltávolítottuk az ecetsavas fázist, s a visszamaradt fehérje-derivátumot $Ba(OH)_2$-ban szuszpendálva 40°-on tartottuk 90′-ig. CO_2-átbuborékoltatással Ba-mentesítettük a szuszpenziót, majd a szűrletet etilacetáttal többször kiráztuk. Az etilacetátos fázist bepároltuk, a mara-



2. ábra



3. ábra

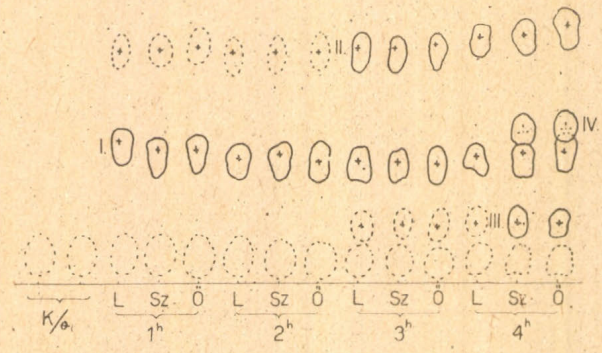
Hemoglobin-kristályok mikroszkópi felvétele
1. Ló-hemoglobin, 2. szamár-hemoglobin, 3. öszvér-hemoglobin

[1] *Porter, R. R. Sanger, F.:* Biochem. *J., 42.* 1948. 287.
[2] *Hoppe—Seyler, F.:* Med. Chem. Unters., *2.* 1867. 181.
[3] *Turner, R. A., Schmerzler, G.:* Biochim. Biophys. Acta, *13.* 1954. 553.

dékot 1 ml 20%-os HCl-ben (néhány kísérletben 48%-os HBr-ban) 140°-on, 16^h-án át roncsoltuk. A bepárlással savmentesített hidrolizátumokat kromatografáltuk, az előzőekhez hasonló módon.

Kísérleti eredmények

Ló-, szamár- és öszvér-hemoglobin esetében, a karboxipeptidáz-emésztés során azt találtuk, hogy az első megjelenő aminosav tirozin. További, átlag három órás inkubáció után leucin mutatható ki (tirozin mellett). Igen hosszú, többnyire csak hat órás emésztés után jelenik meg a kromatogramon a harmadik aminosav: glicin. A 4. ábra mutatja be a karboxipeptidáz-emésztés egy tipikus képét. (Az ábra a kromatogram arányosan kicsinyített rajza. A kromatogram Macherey-Nagel 618 eh. papíron készült, butanol—víz—jégecet rendszerben.)

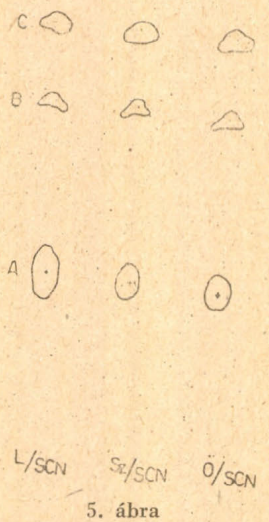


4. ábra

Karboxipeptidáz-emésztés
L = ló-hemoglobin, Sz = szamár-hemoglobin, Ö = öszvér-hemoglobin. K/0=0′-es inkubáció

Az ábrán látható igen alacsony R_f értékű komponens, a kromatogram $Cu(NO_3)_2$-os stabilizálása során elszíneződik. Feltehető, hogy a tökéletlen fehérjementesítés következtében megjelenő fehérje vagy peptidtöredék.

A jól reprodukálható képet, vagyis tirozin, eucin és glicin időbeli egymásutániságát sem a szubsztrát, sem az enzim koncentrációjának növelése nem befolyásolja. Hat óránál hosszabb emésztés esetében glicin mellett egy további aminosav is kimutatható, melyet azonban azonosítani nem sikerült.



5. ábra

Hemoglobinok tiohidantoin-frakciójának HCl-es hidrolizátuma
L = ló-hemoglobin, Sz = szamár-hemoglobin, Ö = öszvér hemoglobin

A tiohidantoin-módszerrel három aminosav mutatható ki: glutaminsav (A), valin (B) és leucin (C). Egy tipikus, tiohidantoin-módszerrel nyert C-terminális-frakció HCl-es hidrolizátumának kromatogramját mutatja be az 5. ábra. (A kromatogram arányosan kicsinyített rajza. A kromatogram Schleicher & Schüll 2043B papíron készült, butanol rendszerben).

A tiohidantoin-frakció HBr-os roncsolásával ugyancsak glutaminsav, leucin és valin mutatható ki, de a kromatogramon több, a stabilizálás során elszíneződő komponens is megjelenik, melyek megnehezítik a kromatogram értékelését.

A kísérleti eredmények megvitatása

Ló-, szamár- és öszvér-hemoglobinban, a karboxipeptidáz-emésztés alapján . . . -glicil-leucil-tirozin C-terminális sorrend állapítható meg. Erre utal az emésztés során megjelenő aminosavak időbeli egymásutánisága.

Az emésztés során időben egymás után megjelenő aminosavak azonban nem feltétlenül jelentik az aminosav-szekvenciát. *Desnuelle*[4] szerint ugyanis, ha a fehérjemolekula több peptidláncból épül fel, a lehetséges különböző C-végcsoportok nem feltétlenül egyidőben hasadnak le, szterikus vagy egyéb akadályok folytán. Hogy a hemoglobinok esetében is ilyen jellegű kérdésről lehet szó (figyelembe véve, hogy a vizsgált hemoglobinok hat polipeptidláncot tartalmaznak), arra utal a tiohidantoin-módszerrel nyert eredmény.

A tiohidantoin-módszerrel, *Turner*[3] megállapításai szerint tirozil-láncvég nem mutatható ki. Az, hogy a hemoglobinok esetében tehát tirozin C-terminális nem mutatható ki a tiohidantoin-módszerrel, érthető. Az a tény, hogy leucin C-terminálisnak adódik utóbbi módszerrel, bizonyítja, hogy a karboxipeptidáz-emésztés során a leucil-láncvég lehasadása akadályozva van, s innen ered a látszólagos egymásutániság. A . . . glicil-leucil-tirozin sorrend tehát csak látszólagos, a leucin is C-terminális helyzetben van.

A tiohidantoin-módszerrel kimutatható glutaminsav csak abban az esetben lehet a hemoglobin C-terminálisa, ha a molekulában savamidkötésben, tehát glutamin formájában van jelen. A tiohidantoin-módszer ugyanis aszparaginsav és glutaminsav kimutatására csak akkor alkalmas, ha utóbbiak a megfelelő amid alakjában vannak jelen. A savamidok (glutamin és aszparagin) viszont a karboxipeptidáz-eljárással nem indikálhatók. A karboxipeptidáz-emésztés kritériuma a hasítandó peptidlánc mentén elhelyezkedő szabad α-COOH-csoport. Ezért pl. nem sikerült inzulinban kimutatni az aszparaginil-C-terminálist[5]. Utób-

[4] *Desnuelle, P.:* The Chemical Structure of Proteins. 1953. Churchill. 66. old.

[5] *Lens:* Biochim. Biophys. Acta, *3*, 1949. 367.

bi adatot mi is teljesen egyértelműen megerősítettük.

A két módszerrel nyert adatok egybevetéséből tehát az következik, hogy a vizsgált hemoglobinokban tirozin, leucin és glutamin C-terminális mutatható ki; a karboxipeptidáz-emésztés során kimutatható glicin, az említett polipeptid-láncok egyikének második tagja.

A tiohidantoin-módszerrel kimutatható valin, nagyon valószínű, hogy a fehérje tökéletlen acilálódása folytán, az N-terminális felőli láncvégről hasadt le.

Jelen munkát *Szörényi Imre* akadémikus kezdeményezésére és irányítása mellett végeztem el. Ez úton is köszönetemet fejezem ki *Tóth Ervinné* asszisztensnőnek a kísérletek során nyújtott eredményes segítségéért.

Összefoglalás

Ló-, szamár- és öszvér-hemoglobinokban, a karboxipeptidáz-emésztés és a tiohidantoinos módszerrel nyert adatok egybevetésével tirozin, leucin és glutamin C-terminális mutatható ki. Közeli fajokból nyert hemoglobinok tehát a C-terminálisok szempontjából hasonlóak.

Bestimmung der C-endständigen Gruppen einiger Hämoglobine verwandter Arten. *T. Dévényi*

In Pferde-, Esel- und Maultierhämoglobinen konnten mittels Carboxypeptidase-Abbau und gleichzeitiger Anwendung der Thiohydantoinmethode Tyrosin, Leucin und Glutamin als C-endständige Aminosäuren nachgewiesen werden. Die Hämoglobine dieser verwandten Arten sind also in Hinsicht auf ihre C-endständigen Gruppen ähnlich.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Biokémiai Intézete,

Érkezett: 1955. III. 20.

Adatok az alkálifémek lángfotometriás méréséhez

PUNGOR ERNŐ és ZAPP ERIKA ÉVA

Előbbi közleményünkben[1] részletesen foglalkoztunk az alkálifémek lángfotometriás tulajdonságaival. Megállapítottuk, hogy a lángban létrejövő gerjesztésnek két fő tényezője van.

Elsődlegesen a lángban lejátszódó termikus disszociáció jut szerephez, amely azonos lángban egyaránt függ a fém és az anion jellegétől. Dolgozatunkban[1] kimutattuk az anionoknak egyes alkálifémekre gyakorolt zavaró hatását is. Tapasztalatunk szerint az alkálifémek atomos spektrumának felhasználása esetén legajánlatosabb az alkálifémek kloridjait gerjeszteni.

A gerjesztést meghatározó másik tényező a lángban létrejövő ionizáció. Ennek mértékét a fémkomponens jellege, a láng hőfoka és egyéb jól ionizálódó fémek jelenléte szabja meg. Hidrogén-oxigén lángban a kálium, a rubidium és a cézium nagymértékben ionizálódik, ezért ez a három alkálifém egymás mérését erősen zavarja.

A következőkben részletesebben foglalkozunk a gyakorlatilag legfontosabb két alkálifém, a nátrium és a kálium egymás melletti meghatározásával. Bemutatjuk emellett a litium és nátrium egyéb alkálifémek jelenlétében történő meghatározását is, valamint eljárást adunk a Lawrence—Smith-féle feltárás után oldatba került litium, nátrium és kálium lángfotometriás meghatározására.

Az eljárás leírása

Méréseinket Beckman D. U. spektrofotométerrel végeztük. A fotocella áramával 10 000 MΩ ellenálláson létrehozott feszültséget erősítettünk fel egyenfeszültségű erősítővel. Oldatainkat p. a. minőségű alkálifémsókból készítettük. A porlasztást hazai készítésű porlasztóégővel[2] végeztük.

A litium, a nátrium és a kálium emisszióját a három alkálifém jellemző hullámhosszán mértük. Céljainknak a litium esetén a $2^2S_{1/2}$ $2^2P_{3/2,1/2}$ átmenetnek megfelelő 670,78 mμ, a nátrium esetén a $3\ ^2S_{1/2}$—$3\ ^2P_{3/2,\ 1/2}$ átmenetnek megfelelő 589,00 mμ és 589,59 mμ, a kálium esetén a $4\ ^2S_{1/2}$ $4\ ^2P_{3/2,\ 1/2}$ átmenetnek megfelelő 766,49 mμ és 769,90 mμ hullámhosszak feleltek meg. A fellépő dubletteket készülékünk 0,1 mm-es résnyílás alkalmazása mellett nem választotta szét.

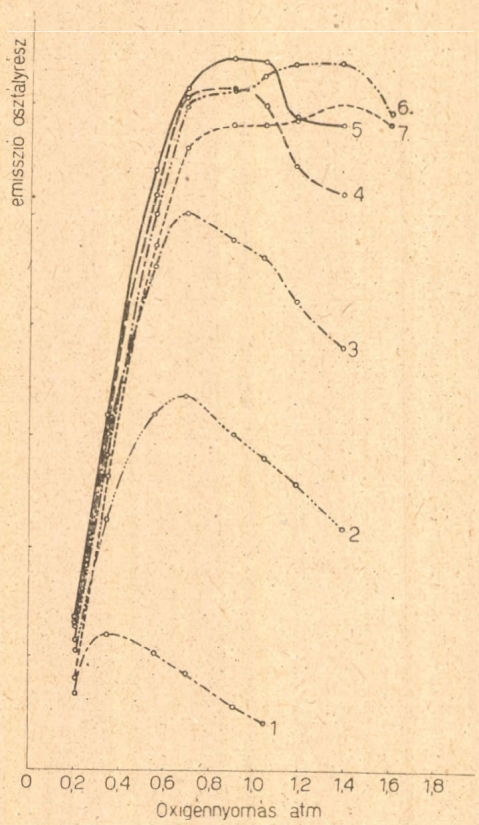
Eredményeink összefoglalása

Vizsgálataink eredményét kilenc táblázatban és négy ábrán foglaltuk össze. Méréseink előtt meg kellett állapítanunk, hogy milyen hidrogén- és oxigénnyomás mellett ajánlatos dolgoznunk. E célból adott koncentrációjú alkálifémsó-oldatnak — ennek jellemző hullámhosszán — változó hidrogén- és oxigénnyomás mellett megállapítottuk az emisz-

[1] *Pungor E.—Zapp E.:* Acta Chim. Hung., 7. 1955. 185.; Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 117.

[2] *Pungor E.—Hegedüs A.:* Magy. Kémikusok Lapja, *9.* 1954. 178. 201.

szióját. Eredményeinket az 1. ábra tartalmazza. (A megfelelő hidrogén- és oxigénnyomás megkeresését minden új porlasztóval meg kell ismételni!)



1. ábra

A hidrogén- és oxigénnyomás hatása az emisszióra
Hidrogénnyomás: 1. görbénél 0,07 atm, 2. görbénél 0,14 atm, 3. görbénél 0,21 atm, 4. görbénél 0,28 atm, 5. görbénél 0,35 atm, 6. görbénél 0,42 atm, 7. görbénél 0,49 atm

A litium, a nátrium és a kálium koncentrációmérései más alkálifémek jelenléte esetén az 1., 2. és 3. táblázatban találhatók. Látható, hogy a három alkálifém egymás emisszióját nem, illetve csak kismértékben befolyásolja. Nagy káliummennyiség esetén kis koncentrációban jelenlevő nátrium meghatározása nem végezhető el kielégítő módon. A mért emisszió nagyobb, mint azt az ionkoncentráció alapján várni lehet. Okát a láng elektronkoncentrációjának változásában adjuk meg.

Gyakorlati jelentősége miatt részletes vizsgálat tárgyává tettük a nátrium és a kálium meghatározásának pontosságát egymás jelenlétében. Evégből különböző porlasztás mellett meghatároztuk ezen ionok koncentrációját. A porlasztás mértékét részben a porlasztógáz nyomásának változtatásával, részben a porlasztóégő-berendezés kapillárisának magasságváltoztatásával szabályoztuk. Eredményeinket a 4. és 5. táblázat tartalmazza. Vizsgálati oldataink nátrium- és kálium-koncentrációja azonos, illetve egymáshoz közelfekvő érték volt. A táblázatban megjelölt 1. és 2. jelzésű porlasztásnál a porlasztógáz (oxigén) nyomása mindkét esetben 1,19 atm, de a porlasztókapilláris csövének magasságát változtattuk. A 2. jelzésű porlasztásnál ez a magasságváltoztatás egyébként azonos porlasztási feltételek mellett kb. 35%-kal csökkentette az emissziót. A 3. jelzésű méréseknél a porlasztó beállítása ugyanaz maradt, mint volt a 2. jelzésűeknél, az oxigén nyomását azonban 0,7 atm-ra állítottuk be.

1. táblázat

A litium meghatározása nátrium, kálium és cézium jelenlétében

Lemért litiumkonc., ionsúly/l	A zavaró ion: minősége	A zavaró ion: koncentrációja, ionsúly/l	Talált litiumkoncentráció, ionsúly/l	Δ%
$1 \cdot 10^{-4}$	Na	10^{-4}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	− 2,0
		10^{-3}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	− 2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
	K	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
	Cs	10^{-4}	$9{,}55 \cdot 10^{-5}$	− 4,5
		10^{-3}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	− 2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
$1 \cdot 10^{-3}$	Na	10^{-4}	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	− 1,0
		10^{-3}	$9{,}95 \cdot 10^{-4}$	− 0,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	− 0,2
	K	10^{-4}	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	+ 1,0
		10^{-3}	$9{,}99 \cdot 10^{-4}$	− 0,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
	Cs	10^{-4}	$9{,}80 \cdot 10^{-4}$	− 2,0
		10^{-3}	$9{,}60 \cdot 10^{-4}$	− 4,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}70 \cdot 10^{-4}$	− 3,0
$5 \cdot 10^{-3}$	Na	10^{-4}	$4{,}95 \cdot 10^{-3}$	− 1,0
		10^{-3}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
	K	10^{-4}	$4{,}99 \cdot 10^{-3}$	− 0,2
		10^{-3}	$5{,}15 \cdot 10^{-3}$	+ 3,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}15 \cdot 10^{-3}$	+ 3,0
	Cs	10^{-4}	$4{,}97 \cdot 10^{-3}$	− 0,6
		10^{-3}	$4{,}89 \cdot 10^{-3}$	− 2,2
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}85 \cdot 10^{-3}$	− 3,0

Méréseink hibáit a táblázatokban feltüntettük. A százalékos hibákból kiszámítottuk az egyes mérések közepes hibáját és a középérték közepes hibáját. Elegendő nagyszámú mérés esetén a nátriummeghatározás közepes hibája 1,82%-nak adódott, (a számításhoz 42 mérést használtunk fel) a nátriummeghatározás középértékét pedig 0,28% közepes hibával adhatjuk meg. A káliummeghatározásánál az egyes mérések közepes hibája 1,14%, a középérték közepes hibája pedig 0,18% volt. (Számításainkat 40 mérésből végeztük.)

2. táblázat

A nátrium meghatározása litium, kálium, rubidium és cézium jelenlétében

Lemért nátrium-konc. ionsúly/l	A zavaró ion: minősége	A zavaró ion: koncentrációja, ionsúly/l	Talált nátrium-koncentráció, ionsúly/l	Δ %
$1 \cdot 10^{-4}$	Li	10^{-4}	$9{,}83 \cdot 10^{-5}$	− 1,7
		10^{-3}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
	K	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	+ 1,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03 \cdot 10^{-4}$	+ 3,0
	Rb	10^{-4}	$9{,}95 \cdot 10^{-5}$	− 0,5
		10^{-3}	$9{,}95 \cdot 10^{-5}$	− 0,5
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}035 \cdot 10^{-4}$	+ 3,5
	Cs	10^{-4}	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	− 2,0
		10^{-3}	$9{,}90 \cdot 10^{-5}$	− 1,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}80 \cdot 10^{-5}$	− 2,0
$1 \cdot 10^{-3}$	Li	10^{-4}	$1{,}002 \cdot 10^{-3}$	+ 0,2
		10^{-3}	$1{,}001 \cdot 10^{-3}$	+ 0,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}99 \cdot 10^{-4}$	− 0,1
	K	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	+ 2,0
	Rb	10^{-4}	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	+ 1,0
		10^{-3}	$1{,}001 \cdot 10^{-3}$	+ 0,1
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}006 \cdot 10^{-3}$	+ 0,6
	Cs	10^{-4}	$1{,}004 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
		10^{-3}	$1{,}003 \cdot 10^{-3}$	+ 0,3
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}006 \cdot 10^{-3}$	+ 0,6
$5 \cdot 10^{-3}$	Li	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}96 \cdot 10^{-3}$	− 0,8
	K	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}08 \cdot 10^{-3}$	+ 1,6
	Rb	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$4{,}96 \cdot 10^{-3}$	− 0,8
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
	Cs	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$4{,}98 \cdot 10^{-3}$	− 0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}98 \cdot 10^{-3}$	− 0,4

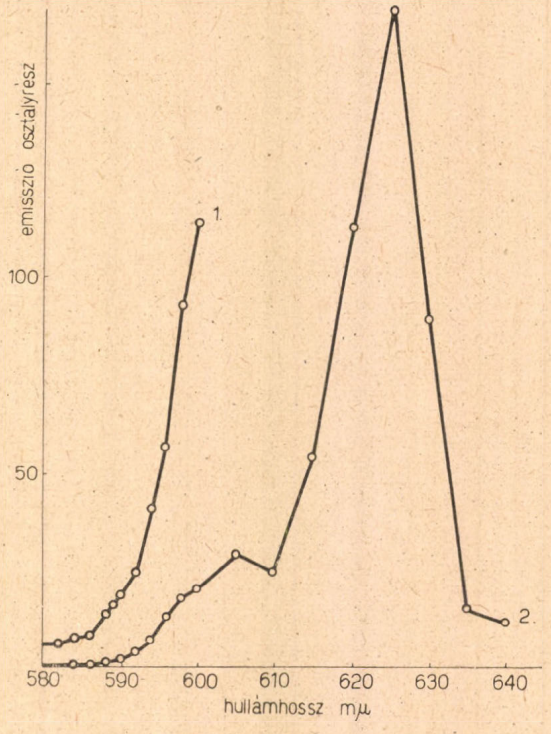
Litium, nátrium és kálium meghatározása sok kalcium mellett

A Lawrence—Smith-feltárás után az alkálifémeket sok kalcium mellett kell meghatározni. Szükségesnek tartottuk ezért, hogy a litium, a nátrium és a kálium sok kalcium jelenlétében történő lángfotometriás mérését vizsgálat tárgyává tegyük.

3. táblázat

A kálium meghatározása litium és nátrium mellett

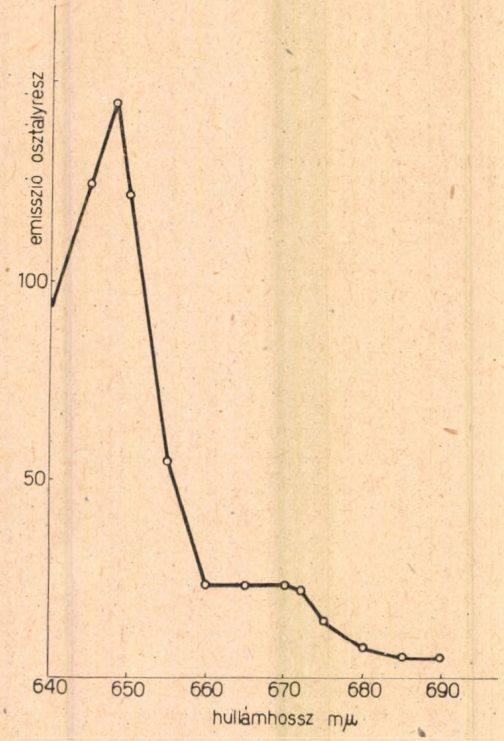
Lemért káliumkonc., ionsúly/l	A zavaró ion: minősége	A zavaró ion: koncentrációja, ionsúly/l	Talált kálium-koncentráció, ionsúly/l	Δ%
10^{-4}	Li	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$	+ 2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}025 \cdot 10^{-4}$	+ 2,5
	Na	10^{-4}	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,0
		10^{-3}	$1{,}004 \cdot 10^{-4}$	+ 0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}08 \cdot 10^{-4}$	+ 8,0
10^{-3}	Li	10^{-4}	$9{,}98 \cdot 10^{-4}$	− 2,0
		10^{-3}	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	+ 2,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	+ 3,0
	Na	10^{-4}	$1{,}002 \cdot 10^{-3}$	+ 0,2
		10^{-3}	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	+ 3,0
$5 \cdot 10^{-3}$	Li	10^{-4}	$4{,}98 \cdot 10^{-3}$	− 0,4
		10^{-3}	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	+ 0,4
		$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}99 \cdot 10^{-3}$	− 0,2
	Na	10^{-4}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		10^{-3}	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0
		$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,0



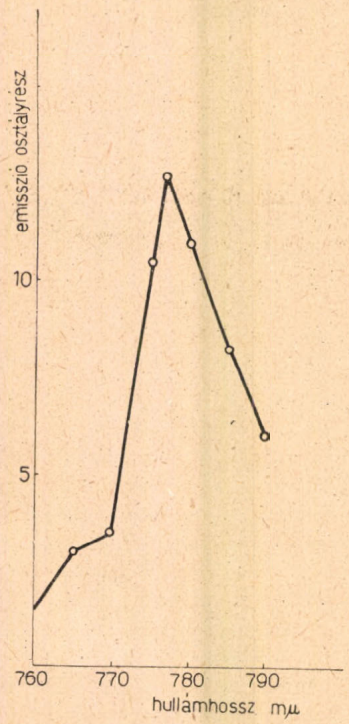
2. ábra

A kalcium molekulaspektruma 589 mμ környezetében Rés 1. görbénél 0,1 mm, 2. görbénél 0,04 mm; oxigénnyomás 1,19 atm, hidrogénnyomás 0,35 atm; Ca-oldat koncentrációja 10^{-1} ionsúly/l

nak gamma rendszerébe tartozó sávja, melyeket *J. M. Lejeune*,[5,6] vizsgált.



3. ábra
A kalcium molekulaspektruma 670 mμ környezetében
Rés 0,1 mm; oxigénnyomás 1,19 atm, hidrogénnyomás 0,35 atm; Ca-oldat koncentrációja 10^{-1} ionsúly/l



4. ábra
A kalcium molekulaspektruma 770 mμ környezetében
Rés 0,1 mm; oxigénnyomás 1,19 atm, hidrogénnyomás 0,35 atm; Ca-oldat koncentrációja 10^{-1} ionsúly/l

[5] *Lejeune, J. M.*: Bull. Soc. r. Liège, *14*. 1954. 318.
[6] *Mavrodineanu, R. — Boiteux, H.*: L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Masson et Cie. Paris, 1954.

A kalcium zavaró emissziója mindhárom alkálifém esetén teljes mértékben additív, tehát azt elemzéseinknél számításba vehetjük. A kalcium mellett a három alkálifémet a következő módszerrel határozzuk meg. Megmérjük oldatunk emisszióját a vizsgált alkálifémre jellemző hullámhosszon, és ugyanezen a hullámhosszon megállapítjuk egy töményebb kalciumoldat emisszióját. (A kalciumkoncentrációt nem kell ismernünk.) Ezután olyan hullámhosszon, ahol az alkálifém emissziója már nem mérhető, de a kalcium emissziója jelentkezik, megállapítjuk a vizsgálandó oldat és a töményebb kalciumoldat emisszióját.

Alkalmazzuk a módszer elvét a nátriummeghatározás példájára!

Megmérjük a vizsgálandó oldat emisszióját (E_1) 589 mμ-on, majd ugyanezen a hullámhosszon a tömény kalciumoldat emisszióját (E_1'). Ezután 605 mμ-on mérjük meg egyrészt a vizsgálandó oldat emisszióját (E_2), másrészt a tömény kalciumoldatét (E_2'). Az adatokból a következő egyenleteket írhatjuk fel:

$$E_{Na} = E_1 - b \cdot E_2$$

$$E_1' = b \cdot E_2'$$

ahol E_{Na} az oldat nátriumkoncentrációjához tartozó emisszió és b a két hullámhosszon mért Ca-emisszió átszámítási faktora. A kapott E_{Na} értékével a nátrium kalibrációs görbéről leolvassuk az oldat nátriumkoncentrációját.

6. táblázat

A litium, a nátrium és a kálium meghatározása sok kalcium mellett

A vizsgált minta jele	λ mμ	Emisszió, osztályrész	b	$E_{Li, Na, K}$	A számított alkálifém-koncentráció	
					korrekció nélkül	korrekcióval
1.	672 655	33,0 52,5	0,37	13,60	$5{,}90 \cdot 10^{-4}$	$2{,}57 \cdot 10^{-4}$
2.	672 655	23,8 27,0	0,37	13,80	$4{,}25 \cdot 10^{-4}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$
3.	589 605	44,2 160,0	0,093	29,30	$3{,}70 \cdot 10^{-4}$	$2{,}45 \cdot 10^{-4}$
4.	589 605	37,7 82,0	0,093	30,05	$3{,}14 \cdot 10^{-4}$	$2{,}50 \cdot 10^{-4}$
5.	770 785	83,8 7,0	0,60	79,60	$2{,}65 \cdot 10^{-4}$	$2{,}52 \cdot 10^{-4}$
6.	770 785	82,0 3,5	0,60	79,90	$2{,}64 \cdot 10^{-4}$	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$

A vizsgált minták közül az 1. és 2. jelzésű $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ ionsúly/l litiumot, a 3. és 4. jelzésű $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ ionsúly/l nátriumot és az 5. és 6. jelzésű $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ ionsúly/l káliumot tartalmazottt. A páratlan számú mintákban a feltüntetett alkálifém mellett 10^{-1} ionsúly/l kalcium, a páros számú mintákban pedig $5 \cdot 10^{-2}$ ionsúly/l kalcium volt jelen.

Ugyanezt a módszert használjuk a litium és kálium meghatározásánál is, azzal a különbséggel, hogy a választott hullámhossz-értékek mások. Sok

kalcium jelenlétében a litium, a nátrium és a káluim ily módon végrehajtott meghatározásának eredményét a 6. táblázat tartalmazza. A táblázatban feltüntettük a méréseinkben felhasznált hullámhosszakat. Megjegyezzük, hogy sorozatelemzéseknél leggazdaságosabban úgy járhatunk el, hogy mind a három alkálifém meghatározásához egy olyan hullámhosszat választunk ki viszonyító hullámhossznak, ahol a kalcium mellett a három alkálifém nem emittál. Ez esetben a három komponens meghatározásához 10 lángfotometriás leolvasást kell végezni. Ha minden fém mérésénél a közeli molekulaspektrum valamelyik hullámhosszát használjuk fel a *b* értékének meghatározására, akkor a mérések száma 12-re emelkedik.

Az ismertetett eljárás hasonló elven épül fel, mint amelyet egyikünk (*P. E.*) a báriumnak kalcium és stroncium mellett történő meghatározására *Hegedűs András* társszerzővel ajánlott[7].

Hibalehetőségek a nátrium meghatározásánál

A gyakorlatban számos nátriummeghatározást végeztünk, és megállapítottuk, hogy a nátrium mérése 10^{-4} ionsúly/l és $5 \cdot 10^{-3}$ ionsúly/l koncentrációhatárok között maximálisan 2% relatív hibán belül elvégezhető. Vizsgálataink folyamán tapasztalatokat szereztünk összehasonlító oldataink eltarthatósága felől is. A nem nátriummentes üvegben tárolt oldatok nátriumkoncentrációjánál állás közben változást észleltünk. E tapasztalat után vizsgálatokat végeztünk különböző üvegedényekkel. Egy nátriumkoncentráció sorozatot nátriumtartalmú, egy másik sorozatot ugyanilyen minőségű, de szilikonnal bevont és egy harmadikat jénai piros szalaggal megjelölt üvegedényben tároltunk. Oldataink nátriumkoncentrációját négy alkalommal határoztuk meg. Eredményeinket a 7. és 8. táblázat tartalmazza. A táblázatból kitűnik, hogy az azonos sorozatba tartozó üvegeknél a nátriumkoncentráció emelkedése más és más, nagyságrendileg azonban azonos mérvű.

7. táblázat

A nátrium kioldódása nátriumtartalmú üvegedényből nátriumklorid jelenlétében

Lemért nátriumkonc., ionsúly/l	A kioldódott nátrium mennyisége ionsúly/l-ben		
	14 nap múlva	33 nap múlva	57 nap múlva
10^{-4}	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$	$9{,}1 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$

A nátriumkoncentráció változása ioncserére vagy kioldásra vezethető vissza. Hogy a két lehetőség közül melyikkel kell számolnunk, azt a lángfotometriás méréseinkkel párhuzamosan végzett

[7] *Pungor E.—Hegedűs A.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 308.

8. táblázat

A nátrium kioldódása szilikonozott nátriumtartalmú üvegedényből nátriumklorid jelenlétében

Lemért nátriumkonc., inosúly/l	A kioldódott nátrium mennyisége ionsúly/l-ben		
	14 nap múlva	33 nap múlva	57 nap múlva
10^{-4}	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$9{,}4 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,0	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$

p_H-mérésekkel kívántuk eldönteni. A p_H-méréseket mindhárom sorozattal 114 napi állás után végeztük el. Mivel a standard nátriumoldatot nátriumkarbonátból sósavfelesleggel készítettük, a kiindulási oldatok kissé savanyúak voltak. A p_H-méréseket a 9. táblázatban foglaltuk össze. Az eredményekből kiolvasható, hogy jelen esetben nátriumkioldódással kell számolnunk, ugyanis az oldat kioldódás közben lúgosodik. A p_H-differenciák és a kioldott nátriumkoncentráció közötti kvantitatív összefüggésre a széndioxid pufferhatása miatt nem végeztünk számításokat. A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a nátriumoldatokat csak nátriummentes üvegben szabad tárolni.

9. táblázat

A p_H változása nátriumtartalmú üvegedény használatánál 114 nap alatt

Lemért nátriumkonc., ionsúly/l	A p_H-értékek			A nátrium kioldódása ionsúly/l	
	1*	2*	3*	2*	3*
10^{-4}	3,80	8,10	6,20	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	3,70	8,50	8,00	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	3,10	7,80	3,35	$7{,}7 \cdot 10^{-4}$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$

1* Piros szalaggal jelzett jenai lombik
2* Nátriumtartalmú üvegedény
3* Szilikonozott nátriumtartalmú üvegedény

Fel kell hívnunk a figyelmet arra is, hogy nátriummeghatározás esetén hogyan készítsük el vizsgálati oldatunkat. Ha a vizsgálandó anyagot nátriumtartalmú üvegben, hidegen oldjuk s a lángfotometriás mérést 1—2 napon belül elvégezzük, kioldás okozta hiba nem jelentkezik. Ha azonban az oldás melegen, esetleg a forrás hőmérsékletén történik, a nátrium mérésénél jelentős hiba adódik. Példaként olyan méréseket említünk, melynél nátriummentes alumíniumot oldottunk fel egyrészt kvarc-, másrészt nátriumtartalmú üvegedényekben.* A kvarclombikban oldott alumíniumoldat lángfotometriásan nátriumot nem jelzett, ugyanakkor a nátriumüvegben történt oldás után, az oldás hőfokától függően, különböző nátriumtar-

* A méréseket *Hegedűs András*sal (H.I.K.I.) és *Konkoly Thege Ilona* tanársegéddel végeztük. Munkájukért ez úton is köszönetet mondunk.

talmat mértünk. Az oldásnál jelentkező oldattérfogatokra vonatkoztatott mért értékek 1,2—1,9 · 10^{-4} ionsúly/l nátriumkoncentráció közé estek. A forrás hőfokán tehát kb. 2 óra alatt annyi nátrium oldódott ki az üvegből, mint amennyihez szobahőmérsékleten 2 hónap volt szükséges.

A fentiek alapján megállapítható, hogy a nátriumtartalom meghatározását az anyag feloldásától kezdve kellő elővigyázattal kell végeznünk. A standard oldatokat nátriummentes üvegben kell tárolni, s ha az oldás magasabb hőfokon történik, nátriummentes üvegedényt kell használni. A kálium és litium mérésénél hasonló elővigyázatosság, eddigi tapasztalataink szerint szükségtelen.

A közölt eljárás módot nyújt arra, hogy a litiumot, nátriumot és a káliumot egymás, valamint sok kalcium mellett meghatározhassuk. Ennek főként a Lawrence—Smith-feltárás esetén van jelentősége.

Beiträge zur flammenphotometrischen Bestimmung der Alkalimetalle. *E. Pungor* und *E. E. Zapp*

Es wurde die Bestimmung der Alkalimetalle flammenphotometrisch untersucht und festgestellt, dass Li, Na und K nebeneinander mit Beckman-Flammenphotometer bestimmbar sind, es kommt aber bei den anderen Alkalimetallen eine nicht aufhebbare Störung vor. Im Falle der Na-Bestimmung muss man Na-freie Gläser zur Vorbereitung der Lösungen benutzen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1955. III. 22.

Különböző talajtípusok korróziós hatásának laboratóriumi vizsgálata I.

Denison-cellás vizsgálatok

SOLTI MIHÁLY ÉS HORVÁTH JÓZSEF

Bevezetés

A különböző talajokba lefektetett fémtárgyak, acélcsövek korrózió elleni védelméhez szükség van a gyakorlatban leginkább előforduló talajtípusok korróziós hatásának minél pontosabb ismeretére. A talajkorrózió mechanizmusának vizsgálatával már eddig is számos kutató foglalkozott[1, 2, 3]. Ezeknek a vizsgálatoknak a során a talajok korróziós hatását az egyes talajokba hosszabb időn őt lefektetett próbadarabokkal kapcsolatban állapították meg, megmérve a meghatározott időközökben kivett minták súlyvesztését és a felületükön kialakult bemaródások közepes mélységét. Rendszeres laboratóriumi vizsgálatokat e téren *Logan* és munkatársai,[4] továbbá *Denison* és *Darnielle*[5] kezdeményeztek, akik a különböző kémiai és elektrokémiai módszerekkel kapott eredményeiket összehasonlították a szabadban elhelyezett mintákra vonatkozó adataikkal. Újabban *Schwerdtfeger*[6] számolt be 15 különböző talajtípus korróziós hatására vonatkozó elektrokémiai vizsgálatairól.

Hasonló természetű vizsgálataink megindításakor célunk az volt, hogy a nálunk számba jövő fontosabb talajtípusok korróziós hatását rendszeres kísérletsorozatok segítségével megállapítsuk és amennyiben lehetséges, adatainkkal támpontot nyújtsunk a gyakorlati védekezésmódok megtervezéséhez. Ennek során kémiai és elektrokémiai módszerekkel elsősorban a korróziósebességet befolyásoló tényezőket, továbbá a talajok speciális állandói és a korrózió mérete közötti összefüggést kívántuk adott talajtípusoknál meghatározni. Másrészről feladatunknak tekintettük, hogy a talajkorrózió mechanizmusának néhány tisztázatlan kérdését is megvizsgáljuk, és az idevonatkozó irodalomból ismert vizsgálati módszereket kritikailag is felbecsüljük. Kísérleteink megtervezésénél egyelőre még nem támaszkodhattunk olyan adatokra, amelyek külföldön a már említett szabadtéri mintákra vonatkozóan rendszerint rendelkezésre állnak, de a kísérleti viszonyok lehetőségig nagyfokú realizálásával igyekeztünk minél hűbb képet alkotni az illető talajokban lejátszódó korróziós folyamatokról.

Megemlítjük, hogy jelen vizsgálataink mellett a szulfátredukáló baktériumok szerepére vonatkozó mikrobiológiai kutatásaink is folynak (munkatárs: *Vámos Rezső*), ezen vizsgálataink eredményeiről azonban külön dolgozatban kívánunk beszámolni. Idevonatkozó előkísérleteinkről már egy előzetes közleményben volt szó[7].

Mintavétel és a vizsgált talajok speciális állandói

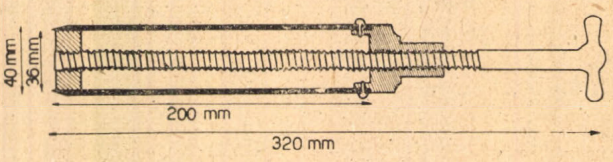
Vizsgálatainkhoz a Szeged környékén rendelkezésre álló néhány fontosabb talajtípust és három belterületi talajt használtunk fel. Utóbbiakat, bár

[1] *K. H. Logan* és *S. P. Ewing*: J. Res. Nat. Bur. Stand., *18*. 1937. 361.
[2] *C. M. Wichers*: Korrosion u. Metallsch., *12*. 1936. 81.
[3] *K. H. Logan* és *M. Romanoff*: J. Res. Nat. Bur. Stand., *33*. 1944. 145.
[4] *K. H. Logan, S. P. Ewing* és *I. A. Denison*: Symp. on Corr. Testing, 97. o., Am. Soc. Test. Mat., 1937.
[5] *I. A. Denison* és *R. B. Darnielle*: Trans. Electroch. Soc., *76*. 1939. 199; *81*. 1942. 435.
[6] *W. J. Schwerdtfeger*: Corrosion, *10*. 1954. 30.
[7] *Balog, Horváth J., Solti M.* és *Vámos R.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 94.

kevert, feltöltéses talajok voltak, összehasonlításul alkalmaztuk, mivel ezek gyakoribb csőbontásos területről származtak.

A mintákat átlagosan 1 méter mélységből, 2 talajnál (I. és II.) pedig 50 cm mélységből is vettük. Ezeknél ugyanis a felső talajréteg csak 70—90 cm mélységű volt. A mintákat előre kiásott gödörből, csőbontásnál pedig (V., VI. és VII. jelzésű talajok) a cső mentén a gödör falába ásott mélyedésből emeltük ki és felhasználásukig becsiszolt dugós porüvegekben tároltuk. Ezek súlyállandóságát kéthetenként ellenőriztük. Tapasztalatunk szerint az 1 hónapon belül felhasznált minták párhuzamos kísérleteknél fizikai vagy kémiai állandók tekintetében semmilyen lényeges eltérést nem mutattak.

A talajok eredeti szerkezetének és nedvességtartalmának a laboratóriumi vizsgálatokig történő megőrzése fontos feladat, mert ettől függhet a korróziós hatás kiértékelése is. Éppen ennek érdekében egy speciális mintavevőcsövet is terveztünk, amelyet újabb vizsgálatainkhoz már sikeresen alkalmaztunk, és amely aránylag jobban biztosítja az eredeti viszonyok fennmaradását (1. ábra). A cső a hozzátartozó csavarmenetes tolólappal és zárósapkával együtt sárgarézből készült és nikkelezve van. Ha a tolólap hátracsavarása után a csövet a talajba nyomjuk, átlagosan 3 párhuzamos vizsgálathoz elegendő talajt tudunk vele kiemelni. Mintavétel után a zárósapkát a cső végére húzzuk.



1. ábra
Talajmintavevő-cső vázlata

A korróziós hatás szempontjából lényegesebb fizikai és kémiai jellemző adatokat a megvizsgált 9 talaj esetében az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat egyes oszlopaihoz kiegészítésképpen a következőket jegyezzük meg:

A nedvességtartalmat előírás szerint[8] határoztuk meg és a nedves talaj %-ában fejeztük ki.

A *nedvességegyenértéket*, amely az említett szerzők[4, 5] vizsgálatainál a reprodukálhatóság érdekében szerepel, a későbbiekben (l. Kísérleti módszer és berendezés) részletezendő módon állítottuk be az egyes talajoknál. A nedvességegyenérték a talaj

1. táblázat

A vizsgált talajok speciális állandói

Talaj		Szint, cm	Nedvességtart., %	Nedvességegy., %	Szerves anyag, %	p_H	Specifikus ellenállás, ohm. cm	Talajkivonat anionkoncentrációja, mg/100 g talaj (ill. mg-egyenérték)			Szellőzöttség
jelzés	típus							HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	
I. a)	Sötétszürke, humuszos vályog (humuszosodott lösz)	50	19,8	23,1	3,61	8,4	1,220	152,5 (2,50)	107,5 (2,22)	9,9 (0,28)	közepes
I. b)	Sárga, infúziós lösz	100	19,0	25,8	2,49	8,5	653	183,1 (3,00)	164,9 (3,44)	106,0 (2,90)	gyenge
II. a)	Világosszürke, iszapos infúziós lösz, kevés vályogfolttal	50	25,7	25,8	4,22	7,6	443	112,4 (1,84)	231,5 (4,82)	49,0 (1,39)	jó
II. b)	Világos szürkéssárga, iszapos infúziós lösz	100	17,5	23,8	1,48	7,9	307	237,9 (3,90)	962,2 (20,02)	29,2 (0,84)	gyenge
III.	Sárga, középszemű futóhomok (szemnagyság 0,1—0,3 mm)	100	4,7	6,1	0,75	8,1	32 000	76,8 (1,26)	88,6 (1,80)	0,0 —	igen jó
IV.	Humuszos, fekete öntéstalaj	100	13,4	20,2	2,75	7,9	8 000	89,1 (1,46)	112,2 (2,30)	12,3 (0,34)	jó
V.	Szürke humuszos vályogból, sárga infúziós löszből, kevés vakolatból álló feltöltés	100	15,4	26,1	2,61	7,8	3 900	82,8 (1,36)	124,6 (2,57)	5,8 (0,16)	közepes
VI.	Szürke humuszos vályogból és közepes szemű folyami homokból álló feltöltés	100	17,7	20,9	2,16	7,7	2 190	106,8 (1,75)	155,6 (3,24)	6,4 (0,23)	közepes
VII.	Sötétszürke humuszos vályogból és feketeföldből álló feltöltés	100	20,8	25,1	2,53	8,2	1 440	144,2 (2,36)	115,2 (2,40)	8,6 (0,29)	gyenge

[8] *Ballenegger*: »Talajvizsgálati módszerkönyv«, 76. old. Mezőgazd. Kiadó 1953.

vízmegkötőképességén kívül általában jellemző a talaj szemcseméretére is és %-ban kifejezve azonos a kb. ezerszeres nehézségi erő hatására a talaj által visszatartott vízmennyiséggel. Beállítását általában meghatározott ideig történő vízátszívatással szokás végrehajtani. Értékét szintén a nedves talaj %-ában adtuk meg.

A *szerves anyag-tartalmat* a párhuzamosan tervezett talajbaktérium-vizsgálatok érdekében határoztuk meg az itt szokásos $KMnO_4$-os módszerrel,[9] kisebb módosítás bevezetésével. Ez abból állt, hogy a hozzáadott oxálsav-felesleget nem az eredeti talajszuszpenzióban, hanem a leülepített oldat tisztájából vett részletekben titráltuk meg. Ezzel a titrálás végpontja sokkal jobban észlelhetővé vált.

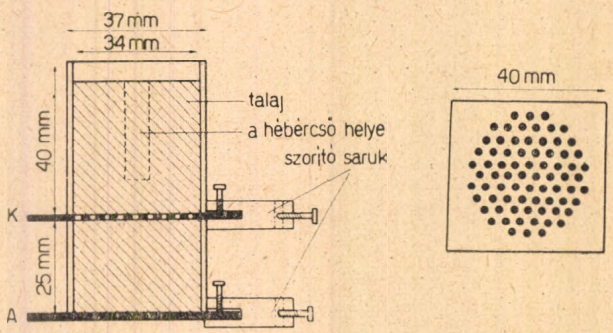
A p_H-t 1 : 2,5 desztillált vizes hígításban üvegelektród segítségével mértük. A p_H-értékek a 24 óra múlva megismételt méréseknél 0,1 p_H-ra egyeztek.

A talajok *elektromos (specifikus) ellenállását* váltóáram segítségével »kételektródos« módszerrel állapítottuk meg 20 C°-on. Ellenállásméréseinkkel kapcsolatban meg kell említeni, hogy tájékozódó méréseink alkalmával a párhuzamos minták esetében néha elég nagy (20—25%-os) eltérést is tapasztaltunk. Ennek valószínűleg két oka van. Az egyik az, hogy az elektródfelület és a vele érintkező talajszemcsék között nehezen reprodukálható »átmenő« ellenállások lépnek fel, másrészt a talajnak a mérőcellába helyezésekor nehéz azonos mértékű tömörítést elérni. Ezen zavaró tényezők részbeni kiküszöbölése érdekében megkíséreltük a már leírt mintavevőcsőből közvetlenül a mérőcellába betolni a talajmintát, továbbá az elektródok felületét kevés desztillált vízzel előre megnedvesíteni. Így aránylag jobban reprodukálható (átlagosan 8—12%-ra) értékeket kaptunk. A táblázatban öt párhuzamos ellenállásmérés középértékei szerepelnek. Az idevonatkozó irodalomban sűrűn említett egyenárammal mérő ún. »négyelektródos« módszer alkalmazását tervbe vettük.

A fontosabb *anionok koncentrációit* az 1 : 10 arányban desztillált vízzel hígított talajminta szűrletének elemzésével állapítottuk meg. Megjegyezzük, hogy az eredeti talajok valószínűleg CO_3^{2-}-aniont is tartalmaztak, a kivonat aránylag hosszú ideig tartó szűrése alatt azonban ez HCO_3^--anionná alakulhatott át, és így a szokásos hidrokarbonát—karbonát egymás melletti meghatározáskor utóbbi jelenlétét egyik talajnál sem tudtuk kimutatni. A szulfáttartalmat az előzőleg hidrokarbonátra már megtitrált, kiforralt és lehűtött 50 ml-es oldatrészletben vezetőképességi titrálással 0,1 m $Ba(Ac)_2$ mérőoldattal állapítottuk meg, miután előzőleg 1 ml 0,1 n HCl-val megsavanyítottuk. A kloridtartalmat *Mohr* szerint 0,01 n $AgNO_3$-tal határoztuk meg.

Kísérleti módszer és berendezés

A talajok korróziós hatásának kísérleti megállapítására a jelenleg legáltalánosabban használt ún. »Denison-cellás« módszert választottuk. Ennek lényege az, hogy az elektrokémiai korrózió egyik fő típusának a »differenciális vagy egyenlőtlen levegőellátású« korróziós mikroelemeknek analógiájára két azonos összetételű acélelektróddal a vizsgálandó talaj meghatározott vastagságú és nedvességtartalmú rétegét közrezárjuk, és így egy olyan korróziós cellát hozunk létre, amelyben az egyik elektród a levegő számára nehezebben hozzáférhető (ez a cella anódja). A másik, katódként működő elektród perforált lemez (2. ábra). Ha megfelelő ellenállások közbeiktatásával zárjuk az elektródokat, akkor az oxigénkoncentráció különbözősége folytán potenciálkülönbség alakul ki közöttük és a cellán áram halad át. Az áram az adott talajra és összeállításra jellemzően arányos a korrózió sebességével (az anód súlyveszteségével). Ha az elektródok zárása után változtatjuk (pl. fokozatosan csökkentjük) a cella belső ellenállását, akkor az áthaladó áram és az egyidejűleg tapasztalható elektródpotenciál-értékek mérése alapján megszerkeszthetjük a megfelelő anódos és katódos polarizációs görbéket is.



2. ábra

Denison-cella vázlata oldalnézetben, perforált katód felülnézetben (lyukak átmérője 2 mm)

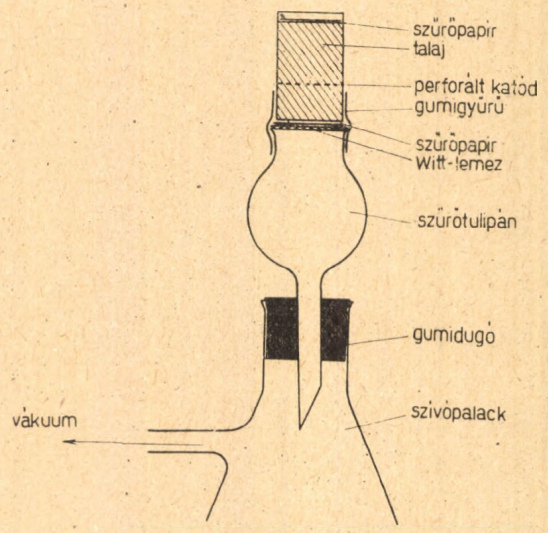
A polarizációs görbék meghatározásához összeállított kísérleti celláinknál az eredetileg kidolgozott előírásokhoz[4, 5, 6] képest néhány módosítást is bevezettünk. Mindenekelőtt abból a célból, hogy az elektródok között nagyobb levegőellátásbeli különbségek alakuljanak ki, nagyobbra vettük a két elektródot, és a perforált katódot a külső levegőtől elválasztó távolságot (10—10 mm helyett 25 és 35 mm). Másrészt a nedvességegyenértékre beállítást nem az eredeti módszer szerint, szárított és porrátört talajmintával végeztük, hanem a talajmintát a nedvességegyenértékre beállítás előtt közvetlenül helyeztük bele a kísérleti cellába. Véleményünk szerint ugyanis a beállítás alatti vízátszívatás amúgy is hoz létre bizonyos változásokat a talaj eredeti szerkezetében és összetételében, és közelebb maradunk a valóságos viszonyokhoz, ha nem porrátört talajmintával kísérletezünk. Összehasonlításképpen kísérleteinket eredeti nedvességtartalommal rendelkező, továbbá szárított és porrátört talajmintákkal is elvégeztük.

A vizsgálathoz szolgáló elektródok csekély széntartalmú (0,15% C) acélból, 40×40×2 mm méretben készültek. A cella két, 25 és 40 mm hosszú és 34 mm belső átmérőjű üveghengerből állt.

[9] L. [8] idézet, 252. old.

A katódfelület a 2 mm átmérőjű lyukak területét leszámítva kb. másfélszerese volt az anódénak (2. ábra). Kísérletek előtt az elektródokat inhibitoros kénsavoldatban pácoltuk, csiszoltuk és zsírtalanítottuk.

A cella összeállítása és a nedvességegyenértékre beállítása a következőképpen történt. Az előkészített katódlemezt a cella két üveghengere közé viaszolva, a talajmintát a hengerekbe töltöttük. Az említett mintavevő cső alkalmazása esetén a mintát közvetlenül is belenyomhattuk a hengerekbe. Utána a 3. ábra szerinti összeállításban a cellán desztillált vizet szívattunk át. Amikor a felülről a talajra csepegtetett desztillált víz már nem szívódott le pillanatszerűen, a talajt telítettnek tekintettük, és a csepegtetést megszüntetve még 2 órán keresztül átszívatást végeztünk. Az eredeti nedvességtartalom melletti vizsgálatok esetén természetesen a desztillált vizes szívatás elmaradt.



3. ábra
Nedvességegyenértékre beállítás vázlata

A cellát fordított helyzetben üveglapra állítva az előre lemért anódlemezt is helyére illesztettük, és a szorító sarukat az elektródokra erősítve a kiálló fémrészeket és az anód hátlapját leviaszoltuk. Az így összeállított cellákat a nevességtartalom állandósítása céljából kevés vizet tartalmazó exszikkátorba helyeztük. Az elektródok kivezetésére szolgáló huzalokat egy oldalnyíláson gumidugó furatán keresztül vezettük át. Az elektródokat zárásuk előtt 24 óráig állandósulni hagytuk.

A korróziósebességet megszabó tényező megállapítása polarizációs görbék alapján

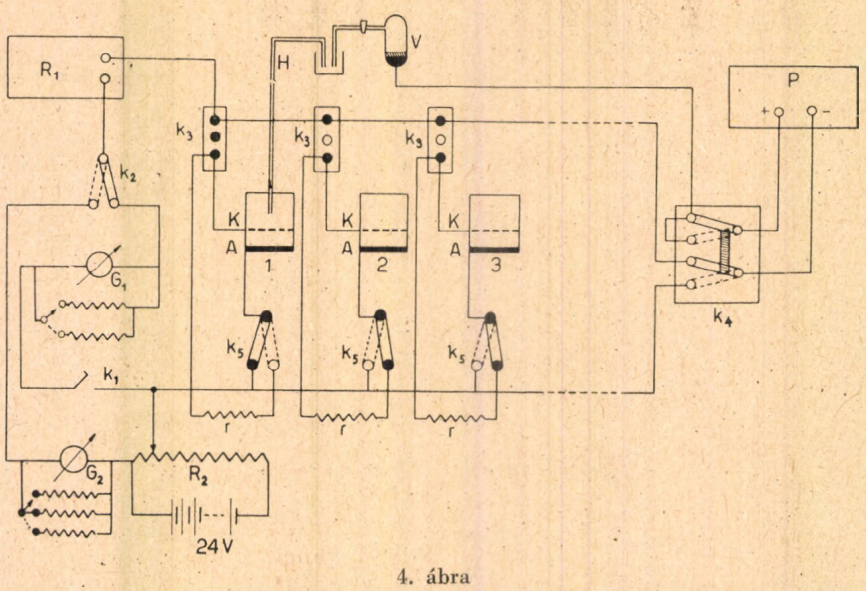
A korrózió összetett folyamatában a korróziós mikroelemek elektródjain lejátszódó részreakciók akadályozottsága, továbbá a mikroelemek belső ellenállása döntően befolyásolja a bennük folyó áram nagyságát, tehát magát a korróziósebességet is. A korróziósebességet adott közegben elsődlegesen befolyásoló tényezőről a megfelelő anódos és katódos polarizációs görbékből (áramsűrűség—elektródpotenciál görbékből), illetve ezek lejtéséből és kölcsönös elhelyezkedéséből kaphatunk felvilágosítást[10]. Korróziós elemmodellekkel kapcsolatban az elektródpolarizációs görbéket több szerző alkalmazta már[11, 12, 13] az elektrokémiai korrózió mechanizmusának tanulmányozására. Mivel a talajban lejátszódó korróziós folyamatok is elektrokémiai természetűek, várható, hogy itt is tájékoztatást nyújtanak a korróziós hatásra vonatkozóan.

A módszer lényege az, hogy a korróziós elemmodellben meghatározott anódos és katódos polarizációs görbéket közös ábrára visszük föl, és így megszerkesztjük az ún. »Evans-féle diagramot«, amelyen az áram növekedésével egymáshoz közeledő két potenciálgörbe metszéspontja elméletileg egyrészt az ún. »korróziós potenciált«, másrészt a »korróziós áramot« adja meg (a potenciál-, illetve áramtengelyen). A korróziós potenciál értékéből a fémnek a közeggel szemben felvett (eredő) elektródpotenciáljára, a korróziós áram értékéből pedig a korrózióssebességre következtethetünk (a görbék metszéspontja természetesen csak szerkesztéssel vagy külső áramforrásból történő polarizációval állapítható meg pontosan, mert az elem belső ellenállása különben sohasem csökken nullára, tehát az elektródpotenciálok sem lesznek teljesen azonosak).

A polarizációs görbék meredeksége egyúttal megszabja a korróziós áram értékét is. Minél meredekebb ugyanis az anódos vagy a katódos görbe a másikhoz viszonyítva, annál inkább az anódos, illetve katódos részreakció sebessége »irányítja« az egész folyamatot, és annál inkább a megfelelő görbe határozza meg a metszéspont helyzetét is. A korrózióssebességet elsődlegesen befolyásoló részreakció megállapítása talajtípusaink esetében azért is jelentős, mert belőle a védekezéshez, elsősorban a katódos védelem megtervezéséhez kapunk tájékoztató adatokat.

A polarizációs görbék felvételéhez használt berendezés kapcsolási vázlata a 4. ábrán látható. Az összeállítás segítségével külső áramforrásból is tudtuk az elektródokat polarizálni. Az elektródok állandóan 100 ohm ellenálláson keresztül voltak összekapcsolva, és ez a zárás még a mérésre történt átkapcsolás alkalmával sem szakadt meg. Az áram- és potenciálméréseket általában 20 napon keresztül naponként, illetve kétnaponként végeztük. Mérés elején az R_1 ellenállásszekrényen keresztül 6000 ohm-ot iktattunk be, majd a k_5 kapcsolóval a galvanométerkörbe kapcsolva leolvastuk az áram- és a vonatkoztatási elektród segítségével a megfelelő potenciálértékeket. Csökkentve az ellenállást, hasonlóan feljegyeztük az összetartozó áram- és potenciáladatokat. Minden talaj esetén legalább három párhuzamos cellát állítottunk be. A mérések szobahőmérsékleten történtek.

[10] *U. R. Evans* és *T. P. Hoar*: Trans. Far. Soc., *30*. 1934. 156.
[11] *U. R. Evans* és *T. P. Hoar*: Proc. Roy. Soc. (A), *137*. 1932. 343.
[12] *R. H. Brown* és *R. B. Mears*: Trans. Electrochem. Soc., *74*. 1938. 495; *81*. 1942. 455.
[13] *N. D. Tomasov*: Izd. Akad. Nauk SzSzSzR, 1947.



4. ábra

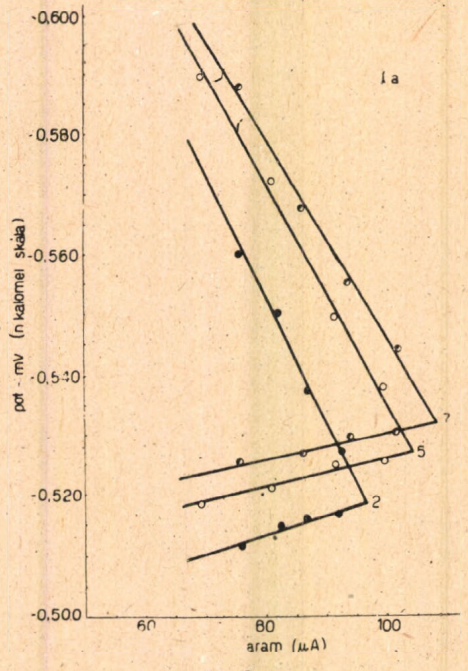
Kapcsolási vázlat a Denison-cellás mérésekhez

A — anód, *K* — perforált katód, R_1 — 10 000 Ω változtatható ellenállás, R_2 — 500 Ω ellenállás, r — 100 Ω ellenállás, — G_1 — söntölt galvanométer 0—75, ill. 0—750 μA méréshatárokkal $r_b = 100\ \Omega$, G_2 — söntölt mavométer a külső áram mérésére, H — sóhíd, V — n kalomel vonatkoztatási elektród, *P* — 5 dekádos kompenzátor, ill. csővoltmérő, k_1 — kapcsoló, az összeállítás után 24 órával történő rövidrezáráshoz, k_2 — átkapcsoló a külső áramforráshoz, k_3 — dugaszos átkapcsolók, k_4 — kettős pólusváltó, k_5 — átkapcsolók a naponkénti áram- és potenciálmérésekhez.

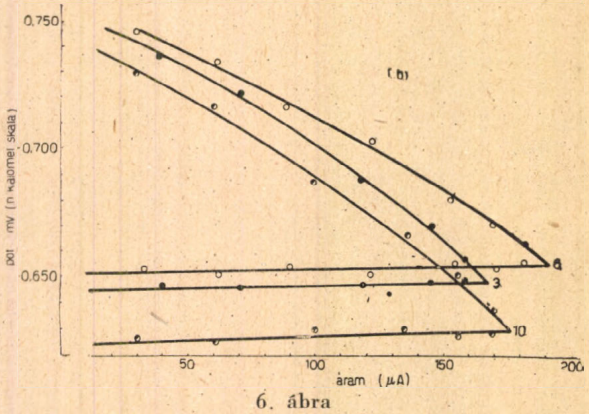
Néhány jellegzetes polarizációs görbét az 5., 6., 7. és 8. ábrán tüntettünk fel, ahol minden esetben 3 különböző napon észlelt értékek alapján szerkesztettük meg a görbéket. A görbék lejtéséből megállapítható, hogy az illető talajokban a korróziósebesség részben »anódosan« [I. a) és I. b)] részben pedig »vegyesen« (vagyis egyidejűleg anódosan és katódosan) irányított volt [II. b) és V.].

A 2. táblázatban összesítettük a vizsgált talajoknál megállapított »irányítás« típusát. Megjegyezzük, hogy az eredeti nedvességtartalommal és nedvességegyenértékre beállítással végzett párhuzamos kísérleteknél a polarizációs görbék lefutása között lényegesebb eltérést nem tapasztaltunk.

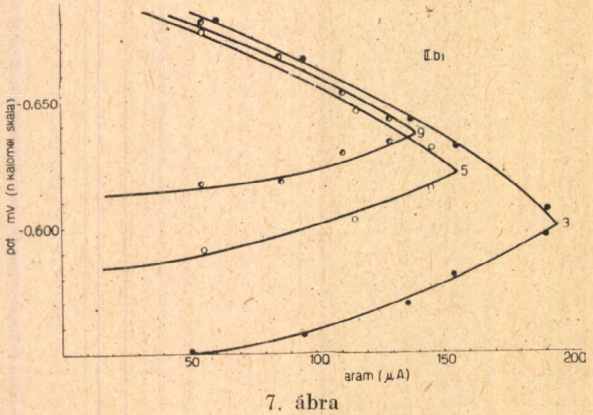
A táblázat alapján mindenesetre megállapítható, hogy a vizsgált talajok majd mindegyikében jelen-



5. ábra

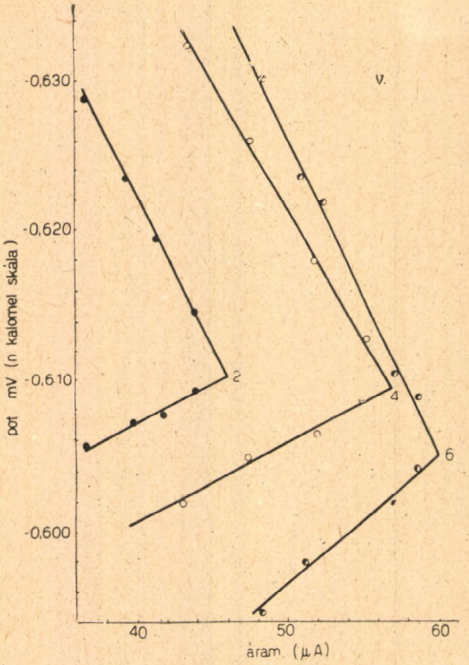


6. ábra



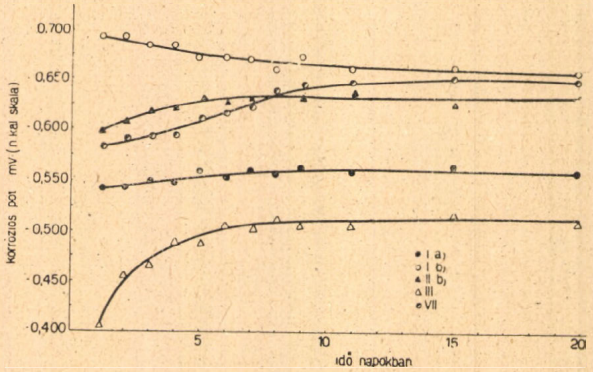
7. ábra

tős szerepe jut azt anódos polarizációnak, vagyis az anódos részfolyamatnak. Ez annál is inkább figyelemre méltó, mert egy ilyen oxigénkoncentrációs típusú elemmodellben inkább azt várhatnánk, hogy a katódos részfolyamat, az oxigénnek a



8. ábra

katódos helyekhez való diffúziója lesz a sebességmeghatározó. Az anódos polarizáció jelentősebb szerepét a talajok összetételével és szerkezetével tudjuk bizonyos mértékig megmagyarázni. Az I. a) és I. b)talajoknál pl. a viszonylag magas HCO_3^--tartalom és a 8 feletti p_H (1. táblázat) kedvező olyan korrózióstermékek kialakulásához, amelyek jelentősen növelik az anódos helyek ellenállását és ezzel az anódos polarizációt. A I. b) talajnál, a jóval nagyobb kloridtartalom hatására is, az anódos görbék laposabban futnak, ami viszont már arra utal, hogy erősebb záró hatású hártya nem tudott kialakulni az anód közelében. A II. b) és V. talajoknál a katódos polarizáció egyidejűleg jelentkező szerepét viszont az indokolja, hogy az aránylag magasabb klorid- és szulfáttartalom miatt a jól oldódó korrózióstermék nem tudta lényegesebben növelni az anódos polarizációt.

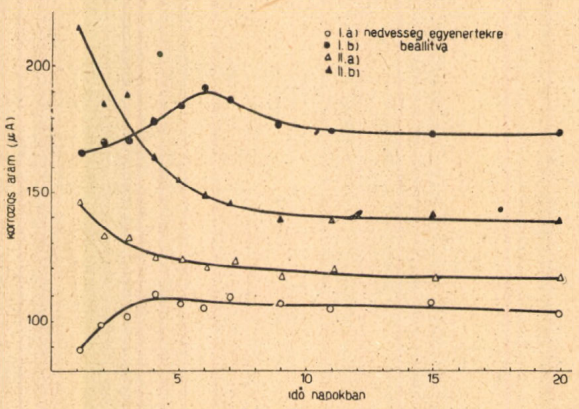


9. ábra
Korróziós potenciál — idő görbék

A különböző napokon felvett görbékből az is kiderül, hogy a kezdeti potenciálok értéke több esetben távolodik egymástól, mégpedig annál nagyobb mértékben, minél magasabb a metszéspontoknak megfelelő korróziós áram. Néhány talajnál felvettük a polarizációs görbék metszéspontjához tartozó korróziós potenciál időbeli változását is (9. ábra). Lefutásuk alapján lényegesebb következtetéseket nem tudtunk ugyan levonni a talajok korróziós hatására nézve, de annyit mindenesetre tapasztaltunk, hogy a későbbi kiértékelés során korrozívabbnak talált talajoknál ezek a görbék a negatívabb potenciáltartományba estek.

A talajok korróziós hatásának kiértékelése a korróziós áram—idő görbék alapján

Mivel a cella közvetlen zárásakor ($R_1 = 0$) észlelt maximális áram legtöbb esetben közel esett a potenciálgörbék metszéspontjának megfelelő áramértékhez, utóbbit használtuk fel a továbbiakban a vizsgált talajok korróziós hatásának jellemzésére. Négy, aránylag magasabb korróziós áramokkal rendelkező talajnál kapott korróziós áram—idő görbék a 10. ábrán találhatók. Mint lát-

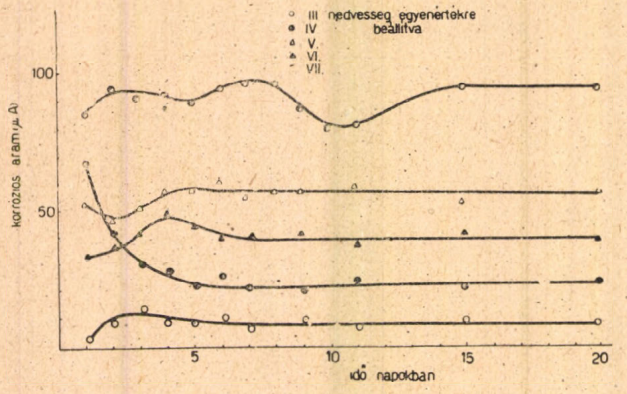


10. ábra
Korróziós áram—idő görbék

ható, lényegesebb áramváltozás már az első 5—6 nap alatt bekövetkezett, és a görbék ezt követőleg állandó szinten maradnak vagy gyengén esnek. Utóbbi jelenség valószínűleg az elektródok közelében kialakult korrózióstermékek részbeni fékező hatásának tulajdonítható.

A görbék alapján azt is megállapíthatjuk, hogy a görbék *maximumának* megfelelő áramértéket semmi esetre sem lehet a korróziós hatás jellemzésére felhasználni, mint azt eredetileg *Denison* és *Darnielle*[5] tették, mert ez bizonyos talajoknál félrevezető lehet. A II.b) talaj esetében pl. az egyenletesen eső kezdeti görbeszakasz ellenére a maximális áramérték magasabban van, mint az I. b) jelzésűnél, tehát a II. b) talajt korrozívabbnak kellene ítélnünk, ha csak a maximális áramértékre lennénk tekintettel. A korróziós hatással azonban sokkal szorosabb összefüggésben van az egész görbe általános lefutása és még inkább a *görbe alatti terület nagysága*, ami Faraday törvénye alapján éppen az adott időtartamig áthaladt elektromosságmennyiségre jellemző. Utóbbi pedig közvetlen kapcsolatban van

az anódosan kioldódott fémmennyiséggel. Összehasonlítási alapul tehát inkább ezeket az értékeket használtuk fel.



11. ábra
Korróziós áram — idő görbék

A 11. ábrán a többi, aránylag kisebb korróziós áramokat szolgáltató talajok görbéi láthatók. Ezeknél is, a VII. talaj kivételével, az első 6 nap alatt történt lényegesebb áramváltozás. A VII. talaj ingadozó áramértékei sem tekinthetők azonban lényegesebbeknek, mert pl. a 8., 15. és 20. napon észlelt értékek majdnem azonosak.

Utóbbi jelenséggel kapcsolatban kell azt is megemlítenünk, hogy több párhuzamos kísérletsorozat segítségével igyekeztünk feleletet kapni arra az önként felmerült kérdésre, hogy elegendő-e 20 napi időtartam a Denison-cellás méréseknél egy adott talaj korróziós viselkedésének kivizsgálásához. Az irodalomban ugyanis ismeretesek 60 napig, sőt 6 hónapig folytatott Denison-cellás kísérletek is[6]. Párhuzamos kísérleteink adatai, amelyek közül egyeseket 60 napig tovább folytattunk, egyöntetűen arról tanúskodtak, hogy átlagosan a 15. naptól kezdve az egészen gyenge eséstől eltekintve még az erősebben korrozív hatású talajoknál sem következik be lényegesebb áramváltozás. A Denison-cellás kísérleteknél tehát az általunk választott 20 napos kísérleti időtartam elegendőnek tekinthető a kiértékelés és a talajok összehasonlítása szempontjából.

Az előbbiek alapján a 3. táblázatban összesítve feltüntettük a vizsgált talajok korróziós áram—idő görbéi felhasználásával számított korrodált fémmennyiségeket 20 napi időtartamot véve alapul (mg/dm²-ben). Az adatok általában 3, egyes esetekben 4 párhuzamos mérés görbéi alapján vett középértékek. Az adatok reprodukálhatóságára később még külön kitérünk. A táblázatban feltüntettük az anódok súlyveszteségeit is, továbbá a vizsgált talajok rangsorolását a korróziós hatás szempontjából. A cellák anódjairól néhány talaj esetében készített fényképfelvételt a 12. és 13. ábrán mutatunk be.

2. táblázat

Talaj	I. a)	I. b)	II. a)	II. b)	III.	IV.	V.	VI.	VII.
«Irányítás»	anódos	anódos	vegyes	vegyes	anódos	katódos	vegyes	anódos	anódos

3. táblázat

A vizsgált talajok összehasonlítása a korróziós áram—idő görbék és az anódok súlyvesztesége alapján

Talaj	I. a)	I. b)	II. a)	II. b)	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Korrodált fémmennyiség, mg/dm², a görbe alatti területből számítva	572,3	971,8	667,3	837,0	46,5	155,1	300,2	246,5	476,8
Anódok súlyvesztesége, mg/dm²	779,6	1249,5	818,6	1050,3	113,2	298,1	518,3	396,4	670,0
A talaj korróziós hatása*	erős	erős	erős	erős	gyenge	gyenge	közepes	gyenge	közepes

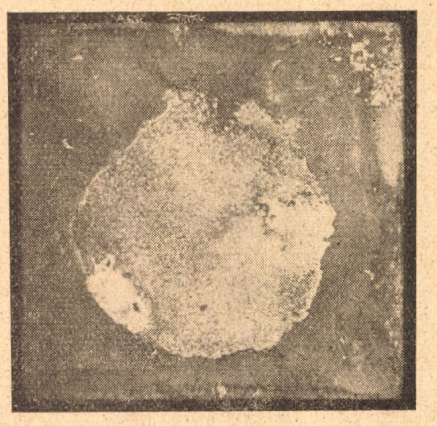
Mint látható, a görbe alatti területből számított értékek alatta maradnak az anódok súlyveszteségének, mégpedig annál jobban, minél nagyobb elektromos ellenállású talajról van szó. Ez érthető is, ha figyelembe vesszük, hogy csak igen kis belső ellenállású cella esetében várható, hogy a korró-

* A kapott korróziósebesség adatoknak az irodalomban találhatókkal[14] történt összehasonlítása alapján.

[14] *K. H. Logan* és *M. Romanoff*: J. Res. Nat. Bur Stand., *33*. 1944. 145.



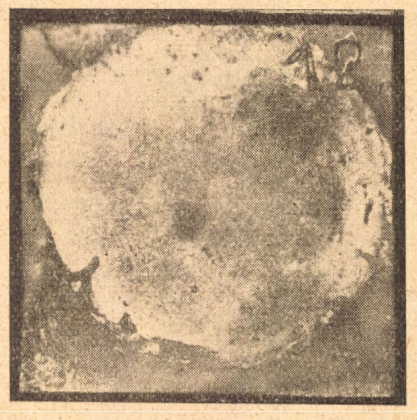
I. a)



I. b)

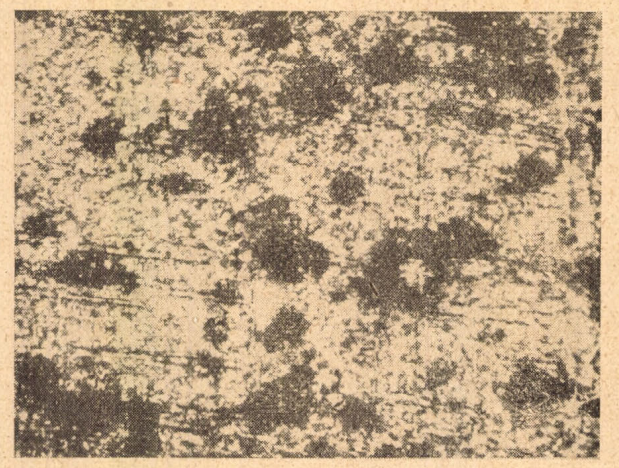


II. a)

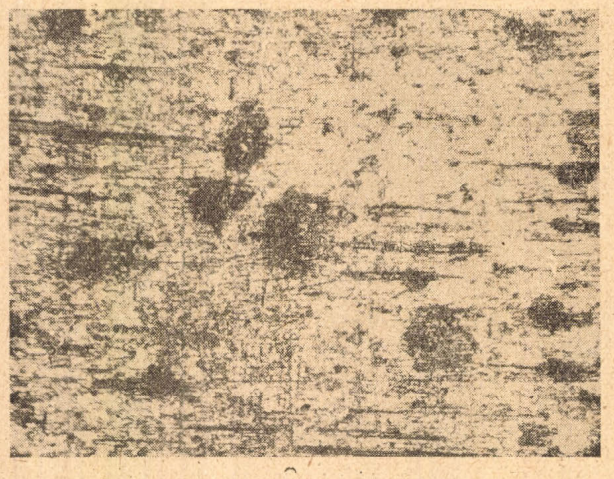


VII.

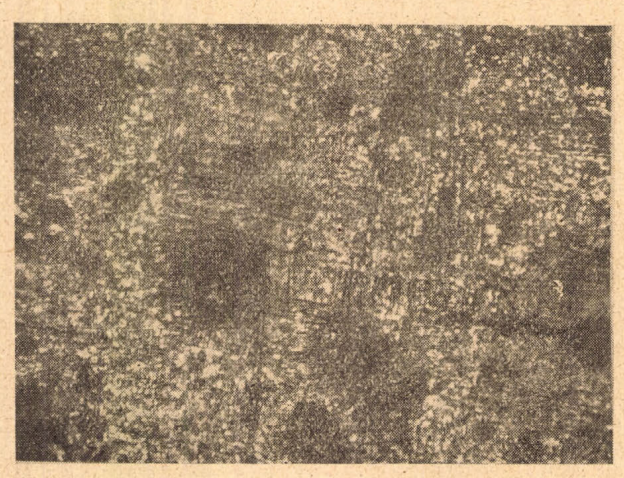
12. ábra
Denison-cellák anódjainak felülete 20 napos kísérlet után (Nagyítás = 1,25x)



I. b)



II. b)



VII.

13. ábra
Denison-cellák anódjainak felülete 20 napos kísérlet után (Nagyítás = 15x)

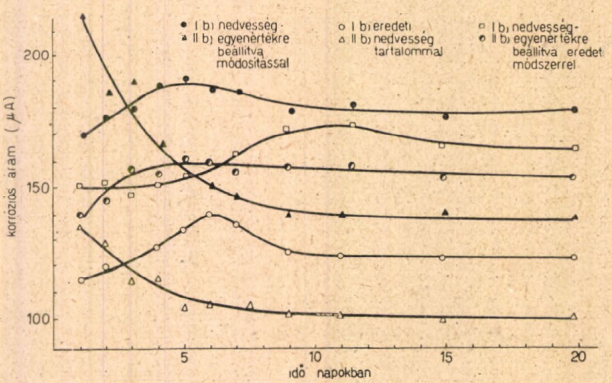
ziós áramok az anód súlyveszteségének megfelelő áramokkal egyezők legyenek. Minél nagyobb ellenállású talajról van ugyanis szó, annál kevésbé lesz elhanyagolható a cellában levő talajréteg ellenállása az áthaladó árammal szemben. Emiatt az anód és a perforált katód felületén is keletkeznek olyan mikroelemek, amelyek helyi működése miatt az elemmodell tényleges korróziájának (tehát az anód súlyveszteségének) megfelelő áramok *törtrésze* halad csak át a cellán. Mindettől függetlenül azonban tény az is, hogy a kétféle adat alapján az egyes talajokra teljesen azonos sorrendet tudtunk megállapítani, vagyis a korróziós áram értékéből számított adatok jó összehasonlítási alapul szolgáltak. Ez mindenesetre a Denison-cellás vizsgálatok használhatósága mellett szól.

A korrózis áram—idő görbék figyelembevételével átvizsgáltuk a vizsgált talajok speciális állandóit is (1. táblázat) abból a szempontból, hogy értékükből milyen arányú következtetéseket lehet levonni a korróziós hatásra nézve. Összehasonlításukból az derült ki, hogy bár egymagában bármelyik adat is aránylag keveset mond, a legtöbbet a talajellenállás és az anionkoncentrációk viszonylagos értékéből következtethetünk. E két adat megfelelő kiértékelése alapján ugyanis közelítőleg azonos sorrendet tudtunk volna már előre megállapítani vizsgált talajainkra. Az I. b) és II. b) jelzésű talajok esetén ugyan ilyen kiértékelés alapján utóbbit tarthatnánk korrozívabbnak (alacsonyabb ellenállás, magasabb sótartalom), de ha figyelembe vesszük, hogy a közepes kloridtartalommal magas szulfát- és hidrokarbonáttartalom párosul, akkor indokoltnak látszik, hogy a korróziós áramból történő kiértékelés alapján miért tarthatjuk mégis a II. b) talajt kevésbé korrozívabbnak. Jellemző mindenesetre, hogy a legerősebb korróziós hatással rendelkező I. b) talajnál aránylag igen magas kloridtartalmat találtunk.

A nedvességtartalomra és nedvességegyenértékre vonatkozó adatok igen jól kiegészítették az előbbi két állandót, de egymagukban kisebb mértékben látszanak felhasználhatóknak. Ugyanez fokozottabb mértékben vonatkozik a talaj-p_H-értékekre, amelyekből semmiféle egyértelmű következtetést nem tudtunk levonni a korróziós hatásra nézve. Ezzel szemben a talaj légáteresztőképességét (szellőzöttségét) szintén igen jó kiegészítő adatnak kell tekintenünk, mert éppen az ilyen típusú, oxigéndepolarizációs korróziónál várható, hogy a rossz szellőzöttség fokozza a korrózió kialakulását. Ezt tapasztaltuk legtöbb vizsgált talajunk esetében is.

Kiegészítésül meg kell jegyeznünk, hogy különösen az alacsony ellenállású, és emellett nehezen szellőző, agyagos talajokban bizonyos baktériumfajtáknak (elsősorban a szulfátredukálóknak) a szerepe is előtérbe kerülhet, ami az említett állandók meghatározása mellett szükségessé teszi a talajok mikrobiológiai vizsgálatát is. Erre éppen a VII. jelzésű talajunk szolgáltatott példát, ahol a gyakorlatban tapasztalt sok csőbontást éppen a talajbaktériumok hatásával, és nem annyira a talajállandókkal tudtuk kapcsolatba hozni.

Végeztünk néhány kísérletsorozatot arra vonatkozóan is, hogy milyen különbségek adódnak a nedvességegyenértékre beállítás általunk bevezetett módosításából, továbbá az eredeti nedvességtartalom mellett és a nedvességegyenértékre beállítás mellett meghatározott korróziós adatok között. A 14. ábrán két talajra vonatkozó korróziós áram—idő görbék láthatók a három különböző esetben. Figyelemre méltó, hogy a görbék lefutásában csak a kétféle nedvességegyenértékre beállítás esetén tapasztalunk lényeges különbséget. Az általunk bevezetett módosítás, amely a talaj eredeti mikroszerkezetét aránylag érintetlenül hagyja, az eredeti nedvességtartalom és szerkezet mellett vizsgált mintákhoz képest csak a magasabb áramértékek irányába tolta el a görbéket (a nagyobb nedvességtartalomnak megfelelően), de a görbék alakja



14. ábra
Korróziós áram — idő görbék

majdnem azonos maradt. Ez bizonyos mértékig amellett szól, hogy módosításunk a görbék kiértékelése szempontjából előnyös volt. Hogy az eredeti nedvességtartalom és a nedvességegyenértékre beállítás mellett kapott értékek abszolút értékben módosításunk ellenére is különböztek, ez gyakorlati szempontból azt jelenti, hogy az erősebben korrozív talajoknál az évszakonkénti változások hatását is ajánlatos figyelembe venni. Ilyen esetekben ugyanis nem biztos, hogy a nedvességegyenértékekre beállítás kétségtelenül jobban reprodukálható módszere visszatükrözi azokat a viszonyokat is, amelyek pl. tavasszal vagy nyáron, lényegesen különböző nedvességtartalom mellett ténylegesen uralkodnak. Ilyen természetű vizsgálatokat éppen a katódos védelemhez szükséges tájékoztató adatok meghatározása érdekében már tervbe vettünk.

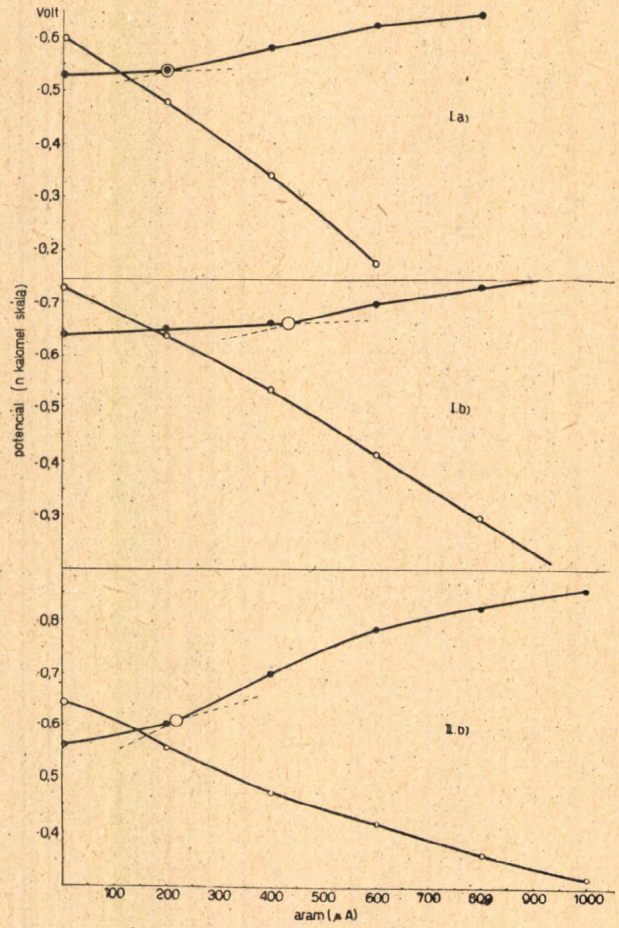
Végül röviden szólnunk kell a Denison-cellás vizsgálatok reprodukálhatóságáról. Tapasztalatunk szerint éppen a korróziós áram—idő görbék, amelyeket az előbbiekben a korróziós hatás kiértékeléséhez használtunk fel, csak a kísérleti feltételek leggondosabb állandósítása mellett voltak elfogadhatóan reprodukálhatók. Három párhuzamos minta esetében átlagosan 12—15%-os reprodukálhatóságot tudtunk elérni, amelynél jobbat csak egy-egy esetben tapasztaltunk. Különösen a nagy ellenállású talajoknál több ízben is előfordult polaritás-

változás a cellában. Ha ez 2 nap elteltével is fennmaradt, a cellát kiiktattuk és újat állítottunk helyébe. Mindenesetre jellemző, hogy ezek ellenére is a kapott görbék lefutása és alakja minden párhuzamos mintánál azonos volt. Ennek figyelembevételével a módszert mégis használhatónak tartjuk különböző talajtípusok korróziós hatásának kivizsgálására, különösen azért, mert aránylag rövid idő alatt jó tájékoztató adatokat nyújt a legfontosabb elektrokémiai jellemző adatokról. Természetesen ennél is, mint minden más laboratóriumi korróziós mérőmódszernél végső fokon a tényleges viszonyok között kapott adatok hasonlósága döntheti el a módszer használhatóságát.

A katódos védőáram kiszámításához végzett előkísérletek

A Denison-cellás módszer módot nyújt az adott talajban alkalmazandó »katódos védőáram« közelítő meghatározására is. Ilyen vizsgálatokat már *Mears*[15], *Ewing*[16] újabban pedig *Holler*,[17] valamint *Schwerdtfeger* és *McDorman*[18] is végeztek. Módszerük lényege az, hogy az adott közegben, külső árammal történő polarizáció esetén, a katódos polarizációs görbén észlelhető törés összefüggésben van azzal a védőárammal, amely az illető galvánpárnak katódos védelmet nyújt. A katód potenciálja ugyanis polarizáció közben mindaddig nem változik meg lényegesen (kisebb lineáris változás általában mindig van), amíg a külső katódos áram egyenlő nem lesz a galvánpár (az elemmodell) anódos helyeiről a katódos helyek felé folyó korróziós árammal. A görbén a törés után észlelhető meredekebb szakasz az oxigéntúlfeszültségi görbébe megy át és közelítőleg logaritmikusan halad.

A talajkorróziós cellákkal eddig végzett ilyen jellegű kísérleteknél azonban nem foglalkoztak még olyan esetekkel, ahol mint az általunk vizsgált talajoknál is, az anódos reakciónak van döntőbb szerepe a korrózió mechanizmusában. Ezenkívül nem foglalkoztak elég részletességgel azokkal az ellenállás- és polarizációváltozásokkal, amelyek a méréseket az ilyen viszonylag nagy külső áramoknál befolyásolhatják. Ennek alapján vettük tervbe azokat a kísérleteket, amelyek alapján a talajainkban szükséges védőáramokat, illetve a mérés közben bekövetkező változásokat kívántuk kiszámítani. Három talajra vonatkozó előkísérleteink eredménye a 15. ábrán látható, amelyen a külső árammal felvett polarizációs görbéket ábrázoltuk. Mindegyik görbén feltüntettük a már előbb említett törést, amely közelítőleg megfelel a katódos védőáramnak. Figyelemre méltó, hogy az első két talaj esetében a védőáram értéke lényegesen magasabb a korróziós áramnál, ami a katódos védelem elmélete alapján várható is. Eszerint ugyanis erősebb anódos polarizáció esetén lényegesen nagyobb áramsűrűség szükséges ahhoz, hogy a galvánpár eredő elektródpotenciálját (a korróziós potenciált) az eredeti anódos, tehát erősen negatív elektródpotenciálig toljuk el, mint erősebb katódos polarizáció esetén.



15. ábra
Katódos védőáram meghatározása

Az eredmények összefoglalása

Különböző talajtípusok korróziós hatását acélelektródokkal kapcsolatban, részben módosított Denison-cellás módszerrel vizsgáltuk meg. Az elektródpolarizációs és a korróziós áram—idő görbék alapján sikerült megállapítanunk a korróziósebességet az adott talajokban elsődlegesen befolyásoló tényezőt, valamint a korróziós hatás nagyságát. Néhány előkísérletet is végeztünk külső árammal történő polarizációval a talajokban szükséges védőáramok közelítő meghatározásához. Kísérleteink alapján a következőket sikerült megállapítanunk:

1. A megvizsgált talajokban a polarizációs görbék alapján jelentős *anódos*, illetve *vegyes* (anódos és katódos) polarizáció észlelhető. Ezt a védőeljárások további kikísérletezésénél figyelembe kell vennünk.

2. A *korróziós potenciál—idő* görbék kevés tájékoztatást tudnak csak nyújtani a korróziós folyamatról. Az erősebben korrozív talajokban tapasztalt potenciálok a negatív potenciáltartományba estek.

[15] *R. B. Mears*: Trans. Electrochem. Soc., *69*. 1936. 164.
[16] *Scott Ewing*: Proc. Am. Gas Assoc., 1940. 613.
[17] *H. D. Holler*: J. Electrochem. Soc., *97*. 1950. 277.
[18] *W. J. Schwerdtfeger* és *O. N. McDorman*: J. Res. Nat. Bur. Stand., Rp. 2233. 1951. 47. 104.

3. A polarizációs görbék metszéspontjának megfelelő *korróziós áram* időbeli változása felhasználható a talajok korróziós hatásának jellemzésére, ha a görbe alatti területet, illetve az ennek megfelelő korrodált fémmennyiséget vesszük figyelembe. A cella belső ellenállásának növekedésével azonban ezek az értékek alatta maradnak az anódok tényleges súlyveszteségének.

4. A nedvességegyenértékre beállításnál, az eredeti irodalom előírásaihoz képest végrehajtott módosításunk előnyösnek tekinthető a kiértékelés szempontjából, mert nem változtatja meg túlzottan a talajminta eredeti mikroszerkezetét.

5. A korrózió kiértékelése összehasonlító kísérletek alapján már 20 napig folytatott kísérletsorozatokkal is elvégezhető. A párhuzamos kísérletekben a korróziós áram—idő görbék adatainak reprodukálhatósága csak átlagosan 12—15%-os volt, bár ennek ellenére a görbék alakja minden párhuzamos vizsgálatnál azonos volt.

6. A talajok fizikai és kémiai álladói közül a talajellenállás, az anionkoncentráció viszonylagos értékei és a szellőzöttség értékeinél tapasztaltunk lényegesebb kapcsolatot a korróziós hatással.

7. A külső árammal történt polarizációnál három talaj esetében megállapítottuk a katódos görbén észlelhető törést, amely elméletileg a védőáram közelítő értékének felel meg.

E helyen is köszönetünket kell kifejeznünk *Grasszely Gyula* és *Ungár Tibor* kartársaknak, a Szegedi Tudományegyetem Ásvány- és Kőzettani Intézete, valamint Földtani Intézete adjunktusának a vizsgált talajok speciális adatainak megállapításánál nyújtott hathatós segítségükért.

Laboratory investigations on corrosivity of various types of soils I. Denison cell investigations.

M. Solti and *J. Horváth*

The corrosivity of nine different types of soils has been investigated with steel electrodes in a modified »Denison cell«. In the soils investigated the controlling factor of corrosion rate and the relative corrosiveness has been established on the basis of current-potential and »corrosion current« — time curves. It was found that there is a correlation between the loss in weight of the anodes and the corrosion current, or rather the area below the corrosion current—time curves. The modification made by the authors in the adjustement of the moisture equivalent has proved to be admissible and advantageous in view of the interpretation of the corrosivity. Among the different physical and chemical properties of soils the resistivity, the relative concentration of anions and the aeration showed to be in correlation with the soil corrosivity. In the case of three types of soils the break at the cathodic curves, which is nearly equal to the »protective« current in the soils given, has been established too.

Szegedi Tudományegyetem Általános és Fizikai-Kémia Intézete.

Érkezett: 1955. III. 23.

Szenekben előforduló kismennyiségű urán meghatározása

ÚJHELYI CSABA

Az irodalomban U(VI) meghatározással és elválasztással foglalkozó vizsgálatok nagy számban állnak rendelkezésre. Ennek ellenére szükségesnek mutatkozott, hogy a meghatározásaimnál felhasznált káliumferrocianidos kolorimetriás meghatározást és az ammóniumkarbonátos, illetve éteres elválasztást — tekintettel a hamuk összetételére — részletesen megvizsgáljam. Ezen vizsgálatokat, illetve azok eredményeit az alábbi A), B), és C) pontokban foglalom össze.

A) Az U(VI) káliumferrocianidos kolorimetriás meghatározását[1—6] — 20 ± 2 C°-on — sósavas és ecetsavas közegben vizsgáltam. Ezen vizsgálatok alapján a meghatározásoknál az alábbiakban ismertetett koncentrációjú oldatokat és összehozási sorrendet alkalmaztam. (Az összetételeket általános formában is megadom, hogy a különböző — az urán mennyiségétől függő — v térfogatú mérőlombikok használata esetén a szükséges reagensmennyiségeket számítani lehessen.)

A sósavas közegben történő meghatározásnál $v = 25$ ml a használt mérőlombik térfogata. Az uranilkloridot vagy -nitrátot $0{,}2 \cdot v = 5$ ml 0,1 n sósavval vízfürdőn oldjuk, majd hozzáadunk $0{,}3 \cdot v = 7{,}5$ ml vizet, $0{,}1 \cdot v = 2{,}5$ ml 0,1 n NH_4OH-ot, keverés közben $0{,}2 \cdot v = 5$ ml 0,1 n (egyenértéksúly = mól/4) frissen készült $K_4[Fe(CN)_6]$-ot, és végül a vízzel jelig töltött mérőlombikot összerázzuk. Az így elkészített oldat $K_4[Fe(CN)_6]$-ra 0,02 n, HCl-ra és NH_4Cl-ra 0,01 n.

Ezzel szemben az ecetsavas közegben történő meghatározásnál a $0{,}2 \cdot v = 5$ ml 0,1 n sósavban felvett uranilklorid- vagy -nitráthoz $0{,}2 \cdot v = 5$

[1] *R. J. Meyer* und *E. Petsch:* »Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie«, Uran und Isotope, System-Nummer 55. Verlag Chemie G.M.B.H., Berlin, 1936. 74. old.

[2] *H. K. Barrenscheen* und *Luise Messiner:* Biochem. Z., *189.* 1927. 309.

[3] *J. Tschernichow* und *E. Guldina:* Z. anal. Chem., *96.* 1934. 257.

[4] *C. Voegtlin* and *H. C. Hodge:* Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds, National Nuclear Energy Series, Div. VI, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1949. 19. old., 76. old., 148. old.

[5] *C. J. Rodden:* Analytical Chemistry of the Manhattan Project, National Nuclear Energy Series, Div. VIII, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1950. 99. old.

[6] *E. B. Sandell:* Colorimetric Determination of Traces of Metals, Chemical Analysis, Vol. III., Interscience Publishers, Inc., New York, 1950. 602. old.

ml vizet, $0{,}05 \cdot v = 1{,}25$ ml 0,1 n ecetsavat, $0{,}2 \cdot v = 5$ ml 0,1 n NH_4OH-ot és végül keverés közben $0{,}2 \cdot v = 5$ ml frissen készített 0,1 n $K_4[Fe(CN)_6]$-ot adunk. A vízzel $v = 25$ ml-re kiegészített oldat ecetsavra 0,005 n, $K_4[Fe(CN)_6]$-ra és NH_4Cl-ra 0,02 n.

A fenti módon elkészített oldatok extinkcióját — 30 perc fényben való állás után — Pulfrich-fotométerrel mértem. Összehasonlító oldatként teljesen az előbbiekben leírtak szerint elkészített, de uránt nem tartalmazó oldatot használtam. A mérésekhez az S 47 és S 53 szűrőket választottam.

Az említett szűrőknél — a szénhamuk urántartalmának meghatározásánál — az U(VI) mellett leggyakrabban előforduló vas(III)- és vanádium(IV, V)-szennyezések extinkciója minimum. Vizsgálataim szerint — mind a sósavas, mind az ecetsavas közegben — az S 47 szűrőnél a Fe(III), míg az S 53 szűrőnél a V(IV, V) nem zavar, ha a koncentrációjuk (γ Fe/ml, illetve γ V/ml) az U-koncentrációnak (γ U/ml) kb. 20, illetve 6%-a, vagy annál kisebb. Nagyobb V-koncentrációk — extinkciót csökkentő hatásuknál fogva — már az S 53 szűrő mellett is zavarnak. Így pl. amikor a V(IV, V)-koncentráció kb. 60%-a az U-koncentrációnak, akkor az extinkció kb. 15%-kal csökken.

A további vizsgálatok azt mutatták, hogy a Beer-féle törvénytől — sósavas közegben 6—277 γ U/ml, míg ecetsavas közegben 12—277 γ U/ml koncentrációtartományokban (az S 47 és S 53 szűrő mellett) — a maximális eltérés 4%, míg az átlagos eltérés 1,7%. Ez az eltérés a mérések hibahatárába még beleesik. Az S 47, illetve S 53 szűrők mellett sósavas közegben mért extinkcióértékekből számított moláris extinkció-koefficiensek értéke

$$7{,}77 \cdot 10^3 \text{ liter} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mól}^{-1} =$$

$$= 7{,}77 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \cdot \text{mól}^{-1} (\pm 0{,}6\%),$$

illetve $5{,}03 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{mól}^{-1}$ ($\pm 0{,}6\%$),

ha felvesszük, hogy 1 mól uranilferrocianidban 2 atomsúly urán van. Ezen értékek hibahatárába esnek az ecetsavas közegben mért extinkcióértékekből számított moláris extinkciókoefficiensek is.

B) A dolgozat további részeiből kitűnik, hogy szükségem volt egy olyan elválasztásra, amelynek segítségével az UX_1-től az urán(VI)-ot gyakorlatilag U-veszteség nélkül tökéletesen el tudom választani. Erre a célra az irodalomból ismert ammóniumkarbonátos elválasztás[7–10] kínálkozott az alábbi módosításban.

Az elválasztás hatásfoka függ attól, hogy adott térfogatban az urán(VI)-ot milyen vas(III)-mennyiségtől választjuk el, ezért az alábbiakban leírt eljárásban megadtam a vasmennyiség felső határát.

Az irodalomban szilárd ammóniumkarbonátot, illetve abból készített oldatot használnak az elválasztáshoz. A szilárd $(NH_4)_2CO_3$ nem jól definiált összetételű, többek között ammóniumkarbamátot is tartalmaz, amelyet zavaró hatása miatt egyes szerzők[9] eltávolítanak. A kereskedésbeli szilárd $(NH_4)_2CO_3$ felhasználásánál felmerülő hátrányt úgy kerültem el, hogy az elválasztáshoz — frissen előállított NH_4OH-oldatból széndioxiddal való telítés útján készült — NH_4HCO_3-oldatot használtam. Az elválasztást 1 mg/100 ml vagy annál kisebb U-koncentrációk esetére dolgoztam ki. Az elválasztást V ml végső térfogatban, a következőkben leírt módon végeztem.

Az urán(VI)-tartalmú $0{,}1 \cdot V$ ml kiindulási oldat $FeCl_3$-ra 0,4 n vagy annál kisebb, sósavra pedig 0,1 n volt. Ehhez az oldathoz $0{,}8 \cdot V$ ml vizet adtam, majd az így kapott oldathoz keverés közben $0{,}1 \cdot V$ ml 2 n NH_4HCO_3-ot adagoltam. Ezután az oldatot 10 perc alatt 76 C°-ra melegítettem, és 10 percig 76 $\pm$ 1 C°-on tartottam, miközben az oldatot állandóan kevergettem. Ezen idő alatt megtörtént a $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ átalakulás a keletkező $(NH_4)_2CO_3$ lényeges bomlása nélkül. Ekkor az oldat NH_4Cl-ra 0,05 n vagy annál kisebb, míg $(NH_4)_2CO_3$-ra 0,15 n vagy annál nagyobb volt.

A csapadék leülepedése után, a csapadék felett levő oldatot G 4 üvegszűrőn szűrtem. Ezután a visszamaradt csapadékos oldathoz $0{,}8 \cdot V$ ml 0,2 n NH_4HCO_3-ot adtam, és az előbbiekben leírt eljárást (76 C°-ra melegítés stb.) megismételtem. A csapadék leülepedése után G 4 üvegszűrőn szűrtem és a csapadékot előzetesen 80 C°-ra melegített $0{,}1 \cdot V$ ml 0,2 n NH_4HCO_3-tal mostam. A szűrletet porcelántálban vízfürdőn bepároltam, és a visszamaradt NH_4Cl-ot infravörös lámpa segítségével elűztem. Az NH_4Cl elfüstölését óvatosan kell végezni az uránveszteség elkerülése végett, ezért ügyeltem arra, hogy az elfüstölés egységnyi felületre vonatkoztatott sebessége ne legyen nagyobb, mint kb. 50 mg NH_4Cl/óra · cm². A kapott maradékot elektromos kemencében 700 C°-ra melegítettem, majd lehűlés után kb. 37%-os sósavval kétszer szárazra pároltam. (A sósavból lényeges olyan mennyiséget használni, hogy a porcelántálban beszáradt NH_4Cl szélénél magasabban álljon az oldat szintje.) A kinyert uránt az A) pontban ismertetett káliumferrocianidos módszerrel meghatároztam.

Az U-kinyerés hatásfokának megállapítására végzett kísérleteimet $V = 100$ ml térfogatban végeztem, amely 1,139 mg uránt tartalmazott 107 mg Fe_2O_3 mellett. A kísérletek alapján — tekintetbe véve a meghatározások hibáját — megállapíthattam, hogy az U-kinyerés hatásfoka nagyobb, mint 98%.

C) Vizes nitrátoldat és dietiléter közötti U(VI) megoszlással foglalkozó irodalmi adatokat[11, 12, 13]

[7] *F. Hernegger* und *B. Karlik:* Sitzber. Akad. Wiss., Wien, Math. Naturw. Klasse, Abt. II. a, *144.* 1934. 222.

[8] *W. R. Schoeller* and *A. R. Powel:* The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, London, 1940. 224. old.

[9] *H. Erlenmeyer, W. Oppliger, K. Stier,* und *M. Blummer,* Helv. Chim. Acta, *33.* 1950. 31.

[10] *H. Geiger* und *W. Makower,* Messmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität, Braunschweig, 1920. 128. old.

[11] *T. R. Scott:* Analyst (London), *74.* 1949. 486.

[12] *E. B. Sandell:* Colorimetric Determination of Traces of Metals, Chemical Analysis, Vol. III. Interscience Publishers, Inc., New York, 1950. 596. old.

[13] *R. Bock* und *E. Bock:* Z. anorg. Chem., *263.* 1950. 146.

felhasználtam azon körülmények megállapításánál, amelyek betartása mellett a vizes fázisban levő U(VI)-mennyiség 91,9%-át ki lehet vonni egyszeri kirázással. Az említett extrakciós fokhoz tartozó kísérleti körülményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Kiindulási	vizes	fázis térfogata (ml)		20	30	50
	éteres			50	75	125
	vizes	HNO_3	koncentrációja, mól/l	10,0		
	fázis	$UO_2(NO_2)_3$		$23{,}9 \cdot 10^{-5}$	$16{,}0 \cdot 10^{-5}$	$9{,}57 \cdot 10^{-5}$
Egyensúlyi	vizes	fázis térfogata (ml)		8,6±0,3	13,6±0,5	23,7±0,2
	éteres			58,1±0,4	88,6±1,0	141,8±0,2
	vizes	HNO_3	koncentrációja, mól/l	4,13±0,03		
	fázis	$UO_2(NO_3)_2$		$4{,}50 \cdot 10^{-5}$	$2{,}85 \cdot 10^{-5}$	$1{,}63 \cdot 10^{-5}$
	éteres	HNO_3		2,76±0,02		
	fázis	$UO_2(NO_3)_2$		$7{,}57 \cdot 10^{-5}$	$4{,}97 \cdot 10^{-5}$	$3{,}10 \cdot 10^{-5}$
Extrakciós fok (%)				91,9±0,9		
Koncentrációra vonatkoztatott megoszlási hányados				1,78±0,2		

Az 1. táblázatban — valamint a továbbiakban közölt kísérleti adatok esetében — a választó tölcsér kézzel történő élénk rázásának ideje 5 perc volt, a fázisok szétválasztása 30 perc ülepedési idő után történt, az adatok 20 ± 2 C°-ra vonatkoznak és a kísérletekhez felhasznált éter peroxidmentes volt.

Amint a táblázatból is kitűnik, általában V ml HNO_3-ra 10,0 n kiindulási vizes fázis esetén, az összerázáshoz 2,5 · V ml étert kell használni.

Az 1. táblázatban feltüntetett megoszlási hányadosnak az irodalmi — 0,1 mól $UO_2(NO_3)_2$/l értékhez tartozó — 1,84 adattal[13] való összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy a két érték hibahatáron belül egyezik.

Szénhamuk urántartalmának meghatározásánál, az U mellett legnagyobb mennyiségben általában az alumínium fordul elő. Ezért vizsgálatokat végeztem arra vonatkozólag, hogy az $Al(NO_3)_3$ az U(VI) megoszlását milyen mértékben befolyásolja. Megállapítottam, hogy amikor — a 91,9% extrakciós fokhoz tartozó kísérleti körülmények mellett — a kiindulási vizes fázis 1,04 n $Al(NO_3)_3$-ra, a kapott extrakciós fok ± 0,9% hibahatáron belül megegyezik a 91,9% értékkel.

A fenti vizsgálatok figyelembevételével a következő eljárást dolgoztam ki az U(VI) éterrel történő kivonására.

Az első kirázást a 91,9% extrakciós fokhoz tartozó körülmények mellett végezzük.

A második kirázáshoz úgy állítjuk helyre a körülményeket, hogy az extrakciós fok gyakorlatilag megegyezzék az első kirázásnál fennálló értékkel. Ezért az első kirázás után kapott vizes fázist 12,5 n HNO_3-val a kiindulási térfogatra feltöltjük, és a kirázást elvégezzük. A második kirázásnál — ha az uránon kívül más ion nincs, vagy csak kis mennyiségben van jelen — a vizes fázis egyensúlyi HNO_3-koncentrációja 3,84 ± 0,02 n, vagyis az első kirázásnál fennálló értéknél alacsonyabb. Azonban még ezen HNO_3-koncentráció környezetében is gyakorlatilag a megoszlási hányados maximális értékével van dolgunk, ezért nyugodtan lehet a második kirázásnál is 91,9% extrakciós fok értékkel számolni.

Sok kísérlet eredményeképpen az adódott, hogy az első kirázásnál a vizes fázis eredeti térfogatának — amely kísérleteim esetében 20, 30, illetve 50 ml volt — 46 ± 2%-ára csökken, ha uránon kívül más ion nincs, vagy csak kis mennyiségben van jelen. A második kirázásnál bekövetkező térfogatcsökkenés — az előbbi feltétel mellett — gyakorlatilag megegyezik az első kirázásnál fennálló értékkel.

A fenti feltételek mellett történő uránkivonás esetén a kinyerési hatásfokot — vagyis azt a %-ban kifejezett értéket, amely megmondja, hogy két kirázás után a vizes fázisban eredetileg jelenlevő összes uránmennyiségnek hány %-át nyertük ki — az alábbiakban megadott egyenlet alapján lehet kiszámítani:

$$E_2 = E + (E' - 10^{-2} \cdot E \cdot E') \qquad (1)$$

ahol E az első, míg E' a második kirázásnál fennálló extrakciós fokot jelenti. Három kirázás esetén fennálló kinyerési hatásfok értéke viszont az alábbi összefüggéssel fejezhető ki:

$$E_3 = E_2 + [E'' - 10^{-2}(E + E')E'' + 10^{-4} \cdot E \cdot E' \cdot E''] \qquad (2)$$

ahol E'' jelenti a harmadik kirázásnál fennálló extrakciós fokot.

Az (1)-ből kapjuk, hogy $E_2 = 99{,}3\%$ (± 0,6% gyakorlatilag maximálisnak vehető ingadozás). Ha az U mellett levő ionok nagyobb mennyiségben vannak jelen, akkor a kinyerés 100%-osnak tekinthető.

Megjegyzendő, hogy ha $Th(NO_3)_4$ is van jelen, akkor az előbbi kirázási feltételek mellett a jelenlevő Th-mennyiségnek $E_2 = 83 \pm 1\%$-a — ha más ionok nagyobb mennyiségben vannak jelen, akkor még több — átmegy az éteres fázisba.

Ha a kirázást harmadszor is megismételjük — úgy, hogy a második kirázás után kapott vizes fázist 13,0 n HNO_3-val eredeti térfogatára kiegészítjük — akkor a (2)-ből $E_3 = 99{,}9\%$ ($\pm 0{,}1\%$ gyakorlatilag maximálisnak vehető ingadozás) adódik a kinyerési hatásfok értékére. Ezen harmadik kirázás esetében is gyakorlatilag az előző kirázásoknál fennálló extrakciós fok érvényes.

A hamuk urántartalmának káliumferrocianidos meghatározásánál azt tapasztaltam, hogy a vanádium(V) lényeges mértékben átmegy az éteres fázisba. Ezért szükségessé vált, hogy a V(V) megoszlására vonatkozólag kvantitatív vizsgálatokat végezzek. A vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Kiindulási térfogatok (ml)		Kiindulási vizes fázis koncentrációja (mól/l)			Extrakciós fok (%)	Vizes fázisban visszamaradt V(V) mennyiség %-ban
víz	éter	HNO_3	$Al(NO_3)_3$	V(V)	$E \pm \Delta E$	
50,0	50,0	8,8	—	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$9{,}38 \pm 0{,}5$	$91{,}2 \pm 0{,}4$
50,0	50,0	8,8	0,366	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$11{,}2 \pm 0{,}5$	—
50,0	125	8,8	—	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$9{,}98 \pm 0{,}5$	$89{,}7 \pm 0{,}4$
34,0	56,0	5,3	1,78	$2{,}86 \cdot 10^{-3}$	$25{,}1 \pm 1{,}0$	—
50,0	125	10,0	—	$1{,}95 \cdot 10^{-3}$	$14{,}0 \pm 0{,}3$	$86{,}2 \pm 0{,}3$

A táblázatból látható, hogy az U(VI) kirázás körülményeinek fennállása esetén, egyszer történő kirázásnál a vanádiumnak 14,0%-a megy át az éteres fázisba. Ezt a tényt felhasználtam kis mennyiségű U(VI) és V(V) nem teljes mértékű elválasztására. Hamuk U-tartalmának vizsgálatánál ilyen nem teljes mértékű választás is megfelel, mivel a káliumferrocianidos meghatározásnál a vanádiumot nem szükséges teljesen eltávolítani [l. A) pontot.]

Kis mennyiségű U(VI) és V(V) nem teljes mértékű szétválasztását az alábbi módon végeztem. Az előzőekben tárgyalt, kétszeri kirázással történő U(VI) kivonást alkalmaztam, és így az uránról a teljes V(V) mennyiségnek 74%-át (mivel $E_2 = 26\%$) elválasztottam. Ezután a kinyert U(VI)- és V(V)-mennyiséget, az előbbi körülmények mellett, újból éterrel kétszer kiráztam. Ezen második kivonás elvégzése után az eredeti V(V) mennyiségnek kb. 7%-a lesz jelen az U(VI) mellett, vagyis az elválasztás hatásfoka kb. 93%. Az elválasztásnál lemarad az eredeti U(VI)-mennyiség 1,3%-a, de ezt az U(VI)-mennyiség megadásánál tekintetbe vesszük.

Ilyen elválasztások esetében számításra jól alkalmazható a következő egyenlet:

$$E(m\,;E_k) = 10^{2-2\,m} \cdot E_k^m \qquad (3)$$

ahol E_k a kinyerési hatásfokot jelenti, míg $E(m\,;E_k)$ %-ban megadja, hogy a teljes anyagmennyiségnek hány %-át nyertük ki m számú kivonás elvégzése után. (Adott esetben egy kivonási művelethez két kirázás tartozik.)

A fenti elválasztási eljárásnál $m = 2$, míg a kinyerési hatásfokok értéke az U(VI), illetve V(V) esetében $E_2 = 99{,}3\%$, illetve $E_2 = 26\%$. Ezen adatok (3)-ba való helyettesítésével kapjuk, hogy $E(2\,;99{,}3) = 98{,}7\%$, illetve $E(2\,;26) = 6{,}8\%$.

A (3)-ból $m = 3$ esetben $E(3\,;26) = 1{,}8\%$ adódik, vagyis három kivonás elvégzése után a V(V)-mennyiségnek kb. 98%-a választható el az uránról.

Az előbbiekben leírt U(VI)-kivonásnál azt tapasztaltam, hogy a desztillálás megkísérlése víz hozzáadása nélkül, bizonyos étermennyiség — amely mennyiség az éteres fázis HNO_3-koncentrációjával fordítva arányos — átdesztillálása után robbanáshoz vezet. Nem elegendő mennyiségű víz hozzáadása esetén, vízfürdőn való szárazra párolás után fehér kristályos maradékot kaptam, amely szublimál és már enyhén melegítve elfüstölhető igen kellemetlen, szúrós szag megjelenése mellett, miközben a porcelántálon szénrészecskék visszamaradása észlelhető. Ezért az előbbiek elkerülése miatt, az éteres kirázások után nyert éteres fázisokat, a kiindulási vizes fázis 1,2-szeres térfogatával egyenlő térfogat vízzel kevertem össze. Ilyen körülmények mellett — amikor az éter ledesztillálása után kapott oldat HNO_3-koncentrációja kb. 4,5 n értéknél nem nagyobb — a felhasznált étermennyiségnek kb. 80%-át le tudtam desztillálni anélkül, hogy a vízfürdőn való szárazra párolás után szemmel látható fehér szilárd roncsolási terméket kaptam volna.

A fenti vizsgálatok felhasználásával a szenek urántartalmának meghatározására a következőkben leírt eljárást alkalmaztam.

A meghatározás munkamenete az alábbi fő részekből áll:

a) Az átlagminta előkészítése és feltárása.

b) Az U(VI) elválasztása a kísérő anyagoktól olyan mértékben, hogy a megmaradt szennyezések a kolorimetriás meghatározást ne zavarják.

c) Az U(VI) meghatározása.

a) A szénmintát finomra porítás után izzító kemencében 900 C°-on fél órán át hevítettem. Lehűlés után összekevertem és a megmaradt szénrészecskék teljes elégetése végett az előbbi műveletet újból megismételtem. A kapott hamut achát mozsárban finomra porítottam.

A feltárást 3—10 g körüli anyagmennyiségekre dolgoztam ki. A feltárási eljárás megválasztásánál figyelembe vettem a hamuk összetételét. A hazai szénhamuk főtömegét a következő alkatrészek képezik: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2. (Egy vizsgált minta esetében pl. kb. 40% SiO_2, kb. 20% CaO, kb. 15% Al_2O_3 és kb. 11% Fe_2O_3.) Ezeken az alkatrészeken kívül a legtöbb szénhamu még számos nehézfémet tartalmaz kis mennyiségben (V, Mo, Cu, U, Co, Ni stb.)[14] A feltárás H_2SO_4 és HF elegyével történt az alábbi eljárás szerint.

[14] *Szádeczky—Kardoss E.*: Szénkőzettan, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1952. 156. old.

A Pt-tégelybe bemért hamuhoz 2 ml/g hamu víz adagolása után Pt-dróttal való keverés közben 3 ml/g hamu kb. 40%-os HF-ot adtam. Ezután hozzáadtam 1 ml/g hamu kb. 98%-os kénsavat és a tégely tartalmát Pt-dróttal összekevertem. Az anyagot légfürdőn kénsavtól nedvesre pároltam. Ekkor az anyaghoz újból 5 ml/g hamu kb. 40%-os HF-ot adtam és az előbbi műveletet megismételtem. Bepárlások közben az anyagot Pt-dróttal többször felkevertem. A lehűlt tégelybe 2,5 ml/g hamu kb. 37%-os sósavat adtam és a befedett tégelyben 15 percig álló anyagot 2,5 ml/g hamu víz hozzáadása után, 15 ml/g hamu kb. 6 n HCl segítségével porcelántálba vittem át. Az oldatlan részeket tartalmazó oldathoz — amelyet keverés közben 10 percig vízfürdőn tartottam — 100 ml/g hamu forrásig melegített vizet adagoltam. Ekkor már az eddig oldatlanul levő részek oldódása is gyakorlatilag bekövetkezett. Ezután az oldatot szárazra pároltam és a sósavszag megszűnéséig vízfürdőn melegítettem. A szárazra párolódott anyagot szárítószekrényben ½ óráig 110—115 C°-on tartottam. Az exszikkátorban lehűlt anyagot 3 ml/g hamu kb. 37%-os sósavval átnedvesítettem és lefedve 15 percig állni hagytam. Ezután a porcelántálba 3 ml/g hamu forrásig melegített vizet adagoltam és kevergetés közben 3 percig vízfürdőn tartottam. Ekkor hozzáadtam 30 ml/g hamu forrásig melegített vizet és a sósavra most már kb. 1 n oldatot még 2 percig vízfürdőn melegítettem kavargatás közben. Ezután az oldatot G 4 üvegszűrőn átöntöttem, és a porcelántálban maradt oldatlan részeket 10, majd 5 ml/g hamu kb. 0,1 n forró sósavval mostam. A szűrlet felforralása után kb. 4 n (karbonátmentes) NH_4OH-dal a hidroxidokat leválasztottam ($p_H \approx 8$), és G 4 üvegszűrőn leszűrtem.

Olyan hamuminták esetén, amelyek $Fe_2O_3 + Al_2O_3$-tartalma kb. 20% vagy annál nagyobb, a fenti körülmények mellett történő egyszeri lecsapásnál a hidroxidok az urán(VI)-ot kvantitatíve magukkal ragadják.

b) A leszívatott csapadékot a szűrőről leszedtem és a szűrőt 15,0 n HNO_3-dal kimosva, a csapadékot 15,0 n HNO_3-ban oldottam. Az oldatot mérőhengerbe öntöttem és HNO_3-ra nézve 10,0 normálra beállítva, 50—100 ml-re — a meghatározáshoz felhasznált hamu mennyiségétől függően — feltöltöttem. A továbbiakban teljesen úgy jártam el, mint a C) pontban, ahol a kétszeri kirázással történő uránkivonást leírtam.

Mivel ezen kirázások esetében a kiindulás vizes fázis fémsó nitrátokra kb. 1 n és így a HNO_3-ból több megy át az éteres fázisba, az egyes kirázásoknál nyert éteres fázisokat a kiindulási vizes fázis térfogatának 1,5-szörösével egyenlő térfogat vízzel kevertem össze, az éter ledesztillálhatósága érdekében.

A káliumferrocianidos meghatározást majdnem minden nehéz fémion zavarja. Ezért az éteres kivonásnál az uránnal együtt kinyert, kis mennyiségben jelenlevő, de mégis zavaró (illetve a kolorimetriás meghatározás pontosságát csökkentő) ionokat (V, Fe stb.) — 20 ml kiindulási térfogatból — újbóli kétszeres éteres kirázással eltávolítottam. Ezen másodszori éteres kivonással történő tisztítás, az uránt általában minden zavaró szennyezéstől gyakorlatilag megtisztította. Kivételt képezett a vanádium, amelynek zavaró hatását [l. A) pontot] nem minden esetben lehetett a másodszori éteres kivonás által megszüntetni.

Nagyobb vanádium-mennyiségek esetében — mivel a V még a másodszori éteres kivonás után is zavart — harmadszor is megismételtem a kétszeri éteres kirázást [l. C) pontot].

Olyan esetekben, amikor még a háromszori éteres kivonással sem értem el a vanádium zavaró hatásának kiküszöbölését, úgy jártam el, hogy a második éteres kivonásnál kapott maradékot [a B) pontban leírt] ammóniumkarbonátos elválasztásnak vetettem alá olyan V ml oldatban, amelynek 100 ml-re 50 mg Fe_2O_3-dal ekvivalens $FeCl_3$-ot és kb. 2,5 mg-nál nem több vanádiumot tartalmazott. Ez az elválasztási mód *Scholl*[15] módszerén alapszik, azzal a változtatással, hogy itt más körülmények mellett és nem Na_2CO_3-tal történik az elválasztás. A B) pontban leírt eljárással szemben a változtatás csak annyi volt, hogy az NH_4Cl elfüstölése helyett, a porcelántálban levő kloridokat kétszeri kb. 68%-os HNO_3-dal való bepárlás útján nitráttá alakítottam és éterrel kétszer kiráztam.

c) A kinyert uránt az A) pontban foglaltak szerint (sósavas közegben) Pulfrich-fotométerrel meghatároztam. A meghatározásoknál az abszorpciós görbe felvétele útján győződtem meg arról, hogy az uránnak a kísérő anyagoktól történő elválasztása megfelelő-e.

A kolorimetriás módszer által szolgáltatott eredményeket radioaktív mérésekkel ellenőriztem azáltal, hogy a kinyert U felaktiválódási görbéjét felvettem. Ez az eljárás abszolút bizonyító erejű az U jelenlétére nézve, mind kvalitatív, mind kvantitatív szempontból. Az eljárás lényege az alábbiakban foglalható össze.

A B) pontban leírt ammóniumkarbonátos elválasztás alkalmazásával (100 ml oldatban 50 mg Fe_2O_3-dal ekvivalens $FeCl_3$ jelenlétében) a kolorimetriás meghatározáshoz felhasznált uránt megfosztottam az UX_1-től. Ezután az uránból keletkező bomlástermékek aktivitását — a következőkben leírt körülmények mellett — G. M. végablakos számlálócsővel az idő függvényében mértem. A $t = 0$ és 50 nap között fekvő mérési eredményekből közelítéses módszerrel az U mennyiségét és felaktiválódási idejét kiszámítottam. A felaktiválódási idő (= felezési idő) az UX_1 irodalmi felezési idejével (24,1 nap[16]) $\pm$ 2% valószínű hibahatáron belül azonosnak adódott.

A radioaktív mérések technikai kivitele a következőképpen történt. Standard U-preparátum készítése céljából 25 ml 0,1 n sósavban levő 1,139 mg — UX_1-gyel egyensúlyban levő — urán(VI)-ot,

[15] *W. R. Schoeller* and *A. R. Powel*: The Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, London, 1940. 228., 233., 234. old.

[16] Nuclear Data, Circular of the National Bureau of Standards, 1950. 499.

0,5 g Fe_2O_3-nak megfelelő $FeCl_3$-mennyiség hozzáadása után vízzel 100 ml-re hígítottam. Ezután a kb. 70 C°-ra melegített oldatban az együttcsapatást 3 n (karbonátmentes) NH_4OH-dal elvégeztem úgy, hogy az oldat p_H-ja kb. 8 volt. Szűrés után a csapadékot kiizzítottam, és achát mozsárban való elporítás után üveg mérőedénybe[17] vittem, ahol egyenletesen elterítettem és lenyomkodtam. A kolorimetriásan meghatározott urán(VI)-ból — amelytől az UX_1-et előzetesen elválasztottam — teljesen az előbbiekben leírtak szerint preparátumot készítettem és üveg mérőedényben elhelyeztem. Az így elkészített standard és vizsgálandó U-tartalmú preparátum méginkább azonos körülmények (rétegvastagság stb.) között volt, amikor üveg mérőedény helyett (8,5 mm magas, 13,2 mm sugarú és 1,5 mm falvastagságú) nikkelezett sárgaréz csészét alkalmaztam, amelybe a preparátumot bepréseltem. A preparátumok aktivitásának bemérését ólomházban levő Al-végablakos számlálócsővel[17] ($1{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm ablakvastagság mellett) végeztem.

A fentiekben leírt U-meghatározás idejét rövidíteni lehet azáltal, hogy a feltáráshoz csak kénsavat alkalmazunk és a hidrogénfluoridos kezelést elhagyjuk. Vizsgálataim szerint a kénsavas feltárással kinyert U-mennyiség ± 2,5% valószínű hibahatáron belül megegyezett a $H_2SO_4 + HF$ alkalmazásánál kinyert U-mennyiséggel. Ezen feltárási eljárás nagy előnye, hogy gyors (3 g hamu esetén kb. ½ óra) és azonkívül nagyobb anyagmennyiségek feltárására is minden különösebb nehézség nélkül alkalmazható. Az eljárás menete a következő.

A roncsoló lombikban levő 3—10 g hamuhoz 4 ml/g hamu víz hozzáadása után, hűtés közben 2 ml/g hamu kb. 98%-os kénsavat adagolunk. A feltárást Bunsen-égővel — a H_2SO_4 bomlásának hőmérsékletén — végezzük SO_3-gőz fejlődése közben. A feltárás befejezése után a lehűtött lombikba 3 ml/g hamu kb. 37%-os sósavat adunk, majd a lefedve tartott lombikba 15 perc után 3 ml/g hamu forró vizet mérünk, és a lombikot még 5 percig forrásban levő vízben tartjuk. Azután a lombikban levő anyagot 30 ml/g hamu kb. 0,1 n forró HCl-oldattal átvisszük egy porcelántálba és a most már sósavra kb. 1 n oldatot még 3 percig vízfürdőn kevergetjük. Az ezután következő G 4 üvegszűrőn való szűréstől kezdve, minden művelet megegyezik a $H_2SO_4 + HF$ alkalmazásánál leírt eljárással.

[17] *Szalay S.*: Magy. Kémikusok Lapja, VI. 1951. 71.

3. táblázat

A minta száma	Hamuk U-tartalma %-ban	
	kolorimetriás méréssel	radioaktív
1.	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{-2}$
2.	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$
3.	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	—
4.	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	—
5.	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	—
6.	$0{,}89 \cdot 10^{-2}$	—

A meghatározások eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

Köszönetet mondok *Szalay Sándor* intézeti igazgatónak, aki az uránra vonatkozó vizsgálatokra figyelmemet felhívta és munkám során mindvégig támogatott.

Továbbá köszönetemet fejezem ki *Straub János* egyetemi tanárnak, az M. T. A. D. F. K. I. Analitikai Osztálya vezetőjének, önzetlen támogatásáért.

Összefoglalás

A hazai szenek urántartalmának vizsgálatára leírtam egy munkamenetet, amely a szénhamu $H_2SO_4 + HF$, illetve csak kénsavval történő feltárása után az U(VI) éteres, illetve ammóniumkarbonátos elválasztásához és káliumferrocianidos kolorimetriás meghatározásához vezetett.

A kolorimetriás meghatározások helyességét végablakos számlálócsöves mérésekkel ellenőriztem.

Bestimmung kleiner Uran-Mengen in Kohlen. *Cs. Ujhelyi*

Ein Verfahren zur Analyse des Urangehaltes von ungarischen Kohlen wird beschrieben, das im Wesentlichen aus dem Aufschluss der Kohlenaschen mit $H_2SO_4 + HF$, bzw. mit H_2SO_4 allein, aus der Trennung von U(VI) mit Äther bzw. $(NH_4)_2CO_3$ und der kolorimetrischen Bestimmung mit $K_4[Fe(CN)_6]$ besteht.

Die kolorimetrischen Bestimmungen wurden durch Messungen mit dem Stirnflächenzählrohr kontrolliert.

Debrecen, Magyar Tudományos Akadémia Debreceni Fizikai Kutató Intézete.

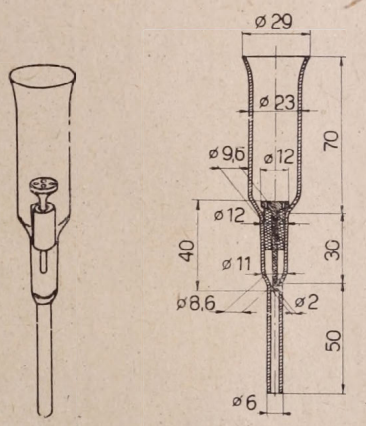
Érkezett: 1955. IV. 11.

Könnyen elkészíthető analitikai üvegszűrő

ERDEY LÁSZLÓ és BUZÁS LAJOSNÉ

Porcelán és üveg szűrőtégelyek hiányában gyakran alkalmazzuk súlyanalitikai meghatározásoknál az azbeszt szűrőréteggel ellátott Gooch-tégelyt. Különösen kiterjedten használtuk e szűrőtégelyféleséget hallgató laboratóriumainkban, ahol a porcelán és üveg szűrőtégelyek a nem mindig kifogástalan kezelési és tisztítási mód miatt gyorsan elhasználódtak. A Gooch-féle tégellyel kapcsolatos tapasztalataink azonban arra mutattak, hogy e szűrőtégely az azbeszt szűrőréteg higroszkóposságа miatt csak hosszú órák, esetleg napok múlva válik súlyállandóvá, amint erre már *I. M. Kolthoff*[1] is felhívta a figyelmet. Ez a hiba szárítás után néhány perc múlva is 2—5%-át teszi ki a tégelybe helyezett (0,15—0,50 g) azbeszt súlyának (1. táblázat), ami a mért csapadék súlyában meg nem engedhető pontatlanságot jelent. A csapadékot tartalmazó szűrőtégely súlynövekedési sebessége is lényegesen eltér az üres szűrőtégelyétől és ezért a hiba egyenlő hosszúságú várakozási idők beiktatásával és higrosztát alkalmazásával sem küszöbölhető ki teljesen. Igen gyakran jelentkező hibája volt a Gooch-tégelynek az is, hogy a szűrés kezdetekor az anyalúg első részlete finom, lebegő azbesztszálakat vitt magával, melyeket vagy külön szűrőpapírra kellett gyűjteni és elhamvasztás után súlyát megmérni, vagy az anyalúgot ismételten fel kellett tölteni a szűrőre. Gyakran a mosófolyadék annyira felkavarja az azbesztréteget (főleg ha átlyuggatott porcelán lemezkét nem alkalmaztunk), hogy a szívás átrántja a csapadékot is.

Az azbesztszűrő felsorolt hibáinak kiküszöbölésére, illetve csökkentésére oly szűrőtégely-fajtát igyekeztünk tehát kidolgozni, melyhez tízszer kevesebb azbeszt is elegendő és így ennek higroszkóposságából eredő hibája a módszer hibája mellett elhanyagolható. Mivel a kristályos csapadékok súlyállandóvá tétele az üveg lágyulási pontja alatti hőmérsékleten is megvalósítható, a mindenképpen izzítást kívánó csapadékokat (fémoxidhidrátok, kovasav) pedig amúgy is célszerűbb szűrőpapírra gyűjteni, ezért üvegtégely alkalmazására gondoltunk. A Winkler-féle kehelytölcsérrel és a Pregl-féle mikro szűrőtölcsérrel szerzett jó tapasztalataink alapján azonban tégely helyett a tölcsérformát alkalmasabbnak találtuk, annál is inkább, mert ezzel megtakarítható a szűrőtulipán alkalmazása is. Az azbeszt réteg tartására alátétnek először üveggyapotot, majd üvegszövetből kivágott korongot alkalmaztunk, de mindkét anyag folyadékkal való szívatás közben mindig adott le finom, apró üvegszálakat és a súlyállandóság nehezen volt megvalósítható. Így terelődött végül figyelmünk az üvegszövetből készült szalagra, mely szívatás közben egyáltalán nem szálasodott, és üvegbotra tekert dugóként kehelytölcsérbe szorítva kitűnő alátétnek bizonyult azbeszt szűrőréteg számára. Próbálkozásaink közben kiderült, hogy az egyenletes és hibátlan szövésü szalagból kellő tömörségű dugót készítve a zsugorított szűrőréteggel teljesen egyenértékű szűrő készíthető belőle, legtöbbször azbeszt nélkül is. Ebből a szempontból lényeges volt, hogy a kehelytölcsérnek a szűrőréteget tartalmazó része enyhén és egyenletesen szűküljön, valamint, hogy legnagyobb átmérője 10 mm-nél ne legyen nagyobb. E feltételek teljesítése gyakorlott üvegtechnikus számára nem jelent nagyobb nehézséget, főként, ha a tölcsér e részét csiszoló kónusszal állítja elő, vagy acélsablont használ. Így alakult ki az 1. ábrán feltüntetett méretű analitikai szűrőtölcsér forma.



1. ábra

A szűrőréteg készítése : A szűrőréteg csak akkor lesz megfelelő, ha az kb. 2 cm széles hibátlan szövésű, szalagrészből készül, ha megfelelő erővel tekercseljük fel az üvegbotra és ha a dugóátmérőt igen pontosan eltaláljuk, vagyis csak kellő erővel tudjuk helyére dugni, de külső menetei nem csúsznak le. Egyenlőtlen szövésű és nem kellő finomságú szalag ugyanis a leggondosabb elkészítés ellenére is átereszti a csapadékot. Még a különben megfelelő szövésű szalagot is elronthatjuk tekercselés közben, ha túl nagy erővel feszítjük. Az egymáson elcsúszó szálak ugyanis könnyen létesíthetnek csatornákat. Ezért a feltekercselést úgy végezzük, hogy a szalagot a végére kötött ½ kg-os súllyal állandóan megfeszítve tartjuk. A szűrődugó átmérőjét akkor találjuk el pontosan, ha a kehelytölcsér kúpos részének legnagyobb átmérőjét pontosan, (alkalmas műszerrel vagy pontozó körzővel) lemérjük és a dugót ugyanolyan átmérőjűre készítjük. Erre a célra a feltüntetett méretű tölcsérbe és az adott átmérőjű üvegboton a szokásos vastagságú üvegszalagból kb. 60 cm szükséges. A szalag végét lángban kissé megmelegített Krönig-féle üvegkittel (méhviasz + gyanta 1 : 1 arányban összeolvasztva) leragasztjuk. Célszerű egyidejűleg több tölcsért készíteni és kikeresni azt, amelyikbe az így elkészített dugó nagy erővel és a külső réteg lecsúszása nélkül

[1] *I. M. Kolthoff, E. B. Sandell :* Textbook of quantitative inorganic Analysis. London, 1950. 189. old.

bedugható. Ha ilyen tölcsér nincs, akkor a szalagból megfelelő hosszúságú darabot levágunk, vagy egy darabot hozzá tekercselünk, újból leragasztjuk és újból próbálkozunk addig, míg a dugó megfelelően szorul a helyén. Az üvegbot végét célszerű a dugónál nagyobb átmérőjűre lelapítani és több helyen átlyuggatni. A dugónak a helyére illesztését ceruzával vagy más alkalmas fadarabbal célszerű végezni. Az üvegszövet szálainak felülete rendszerint gyantával van előkészítve, melyet 200 ml forró 2 n ammóniumhidroxid átszívatásával oldunk le. Ez eltávolítja a ragasztó kittet is. A szűrőrétegen ezenkívül még 200 ml forró 2 n sósavat és 200 ml forró desztillált vizet szívatunk át. Lehűlés után megállapítjuk az átlagos pórusnagyságot úgy, hogy meghatározzuk 200 ml hideg víz átszívatási idejét. Az üvegszűrők számozását az átszívatási idők alapján adtuk meg:

200 ml 20 C°-ú víz átszívatási ideje vízlégszivattyú maximális vákuumával (17—30 mm), perc	Számozás	Megfelelő jenai szűrő számozása
< 2	0.	G 1
2—3	1.	G 2
3—4	2.	G 2—G 3
4—6	3.	G 3
7—9	4.	G 4

A 10 G mintájú és megfelelő számozású szűrőkön ugyanaz a folyadékmennyiség kb. kétszer olyan gyorsan megy át, mint a mi szűrőnkön, mivel a jenai szűrők aktív szűrőfelülete kb. kétszerese az általunk előállított szűrőknek. Analitikai célokra a 3. és 4. jelzésű szűrőfajták válnak be legjobban. Az egyenletes pórusú 1. jelzésű szűrőtölcsért szívópalack nélkül lehet használni, ha kb. 30 cm. hosszú és 1 mm belső átmérőjű üvegcsövet kapcsolunk hozzá rövid gumicső segítségével. E csőben kialakuló vízoszlop hidrosztatikai nyomása elegendő, hogy a folyadékot kis sebességgel átszívja anélkül, hogy a csapadékot átrántaná (1. Winkler-féle kehelytölcsérrel való szűrés)[2].

Azbeszt szűrőréteg előállítása: A 0—2. jelzésű szűrőkből azbesztréteg rászívatással 3. vagy 4. jelzésű szűrőtölcsért állítottunk elő. Néhány 2. jelzésű szűrőtölcsért célszerű félretenni filcelt réteget adó csapadékok (Ni-dimetilglioxim) szűrésére.

A 2 mm hosszúságú szálakra vágott és sósavval szokásos módon kifőzött azbeszt 2 g-ját magas üveghengerben 1 liter desztillált vízzel összerázzuk, és egy órai ülepítés után a még lebegve maradó részeket tartalmazó folyadékot leöntjük. E műveletet háromszor megismételjük és ezzel a szűrőn könnyen átfutó részeket elkülönítjük. A megmaradt azbesztet 1 liter vízzel fölrázva most már csak 5 percig ülepítjük és a lebegő részeket tartalmazó folyadékot nagy edényben összegyűjtjük. A műveletet addig ismételjük, míg az 5 perces szuszpenzió leöntése után visszamaradó folyadékot összekeverve, az csak gyorsan ülepedő részt tartalmaz. Ezt a maradékot újból aprítjuk, esetleg mozsárban eldörzsöljük, míg az egész mennyiség 5 perces szuszpenzióval megfelelő méretűvé válik. Az összegyűjtött 5 perces szuszpenzióról a vizet leöntjük és dugós mérőhengerbe átmosva a folyadék térfogatát 1000 ml-re egészítjük ki. Alapos felkeverés után e szuszpenzióból annyit szívatunk szűrőnkre (3—30 mg), amennyi a megkívánt átszívatási időt biztosítja. A szűrő üvegbotját ilyenkor vastag drót segítségével célszerű kissé visszanyomni, amikor is az azbeszt közvetlenül a tekercs felületére gyűlik. Az üvegbotot helyére nyomva, most az azbesztréteget rögzíti, és így fecskendőpalackból fúvott vízzel a fölös azbeszt eltávolítható. Ezután vízátszívatással újból megállapíthatjuk a szűrő tömörségét. 100 db üvegszűrő készítésekor 33 db egyszerre 3. jelzésűnek, 23 db. 4. jelzésűnek és 23 db. 2. jelzésűnek sikerül. A 2. és az ennél kisebb számozású tölcsérekből azbesztrászívatással 3. és 4. jelzésű tölcsér készíthető még. Selejtnek számít, tehát újratekercselendő vagy a rossz üvegtechnikai munka miatt használhatatlan 5—6 darab.

Szűrőrétegünk különben a zsugorított üvegporból készített üvegszűrőkhöz mindenben hasonlóan viselkedik. A szűrés lefolyása azonban ettől kissé eltérő. Míg ugyanis a zsugorított szűrőréteg főként a kis pórusméret miatt tartja vissza a csapadékot, addig a mi szűrőrétegünk főként adhézió útján köti meg azt, bár maximális pórusmérete nem nagyon különbözik a zsugorított szűrőétől. Buboréknyomás-méréssel végzett összehasonlításaink ugyanis azt mutatták, hogy 3. jelzésű szűrőnk maximális pórusátmérője egyezik a G 3 jelzésű jenai üvegszűrőével. Várható azonban, hogy finomabb elemi szálakból készülő üvegszövet esetében a szűrőréteg készítése is egyszerűbbé válik.

Szűrőrétegünk kémiai ellenállóképességének megállapítása céljából 1 liter hideg vízet szívattunk át szűrőnkön, ami átlagban 0,1 mg súlycsökkenést okozott. Hasonló módon vizsgáltuk a súlycsökkenést több szűrőn 1—1 liter 2 n HCl, illetve 2 n NH_4OH-ot szívatva át. Az átlagos súlycsökkenés mindegyik esetben 0,4 mg volt. Ez azt jelenti, hogy szűrőrétegünk kémiai ellenállóképessége teljes mértékben megfelelő és nem rosszabb még a porcelán szűrőknél sem.

Azbeszttel tömörített üveg szűrőtölcséreink higroszkóposságát megvizsgáltuk, és eredményeinket összehasonlítottuk Gooch-tégelyekkel végzett hasonló vizsgálataink eredményével (1. táblázat). Látható ez adatokból, hogy szűrőtölcsérünk higroszkópossága gyakorlati szempontból elhanyagolható. Különös, hogy a közel azonos azbesztmennyiséget tartalmazó szűrőtölcsér (2) és Gooch-tégely (1) közül az előbbi sokkal lassabban szív nedvességet az előnyös forma miatt.

A szűrést 3. és 4. jelzésű tölcséreinknél általában szívatással végeztük, alkalmas szívópalackok segítségével. A tölcsérek alakja lehetővé teszi, hogy nem kell egy bizonyos dugófurat méretéhez alkalmazkodni, mert 20—6 mm között minden

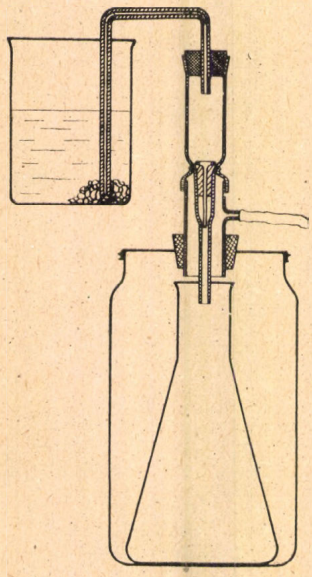
[2] *L. Winkler:* Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Stuttgart, 1931. 96. old.

1. táblázat

Azbeszttel tömörített üvegszűrők higroszkópossága Gooch-tégellyel összehasonlítva

Üvegszűrők							Gooch-tégelyek					
Sz.	Üvegszűrő súlya,	Azbeszt tömítés utáni súly,	Azbeszt mennyisége,	Üvegszűrő súlya levegőn való állás után		Súlynövekedés,	Tégely súlya,	Azbeszt rászívatása utáni súly,	Azbeszt mennyisége	Tégely súlya levegőn való állás után		Súlynövekedés,
				óra						óra		
	g	g	g		g	mg	g	g			g	mg
				1	20,6652	0,2				1	21,5209	0,8
				2	20,6653	0,3				2	21,5215	1,4
1.	20,6544	20,6650	0,0106	5	20,6655	0,5	21,4676	21,5201	0,0525	5	21,5220	1,9
				12	20,6657	0,7				12	21,5224	2,3
				24	20,6657	0,7				24	21,5223	2,2
				1	19,2218	0,3				1	23,9070	3,4
				2	19,2220	0,5				2	23,9097	5,1
2.	19,1754	19,2215	0,0461	5	19,2221	0,6	23,7214	23,9036	0,1822	5	23,9120	8,4
				12	19,2221	0,6				12	23,9132	9,6
				24	19,2222	0,7				24	23,9137	10,1
				1	20,9918	0,2				1	21,9946	1,6
				2	20,9920	0,4				2	21,9958	2,8
3.	20,9768	20,9916	0,0148	5	20,9921	0,5	21,8913	21,9930	0,1030	5	21,9970	4,0
				12	20,9921	0,5				12	21,9977	4,7
				24	20,9921	0,5				24	21,9980	5,0

furat megfelelő. Célszerűbbnek tartottuk azonban gumidugó helyett kb. 4 mm vastagságú gumilemezt alkalmazni, amelyet a vákuum tökéletesen a szívópalack szájára tapaszt. A tölcsér alakja lehetővé teszi, hogy a csapadékot a mikrotechnikához hasonlóan, kis belső átmérőjű hébercsővel vigyük

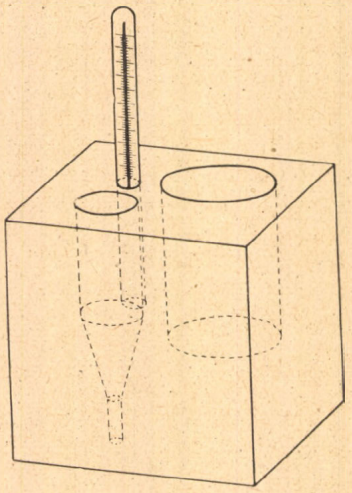


2. ábra

szűrőre. Ilyen megoldást szemléltet a 2. ábra. A kisebb szűrési sebesség miatt célszerű a csapadékot az anyalúg utolsó részletével szűrőre vinni, mivel a szűrőre jutott csapadék a szűrési sebességet rendszerint lelassítja. Ezen úgy is segíthetünk, hogy a szűrőn levő csapadékot kis üvegbot segítségével időnként felkavarjuk.

A szűrőre gyűjtött csapadék, valamint az üres szűrő szárítása a szokásos előírások szerint végezhető. Azt tapasztaltuk, hogy 110 C°-ra fűtött szárítószekrényben az üres szűrőtégely 30 perc alatt, a csapadékkal töltött pedig 2 óra alatt mindenképpen súlyállandóvá tehető. Célszerű azonban a szárítószekrény légterének cseréjéről, szellőzésről gondoskodni, hogy relatív nedvességtartalmát lehetőleg kis értéken tartsuk. Alkohollal mosott csapadék levegőáramban való szárítással is állandó súlyúvá tehető. A víz alapos leszívása után ugyanis *Winkler L.* ajánlatára célszerű a csapadékokat 10—20 ml savmentes (KOH-ról ledesztillált) alkohollal, 3—4 részletben átmosni és a tégely szárazra törlése után levegő átszívatásával szárítani. A levegőben levő por visszatartása céljából a tölcsér szájára átfúrt gumidugó segítségével vattával töltött klórkalciumos csövet erősítünk. Megfelel az is, ha vastagabb, lágy gumilemezből kivágott, tűvel átlyukasztott korongot tapasztunk a szűrőtölcsér szájára és a lyuk fölé sima szűrőpapírszeletkét szorítunk. A szűrőpapír a lebegő port kellőképen visszatartja. A szűrőtölcsér alakja lehetővé teszi azt a szárítási technikát is, amelyet eddig csak mikroanalízisnél alkalmaztak; a levegőátszívatás és melegítés egyidejű alkalmazását. 10 cm élhosszúságú alumínium tömbben szűrőtölcsérünk, a hőmérő és egy 100 ml-es hengerpohár részére megfelelő furatot marattunk (3. ábra). Ez utóbbi furatot a szokásos analitikai célokra (elfüstölés, magasabb hőmérsékleten való szárítás) alkalmaztuk. A tömb lehetővé teszi, hogy a szűrőtölcsér kiszárítása ellenőrzött hőmérsékleten történjék. Későbbiekben úgy végeztük a blokk melegítését, hogy a legnagyobb furatba vizet öntöttünk és forrásba hoztuk. Így a blokk

egész tömege kb. 100 C°-ra melegedett. A melegítés megszüntetése után a vizet kiöntöttük, vagy a nyílást óraüveggel lefedtük, a tölcsért furatába helyezve szájával lefelé fordított hengerpohárral

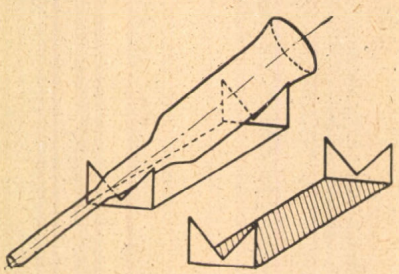


3. ábra

befedve szívatni kezdtük. Tapasztalataink szerint a csapadék 8—10 perc alatt eléri súlyállandóságát (2. táblázat). Biztonság okáért általában 15 percig szárítottuk így a csapadékot, miközben a fémtömb hőmérséklete kb. 80 C°-ra csökkent. A tömböt úgy állítva, hogy furata vízszintes legyen, hőmérővel és mikroégővel vagy elektromos fűtéssel felszerelve természetesen tetszés szerinti és állandó szárítási hőmérséklet is beszabályozható. A megrövidült szárítási idő miatt a levegő szűrése rendszerint elhagyható.

is könnyen elvégezhető a tölcsérben H_2-gázáramban.

A szűrőtölcsért szárítás után magas hengerpohárban helyezzük a mérleg mellé és Petri-csészével lefedjük. A hengerpohár aljára célszerű üvegszövetből vagy papírból kiszabott korongot helyezni. Exszikkátor nem megfelelő. A tölcsér kb. 20 perc múlva súlyállandó és mérhető. A mérleg serpenyőjére alumíniumlemezből készült bakot helyezünk (4. ábra), mely a tölcsér legördülését megakadályozza. E bakot célszerű mindig a mérleg mellett tartani és súlyát rákarcolni.



4. ábra

A csapadékot lemérés után lehetőleg minél előbbb eletávolítjuk a szűrőről. E célra azokat kémiai oldószereket használjuk, amelyeket zsugorított szűrőlemezek tisztítására is javasolnak. Az öregedett csapadék leoldása a szűrőről lényegesen nehezebb. Ha a szűrő pórusai a hosszas használat következtében eltömődtek, a szürőréteg könnyen kicserélhető újjal. Az üvegszalag ára filléreket tesz csupán ki.

Az eddig elkészített néhány tucat szűrőtölcsért igen jó eredménnyel használtuk tudományos

2. táblázat

Csapadékok szárítása

kb. 100 C°-ra előmelegített alumínium blokkban					vízlégszivattyúval való szívatás közben				
AgCl					$PbSO_4$				
Elméleti érték, g	Szárítás ideje, perc	Csapadék súlya, g			Elméleti érték, g	Szárítás ideje, perc	Csapadék súlya, g		
		I.	II.	III.			I.	II.	III.
0,1420	5	0,1529	0,1533	0,1553	0,2039	5	0,2182	0,2150	0,2169
	7	0,1438	0,1426	0,1449		7	0,2044	0,2043	0,2048
	10	0,1421	0,1422	0,1419		10	0,2042	0,2042	0,2038
	15	0,1420	0,1422	0,1421		15	0,2042	0,2043	0,2037

A szűrőtölcsér alakja lehetővé teszi azt is, hogy csapadékainkat gázáramban hőkezeljük. Az antimontriszulfidból például 300 C°-on CO_2-gázáramban az együtt levált kén elpárologtatható. A levegőmentes gázt átfúrt dugón keresztül vezetjük az alumínium blokkba helyezett vízszintes szűrőtölcsérbe. A csapadékot először 100—130 C°-on 2 óra hosszat szárítjuk, majd a hőmérsékletet 300 C°-ra növeljük, mikor is a tölcsért a dugó megvédése érdekében kissé kihúzzuk a fémtömbből és e hőfokon 2 óra hosszat melegítjük. A kén a tölcsér szárába kondenzál, ahonnan teljesen kidesztillálható, ha a tölcsér szárát mindjobban a fémtömbbe húzzuk vissza. Fémoxidok redukciója pontosságú súlyanalitikai módszereknél, valamint technikai elemzéseknél. Különösen jó eredményeket kaptunk $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\ H_2O$ csapadékkal alkoholos öblítés után hideg levegőáramban szárítva, AgCl-dal, $PbSO_4$- és $BaSO_4$-tal forró levegőáramban szívatással szárítva, Ca-oxaláttal 80 C°-os levegőáramban szárítva, Al-oxináttal 130 C°-on és Ni-dimetilglioximmal 110—120 C°-on szárítószekrényben való szárítás után.

A szűrőtölcsér hallgató laboratóriumban is jól alkalmazható, ha a megfelelő szűrési sebességet jó szivattyúkkal biztosítani tudjuk. Kezdők laboratóriumában hosszabb szárítási időt célszerű betartani.

A szűrőtölcsér olcsóságán és könnyű elkészíthetőségén kivül mindazokkal az előnyökkel rendelkezik, amelyekkel a gyári készítésű szűrőtégelyek. Reméljük, hogy használatuk a gyakorlatban mielőbb elterjed.

Összefoglalás

A gyárilag előállított üveg és porcelán szűrőtégelyek helyettesítésére üvegszalag szűrőbetéttel ellátott üveg szűrőtölcsért készítettünk. A szűrőtölcsért egyszerű üvegtechnikai felszereléssel ellátott laboratóriumban könnyen előállíthatjuk. A jenai üveg szűrőtégelyekhez hasonlóan a különböző szemcsenagyságú csapadékok szűrésére különböző pórusnagyságnak megfelelő szűrőket készítettünk, melyek súlyállandóság szempontjából is megfelelőeknek bizonyultak. A csapadékok súlyállandóságig való szárítása levegő vagy gáz átszívatással alumíniumblokkban 10—20 perc alatt elvégezhető. A szűrőtégelyek egyszerű előállíthatóságuk miatt üzemi és tudományos analitikai laboratóriumokban nyerhetnek alkalmazást.

Einfach bereitbares analytisches Glasfilter. *L. Erdey* und *I. Buzás*

Zur Ersetzung der fabrikmässig hergestellten Glas- und Porzelanfiltertigel wurde ein mit einem aus Glasband verfertigtem Filtereinsatz versehener Glasfiltertrichter bereitet. Der Filtertrichter lässt sich mit einfachster glastechnischer Ausrüstung bereiten. Ähnlich zu den jenaern Glasfiltertiegeln wurden zum Filtrieren von Niederschlägen verschiedener Korngrösse Filter bereitet, die verschiedener Porusgrösse entsprachen und die sich genügend gewichtsbeständig erwiesen. Eine in einem Aluminiumblock 10—20 Minuten unter Durchsaugen von Luft bzw. Gas dauernde Trocknung genügt zur Erreichung der Gewichtsbeständigkeit. Die Glasfiltertiegel können infolge ihrer einfachen Herstellungsweise in wissenschaftlichen und Betriebslaboratorien erfolgreich angewendet werden.

Budapest, Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke
Érkezett: 1955. IV. 14.

Aminosav-fémkomplexek papírkromatografiája

(Előzetes közlemény)

BECK MIHÁLY és CSÁSZÁR JÓZSEF

A közelmúltban rámutattunk arra, hogy az aminosavak papírkromatográfiájánál az aminosavak kölcsönhatása következtében jelentkező zavaró hatásokat az aminosavak karboxil- vagy amino-csoportjainak blokkírozásával lehet kiküszöbölni[1]. Az erre a célra legkézenfekvőbbnek látszó formaldehides, illetve salétromossavas reakciók alkalmazásával nem sikerült eredményt elérnünk[2]. Az aminosavak hajlamosak különböző fémekkel komplexek képzésére. A komplexképzésben mind az amino-, mind pedig a karboxil-csoport részt vesz. Megkíséreltük ezért különböző aminosav-fémkomplexek papírkromatográfiás vizsgálatát. Eddigi vizsgálataink szerint úgy látszik, hogy rézkomplexképzéssel kiküszöbölhető az aminosavak közötti kölcsönhatás, az aminosav-rézkomplexek könnyen kromatografálhatók és kimutatásukra igen érzékeny módszert sikerült találni.

Az aminosav-fémkomplexek előállítására az aminosavak vizes oldatát a megfelelő fémkarbonáttal (az UO_2-glicin komplex előállítására uranilacetáttal) enyhe melegítés közben rázogattuk. A kromatografálást felszálló módszerrel végeztük, dioxán : víz (80 : 20) oldószerrel. Kísérleteinkhez Macherey—Nagel 214, Whatman No. 1. és Schleicher—Schüll 2043/a papírokat használtunk és legalkalmasabbnak a legutóbbit találtuk. Az előhívásra három lehetőség kínálkozik:

1. Az aminosav komponenst reagáltatjuk ninhidrinnel, de ekkor előzőleg a komplexet el kell roncsolnunk. Erre a célra a kompexon III alkalmasnak mutatkozott.

2. A komplex fémkomponensének kimutatására megvizsgált számos reagens közül a rubeánsav (0,2%-os etanolos oldat) és a 8-oxikinolin (0,2%-os etanolos oldat) bizonyult a legmegfelelőbbnek.

3. A fémkomponens kimutatásakor, a rubeánsavas, illetve az oxinos reakció közben szabaddá válik az aminosav is, amely most már ninhidrinnel szintén előhívható. Ez utóbbi kettős előhívás természetesen a legérzékenyebb.

Néhány aminosav-rézkomplex R_f-értéke a következő:

glutaminsav	0,31
glicin	0,22
alanin	0,36
arginin	0,07
prolin	0,41
lizin	0,03

A lizin esetében a rézkomplex előállításához egy esetben hidrokloridját használtuk, a másik esetben ezt a rézkarbonáttal való reakció előtt ammóniával semlegesítettük. Az első esetben kapott termék két foltot adott (R_f : 0,03, 0,27), és a két folt között szabad aminosav helyezkedett el.

Arginin és glutaminsav, illetve lizin és glutaminsav rézkomplexeinek együtt kromatografálásakor az egyes aminosav-komplexek R_f értékei ben semmi változás nem észlelhető.

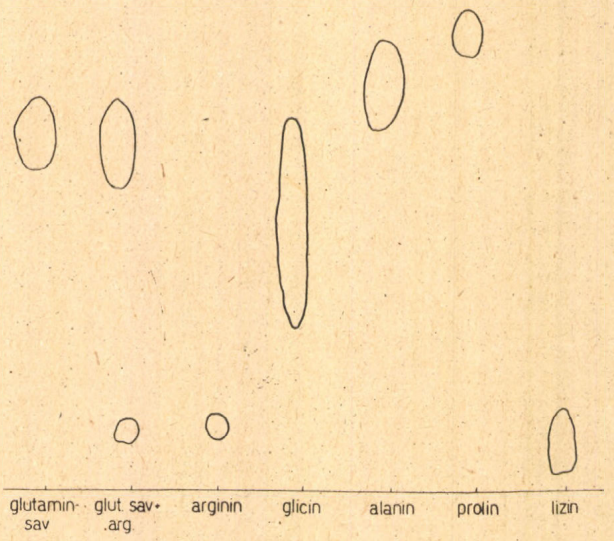
[1] *Beck M.* és *Ébrey P.*: Magy. Kém. Folyóirat, *59*. 1953. 350.

[2] *Ébrey P.* és *Beck M.*: Kísérletes Orvostudomány, *7*. 145. 1955.

A glicin néhány fémkomplexének R_f-értéke a következő:

Cu^{2+}	0,22
Ni^{2+}	0,19
Co^{2+}	0,18
UO_2^{2+}	0,14

A glicin réz- és nikkelkomplexe kissé elnyúlt foltot ad, amely talán cisz-transz izomerek felléphésével magyarázható.



1. ábra

Vizsgálatainkat kiterjesztjük egyéb aminosavak fémkomplexeire is.

Összefoglalás

Az aminosavak együtt kromatografálásakor jelentkező zavaró hatások kiküszöbölhetők, ha a szabad aminosavak helyett ezek rézkomplexeit kromatografáljuk.

Paper chromatography of metal complexes of amino acids. (Preliminary communication) *M. T. Beck* and *J. Császár*

The elimination of the interfering interaction between the amino acids can be achieved through complex formation with some metal ions, especially with Cu^{2+}.

Filter paper used: Schleicher—Schüll 2083/a.

Solvent: Dioxane-water (80 : 20)

Development: At first spraying with rubeanic acid, then with ninhydrine.

R_f value of some amino acids-cupric complexes are as follows: glutamic acid: 0,31, glycine 0,22, alanine 0,36, arginine 0,07, proline 0,41 and lysine 0,03.

At simultaneous chromatographying of the cupric complexes of the arginine and glutamic acid, further lysine and glutamic acid, no changing of the R_f values of each amino acids could be observed.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete; Általános és Fizikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1955. III. 14.

Helyesbítés

Benkő Jenő: »**Összefüggések az anyagok fizikai állandói között**« című, a Magyar Kémiai Folyóirat 61. évf. 9. számában megjelent közleményében a 259. oldal utolsó és a 260. oldal első két egyenletében az M és az n betűk fölé gyökjelek teendők. A három egyenlet helyesen:

$$F = \frac{1000\, d \sqrt{n}}{\sqrt{M}}$$

$$F = 0{,}25\, p \sqrt{M\, n}$$

$$\frac{1000\, d \sqrt{n}}{\sqrt{M}} = 0{,}25\, p \sqrt{M\, n}$$

Közleményeink kivonatosan is csak lapunkra való hivatkozással vehetők át
Egyes cikkek teljes egészében való átvételéhez a szerző és a szerkesztőség külön engedélye szükséges
Felelős szerkesztő: Erdey-Grúz Tibor — Felelős kiadó: Solt Sándor — Szerkesztőség: Budapest, VIII., Puskin utca 11—13. Távbeszélő: 130—282
Készült 870 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült
Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 37813/55 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc