SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára
Lelt. napló: VI. b Lsz.: 535.
csoport: szám.

Magyar Kémiai Folyóirat

63. évfolyam, 1957

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

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, 1957

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

Abszorpció sebessége, etiléné, vízben 165
Adszorpciós indikáció mechanizmusa, metanilsárgáé 28
Adszorpciós izotermák meghatározása frontális gázkromatográfiával 143
Adszorpciós mérleg, hidrosztatikai, gázok (gőzök) adszorpciójának mérésére 14
Ady Endre 348
Ag^+ radiometriás titrálással való meghatározása ^{131}J indikátor felhasználásával 269
Akkumulátor, cink—ezüst 93, 334
Alkáliföldfémek lángfotometriás meghatározása fémek jelenlétében 206
Alkálihidroxidok és alkálikarbonátok egymás melletti meghatározása 325
Almássy Gyula 359
Alumínium anódikus sajátságai 329
Alumíniumalkoholátok vizsgálata 172
Alumínium-halogénalkoholátok stabilitása 183
Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein-Ponndorf-Verley-redukciónál 5
Alumíniumklórizopropilát reakciója nátriumborohihriddel 92
Aminosavkészítmények tisztasági vizsgálata 322
Antihisztaminok vizsgálata 1, 23
Antikatalízis (katalízis—inhibició) alkalmazása az analitikai kémiában 39
Anyarozsalkaloidok (natív) ultraibolya spektrofotometriás meghatározásához 197
Autooxidáció vizsgálata, nátriumditionité 41
Ádám János 206
Árameloszlás polarizálható higany elektródon 109
Áramsűrűségnek polarizálható higany elektródon való eloszlása 114

Bakácsné Polgár Erzsébet 325
Bakos Miklós 52, 56
Balló Rudolf 351
Bayer Jenő 124, 197, 327
Bárium, kis mennyiségű, lángfotometriás meghatározása báriumszulfáttartalmú anyagban 188
Beke Dénes 67, 265
Benkő István 78
Bíróné Sugár Edit 252
Bognár János 46, 309
Bognár Rezső 341
Braun Tibor 39
Bromatometriás mérések 264
Buzágh Aladár 132

Cianokomplexképző fémek brómciánon át történő meghatározása 229
Cink—ezüst akkumulátor 93, 334
Cirkonium térfogatos meghatározása 295
Clauder Ottó 27
Coulometriás titrálás állandó áramerősséggel 100
Csákvári Béla 97
Cu^+ radiometriás titrálással való meghatározása ^{131}J indikátor felhasználásával 269
Czike Kálmán 95

Dede László 151
Deutériumoxid-tartalom, vízé, meghatározása fagyáspont-méréssel 95
Dévay József 109, 114, 117, 168
N, O-Diacilvegyületek szelektív O-dezacidlezése 176
Ditionitek analitikája és kémiája 61
Dobos Dezső 329

Ecetsavanhidrid és higany(II)acetát együttes alkalmazása jégecetes közegben történő titrálásoknál 94
Elektrolizáló edény polarográfiás sorozatvizsgálatokhoz 91
Elektródok potenciálváltozása váltóáram hatására 168
Erdey-Grúz Tibor 221, 237, 242
Erdey László 153, 180
Etilén abszorpciókjának sebessége vízben 165
Ettre Lászlóné 206
Ezüstoxalát termikus bomlása 252

Fabricius Imre 286
Fagyáspont-méréssel víz deutériumoxid-tartalmának meghatározása 95
Farády László 19
Farkas Loránd 271
Fehér István 213
Fejes Pál 143
Fenolok és karbonsavak meghatározása egymás mellett 95
Ferricianidos oxidációk általános katalizátora az ozmiumtetroxid 294

Fémkatalizis a műszaki gyakorlatban 302
Fémnyomok meghatározása színképelemzéssel természetes vizekben 297
Fluidizált ágyak elméletéhez 38
Fodorné Csányi Piroska 95
Földes István 5
Földgázok hélium- és hidrogéntartalmának meghatározása eluciós kromatográfiával 216
F. Papp Éva 264
Friedl—Crafts- és a Fries-féle ketonszintézisek vizsgálata 11
Frontális gázkromatográfiával adszorpciós izotermák meghatározása 143
Fuchs Oszkár 1

Gál György 5, 92, 176, 183
Gázkromatográfia adszorpciós értelmezéséről 71
Gázok (gőzök) adszorpciójának mérésére hidrosztatikai adszorpciós mérleg 14
Gergely Artur 316
Géczy István 348, 351
Glikokoll bomlásának sebessége 192
G. Molnár László 294
Gráf László 71, 216
Guczy László 32
Gyenes István 94, 95
Gyimesi József 87

Halász István 14, 143
Harsányi Kálmán 265
Hartmann Hildegárd 295
Hélium- és hidrogéntartalom meghatározása, földgázoké, eluciós kromatográfiával 216
Hidrazinometriás mérések 294
Hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról 242
Hidrogénperoxid—jodid időreakció alkalmazása előadási kísérletként 338
Hidrosztatikai adszorpciós mérleg használata gázok (gőzök) adszorpciójának mérésére 14
Higany elektród polarizációs kapacitása 117
Higany(II)acetát és ecetsavanhidrid együttes alkalmazása jégecetes közegben történő titrálásoknál 94
Hoffmann Pál 32
Hollósné Rokosinyi Erzsébet 28
Horváth Tibor 284

Izokinolin-gyűrűzárási reakció 265
Izonikotinsav-hidrazid szintézise 284

Jarabin Zoltán 151
Japán akác (Sophora japonica L.) glükozidjainak vizsgálata 341
Jánosi Antal 19
Jellinek Olga 309
Jégecetes közegben történő titrálásoknál ecetsavanhidrid és higany(II)acetát együttes alkalmazása 94
^{131}J indikátor felhasználásával Ag^+, Pd^{2+}, Cu^+ radiometriás titrálással való meghatározása 269
Jodometriás vizsgálatok 273, 320
Josepovits Gyula 91
Jód autooxidációjához reakciókinetikai adatok higany(II)sóoldatokban 46

Kalcium-ionok meghatározása lángfotometriás titrálással 180
Karbonsavak és fenolok meghatározása egymás mellett 95
Kasszán Béla 87
Kasztreiner Endre 1
Katalízis—inhibició (antikatalízis) alkalmazása az analitikai kémiában 39
Kationok hatása platina anódok polarizációs potenciáljára, illetve az oxigéntúlfeszültségre 221
Keményítőfilmek kopásállósága 263
Ketonszintézisek vizsgálata 11
Kéthelyi József 229

Kicserélődési reakciók vizsgálata S^{35} radioaktív kénizotoppal 213
Király Dezső 124, 158
Király János 14, 143
Kiss László 93, 334
Klórpromazin néhány szintézise 286
Kobalt kimutatása és félkvantitatív meghatározása nikkel jelenlétében 358
Korbonits Dezső 265
Közeghatás vizsgálata a malonsav-monoetil-észter-K-só lúgos elszappanosításánál 32
Kőrös Endre 213, 229
Kőszénhamu nyomelemeinek meghatározása spektrográffal 78
Krasznai Istvánné 5, 92, 176, 183
Krausz Imre 358
Kraut Miklós 1, 23
Kugler Elvira 242
Kunz Alfons 201

Lakatos Béla 124
Lempert Károly 84
Lempert Károlyné 84
Lignin peptizációjáról 132
Litiumalumíniumszilikátok képződési viszonyainak vizsgálata 275
Litiumüveg elektród lúgos hibájának temperaturafüggéséről 97

Magyar Miklós 302
Malonsav-monoetil-észter-K-só lúgos elszappanosításánál közeghatás vizsgálata 32
Maros László 61, 213
Meerwein—Ponndorf—Verley-redukciónál alumíniumhalogénalkoholátok szerepe 5
Merkurimetriás titrálások redoxi indikátorokkal 309
Metanilsárga adszorpciós indikációjának mechanizmusa 28
Moldvai Rezsőné 275
Murányi Simon 97

Nagy Ferenc 14, 165
Nagy Mária 294
Nagy Zoltán 297, 359
Nátriumborohidriddel alumíniumklórizopropilát reakciója 92
Nátriumditionit autooxidációjának vizsgálata 41
Nikkel fotometriás meghatározása rubeánsavval 19
Nitrálás kevert savval 201
N. Pólyik Edit 297
N. Sugár Erzsébet 264
Nyilasi János 192
Nyomelemek, kőszénhamué, meghatározása spektrográffal 78

Oxigéntúlfeszültségre gyakorolt hatása kationoknak platina anódokon 221
Oxigéntúlfeszültségre gyakorolt hatása váltóáramnak platina anódon, kénsavoldatban 237
Oxitetraciklin elkülönítése 87
Ozmiumteroxid mint a ferricianidos oxidációk általános katalizátora 294

Papírkromatográfia, hígításos, elméletéhez 104
Pászthory Imre 52, 56
Pd^{2} radiometriás titrálással való meghatározása ^{131}J indikátor felhasználásával 269
Periódikus függvények 124
Peptizáció, ligniné 132
Perlné Molnár Ibolya 358
Péter Ferenc 41, 233, 289
Polarizációs potenciálra gyakorolt hatása kationoknak platina anódokon 221
Polarizálható higany elektródon árameloszlás 109
Polariográfiás sorozatvizsgálatokhoz elektrolizáló edény 91
Polimerek, szintétikusak 351
Polimerek, szintétikus, lineárisak 348
Potenciálváltozás váltóáram hatására 168
Prunitrin szintézise 271
Pungor Ernő 28, 149, 188
Puskás Mária 341

Ramaszéder Károly 263
Radiofrekvenciás titráló berendezés 149
Reich Antónia 242
Reszerpin és bomlástermékeinek papírkromatográfiás vizsgálata 327
Rézkatalizátorok vizsgálata 52, 56
Rézkomplexek katalizáló hatása a glikokoll bomlásának sebességére 192
Rubeánsav alkalmazása nikkel fotometriás meghatározására 19
Rusznák István 348
Rutin mint szervetlen-analitikai reagens 151

S^{35} radioaktív kénizotóppal kicserélődési reakciók vizsgálata 213
Safarik Imre 221, 237
Salétromossav hatása tirozinra 233
Sárosi Szilvia 46
Schay Géza 14, 143
Schiller Pál 269
Schneer Anna 295
Schulek Elemér 61, 213, 229, 322
Schügerl Károly 52, 56
Simonyi István 11, 172, 210
Solymosi Frigyes 294, 313
Spitz Dénes 27
Svehla Gyula 180, 338

Szabadváry Ferenc 153
Szabó Zoltán 158, 252
Szabó Zoltán László 322
Szabó Vince 341
Szalicilaldehid, szalicilsav és szalicilsavészterek fluoreszcenciás meghatározása 210
Szalontai Károly 100
Szalzolin-analogonok szintézise 67
Szarvas Pál 151, 316
Szádeczky Kardoss Géza 78
Szántay Csaba 67
Szekeres László 264, 273, 294, 320, 325
Szelenit gyors meghatározása káliumferricianid mérőoldattal 313
Szendrey István 100
Szentjóbi Ottó 104
Székely Gyula 329
Szintetikus lineáris polimerek 348
Szintetikus polimerek 351
Szolcsányi Pál 38

Tar Ildikó 132
Termikus bomlás, ezüstoxaláté 252
Ti(IV) aszkorbinsavas reakciója Fe(III) és dehidroaszkorbinsav jelenlétében 316
Tirozinra salétromossav hatása 233
Tokár Géza 11, 172, 210
Toldy Lajos 1, 23, 27, 284, 286
Torziós mérleg a kémiai laboratórium számára 158
Tóth István 201
Tóth József 71, 216
Tölgyessy György 269
Tuberkulosztatikus hatású anyagok 27

Urán éteres kivonással egybekötött meghatározásához készülék 359

Van Slyke-módszer, módosított 289
Varga László 1, 284
Varsányi György 233
Variaminkék mint kolorimetriás reagens 153
Váltóáram hatása az oxigéntúlfeszültségre platina anódon kénsavoldatban 237
Vándorlási mechanizmusa a hidrogén- és hidroxilionnak 242
Veres Sándor 32
Vérnyomáscsökkentők 84
Víz deutériumoxid-tartalmának meghatározása fagyáspont-méréssel 95
Vizekben fémnyomok meghatározása 297

Zapp Erika 188
Zemplén Géza 271
Zichy Ernő 104
Zöld Ernő 93, 334

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

43432/57 — Akadémiai Nyomda Budapest — Felelős vezető: Bernát György

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam. 1957. január

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

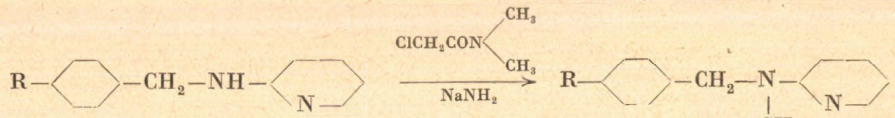
Vizsgálatok az antihisztaminok köréből I.

Helyettesített savamidok előállítása és redukciója $LiAlH_4$-del

KRAUT MIKLÓS, TOLDY LAJOS, KASZTREINER ENDRE, FUCHS OSZKÁR és VARGHA LÁSZLÓ

A gyógyászatban használatos antihisztaminokkal szerkezeti rokonságban álló néhány savamid típusú vegyületet állítottunk elő hatásuk vizsgálata céljából.

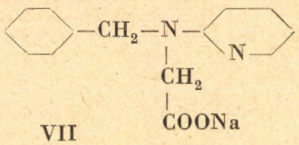
Egyik kiindulási anyagul 2-benzilaminopiridint (I), illetve helyettesített 2-benzilaminopiridineket (II, III) alkalmaztunk, melyeket toluolos közegben nátriumamid segítségével klórecetsavdimetilamiddal kondenzálva nyertük az N-(p-R-benzil)-N--(2-piridil)-glicin-dimetilamidokat (IV, V, VI).



I R = H
II R = OCH_3
III R = Cl

IV R = H
V R = OCH_3
VI R = Cl

A kondenzáció csak alacsony — mintegy 30—35°-os — hőmérsékleten vezet kielégítő módon a kívánt amidokhoz, magasabb (80° feletti) hőmérsékleten az N-en helyettesített glicinek nátriumsója keletkezik, pl. az N-benzil-N-(2-piridil)-glicin--Na (VII).

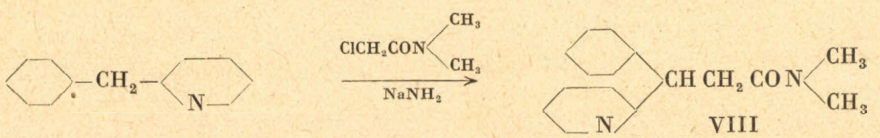


VII

Lényegileg hasonló módon állítottuk elő 2-benzilpiridinből a β-fenil-β-(2-piridil)-propionsav-dimetilamidot (VIII) is.

A IV, V, VI, VIII savamidok — ismert elv szerinti[1, 2, 3] — $LiAlH_4$-es redukciója a megfelelő tercier aminokhoz vezet, melyek klórhidrátjai jól ismert hatásos antihisztaminikumok. Ezáltal egyszersmind ezek új szintézisét valósítottuk meg. Így IV-ből N-benzil-N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiamint (IX), V-ből N-(p-metoxibenzil)-N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiamint (X), VI-ból N-(p-klórbenzil)--N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiamint (XI), VIII-ból pedig 1-fenil-1-(2′-piridil)-3-dimetilaminopropánt (XII) állítottunk elő.

A IV, V, VI, VIII amidok a nekik megfelelő IX, X, XI, XII aminoknál 100—200-szor gyengébb antihisztamin hatást mutattak.* Más típusú amidokkal kapcsolatban, általában hasonló csekély antihisztamin hatásról számolnak be *Villani* és munkatársai[4].



VIII

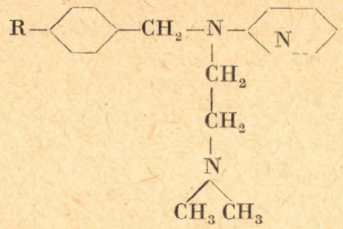
[1] *R. F. Nystrom, W. G. Brown:* J. Amer. Chem. Soc., *70.* 1948. 3738.

[2] *A. Uffer, E. Schlittler:* Helv. Chim. Acta, *31.* 1948. 1397.

[3] *V. M. Mičovič, M. Lj. Mihajlovič:* J. Org. Chem., *18.* 1953. 1190.

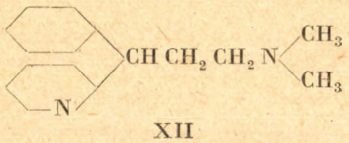
* A farmakológiai vizsgálatokat a Gyógyszeripari Kutató Intézetben *Gyermek László* végezte.

[4] *F. J. Villani* & al.: J. Amer. Chem. Soc., *72.* 1950. 2724.



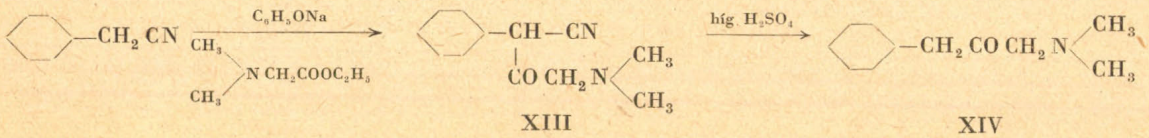
IX R = H
X R = OCH_3
XI R = Cl

IX · HCl = Pyribenzamin
X · HCl = Neoantergan
XI · HCl = Synopen
XII · HCl = Trimeton



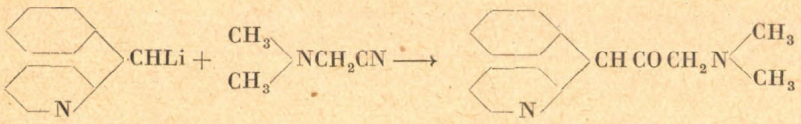
XII

XII szintézisét még az alábbi vázlat szerint is megkíséreltük :



XIII

XIV



XV

Ennek kapcsán az 1-fenil-3-dimetilamino-aceton (XIV) új szintézisét valósítottuk meg. Ehhez támpontul a benzilcianid és etilacetát Claisen-kondenzációján alapuló ismert 1-fenil-aceton szintézis szolgált,[5] melynek használhatósága így dimetilamino-ecetsavetilészter alkalmazása esetén is igazolódott.

Sajnos azonban XIV-et nem sikerült 2-brómpiridinnel, 1-fenil-1-(2′-piridil)-3-dimetilamino-acetonná (XV) kondenzálni, sőt e kondenzációra a XIII sem mutatott hajlandóságot. A XV-öt végül is 2-benzilpiridin-litiumnak dimetilaminoacetonitrillel való reakciójával állítottuk elő. Az oxalátjával jól jellemezhető XV sem szemikarbaziddal sem fenilhidrazinnal nem reagált és *Clemmensen*, továbbá *Wolf—Kizsnyer* szerint nem sikerült XII-vé redukálni.

Kísérleti rész*

N-*benzil*-N-(2-*piridil*)-*glicin-dimetilamid* (IV)

Hőmérővel és csepegtető tölcsérrel ellátott 2 literes gömblombikban, keverés közben, 136 ml absz. toluolban 43,2 g (0,85 mól) 77%-os porított nátriumamidot szuszpendálunk, majd 2 óra alatt hozzácsepegtetjük 73,6 g (0,4 mól) 2-benzilaminopiridin[6] (I) 1080 ml absz. toluolban készült oldatát. A belső hőmérsékletet, mely az adagolás folyamán 30—32°-ra emelkedik, további 10 perc alatt 35°-ra emeljük és félórán át e hőfokon tartjuk. Ezután 20°-ra hűtjük, s ugyanezen hőfokon további keverés közben 4 óra alatt 97,2 g (0,8 mól) klórecetsavdimetilamidot csepegtetünk hozzá, majd az elegyet 1 órán át 35°-on tartjuk. Éjszakai szobahőmérsékleten való állás után a kivált kocsonyás csapadékot leszívatjuk s benzollal mossuk. Az egyesített szűrleteket vákuumban, 50°-os vízfürdőről bepároljuk s az olajos maradékot 60 ml absz. alkohollal eldörzsöljük. Az így nyert kristálypépet éjszakán át jégszekrényben állni hagyjuk, majd leszívatjuk és 3 × 6 ml jéghideg absz. alkohollal mossuk. A kapott nyers IV-et (41,6 g) 62 ml absz. alkoholból átkristályosítjuk. Termelés : 23,8 g, 22,2%. Op.: 99—101°. Keverék-op. I-gyel : 73—74°.

Analízis : $C_{16}H_{19}ON_3$ (269)
Számított : N : 15,6%
Talált : N : 15,85%

Ennek kapcsán az 1-fenil-3-dimetilamino-aceton (XIV) új szintézisét valósítottuk meg. Ehhez támpontul a benzilcianid és etilacetát Claisen-kondenzációján alapuló ismert 1-fenil-aceton szintézis szolgált,[5] melynek használhatósága így dimetilamino-ecetsavetilészter alkalmazása esetén is igazolódott.

Sajnos azonban XIV-et nem sikerült 2-brómpiridinnel, 1-fenil-1-(2′-piridil)-3-dimetilamino-acetonná (XV) kondenzálni, sőt e kondenzációra a XIII sem mutatott hajlandóságot. A XV-öt végül is 2-benzilpiridin-litiumnak dimetilaminoacetonitrillel való reakciójával állítottuk elő. Az oxalátjával jól jellemezhető XV sem szemikarbaziddal sem fenilhidrazinnal nem reagált és *Clemmensen*, továbbá *Wolf—Kizsnyer* szerint nem sikerült XII-vé redukálni.

N-*benzil*-N-(2-*piridil*)-N′ : N′-*dimetil-etiléndiamin* (IX)

9,6 g (0,0357 mól) IV-et 5 g (0,104 mól) $LiAlH_4$ 200 ml absz. éteres oldatával 24 órán át visszafolyós hűtő alatt forralunk, majd a $LiAlH_4$ feleslegét 40 ml etilacetáttal elbontva, az oldatot szűrjük. Az éter lepárlása után 1,7 mm-en 185—195°-on 4,55 g (50%-os termelés) IX desztillál át, melynek klórhidrátja 187—188°-on olvad. A termék, ismert módon készült[7] Pyribenzaminnal nem ad op.-depressziót, s azzal minden tekintetben azonosnak bizonyult.

Analízis : $C_{16}H_{22}N_3Cl$ (291,5)
Számított : N : 14,4%
Talált : N : 14,65%

N-(*p*-*metoxibenzil*)-N-(2-*piridil*)-*glicin*-*dimetil-amid* (V)

9,33 g (0,185 mól) 77%-os nátriumamid 30 ml absz. toluolban készült szuszpenziójához keverés közben 10 perc alatt 18,19 g (0,085 mól) 2-p-metoxibenzilaminopiridin[6] (II) 420 ml 80°-os absz. toluolban készült oldatát csepegtetjük, majd az elegyet 20°-ra hűtjük. E hőfokon 45 perc alatt 20,7 g (0,17 mól) klórecetsavdimetilamidot adagolunk. Ezután a hőmérsékletet 15 perc alatt 35°-ra emelve, e hőfokon további 1 órát keverjük. 20°-ra való hűtés után a csapadékot centrifugálással ülepítjük,

* Az olvadáspontok korrigálatlanok.

[5] Org. Synth. Coll. Vol. II. 487. old.

[6] *J. A. Kaye, I. C. Kogan :* Rec., *71.* 1952. 309.

[7] *C. P. Huttrer, C. Djerassi* & al. : J. Amer. Chem. Soc., *68.* 1946. 1999.

s az üledéket benzollal mossuk. Az egyesített toluol-benzolos oldatokat 40—50°-on vákuumban bepároljuk. A részben kristályos maradékot (30 g) 11 ml jéghideg absz. alkohollal eldörzsöljük, leszívatjuk, s kevés jéghideg absz. alkohollal mossuk. Így 11 g 100—110°-on olvadó nyers V-öt nyerünk, melyet 17 ml absz. alkoholból újra átkristályosítunk. A kapott 10,1 g, 110—116°-on olvadó terméket 70 ml forró acetonban oldjuk, s 20°-ra hűtve félóra múlva leszívatjuk. Termelés : 3,16 g (12,4%). Op.: 119—120°. Keverék-op. II-vel : 100—105°.

Analízis : $C_{17}H_{21}O_2N_3$ (299)
Számított : C : 68,2%, H : 7,02%
Talált : C: 68,9%, H : 7,03%

N-(*p-metoxibenzil*)-N-(2-*piridil*)-N′ : N′-*dimetil-etiléndiamin* (X)

4,2 g (0,0875 mól) $LiAlH_4$ 208 ml absz. éteres oldatához 9 g (0,0301 mól) V-öt adunk és visszafolyós hűtőn 20 órán át forraljuk.

Az el nem reagált $LiAlH_4$ etilacetáttal történő elbontása és szűrés után az oldatot frakcionáljuk. A X 2 mm-en 185—190°-on desztillál. Termelés : 4,3 g (50%). Pikrátja 165—167°-on olvad (bomlás közben), mely az ismert módon készült[7] X-ből nyert pikráttal nem ad op.-depressziót. Fenti módon készült X klórhidrátja farmakológiai hatás szempontjából is teljesen megegyezőnek bizonyult az autentikus Neoantergánnal.

N-(*p-klórbenzil*)-N-(2-*piridil*)-N′ : N′-*glicin-dimetilamid* (VI)

3,73 g (0,093 mól) 77%-os nátriumamid 11 ml absz. toluolos szuszpenziójához keverés közben 160 ml absz. toluolban oldott 7,45 g (0,034 mól) 2-(p-klórbenzil)-aminopiridint[8] csepegtetünk, majd az elegyet 20 percen át 75°-on keverjük. Ezután 30°-ra hűtve 45 perc alatt hozzácsepegtetünk 8,25 g (0,068 mól) klórecetsavdimetilamidot és 70 percen át 35°-on keverjük. Éjszakai szobahőmérsékleten való állás után a kivált nátriumkloridot leszívatjuk, és a szűrletet 50°-on vákuumban oldószermentesítjük. A részben kristályos maradékot 4,2 ml jéghideg absz. alkohollal eldörzsöljük és az oldatlanul visszamaradó nyers VI-ot leszívatjuk. A szűrőn 4 × 6 ml jéghideg absz. alkoholos éterrel (1 : 1) és 5 ml 0°-os absz. éterrel mossuk. A 3,3 g súlyú VI-ot 17,6 ml forró absz. alkoholban oldjuk, 20°-ra hűtjük, azonnal nuccsoljuk és 5 ml 20°-os absz. alkohollal mossuk. Termelés : 2,6 g (25,2%). Op.: 158°.

Analízis : $C_{16}H_{18}ON_3Cl$ (303,5)
Számított : Cl : 11,7%, N : 13,85%
Talált : Cl : 11,8%, N : 14,3%

N-(*p-klórbenzil*)-N-(2-*piridil*)-N′ : N′-*dimetil-etiléndiamin* (XI)

135 ml $LiAlH_4$-en szárított éterhez 0,18 g (0,00375 mól) $LiAlH_4$-et adunk, s 1 órán át visszafolyós hűtő alatt forraljuk. Ezután jeges hűtés közben 0,86 g (0,00284 mól) VI-ot adunk hozzá és további 5 órán át forraljuk. Éjszakai állás után a $LiAlH_4$ feleslegét 3 ml etilacetát hozzáadásával elbontjuk és az elegyet megszűrjük. A szűrletből az étert lepároljuk és a maradékot frakcionáljuk. A 0,2 mm-en 150—160°-on forró párlatot 0,2 mm-en újból frakcionálva 154—155°-on 0,574 g (70%) XI desztillál át, melynek klórhidrátja 172—174°-on olvad és más úton készült Synopen-nel[9] (XI) nem ad op.-depressziót.

N-*benzil*-N-(2-*piridil*)-*glicin*-Na (VII)

13,8 g (0,27 mól)) 77%-os nátriumamidnak 65 ml 60°-os absz. toluolban készült szuszpenziójába keverés közben 15 perc alatt 37,67 g (0,206 mól) 2-benzilaminopiridint adunk. A hőmérsékletet további keverés közben 1 óra alatt fokozatosan 95°-ra emeljük, majd ½ óra múlva 100°-ra. 2 órás 100°-on való keverés után az ammónia-fejlődés megszűnik, jeléül annak, hogy a 2-benzilaminopiridin-nátrium képződése befejeződött. A kapott sötétvörös oldatot 70°-ra hűtjük, s további keverés közben hozzácsepegtetünk 35 g (0,288 mól) klórecetsavdimetilamidot. Az elegy megbarnul és konyhasó-kiválás jelentkezik. 5 órai 100—105°-on való keverés után szobahőmérsékletre hűtjük, 60 ml vizet csepegtetünk hozzá, s a kivált változatlan 2-benzilaminopiridin (1 g) leszívatása után a toluolos fázist elválasztjuk. Ezt 4 × 100 ml n és 3 × 20 ml 5 n sósavval kirázzuk. Az egyesített savanyú kivonatokat néhány olajcsepp eltávolítása céljából éterrel extraháljuk, majd 0 és +5° között 5 n NaOH-dal (kb. 52 ml) p_H = 7-re állítjuk be. A részben kristályosan kivált termékből 200 ml éterrel 20 g változatlan 2-benzilaminopiridint vonhatunk ki, az éterben oldhatatlan részt pedig (1,35 g) 40 ml kloroformmal távolítjuk el. Ezután a vizes fázishoz jéghűtés közben 5 g szilárd nátriumhidroxidot adunk, s a kiváló sötét kátrányos olajat 50 ml kloroformban felvesszük. További 15 g szilárd nátriumhidroxid hozzáadása után összefonódott tűs kristályokból álló kiválás keletkezik, melyet leszívatunk. Termelés : 15,5 g. Ezt 130 ml alkoholból átkristályosítva 7 g 296°-on olvadó VII-et nyerünk.

Analízis : $C_{14}H_{13}O_2N_2Na$ (264)
Számított : N : 10,6%, Na : 8,7%
Talált : N : 11,1%, Na : 9,0%

β - Fenil - β - (2 - piridil) - propionsav - dimetilamid (VIII)

350 ml vízmentes cseppfolyós ammóniában 6,2 g (0,27 atom) nátriumból a szokásos módon nátriumamidot készítünk, majd a hűtést eltávolítjuk és a forrásban levő ammóniás nátriumamid-oldathoz 41 g (0,242 mól) 2-benzilpiridint[10] csorgatunk. Félórás keverés után a vörös színű oldathoz 1 óra alatt hozzácsepegtetjük 36,45 g (0,3 mól) klórecetsavdimetilamid 200 ml absz. éterben készült oldatát. A vörös szín barnássá változik és csapadék képződik. További 1 órás keverés után éjszakán át állni hagyjuk. Ezután 200 ml vizet adunk hozzá, majd

[8] *I. R. Vaughan* & al. : J. Org. Chem., *14.* 1949. 228.

[9] 140.013 sz. magyar szabadalom.

[10] *K. E. Crook :* J. Amer. Chem. Soc., *70.* 1948. 416.

az éter elválasztása után a vizes fázist 3 × 100 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres oldatokat izzított káliumkarbonáton megszárítjuk és frakcionáljuk. 0,5 mm-en 180—183°-on halványsárga olaj formájában 26,3 g VIII desztillál át, mely hűtőkeverékben lassan kristályossá dermed. Termelés: 43%. Éter—petroléterből (1 : 1) átkristályosítva op.: 95—96°.

Analízis: $C_{16}H_{18}ON_2$ (254)
Számított: N: 11,2%
Talált: N: 11,0%

1-*Fenil*-1-(2′-*piridil*)-3-*dimetilamino-propán* (XII)

5 g (0,147 mól) $LiAlH_4$ 150 ml absz. éteres szuszpenziójához keverés közben 1 óra alatt 9,07 g (0,358 mól) VIII 100 ml absz. éterben készült oldatát csepegtetjük. Az adagolás alatt önként forrásba jövő elegyet további 20 órán át forraljuk, majd jeges vízzel való hűtés közben másfél óra alatt 100 ml 25%-os kálilúgot csepegtetünk hozzá. A keletkezett voluminózus csapadékot leszívatjuk és éterrel többször kimossuk. Az elválasztott vizes fázist 3 × 25 ml éterrel extrahálva az egyesített éteres oldatokat izzított káliumkarbonáton megszárítjuk, majd az éter lepárlása után frakcionáljuk. 3—4 mm-en 142—145°-on 5,5 g kissé sárgás XII desztillál át.
Termelés: 63,5%.

Analízis: $C_{16}H_{20}N_2$ (240)
Számított: N: 11,66%
Talált: N: 11,7%

Oxalátja 151—152°-on olvad.

Analízis: $C_{18}H_{22}O_4N_2$ (330)
Számított: oxálsav: 26,9%
Talált: oxálsav: 27,1%

A termék minden tekintetben azonosnak bizonyult az ismert módon készült XII-vel[11].

α-Fenil-β-keto-γ-dimetilamino-vajsav-nitril (XIII)

8,85 g (0,385 atom) nátriumot 110 ml absz. etanolban oldunk és a forró oldathoz néhány perc alatt 45 g (0,385 mól) benzilcianid és 50 g (0,385 mól) dimetilamino-ecetsavetilészter elegyét csorgatjuk. Visszafolyós hűtőn való 3 órai forralás után az etanol főtömegét vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot 400 ml jeges vízbe öntjük, s a kapott oldatot 100 + 50 ml éterrel extraháljuk. A megszűrt vizes fázist jeges vízzel való hűtés közben 40 ml jégecettel megsavanyítjuk. A kivált halványsárga csapadékot leszívatjuk, vízzel, alkohollal és éterrel kimossuk. Termelés: 56 g (72%). Alkoholból átkristályosítva 230°-tól zsugorodik s 237—238°-on bomlik.

Analízis: $C_{12}H_{14}ON_2$ (202)
Számított: N: 13,85%
Talált: N: 13,48%

1-*Fenil*-3-*dimetilamino-propán-on*-(2) (XIV)

50 g (0,248 mól) XIII, 28 ml konc. kénsav és 50 ml víz elegyét 2 és ¼ órán át 120—127°-on melegítjük, mialatt 5,5 liter széndioxid távozik el. Ezután hűtés közben 90 ml 50%-os kálilúggal elegyítjük. A kapott sómasszát leszívatjuk, és a szűrőn éterrel gondosan kimossuk. Az elválasztott vizes fázist éterrel ismételten extraháljuk és az egyesített éteres oldatokat vízmentes káliumkarbonáton való szárítás után frakcionálva, 3 mm-en 91—95°-on 33,15 g színtelen olaj desztillál át. Termelés: 75,5%.

Analízis: $C_{11}H_{15}ON$ (177)
Számított: N: 7,93%
Talált: N: 8,6%

A XIV acetonos oldatából leválasztott oxalátja 144—146°-on olvad, a szokásos módon készült szemikarbazonja pedig 223°-on bomlik.

Az irodalom szerint XIV előállítása benzil-Mg-kloridból és dimetilaminoacetonitrilből történik[12]. Ennek részleteit azonban nem közlik, csupán XIV HBr-sójáról tesznek említést. Ezért XIV-et azonosítás céljából ezen elvileg már leírt módon is előállítottuk, s azt 45%-os termeléssel 9—10 mm-en 121—123°-on forró olajként nyertük, mely a fentebb kapott XIV-gyel minden tekintetben megegyező sajátságú volt.

1-*Fenil*-1-(2′-*piridil*)-3-*dimetilamino-propán-on*-2 (XV)

4,98 g (0,72 atom) apróra szeletelt litiumot nitrogénatmoszférában 180 ml absz. éterbe adagolunk, s 2 óra alatt hozzácsepegtetünk 56,7 g (0,36 mól) brómbenzolt, mialatt az elegy magától forrásba jön. További ½ óra forralás után az így kapott fenillitium-oldathoz 15 perc alatt 59,7 g (0,353 mól) 2-benzilpiridint csepegtetünk, majd ½ órát forraljuk. Ezután keverés közben 15 perc alatt 110 ml absz. éterben oldott 15,15 g (0,18 mól) dimetilaminoacetonitrilt csepegtetünk hozzá. Az adagolás alatt már forrásba jövő elegyet további 4 órán át forraljuk, majd hűtőkeverékben keverés közben óvatosan 300 ml jeges vizet adunk hozzá. Az éteres rész elválasztása után a vizes fázist 50%-os kálilúggal erősen meglúgosítjuk és 100 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres oldatokat 3 × 80 ml 10%-os sósavval extraháljuk, majd az egyesített vizes kivonatokhoz jéghűtés közben 180 ml 50%-os kálilúgot adunk. A kiváló olajat 5 × 100 ml éterrel felvesszük, s az egyesített éteres oldatokat vízmentes káliumkarbonáton megszárítjuk. Az éter lepárlása után visszamaradó 76,5 g barnásvörös olajból 170°-os olajfürdőről 5—6 mm-en az el nem reagált 2-benzilpiridint ledesztilláljuk (25,1 g). A maradék olajat a desztilláció közben fellépő bomlástermékek eltávolítására 200 ml 1,5 n sósavban oldjuk, s a savanyú oldatot 100 ml éterrel extraháljuk. A vizes fázist erősen meglúgosítva és kiéterezve 35,23 g nyers XV-öt kapunk, melyet 40 ml absz. etanolban 31 g vízmentes oxálsavval néhány percig forralunk. Lehűlés után 50 ml absz. étert adunk hozzá. Éjszakai jégszekrényben való állás után sárgás kristályos oxalát válik ki, melyet leszívatunk, s a szűrőn kevés absz. etanollal, majd acetonnal

[11] 831.696 sz. német szabadalom.
278.775 sz. svájci szabadalom.

[12] *T. Thomson, T. S. Stevens:* J. Chem. Soc., 1932. 2607.

mossuk. Termelés: 8 g. Op.: 176—177° bomlás közben, előzetes zsugorodás után.

Analízis: $C_{16}H_{18}ON_2$ (254)
Számított: N: 8,17%
Talált: N: 8,04%

Az eredménytelen redukciós kísérleteket az oxalátból felszabadított kristályosodásra nem hajlamos olajos XV-tel végeztük. Fentiek egy részét 1952-ben bejelentett szabadalmak tartalmazzák[13].

Összefoglalás

A Pyribenzamin, Neoantergan és Synopen néven ismert antihisztaminikumok új szintézisét valósítottuk meg oly módon, hogy 2-(p-R-benzil)-aminopiridinek és klórecetsavdimetilamid nátriumamid segítségével történő kondenzációja útján előállítottuk a N-(p-R-benzil)-N-(2-piridil)-glicin-dimetilamidokat, majd ezeket $LiAlH_4$-del redukáltuk. Hasonló módon a 2-benzilpiridin és klórecetsavdimetilamidból nyerhető β-fenil-β-(2-piridil)-propionsavdimetilamid $LiAlH_4$-es redukciójával Trimetonhoz jutottunk. Ezenkívül, a Trimeton szintézisére vonatkozó kísérletek kapcsán megállapítottuk, hogy a benzilcianidból és etilacetátból Claisen-kondenzáció, majd a kapott nitril elszappanosítása és dekarboxilezése útján történő fenilaceton szintézistípus bázisos észterek esetén is célhoz vezet. Ily módon előállítottuk az 1-fenil-3-dimetilaminoacetont. A közbenső termékként előállított savamidok (IV, V, VI, VIII) igen gyenge antihisztamin hatást mutattak.

[13] G. O. 232. sz. magyar szabadalmi bejelentés.
G. O. 245. sz. magyar szabadalmi bejelentés.

Untersuchungen über Antihistaminika I. Herstellung und $LiAlH_4$-Reduktion substituierter Säureamide. *M. Kraut, L. Toldy, E. Kasztreiner, O. Fuchs* und *L. Vargha*

Eine neue Synthese der unter den Namen Pyribenzamin, Neoantergan und Synopen bekannten Antihistaminika wurde in der Weise ausgeführt, dass man durch Kondensation der 2-(p-R-Benzyl)-aminopyridine und Chloressigsäuredimethylamid mittels Natriumamid die entsprechenden N-(p-R-Benzyl)-N-(2-pyridyl)-glycin-dimethylamide herstellt und diese sodann mit $LiAlH_4$ reduziert. In analoger Weise gelangte man zu Trimeton durch die $LiAlH_4$-Reduktion von β-phenyl-β-(2-pyridyl)-propionsäuredimethylamid, das aus 2-benzylpyridin und Chloressigsäuredimethylamid gewonnen wurde.

Ausserdem wurde — im Zusammenhang mit Versuchen, welche die Synthese des Trimetons bezweckten — festgestellt, dass die typische Phenylaceton-Synthese bestehend in der Claisen-Kondensation von Benzylcyanid und Essigsäureäthylester, und darauffolgender Verseifung und Decarboxylierung — auch im Falle von basischen Estern zum Ziele führt. Auf dieser Weise wurde das 1-Phenyl-3-dimethylaminoaceton hergestellt.

Die als Zwischenprodukte gewonnenen Säureamide (IV, V, VI, VIII) zeigen nur eine geringe Antihtistamin-Wirksamkeit.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet.
Érkezett: 1956. V. 19.

Alumínium-halogénalkoholátok szerepe a Meerwein–Ponndorf–Verley-redukciónál V.

α-Oximinoketonok redukciója

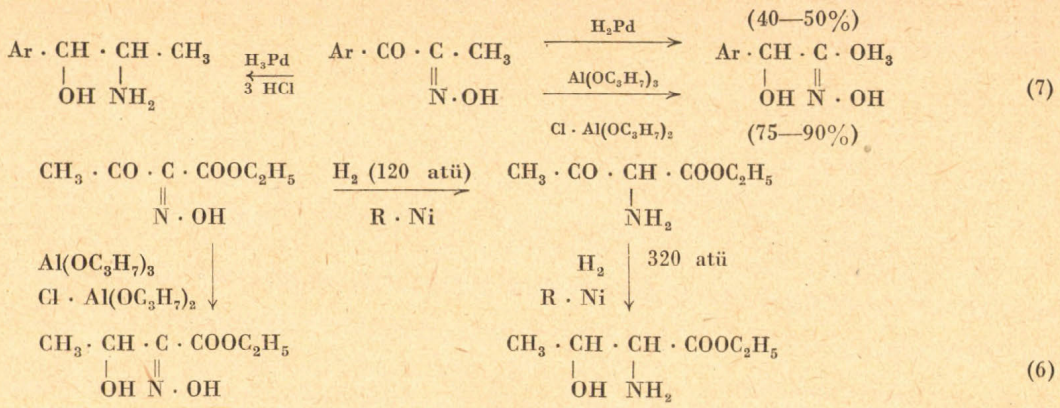
GÁL GYÖRGY, FÖLDESI ISTVÁN és KRASZNAI ISTVÁNNÉ

Dioxo-vegyületeket szelektíven lehet redukálni *Meerwein* módszere szerint, ha az egyik karbonilcsoportot enol-éter vagy acetál formájában védjük. Fenilglioxál-dimetilacetált alumíniumizopropiláttal 55%-os nyeredékkel lehet mandulasavaldehid-dimetilacetállá redukálni[1]. E módszer a szterán-vázas sorba tartozó dioxo-vegyületek parciális redukciójára is sikeresen alkalmazható volt[2, 3].

Az 1955. évi II. vegyészkongresszuson (Budapest) röviden említést tettünk azokról a vizsgálatokról, melyeket dioxo-vegyületek szelektív redukciójával kapcsolatban végeztünk. Ketonokból izonitrozálással könnyen és legtöbb esetben jó nyeredékkel előállítható α-oximino-ketonok alumíniumalkoholáttal végbemenő reakcióját ez ideig nem tanulmányozták. Néhány modellvegyületen elvégzett sikeres próba után érdemesnek látszott az α-oximino-ketonok Meerwein-redukciós módszerének kidolgozása. A redukcióval lehetővé válik alifás, aliciklikus és aromás sorba tartozó α-oxiketonok, α,γ-dioxi-β-oxo vegyületek és ezek származékainak egyszerű előállítása.

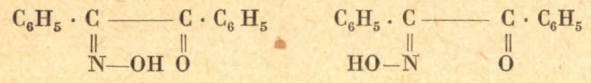
α-Oximino-ketonok katalitikus redukciójával, a kísérleti körülményektől függően α-aminoketonok, α-aminoalkoholok, α-oxi-aldoximok, illetve α-oxiketoximok vagy heterociklikus vegyületek állíthatók elő[4, 5].

[1] *R. Adams:* Org. Reactions, Vol. II. John Wiley & Sons, New York, 1944. 183. old.
[2] *Schindler, Frey, Reichstein:* Helv. Chim. Acta, *24.* 1941. 360.
[3] *Stodola, Kendell:* J. org. Chem., *6.* 1941. 839.
[4] *Adkins, Shriner: Gilman,* Organic Chemistry Vol. I. John Wiley & Sons, New York, 1943. 807. old.
[5] *McIlwain, Richardson:* Biochem. J., *33.* 1939. 45.



Az α-oximino-ketonokat alumínium-alkoxiddal történő redukciónál mutatott viselkedésük alapján célszerű két csoportba osztani. Az egyik csoportba azokat az α-oximino-ketonokat sorolhatjuk, melyeknél a két sztereoizomer oxim izolálása nem valósítható meg. Ezeknél a vegyületeknél az egyik izomer labilis, s így önállóan tartósan nem létezik, illetve ezek az izomerek oly nagy sebességgel alakulnak át egymássá, hogy csak rövid ideig léteznek s ezért kísérletileg megfoghatatlanok. Ide tartoznak az alifás sorozat α-oximino-ketonjai (izonitrózo-metiletilketon, izonitrózo-metilpropilketon stb.). Ezek a vegyületek alumíniumizopropilláttal, illetve alumíniumizopropilát és alumíniumhalogénizopropilát megfelelő arányú keverékével jó nyeredékkel redukálhatók a megfelelő α-ketol-oximokká.

Más oximino-ketonoknál, melyeknél a szin- és anti-izomer elkülöníthető, az egyes izomerek reakciósebessége között lényeges különbséget találunk. Modellvegyületként a benzilmonoxim izomerek redukcióját vizsgáltuk behatóbban.



β-Benzilmonoxim (szin-benzoil konfig.) op.: 113 C°

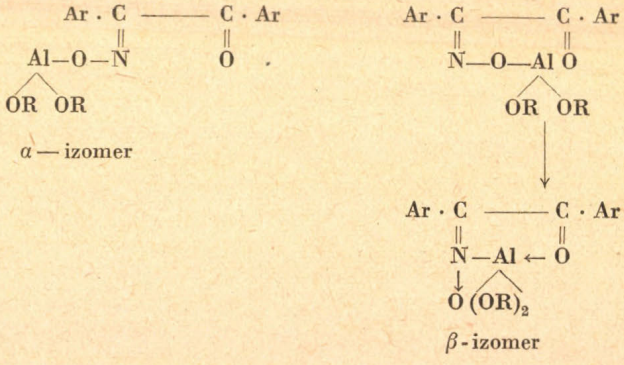
β-Benzilmonoxim (anti-benzoil konfig.) op.: 140 C°

Alacsony, 0—20 C° közötti hőmérsékleten végzett redukcióknál az alkalmazott oldószertől függően az anti-benzoil konfigurációjú α-izomer reakciósebessége közel kétszerese volt a β-izomerének. A reakciósebességek közötti különbség leghatározottabb CCl_4-os oldatban végzett redukcióknál, s a különbség legkisebb mérvű izopropanolos oldatban. Ha az izomer oximokat O-acil származékká vagy legcélszerűbben O-metiléterré alakítottuk át és ezen származékokat redukáltuk, a reakciósebességek közötti különbség csökkent és a redukció teljessé volt tehető, míg a szabad OH-csoportot tartalmazó oximoknál a β-izomer redukciója 50—55%-os értéknél megállt.

Taylor és *Marks*[8] a benzilmonoxim izomerek konfigurációjának megállapítását célzó vizsgálataiból — elsősorban a két sztereoizomer oxim benzolban való oldékonysági görbéinek meghatározásából és az ezekből felállított kvantitatív összefüggésekből — azt a következtetést vonták le, hogy mivel a β-izomer oldékonysága lényegesen nagyobb, az OH-csoportra jellemző fizikai tulajdonságok eltűntek, mert megfelelő térállás esetén (szin-benzoil konfiguráció) az OH-csoport H atomja és a donor atom között „koordinációs kötés" (H-híd) jött létre.

Hilbert és munkatársai[9] a benzilmonoximok széntetrakloridos oldatban végzett infravörös abszorpciós mérései alapján kétségkívül bizonyították, hogy mivel a β-izomernél is az OH-csoportra jellemző abszorpciós sáv jelentkezik, nem számolhatunk — legalábbis CCl_4-es oldatban — kelát szerkezettel a β-izomernél sem.

A β-benzilmonoxim karbonil-csoportjának a Meerwein-redukciónál észlelt csökkent reakcióképessége arra vezethető vissza, hogy az oxim, mint gyenge sav, az alumíniumizopropilátot bontani képes. A mindig feleslegben alkalmazott alumíniumizopropilát és oxim egymásra-hatásakor valószínűleg az oxim-diizopropoxialumíniumsója képződik, mely a kedvező térállás következtében (szin-benzoil) stabilis öttagú kelát gyűrűt képez. A képződött Al-kelát térszerkezete és elektroneloszlása ad magyarázatot a CO-csoport csökkent reakciókészségére. Az α-benzilmonoxim szerkezeténél fogva belső fémkomplexet nem képez[10] és „szabad" karbonil-csoportja alumíniumizopropiláttal könnyen redukálható.

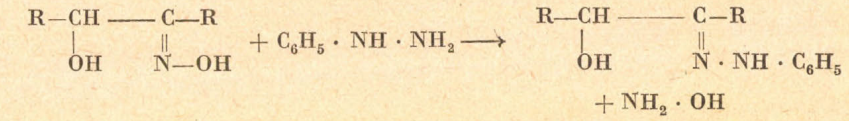


[6] *Adkins, Reeve:* J. Amer. Chem. Soc., *60.* 1938. 1328.
[7] *Hartung:* J. Amer. Chem. Soc., *50.* 1931. 3370.
Hartung, Munch: J. Amer. Chem. Soc., *51.* 1929. 2262.
Hartung, Munch, Deckert, Crossley: J. Amer. Chem. Soc., *52.* 1930. 3317.
[8] *T. W. Taylor, M. S. Marks:* J. Chem. Soc., 1930. 2302.

[9] *G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. Hendricks, U. Liddel:* J. Amer. Chem. Soc., *58.* 1936. 548.
[10] *Meisenheimer, Theilacker:* *Freudenberg*, Stereochemie. Deuticke, Leipzig, Vienna 1933. 1039. old.

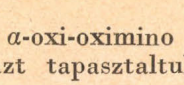
Bizonyításul, hogy a szin-acil konfigurációval rendelkező α-oximinoketonok fém-kelátjai *Meerwein* szerint valóban nem redukálhatók, elkészítettük a β-benzilmonoxim benzolban jól oldódó kobalt-kelátját. Alumíniumizopropiláttal, a kelát gyűrűbe „épített" karbonil-csoport egyáltalán nem redukálódott.

Az a kísérleti tény, hogy a β-benzilmonoxim mégis kb. 40—50%-ig redukálható, avval függ össze, hogy a két folyamat — 1. az alumíniumizopropilát bontása a redukálandó oxim által, illetve az alumíniumkelát képződése és 2. a karbonil-csoport redukciója — mérhető sebességgel és egymással párhuzamosan lejátszódó folyamatok. Azt, hogy az egyes folyamatok közül melyik váljék uralkodóvá, többé-kevésbé befolyásolni lehet a redukciónál alkalmazott oldószer milyenségével, a hőmérséklettel és a koncentrációval.



$$R{-}CH(OH){-}C(=N{-}OH){-}R + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \longrightarrow R{-}CH(OH){-}C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5){-}R + NH_2 \cdot OH$$

Az előállított α-oxi-oximino vegyületek reakcióit vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy az

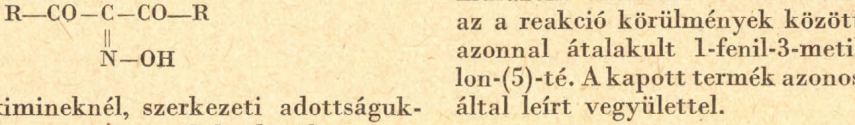


$$R{-}CH(OH){-}C(=N{-}OH){-}R'$$

(R és R' jelen esetben aromás gyököt, illetve az R' H-t is jelenthet) típusú vegyületek 3 mól fenilhidrazinnal ecetsavas közegben történő néhány órás melegítéssel feniloszazonokká alakíthatók át.

A reakció első lépésében hidroxilamin lehasadásával α-oxi-oxo-vegyület fenilhidrazonja képződik, mely a további két mól fenilhidrazinnal az ismert módon oszazonná alakul.

Hasonlóan reagált az β-oxi-α-ketovajsavetileszter-oxim 3 mól fenilhidrazinnal. A reakció folyamán keletkezett α, β-diketovajsavetileszter-difenilhidrazont azonban izolálnunk nem sikerült, mert az a reakció körülmények között alkoholvesztéssel azonnal átalakult 1-fenil-3-metil-4-fenilazo-pirazolon-(5)-té. A kapott termék azonos volt a *Bouveault*[12] által leírt vegyülettel.



$$R{-}CO{-}C(=N{-}OH){-}CO{-}R$$

típusú diketo-oximineknél, szerkezeti adottságuknál fogva az OH-csoport az egyik karbonil-csoporthoz viszonyítva szin-, a másikhoz viszonyítva pedig anti-állású. A szokásos módon Meerwein-redukciónak alávetve a fenti típusú vegyületeket, kb. 60—70%-ig történik meg a redukció, a keletkezett aceton mérése alapján. Az a CO-csoport, melyhez az OH anti-állású valószínű teljesen, a másik CO-csoport pedig csak parciálisan redukálódik a fentiekben kifejtett okok alapján.

Elkészítettük két modellvegyület, az izonitrózoacetilaceton és az izonitrózodibenzoilmetán kobaltkelátjait és e vegyületeket *Meerwein* szerint redukálva a várakozásnak megfelelően csak az egyik karbonil-csoport volt redukálható. (Egy CO-csoportra számított acetonérték 97—100% volt.)

Mindkét karbonil-csoportot sikerült redukálnunk a módosított Meerwein-redukcióval akkor, ha az alumíniumizopropilát és alumíniumklórizopropilát absz. benzolos forró oldatához, lassan adagoltuk a redukálandó triketo-monoxim oldatát. Az alumíniumklórizopropilát savanyúbbá teszi a redukciós közeg p_H-ját,[11] ezzel visszaszorítva az oximnak alumíniumizopropilát-bontó képességét, s így közvetve az alumínium-kelát kialakulását, és egyidejűleg növeli a redukció sebességét. Az oxo-vegyület lassú adagolásával pedig biztosítottuk ez utóbbinak állandó alacsony koncentrációját. Ily módon sikerült a fenti két vegyületből jó nyeredékkel a 2,4-dioxipentanon-3-oximot, illetve az 1,3-dioxi-1,3-difenil-propanon-2-oximot előállítanunk.

Evvel a módszerrel a diketovajsavetileszter-α-oxim kitűnő nyeredékkel volt átalakítható β-oxi-α-oximinovajsavetileszterré.

Kísérleti rész

*Egy mólos alumíniumklór-, illetve alumíniumbróm-izopropilát-oldat készítése**

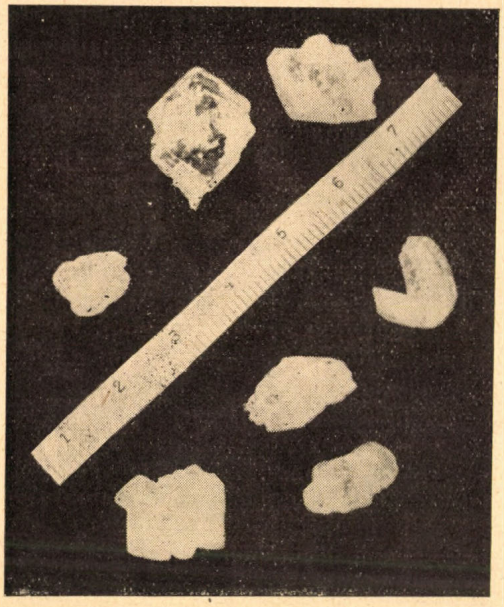
Kétliteres, keverővel, gázbevezető-csővel és $CaCl_2$-csővel felszerelt háromnyakú gömblombikba bemértünk 1200 ml absz. benzolt vagy toluolt, melyben 204 g (1 mól) desztillált alumíniumizopropilátot oldottunk fel. Az oldatot +10 C°-ra lehűtöttük és keverés közben 36,5 g (1 mól) száraz sósav-gázt vagy 81 g (1 mól) száraz HBr-gázt vezettünk az oldatba. Ennek megtörténte után a színtelen oldatból kb. 350—400 ml oldószert ledesztilláltunk, hogy az alumíniumklór-, illetve alumíniumbrómizopropilát képződése közben keletkezett izopropilalkoholt eltávolítsuk. A benzolos oldat kezdeti fp.-ja 72 C° (benzol + izopropilalkohol azeotrop). Az izopropilalkohol ledesztillálása után fp.: 80 C°. A toluolos oldat kezdeti fp.-ja: 82 C°, végső fp.-ja 110 C°. A megadott mennyiségű oldószer ledesztillálása után visszamaradt oldatot szobahőmérsékletre lehűtjük és azt absz. benzollal, illetve absz. toluollal 1000 ml-re töltöttük fel. Egy liter oldat 180,5 g (1 mól) alumíniumklórizopropilá-

[11] *Gál Gy., Tokár G., Simonyi I.:* Magy Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 268.

[12] *Bouveault, Wahl:* Bl. [3] *33.* 1905. 481.
Bouveault, Wahl: ibid. 1905. 490.

* Az 1955. évi vegyészkongresszuson (Budapest) megtartott előadásunkban említést tettünk arról, hogy az alumínium-halogénalkoholátokat kvantitatív nyeredékkel lehet előállítani, ha az alumíniumalkoxid absz. oldószeres oldatába számított mennyiségű megfelelő haloidhidrogénsavat vezetünk.

tot, illetve 225 g (1 mól) alumíniumbrómizopropilátot tartalmaz.*



1. ábra
Alumíniumklórizopropilát kristályok, 1 mólos benzolos oldatból 2 hónap alatt, 20 C°-on kristályosítva

α- és β-benzilmonoxim és ezek származékainak redukciója alumíniumizopropiláttal

Redukciós módszer

A) $CaCl_2$-csővel lezárt visszafolyós hűtővel felszerelt lombikba az adott mennyiségű oldószerben (izopropilalkohol, benzol, széntetraklorid) feloldottunk 0,2 mól alumíniumizopropilátot és hozzáadtuk a redukálandó (0,1 mól) benzilmonoximot vagy ennek származékát. A reakcióelegyet konstans hőmérsékleten tartottuk és adott időpontban kivett mintákból meghatároztuk a redukció folyamán keletkezett aceton mennyiségét. Kisebb mennyiségekkel végzett vizsgálatoknál a keverést mágneses keverővel végeztük.

B) A redukálandó vegyületet 0,15 mól alumíniumizopropilát és 0,05 mól alumíniumklórizopropilát oldatához adtuk és a továbbiakban A) szerint jártunk el.

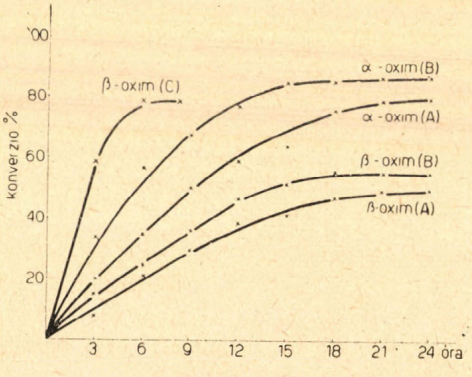
C) 0,5 mól alumíniumizopropilátot oldottunk 1000 ml benzolban és az oldatot 150 ml 1 mólos $Al \cdot Cl(OC_3H_7)_2$ benzolos oldatával elegyítettük. Az így készített oldatot kétliteres háromnyakú gömblombikba töltöttük, melyet kalibrált csepegtetőtölcsérrel és 40 cm-es Widmer-feltéttel szereltünk fel. A feltétet páracső segítségével leszálló hűtővel és ezt kalibrált szedőedénnyel kötöttük össze (valamennyi összekötés normál-csiszolatos). A benzolos oldatot felforraltuk és a forrásban levő oldathoz 1—5 óra alatt adagoltuk egyenletes sebességgel a redukálandó vegyületnek (0,3—0,5 mól) egy mólos benzolos oldatát. A desztilláció sebességét úgy állítottuk be, hogy pontosan ugyanannyi oldószer desztilláljon le, mint amennyit a reakcióelegyhez adagoltunk. Az időegységben ledesztillált oldószerben meghatároztuk az aceton mennyiségét.

* Alumíniumizopropilát CCl_4-os, vagy i-C_3H_7OH-os oldatába száraz haloidhidrogénsavat vezetve, a megfelelő alumíniumhalogénizopropilátok, fenti oldószerekben való rosszabb oldékonyságuk miatt, 60—80%-os nyeredékkel, igen nagy tisztasággal, kristályos formában izolálhatók.

A reakcióelegy feldolgozása

A redukció befejezte után az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláltuk és a sűrűn folyó vagy félig szilárd maradékot 24 óráig levegőn hagytuk állni. Ez idő alatt a reakcióelegyben levő változatlan alumíniumizopropilát és a reakció folyamán képződött alumínium-komplex a levegő nedvességének hatására elbomlott és porszerű anyaggá alakult. Az így kapott terméket súlyának ötszörös mennyiségű 96%-os alkohollal négyszer 30—30 percig főztük, és az egyesített szűrt alkoholos oldatokat csökkentett nyomáson bepároltuk. Az oldószer ledesztillálása után visszamaradt terméket átkristályosítással vagy vákuumdesztillációval tisztítottuk és identifikáltuk.

Redukált vegyület	Módszer	Oldószer	Konv. max. aceton alapján	Izolált vegyület, nyeredék%
α-Benzilmonoxim	A)	Benzol	80%	α-benzoinoxim, 68
α-Benzilmonoxim	B)	Benzol	86%	α-benzoinoxim, 74
β-Benzilmonoxim	A)	Benzol	50%	β-benzoinoxim, 35
β-Benzilmonoxim	B)	Benzol	55%	β-benzoinoxim, 38
β-Benzilmonoxim	A)	C_3H_7OH	58%	β-benzoinoxim, 42
β-Benzilmonoxim	B)	C_3H_7OH	66%	β-benzoinoxim, 45
β-Benzilmonoxim	A)	CCl_4	42%	β-benzoinoxim, 28
β-Benzilmonoxim	B)	CCl_4	50%	β-benzoinoxim, 33
α-Benzilmonoxim-O-metiléter	A)	Benzol	75%	
	B)	Benzol	83%	
β-Benzilmonoxim-O-metiléter	A)	Benzol	70%	
	B)	Benzol	78%	



2. ábra
Benzilmonoxim reakciósebessége benzolos oldatban 25 C°-on

Az α- és β-benzilmonoxim-O-metilétert redukálva, kristályos formában nem izolálható mézsűrű olajat kaptunk. Az α-izomert piridines oldat-

ban benzoilkloriddal reagáltatva, az α-benzoinoxim-O-metiléter-benzoátot izoláltuk. Fehér színű prizmák alkoholból. Op.: 89 C°.

Analízis : $C_{22}H_{19}O_3N$ (345,4)
Számított : C : 76,50%, H : 5,54%, N : 4,05%
Talált : C : 76,89%, H : 5,46%, N : 3,92%

Az α- és β-benzilmonoxim-acetát, illetve -benzoát redukciójánál az acil-csoport a reakció körülményei között leszakadt és minden esetben a megfelelő benzoinoximot sikerült izolálni.

Diacetilmonoxim (I) *redukciója [C) módszer]*

204 g (1 mól) alumíniumizopropilát 1000 ml benzolos és 300 ml 1 mólos Cl · $Al(C_3H_7)_2$ benzolos, forrásban levő oldatához 4 óra alatt 67 g (0,66 mól) I-nek (op.: 76 C°)[13] 600 ml benzolban való oldatát csepegtettük. Az oldószerrel ledesztillált aceton mennyisége 24,6 g, az elméletinek 65%-a. A reakcióelegy feldolgozása az ismertetett módon történt.

Nyeredék : 39 g acetoinoxim (58%) (II). Fp.: 102 C°/6 mm.

A II vizes rézacetát-oldattal vízben nem oldódó sötétzöld színű rézvegyületet ad, mely ammóniában sötétkék színnel oldódik, savak hatására elbomlik[14].

Acetoinoxim reakciója fenilhidrazinnal

5,15 g (0,05 mól) II-t 50 ml ecetsavban oldottunk és hozzáadtunk 19,5 g (0,18 mól) fenilhidrazint (frissen desztillálva, op.: 23 C°). Az oldatot visszafolyás mellett 5 órán át főztük, majd kb. 30 ml ecetsavat csökkentett nyomáson ledesztilláltunk. A lehűtésre kivált feniloszazont szűrtük és jégecetből átkristályosítottuk. Tűs kristályok, op.: 244 C° (bomlás közben), azonos a *Balcom* által megadott értékkel[15].

α-Oximinoacetofenon redukciója (III) *[B) módszer]*

81,6 g (0,4 mól) alumíniumizopropilátot 500 ml izopropilalkoholban oldottunk, hozzáadtunk 100 ml 1 mólos Cl · $Al(OC_3H_7)_2$ benzolos oldatát, majd 29,8 g (0,2 mól) III-t ; op.: 128 C°[16]. Az oldatot 50 C°-ra melegítettük. 5 óra múlva talált aceton : 10,2 g (88%). A halványzöld színű reakcióelegyről az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláltuk és a megadott módon feldolgoztuk. Nyeredék : 25 g mandulasavaldehidoxim (IV) (84%). Etilacetát és petroléter keverékéből, majd benzolból átkristályosítva fehér színű hosszú tűk ; op.: 89 C°[17].

Analízis : $C_8H_9O_2N$ (151,2)
Számított : C : 63,54%, H : 6,00%, N : 9,26%
Talált : C : 63,74%, H : 6,47%, N : 9,20%

Rinkes[17a] a dioxidihidrosztiriluretán kénsavas bontásával állított elő mandulasavaldehidet. A IV op.-ját 158 C°-nak adta meg.

Mandulasavaldehidoxim hidrolízise

7,55 g (0,05 mól) IV-et oldottunk 80 ml n H_2SO_4 és 10 ml 30%-os formaldehid-oldat elegyében és az oldatot vízgőzdesztilláltuk. A desztillátumot éterrel kivontuk, az egyesített éteres oldatot vízzel kimostuk, szárítottuk (Na_2SO_4) és ledesztilláltuk. A maradék gyorsan kristályosodott. Nyeredék 3,8 g benzoilkarbinol. Absz. alkohol és petroléter keverékéből átkristályosítva op.: 86 C°. *Evans* és *Parkinson*[18] mandulasavaldehid-dietilacetál hidrolízisével szintén benzoilkarbinolt kapott.

Mandulasavaldehidoxim reakciója fenilhidrazinnal

7,55 g (0,55 mól) IV-et 50 ml ecetsavban oldottunk, hozzáadtunk 19,5 g (0,18 mól) fenilhidrazint és az oldatot 5 órán át visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban forraltuk. Az ecetsavat csökkentett nyomáson ledesztilláltuk és a maradékot vízzel elkevertük. Az olajosan kivált terméket éjjelen át jégszekrényben hagytuk állni, majd az átdermedt masszát szűrtük és alkoholból átkristályosítottuk. Nyeredék : 3,8 g fenilglioxal-feniloszazon. Op.: 152 C°, azonos a *Weygand* által megadott értékkel[19].

A fentihez hasonló módon néhány α-oximinoaralkilketont redukáltunk. Az eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

Redukált vegyület	Módszer, idő, hőfok	Kapott termék, op. :	Nyeredék
α-Oximinopropiofenon[16]	B) 3h, 50°	fenilacetilkarbinol-oxim, 112 C°	90%[7]
α-Oximinobutirofenon[7]	B) 5h, 50°	fenilpropionilkarbinoloxim, 97 C°	76%
α-Oximinovalerofenon[7]	B) 5h, 50°	fenilvalerilkarbinol-oxim, 96 C°	82%

Fenilacetilkarbinol előállítása az oxim izolálása nélkül

Az α-oximinopropiofenon redukcióját benzolos oldatban a B) módszerrel végeztük. A redukció befejeztekor (aceton meghatározás alapján) az oldószer ledesztillálása nélkül a reakcióelegyet jeges hűtés közben 20%-os kénsavval megbontottuk és vízgőzdesztilláltuk. A desztillátumból a benzolos részt elválasztottuk, a vizes részt pedig 3 × 100 ml benzollal kiráztuk. Az egyesített benzolos oldatot szárítás után desztilláltuk és a maradékot vákuumban frakcionáltan desztilláltuk. 87%-os nyeredékkel kaptunk fenilacetilkarbinolt, fp.: 142—43°/10 mm.

3-*Oximino*-2,4-*pentandion* (V) *redukciója [C) módszer]*

124 g alumíniumizopropilátot oldottunk 800 ml absz. benzolban és hozzáadtunk 200 ml 1 mólos Cl · $Al(OC_3H_7)_2$ benzolos oldatot. A forrásban levő alumíniumalkoxid-oldathoz 2 óra alatt 32,4 g

[13] *Kalischer :* Ber., *28.* 1895. 1513.
[14] *Feigl, Sicher, Singer :* Ber., *58.* 1925. 2296. 2299.
[15] *Balcom :* J. Amer. Chem. Soc., *39.* 1917. 315.
[16] *Claisen, Manasse :* Ber., *20.* 1887. 2194.
[17] *A. Dornow, H. Theidel :* Ber., *88.* 1955. 1267.
[17a] *Rinkes :* Rec. trav. chim. Pays-Bas, *39.* 1920. 709.
[18] *Evans, Parkinson :* J. Amer. Chem. Soc., *35.* 1913. 1773.
[19] *Weygand :* Ann., *459.* 1927. 121.

(0,25 mól) V-nek 150 ml benzolos oldatát csepegtettük (op.: 75 C°[20]). A redukció 4 óra alatt fejeződött be. Az elegy feldolgozása után 26,0 g 2,4-dioxi-pentanon-3-oximot kaptunk, 80%. Etilacetátból átkristályosítva fehér tűk. Op.: 129 C°.

Analízis: $C_5H_{11}O_3N$ (133,15)
Számított: C: 45,10%, H: 8,33%, N: 10,52%
Talált: C: 45,26%, H: 8,53%, N: 10,72%

3-Oximino-2,4-pentandion kobalt-kelátjának készítése (VI)

32,4 g (0,25 mól) V-öt oldottunk 100 ml desztillált vízben, hozzáadtunk 64,7 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$-nak 100 ml vízben való szűrt oldatát, majd keverés közben 70 g $CH_3 \cdot COONa \cdot 3\ H_2O$-nak 150 ml vizes oldatát. A keletkezett vörösbarna színű csapadékot néhány órai állás után szűrtük, vízzel kimostuk és exszikkátorban szárítottuk. Nyeredék 27,3 g. A vegyület benzolban jól oldódik. Op.: 160 C°[21].

Analízis: $C_{10}H_{12}O_6N_2Co$ (315,15)
Számított: Co: 18,70%
Talált: Co: 18,25%

Az V és VI vegyületek redukciósebessége [C) módszer]

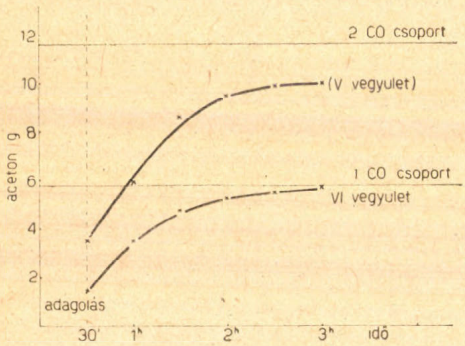
Bemérések: 0,1 mól V, illetve 0,05 mól VI oldva 150—150 ml absz. benzolban.

0,3 mól $Al(OO_3H_7)_3$ 500 ml benzolban + 80 ml 1 mólos Cl · $Al(OC_3H_7)_2$ benzolos oldat.

V, illetve VI vegyületek oldatainak adagolási ideje 30'.

Desztillálás sebessége 50 ml/30'.

Számított acetonértékek: 0,1 mól V 1 CO-csoportra 5,8 g = 0,05 mól VI 2 CO-csoportra 5,8 g. (Egy CO-atom két molekula 3-oximino-2,4-pentandiont kapcsol össze.)



3. ábra
V és VI vegyületek reakciósebessége

2-Oximino-1,3-difenil-1,3-propandion redukciója (VII)

a) *A VII vegyület előállítása*

67,2 g (0,3 mól) dibenzoilmetánt[22] 350 ml ecetsavban oldottunk és kb. 30 perc alatt keverés közben hozzáadtunk 21,5 g (0,31 mól) $NaNO_2$-nek 35 ml vízben való oldatát. Jeges vizes hűtéssel gondoskodtunk, hogy a reakcióelegy hőmérséklete +15 C° fölé ne menjen. A nitrit-oldat beadagolása után a keverést még 2 órán keresztül folytattuk, majd a reakcióelegyet 700 ml vízzel felhígítottuk. A VII-et leszűrtük és vízzel savmentesre mostuk, levegőn szárítottuk és kloroform—petroléter keverékből átkristályosítottuk. Nyeredék 72 g (95%), op.: 146 C°.

R. de Neufville a dibenzoilmetánt kloroformos közegben amilnitrittel izonitrozálta, 80%-os kitermelést adott meg[23, 23a].

b) *A VII redukciója*

A VII vegyület redukcióját a C) módszer szerint végeztük teljesen analóg módon az V vegyület redukciójával.

Nyeredék: 67% 2-oximino-1,3-difenil-1,3-propandiol. Etilacetát—petroléter keverékből átkristályosítva a vegyületet, 151 C°-on olvadó, fehér tűs kristályokat kaptunk.

Analízis: $C_{15}H_{15}O_3N$ (257,27)
Számított: C: 70,02%, H: 5,88%, N: 5,44%
Talált: C: 70,23%, H: 5,82%, N: 5,61%

α-Oximinoaceteceteszter redukciója (VIII)

A VIII redukcióját a C) módszer szerint végeztük az V vegyület redukciójánál leírtak szerint. A redukció ideje 5,5 óra volt.

1 mól (159 g) VIII-ból op.: 57 C°,[24] a reakcióelegy feldolgozása után 130 g vörösbarna színű sűrűn folyó olajat kaptunk, melyet vákuumban frakcionáltan desztilláltunk.

Nyeredék: 108 g α-oximino-β-oxivajsavetilészter, 67,5% (IX).

Fp.: első desztillálásnál 128—132 C° (2,5 mm), második desztillálásnál 122 C° (1 mm) halványsárga olaj.

Analízis: $C_6H_{11}O_4N$ (161,16)*
Számított: C: 44,71%, H: 6,88%, N: 8,69%
Talált: C: 45,87%, H: 7,63%, N: 7,92%

α-Oximino-β-oxivajsavetileszter reakciója fenilhidrazinnal

16,1 g (0,1 mól) IX-et oldottunk 100 ml ecetsavban, hozzáadtunk 34,5 g (0,32 mól) fenilhidrazint és 6 órán át forraltuk az elegyet. Az ecetsavat ezután csökkentett nyomáson ledesztilláltuk és a vörösbarna színű maradékhoz 50 ml 2 : 1 arányú alkohol—petroléter keveréket adtuk. A másnapra kivált vörös kristályokat szűrtük és alkohol—ecet-

[20] *Wolff, Bock, Lorentz, Trappe:* Ann., *325.* 1902. 134.
[21] *Taylor, Enbanks:* J. Chem. Soc., 1926. 2823.
[22] Org. Synth., Coll. Vol. I. 1951. 205.

*Rézacetát vizes oldatával az α-oximinoketonokra jellemző tulajdonságokkal rendelkező rézvegyületet adott[14].
[23] *R. de Neufville, H. Pechmann:* Ber., *23.* 1890. 3378.
[23a] *M. C. Rebstock:* J. Amer. Chem. Soc. *73.* 1951. 3671.
[24] *Bouveault, Wahl:* Bl., [3] *31.* 1904. 675.

sav keverékéből átkristályosítottuk. Nyeredék: 11,2 g 1-fenil-3-metil-4-fenilazo-pirazolon-(5), tűzvörös kristályok, op.: 155 C°[12].

Köszönetünket fejezzük ki *Fodor Gáborné*, *Varga Évá*nak a mikroanalízisek elvégzéséért (Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete).

Összefoglalás

α-Oximinoketonok alumíniumizopropilát hatására végbemenő reakcióit vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy azoknál az oximinoketonoknál, melyeknél a szin- és anti-izomer külön-külön nem izolálható, egységesen redukálhatók α-oxi-aldoximekké, illetve α-oxi-ketoximekké. Azoknál a vegyületeknél pedig, melyeknél a két izomer elkülöníthető, az egyes izomerek a redukció folyamán eltérő viselkedést mutatnak. Az oximek az alumíniumalkoholátot bontani képesek és a szin-acil konfigurációval rendelkező izomerek belső fémkomplexet képeznek. A kelát-szerkezet felépítésében résztvevő CO-csoport alumíniumizopropiláttal nem redukálható. A kelát képződését a módosított Meerwein-redukcióval a minimumra lehetett csökkenteni és így lehetővé vált a szin-acil konfigurációjú α-oximinoketonok redukciója. Evvel az eljárással állítottuk elő új vegyületként két dioxiaceton-származékot, a 2-oximino-1,3-dimetil-1,3-propandiolt és a 2-oximino-1,3-difenil-1,3-propandiolt, valamint az α-oximinoacetecetészter redukciójával az α-oximino-β-oxivajsavetilésztert.

Az α-oxi-oximino vegyületek 3 mól fenilhidrazinnal a megfelelő feniloszazonokká voltak átalakíthatók.

Die Rolle von Aluminiumhalogenalkoholaten bei der Meerwein—Ponndorf—Verley Reduktion V. *Gy. Gál, I. Földesi* und *I. Krasznai*

Verfasser untersuchten die Reaktionen der α-Oximinoketone die unter Einwirkung von Aluminiumalkoxyd vorsichgehen. Verfasser stellten fest, dass jene Oximinoketone, bei welchen das syn- und anti-Isomer nicht separat isolierbar ist, einheitlich in α-Oxy-aldoxime, resp. α-Oxy-ketoxime reduzierbar sind. Bei jenen Verbindungen jedoch, wo die zwei Stereoisomere separiert werden können, sind die einzelnen Isomere nicht gleichartig reduzierbar. Die Oxime sind imstande das Aluminiumalkoholat zu spalten und bilden die über syn-Acyl Konfiguration verfügenden Isomere inneren Metallkomplex. Die im Aufbau der Chelatstruktur teilnehmende CO-Gruppe kann mit Aluminiumalkoholat nicht reduziert werden. Die Chelatbildung konnte mit der modifizierten Meerwein-Reduktion auf das Minimum herebgesetzt werden und wurde so die Reduktion der über syn-Acyl Konfiguration verfügenden α-Oximinoketone ermöglicht. Mit diesem Verfahren stellten Verfasser als neue Verbindung zwei Dioxyaceton Derivate dar, u. zw. das 2-Oximino-1,3-dimetil-1,3-propandiol und das 2-Oximino-1,3-diphenyl-1,3-propandiol sowie mit der Reduktion des α-Oximinoacetessigesters das α-Oximino-β-oxybuttersäureäthylester.

Die α-Oxy-oximino-Verbindungen konnten mit 3 Molekülen Phenylhydrazin in Phenylosazone verwandelt werden.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Kutató Laboratóriuma.

Érkezett: 1956. V. 22.

Friedl–Crafts- és a Fries-féle ketonszintézisek vizsgálata

Oxovegyület meghatározására a reakcióelegyben, orto és para izomerek meghatározása egymás mellett

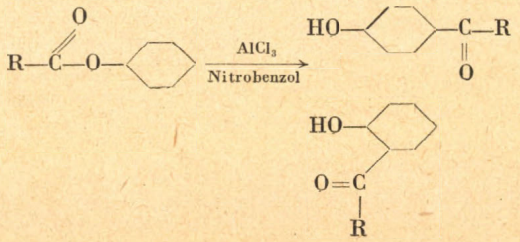
SIMONYI ISTVÁN és TOKÁR GÉZA

Korábbi munkánkban[1] módszert ismertettünk oxovegyületek meghatározására. A módszernél alkalmazott körülmények megfelelőnek kínálkoztak arra, hogy a Friedl—Crafts- és Fries-féle ketonszintéziseknél méréseket végezzünk, közvetlenül a reakcióközegben, s ily módon kövessük nyomon a reakciót.

Acetofenon modellen végzett vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a módszer jól használható közvetlen a reakcióelegyből Friedl—Crafts-ketonszintéziseknél a képződött oxovegyület meghatározására. A jelenlevő nagy mennyiségű alumíniumklorid a vizsgálatoknál nem zavar, mert a nagy feleslegben alkalmazott alumíniumizopropiláttal reagál.

A benzolból, acetilkloridból és alumíniumkloridból álló reakciókeverékből időközönként mintát vettünk és elvégeztük a vizsgálatot. A kivett mintákból egyidejűleg kipreparálással is mértük a keletkezett acetofenon mennyiségét. A redukcióval mért értékek valamivel magasabbak voltak, mint a kipreparált mennyiségek. Ez azzal magyarázható, hogy az izolálásnál a veszteségek mindig nagyobbak, mint az analitikai módszer hibahatára.

A fenilacetát, illetve fenilpropionát Fries-féle átrendeződésénél orto- és para-hidroxiacetofenon, illetve propiofenon keletkezik.



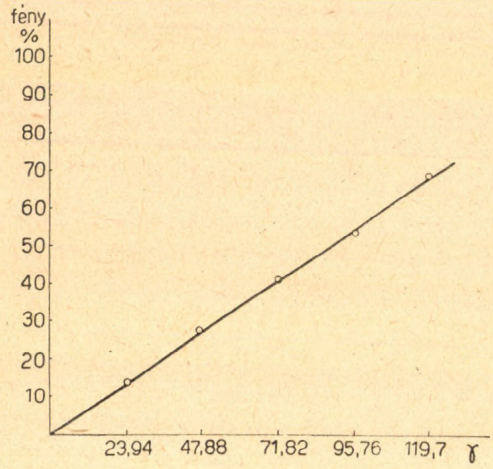
[1] *Simonyi I., Tokár G.* és *Gál Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 367.

Vizsgálatokat végeztünk tiszta orto- és para-hidroxi-származékokkal és azt találtuk, hogy teljesen azonos körülmények mellett a para-származékok kvantitatíve redukálhatók alumíniumizopropilát-alumíniumklórizopropilát keverékkel, ugyanakkor az orto izomerek nem. Feltehetően az orto izomerek alumíniumklórizopropiláttal komplexet képeznek, melyek kelát-képzéssel stabilizálódnak és nem redukálódnak.

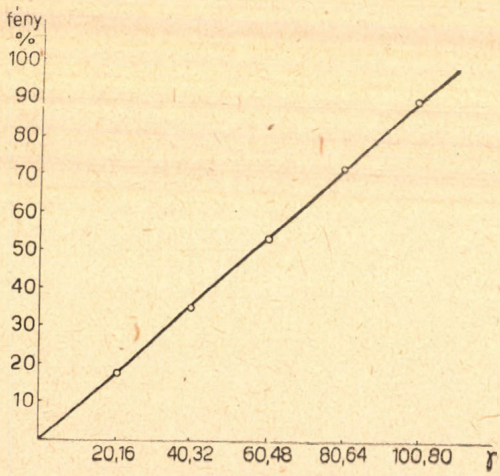
Ily módon lehetőség nyílott arra, hogy a Fries-féle átrendeződéseknél a para izomert külön mérjük a reakcióelegyben.

Az orto izomereket tovább vizsgálva, azt tapasztaltuk, hogy azok alumíniumklórizopropilát hatására erős kékeszöld színű fluoreszcenciát mutatnak. Tiszta alumíniumizopropilát vagy alumíniumklorid hatására fluoreszcenciát nem észleltünk. A fluoreszcencia is feltehetően a hidroxil- és karbonilcsoport térközelsége miatt fellépő fémkomplexszel magyarázható.

Tiszta orto-hidroxiacetofenonnal és orto-hidroxipropiofenonnal megállapítottuk, hogy a fellépő

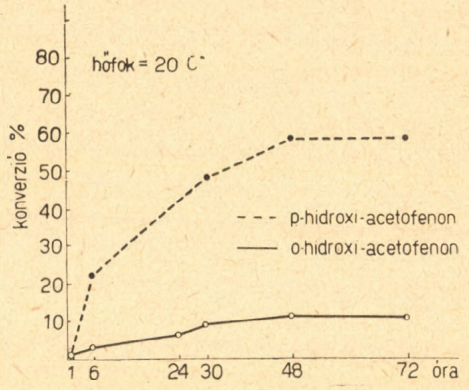


1. ábra



2. ábra

fluoreszcencia erőssége a koncentrációval egyenesen arányos. Benzolban oldott megfelelő hígítású vizsgálati anyagot benzolos vagy izopropilalkoholos alumíniumklórizopropiláttal elegyítve azonos erősségű fluoreszcenciát kaptunk. A méréseket a Pulfrich-fotométerhez tartozó fluoriméter segítségével 22 C°-on D—5—L_3 szűrővel végeztük. Az eljárás segítségével 10 gamma orto-hidroxiacetofenon és orto-hidroxipropiofenon még jól mérhető volt. Az 1. ábrán az orto-hidroxiacetofenon, a 2. ábrán az orto-hidroxipropiofenon koncentrációs görbéjét szemléltetjük.

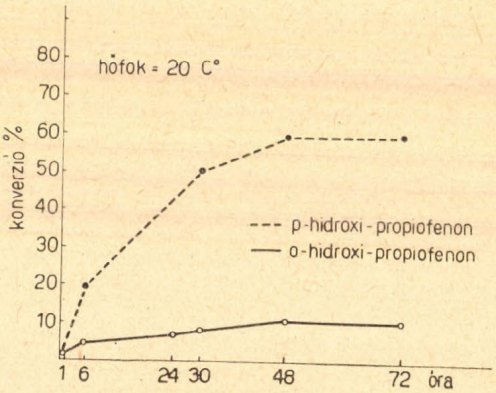


3. ábra

A Fries-reakciónál jelenlevő alumíniumklorid hatását vizsgálva azt találtuk, hogy zavarja a meghatározást. Az alumíniumklorid mennyiségének emelésével a fluoreszcencia ugrásszerűen csökkent. E zavaró hatást úgy küszöböltük ki, hogy a reakciókeveréket vízzel elbontottuk, majd benzollal kiráztuk. A benzolos rész nátriumszulfátos vízmentesítés után már alkalmas volt a vizsgálat elvégzésére.

A para izomer jelenléte ezerszeres mennyiségben sem zavarta a fluoreszcenciás méréseket.

A fenilacetát, illetve fenilpropionát Fries-féle átrendeződését szobahőfokon vizsgáltuk nitrobenzolos közegben[2]. A harmadik és negyedik ábrán szemléltetjük a kapott eredményeket.



4. ábra

Az ábrán feltüntetett eredményekből kitűnik, hogy az orto és para izomerek képződése egymás mellett halad. A maximum elérése után szobahőfokon a különböző izomerek mennyiségében két napi állás után sem észleltünk változást.

[2] *Fodor I., Muth B., Bona B.:* 142656 sz. magyar szabadalom.

Lévai László javaslatára megvizsgáltuk a Fries-féle átrendeződést, nitrobenzol helyett orto-nitroetilbenzolt használva oldószerül. A reakció itt is lejátszódott, de azonos mérvű átalakulás elérésére kb. háromszoros reakcióidőre volt szükség.

Az ismertetett módszerek segítségével ± 2—3% pontossággal követni lehet a Friedl—Crafts és Fries szintéziseknél képződő oxovegyületek mennyiségét, s így lehetőség nyílik ezen reakciók tüzetesebb tanulmányozására.

Kísérleti rész

Acetofenon előállítása[3]

Egy 2000 ml-es három nyakú, visszafolyó hűtővel és csepegtető tölcsérrel felszerelt lombikba
160 g vízmentes alumíniumkloridot és
400 ml benzolt tettünk, majd hűtés közben
116 g kétszer desztillált acetilkloridot csepegtettünk hozzá 30 perc alatt. A keveréket 50 C°-on tartottuk 1 órán át, 15 percenként 50 ml-es mintákat vettünk, melyekből 1 g-os beméréssel elvégeztük a meghatározást, és a megmaradt 49 g anyagot 200 ml jeges vízre öntöttük. Híg lúggal, majd vízzel kimostuk, a kapott olajat ledesztilláltuk. Forrpont 192—202 C° volt.

Orto- és para-hidroxiacetofenon előállítása[2]

200 g nitrobenzolban hűtés közben
150 g vízmentes alumíniumkloridot oldottunk,
100 g fenilacetátot[4] csepegtettünk hozzá keverés és hűtés közben 15—20 perc alatt, majd a keveréket szobahőmérsékleten állni hagytuk.

A vizsgálatokhoz 1, 6, 24, 30, 48 és 72 óra után 50 g-os mintákat vettünk ki. A para izomer meghatározására 1—1 grammot mértünk be, míg az orto izomer mérését 0,1—0,5 g anyag bemérésével végeztük el. A kipreparálásnál a reakciókeverékből 48 g-ot jeges vízbe öntöttünk és éterrel kiráztuk. Az éteres részből az orto és para izomert együttesen híg lúgoldattal való rázogatással oldottuk ki. A lúgos oldatot megsavanyítás után éterrel visszaráztuk, az étert ledesztillálva a maradékból az orto izomert vízgőzzel kidesztilláltuk. A visszamaradt kristályos para izomert leszűrtük, szárítottuk és mértük.

Orto- és para-hidroxipropiofenon előállítása[2]

200 g nitrobenzolban
150 g vízmentes alumíniumkloridot oldottunk,
100 g fenilpropionátot csepegtettünk hozzá keverés és hűtés közben 15 perc alatt. A keveréket szobahőfokon állni hagytuk.

A reakciókeverékből 1, 6, 24, 30, 48 és 72 óra múlva 50—50 g mintát vettünk, melyből elvégeztük mind az orto, mind a para termék meghatározását. A maradékot a következő módon dolgoztuk fel: 48 g reakciókeveréket 200 g jégre öntöttük és a kivált para-hidroxipropiofenont leszűrtük. A nitrobenzolos részt 50 ml éterrel elkevertük és a víztől elválasztottuk, majd az étert 50 ml 10%-os nátronlúggal kiráztuk. A lúgos-vizes oldatot kénsavval megsavanyítottuk és éterrel visszaráztuk. Az étert ledesztilláltuk és a maradékból az orto izomert vízgőzzel kidesztilláltuk. A para terméket lúgos vízben feloldottuk és a szennyezésként visszamaradt nitrobenzolt vízgőzzel kidesztilláltuk. Az oldatot ezután kénsavval savanyítottuk és a kiválott para-hidroxipropiofenont szűrtük és 50—60 C°-on szárítottuk. Az ily módon nyert eredményeket hasonlítottuk össze az analitikai vizsgálatokkal kapott eredményekkel.

Acetofenon, para-hidroxiacetofenon és para-hidroxipropiofenon meghatározása a reakciókeverékből

Szükséges kémszerek:

Az alumíniumklórizopropilát — alumíniumizopropilát abszolút izopropilalkoholban készült oldata. (Az oldat 8—10% alumíniumizopropilátot és 4—5% alumíniumklórizopropilátot tartalmazzon[2].
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 vizsgálatot az általunk már ismertetett[5] készülékben végeztük el. A készülék desztilláló lombikjába 1 g körüli anyagmennyiséget mértünk a reakcióelegyből és azt 5 ml vízmentes izopropilalkoholban feloldottuk, hozzáadtunk 20 ml izopropilalkoholos alumíniumizopropilát-alumíniumklórizopropilát-oldatot[1] és felszereltük a készülékre. A felfogó edénybe 20 ml 1%-os vizes hidroxilamin-hidroklorid-oldatot mértünk be, melyhez 10 csepp brómfenolkék indikátor-oldatot és kb. 10 ml 0,1 n nátriumhidroxid-oldatot tettünk. A készüléket visszacsepegtetés melletti forralásra állítottuk be, és a bemért anyagkeveréket 1 órán át visszafolyás mellett forraltuk. A forralási idő letelte után a reakciókeveréket 20 ml 25%-os kénsavval és kb. 30 ml vízzel elbontottuk, majd az acetont ledesztilláltuk. A hidroxilamin-hidroklorid-oldatot vízzel kb. 200—250 ml térfogatra felhígítottuk és brómfenolkék indikátor mellett kékeszöld színűre állítottuk be 0,1 n lúg, illetve sav hozzáadásával. A hidroxilamin-hidroklorid feleslegét fenolftalein indikátor jelenlétében 0,1 n nátriumhidroxid-oldattal mértük. Üres kísérlet elvégzése után a két fogyáskülönbség szolgáltatta

[3] *A. J. Vogel:* Pract. Org. Chem., 693.
[4] *A. J. Vogel:* Pract. Org. Chem., 638.
[5] *Gál Gy., Tokár G.* és *Simonyi I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 268.

az acetonnal egyenértékű hidroxilamin-hidroklorid-oldat mennyiségét.

1 ml 0,1 n NaOH = 12,01 mg acetofenon,
= 13,6 mg para-hidroxi-acetofenon,
= 15,0 mg para-hidroxi-propiofenon.

Orto-hidroxiacetofenon és orto-hidroxipropiofenon meghatározása a reakcióelegyből

Szükséges kémszerek:

Abszolút benzol

10%-os abszolút benzolos alumíniumklórizopropilát-oldat

Vízmentes nátriumszulfát

Az alumíniumklórizopropilát előállítását előző közleményünkben már ismertettük[5]. A reakciókeverékből a reakció elején 0,5 g-ot, majd az orto izomer mennyiségének emelkedésével 0,3, illetve 0,1 g-ot mértünk be 100 ml-es rázótölcsérbe és azt 5 ml víz hozzáadásával elbontottuk. Ezután 20 ml benzollal jól összeráztuk. A vizes részt elkülönítve a benzolt nátriumszulfátos szűrőn át 100 ml-es normállombikba szűrtük.

A kirázást még 3×10 ml benzollal megismételtük és a normállombikot abszolút benzollal jelig töltöttük. A törzsoldatból 1 ml-t pipettáztunk másik 100 ml-es normállombikba, 5 ml 10%-os alumíniumklórizopropilát-oldatot adtunk hozzá és elkeverés után benzollal jelig töltöttük. Az így nyert oldatot száraz 43 mm átmérőjű 100 ml-es jenai főzőpohárba öntöttük és óraüveggel lefödtük. A fluoreszcencia erősségét a Pulfrich-fotométerhez tartozó fluoriméter segítségével 22 C°-on D—5—L_3 szűrőállás mellett HQE_{40}-es higanygőzlámpa alkalmazásával mértük.

Fluoreszcencfény 13,6% = 23,94 gamma orto-hidroxiacetofenon
18,0% = 20,16 gamma orto-hidroxipropiofenon

Összefoglalás

A szerzők módszert ismertetnek a Friedl—Crafts- és Fries-féle ketonszintéziseknél a ketontartalom mérésére közvetlenül a reakcióelegyből.

Az eljárás alapját az képezi, hogy a reakciókeverékben jelenlevő keton alumíniumizopropilát—alumíniumklórizopropilát hatására redukálódik, s a keletkező ekvivalens acetont kidesztillálva mérik.

A hidroxiacetofenonnál és hidroxipropiofenonnál csak a para izomer redukálódik. Az orto izomer alumíniumklórizopropilát hatására fluoreszkál. A fluoreszcencia erőssége arányos a koncentrációval, és így alkalmas az orto izomer meghatározására. A módszer segítségével a Fries-féle átrendeződésnél az orto és para izomer külön-külön megmérhető a reakcióelegyben.

Untersuchungen über die Ketonsynthese nach Friedl—Crafts und Fries. Die Bestimmung der Ortho- und Paraisomeren nebeneinander zur Bestimmung des Ketongehaltes unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch. *I. Simonyi* und *G. Tokár*

Verfasser berichten über ein Verfahren zur Messung des Ketongehaltes bei Ketonsynthesen nach Friedl—Crafts und Fries unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch.

Den Grund des Verfahrens bildet, dass sich das im Reaktionsgemisch gegenwärtige Keton auf Einwirkung des Aluminiumisopropylat-Aluminiumchlorisopropylates reduziert und das entstehende äquivalente Aceton ausdestilliert gemessen wird.

Bei Hydroxy-acetophenon und Hydroxy-propiophenon reduziert sich nur das Paraisomer. Das Orthoisomer fluoresziert auf Einwirkung des Aluminiumchlorisopropylates. Die Intensität der Fluoreszenz ist mit der Konzentration proportional und demzufolge zur Bestimmung des Orthoisomers geeignet. Mit Hilfe des Verfahrens kann bei der Umlagerung nach Fries das Ortho- und Paraisomer im Reaktionsgemisch separat gemessen werden.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Laboratóriuma.

Érkezett: 1956. V. 25.

Hidrosztatikai adszorpciós mérleg használata gázok (gőzök) adszorpciójának mérésére

SCHAY GÉZA, NAGY FERENC, KIRÁLY JÁNOS és HALÁSZ ISTVÁN

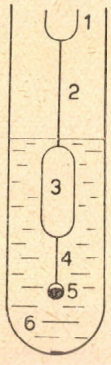
Gázok (gőzök) szilárd felületen bekövetkező adszorpciójának mérésére igen sok gravimetrikus mérőberendezést szerkesztettek. Az ilyen készülékekkel szemben támasztott szokásos követelményeket vitán felül azok a berendezések elégítik ki a legjobban, melyek „in situ" dolgoznak. Gondolunk itt elsősorban a McBain-féle rugós mérlegre és ennek Bering—Szerpinszkij-féle változatára, a Gregg-féle kétkarú mérlegre és a különböző igen érzékeny torziós mérlegekre. Ezekkel a készülékekkel — többé-kevésbé — biztosítani lehet a mérés folytonosságát, kényelmét és gyorsaságát. Ennek ellenére általában a volumetrikus adszorpciós berendezések terjedtek el jobban, minthogy a fent említett gravimetrikus készülékek elkészítése nehézkes, munkamenetük kényes és nem utolsó sorban, kis terhelhetőségük következtében, relatív érzékenységük csekély.

Hidrosztatikai elven működő mérleget először *H. H. Chambers* és *A. King*[1] használt adszorpciós mérésre. Az általuk szerkesztett „hydrometer" érzékenysége 10—15 mg/mm.

A következőkben a hidrosztatikai adszorpciós mérleg módosított formájának szerkesztési, valamint működési elvét és használati módját írjuk le.

A hidrosztatikai adszorpciós mérleg (úszó) mérési elve hasonló az aerométerekéhez, utóbbiaknál a változatlan súlyú úszótest merülési mélységéből a folyadék fajsúlyára következtethetünk. Ha az elvet megfordítjuk és a mérés folyamán állandó vagy ismerten változó fajsúlyú folyadékot használunk, a merülési mélységből megállapíthatjuk az úszó (adszorbens) súlyváltozását.

Becsüljük meg az így szerkesztett adszorpciós mérleg várható érzékenységét. Legyen a folyadék fajsúlya $s = 1$ g/ml, válasszuk 1 mm-nek a tartó szár (l. 1. ábrát) sugarát és legyen a merülési



1. ábra

Hidrosztatikai adszorpciós mérleg elvi vázlata
1. adszorbens tartó, 2. tartó szár, 3. úszótest, 4. alsó szár, 5. ellensúly, 6. úszófolyadék

mélység leolvasásának pontossága $h = 0{,}1$ mm (katetométer), akkor az érzékenység, vagyis a még megállapítható tömegkülönbség:

$$\Delta m = a\, s\, \Delta h \simeq 3 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{g} = 0{,}3\ \mathrm{mg}$$

ahol a a tartó szár keresztmetszete ($a = 3{,}14 \cdot 10^{-2}$ cm^2). E 0,3 mg érzékenység növelhető még a tartó szár keresztmetszetének további csökkentésével.

Az adszorpciós mérleget (úszót) úgy kell megszerkeszteni, hogy úszása stabil és szimmetriatengelye úszás közben függőleges legyen. A fenti követelményeknek az 1. ábrán látható úszóalak felel meg, az alkalmazott adszorbens súlyának és a folyadék fajsúlyának megfelelően méretezve.

Az úszófolyadék választásától függően a hidrosztatikai adszorpciós mérleg (úszó) kétféle módon használható:

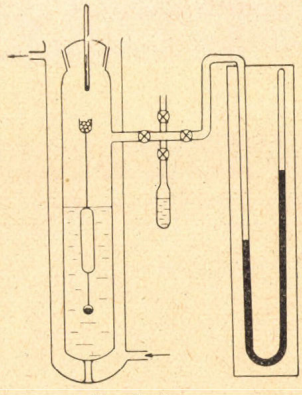
A) Úszófolyadékul valamilyen indifferens folyadékot választunk, mellyel szemben a következő követelményeket támasztjuk: kis tenzió és fajsúly, nem túl nagy viszkozitás. Fontos továbbá, hogy a fajsúlya ne változzék a vizsgálandó gáz, illetve gőz oldódása folytán. Kísérleteink szerint e célra az esetek nagy részében — szobahőmérséklet körül — a gyakorlatilag tenziómentes szilikonolaj felel meg legjobban. A megfelelő berendezés vázlata a 2. ábrán látható. A hidrosztatikai adszorpciós mérlegnek ez a válfaja mind gáz-, mind pedig gőz-izotermák felvételére egyaránt használható.

B) Választhatjuk gőz-izotermák felvételénél úszófolyadékul magát a folyékony adszorptívumot is. Az így működő készülék elvi vázlata a 4. ábrán látható. A berendezés felső köpenyét a meghatározandó izoterma hőmérsékletére temperáljuk, míg az alsó rész hőmérsékletével az adszorptívum-folyadék tenzióját szabjuk meg, vagyis más szóval az adszorpciós egyensúlyi nyomást. Ennek az elrendezésnek előnye — miként a McBain-féle rugós mérlegnél is — hogy az alkalmazható legmagasabb hőmérséklet, illetve legnagyobb nyomás értékét a belső leforrasztott üvegrész minősége dönti el (a légkörinél nagyobb nyomás esetén az ábrán látható belső rész csiszolata elmarad és a bevezető csövet előkészítés után le kell forrasztani). A 2. ábrán látható készülékkel szemben viszont — a fenti előny mellett — számos hátrány is mutatkozik. Így a legkisebb adszorpciós egyensúlyi nyomást az szabja meg, hogy mekkora az adszorptívum tenziója az olvadáspontjának hőmérsékletén. Másrészről az egyre nagyobb egyensúlyi nyomást a folyékony adszorptívum hőmérsékletének emelésével kell szabályozni, és eközben a folyadék fajsúlya csökkenvén, a mérleg érzékenysége nő és adott méretek esetén abszolút terhelhetősége csökken.

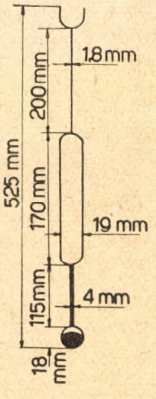
Kísérleti eredmények

A) *Szilikonolajos úszó*

Az előbb vázolt elvek alapján készítettük el a szilikonos készüléket (2. ábra), melyet úgy mére-



2. a) ábra
Szilikonolajos úszó



2. b) ábra
Úszó

teztünk, hogy kb. 1,5 g-mal terhelve (ennyi adszorbensel dolgoztunk, l. alább) a tartó szár legnagyobb része kiálljon a folyadékból.

a) *Kalibrálás.* Vákuumban — állandó hőmérsékleten — nevezett súlyokat rakunk az adszorbens-tartóba és leolvassuk a merülési mélysé-

[1] *H. H. Chambers* and *A. King*: J. Chem. Soc. London, 1939. 139., 1940. 156.

geket. Utóbbit a hidrosztatikai egyensúly feltétele szabja meg:

$$G_m + G = (V_0 + ah)\, s \qquad (1)$$

hol G_m az adszorpciós mérleg saját súlya, G az adszorbens-tartóba helyezett nevezett súlyok értéke, V_0 a térfogat a tartó szár alsó végéhez közeleső önkényesen választott kezdőpontig, h pedig az ettől a ponttól számított merülési mélység, a a tartó szár keresztmetszete és végül s az úszófolyadék fajsúlya.

A tartó szár keresztmetszetét (a-t) egyenletesnek véve az (1) egyenlet alapján

$$\Delta G = a\, s\, \Delta h$$

ahol Δh a ΔG többletsúlyhoz tartozó bemerülési mélység változás. Ebből az érzékenység (f):

$$f = \frac{\Delta G}{\Delta h} = a\, s \qquad (2)$$

A (2) egyenlet alapján számítva a mérleg érzékenységét — az úszófolyadék sűrűségének ismeretében — a tartó szár keresztmetszete (a) kiszámítható. Készülékünk érzékenysége $f = 2{,}8$ mg/mm volt. Figyelembe véve, hogy a merülési mélység leolvasási pontossága 0,1 mm (katetométer), a még megállapítható legkisebb súlyváltozás 0,28 mg.

b) *Mérés.* Adszorpció-mérés esetén — figyelembe véve a gáz (gőz) felhajtó erejét — az (1) egyenlet a következőképp módosul

$$G_m + G^0 + G_a = (V_0 + a\, h)\, s + (V + a\, l)\, s_g \qquad (3$$

hol G^0 az előkezelt adszorbens légüres térre redukált súlya, G_a az adszorbeált gáz- (gőz-) mennyiség súlya, V az adszorbens-tartó és az adszorbens térfogata, l a kiálló tartó szár hossza és s_g a gáz (gőz) fajsúlya. G^0 a (3) egyenlet alapján a következőképpen fejezhető ki, ha megmérjük vákuumban a mérleg bemerülési mélységét (h^0) előkezelt adszorbenssel terhelve:

$$G^0 = (V_0 + a\, h^0)\, s - G_m \qquad (4)$$

A (3) és (4) egyenlet alapján

$$G_a = a\,(h - h^0)\, s + (V + a\, l)\, s_g \qquad (5)$$

A V értéke az adszorbens-tartó és az adszorbens súlyából, valamint ezek fajsúlyából számítható ki, s_g pedig a gáztörvény alapján:

$$s_g = \frac{P\, M}{R\, T} \qquad (6)$$

hol P a gáz (gőz) nyomása, M a mólsúlya, R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet.

Az előkezelt adszorbens légüres térre számított súlya az (5) egyenlet alapján is meghatározható a következőképpen: Miután analitikai mérlegen lemértük a kezeletlen adszorbens súlyát (G_b), az adszorbens tartóba helyezzük és leolvassuk a tartó szár merülési mélységét levegőben (h_l). A már említett módon az adszorbenst előkezeljük és vákuumban ismét leolvassuk a tartó szár merülési mélységét (h^0). Az adszorbens súlyvesztesége (G') az (5) egyenlet alapján

$$G' = a\,(h_l - h^0)\, s + (V + a\, l_l)\, s_l \qquad (7)$$

hol s_l a levegő fajsúlya. Az előkezelt adszorbens légüres térre számított súlya

$$G^0 = G_b - G' = G_b - a\,(h_l - h^0)\, s - (V + a\, l_l)\, s_l \qquad (8)$$

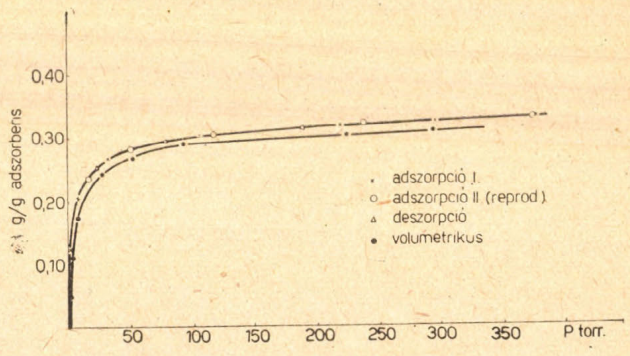
A fajlagos adszorbeált anyagmennyiség (A_g) az (5) egyenlet alapján, figyelembe véve a (2) egyenletet:

$$A_g = \frac{G_a}{G^0} = \frac{f \Delta h + F_g}{G^0} \qquad (9)$$

hol $F_g = (V + a\, l) s_g$ a gáz (gőz) felhajtó ereje. A pontosabb mérés céljából a $h - h^0 = \Delta h$ értékét az ellensúlyban levő higany meniszkuszának szintjén mértük katetométerrel.

A készülékkel furángőz adszorpciós izotermáját vettük fel. Adszorbensül „Nuxit—A" aktív szenet használtunk, melyet magában a készülékben a temperáló köpeny és a belső cső közé helyezett elektromos fűtőtesttel melegítettünk ki 2 órán át kb. 150—200 C°-on, miközben rotációs vákuumszivattyúval szívattuk. Az adszorbens tisztítási súlyveszteségét (G') a (7) egyenlet alapján számítottuk ki. A bemérendő adszorbens mennyiségét vakpróbával állapítottuk meg, hogy előkezelés után az úszó a tartó szár alsó részéig merüljön az úszófolyadékba. Az adszorbens tisztítása után az izoterma hőmérsékletére temperáltuk a készüléket és katetométerrel leolvastuk a zérus nyomáshoz tartozó merülést. Ezután kb. annyi furángőzt bocsátottunk a készülékbe, hogy a kívánt egyensúlyi nyomás álljon be. Az egyensúly beállását a manométer és az úszó egyidejű figyelésével lehet megállapítani. Méréseinknél ehhez kb. 50—60 percre volt szükség. Az egyensúlyi manométerállás és süllyedés leolvasása után újabb furángőz beeresztésével a többi pontot vettük fel. Így kb. 8 óra alatt a teljes izotermát fel lehetett venni.

A 20,0 C°-on „Nuxit—A"-n felvett szorpciós izoterma adatai az 1. táblázatban és a 3. ábrán



3. ábra

Furán izoterma $t = 20{,}0$ C°-on „Nuxit-A"-n

láthatók. Méréseinknél az előkezelt adszorbens légüres térre számított súlya $G^0 = 1{,}43$ g volt, $a = 2{,}6$ mm², $f = a \cdot s = 2{,}8$ mg/mm, $V = 193$ mm³.

Mind az adszorpciós, mind pedig a deszorpciós ág teljesen reprodukálhatónak bizonyult. E mérésünket volumetrikusan felvett izotermával is ellenőriztük. A két módszer közt mutatkozó kb. 4—5 %-os eltérés annak tudható be, hogy az adszorbens előkezelése nem volt teljesen egyező a kétféle készülékben.

1. táblázat

Egyensúlyi nyomás (P), torr	Süllyedés (Δh), mm	$f\,\Delta h$ g	Felhajtó erő (F_g) g	A_g g/g
Adszorpció:				
I. kísérlet				
2,5	62,4	0,1758	0,0000	0,123
8,5	105,2	0,2946	0,0001	0,206
32,0	137,2	0,3842	0,0002	0,269
104,5	154,5	0,4326	0,0008	0,303
218,5	162,7	0,4556	0,0016	0,319
296,0	166,3	0,4656	0,0022	0,327
378,5	168,1	0,4707	0,0028	0,331
II. kísérlet				
17,0	119,3	0,3340	0,0001	0,234
48,8	143,5	0,4018	0,0004	0,281
115,3	155,4	0,4351	0,0009	0,305
236,0	163,7	0,4583	0,0018	0,322
372,5	167,2	0,4682	0,0028	0,329
Deszorpció				
188,8	161,5	0,4522	0,0014	0,317
77,3	152,0	0,4256	0,0006	0,298
23,0	131,3	0,3676	0,0002	0,257

B) „*Saját-folyadékos úszó*" (l. a 4. ábrát)

A kalibrálást nevezett súlyokkal ugyanúgy lehet elvégezni, mint a szilikonos úszónál leírtuk. Célszerű az úszófolyadék hőmérsékletét kalibráláskor úgy beállítani, hogy tenziója lehetőleg kicsi legyen, mert ekkor kisebb a felhajtó erő, amelyet elhanyagolunk. Egy hőmérsékleten elvégezve a kalibrálást, az érzékenység könnyen átszámítható más folyadékhőmérsékletre, ha ismerjük a folyadék fajsúlyának hőmérsékletfüggését. A (2) egyenlet szerint ugyanis:

$$f_2/f_1 = s_2/s_1\ ;\ f_2 = f_1\, s_2/s_1 \qquad (10)$$

ahol az indexek két különböző hőmérsékletre vonatkoznak.

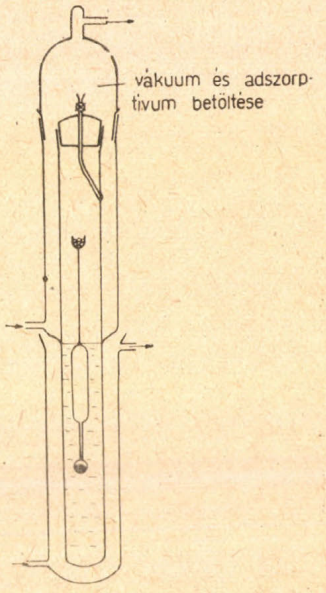
Az adszorpció mérésének alapját most is a (3) egyenlet képezi, de elhagyjuk a gőz felhajtó erejét figyelembe vevő tagot. Az 1. táblázat adatai is meggyőznek arról, hogy ez a tag csak viszonylag nagy gőznyomások esetében kezd némileg számottevővé válni; szükség esetén figyelembe lehet ezt is venni, csak akkor a számolás jóval bonyolultabbá válik. A (3) egyenletet két különböző folyadékhőmérsékletre felírva:

$$\begin{aligned} G_m + G^0 + G_{a1} &= (V_0 + a\,h_1)\,s_1 \\ G_m + G^0 + G_{a2} &= (V_0 + a\,h_2)\,s_2 \end{aligned} \qquad (11)$$

és a két egyenletet egymásból kivonva:

$$G_{a2} = G_{a1} + (s_2 - s_1)V_0 + a\,s_2 h_2 - a\,s_1 h_1 = G_{a1} + V_0\,\Delta s + f_2 h_2 - f_1 h_1 \qquad (12)$$

Ha tehát egy kiindulási G_{a1} adszorbeált mennyiség ismeretes, akkor ennek az egyenletnek az alapján a további értékek kiszámíthatók, de ehhez



4. ábra
„Saját-folyadékos úszó"

is szükséges V_0 ismerete. Utóbbi meghatározható, ha azonos súlyterheléssel megmérjük az úszó merülési mélységét két különböző hőmérsékleten. Az (1) egyenlet alapján ugyanis ekkor:

$$(V_0 + a\,h_1)\,s_1 = (V_0 + a\,h_2)\,s_2 \quad \text{illetve}$$

$$V_0 = \frac{f_1 h_1 - f_2 h_2}{s_2 - s_1} \qquad (13)$$

A fajlagos adszorbeált mennyiség (A_g) a (12) egyenlet alapján

$$A_g = \frac{G_{a2}}{G^0} = \frac{\Delta s\, V_0 + \Delta(f h) + G_{a1}}{G^0} \qquad (14)$$

A berendezés nem alkalmas arra, hogy az első izoterma ponthoz tartozó G_{a1} adszorbeált mennyiséget közvetlenül meg tudjuk határozni, ami annak a következménye, hogy nem állapítható meg a készülékben a G^0, a tiszta adszorbens tömege, minthogy a készülékben a cseppfolyós adszorptívum felett nem lehet vákuumot előállítani. A G^0 és a G_{a1} meghatározása a következőképpen történik. Más mérés segítségével (pl. szilikonos úszóval) meghatározzuk az adszorbens előkezelés közben fellépő súlyveszteségét (ΔG). Analitikai mérlegen meghatározott súlyú adszorbenst (légüres

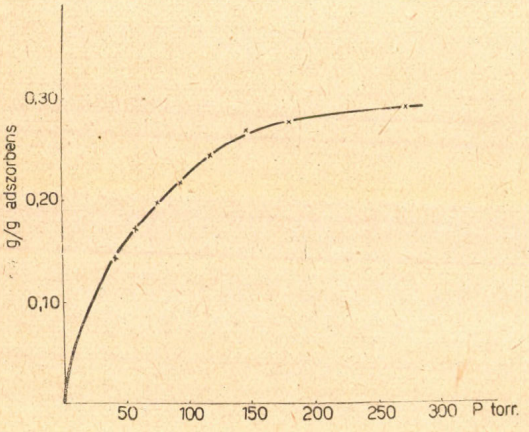
térre számított súly: G_b) az adszorbens tartóba helyezzük és a már leírt módon előkezeljük, és a cseppfolyós, légtelenített adszorptívum beengedése után leolvassuk a bemerülési mélységet (h_1), miután a kívánt hőmérséklet beállt és az úszó tovább nem süllyedve jelzi az adszorpciós egyensúly beálltát. A fent mondottak alapján

$$G^0 = G_b - \Delta G \qquad (15)$$

A (15) egyenlet alapján figyelembe véve a (11) egyenletet

$$G_{a1} = V_0 s_1 + f_1 h_k - (G_m + G_b - \Delta G) \qquad (16)$$

Ezzel az eljárással 90,0 C°-os benzol-izotermát vettünk fel „Nuxit—A" aktív szénen. Az izoterma az 5. ábrán és a 2. táblázatban látható.



5. ábra
Benzol izoterma $t = 90{,}0$ C°-on „Nuxit-A"-n

2. táblázat.

t C°	P torr	Δh mm	f mg/mm	$f\,h$ g	$-\Delta s$ mg/ml	G_a g	A_g g/g
8,5	42,6	0,0	8,76	—	—	0,1183	0,143
15,0	58,7	44,4	8,69	0,3854	0,0073	0,1413	0,170
20,0	74,8	77,5	8,64	0,6696	0,0126	0,1617	0,196
25,0	93,5	111,0	8,59	0,9535	0,0180	0,1772	0,215
30,0	118,8	145,3	8,53	1,2394	0,0233	0,1997	0,242
35,0	148,0	182,0	8,48	1,5434	0,0290	0,2204	0,264
40,0	183,2	210,2	8,43	1,7865	0,0338	0,2234	0,271
50,0	274,9	279,0	8,32	2,3518	0,0449	0,2353	0,283

A tisztított adszorbens súlya $G^0 = 0{,}829$ g, $G_{a1} = 0{,}1183$ g ($P = 42{,}6$ torr), V_0 pedig 49,70 ml volt.

Tapasztalataink és a közölt izotermák is azt mutatják, hogy a hidrosztatikai adszorpciós mérleg (úszó) mindkét válfaja alkalmas mind tudományos jellegű, mind pedig ipari célokra szánt izotermák felvételére. Utóbbi esetben a korrekciós tényezők döntő többsége elhanyagolható és tapasztalati úton kalibrált berendezéssel gyors és egyszerű sorozatmérések vitelezhetők ki. A módszer pontossága a tartó szár átmérőjének csökkentésével és az adszorbens súlyának növelésével még nagy mértékben fokozható. Előnye a módszernek, hogy az érzékenység független a terheléstől.

Összefoglalás

1. Hidrosztatikai elven működő szorpciós mérleget ismertetünk, mely alkalmas gázok és gőzök ad- (de-) szorpciójának meghatározására széles hőmérsékletintervallumban.

2. A mérleg abszolút érzékenysége 1—2 mg, függetlenül a terheléstől.

3. A mérleg könnyen kivitelezhető és a relatív mérési pontossága — véleményünk szerint — jobb, mint az eddig ismert adszorpciós mérlegeké.

Verwendung einer hydrostatischen Sorptionswaage zur Bestimmung der Adsorption von Gasen und Dämpfen. *G. Schay, F. Nagy, J. Király* und *I. Halász*

1. Es wird eine hydrostatische Sorptionswage beschrieben, mit der die Bestimmung der Ad- und Desorption von Gasen und Dämpfen in breiten Temperaturintervallen durchgeführt werden kann.

2. Die absolute Empfindlichkeit der Sorptionswaage — unabhängig von der Belastung — beträgt 1-2 mg.

3. Die Waage ist leicht anzufertigen und ihre relative Messempfindlichkeit ist unseres Erachtens besser, als die von bisher beschriebenen derartigen Anordungen.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

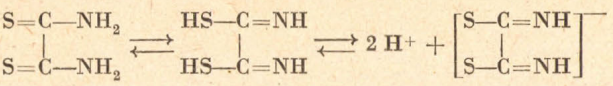
Érkezett: 1956. V. 26.

Nikkel új fotometriás meghatározása rubeánsavval

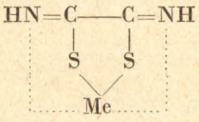
FARÁDY LÁSZLÓ és JÁNOSI ANTAL

A rubeánsav analitikai alkalmazása a rendelkezésünkre álló szakirodalom adatai szerint egyes fémek, főleg nikkel, kobalt és réz, valamint palládium, platina és ruténium minőségi kimutatására[1] és a réznek ecetsavas közegben való fotometriás meghatározására[2] terjed ki.

A rubeánsav (a ditiooxálsav diamidja) oldatában saját tautomer aci-(diimido)-formájával van egyensúlyban a következő egyenlet szerint:



A savas forma a fent említett fémek közül nikkellel, kobalttal és rézzel színes, vízben oldhatatlan, stabil vegyületeket képez, melyek belső komplexeknek tekinthetők és összetételük a következő általános képlettel jellemezhető:

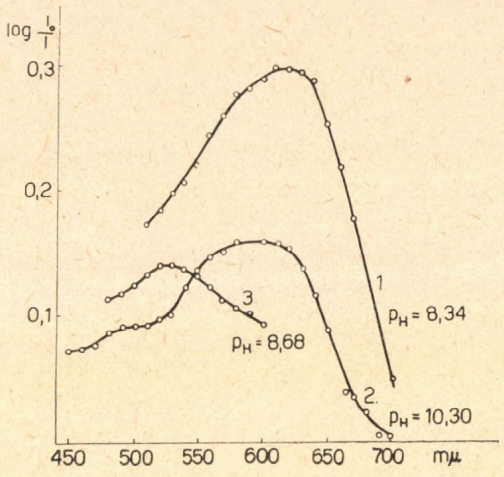


Ilyen összetételű komplexek keletkeznek, ha a rubeánsav aci-(diimido)-formájának disszociációjánál keletkező hidrogénionokat lúggal, illetve nátrium- vagy ammóniumacetát pufferral lekötjük, miáltal a rubeánsav aci-formájának koncentrációja túllépi a keletkező rubeanátok oldhatósági szorzatát. A reakció végrehajtása szempontjából legelőnyösebb gyengén ammóniás közeg és nátriumacetát puffer alkalmazása.

Célunk az volt, hogy a rubeánsavnak nikkellel alkotott kék színű komplexét fotometriás meghatározásra használjuk fel, és ezt a módszert összehasonlítsuk a dimetilglioximos eljárással.

Először a nikkelrubeanát komplex kialakulásának körülményeit kellett pontosan megállapítani. Ennek tisztázásánál figyelembe vettük *Feigl*[3] adatait. Az ammóniás közeget kezdetben ammóniumhidroxid-oldat adagolásával biztosítottuk, később az oldat színének a p_H-tól való függését tisztáztuk, s ennek alapján a megfelelő p_H-érték beállítására alkalmas módszert dolgoztunk ki. Pufferként nátriumacetát-oldatot alkalmaztunk, és a csapadék kiválásának megakadályozása céljából zselatin-oldatot adtunk az oldathoz. A rubeánsavat 0,2%-os alkoholos oldatban alkalmaztuk s szem előtt tartottuk, hogy a nikkel-koncentrációtól függetlenül mindig feleslegben legyen jelen.

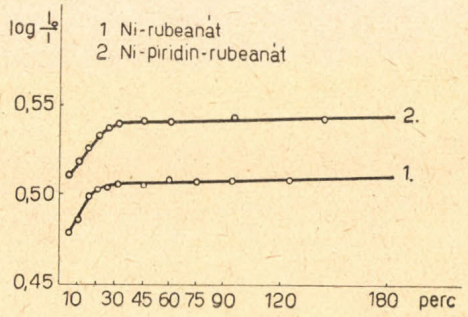
Megvizsgáltuk a nikkelrubeanát-oldat fényelnyelő képességét a hullámhosszúság függvényében. A monokromátoron felvett extinkciógörbe az 1. ábrán tanulmányozható (2. görbe). A görbe maximuma 590 m μ-nál van, tehát a további méréseket közelítőleg ezen a hullámhosszon végeztük (Pulfrich-fotométeren S 57-es színszűrő).



1. ábra
Ni-rubeanátok extinkció-görbéi

Kísérleteket végeztünk oxidáló anyagok alkalmazásával kapcsolatban. Változást az oldat színében csak a savas jellegű oxidálószereknél észleltünk, melyekről a p_H-értékek mérése alapján megállapítottuk, hogy a színváltozás csak azok p_H eltoló hatásának tulajdonítható.

Vizsgáltuk a nikkelrubeanát-oldat extinkciójának időbeli változását. Mérési adatainkat diagramban foglaltuk össze (2. ábra 1. görbe). Látható, hogy az oldat színe a rubeánsav hozzáadása után kb. 30 perccel alakul ki reprodukálható módon. Ezen idő eltelte után az oldat fényelnyelése még 5 óra alatt sem változik olyan mértékben, hogy a mérési eredményeket befolyásolná.



2. ábra
Extinkció függése az időtől

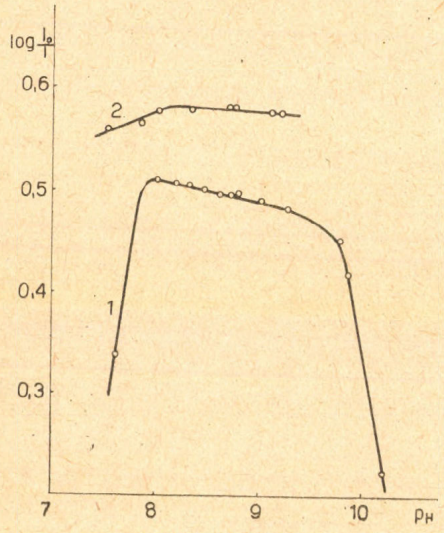
Részletesen vizsgáltuk a nikkelrubeanát-oldat fényelnyelésének a hidrogénion-koncentrációtól való függését. A megfelelő p_H-értékek beállítására 8 p_H-ig citromsav—dinátriumhidrogénfoszfát puf-

[1] *F. Feigl:* Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig, 1935. 173,. 205., 206., 209., 214. old.

[2] *B. Lange:* Kolorimetrische Analyse. 4. Aufl. 1952. 143. old.

[3] *F. Feigl:* Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig, 1935. 214. old.

fert, 8 p_H felett bórsav—káliumklorid—nátriumhidroxid puffert alkalmaztunk. A méréseket üvegelektród—telített kalomel elektród összeállításban Metrohm-rendszerű elektronikus p_H-mérővel végeztük. Ismert p_H-jú pufferek jelenlétében mértük az azonos koncentrációjú (2,0 mg nikkel/l) nikkel rubeanát-oldatok fényelnyelését. Megállapítottuk, hogy 8 p_H alatt és 10 p_H felett az extinkció erősen csökken, és 8 és 9 p_H között lúgos irányba haladva egyenletesen csökken, de ezen p_H-tartományon belül a változás mindössze 3%. Tehát abban az esetben, ha az oldat alkalitását kb. 0,2 p_H pontossággal reprodukálni tudjuk, a p_H-beállításból eredő hiba csupán 0,6% lesz (3. ábra, 1. görbe).



3. ábra
Ni-rubeanát extinkciójának változása a p_H függvényében

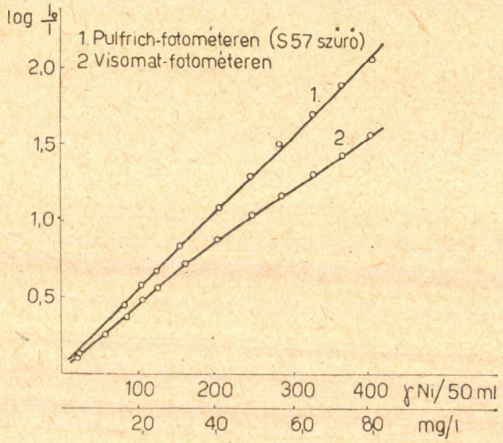
Ezzel párhuzamosan vizsgáltuk ammóniumhidroxid-oldattal különböző p_H-értékekre beállított színes oldatok extinkciójának változását a p_H függvényében (3. ábra, 2. görbe). A fényelnyelés értékében eltérés mutatkozott a pufferalappal kapott értéktől, és 8 p_H alatt nem csökkent olyan hirtelen, mint az 1. görbén. Mivel a pufferokkal előállított színes oldatok ammóniát nem tartalmaztak, e két adatból arra következtettünk, hogy ammóniumhidroxid jelenlétében tökéletesebben kialakul a színes komplex, mint nátriumhidroxidot tartalmazó puffer használata esetén. A két görbe maximumához tartozó p_H-értékek különbsége 0,2 p_H-n belül van. Érdekességképpen meg lehet jegyezni, hogy a középső p_H-tartománytól jobbra és balra haladva az oldat színe kékből fokozatosan átmegy a liláskékbe, illetve a kékes-lilába. Ezzel kapcsolatban a színes oldat optikai tulajdonságai is megváltoznak; ez megfigyelhető az 1. ábrán. A p_H-nak 10,3-ról 8,34-ra eltolódásakor az extinkció erősen emelkedik, s az extinkciógörbe maximuma nagyobb hullámhosszúság (620 mμ) felé tolódik el (1. görbe).

A fényelnyelés és p_H összefüggéseivel kapcsolatban végzett kísérleteink eredményeképpen megállapítható, hogy a fotometriás mérésekre legalkalmasabb maximális extinkcióértékeket kb. 8,2 p_H-nál kapjuk.

Ennek a p_H-értéknek a kiindulási oldat p_H-jától függetlenül könnyen és egyértelműen való beállítása megfelelő indikátor alkalmazásával látszott megoldhatónak. Csak olyan indikátor jöhetett szóba, melynek savas vagy lúgos alakja színtelen; ilyenek az adott p_H-tartományban a fenolftalein és a timolftalein. A timolftalein használata nem célszerű, mert egyrészt átcsapási tartománya eléggé lúgos (9,3—10,6 p_H), másrészt átcsapása nehezebben észlelhető. A fenolftalein sokkal előnyösebbnek bizonyult, tekintve, hogy átcsapási tartománya (8,3—10,0 p_H) közel esik a beállítandó p_H-értékhez. A p_H beállítása fenolftalein segítségével kb. 0,2 p_H pontossággal reprodukálható és a kialakult p_H-érték 7,9 és 8,1 közé esik.

Fentiek alapján — savas oldatból való kiindulás esetén — a következő módszert alkalmaztuk: az 50 ml-es mérőlombikba bemért nikkeltartalmú oldathoz hígítás után hozzáadtunk 2 csepp fenolftalein indikátort és 1 ml 1%-os zselatinoldatot, majd kb. 1 n ammóniumhidroxiddal meglúgosítottuk, és kb. 0,2 n sósavval éppen visszasavanyítottuk. Ezután hozzáadtunk 1 ml 5%-os nátriumacetát puffert, 1 ml 0,2%-os alkoholos rubeánsav-oldatot és desztillált vízzel jelig töltöttük. Az oldat extinkciójának mérése előtt mindig betartottuk a minimálisan 30 perces várakozási időt.

Ezzel a módszerrel vettük fel a fotometriás mérőgörbét Pulfrich-fotométeren S 57-es színszűrő és 20 mm-es küvettavastagság alkalmazásával, illetve Visomat fényelektromos fotométeren sárga színszűrővel és 20 mm-es küvettával (4. ábra,



4. ábra
Ni-rubeanát mérőgörbék

1., illetve 2. görbe). Mint a görbéből is látható, Pulfrich-fotométeren mérve az extinkciót, a színes oldat követi Lambert—Beer törvényét (szelektívebb színszűrő), míg a Visomat-fotométerrel felvett görbén már lehajlás észlelhető. Végeztünk méréseket monokromátoron is 620 mμ hullámhosszúságon, ahol szintén jól észlelhető volt a Lambert—Beer-törvény érvényessége. A log I_0/I—koncentráció görbét kb. 0,5—8,0 mg nikkel/l koncentrációhatárok között vettük fel mindkét fotométeren. Végeztünk méréseket ennél nagyobb koncentrációnál is: 12 mg/l-nél még csapadék-

kiválás nélkül végezhető a fotometrálás, de a görbe itt már kevésbé mutatja a Lambert—Beer-törvény érvényességét. Az oldat moláris extinkciós koefficiense S 57-es színszűrőn 7821,0.

Ellenőriztük a módszer reprodukálhatóságát: több különböző töménységű oldat extinkciójának mérése után a mérőgörbéből leolvasott koncentrációértékek alapján számítottuk ki az egyes mérések relatív hibáját. Végeredményben megállapítottuk, hogy a Pulfrich-fotométerrel kapott eredmények valamivel pontosabbak a Visomatéinál, de mindkettőnél ± 1% alatt marad az átlagos relatív hiba. Méréseinket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

tást elvégezni. Meg kell emlékeznünk még a ferrivas zavaró hatásáról is. Bár a Fe(III) stabil vegyületet nem alkot a rubeánsavval, mégis zavaró hatást fejt ki a fotometrálásnál, különösen ha a nikkelnél nagyobb koncentrációban van jelen, pl. 5 mg/l Fe(III) jelenlétében 4 mg/l nikkel meghatározása csak kb. 3% pontossággal végezhető el. Célszerű tehát az elválasztást úgy végezni, hogy egyúttal a ferriionok zavaró hatását is megszüntessük.

Egyéb kísérleteink közben azt észleltük, hogy a nikkel rubeánsavval piridin jelenlétében egy új típusú komplexet képez (a továbbiakban nikkel-piridin-rubeanát), mely csapadék alakban vöröses-

1. táblázat

Pulfrich					Visomat				
Ni mg/l	E/20 mm	Talált Ni mg/l	Δc	Rel. hiba %	Ni mg/l	E/20 mm	Talált Ni mg/l	Δc	Rel. hiba %
0,80	0,230	0,80	0	0	0,60	0,148	0,60	0	0
1,80	0,460	1,76	—0,04	2,22	1,80	0,380	1,78	—0,02	1,10
3,00	0,770	3,01	+0,01	0,33	3,00	0,628	3,02	+0,02	0,67
5,60	1,400	5,60	0	0	5,00	0,979	4,98	—0,02	0,40
7,20	1,792	7,26	+0,06	0,83	6,00	1,140	5,96	—0,04	0,67

Összehasonlítva a módszert a *Sandell* által leírt diacetildioximos fotometriás eljárással,[4] megállapíthatjuk, hogy a mérési tartománya többszörösen túlhaladja annak felső mérési határát (2,0 mg/l nikkel). Ezenkívül még az az előnye is megvan, hogy sorozatméréseknél jobban alkalmazható, mivel az extinkció huzamosabb ideig állandó marad.

Tekintettel arra, hogy a rubeánsav nikkelre nézve nem specifikus reagens, meg kellett vizsgálnunk a különböző zavaró ionok hatását is. Az irodalom szerint a rubeánsav reakciót ad ammóniás közegben nikkellel, kobalttal és rézzel, ásványi savas közegben a palládiummal, platinával és ruténiummal. Utóbbiak zavaró hatásával nem foglalkoztunk, mivel a nikkelrubeanát fotometrálását nem zavarják. A rézrubeanát fekete, oldatban olivzöld és a kobalt komplex sárgásbarna színe már erősen zavarja a nikkelrubeanát fényelnyelésének meghatározását. A rézrubeanát extinkciós görbéjének maximuma nagyobb, a kobalt komplexé pedig kisebb hullámhosszúságnál van, mint a nikkelrubeanáté. Ennek megfelelően, ha csak egyik zavaró komponens van jelen az oldatban, ennek zavaró hatását a mérési hullámhosszúság eltolásával esetleg csökkenteni lehet.

Vizsgálataink alapján megállapítható, hogy a réz zavaró hatása S 57-es színszűrő alkalmazása esetén nagyobb mértékben érvényesül, mint a kobalté. 4 mg/l-es nikkelkoncentráció mellett 0,5 mg/l réz által okozott hiba 10%, ugyanannyi kobalt esetén 7,5%. Látható tehát, hogy minden esetben célszerű a zavaró elemektől való elválasz-

[4] *E. Sandell*: Colorimetric Determination of Traces of Metals. London, 1950. 469—470. old.

lila, oldatban bíborvörös színű. Természetesen optikai viselkedése is eltér a kék színű nikkel-rubeanátétól. Az extinkciógörbe maximuma kb. 530 mμ-nál van (1. ábra, 3. görbe), tehát Pulfrich-fotométeren S 53-as színszűrővel jól mérhető. Ilyen típusú vegyület létezésére vonatkozóan az irodalomban nem találtunk adatot.

A vörös színű nikkel-piridin-rubeanáttal végzett kísérleteinket az előbbi kísérletsorozat analógiájára végeztük. Így vizsgáltuk elsősorban az extinkciónak az időtől való függését (2. ábra, 2. görbe). A görbén látható, hogy a szín tökéletes kialakításához itt is szükséges a 30 perces várakozási idő, ennek elteltével azonban az extinkció hosszabb ideig változatlan marad.

A fényelnyelésnek a p_H-tól való függésére vonatkozó vizsgálataink eredményét a következőkben foglalhatjuk össze: 8—10 p_H-ig, tehát kb. 2 p_H-értéknek megfelelő tartományban gyakorlatilag reprodukálható az extinkció, függetlenül attól, hogy a puffer alappal vagy ammóniumhidroxidos p_H-beállítással dolgoztunk. Legcélszerűbb azonban 8,6—9,6 p_H közötti tartományban végezni a vizsgálatokat.

Megvizsgáltuk az oldathoz hozzáadott piridin mennyiségének és a keletkezett színes oldat extinkciójának összefüggését. 50 ml-es térfogatban különböző mennyiségű nikkelt tartalmazó oldatokhoz 1—10 ml piridint adagoltunk, 0,5 ml-enként változtatva a mennyiséget. A maximális fényelnyelést 3 ml piridin alkalmazása esetén mértük. A piridin mennyiségi változása az oldat színét is befolyásolta.

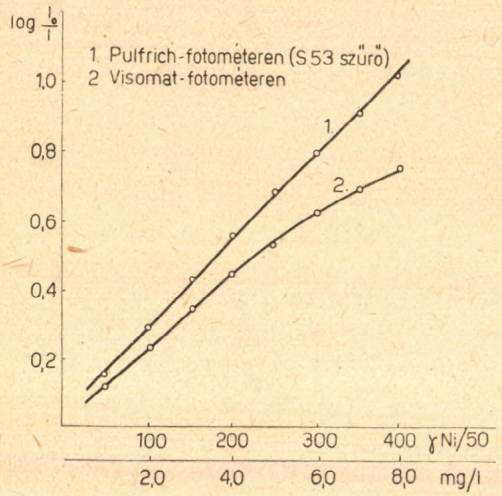
Ellenőriztük a piridinbázisnak a színes oldat hidrogénion-koncentrációjára kifejtett hatását. Megállapítottuk, hogy 50 ml-es oldat mennyiséghez

hozzáadott 3 ml piridin átlagban 0,3 p_H növekedést idéz elő.

Ezt a fotometriás módszert csak semleges oldatból való kiindulás esetére dolgoztuk ki, és ezzel kapcsolatban meghatároztuk a megfelelő p_H-érték kialakításához szükséges ammóniumhidroxid mennyiségét is. Ez 50 ml térfogatban nátriumacetát puffer jelenlétében 1 ml 0,1 n ammóniumhidroxidnak adódott.

Fentiek alapján a következő fotometriás eljárást alkalmaztuk: az 50 ml-es mérőlombikba bemért semleges vagy lakmusz papír jelenlétében semlegesített nikkel-oldathoz hígítás után 1 ml 0,1 n ammóniumhidroxidot, 1 ml 5%-os nátriumacetátot, 1 ml 1%-os zselatin védőkolloidot, majd 3 ml piridint és 1 ml 0,2%-os alkoholos rubeánsavat adtunk, végül desztillált vízzel jelig töltöttük. Lényeges, hogy a piridint a rubeánsav előtt adjuk az oldathoz.

Ezzel az eljárással mérőgörbét is vettünk fel, 1—8 mg nikkel/l koncentrációhatárok között. Pulfrich-fotométeren S 53-as színszűrővel és 20 mm-es rétegvastagsággal dolgoztunk; Visomat-fotométeren szintén 20 mm-es küvettát és sárga-kék színszűrő-kombinációt alkalmaztunk. A görbe



5. ábra
Ni-piridin-rubeanát-mérőgörbe

2. görbe), ami valószínűleg a színszűrők szelektivitásának különbözősége miatt van.

A módszer használhatóságának ellenőrzésére több különböző töménységű nikkel-oldat extinkcióját mértük és a görbéről leolvasott koncentráció értékéből számítottuk a fotometrálás relatív hibáját. Ez Pulfrich-fotométernél ± 1,3%-nak, Visomat-fotométer alkalmazása esetén ± 1,8%-nak adódott.

Tehát az eljárás gyakorlatilag reprodukálható eredményeket ad, de nem éri el a nikkelrubeanát fotometrálásának pontosságát.

A kék színű nikkelrubeanátra kidolgozott fotometriás eljárásunk alkalmazási területeként elsősorban alumíniumötvözetek, valamint kis nikkeltartalmú acélok nikkeltartalmának meghatározását említhetjük meg. Vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy módszerünk jól alkalmazható kis mennyiségű nikkel meghatározására a fenti ötvözetekben, azonban az elválasztást minden esetben el kell végezni.

Kísérleteink alapján a következő eljárást javasoljuk. Az alumíniumötvözet lúgos oldása után a hidroxid-csapadékot leszűrjük, majd 1 : 1 sósavval oldva kénhidrogénnel leválasztjuk a rezet. A szüredékből salétromsavas oxidáció után leválasztjuk a vasoxidhidrátot és ennek szüredékéből lehetőleg kis térfogatú törzsoldatot készítünk. A zavaró ionoktól mentes törzsoldat alikvot részét használjuk fel a fotometráláshoz.

A nikkeltartalmú acélt sósavban oldjuk, és salétromsavas oxidáció után borkősav jelenlétében enyhén ammóniás közegben dimetilglioximmal leválasztjuk a nikkelt. A csapadékot szűrjük, mossuk, majd 1 : 1 sósavban oldjuk, és a szüredékből törzsoldatot készítünk. Előnye ennek a módszernek, hogy a kovasavat nem kell eltávolítani, s így az elválasztást rövidebb idő alatt el lehet végezni. Kobalt-tartalmú acélok esetén *Brunck*[5] módosított eljárása alkalmazható, melynél borkősav nélkül a ferrivasnak kéndioxiddal való redukciója után nátriumacetát jelenlétében választjuk le a nikkeldimetilglioximot. A csapadék további feldolgozása a már előbb ismertetett módszerrel történhet.

2. táblázat

Pulfrich					Visomat				
Ni mg/l	E/20 mm	Talált Ni mg/l	Δc	Rel. hiba %	Ni mg/l	E/20 mm	Talált Ni mg/l	Δc	Rel. hiba %
0,80	0,126	0,80	0	0	0,80	0,085	0,76	—0,04	5,0
2,00	0,281	2,00	0	0	2,00	0,218	1,98	—0,02	1,0
3,00	0,424	3,08	+0,08	2,65	3,00	0,330	3,00	0	0
5,40	0,714	5,36	—0,04	0,75	5,40	0,570	5,36	—0,04	0,75
8,00	1,035	7,86	—0,14	1,75	8,00	0,759	7,96	—0,04	0,50

menete Pulfrich-fotométernél lineárisnak mondható, tehát a Lambert—Beer-törvény érvényessége itt is fennáll, míg a Visomat-fotométeren észlelt adataink alapján szerkesztett görbe növekvő koncentrációval erősebb lehajlást mutat (5. ábra, 1.,

A javasolt elválasztási módok használhatóságát ellenőriztük, pl. 0,2% nikkeltartalmú alumíniumötvözet vizsgálatánál 0,188%-ot, 0,04% nikkel-

[5] *O. Brunck*: Z. angew. Chem., 1907. 1849.

tartalom esetén 0,038% nikkelt határoztunk meg az általunk kidolgozott módszerrel. Az abszolút hiba tehát mindkét esetben belül van a szabványban megadott tűrés értékén (0,02 absz.%). Több ötvözet vizsgálatánál ugyanezt észleltük, és általában megállapítottuk, hogy a %-os relatív hiba értéke nem haladja meg a 6%-ot.

Összefoglalás

A rubeánsav nikkel-ionnal alkotott stabil kék színű komplexe bizonyos koncentrációhatárok között alkalmas fotometrálásra. A fotometriás meghatározás optimális körülményeinek tisztázása érdekében megvizsgáltuk a nikkelrubeanát-oldat fényelnyelő képességének a koncentrációtól, az időtől és az oldat p_H-jától való függését. Végeztünk kísérleteket a zavaró elemek (főleg réz és kobalt) hatásának ellenőrzésére is. Megvizsgáltuk a módszer reprodukálhatóságát és pontosságát, mely kb. 1—8 mg nikkel/l koncentrációhatárok között kielégítő; az oldat ezen tartományon belül követi Lambert—Beer törvényét. A kidolgozott eljárás alumíniumötvözetek és egyes acélfajták nikkeltartalmának meghatározására alkalmazható. A meghatározást 6% relatív hibával lehet elvégezni.

Más kísérleteink közben azt észleltük, hogy a nikkel-ion rubeánsavval piridin jelenlétében bíborvörös komplexet képez, mely szintén alkalmas fotometrálásra.

Über eine neue Bestimmungsmethode des Nickels mit Rubeanwasserstoffsäure. *L. Farády* und *A. Jánosi*

Die Rubeanwasserstoffsäure bildet mit Nickel-(II)-Ionen einen stabilen blaufärbigen Komplex, der in gewissem Konzentrationsbereich zur Photometrierung geeignet ist. Zwecks der Klärung der optimalen Umstände der photometrischen Bestimmung wurde die Lichtabsorption des Nickelrubeanats von der Konzentration, der Zeit und dem p_H-Wert der Lösung abhängig untersucht. Es wurden auch Versuche zur Prüfung der störend wirkenden Ionen (Kupfer, Kobalt) durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Methode wurden untersucht und sie ergab sich im Konzentrationsbereich etwa 1—8 mg Ni/Liter als brauchbar. Die Lösung folgt innerhalb des genannten Konzentrationsbereiches dem Lambert—Beerschen Gesetz. Die hier beschriebene Methode kann zur Bestimmung des Nickelgehaltes von Aluminiumlegierungen und einigen Stahlarten verwendet werden. Die Methode beträgt einem relativen Fehler von etwa 6%.

Es wurde bei anderen Versuchen festgestellt, dass das Nickelion mit Rubeanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Pyridin einen purpurroten Komplex bildet, der zur Photometrierung ähnlicherweise geeignet ist.

Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. V. 24.

Vizsgálatok az antihisztaminok köréből II.*

Etiléndiamin-származékok új egyszerű szintézise

TOLDY LAJOS és KRAUT MIKLÓS

A piribenzamin típusba tartozó Synopen néven ismert antihisztaminikum [N-(p-klórbenzil)-N-(2-piridil)-N′: N′-dimetil-etiléndiamin, (IV) klórhidrátja] új — preparatív szempontból is előnyös — szintézisét valósítottuk meg, mely egyéb hasonló vegyületek, elsősorban helyettesített piribenzaminok előállítására is alkalmasnak látszik.

Kiindulási anyagul 2-(β-dimetilaminoetil)-aminopiridin (I) szolgált, melyet elvileg *Huttrer* és *Djerassi* szerint[1] állítottunk elő, 2-aminopiridinnátriumból és β-dimetilaminoetilkloridból azzal a módosítással, hogy a reakciót homogén toluol—piridines közegben végeztük el. Ily módon a termelést 50%-ról 75%-ra sikerült növelnünk.

A továbbiakban I-et p-klórbenzoilkloriddal, N-(p-klórbenzoil)-N-(2-piridil)-N′: N′-dimetil-etiléndiaminná (II) acileztük. II-t $LiAlH_4$-del redukálva nem a várt IV keletkezett, hanem az amidkötés felhasadásával I és p-klórbenzilalkohol (V). Egy hasonló amid $LiAlH_4$-del való redukciója kapcsán ezzel megegyező jelenséget tapasztalt *Szabó László* is[2].

Ezért II-t P_2S_5-dal, N-(p-klórtiobenzoil)-N-(2-piridil)-N′: N′-dimetil-etiléndiaminná alakítottuk (III) s a tioamid-csoport Raney-nikkellel való hidrogenolízise útján kívántunk IV-hez jutni. Aminok előállítását tioamidokból Raney-nikkellel *Kornfeld* írta le[3].

E módszert követve III-at az Org. Synth. (*21.* 15.) szerint készült Raney-nikkellel alkoholos vagy dioxános oldatban reagáltatva ismét a molekula széthasadását tapasztaltuk s a reakcióelegyből csupán I-et sikerült izolálni.

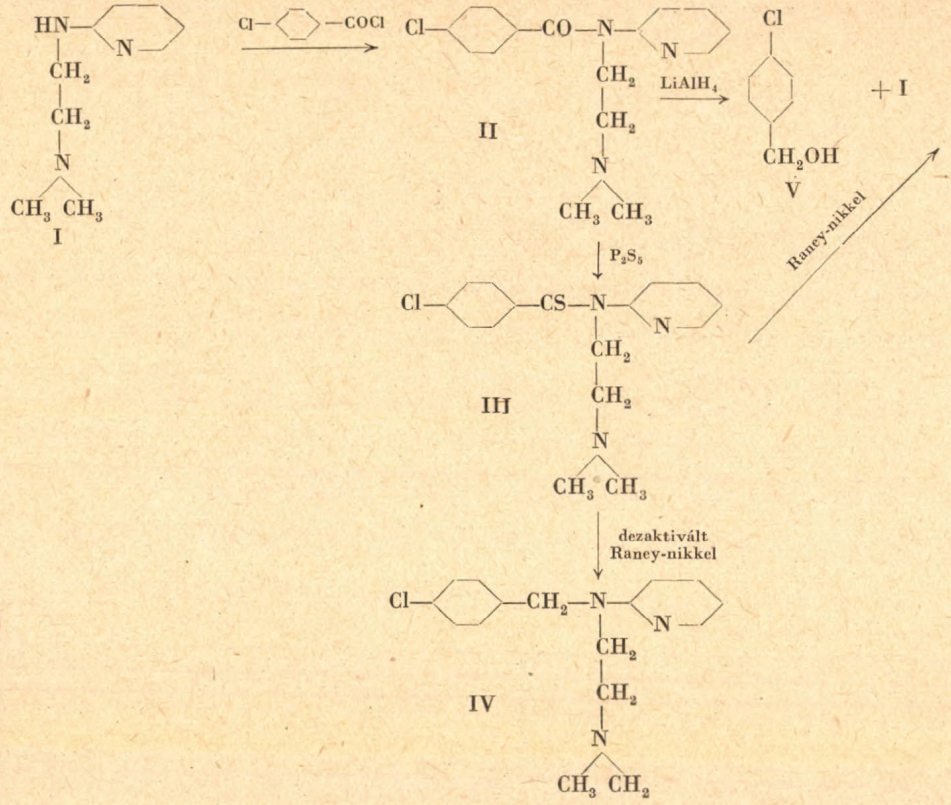
III redukciója IV-gyé csak *Kornfeld* módszerének továbbfejlesztésével volt megoldható: nevezetesen ha a Raney-nikkelt acetonban forralva dezaktiváltuk, úgy segítségével acetonos közegben III jó termeléssel volt IV-gyé alakítható.

* I. rész: Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 1957. 1.

[1] *C. P. Huttrer, C. Djerassi* & al.: J. Amer. Chem. Soc., *68.* 1946. 1999.

[2] *Szabó L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 338.

[3] *E. C. Kornfeld:* J. Org. Chem., *16.* 1950. 131.

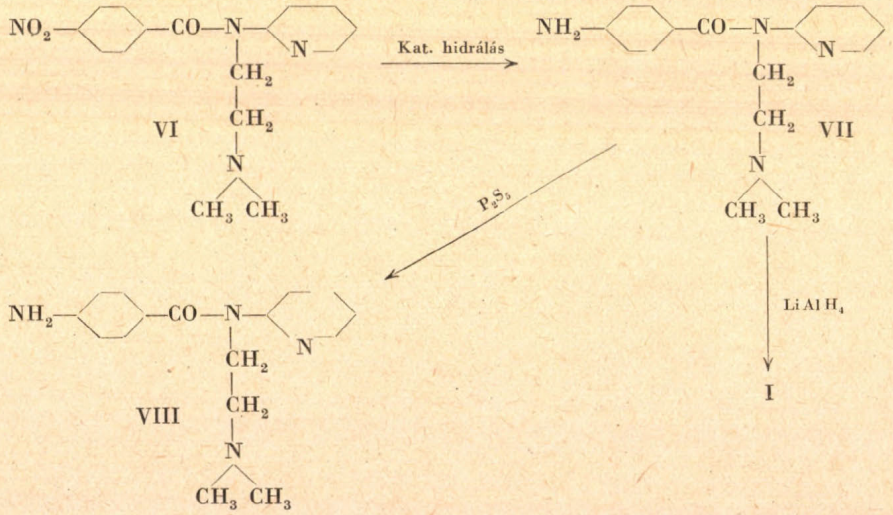


Azt, hogy különböző aktivitású Raney-nikkelek ugyanazon kénvegyületre nem egyformán hatnak, már *Spero* is tapasztalta, aki tiolészterek Raney-nikkeles kezelésével — a Raney-nikkel aktivitásától függően — primer alkoholt vagy aldehidet kapott[4]. Fentebb ismertetett módszerünk, mely egyszerű kivitele és a jó termelések miatt aminok benzilezésére egyes esetekben jól használhatónak látszik, elsősorban helyettesített piribenzaminok előállításánál tehet jó szolgálatot oly esetekben, amikor az ismert módszer — mely I és a megfelelő benzilhalogenid nátriumamid segítségével történő kondenzációján alapszik,[5] — vagy a megfelelő benzilhalogenid előállítása, vagy a kondenzáció kivitele miatt nehézkes, illetve nem sikerül.

A Synopen előállításához közbenső termékként szolgáló savamid típus (II, III) antihisztamin hatásának tanulmányozása céljából — lényegileg azonos módon — néhány további hasonló savamidot is előállítottunk. E célból I-et p-nitrobenzoil-kloriddal N-(p-nitrobenzoil)-N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiaminná (VI) acileztük, majd ezt katalitikus hidrálással a megfelelő aminobenzoil származékká (VII) alakítottuk. Ebből foszforpentaszulfiddal tioamidot (VIII) készítettünk.

Fenti amidok (II, III, VI, VII, VIII) azonban igen csekély antihisztamin hatást mutattak.*

VII $LiAlH_4$-es redukciója — hasonlóan mint a II-é —, szintén hasadási termékekhez vezetett, melyek közül I-et izoláltuk.



[4] *G. B. Spero* & al.: J. Amer. Chem. Soc., *70.* 1948. 1907.
[5] *I. R. Vaughan* & al.: J. Org. Chem., *14.* 1949. 228.

* A farmakológiai vizsgálatokat a Gyógyszeripari Kutató Intézetben *Gyermek László* végezte.

Kísérleti rész*

2-(β-dimetilaminoetil)-aminopiridin (I)

102,5 g (2,03 mól) 77%-os nátriumamid 150 ml absz. piridinben készült szuszpenziójához, 45—50°-on 30 perc alatt keverés közben 550 ml absz. piridinben oldott 188 g (2 mól) 2-aminopiridint adunk, majd az elegyet — melyből már a 2-aminopiridin adagolása alatt ammónia fejlődik — másfél óra alatt fokozatosan 100°-ig melegítjük.

A β-dimetilaminoetilklorid-oldat előkészítése: 250 ml 5 n nátronlúg (1,25 mól) és 250 ml toluol elegyébe keverés és jeges hűtés közben 144 g (1 mól) β-dimetilaminoetilklorid-klórhidrátot[6] szórunk. A felszabaduló bázis a toluolba megy át, melynek elválasztása után a vizes fázist 100 ml toluollal kirázzuk. Az egyesített toluolos oldatokat izzított káliumkarbonáton szárítjuk és megszűrjük.

A β-dimetilaminoetilklorid így nyert toluolos oldatát 20°-on a fentebb készített 2-aminopiridin-nátrium piridines oldatához öntjük, s az elegyet keverés közben 1 óra alatt 105°-ra melegítve e hőfokon további 24 órát melegítjük. Ez alatt kocsonyás nátriumklorid kiválás keletkezik. Ezután az oldószereket vákuumban bepárolva a maradékhoz jeges hűtés közben 300 ml jeges vizet adunk, s a kiváló olajat 200 ml toluollal felvesszük. Elválasztás után a vizes fázist káliumkarbonáttal telítjük és további 3×200 ml toluollal kirázzuk. Az egyesített toluolos oldatokat izzított káliumkarbonáton megszárítjuk s a toluol lepárlása után kapott maradékot frakcionáljuk. Előpárlatként 17 mm-en 110°-on 100 g 2-aminopiridin, főpárlatként pedig 13 mm-en 139—141°-on, 124 g 2-(β-dimetilaminoetil)-aminopiridin desztillál át. Termelés: a β-dimetilaminoetilkloridra számítva 75%-os.

N-(p-klórbenzoil)-N-(2-piridil)-N′:N′-dimetil-etiléndiamin (II)

89 g (0,54 mól) I-et 400 ml absz. piridinben oldunk és keverés, valamint jeges hűtés mellett 25 perc alatt hozzácsepegtetünk 94,42 g (0,54 mól) p-klórbenzoilkloridot. A keletkezett kristálypépet további 1 órán át 20°-on keverjük, majd leszívatjuk. A kapott II-klórhidrátot (op. 214—216°) 140 ml vízben szuszpendáljuk s jeges hűtés közben 100 ml 40%-os nátronlúgot adunk hozzá. Az olajosan kiváló II hamarosan kristályossá dermed. Termelés: 98,8 g (60%), metanolból átkristályosítva op. 106—107°.

Analízis: $C_{16}H_{18}ON_3Cl$ (303,5)
Számított: N: 13,85%, Cl: 11,7%
Talált: N: 13,8%, Cl: 11,64%

N-(p-klórtiobenzoil)-N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiamin (III)

98,18 g (0,324 mól) II, 340 ml absz. piridinben készült oldatához 77 g (0,346 mól) porított foszforpentaszulfidot adunk, s az elegyet olajfürdőn 45 percig visszafolyós hűtő alatt forraljuk. A kapott sötétbarna oldatot jégbe hűtjük, majd 1200 g jégre öntve 845 ml 5 n nátronlúggal meglúgosítjuk és 1700 ml benzollal összerázzuk. Ezután az elválasztott benzolos fázist 850 ml vízzel és 3×1700 ml 5 n sósavval kirázzuk. A sósavas kivonatokat egyesítjük és jeges hűtés közben 40%-os nátronlúggal meglúgosítva az olajosan kiváló III-at 1 liter benzollal felvesszük. A benzolos fázist izzított káliumkarbonáton megszárítva az oldószert vákuumban lepároljuk. A részben szilárd maradékot benzinből, éterből vagy etanolból kristályosíthatjuk át. Termelés: 61,75 g (60%), op.: 85°.

Analízis: $C_{16}H_{18}N_3ClS$ (319,5)
Számított: N: 13,17%, Cl: 11,13%, S: 10,0%
Talált: N: 13,1%, Cl: 10,90%, S: 10,8%

III klórhidrátja 208—209°-on olvad.

N-(p-klórbenzil)-N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiamin (IV)

120 g az Org. Synth. (*21*. 15.) szerint készült és izopropanollal fedett Raney-nikkelt 1000 ml acetonban szuszpendálunk, majd visszafolyós hűtő alatt keverés közben 1 órán át forraljuk. Az ily módon dezaktivált Raney-nikkelhez 330 ml acetonban oldott 10 g III-at csepegtetünk, s az elegyet további keverés közben 5 órán át forraljuk. A nikkel elkülönítése után az acetont vákuumban lepároljuk és a maradék olajat frakcionáljuk. A 0,2 mm-en 150—160°-on átmenő párlatot újból frakcionálva, 0,2 mm-en 154—155°-on 5,45 g (60%) IV desztillál át. Klórhidrátja, mely 172—174 fokon olvad, az ismert módon készült Synopennel[7] minden tekintetben azonosnak bizonyult.

Analízis: $C_{16}H_{20}N_3Cl \cdot HCl$ (326,27)
Számított: N: 12,9%, Cl: 21,7%, Cl^-: 10,86%
Talált: N: 12,92%, Cl: 21,35, Cl^-: 10,89%

II *redukciója* $LiAlH_4$*-del*

0,24 g $LiAlH_4$-et 100 ml absz. éterrel 30 percig visszafolyós hűtő alatt forralunk, majd 3,03 g (0,01 mól) II hozzáadása után további 2,5 órát visszafolyatjuk. Éjszakai állás után, jeges hűtés és rázogatás közben 100 ml n sósavat csepegtetünk óvatosan hozzá, majd elválasztás után az éteres fázist még 20 ml 5 n sósavval kirázzuk.

Az egyesített sósavas kivonatokat 40%-os nátronlúggal meglúgosítjuk, káliumkarbonáttal telítjük s a kiváló olajat benzollal felvesszük. A benzolos oldatot izzított káliumkarbonáton való szárítás után frakcionálva először 1 mm-en 65—73°-on 1,14 g I — melyet pikrátja formájában azonosítottunk — majd 0,7 mm-en 140°-on 0,53 g változatlan II desztillál át.

Az éteres oldatot 5%-os nátriumhidrokarbonát-oldattal és vízzel kimosva magnéziumszulfáton megszárítjuk s az étert lepároljuk. Az 1,03 g szilárd maradékot benzolból átkristályosítva 70—72°-on

[6] Org. Synth. *31*. 37.
* Az op.-k korrigálatlanok.

[7] 140.013. sz. magyar szabadalom.

olvadó terméket nyerünk, mely p-klórbenzilalkohollal bizonyult azonosnak.

Analízis: C_7H_7OCl (142,5)
Számított: Cl: 24,95%
Talált: Cl: 24,25%

III *redukciója Raney-nikkellel*

1 g III-at 16 ml alkoholban oldunk és 4 ml vizet, valamint 5 g az Org. Synth. (*21.* 15.) szerint készült Raney-nikkelt adva hozzá, visszafolyós hűtő alatt 1 órán át forraljuk. Ezután a nikkelről leszűrt oldatot vákuumban bepároljuk. A maradékból 0,5 mm-en, 80—110°-on 0,7 g sárga olaj desztillál át, melyet 7 ml alkoholban oldunk és 30 ml 5%-os alkoholos pikrinsavval 10 percig forralunk. Lehűlés után a nyers pikrátot (op. = 176—186°) leszívatjuk és 570 ml metanolból átkristályosítjuk. Ily módon 0,35 g 197—200°-on olvadó pikrátot nyerünk, mely autentikus I-pikráttal nem ad op.-depressziót[8].

N-(*p-nitrobenzoil*)-N-(2-*piridil*)-N′: N′-*dimetil-etiléndiamin* (VI)

135 g (0,816 mól) I, 815 ml absz. piridinben készült oldatához keverés és jeges hűtés közben 155,4 g (0,832 mól) frissen desztillált porított p-nitrobenzoilkloridot adunk. 48 órai állás után a kivált VI-klórhidrátot (op. 199°) leszívatjuk, 200 ml vízben oldjuk és jeges hűtés közben 80 ml 40%-os nátronlúggal meglúgosítjuk. VI fehér kristályos termékként válik ki. Termelés: 190 g (74%). Kétszeres absz. alkoholból átkristályosítva 163 g 124°-on olvadó terméket nyerünk.

Analízis: $C_{16}H_{18}O_3N_4$ (314)
Számított: N: 17,8%
Talált: N: 17,2%

N-(*p-aminobenzoil*)-N-(2-*piridil*)-N′ : N′-*dimetil-etiléndiamin* (VII)

121 g VI-ot 500 ml absz. alkoholban (VI csak részben oldódik) 121 g, absz. alkohollal fedett Raney-nikkel katalizátor jelenlétében közönséges nyomáson és hőmérsékleten hidrogénezünk. A számított hidrogén elnyelése s a szokásos feldolgozás után kapott olajat 210 ml vízből átkristályosítjuk. A kivált fehér kristályos terméket a szűrőn 2×60 ml jeges vízzel mossuk, s exszikkátorban foszforpentoxid felett 60°-on szárítjuk. Termelés: 94,88 g (74%), op. 94—95°.

Analízis: $C_{16}H_{20}ON_4$ (284)
Számított: N: 19,7%
Talált: N: 19,3%

N-(*p-aminotiobenzoil*)-N-(2-*piridil*)-N′ : N′-*dimetil-etiléndiamin* (VIII)

25,2 g (0,114 mól) foszforpentaszulfidot 110 ml piridinnel ½ órán át visszafolyós hűtő alatt forralunk, majd az így kapott oldathoz 15 perc alatt 100 ml absz. piridinben oldott 30,5 g (0,1 mól) VII-et csepegtetünk. 45 perces forralás után éjszakán át állni hagyjuk s utána 400 g jégre öntjük. 700 ml kloroformmal és 280 ml 5 n nátronlúggal összerázva megszűrjük. A szűrlet kloroformos fázisát 340 ml jeges 5 n nátronlúggal, ezt követően pedig 3×670 ml jeges 5 n sósavval kirázzuk. A sósavas kivonatokat egyesítjük, megszűrjük, s jeges hűtés közben 2 liter 40%-os nátronlúggal meglúgosítjuk. A kiváló olajat 200 ml benzollal felvesszük, s a benzolos oldat vízmentes magnéziumszulfáton történő szárítása és bepárlása után nyert 18 g ragacsos kristályos maradékot 28 ml absz. alkoholból átkristályosítjuk. A kivált sárga tűket a szűrőn 2×5 ml absz. éterrel mossuk. Termelés: 7,44 g (23,4%), op. 160—167°. További tisztítás céljából alkoholból ismét átkristályosítva op. 170—172°.

Analízis: $C_{16}H_{20}N_4S$ (300)
Számított: N: 18,7%, S: 10,7%
Talált: N: 18,65%, S: 11,0%

VII *redukciója* $LiAlH_4$-del

8 g (0,28 mól) VII, 5 g $LiAlH_4$ és 160 ml absz. éter elegyét keverés közben visszafolyós hűtőn 5 órán át forraljuk. Ezután a $LiAlH_4$ feleslegét etilacetáttal elbontva az éteres oldatot 2×100 ml n sósavval kirázzuk. Az egyesített sósavas oldatokat szűrjük s jeges hűtés közben 45 ml 40%-os nátronlúggal meglúgosítjuk. Káliumkarbonáttal telítve 2×50 ml benzollal kirázzuk, s a benzolos extraktumok feldolgozásával 1,53 g 1 mm-en 98—102°-on forró olajat nyerünk, melyet pikrát formájában I-ként azonosítottunk.

Fentiek egy részét 1953- és 1955-ben bejelentett szabadalmak tartalmazzák[9].

Összefoglalás

A piribenzamin típusba tartozó N-(p-klórbenzil)-N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiamin — melynek klórhidrátja Synopen néven ismert hatásos antihisztaminikum — új egyszerű szintézisét valósítottuk meg oly módon, hogy 2-(β-dimetilaminoetil)-aminopiridint p-klórbenzoilkloriddal N-(p-klórbenzoil-)-N-(2-piridil)-N′ : N′-dimetil-etiléndiaminná acileztünk, ezt foszforpentaszulfiddal a megfelelő tioamiddá alakítottuk, majd a tioamidot dezaktivált Raney-nikkellel kezelve Synopen bázist nyertünk. Közönséges Raney-nikkellel a molekula hidrogenolitikus hasadása következik be, s IV helyett I keletkezik. A módszer egyéb, a piribenzamin típusba tartozó vegyületek előállítására is alkalmasnak látszik.

A Synopen előállításához közbenső termékként szolgáló savamid típus (II, III) antihisztamin hatásának tanulmányozása céljából néhány további savamidot is (VI, VII, VIII) előállítottunk. Ezen amidok azonban igen csekély antihisztamin hatást mutattak.

[8] *J. A. Kaye, I. C. Kogon, Ch. L. Parris:* J. Amer. Chem. Soc., *74.* 1952. 403.

[9] GO—294 és RI—139 sz. magyar szabadalmi bejelentés.

Untersuchungen über Antihistaminika II. Eine neue einfache Synthese von Äthylendiaminderivaten. *L. Toldy* und *M. Kraut*

Es wird eine neue einfache Synthese des N-(p-Chlorbenzyl)-N-(2-pyridyl)-N′ : N′-dimethylaethylendiamins (IV) — dessen Chlorhydrat unter dem Namen „Synopen", als gutes Antihistaminikum bekannt ist — beschrieben. 2-(β-Dimethylaminoaethyl)-aminopyridin (I) wird mit p-Chlorbenzoylchlorid acyliert und das entstandene N-(p-Chlorbenzoyl)-N-(2-pyridyl)-N′ : N′-dimethylaethylendiamin (II) mit Phosphorpentasulfid in das entsprechende Thioamid (III) umgesetzt. Durch Entschwefelung mit desaktiviertem Raney-Nickel lieferte schliesslich das Thioamid die gewünschte Base (IV). Mit gewöhnlichem Raney-Nickel entstand unter hydrogenolytischer Spaltung des Moleküls an Stelle von IV die Substanz I. Die Methode scheint allgemein anwendungsfähig zu sein zur Herstellung von analogen Verbindungen in der „Pyribenzamin"-Reihe. Die als Zwischenprodukte gewonnenen Säureamide (II und III), sowie die ebenfalls neu hergestellten VI, VII und VIII zeigten eine sehr geringe Antihistamin-Wirksamkeit.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet.
Érkezett: 1956. VI. 1.

Tuberkulosztatikus hatású anyagok*

A para-acetilaminobenzaldehid-tioszemikarbazon módosított előállítása

TOLDY LAJOS, SPITZ DÉNES és CLAUDER OTTÓ

A tioszemikarbazonok antituberkulotikus hatását *Domagk* és munkatársai ismerték fel[1,2]. Kutatásaik eredményeképpen néhány tioszemikarbazon a gyógyászatban is alkalmazásra került. Ezek közül leginkább a para-acetilaminobenzaldehid-tioszemikarbazon (TB I. Conteben) terjedt el.

Vizsgálataink — melyeket még 1949-ben végeztünk — a TB I. praktikus szintézisének megvalósítására vonatkoztak. E célra önként adódna a para-acetilaminobenzaldehid-tioszemikarbaziddal való reakciója, azonban az ehhez szükséges para-aminobenzaldehid technikai méretben való előállítása leküzdhetetlen nehézséget okozott.

A para-aminobenzaldehidet ugyanis az irodalom szerint úgy állítják elő, hogy para-nitrotoluolt nátriumpoliszulfiddal redukálnak[3]. A reakcióban para-aminobenzaldehid és para-toluidin keletkezik, mely utóbbit a nyers reakcióelegyből vízgőzdesztillációval eltávolítják, majd a para-aminobenzaldehidet éterrel kivonják. E feldolgozási művelet alatt a para-aminobenzaldehid részben polimerizálódik. Ez a folyamat a reakcióba bevitt anyagmennyiség emelésével — amivel a feldolgozásnál alkalmazott hőbehatások, azaz a polimerizációt kiváltó tényezők is növekszenek — oly annyira előtérbe kerül, hogy néhány kg para-nitrotoluol alkalmazása esetén para-aminobenzaldehid már nem különíthető el.

Célunk tehát az volt, hogy a para-nitrotoluol nátriumpoliszulfidos redukciójánál keletkező para-aminobenzaldehid polimerizációját megakadályozzuk, lehetőleg oly módon, hogy egyúttal a TB I.-hez vezető terméket nyerjünk.

E kettős kívánalmat úgy értük el, hogy közvetlenül a para-nitrotoluol nátriumpoliszulfidos redukciója után kapott nyers lúgos reakcióelegyhez vizes tioszemikarbazid-oldatot adtunk, majd lehűtés után ecetsavval megsavanyítottuk. A kiváló kénnel szennyezett para-aminobenzaldehid-tioszemikarbazont acetonban oldottuk, s szűrés után piridin katalizátor és ecetsavanhidrid segítségével megacetileztük.

Ily módon a keletkezett para-aminobenzaldehid egész mennyisége hasznosíthatóvá vált, s lehetőség nyílt a TB I. technikai méretekben való előállítására. Fentieket a 141.497 számú magyar szabadalom tartalmazza.

Azzal, hogy a para-aminobenzaldehidet a para-toluidin vízgőzdesztillációval való eltávolítása után oldószeres extrakció helyett oxo-reagenssel izolálják már *Beard* és *Hodson* foglalkozott[4]. Később — velünk kb. egyidőben — *Wilheim* a TB I. szintézise kapcsán e célra magát a tioszemikarbazidot alkalmazta[5]. Fenti szerzők által ismertetett eljárás azonban technikai méretekben nem vezet célhoz. Az ipari előállításra az általunk ismertetett s fentiektől eltérő szintézis nyújt lehetőséget, melynek két alapvető vonása: a vízgőzdesztilláció elhagyása a redukció után, és a lúgos reakcióelegyben képződött para-aminobenzaldehid-tioszemikarbazon ecetsavval való kicsapása.

Kísérleti rész*

62,5 g nátriumhidroxidnak 600 ml vízben készült oldatához 30 g kénport adunk, melyet 50 ml alkohollal előzőleg átnedvesítünk. Félórás forralás után — mialatt a kén oldatba megy — 50 g

* Előző közlemény: Tuberkulózis kérdése, *8.* 1955. 45.

[1] *G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietzsch:* Naturwiss., *33.* 1946. 315.

[2] *G. Domagk:* Chemotherapie der Tuberkulose mit den Thiosemicarbazonen, 1950.

[3] 86.874 sz. német szabadalom.

[4] *H. G. Beard, H. H. Hodson:* J. Chem. Soc., 1944. 4.

[5] *G. Wilheim:* Acta Univ. Szeged. Acta Chem. et Phys., *3.* 1950. 54.

* Az op.-ok korrigálatlanok.

para-nitrotoluolt és 250 ml alkoholt adunk hozzá, majd a forralást további másfél órán át folytatjuk. Ezután az oldathoz 16,5 g tioszemikarbazid 160 ml forró vízben készült oldatát adjuk és az elegyet szobahőmérsékletre hűtjük. 50%-os ecetsavval óvatosan megsavanyítva kénnel szennyezett para-aminobenzaldehid-tioszemikarbazon válik ki. Termelés 50—54 g. Az anyag egy mintája alkoholból átkristályosítva 192°-on bomlik.

A fenti nyersterméket elporítjuk és 600 ml acetont adunk hozzá. Néhány percnyi keverés után az oldatlanul maradt kenet kiszűrjük, s a szűredékhez 24 ml ecetsavanhidridet, valamint 2 ml piridint adunk. Az éjszakai állás után kivált kristályokat leszívatjuk. Termelés 30—33 g 225—227°-on bomló para-acetilaminobenzaldehid-tioszemikarbazon, melyet 75-szörös etanolból átkristályosítva 25—28 g 230—233°-on bomló tiszta terméket kapunk.

Analízis: $C_{10}H_{12}ON_4S$ (236)
Számított: S: 14,5%
Talált: S: 14,6%

Összefoglalás

A para-acetilaminobenzaldehid-tioszemikarbazon (TB I.) technikai szintézise céljából para-nitrotoluolt nátriumpoliszulfiddal ismert módon redukáltunk, majd a kapott nyers lúgos elegyet tioszemikarbazid-oldattal reagáltatva és ecetsavval megsavanyítva para-aminobenzaldehid-tioszemikarbazont nyertünk, melyet megacetileztünk.

Ily módon a keletkezett para-aminobenzaldehid elkülönítése és az ezzel együttjáró polimerizáció kiküszöbölhető és az aldehid teljes mennyisége hasznosítható a TB I. előállításához. Ez a módszer lehetővé teszi a TB I. ipari méretekben való előállítását is.

Tuberkulostatisch wirksame Verbindungen. Darstellung des p-Acetylaminobenzaldehyd-thiosemicarbazon. *L. Toldy, D. Spitz* und *O. Clauder*

Zwecks der technischen Synthese des p-Acetylaminobenzaldehyd-thiosemicarbazon (TB I.) wurde p-Nitrotoluol mit Natriumpolysulfid in bekannter Weise reduziert. Sodann wurde die erhaltene, rohe alkalische Lösung mit Thiosemicarbazid Lösung umgesetzt, mit Essigsäure angesäuert und das so erhaltene p-Aminobenzaldehyd-thiosemicarbazon acetyliert. In dieser Weise kann die Isolierung des entstandenen p-Aminobenzaldehyd und die sie begleitende Polymerisation vermeidet und die gesamte Menge des Aldehyd zur Herstellung des TB I. ausgenützt werden. Diese Methode ermöglicht auch die Herstellung des TB I. in industriellem Ausmasse.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet és Kőbányai Gyógyszerárugyár Kutatólaboratórium.

Érkezett: 1956. VI. 20.

A metanilsárga adszorpciós indikációjának mechanizmusa

PUNGOR ERNŐ és HOLLÓSNÉ ROKOSINYI ERZSÉBET

Az utóbbi években *Schulek* és *Pungor* több közleményben foglalkozott adszorpciós kérdésekkel, s ezekkel kapcsolatosan az adszorpciós indikátorok elméletével[1—6]. A p-etoxikrizoidin adszorpciós indikátor,[1] valamint a Fajans-indikátorok[1] viselkedéséből azt a következtetést vonták le még 1950-ben, hogy az adszorpciós indikátorok végpontjelzésének az az oka, hogy a titrálás végpontjában a csapadék falán a saját-ion minősége megváltozik, az adszorbeált festék anyagi állandói pedig (disszociációs konstans, oldékonyság stb.) a felületen levő ionok minőségétől és mennyiségétől tekintélyes mértékben függenek. Az az indikátor, amelyik a felületen sav—bázis reakcióra képes, ugyanazt a p_H-jú közeget a két ionfelesleg oldalán savasnak, illetve lúgosnak jelezheti, ezért a titrálás végpontjában létrejön a sav—bázis színátcsapás. Az adszorpciós sóképző indikátoroknál a felületen képződő só oldékonysága lesz kisebb, mintha a sót idegen anyagok felületének távollétében állítjuk elő, s ezért a titrálás végpontjában a felületen alakul ki a só (csapadék), s ennek színe alkalmas a végpont indikációjára.

Az adszorpciós indikátorok egy újabb érdekes esetére hívta fel figyelmünket *Bognár* és *Murguly*[7] közleménye, akik a *Kolthoff*[8] által klorid mérésére ajánlott metanilsárgát szellemes kísérleti munkájuk alapján a jodid titrálására alkalmazzák. *Bognár* és *Murguly* az indikációk kérdésével kapcsolatosan megállapítja, hogy a metanilsárga kétféleképpen indikál. Semleges közegben az indikátor színe haloidfeleslegnél sárga, ezüstfeleslegnél vörös. Savanyú közegben haloidfeleslegben kék, ezüstfeleslegben vörös színt kapunk. Megállapítják azt is, hogy a jodid-ion titrálásánál már gyengén ecetsavas

[1] *Schulek E.* és *Pungor E.*: Anal. Chim. Acta, *4.* 1950. 213.
[2] *Schulek E.* és *Pungor E.*: Anal. Chim. Acta, *5.* 1951. 422.
[3] *Schulek E.* és *Pungor E.*: Anal. Chim. Acta, 7. 1952. 243.; MTA VII. Oszt. Osztályközl., *2.* 1952. 347.
[4] *Schulek E.*, *Pungor E.* és *Kéthelyi J.*: Anal. Chim. Acta, *8.* 1953. 229.
[5] *Schulek E.*, *Pungor E.* és *Guba F.*: Anal. Chim. Acta, *9.* 1953 261.
[6] *Pungor E.* és *Schulek E.*: Z. anal. Chem., *150.* 1956. 166.
[7] *Bognár J.* és *Murguly K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 45.
[8] *I. M. Kolthoff*: Z. anal. Chem., *71.* 1927. 235.

közegben is a kék—vörös átmenet figyelhető meg, ugyanakkor bromid esetén $p_H = 2$, klorid esetén pedig $p_H = 0{,}5$ alatt kell dolgozni, hogy a haloidfelesleg mellett a kék szín jelentkezzék. A szerzők az adszorbátum indikátorral sav—bázis titrálásokat is végeztek, s arra a megállapításra jutottak, hogy „a vörös színű adszorbátum lúgosításnál sárga színűvé válik, savval a színváltozás visszafordítható. Az adszorbátum tehát sav—bázis indikátorként viselkedik". Ugyancsak megállapítják, mint írják: „Megfigyeléseink arra engednek következtetni, hogy a semleges közegben végzett halogén- és rodanid-titrálások indikálási folyamatában a metanilsárga is mint sav—bázis indikátor működik." Érdekes ugyanakkor megemlíteni, hogy nem tudtak kimutatni az ily módon végrehajtott adszorpciós indikációval jelzett titrálás végpontjában p_H-változást.*

Ezen előzmények után célszerűnek láttuk, hogy a *Pungor* és *Schulek* által kidolgozott metodika[6] segítségével vizsgálat alá vegyük a metanilsárga adszorpciós indikációjának mechanizmusát. Lehetővé válik ez úton annak eldöntése, hogy az adszorpciós indikáció a festék sav—bázis karakterére, vagy az ezüstjodid felületén az indikátor ezüst-sójának képződésére vezethető-e vissza. Vizsgálatainkat mind semleges, mind savanyú közegben elvégeztük, s a metanilsárga adszorbensének ezüstjodidot használtunk.

Az eljárás leírása

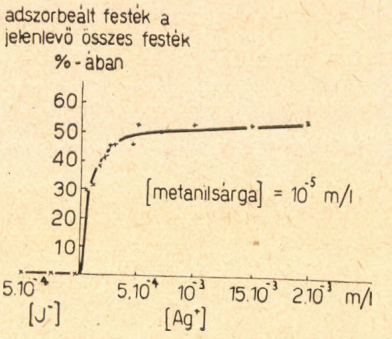
A vizsgálatokhoz minden esetben $5 \cdot 10^{-5}$ mólnyi ezüstjodidot használtunk, amit úgy állítottunk elő, hogy a feleslegben alkalmazott ionnal titráltuk meg az indikátorfesték jelenlétében a másik ion 5 ml 10^{-2} moláris oldatát. Az adszorpciós mérések előtt a reakcióelegyet mindig 100 ml-re egészítettük ki. Az ilyen módon ezüst- és jodidfelesleggel készült adszorbátumokon a metanilsárga adszorpcióját indirekt módon fotometriásan és polarográfiásan mértük meg. A fotometriás mérés előtt a csapadékról az oldatot leszűrtük. Mivel oldataink minden esetben tartalmaztak kolloid komponenseket is, az ezekből származó fényszórást is úgy vettük tekintetbe, hogy a Pulfrich-fotométeren minden esetben megmértük az összes rendelkezésre álló színszűrőkön az extinkciót, s a kapott spektrumból a metanilsárga elnyelési maximumán végeztük a kiértékelést azzal a feltevéssel, hogy a fényszórás nem mutat extrém értéket a metanilsárga maximumának környékén. Polarográfiás méréseinknél is a nem adszorbeált festék mennyiségét mértük. Ezek a mérések azonban csak közelítő jellegűek voltak, mivel igen kis koncentrációban jelenlevő festéket kellett lépcsőmagasságkülönbségből meghatározni. Vizsgálataink legnagyobb részét ez okból fotometriásan végeztük el. Méréseink során a metanilsárga koncentrációja 10^{-5} mól/liter volt, kivételt csak a festék adszorpciós izotermájának vizsgálata képezett.

* *Bognár J.* személyes közlése.

A vizsgálatok eredményei

Méréseredmények semleges közegben

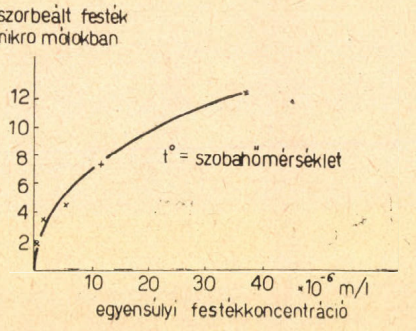
Első lépésként megmértük a festék adszorpcióját $p_H = 5{,}5$ környékén jodid- és ezüstfelesleg jelenlétében. Eredményeinket az 1. ábrán foglaltuk össze. Kitűnik ezekből, hogy jodidfeleslegnél a csapadékon gyakorlatilag nincs megkötve metanilsárga. A festék adszorpciója ugyanakkor már kis ezüstfelesleg jelenlétében tekintélyes, s az adszorbeált festék mennyisége az ezüstkoncentráció



1. ábra

A metanilsárga adszorpciója $p_H = 5{,}5$ körül ezüst- és jodidionfelesleg mellett

növekedtével határértékhez tart. Vizsgálatainkat $5 \cdot 10^{-4}$ mól/liter jodid- és ugyancsak $5 \cdot 10^{-4}$ mól/liter ezüst-ionfelesleg esetében megismételtük oly módon, hogy a kolloidális ezüstjodidot káliumnitráttal kicsaptuk. Eredményeink szerint $5 \cdot 10^{-4}$ mól/liter ezüstfelesleg mellett a festék 47%-a



2. ábra

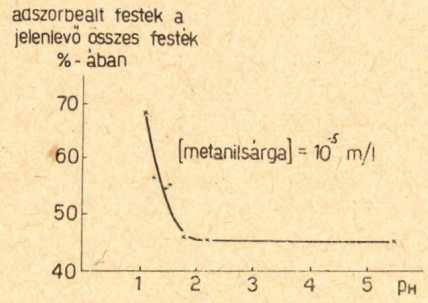
A metanilsárga adszorpciója $p_H = 5{,}5$ körül $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m/l ezüst-ion jelenlétében

adszorbeálódik; $5 \cdot 10^{-4}$ mól/l jodidnál pedig csak kb. 3% metanilsárga adszorpciót lehetett kimutatni. A metanilsárga adszorpciós izotermáját a 2. ábra tünteti fel.

Méréseredmények savanyú közegben

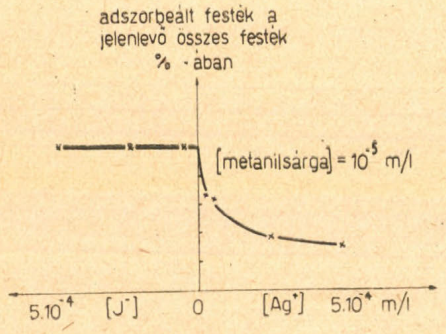
Az adszorpciós indikáció mechanizmusa felderítése céljából szükségesnek tartottuk megvizsgálni, hogy van-e a festék adszorpciójában változás, ha ugyanazon saját-ionkoncentráció mellett az oldat p_H-ját kénsavval csökkentjük. Vizsgálataink céljára 50%-os ezüstfelesleggel ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$

m/l $AgNO_3$ felesleg) készített ezüstjodid-szolokat használtunk fel, s az eljárást úgy végeztük, hogy a jodid ezüsttel történő lecsapását a megfelelő



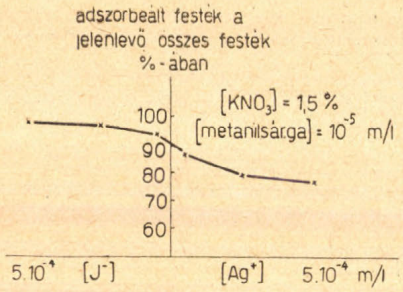
3. ábra

A metanilsárga adszorpciója $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m/l ezüst-ionkoncentráció mellett a p_H függvényében



4. ábra

A metanilsárga adszorpciója $p_H = 1{,}1$-nél ezüst- és jodid-ionfelesleg mellett



5. ábra

A metanilsárga adszorpciója $p_H = 1{,}1$-nél ezüst- és jodid-ionfelesleg mellett káliumnitrát kicsapószer jelenlétében

mennyiségű kénsav és a festék jelenlétében végeztük el. Eredményeinket a 3. grafikonon láthatjuk. A 4. grafikonon a különböző ezüst- és jodid-ionkoncentrációknál $p_H = 1{,}1$-nél meghatározott festékadszorpciókat tüntettük fel. Ugyancsak megmértük káliumnitrát kicsapószer jelenlétében az adszorbeált festék mennyiségét mindkét ionfelesleg oldalán. Ezt tüntetjük fel az 5. ábrán.

Az adszorbátum-indikátor sav—bázis jelzése

Sav—bázis titrálásokat végeztünk ezüstfelesleg, valamint a jodid-felesleg jelenlétében adszorbeált metanilsárgával. Ezüstfelesleg esetén több titrálás középértékeként azt találtuk, hogy $p_H = 10{,}5$-nél a durva diszperz csapadék felületén levő festék is elveszíti piros színét. A színváltozás helyét titrálásainknál 10,3 és 10,7 között találtuk. Ilyenkor a piros színű durva diszperz rendszer barnássárga színűvé lesz. A barnás szín a felületen képződő ezüstoxidnak tulajdonítható. Jodidfelesleg esetében 10% jodidfeleslegtől kezdve az átcsapási intervallum 0,1 p_H határokon belül 2,7—3,6 p_H között fekszik. 0,5% jodidfeleslegnél az átcsapási intervallum 2,5—3,3 p_H-értékek között van.

Az eredmények értékelése

A metanilsárga adszorpciós indikátor működése semleges közegben

Az 1. ábra szerint a metanilsárga az ezüstjodid felületén ezüstfelesleg jelenlétében tekintélyes mértékben kötődik meg, ugyanakkor jodidfelesleg esetében az adszorpció kismérvű, gyakorlatilag nulla. Az adszorpciónak ilyen jellegű változása arra utal, hogy a festék az ezüstionnal az ezüstjodid felületén rosszul oldódó sót, csapadékot képez. Ezt a körülményt alátámasztja az a megfigyelésünk is, hogy a metanilsárga oldatába helyezett ezüstnitrátkristályka felületén ugyanaz a vörös színű vegyület képződik, mint az adszorpciós indikáció közben ezüst feleslegében. Az ezüstjodid részecskék távollétében kialakuló metanilsárga ezüstsójának oldékonysága ugyanazon p_H-jú oldatban jóval nagyobb, mint az ezüstjodid felületén képződött ezüstsóé. Ez utóbbi oldékonyságára vonatkozóan következtetést vonhatunk azokból a méréseredményekből, melyeket az adszorbátum-indikátor lúggal szemben mutatott viselkedésénél kaptunk. Mint az előbbiekben megjegyeztük, az ezüstfeleslegben létrehozott adszorbátum-indikátor $p_H = 10{,}5$-nél csap át. Az átcsapás folyamán az ezüstjodid felületén barna színű csapadék, ezüstoxid keletkezik. Az oldatban ilyenkor még ezüstoxid képződése az alkalmazott ezüst-ionkoncentrációnál ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mól/liter) nem figyelhető meg. A festékkoncentráció, valamint a jelenlevő hidroxil-ionkoncentráció ismeretében kiszámítható az ezüstjodid felületén képződő ezüsthidroxid (ezüstoxid) és a metanilsárga ezüstsójának oldékonysági szorzata között levő viszony, mely jelen esetben $2 - 4 \cdot 10^{-2}$ értéknek adódik ki. A metanilsárga ezüstsója tehát kb. 200 — 400-szor kisebb oldékonysági szorzattal rendelkezik, mint az ezüsthidroxid (ezüstoxid) az ezüstjodid felületén. A metanilsárga-ezüstsó oldékonysági szorzatának számszerű értékét csak az esetben lehet megadni, ha ismerjük az ezüstjodid-felületen képződött ezüsthidroxid oldékonysági szorzatát. Ennek a kérdésnek további vizsgálatát fenntartjuk magunknak.

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a metanilsárga adszorpciós indikátornál semleges közegben az ezüstjodid felületén ezüstfelesleg hatására a festék ezüstsója képződik, s ennek oldékonysági szorzata jóval kisebb, mint az idegen felületek távollétében kialakuló metanilsárga-ezüstsóé. Így a végpont, melyet a kialakuló ezüstsó piros színe jelez, közvetlenül az ekvivalenciapontban megállapítható.

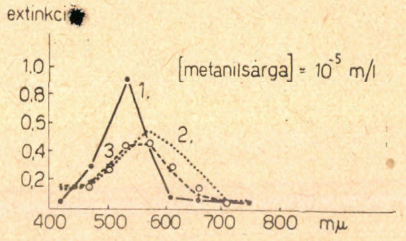
Egy előző közleményünkben[6] rámutattunk arra, hogy az ezüstsó azért mutat nagyon közel azonos színhatást, a metanilsárga sav—bázis indikációjánál savanyú közegben fellépő színnel, mivel a metanilsárga szulfocsoportjának kistérfogatú protonját az ugyancsak kistérfogatú ezüst-ion helyettesíti, s így a molekulában fellépő elektrosztatikus erőhatások egymástól nem túlságosan térnek el.

A metanilsárga adszorpciós indikátor működése savanyú közegben

A 3. ábrából megállapítható, hogy az 50% ezüstfelesleg mellett a kénsavkoncentráció növekedtével a festék adszorpciója $p_H = 1$ és 2 között rohamosan megnő. Az igen nagy savkoncentrációkban jelentkező adszorpciócsökkenés magyarázatába nem kívánunk most belemenni. Valószínű, hogy számításba veendő itt a nagy szulfátkoncentráció és esetleg a felület mennyiségének csökkenése is.

Ha emlékezetünkbe idézzük, hogy a metanilsárga megszokott sav—bázis indikációs tartománya $p_H = 1{,}2—2{,}3$ közé esik,[9] könnyű átlátnunk, hogy itt az adszorpciónövekedés p_H-tartományában a festékanionból a proton-felvétel folytán semleges festékmolekula képződött. $p_H = 1{,}1$ esetében az ezüstjodid-felületen adszorbeált festék mennyisége igen nagy értékre ugrik és az ezüst-ionkoncentráció csökkenésével az adszorbeált festék mennyisége nő, mint ezt a 4. és 5. ábrából kiolvashatjuk. Jodidfelesleg esetén a festék intenzív színt mutat, adszorpciója még tovább növekszik. A kialakuló csapadék diszperzitásfoka ez utóbbi esetben nagyobb, mint ezüstfelesleg esetén, s ez magyarázza valószínűen, hogy kicsapószer távollétében az ekvivalenciapontban ugrásszerűen emelkedik az adszorpció mértéke. Káliumnitrát kicsapószer ezüstfeleslegnél a festék adszorpcióját megnöveli. Ennek okát abban látjuk, hogy mint azt már máshol *Schulek*, *Pungor* és *Kéthelyi*[4] bebizonyította, a káliumnitrát jelenlétében elvégzett koagulláltatáskor az ezüstjodid felületről az ezüst-ionokat részben eltávolítjuk. Az ezüst-ionkoncentráció csökkenése viszont, mint az a 3. ábrából kitűnik, a festék adszorpciójának növekedésével jár együtt. Jodidfelesleg esetében a káliumnitrát kismértékben a festékadszorpció csökkenését idézi elő, ami a felület mennyiségének csökkenésével és a bevitt nagy mennyiségű kálium- és nitrát-ion jelenlétével van összefüggésben.

A kék szín létrejöttének okát a p-etoxikrizoidinnél szerzett tapasztalataink alapján kezdtük vizsgálni. A metanilsárgánál szokatlan kék színhatás mellett az adszorpciónak a titrálás végpontjában bekövetkező kismérvű változása is kizárja azt a lehetőséget, hogy savanyú közegben a titrálás végpontjában az indikáció mechanizmusában jelentős szerepet játszhasson az indikátor ezüstsója. A fellépő mechanizmusnak vagy sav—bázis vagy redoxindikációs sajátsággal kell összefüggenie. Mivel közegünkben megfelelő redoxkapacitású redoxrendszer nem található, kézenfekvő a sav—bázis indikációs mechanizmus megvizsgálása. A p-etoxikrizoidin festéknél azt tapasztaltuk, hogy jodid-ionfelesleg mellett a $p_H = 0$-nál beálló sav—bázis indikáció az ezüstjodid felületén adszorbeálódott festék esetén eltolódik a gyengén lúgos tartományba. A kék szín létrejötte miatt a metanilsárgánál éppen ezért azt vártuk, hogy a $p_H = 3$ alatt jodidfelesleg mellett tapasztalható kék szín homogén fázisban sav—bázis indikációban is fellép igen nagy savkoncentráció mellett. Elkészítettük a jelenség tanulmányozása kedvéért a metanilsárga koncentrált kénsavas oldatát. Az oldat spektrumát a látható színképterületen meghatároztuk, majd ugyanebben a tartományban felvettük a festék fényelnyelését ezüstjodid jelenlétében és anélkül $p_H = 1{,}1$-es közegben. A három görbét a 6. ábra tünteti fel. Megjegyzendő, hogy az ezüstjodid jelenlétében felvett spektrum a fényszórási effektust is tartalmazza. Az ábrán a koncentrált kénsavban kapott festékgörbe mellé az általunk számított festékgörbét is felrajzoltuk. Ezt azzal a feltevéssel kaptuk, hogy a kék színű komponens a koncentrált kénsavas oldatban 86% értékkel, a piros színű pedig 14% értékkel van képviselve. A két értéket a



6. ábra

A metanilsárga fényelnyelési görbéi

1. $p_H = 1{,}1$-nél homogén rendszerben
2. $p_H = 1{,}1$ AgJ jelenlétében J^--felesleg mellett
3. konc. H_2SO_4-ban homogén rendszerben
o o o számított extinkciók a konc. H_2SO_4-ban

koncentrált kénsavas oldatban kapott spektrumnak a másik két görbetípus maximumán jelentkező értékeiből számítottuk, azzal a feltevéssel, hogy a kolloid részektől származó fényszórás az egész spektrum területén azonos. Ez a feltevés ugyan csak első közelítésként fogadható el, de a kiszámított érték ($E = 0{,}08$) kicsiny volta miatt a leolvasási hiba határai közé esik a fényszórás változása Mint az ábrából látható, a számított és a konc. H_2SO_4-ban mért festékgörbe egymással jó egyezést mutat.

Fenti méréseinkből igazolva láttuk, hogy a metanilsárga savanyú közegben úgy indikál, hogy az ezüstfelesleg jelenlétében piros színű csapadék (a piros szín oka lehet a nem disszociált szulfosav és a festék ezüstsója) jodidfelesleg jelenlétében kék színűvé változik. A festék iminocsoportja ilyenkor kvaterner ammóniumsóvá alakul, s a felvett proton okozza a szín eltolódását

Megvizsgáltuk a festék sav—bázis karakterét adszorpció után, s megállapítottuk, hogy a homogén fázisban jelentkező sav—bázis indikáció jodidfelesleg esetén kb. 1 p_H értékkel tolódik el a magasabb p_H-intervallum felé. Ezüstfelesleg esetében, mint ezt a p-etoxikrizoidin esetében is láttuk, ahol

[9] *P. Karrer*: Lehrbuch der organischen Chemie, 6. Aufl. 1939. G. Thieme, Leipzig. 951 old.

szintén kvaterner ammóniumsó képződésén keresztül megy végbe a sav—bázis indikáció; a sav—bázis indikációnak alacsonyabb p_H felé kell eltolódnia. Ezüstfeleslegnél az egy proton felvétele, mint erre az előbb a 3. ábrával kapcsolatban már utaltunk, $p_H = 1{,}1$-nél megy végbe. A kvaterner ammóniumsó kialakulása azonban nem figyelhető meg. Ha az adszorpció emelkedését a $p_H = 1{,}1$-nél bekövetkező protonfelvétellel magyarázzuk, ez azt jelenti, hogy a felületen ezüst-ionfelesleg jelenlétében a festék alacsonyabb p_H-n képes csak felvenni a szulfocsoportra a protont, mint a homogén fázisban.

Összefoglalva az eddigieket megállapíthatjuk, hogy a metanilsárga adszorpciós indikátor indikációs mechanizmusa változik az alkalmazott közeg minőségével. Semleges közegben az adszorpciós indikáció sóképzésen keresztül, savanyú közegben sav—bázis indikáción keresztül játszódik le. Mindkét esetben a metanilsárga ezüstsójának oldékonysági szorzata, ezen kívül savanyú közegben a metanilsárga két sav—bázis disszociációs állandójának az értéke tekintélyes változást szenved. Mint *Bognár* és munkatársai erre rámutattak, a savanyú közegben fellépő felületi sav—bázis indikáció a haloidok különböző tagjai jelenlétében, különböző p_H-nál jelentkezik. Legmagasabb ez a p_H-határ jodid esetében és legalacsonyabb klorid esetében. A *Bognár* és munkatársai által megadott p_H-értékek egyúttal jelzik az illető ezüsthaloid felületén a haloid-ion jelenlétében az adszorbeált festék disszociációs kitevőjének közelítő értékét, illetve az adszorpció után keletkezett adszorbátum-indikátor átcsapási p_H-ját.

A metanilsárga, mint adszorpciós indikátor, mechanizmusát illetően teljesen azonosan kezelhető a p-etoxikrizoidin, valamint a Fajans-féle indikátorokkal és az indikáció közben lejátszódó folyamatok a Schulek—Pungor-féle indikátor-elmélettel egyértelműen értelmezhetők.

Összefoglalás

A *Kolthoff*, valamint *Bognár* és *Murguly* által adszorpciós indikátornak ajánlott metanilsárga indikáció mechanizmusát tekintve analóg módon kezelhető a p-etoxikrizoidinnel, valamint a Fajans-féle indikátorokkal. Semleges közegben a metanilsárga ezüstsója képződik ezüstfeleslegben, s annak piros színe indikál a végpontban; savanyú közegben pedig a festék imino-csoportja a felület töltésétől függően sav—bázis indikációt mutat. A metanilsárga indikáció-mechanizmusa tehát leírható a Schulek—Pungor-féle adszorpciós indikátorelmélettel.

Der Indikationsmechanismus des Metanilgelbs. *E. Pungor* und *E. H. Rokosinyi*

Das Metanilgelb, dessen Anwendung als Adsorptionsindikator sowohl *Kolthoff* als auch *Bognár* und *Murguly* in Vorschlag brachten, kann, vom Standpunkte des Indikationsmechanismus aus betrachtet, auf die gleiche Weise behandelt werden wie das p-Äthoxychrysoidin und die Fajans'schen Indikatoren. Im neutralen Medium bildet sich bei Silberüberschuss das Silbersalz des Metanilgelbes, dessen rote Farbe den Endpunkt anzeigt, im sauren hingegen haben wir es mit einer Säure—Base Indikation zu tun, die von der Iminogruppe des Farbstoffes herrührt und von der Ladung der Oberfläche abhängt. Der Indikationsmechanismus des Metanilgelbes kann daher mit der Schulek—Pungor'schen Theorie über Adsorptionsindikatoren beschrieben werden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1956. VI. 7.

Közeghatás vizsgálata a malonsav-monoetil-észter-K-só lúgos elszappanosításánál

HOFFMANN PÁL, GUCZY LÁSZLÓ és VERES SÁNDOR

Az oldatokban lejátszódó reakciók sebességét befolyásoló közeghatás első megközelítésben a közeg ionerősségének és dielektromos állandójának függvénye. Azt tapasztaltuk azonban[1] — különösen oldószerelegyekben —, hogy az említett, ún. „elektrosztatikus" hatások mellett jelentős mértékű, szolvatációra visszavezethető, specifikus oldószerhatás is mutatkozik.

Dolgozatunkban a közeghatás ezen három tényezőjét vizsgáljuk a malonsav-monoetilészter-K-só lúgos elszappanosításánál, mely ionreakció mechanizmusa ismert[2, 3] és viszonylag könnyen tanulmányozható.

Anyagok és eszközök

Malonsav-monoetilészter-K-só. *Freund* módszere szerint állítottuk elő[4]. Elszappanosítással analizálva tisztaságát 100 ± 0,15%-nak találtuk.

KOH és $Ba(OH)_2$. „Pro analysi" Lachéma készítmények voltak.

[1] *Hoffmann P.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 1954. 161.

[2] *M. Ritchie:* J. Chem. Soc., *139.* 1931. 3112.

[3] *F. H. Westheimer, W. A. Jones, R. A. Lad:* J. Chem. Phys., *10.* 1942. 478.

[4] *L. Vanino:* Preparative Chemie II. Stuttgart, 1923. 125 old.

Etilalkohol. Technikai etilalkohol többszöri frakcionált desztillációjával tisztítottuk, majd vízmentesítettük és a 78,4 C°-on átdesztilláló frakciót használtuk. Tisztaságát törésmutatója ($n_D^{20} = 1{,}3613$) alapján is ellenőriztük.

n-Propilalkohol. Puriss. készítmény frakcionált desztillálásánál a 97,2 C°-on átdesztilláló frakciót használtuk. $n_D^{23,6} = 1{,}3818$.

Aceton. Puriss. készítmény 56,25 C°-on átdesztilláló frakcióját használtuk. $n_D^{20} = 1{,}3591$.

Víz. Minden kísérlet előtt lúgos $KMnO_4$-ról, jenai lombikból kétszer desztilláltuk és forralással széndioxid-mentesítettük.

A méréseket Höppler-féle ultratermosztátban végeztük, melynek hőmérsékletét hitelesített normálhőmérővel ellenőriztük. A legnagyobb hőmérsékletingadozás 15—45 C° között ± 0,05 C° volt.

Az egyes minták kivételéhez kétjelű, 20 ml-es, kalibrált jenai pipettát használtunk. A jenai sav- és lúgbüretta 1/20 beosztású volt. A bürettákat 25 C°-on kalibráltuk. A lúgbürettát nátronmeszes csővel zártuk el a levegőtől. Reakcióedénynek alkáliálló, csiszolt dugós jenai lombikot használtunk, melyet nitrogén átfuvatásával széndioxid-mentesítettünk. Az oldat feletti nitrogénatmoszféra megakadályozta a reakcióelegy széndioxid-abszorpcióját.

Kísérleti módszer

A megfelelő dielektromos állandójú oldószerelegyeket *Akerlöf*[5] adatai alapján készítettük el. A kívánt lúgkoncentrációnak megfelelő KOH-mennyiséget 13,0 n Sörensen-lúg formájában vittük az oldószerelegybe. Az így elkészített közeg lúgkoncentrációját — metilvörös indikátor jelenlétében — megfelelő normalitású sósavval titrálva határoztuk meg. A kívánt koncentrációnak megfelelő észtersó mennyiséget 500 ml-es jenai lombikba mértük be. Az észtersó pontos kezdeti koncentrációját a „végső elszappanosítás" módszerével határoztuk meg, ezért mindig alacsonyabb koncentrációban alkalmaztuk, mint a KOH-ot.

Az így előkészített közeget, illetve észtersót tartalmazó lombikokat a kívánt hőmérsékletű termosztátba helyeztük, majd a hőmérsékleti egyensúly beállása után a lúgos oldószer megfelelő mennyiségét hozzáöntöttük az észtersóhoz és a reakcióelegyet jól összeráztuk. A reakció startidejét ($t = 0$) az összeöntési idő (kb. 5 másodperc) felétől számítottuk. A hőmérséklet és a dielektromos állandó által megszabott alkalmas időpontokban a reakcióelegyből 20 ml mintákat pipettáztunk 0 C° hőmérsékletű, megfelelő normalitású HCl-ba, a reakció megállítása céljából. A HCl feleslegét $Ba(OH)_2$-dal titráltuk fenolftalein—timolkék keverékindikátor jelenlétében (végpontnál $p_H \sim 9$). A reakciót minden esetben kb. a félátalakulásig követtük.

A reakció sebességi állandójának meghatározása

Ionerősség hatása

A reakciót 15, 25, és 35 C°-on vizsgáltuk etilalkohol—víz, n-propilalkohol—víz és aceton—víz 35, 65 és 75 dielektromos állandójú elegyeiben, a reagáló ionok különböző kezdeti koncentrációja mellett. Mivel az aceton tenziója 35 C°-on már igen nagy, az aceton—víz elegyben 35 C°-on nem tudtunk pontos méréseket végezni.

Ritchie[2] a reakciót másodrendűnek találta, így a sebességi állandó az ismert

$$k = \frac{2{,}303}{(a-b)\,t} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} \qquad (1)$$

egyenlettel adható meg, ahol a és b a KOH, illetve az észtersó kezdeti koncentrációja és $a > b$.

Az (1) egyenlet alkalmazásával három méréssorozat adatai alapján kiszámolt k értékeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

$T = 288$ K°; etilalkohol—víz $D = 65$ $a = 0{,}07001$, $b = 0{,}4077$			$T = 288$ K°; n-propilalkohol—víz $D = 65$ $a = 0{,}06029$ $b = 0{,}03032$			$T = 298$ K°; aceton—víz $D = 65$ $a = 0{,}05838$ $b = 0{,}03709$		
t (perc)	x	k	t (perc)	x	k	t (perc)	x	k
10	0,00863	0,3634	10	0,00584	0,3737	5	0,00809	0,9099
20	0,01448	0,3540	20	0,01035	0,3824	10	0,01387	0,9257
30	0,01911	0,3577	30	0,01340	0,3692	20	0,02113	0,9318
40	0,02225	0,3496	40	0,01617	0,3752	35	0,02678	0,8944
55	0,02613	0,3478	70	0,02137	0,3730			$k = 0{,}915$
		$k = 0{,}355$			$k = 0{,}375$			

Westheimer, *Jones* és *Lad*[3] a reakciónál pozitív sóhatást figyeltek meg. *Svirbely* és *Lewis*[7] 25 C°-on különböző oldószerelegyekben, *Svirbely* és *Mador*[6] pedig különböző hőmérsékleteken dioxán—víz elegyben vizsgálták a reakciót és azt találták, hogy a reakció sebessége arányos a közeg ionerősségével.

Svirbely és *Mador* a közeg ionerősségét a

$$\mu_t = 2\,C_0 + x \qquad (2)$$

kifejezéssel definiálták, ahol x a t ideig keletkezett $CH_2(COO)_2^{2-}$-ion koncentrációja és $C_0 = a = b$. A (2) egyenlet értelmében az ionerősség a hidrolízis folyamán nő.

[5] *G. Akerlöf:* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 1932. 4130.

[6] *W. J. Svirbely, I. L. Mador:* J. Amer. Chem. Soc., *72.* 1950. 5699.

[7] *W. J. Svirbely, B. W. Lewis:* J. Phys. Chem., *56.* 1952. 1006.

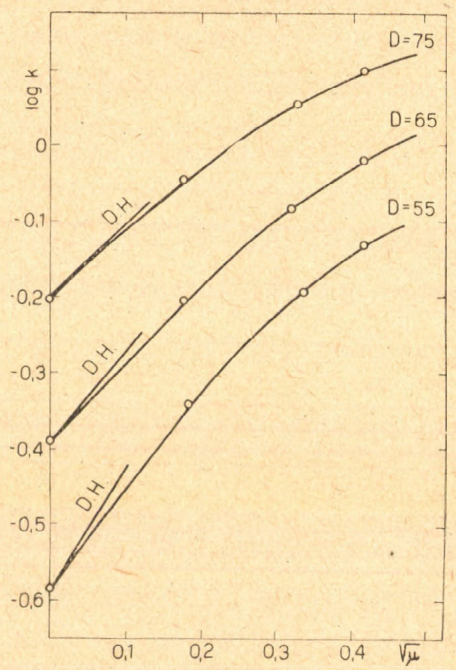
2. táblázat

k és $k_{\mu=0}$ értékek etilalkohol—víz, n-propilalkohol—víz és aceton—víz elegyekben

Etilalkohol—víz				Aceton—víz				n.Propilalkohol—víz			
15 C°		25 C°	35 C°	15 C°		25 C°		15 C°		25 C°	35 C°
	$\sqrt{\mu}$ = 0,308	0,324	0,328	0,316	0,257 0,183	0,423	0,325 0,187	0,338	0,258 0,180	0,417 0,328 0,175	0,328 0,252
D = 75	k = 0,545	1,155	2,441	0,556	0,513 0,457	1,232	1,104 0,911	0,584	0,521 0,457	1,26 1,13 0,899	2,44 2,20
	$k_{\mu=0}$ = 0,313	0,666	1,441	←	0,310 →	←	0,626 →	←	0,309 →	← 0,624 →	← 1,38 →
	$\sqrt{\mu}$ = 0,333	0,314	0,334	0,325	0,256 0,183	0,422	0,309 0,173	0,301	0,254 0,179	0,417 0,319 0,176	0,337 0,255
D = 65	k = 0,355	0,737	1,724	0,487	0,436 0,380	1,067	0,915 0,700	0,375	0,353 0,303	0,952 0,826 0,622	1,80 1,57
	$k_{\mu=0}$ = 0,175	0,384	0,900	←	0,237 →	←	0,472 →	←	0,188 →	← 0,407 →	← 0,892 →
	$\sqrt{\mu}$ = 0,332	0,311	0,291	0,317	0,269 0,192	0,428	0,307 0,176	0,321	0,256 0,177	0,415 0,333 0,178	0,324 0,257
D = 55	k = 0,193	0,400	1,024	0,430	0,416 0,327	1,002	0,824 0,559	0,289	0,256 0,218	0,748 0,648 0,459	1,21 1,06
	$k_{\mu=0}$ = 0,080	0,178	0,488	←	0,176 →	←	0,360 →	←	0,116 →	← 0,260 →	← 0,512 →

Az ionerősség jellemzésére ezt a kifejezést nem alkalmaztuk, mivel a vizsgált reakció sztöchiometriai egyenlete, valamint a keletkező só hidrolites egyensúlyának egyenletei alapján könnyen belátható a (2) kifejezés érvénytelensége.

A közeg ionerősségét az általánosan használt $\mu = {}^1/_2 \sum_i c_i z_i^2$ kifejezéssel adjuk meg, ahol c_i és



1. ábra

Az ionerősség hatása a reakció sebességére n-propilalkohol—víz elegyben 25 C°-on

z_i a közeg *i*-edik ionfajtájának koncentrációja és töltése.

Az ionerősségtől független sebességi állandó ($k_{\mu=0}$) értékét *Scatchard*[8] egyenlete alapján számítottuk ki:

$$\log k_{\mu=0} = \log k - \frac{z_a z_b \, 3{,}647 \cdot 10^6 \sqrt{\mu}}{(DT)^{3/2} + 5{,}028 \cdot 10^9 \, a_i \sqrt{\mu}} \qquad (3)$$

ahol T az abszolút hőmérséklet, D a közeg dielektromos állandója és a_i a reagáló ionok centrumainak megközelítően zárt távolsága.

A (3) egyenlet határtörvény jellege következtében a_i értékét a méréssorozat adataiból kellett megállapítani, úgy hogy az alkalmazott ionerősségtartományban $k_{\mu=0}$-ra állandó értékeket kapjunk. Ezt a feltételt etilalkohol—víz elegyben 2,3 Å, aceton—víz elegyben 4,0 Å, n-propilalkohol—víz elegyben pedig 3,5 Å értékek használata elégíti ki, mindhárom hőmérsékleten. Az (1) egyenlettel számolt k és a (3) egyenlettel számolt $k_{\mu=0}$ értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

A log k — $\sqrt{\mu}$ értékpárok összefüggését az 1. ábra szemlélteti. A görbék kezdeti iránytangense

[8] *G. Scatchard:* Chem. Revs., *10.* 1932. 229.

$3{,}647 \cdot 10^6/DT^{3/2}$, vagyis nyilvánvaló, hogy a Debye—Hückel-féle[9]

$$\log k = \log k_{\mu=0} + \frac{3{,}647 \cdot 10^6 \, z_a \, z_b \sqrt{\mu}}{(DT)^{3/2}} \qquad (4)$$

egyenlet csak az alacsony ionerősségű tartományokban érvényes.

Az aktiválás entrópiája, hőtartalma és a reakciómunka

A termodinamikai állapothatározók értékeit a Glasstone—Laidler—Eyring-féle abszolút reakciósebességi elmélet[10] alapján határoztuk meg:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \qquad (5)$$

ahol k és h a Boltzmann, ill. Planck-féle állandó, R az egyetemes gázállandó, ΔG és ΔS^* a kritikus komplex állapotára jellemző szabad entalpianövekedés (reakciómunka) és entrópia csökkenés, és ΔH^* az aktiválási hő.

Az (5) egyenletet $k_{\mu=0}$-ra alkalmazva, rendezve és logaritmizálva kapjuk:

$$\ln\left(\frac{k_{\mu=0}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k}{h} e^{\Delta S_0^*/R}\right) - \frac{H^*}{RT} \qquad (6)$$

ahol ΔH_0^* és ΔS_0^* függetlenek az ionerősségtől.

A (6) egyenlet alapján ΔH_0^* grafikusan meghatározható (2. ábra). Mivel a log $(k_{\mu=0}/T)$ — $1/T$ értékpárok összefüggése lineáris, az egyenes iránytangense — $\Delta H_0^*/R$ és az aktiválás entrópiája független a hőmérséklettől.

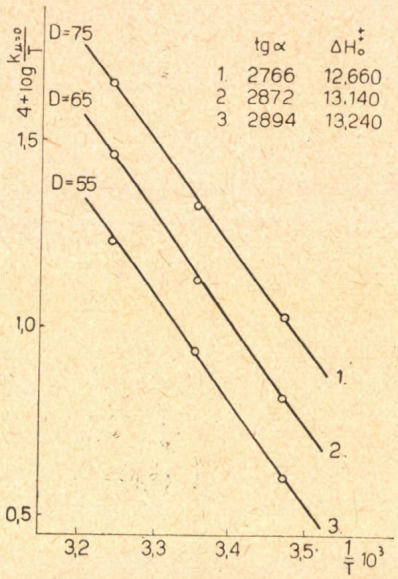
A ΔG_0^* reakciómunka értékét a

$$\Delta G_0^* = RT\left(\log\frac{kT}{h} - \log k_{\mu=0}\right) \qquad (7)$$

az aktiválási entrópiát pedig a

$$\Delta S_0^* = \frac{\Delta H_0^* - \Delta G_0^*}{T} \qquad (8)$$

egyenletek alapján számoltuk ki.



2. ábra

A reakcióra jellemző termodinamikai állapothatározók értékeit a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Az aktiválás szabad entalpiája, entrópiája és hőtartalma zéró ionerősségnél

	Etiljalkohol—víz				n-Propilalkohol—víz			
	ΔH_0^*	ΔS_0^*	ΔG_0^*	$\Delta H_0^* - E_{Coul.}$	ΔH_0^*	ΔS_0^*	ΔG_0^*	$\Delta H_0^* - E_{Coul.}$
$D = 75$	12,900	$-16{,}13 \pm 0{,}2$	$17{,}880 \pm 400$	10,690	12,660	$-16{,}92 \pm 0{,}1$	$17{,}790 \pm 280$	10,550
$D = 65$	13,880	$-13{,}99 \pm 0{,}3$	$18{,}150 \pm 350$	11,330	13,140	$-16{,}19 \pm 0{,}04$	$17{,}990 \pm 260$	10,710
$D = 55$	15,410	$-10{,}09 \pm 0{,}2$	$18{,}150 \pm 300$	12,860	13,240	$-16{,}85 \pm 0{,}09$	$18{,}150 \pm 300$	10,370

	Aceton—víz				Dioxán—víz				
	ΔH_0^*	ΔS_0^*	ΔG_0^*	$\Delta H_0^* - E_{Coul.}$		ΔH_0^*	ΔS_0^*	ΔG_0^*	$\Delta H_0^* - E_{Coul.}$
$D = 75$	11,420	$-21{,}16 \pm 0{,}01$	$17{,}620 \pm 110$	9,580	$D = 60$	11,920	$-19{,}89 \pm 0{,}01$	$17{,}850 \pm 200$	9,800
$D = 65$	11,500	$-21{,}43 \pm 0{,}01$	$17{,}780 \pm 110$	9,380	$D = 55$	12,140	$-19{,}44 \pm 0{,}02$	$17{,}940 \pm 210$	9,820
$D = 55$	11,670	$-21{,}41 \pm 0{,}01$	$17{,}790 \pm 100$	9,160	$D = 50$	12,290	$-19{,}25 \pm 0{,}03$	$18{,}030 \pm 200$	9,640

Víz		
ΔH_0^*	ΔS_0^*	ΔG_0^*
11,170	$-21{,}49 \pm 0{,}01$	$17{,}580 \pm 210$

Svirbely és *Mador*[6] adatai alapján a dioxán—víz elegyben lejátszódó reakció állapothatározóit is kiszámítottuk.

[9] *P. Debye, E. Hückel:* Physik. Z., *24.* 1923. 185, 308; *25.* 1924. 145.

[10] *S. Glasstone, K. T. Laidler, H. Eyring:* The theory of Rate Processes. New-York, 1941.

Mivel azonos előjelű ionok reakciójánál a dielektrikum csökkenti az ionok közötti Coulomb-féle taszítóerőt, a dielektromos állandó növekedésével ΔH_0^* csökken.

A különböző oldószerpárok azonos dielektromos állandójú közegeiben az eltérő szolvatációs effektusok miatt ΔH_0^* értékei eltérőek.

Az aktiválási hő tehát a termikus energián kívül tartalmazza az ún. Coulomb-energiát[1, 11] és az oldószer kémiai természetétől függő szolvatációs energiát is.*

Az aktiválás entrópiája csak etilalkohol—víz elegyben változik számottevően a dielektromos állandóval.

A reakciómunka független a dielektromos állandótól és a specifikus oldószerhatástól, változása sohasem haladja meg a 0,6 kkal/mól értéket. Hasonló megállapításra jutottunk savas hidrolízis esetén is[12].

Dielektromos állandó hatása a reakció sebességére zéró ionerősségnél

Laidler és *Eyring* szerint[13] a közeg dielektromos állandójának a reakciósebességre gyakorolt hatása a

$$\log k_{\mu=0} = \log k_0 + \frac{e^2}{(2{,}303)\,2\,kT}\left(\frac{1}{D}-1\right)\left[\frac{z_a^2}{r_a}+\frac{z_b^2}{r_b}-\frac{(z_a+z_b)^2}{r_*^*}\right] \qquad (9)$$

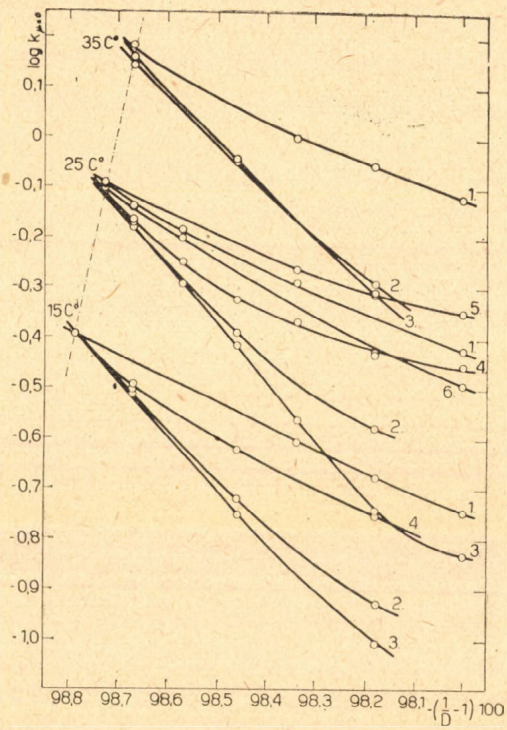
egyenlettel írható le, ahol k_0 a gázállapotban ($D = 1$) lejátszódó reakció sebessége, r_a, r_b és r_*^* a reagáló ionok és az aktivált komplex rádiusza. (9) egyenlet értelmében $\log k_{\mu=0}$ lineárisan változik $1/D$-vel és az egyenes iránytangense

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\mathrm{d}(\log k_{\mu=0})}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{D}\right)} = \frac{e^2}{(2{,}303)\,2\,kT}\left[\frac{z_a^2}{a}+\frac{z_b^2}{r_b}-\frac{(z_a+z_b)^2}{r_*^*}\right] \qquad (10)$$

A $\log k_{\mu=0} - 1/D$ értékpárok összefüggését 15, 25 és 35 C°-on a 3. ábra szemlélteti. Kísérleti adataink kiegészítésére felhasználtuk *Svirbely*, *Mador* és *Lewis*[6, 7] eredményeit is. A 3. ábrában látható, hogy a linearitástól csak $D = 55$-nél észlelhető eltérés, kivéve 25 C°-on az aceton—víz görbét, mely $D = 65$-től erősen elhajlik a kezdeti iránytangenstől.

A görbék mindhárom hőmérsékleten egy-egy csomópontból, a tiszta víz közeghez tartozó ún. „víz-vég"-ből ágaznak el. A csomópontok adatai bizonyos szórást mutatnak, mivel a görbék vízvégének $k_{\mu=0}$ értékeit is az illető oldószerpárra jellemző a_i értékkel számoltuk. Ha ugyanis ezekben a speciális esetekben a tiszta vízre jellemző a_i értékkel számoltuk volna $k_{\mu=0}$-ot, az oldószerpárok görbéi igen nagy elhajlást szenvedtek volna a víz-végnél.

A kezdeti iránytangenseket grafikusan határoztuk meg, a víz-végtől a $D = 60$-ig terjedő lineáris szakaszban (25 C°-on aceton—víz elegyben $D = 65$-ig).



3. ábra

1. Dioxán—víz
2. n-Propilalkohol—víz
3. etilalkohol—víz
4. Aceton—víz
5. t-Butilalkohol—víz
6. i-Propilalkohol—víz

Az iránytangensek meghatározása után a (10) egyenlet alapján számoltuk ki r_*^* értékeit.

A hidroxil-ion rádiusza: $r_a = 1 \cdot 4$ Å[14]. Az észtersó rádiuszát ($r_b = 2 \cdot 5$ Å) molekularefrakciója alapján, a közepes elektronpolarizálhatóságból közelítéssel határozzuk meg és a kovalens atomátmérők, kötéstávolságok és vegyértékszögek[15] figyelembevételével ellenőriztük.

A kezdeti iránytangensek és r_*^* értékeit a 4. táblázat tartalmazza. Ugyanitt foglaltuk össze a (3) egyenletben szereplő a_i értékeit is, valamint a tiszta oldószerkomponensek dipólmomentumát[16] és elektron-polarizálhatóságát[17], mely a molekulatérfogat közelítő mértékének tekinthető. r_*^* (a_i-hoz hasonlóan) független a hőmérséklettől és számértékei igen jó egyezést mutatnak a *Laidler* és

* A Coulomb-energia értékét az $E_{\text{Coul.}} = 331{,}65\,\frac{z_a\,z_b}{D\,r_*^*}$ kkal/mól kifejezés adja meg.

[11] *E. S. Amis:* J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1941. 1606.

[12] *Hoffmann P.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 1955. 289.

[13] *K. T. Laidler, H. Eyring:* Ann. N. Y. Acad. Sci., *39.* 1940. 303.

[14] *Buchanan, Hamann:* Trans. Farad. Soc., *49.* 1953 1425.

[15] *L. Pauling:* Nature of the Chemical Bond. II. Ed. New-York, 1948.

[16] *J. D'Ans, E. Lax:* Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin, 1949.

[17] *J. Timmermans:* Physico-chemical constants of pure organic compounds. Brussels, 1950.

4. táblázat

Oldószer	$\mu \cdot 10^{18}$	$\bar{\alpha}_e \cdot 10^{24}$	a_i Å	r_*^* Å	tg α		
					15°	25°	35°
Aceton	2,80	6,41	4,0	2,4	—65	—86	—
Víz	1,84	1,47	4,8	—	—	—	—
EtOH	1,70	5,18	2,3	2,0	—107	—116	—95
n-PrOH	1,66	6,87	3,5	2,1	—95	—93	—89
t-BuOH	1,65	8,94	4,3	2,7	—	—42	—
i-PrOH	1,64	6,97	3,5	2,5	—	—58	—
Dioxán	0,0	8,60	4,8	2,6	—48	—49	—55

Landskroener[18] által etilacetát lúgos hidrolízisére meghatározott értékekkel. A közelítő egyezés annak a jele, hogy r_*^* meghatározásánál nem az egész molekulaegység, hanem csak a reagáló csoport méreteit kell figyelembe venni. r_*^* értékei racionálisak, kielégítik *Laidler* és *Landskroener* aktivált komplex modelljének méreteit és a kritikus komplexben levő aktív csoportok oldószermolekulák által történő megközelítettségének mértékéül tekinthetők.

Specifikus oldószerhatás

A specifikus oldószerhatás kvalitatív értelmezésére felhasználhatjuk :

1. a tiszta oldószerkomponensek dipólmomentumát, illetve dielektromos állandóját, amely felvilágosíthat a kialakuló ion-dipól erőkről.

2. a tiszta oldószer komponensek molekulatérfogatát, amely mértéke a centrális ion sztérikus megközelíthetőségének,

3. r_*^* értékeit, amelyek viszont a kritikus komplex ion megközelítettségére jellemzőek,

4. a $(\Delta H_0^* - E_{\text{Coul.}})$ értékeket, mivel a szolvatáció mintegy „stabilizálja" az oldatban levő ionokat, és így a reakció aktiválási hőjének arányosan kell növekedni a szolvatációval,

5. és végül ΔS_0^* értékeit, mivel az entrópia, mint a kritikus állapot valószínűségét jellemző állapothatározó, igen érzékeny függvénye a közeghatásnak. ΔS_0^* értékei a vízkoncentráció növekedése irányában, a szolvatációs effektusoknak megfelelő mértékben közelítik meg a tiszta vízre jellemző értéket.

Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy :

1. a szolvatációban részt vesz az oldószerelegy mindkét poláros komponense,

2. az ion mintegy „kiválasztó hatást" gyakorol a magasabb dipólmomentumú oldószermolekulára. Így viszonylag magas etilalkoholkoncentrációnál a vízmolekulára, illetve híg aceton—víz elegyben az acetonmolekulákra. Ennek következtében aceton—víz elegyben a szolvatációs effektus az aceton koncentrációjának növelésével csak kezdetben változik, míg etilalkohol—víz elegyben egy telítési határ felé (40—50%-os alkoholkoncentrációnál) konvergál,

3. a víz- és alkoholmolekulák között *Buzágh*[19] szerint hidrogénhíd kötések alakulhatnak ki. Ezáltal egy-egy ion körül az oldószermolekulák cibotaktikus elrendeződése következik be, amely különleges stabilitást biztosít az oldószerelegy által szolvatált ionnak. Ez a jelenség vizsgálataink szerint legjellemzőbben etilalkohol—víz elegyben lép fel, előidézve az aktivált komplex legszorosabb megközelítettségét és az aktiválási hő és entrópia más közegeknél nem tapasztalható nagy változásait,

4. az alkoholhomológok szolvatációban való részvétele molekulatérfogatuk növekedése és dipólmomentumuk csökkenése miatt rendre visszaszorul,

5. a dioxán a vízmolekulák mellett jelentéktelen szerepet játszik a szolvatációban. Ezért a $\log k_{\mu=0} - 1/D$ összefüggés linearitását a specifikus oldószerhatás viszonylag magas dioxán-koncentrációnál sem zavarja meg. Ezt a megállapítást támasztja alá az a körülmény is, hogy tiszta vízben és dioxán—víz elegyben a_i értéke azonos,

6. mivel a szolvátburok felületi töltése azonos előjelű a centrális ion töltésével, így a közeg dielektromos állandója az elmélet alapján várható hatást gyakorolja a reakcióra, annak ellenére, hogy *Webb*[20] és *Azzam*[21] szerint az ion közvetlen környezetében a közeg makroszkopikus dielektromos állandója lényegesen megváltozik. A szolvatációs energia meghatározásának Bernal és Fowler[22]-féle közelítése tehát reakciókinetikai szempontból kielégítő,

7. r_*^* értékének csökkenése, vagyis az aktivált komplex megközelítettségének növekedése, arányos a tiszta komponensek dielektromos állandójának növekedésével.

Összefoglalás

15, 25 és 35 C°-on vizsgáltuk a malonsav-monoetilészter K-sójának lúgos hidrolízisét etilalkohol—víz, n-propilalkohol—víz és aceton—víz 55, 65 és 75 dielektromos állandójú elegyeiben. A reakció sebessége arányosan nő a közeg ion-

[18] *K. T. Laidler, P. A. Landskroener :* Trans. Farad. Soc., *52.* 1956. 200.

[19] *Buzágh A. :* Kolloidika I. Budapest, 1946.

[20] *T. J. Webb :* Proc. nat. Acad. Sci. USA., *12.* 524. 1926. ; J. Amer. Chem. Soc., *48.* 1926. 2589.

[21] *A. M. Azzam :* Z. Electrochemie, *58.* 1954. 889.

[22] *J. D. Bernal, R. H. Fowler :* J. Chem. Phys., *1.* 1933. 515.

erősségével. A közeg dielektromos állandójának a reakciósebességre gyakorolt hatása *Laidler* és *Eyring* elmélete alapján értelmezhető.

A reakció aktiválási hőjének és entrópiájának változása arányos a közeg dielektromos állandójával és jellemző a szolvatációs effektusra.

A reakciómunka nagysága független a hőmérséklettől, dielektromos állandótól és a specifikus oldószerhatástól.

Az aktivált komplex szerkezetére jellemző r_s^* érték 2,0 és 2,7 Å között változik és a komplex oldószermolekulák által történő megközelítettségét tükrözi. r_s^* változása fordítva arányos a tiszta oldószerkomponensek dielektromos állandójával.

Untersuchung der Lösungsmittelwirkung bei der alkalischen Hydrolyse des Malonsäure-monoäthylester K-Salzes. *I. Hoffmann, L. Guczy* und *S. Veres*

Es wurde die alkalische Hydrolyse des Malonsäure-monoäthylester-K-Salzes bei 15, 25 und 35 °C in Äthylalkohol–Wasser-, n-Propylalkohol–Wasser-, und Aceton—Wassergemischen mit einer Dielektrizitätskonstante von 55, 65 und 75 untersucht. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt proportional mit der Ionenstärke des Lösungsmittels zu. Die von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit entfaltete Wirkung ist nach der Theorie von *Laidler* und *Eyring* zu deuten.

Die Veränderung der Aktivierungswärme und die Entropie der Reaktion sind proportional der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und charakteristisch für den Solvatationseffekt.

Die Grösse der Reaktionsarbeit ist unabhängig von der Temperatur, der Dielektrizitätskonstante und dem spezifischen Lösungsmitteleffekt.

Der für die Struktur des aktivierten Komplexes charakteristische r_s^*-Wert bewegt sich zwischen 2,0 und 2,7 Å und spiegelt die durch die Lösungsmittelmoleküle bewirkte Annäherung des Komplexes wieder. Die Veränderung des r_s^*-Wertes ist umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante der reinen Lösungsmittelkomponenten.

Szegedi Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1956. VI. 15.

A fluidizált ágyak elméletéhez

(Előzetes közlemény)

SZOLCSÁNYI PÁL

Amennyiben a fluidizált ágyat úgy tekintjük, mint amelyikben a közeg áramlása lebegésben tartja a szilárd részecskéket, az ágy belsejében az áramlási sebesség egyenlő kell legyen a részecskék esési sebességével:

$$v_e = \frac{(\varrho_s - \varrho_f)\, g d_s^2}{18\mu} \qquad (1)$$

ahol v_e = esési sebesség,
ϱ_s = szilárd részecskék sűrűsége,
ϱ_f = közeg sűrűsége,
g = nehézségi gyorsulás,
d_s = részecskék átmérője,
μ = közeg abszolút viszkozitása.

Az egyenlet alapvető feltétele, a lamináris áramlás leginkább teljesül[1].

A közelítésre használatos ágysűrűség — sebesség összefüggés

$$v_e = \frac{v_0}{\varepsilon} \qquad (2)$$

ahol v_0 = átlagos közegsebesség az üres ágyra számítva,
ε = az ágy ürestérfogati hányadosa,

nem alkalmas a helyes leírásra, mert a szabad térfogati hányadost egyenlőnek veszi a szabad keresztmetszeti hányadossal. Más összefüggések csak bizonyos ε értékekre érvényesek (különböző alakú testekkel töltött ágyakra), általános leírásra nem alkalmasak. Nem segít az áramlási irányok tekintetbevétele sem lényegesen.

Helyesebb összefüggéshez jutunk a következő modell alapján. Az ágyat felosztjuk d méretű ekvidimenzionális cellákra, melyek hézagmentesen kitöltik. Mindegyikben elhelyezünk egy d_s méretű ekvidimenzionális részecskét, ezek nem töltik ki teljesen az ágyat. Méreteik összefüggését az

$$(1-\varepsilon)\, d^3 = d_s^3 \qquad (3)$$

egyenlet fejezi ki. Helyezzünk egy sor cellát az ágy keresztmetszetébe úgy, hogy d vastag réteget képezzenek. (A valódi ágy nem ennyire rendezett, de az eltérés nem lényeges.) Legyen ebben a rétegben n számú részecske. Egy D átmérőjű ágyban a szabad keresztmetszetet kiszámolva a következő egyenlőségeket írhatjuk fel inkompresszibilis közegre:

$$(D^2 - n\, d_s^2)\, v_e = D^2 v_0 = n \left(\frac{1}{1-\varepsilon}\right)^{2/3} d_s^2 v_0 \qquad (4)$$

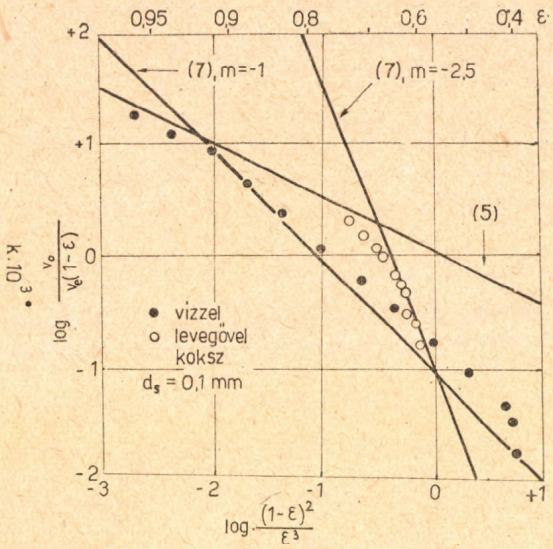
ahol a jobboldali tagban az ágy teljes keresztmetszetét a cellák útján fejeztük ki. Az n-et a jobboldali egyenlőségből meghatározva behelyettesítjük a baloldaliba. Végeredményül kapjuk:

$$\frac{v_0}{v_e} = 1\,(1-\varepsilon)^{2/3} \qquad (5)$$

Eszerint ε mindig akkora lesz, hogy az ágyban v_e sebességgel áramoljék a közeg. Az álló ágy ε értékével azonban átlag két nagyságrenddel nagyobb kezdeti fluidizációs sebességeket kapunk, mint kellene. [Az (5) képlet szerint számított érték egyébként nem különbözik nagyságrendileg a (2) képlettel számítottól.]

[1] L. *R. D. Toomey, H. F. Johnstone*: Chem. Eng. Progr., *48*. 1952. 221.

Ilyen nagy eltérést nem okoz semmiféle tekintetbe jövő korrekció, tehát *a fluidizáció kezdetekor nem lebeghetnek a részecskék.* Helyesen csak pneumatikusan kevert ágyakról beszélhetünk: a részecskéket hidrosztatikus erők mozgatják, hasonlóképpen a forrásban levő folyadékokhoz, az ágy



kiterjedését és egyéb tulajdonságait a *buborékok képződésével* lehet magyarázni. A buborékmodell alapján felállított elmélettel későbbi dolgozatban kívánunk foglalkozni.

A kis kiterjedésű ágyakat jó közelítésben a Leva-féle egyenlettel[2]

$$\frac{v_0}{1-\varepsilon} = k' \left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \right]^m \quad m \leq -1 \qquad (6)$$

szokás leírni, melyben az m tapasztalati állandót eddig nem sikerült fizikailag értelmezni. Ha ezt az egyenletet elosztjuk az (1) összefüggéssel, kapjuk

$$\frac{v_0}{v_e} \cdot \frac{1}{1-e} = k \left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \right]^m \quad m \leq -1 \qquad (7)$$

Az (5) és (7) egyenleteket a Leva-féle koordinátarendszerben ábrázolva kitűnik, hogy az (5) a (7)-nek *felső korlátját* képezi.

[2] *M. Leva:* Chem. Eng. Progr., *44.* 1948. 619.

Feltüntettük az ábrán *Wilhelm* és *Kwauk* vizes kísérleteinek átlagát[3], valamint *Parent, Yagol* és *Steiner* levegős kísérleteit[4], ahol nagy az eltérés a Leva-féle egyenlettől.

A kis kiterjedésű ágyak a (7) egyenletet, a nagy kiterjedésűek az (5) egyenletet követik. A Leva-féle egyenlet a valódi összefüggésnek jó közelítése kis részecskeméretek esetében, gázos kísérletekben, a fluidizáció kezdete közelében.

Összefoglalás

Egyszerű modell alapján egy új sűrűség—sebesség összefüggést vezettünk le a fluidizált ágyak leírására. A kapott formula túl nagy minimális fluidizációs sebességeket ad. A Leva-formulát hasonló alakban felírva kitűnik, hogy az új egyenlet a Leva-féle érvényességének a felső határa. A Leva-formula a kis kiterjedésű, az új a nagy kiterjedésű ágyak tulajdonságait írja le. A buborékképződést a rendszer sztatikus viselkedéséből kell levezetni. A forrásban levő folyadékok analógiájára helyes összefüggést kapunk a fluidizált ágyak leírására.

On the theory of fluidized beds. (Preliminary communication) *P. Szolcsányi*

On the base of a simple model a new density—velocity correlation is deduced for the description of fluidized beds. The resulting formula gives too high minimum fluidization velocities. The Leva-formula noted in similar form shows that the new equation is the upper limit of the validity of Leva's. Leva's formula describes the characteristics of the beds for small expansion, the new one for large expansion. The forming of the bubbles should be deduced from the static behaviour of the system. The correlation deduced on the analogy of boiling liquids is valid for the description of fluidized beds.

Veszprém, Vegyipari Egyetem Kémiai Fizika Tanszéke
Érkezett: 1955. XII. 6.

[3] *R. H. Wilhelm, M. Kwauk:* Chem. Eng. Progr., *44.* 1948. 201.

[4] *J. D. Parent, N. Yagol, C. S. Steiner:* Chem. Eng. Progr., *43.* 1947. 429.

Katalízis-inhibíció (antikatalízis) alkalmazása az analitikai kémiában

Ezüst és higany meghatározása cériumszulfát—arzénessav—nátriumjodid rendszerrel

(Előzetes közlemény)

BRAUN TIBOR

A *Sandell* és *Kolthoff*[1] által kidolgozott katalitikus jodidmeghatározási módszer eredményeit, mint ahogy az említett szerzők és utólag sokan mások, közöttük elsősorban *Chaney*[2] kimutatták, csekély mennyiségű ezüst- és higany-ion nagymértékben befolyásolják. Ezen ionok zavaró hatása valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a jodiddal komplex vegyületet képezve, azt a katalitikus folyamatból kivonják.

Kísérleteink folyamán megfigyeltük, hogy a higany- és ezüstnyomok gátló (antikatalitikus, inhibiáló) hatása, állandó jodid-mennyiség esetében, az inhibitor mennyiségével arányos. Említett megfigyelésünk alapján rendkívül kis mennyiségű

[1] *E. B. Sandell, I. M. Kolthoff:* Microchimica Acta, *1.* 1937. 9.

ezüst és higany meghatározására nyílik lehetőség. A meghatározás megvalósítására három lehetőséget látunk:

1. A *Chaney* [2] által leírt kolorimetriás technika alapján, kiértékelve az abszorpció mértéke és az inhibitor mennyisége közötti összefüggést.

2. A *F. Lachiver* [3] által közzétett kolorimetriás módszer alapján, következő módosított képleteket használva:

$$\varkappa = k_o + k_c \left[\frac{(\text{katalizátor})^u}{(\text{inhibi or})^u} \right]$$

és

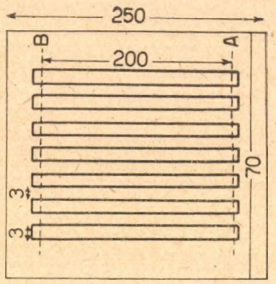
$$\Delta \log D = 0{,}434 \cdot \alpha \cdot K \cdot \triangle t$$

(részleteket l. [3]).

3. Az inhibiciós hatások papíron való meghatározását.

Továbbiakban a harmadik módszerrel elért eredményeinket ismertetjük.

Nem régen *S. Lissitzky* [4] eljárást közölt, amely a katalitikus hatások papíron való meghatározását teszi lehetővé. Mi ezt a módszert módosítottuk és az inhibiciós hatások meghatározására alkalmaztuk. (A módszer elvét l. [4].) Kromatográfiás célokra való papírból egy az 1. ábra szerinti kro-



1. ábra

matogramot vágunk ki. A hat keskeny csík alsó megjelölt részére mikropipettával 0,5 gamma jódot tartalmazó oldatmennyiséget cseppentünk. Levegőn való szárítás után ugyanazon helyekre növekvő mennyiségű ezüst-, illetve higany-ionokat tartalmazó standard oldat hasonló térfogatait visszük fel (0,005 gammától 0,05 gammáig). Szárítás után a kromatogramot oly módon függesztjük fel a kromatográfiás kamrában, hogy alsó részéből pár mm-nyi egy cériszulfát—arzénessav oldatkeverékbe süllyedjen. Amint az oldat frontja eléri a kromatogramon megjelölt *B* vonalat, a futtatást befejezettnek tekintjük. Szárítás után a hat keskeny csíkon, melyeknek alsó részei a céri-ionoktól sárga színűek, különböző hosszúságú színtelen csíkokat kapunk. (A színtelen csíkrészek a redukált céri-ionoknak felelnek meg.) Mivel a céri-ionok ultraibolya fényben erős fluoreszcenciát mutatnak, Wood-lámpa alatt a színes és színtelen csíkok elkülönítése sokkal pontosabban elvégezhető. A színtelen csíkok hossza (képletes egységekben kifejezve L = mm × 11,72) a felvitt antikatalizátor-mennyiségeknek lineáris függvénye (2. ábra).

Reagensek:

A oldat: 10 g céri-ammóniumszulfát, 100 ml n kénsavban melegen oldva; szűrjük.

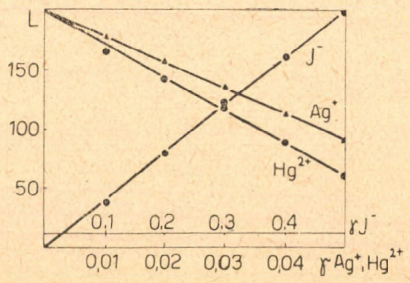
B oldat: 5 g As_2O_3, 7 ml 30%-os nátriumhidroxid-oldat n kénsavval 100 ml-re feltöltve. Közvetlen a meghatározás előtt készítendő.

C oldat: n kénsav.

A futtatott oldatkeverék A : B : C (1 : 1 : 2,5).

Kísérleteinkhez a hazai „Busteni" gyár kromatográfiás papírját használtuk.

Módszerünk alapján ezüst és higanyon kívül más inhibitorok meghatározása is megvalósítható, nemcsak a cériumszulfát—arzénessav redoxi rend-



2. ábra

szeren keresztül, hanem más katalitikus reakciók alkalmazásával is. Ilyen irányú kísérleteink folyamatban vannak.

Összefoglalás

Jodidnyomok katalitikus meghatározását arzénessav—cériszulfát reakción keresztül, ezüst- és higanynyomok inhibíciós hatás folytán erősen zavarják. Az antikatalitikus hatás (konstans jodidmennyiség esetében) az inhibitor mennyiségével arányos. Ily módon lehetőség nyílik rendkívül kis mennyiségű ezüst és higany meghatározására.

Jelen dolgozatban az inhibíciós effektusok papíron való meghatározását ismertetjük.

Die Anwendung der Katalyse Inhibition (Antikatalyse) in der analytischen Chemie. Bestimmung von Silber und Quecksilber durch das System Cerisulfat—arsenige Säure—Natriumjodid. (Vorläufige Mitteilung) *T. Braun*

Die katalytische Jodid-Bestimmung mittels arsenige Säure—Cerisulfat Reaktion wird von Silber- und Quecksilber Spuren durch deren Inhibitionswirkung wesentlich gestört. Die Inhibitions- (antikatalytische) Wirkung (im Falle konstanter Jodidmengen) ist proportionell mit der Menge des Inhibitors. Dadurch wird die Bestimmung kleinster Mengen von Silber und Quecksilber ermöglicht.

In der gegenwärtigen Mitteilung wird die Bestimmung der Inhibitionseffekte auf Papierkromatografischem Wege erörtert.

[2] *Chaney:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *12.* 1940. 179.
[3] *F. Lachiver:* Ann. Chemie, 1955. *10.*
[4] *S. Lissitzky:* Bull. Soc. Chim. Biol., *37.* 1955. 89.

Marosvásárhelyi Orvostudományi és Gyógyszerészet Intézet, Románia.

Érkezett: VIII. 29

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: 335—782.
Készült 1200 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Gerlóczy utca 2. — 42013/57 — Felelős vezető: Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam. 1957. február—március

Nátriumditionit autoxidációjának vizsgálata

PÉTER FERENC

A nátriumditionit ($Na_2S_2O_4$, más néven hidroszulfit) iparilag, valamint az analitikában fontos redukálószer. Oxigén-érzékenysége azonban nagymértékben gátolja gazdaságos és szakszerű felhasználását. Ezért célul tűztük ki az autoxidációs folyamat behatóbb vizsgálatát. Főleg a folyamat kinetikájával foglalkoztunk, de — a polarográfos elemzési lehetőség keretei között — az oxidáció kemizmusára is kitértünk.

A) Az oxidáció kinetikájáról

Nátriumditionit vizes oldatban végbemenő oxidatív bomlásának kinetikus vizsgálatával *Szolovjev*[1] foglalkozott. Kísérleteit különböző koncentrációjú, hőmérsékletű és p_H-jú ditionit-oldatokban végezte. A vizsgált oldatokat Petri-csészében vékony rétegben hagyta a levegővel érintkezésben. A reakció előrehaladását a ditionit-koncentráció változásával mérte. Megállapítása szerint a ditionit bomlásának sebességét a koncentráció növelése és a hőmérséklet emelése fokozza. A p_H-nak viszont nincs hatása a folyamat sebességére. Kipróbált több anyagot, esetleges katalitikus hatás észlelésére. Ezek közül egyedül a ferri-vegyületek gyorsították az oxidációt.

Vizsgálatainkban a nyugvó határréteg sztatikus módszere helyett a gáz- és folyadékfázis egymásba keverésének dinamikus módszerével dolgoztunk. E célból a ditionit-oldaton levegőt buborékoltattunk át. Mivel a levegőáramlás sebességét egyszerű módon tudtuk változtatni, a buborékoltatás pedig a keverés intenzitása mellett az érintkezési felületek nagyságát is befolyásolta, lehetővé vált, hogy ugyanabban a készülékben, egyébként azonos viszonyok mellett, a folyamat sebességét tág határok között változtassuk. Az átbuborékoltatási módszerrel sokkal jobban reprodukálható és pontosabb mérési eredményeket kaptunk, mint a sztatikus módszerrel.

A gáz- és folyadékfázis egymásba keverését úgy valósítottuk meg, hogy saját szerkesztésű, egyenletes szállítóteljesítményű membránszivattyúval két-két percen át ismert mennyiségű levegőt vezettünk keresztül a vizsgált oldaton és minden két perces levegőztetés után meghatároztuk az oldat ditionit-tartalmát. A membránszivattyú szállítóteljesítményét állítható, kalibrált, beosztásos csap szabályozta. A reakció lefolytatására a 2. ábra szerinti edényt használtuk, amelyet úgy szerkesztettünk, hogy az egyidejű polarografálást is lehetővé tegye. Az edényzet kettős köpenyében ultratermosztáttal szabályozott állandó hőmérsékletű vizet cirkuláltattunk.

Mivel a ditionit oxidatív bomlása során keletkezett termékek további oxidációra hajlamosak, az autoxidációs folyamatok vizsgálatára sok esetben használt gázvolumetriás módszer, amikor a reakciót a fogyott oxigén mennyiségének meghatározásával követik, itt nem volt alkalmazható. Célravezetőbbnek látszott ehelyett a ditionit koncentrációjának csökkenését mérni. E mérést polarográfosan végeztük, mivel korábbi vizsgálatokban tapasztaltuk, hogy a ditionit jól szerkeszthető, reprodukálható, szabályos lépcsőt ad, mely alkalmas pontos mennyiségi értékelésre.

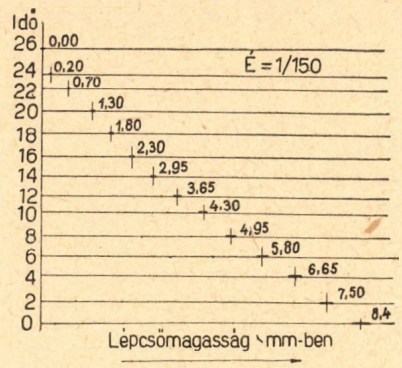
A polarográfos vizsgálatokat előző közleményünkben[3] leírt feltételek mellett végeztük. Kényelmes megoldást jelentett, egyben a mérések nagyfokú pontosságát tette lehetővé, hogy a csepegő higany elektród a bomlásban levő oldatba merült, és így az oxidáció előrehaladása közben változó ditionit-koncentrációt mintavétel nélkül, a reakciótérben tudtuk megállapítani. A koncentrációmeghatározás gyorsaságát még azzal is fokoztuk, hogy nem vettük fel minden egyes meghatározáskor az egész lépcsőt, hanem állandó feszültségen csak a határáram egy pontját regisztráltuk (1. ábra). Ezt a módszert már *Copeland* és *Griffith*[4] is használták, még olyan körülmények közt is, amikor a lépcsőmagasság tényleges megállapításához korrekciókat is figyelembe kellett venni. Jelen esetben erre nem volt szükség, mivel az egyes méréssorozatokban a polarogramokat mindig azonos

[1] *N. P. Szolovjev:* Textilnaja Promüslennoszty, 7. 34. 1952.

[2] *A. Kurtenacker:* Z. Analyt. Chem., *64.* 56. 1924.

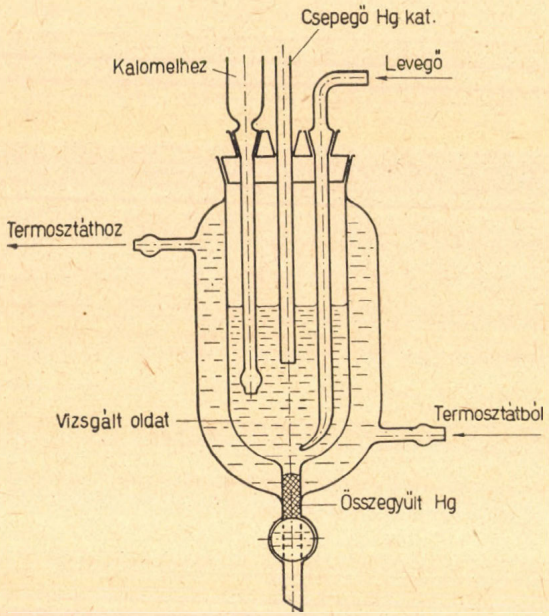
[3] *Péter F.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *9.* 421. 1956.

[4] *L. C. Copeland* és *F. S. Griffith:* Anal. Chem., *22.* 1269. 1950.



1. ábra
Diagram ditionit polarográfos bomlásfüggvényéről

érzékenység mellett vettük fel, és így még igen eltérő kísérleti körülmények mellett sem volt számottevő lépcsőtorzulás.

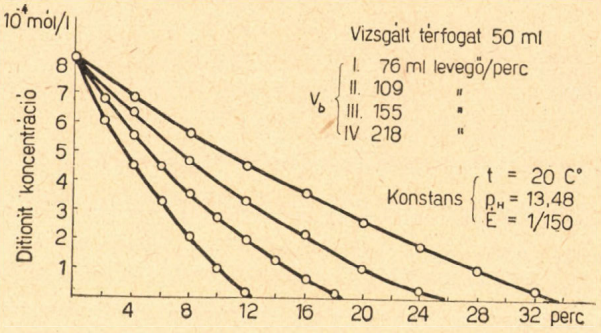


2. ábra
Az autoxidáció vizsgálatára használt cella

A polarográfos felvételek idejére természetesen le kellett állítani a buborékoltatást, ez azonban az oxidáció folyamatosságát nem befolyásolta számottevően. A felvételekhez ugyanis csak igen rövid (30 másodperces) időre volt szükség, és ez idő alatt az intenzív oxigén-behatás is szünetelt.

Kísérleti eredmények

Az autoxidáció sebességét mindenekelőtt a levegőátvezetés sebességének függvényében tanulmányoztuk. A levegő áthaladásának sebességét a gázbevezető csőbe szerelt beosztott csappal tetszés szerint szabályozhattuk. Amikor percenként 76, 109, 155 és 218 ml levegőt vezettünk át az oldaton, azt tapasztaltuk, hogy a levegő átbuborékoltatás sebessége egyébként azonos reakciókörülmények között, egyértelműen megszabta a folyamat sebességét. A 3. diagramból látható, hogy a bomlás sebessége az átbuborékoltatás sebességével arányosan változott és minden esetben viszonylag rövid idő alatt teljes bontást lehetett elérni.

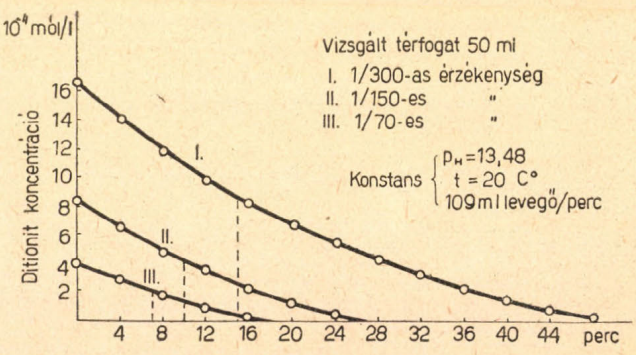


3. ábra
Ditionit autoxidációjának sebessége a levegő áramlási sebességének függvényében

Ez annak tulajdonítható, hogy a buborékoltatással létrehozott keverés a sztatikus rendszerben domináló természetes diffúzió helyett kényszerdiffúziót (örvénydiffúziót) létesít, ami a reakciópartnerek egymáshoz jutását lényegesen meggyorsítja, és így a reakciósebességet nagymértékben megnöveli.

A keverés intenzitása és a reakció sebessége közti összefüggés azt mutatja, hogy a folyamatban a diffúzió a sebességmeghatározó tényező. Annak eldöntésére, vajon a diffúzió mellett egyéb tényező is befolyásolja-e a reakció sebességét, meghatároztuk a reakció rendűségét. Ezért vizsgáltuk, hogyan alakul a bomlás sebessége a ditionit koncentrációja és a hőmérséklet függvényében.

A koncentrációvizsgálatokat $3{,}8–8{,}2–16{,}5 \cdot 10^{-4}$ g-mól/liter ditionit-koncentrációjú oldatokban végeztük. Mivel mérsékelt átbuborékoltatási sebesség mellett pontosabb mérések váltak lehetővé, e vizsgálatokban a levegőt közepes buborékoltatási sebesség mellett vezettük át az oldaton (109 ml levegő/perc). A pontosság növelése érdekében nagyobb oldattérfogattal (50 ml-rel) dolgoztunk. Az eredmények szerint nagyobb koncentráció esetén a bontás kezdetben rohamosabb volt, a teljes elbontás viszont természetesen hosszabb ideig tartott, mint a kisebb koncentrációjú oldatokban (4. ábra). A mérési eredmények azt mutat-



4. ábra
Ditionit autoxidációjának sebessége a ditionit koncentrációjának függvényében (buborékoltatás esetén)

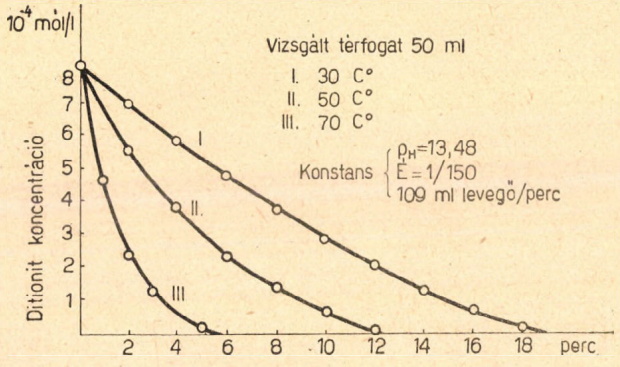
ták, hogy a folyamat nem tiszta elsőrend szerint megy végbe. A felezési idők ugyanis nem egyeztek (1. táblázat), és a sebességi állandó sem elégíti ki az elsőrend követelményeit.

1. táblázat

Felezési idők különböző ditionit-koncentrációjú oldatok oxidációjakor (buborékoltatás esetén)

Kiindulási koncentráció 10^{-4} g-mól/l-ben	Felezési idő percben
16,5	15,6
8,20	10,0
3,80	7,0

Azonos eredményre jutottunk, amikor a bomlás hőmérsékletfüggését vizsgáltuk. A hőmérséklet-függést a 30,0, 50,0 és 70,0 C°-on elbontott ditionit-oldatok mérési eredményei mutatják. Az állandó koncentrációról úgy gondoskodtunk, hogy a bontáshoz azonos (1/150-es) érzékenységnél beállított azonos lépcsőmagasságból indultunk ki. Az eredmények szerint a bomlást a hőmérséklet emelése jelentősen gyorsítja (5. ábra). A hőmérséklet



5. ábra
Ditionit autoxidációjának sebessége a hőmérséklet függvényében (buborékoltatás esetén)

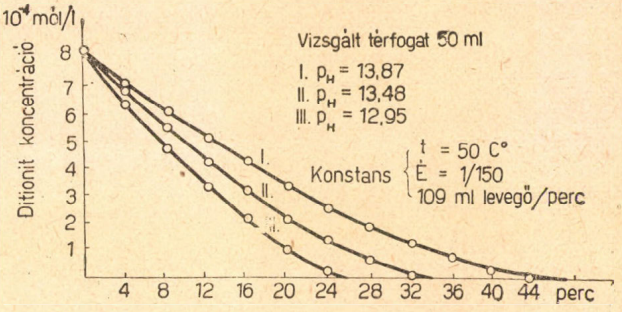
függésére vonatkozó adatok alapján számított hőmérsékleti koefficiens nem felel meg a diffúzió hőmérsékleti koefficiensének. 10 C° hőmérséklet-emelkedésre ugyanis ez 1,5-nek adódott, ami a tiszta kémiai reakció (kb. 2) és a diffúzió (kb. 1,3) hőmérsékleti koefficiensének értékei közé esik.

Mivel a koncentráció- és hőfüggés vizsgálatából kitűnt, hogy az autoxidáció nem elsőrend szerint megy végbe, ez arra mutat, hogy nem egyedül a diffúzió a reakciósebességet befolyásoló tényező. Ezért kísérleteket végeztünk arra vonatkozólag, hogy a keverési, illetve buborékoltatási sebesség változtatásán túl, milyen módon lehet még a reakciósebességet befolyásolni.

Először változó vegyértékű fémek és organikus redoxi rendszerek hatását vizsgáltuk. A fémeket kipróbáltuk heterogén fázisban (hidroxid formában) és komplexbe kötve (homogén fázisban). Vizsgáltuk vas, réz, valamint cink és ón hatását. Organikus redoxi rendszerekként O,O'-difenilamin-dikarboxisavat, szetoglaucint, difenilamint, metilénkéket és szafranin T-t próbáltunk ki.

Hogy az esetleges inhibiciós vagy katalitikus hatást a legkedvezőbb feltételek mellett érzékelhessük, minden hozzátétet két alkalommal próbáltunk ki. Inhibició észleléséhez a leggyorsabb, katalitikus hatás kimutatására viszont a leglassúbb bomlási körülményeket állítottuk be. A vizsgálatok eredményei szerint a különböző hozzátétek az eredeti bomlássebességet nem változtatták meg.

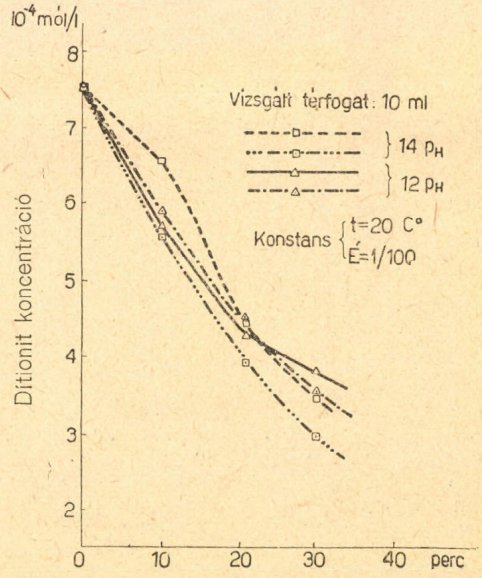
Ezután a p_H hatását vizsgáltuk 7 p_H felett. A különböző p_H-értékeket 7—13 p_H között pufferekkel állítottuk be; 14 p_H-nál pedig 1 g-mól/liter NaOH-oldatban dolgoztunk. A 6. ábrában



6. ábra
Ditionit autoxidációjának sebessége a p_H függvényében (buborékoltatás esetén)

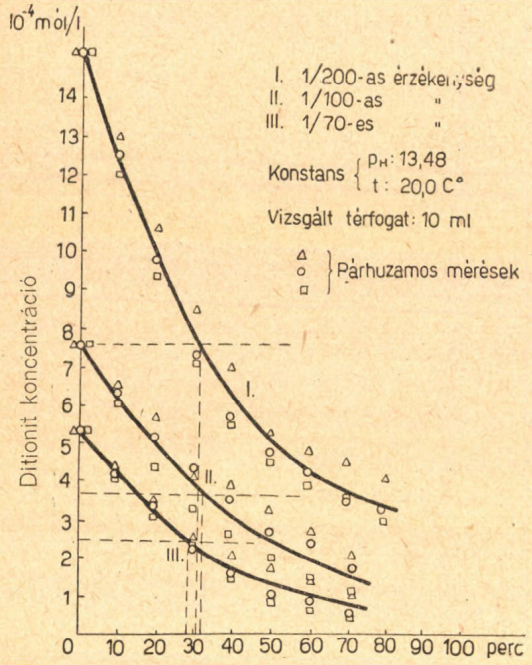
feltüntetett adatokból, melyek az iparilag is használt 13,0—14,0 p_H-jú oldatokban kapott eredményeket tartalmazzák, jól látható, hogy a p_H változtatásával a ditionit bomlássebessége lényegesen változtatható. A változás egyirányú, amennyiben a p_H növelése a bomlás sebességét csökkentette.

Az eddigiekből kitűnt, hogy a ditionit oxidációjának bruttó sebességét a diffúzió és a p_H együttesen szabja meg. Ez a helyzet azonban csak arra az esetre áll fenn, ha az oxidációt energikus keveréssel végezzük. Amint ugyanis az egyes vizsgálatokat nyugalmi állapotban tartott oldatokkal megismételtük, p_H-függést nem lehetett észlelni (7. ábra). A nyugvó és a kevert oldatok között a



7. ábra
Ditionit autoxidációjának sebessége a p_H függvényében (nyugalmi rendszerben)

reakciósebesség p_H-függésében mutatkozó eltérés, a diffúziósebesség különbségével magyarázható. Amikor a rendszer nyugalomban van, a természetes diffúzió sebessége lényegesen kisebb mint a reakciósebesség, így a diffúzió, mint lassúbb részfolyamat szabja meg a folyamat sebességét. Amikor azonban intenzív buborékoltatással a természetes diffúzió helyett kényszerdiffúziót alkalmaztunk, ennek sebessége a reakció sebességével összemérhetővé vált, és így a folyamat sebességét a p_H-val is befolyásolni lehetett. Ez elképzelést alátámasztotta az is, hogy a nyugalmi állapotban végbemenő reakciót elsőrendűnek találtuk. Különböző kiindulási koncentrációk függvényében végzett vizsgálatokban (8. ábra) ugyanis a felezési idők közel egyenlőnek adódtak (2. táblázat.). A hőmérsékleti



8. ábra

Ditionit autoxidációjának sebessége a ditionit koncentrációjának függvényében (nyugalmi rendszerben)

2. táblázat

Felezési idők különböző ditionit-koncentrációjú oldatok oxidációjakor (nyugalmi rendszerben)

Kiindulási koncentráció 10^{-4} g-mól/1-ben	Felezési idő percben
15,20	33
7,60	31
5,20	28

koefficiens pontos kimérése kísérleti nehézségekbe ütközött, mivel nyugalmi rendszerben a vizsgálatokat, a lényegesen hosszabb reakcióidők miatt 1/100-as érzékenységgel, kisebb ditionit-koncentrációval, valamint kisebb oldattérfogattal (10 ml) kellett végezni. A mérések pontatlansága emiatt nagyobb volt (±5%), és ez a nagyobb hőmérsékleteken még csak nőtt.

Ditionit vizes oldatában intenzív levegőátvezetés esetén végbemenő autoxidáció a heterogén reakciók olyan típusának minősíthető, melyeknél az eredő sebesség kialakításában a fizikai és kémiai tényezőknek egyaránt és egyszerre szerepe van. Az ilyen típusú reakcióban az eredő sebesség a részfolyamatok (diffúzió és reakció) sebességértékeivel a következő alakban fejezhető ki[5]:

$$V_{\text{észlelt}} = \frac{V^2_{\text{diff.}} V_{\text{reakció}} + V^2_{\text{reakció}} V_{\text{diff.}}}{V^2_{\text{diff.}} + V^2_{\text{reakció}}}$$

A függvény felépítése biztosítja, hogy szélső esetben (pl. nyugalmi rendszerben, ahol $V_{\text{diff.}} \ll V_{\text{reakció}}$) is a helyes eredő reakciósebességet kapjuk ($V_{\text{észlelt}} = V_{\text{diff.}}$).

B) Az oxidáció kemizmusáról

Szervetlen kénvegyületek oxidációs bomlási mechanizmusának tanulmányozásával újabban *Schulek* és *Kőrös*[6, 7] foglalkozott. Vizsgálataik elsősorban szulfitra, tioszulfátra és szulfidra vonatkoztak. Ditionittal nem végeztek kísérleteket.

Szolovjev[1] *Schaeffer*[8] és *Rath*[9] kimutatták, hogy ditionit oxidatív bomlása során szulfit keletkezik. *Szolovjev* szerint lúg jelenlétében a reakció a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Brearley és *Starkie*[10] rámutatott szulfid képződésének lehetőségére nagyobb lúgfelesleg esetén, alábbi egyenlet szerint:

$$3\,Na_2S_2O_4 + 6\,NaOH \rightarrow Na_2S + 5\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O$$

Latimer[11] utal tioszulfát keletkezésére, de nem oxidáció, hanem dekompozíció révén:

$$2\,Na_2S_2O_4 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2\,NaHSO_3$$

Hasonló megállapítást tesz *Szolovjev*[1], aki szerint a levegő oxigénjének kizárása esetén a ditionitból szulfit mellett tioszulfát is képződik. Ditionit kvantitatív meghatározására szolgáló módszerek, így a jódos formaldehides titrálás[2] is számol tioszulfát jelenlétével.

Brearley és *Starkie*[10] tritionátot is kimutattak, amikor régi vagy részben oxidálódott mintákat vizsgáltak.

Szulfid-, tioszulfát- és szulfit-ionok polarográfos vizsgálatáról *Revenda*,[12] *Kolthoff* és *Miller*[13], *Brearley*

[5] *J. F. Zimmermann:* J. phys. Chem., *53.* 562. 1949.
[6] *Schulek E.* és *Kőrös E.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *3.* 111. 1953.
[7] *Schulek E.* és *Kőrös E.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *3.* 125. 1953.
[8] *G. Schaeffer:* Handbuch der Farberei. Bd. IV. Konradin, Stuttgart, 1949.
[9] *Rath J.:* Melliand Textilber., *33.* 862. 1952.
[10] *G. Brearley* és *J. Starkie:* J. Soc. Dyers Colourists, *64.* 278. 1948.
[11] *W. M. Latimer:* The Oxidation Potential of Elements and their Aqueous Solutions. Prentice Hall, New-York, 1952.
[12] *M. Revenda:* Coll. Czechoslov. Chem. Commun., *6.* 453. 1934.
[13] *I. M. Kolthoff* és *C. S. Miller:* J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1405. 1941.

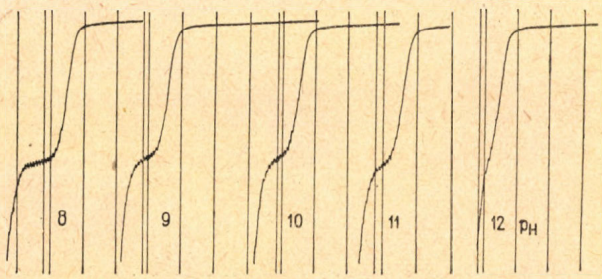
és *Starkie*,[10] majd *Furness*[14] számol be. Észleléseik szerint mindhárom ion polarográfosan aktív és megfelelő gondossággal egymás mellett kimutathatók.

Kísérleti eredmények

Feladatul annak kivizsgálását tűztük ki, hogy az általunk alkalmazott bontási körülmények között, tehát levegőátbuborékoltatással végrehajtott oxidáció esetén, a polarográfosan meghatározható, fent említett kénvegyületek keletkeznek-e. Mivel lúgos közegben — ahol mi dolgoztunk — az irodalom szerint[13] a szulfit inaktív, elsősorban szulfid, tioszulfát és tritionát kimutatása volt vizsgálatunk célja.

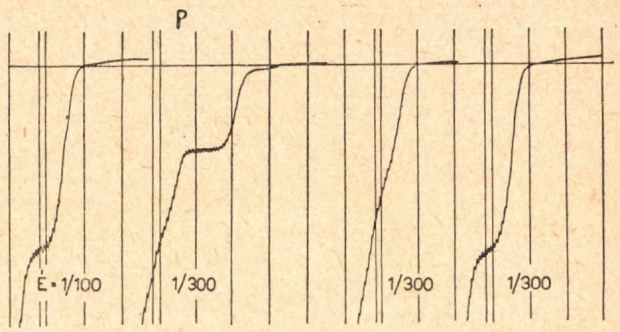
Korábban[3] megállapítottuk, hogy szulfid jelenléte jól felismerhető a ditionit-hullám torzulásáról. Mikor 13 és 14 p_H-jú ditionit-oldatokat levegőbevezetéssel fokozatosan elbontottunk, a közben készített felvételeken ilyen torzulást nem tapasztaltunk. Szulfid tehát polarográfosan kimutatható mennyiségben (kb. $3 \cdot 10^{-4}$ g-mól/liter) az oxidáció általunk vizsgált körülményei között nem keletkezik. Ezt a negatív eredményt indokoltnak tartjuk, mert a szulfid könnyen oxidálódik, szulfit, majd szulfát és tioszulfát keletkezése közben (*Schulek* és *Kőrös*[7, 8]).

Korábbi vizsgálatainkban[3] kimutattuk, hogy tioszulfátot is tartalmazó ditionit-oldatban a tioszulfát lépcső jól felismerhető. 13—14 p_H-jú ditionit-oldatok fokozatos bontásakor e lépcső nem jelent meg. Elmaradt e lépcső azonban akkor is, amikor a teljesen lebontott ditionit-oldatba vakpróbaként tioszulfátot vittünk. Mivel a tioszulfát tulajdonságával foglalkozó eddigi vizsgálatokban (*Kolthoff* és *Miller*[13] *Furness*[14]) a tioszulfát aktivitását a p_H függvényében nem tanulmányozták, feltehető volt, hogy a tioszulfát lépcső elmaradása a 13—14 p_H-jú — bontott — ditionit-oldatokban — a szulfithoz hasonlóan — az alkalikus közegnek tulajdonítható. Ezért megvizsgáltuk a tioszulfát lépcső alakulását 7—14 p_H-tartományban. A 9. ábrán látható, hogy míg savas zónában jól értékelhető lépcső alakul ki, a p_H növekedésével e lépcső mind értékelhetetlenebb lesz és 11 p_H felett eltűnik. Tioszulfát kimutatása polarográfosan tehát csak 11 p_H-nál kevésbé lúgos közegben lehetséges.



9. ábra
Tioszulfát polarogramjai a p_H függvényében (8—12 p_H-tartományban)

Ezért a ditionit melletti kimutatására irányuló vizsgálatokat 11 p_H-jú nátriumnitrátos alapoldatban megismételtük. Ilyen alapoldatba bemértük a még éppen értékelhető $5 \cdot 10^{-4}$ g-mól/liter koncentrációnak megfelelő tioszulfátot, és az így kapott polarogram (10. ábra 1. felvétel) alakulását

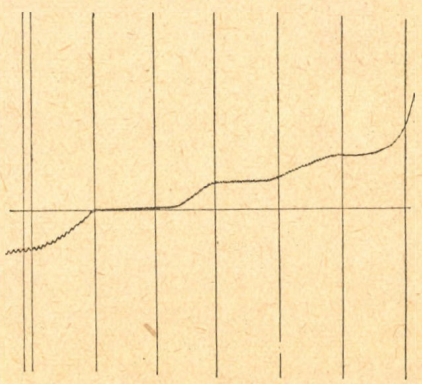


10. ábra
Ditionit autoxidációjakor keletkező tioszulfát kimutatása

követtük ditionit bevitele és elbontása után. Amikor a tioszulfát-tartalmú oldathoz nagyobb mennyiségben ditionit-oldatot adtunk, a tioszulfát lépcső erősen eltorzult (2. felvétel). Ezután a ditionitot levegőátvezetéssel teljesen elbontottuk. Bár az érzékenység csökkentése (1/100-ról 1/300-ra) is mutatta (3. felvétel), hogy bontáskor tioszulfát keletkezett, kvantitatív értékelés csak formaldehid bevitele után vált lehetővé, mert ekkor a tioszulfát lépcső ismét jól szerkeszthetően jelent meg (4. felvétel).

A bemutatott vizsgálatokból megállapítható tehát, hogy alkalikus közegben ditionit oxidatív bontásakor tioszulfát keletkezik. [Alkálikusabb tartományban ($p_H > 12$) a tioszulfát kimutatása inaktivitása miatt nem lehetséges.]

A bomlás kemizmusára vonatkozó vizsgálataink harmadik részében a *Brearley* és *Starkie*[10] által említett tritionát lépcső kimutatására törekedtünk. A legkülönbözőbb körülmények között oxidált ditionit-oldatokban készített felvételekből megállapítottuk, hogy a tritionát lépcső akkor lép fel, ha az oxidációt nagy levegőfelesleggel magasabb hőmérsékleten hajtjuk végre. A 11. ábrán ilyen módon részben oxidált ditionit-oldatban kapott polarogramot láthatunk. Mivel a felvételt 40



11. ábra
Ditionit autoxidációjakor keletkező tritionát kimutatása

[14] *V. Furness*: J. Soc. Dyers Colourists, *66*. 270. 1950.

C°-on végeztük, a tritionát lépcső mellett jól látható az előző közleményünkben[3] tárgyalt összetartozó anód-katód hullám is.

Összefoglalás

Polarográfos módszerrel vizsgáltuk a nátriumditionit (hidroszulfit) autoxidációjának kinetikáját és néhány adatot kaptunk a reakció kemizmusáról is. Kísérleti eredményeink alapján a következő megállapítások tehetők:

A) *Az oxidáció kinetikájáról*

1. A határáram mérésén alapuló polarográfos módszer kiválóan alkalmazható a ditionit autoxidációjának gyors és pontos kinetikus vizsgálatára.
2. Nyugalmi állapotban az oxidációs folyamat sebességét, mint leglassúbb részfolyamat, a diffúzió szabja meg.
3. Ha levegőátbuborékoltatással kényszerdiffúziót hozunk létre, ennek sebessége a reakciósebességgel összemérhetővé válik és ilyen körülmények mellett a kémiai aktivitás (p_H) is szerepet játszik a bruttó sebesség alakításában.
4. Az autoxidáció sebességét befolyásoló tényezők hatásának ismeretében megállapítható, hogy a ditionit-oldatok stabilitását növelhetjük ha az oldatot levegőtől elzárjuk, nyugalomban tartjuk, hűtjük és minél nagyobb p_H-ra állítjuk be.

B) *Az oxidáció kemizmusáról*

1. A ditionit oxidatív bomlásának termékei között szereplő szulfit polarográfos kimutatása csak savas közegben lehetséges.
2. Bizonyítható volt, hogy az oxidációkor tioszulfát keletkezik. Mivel a tioszulfát 11 p_H felett inaktív, kimutatása csak 11 p_H-nál kisebb alkalitású oldatban lehetséges.
3. Bár szulfid lúgos közegben is aktív és $3 \cdot 10^{-4}$ g-mól/liter koncentrációban is észlelhető, oxidált ditionit-oldatokban nem volt kimutatható.
4. Ha a ditionitot melegen erőteljesen oxidáljuk, kis mennyiségben tritionát is keletkezik.

Köszönetet mondok *Kertész Zoltán* szigorló vegyészmérnöknek közreműködéséért a vizsgálatok elvégzésében és a kísérletek során felmerült problémák tisztázásában.

Untersuchung der Autoxydation des Natriumdithionits. *F. Péter*

Es wurde die Kinetik der Autoxydation des Natriumdithionits (Hydrosulfits) untersucht.

A) *Kinetik der Oxydation*

Die auf der Messung des Grenzstromes beruhende polarographische Methode ist zur raschen und genauen Untersuchung der Autoxydation des Dithionits vorzüglich geeignet. Im Ruhezustand wird die Geschwindigkeit der Oxydation durch die Diffusion, als den langsamsten Teilprozess bestimmt. Wird mittels Durchblasen von Luft Zwangsdiffusion bewirkt, so wird deren Geschwindigkeit mit der Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar. Unter solchen Umständen spielt in der Bruttogeschwindigkeit auch die chemische Aktivität (p_H) eine Rolle. In Kenntniss der Wirkung der Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Autoxydation bestimmen, kann festgestellt werden, dass die Stabilität der Lösungen des Dithionits durch Ausschluss von Luft und Licht, durch Schutz gegen Bewegung der Lösung, durch Kühlung und Einstellung auf möglichst hohe p_H-Werte erhöht werden kann.

B) *Chemismus der Oxydation*

Der polarographische Nachweis des unter den oxydativen Zersetzungsprodukten vorkommenden Sulfits ist nur in sauerem Medium möglich. Es konnte nachgewiesen werden, dass während der Oxydation Thiosulfat entsteht. Da Thiosulfat bei $p_H = 11$ inaktiv ist, kann es nur bei solchen unterhalb $p_H = 11$ nachgewiesen werden. Obgleich das Sulfid auch in alkalischem Medium aktiv ist und noch bei einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-4}$ g-M nachweisbar ist, war dies nicht möglich in oxydierten Dithionitlösungen. Bei starker Oxydation des Dithionits in der Wärme entsteht in geringer Menge auch Trithionat.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. IV. 3.

Reakciókinetikai adatok a jód autooxidációjához higany(II)só-oldatokban

Adatok az arzén és antimon potenciometriás titrálásához jodát mérőoldattal

BOGNÁR JÁNOS és SÁROSI SZILVIA

A jód és higanysók reakciójával vizes oldatban behatóbban nem foglalkoztak, bár találhatók e kérdéssel összefüggésbe hozható adatok az irodalomban.

Brückner[1] higany(II)szulfát és jód egymásra hatását vizsgálta. A több-kevesebb víz jelenlétében nyert fehér tömegben a jód autooxidációja következtében keletkezett jodát és jodid mutatható ki, melyben a jodid valószínűleg változó összetételű, fehér színű bázikus higanyjodid-szulfát csapadék alakjában van jelen. *Chateau*[2] is foglalkozott a

[1] *K. Brückner:* Monatsh,, *27.* 341. 1906.

[2] *Chateau:* Bull. Soc. chim. de France, *4.* 121. 1915.

reakcióval és megállapította, hogy hasonló feltételek mellett a klór és bróm másképpen reagálnak a higany(II)szulfáttal: $HgBr_2$, illetve $HgCl_2$ mellett BrOH, illetve ClOH keletkezik, mely oxigén-felszabadulással bomlik. Jól ismert a jód és HgO reakciója víz jelenlétében, melyet a JOH előállítására lehet alkalmazni[3]. A szabad jódhidroxid erősen lúgos közegben azonnal jodidra és jodátra, gyengén lúgos vagy gyengén savanyú közegben pedig jódra és jodátra (5 JOH = 2 H_2O + 2 J_2 + + HJO_3) bomlik[4]. A jódhidroxid kénsavas oldatban igen labilis, sósavas közegben azonban mint JCl van jelen, mely nagy sósavkoncentráció esetén igen állandó. *Hovorka*[5] analitikai kérdés megoldását alapítja a jód higanysó-oldatban mutatott viselkedésére; szerinte az autooxidációt kifejező egyenlet higanyperklorát-oldatban:

$$6\ Hg(ClO_4)_2 + 6\ J_2 + 6\ H_2O = 5\ HgJ_2 + Hg(JO_3)_2 + 12\ HClO_4 \quad (1)$$

A jód autooxidációja ezüstsó-oldatban

Egyikünk *(Bognár)* és *Jellinek*[6] röviddel ezelőtt ugyancsak analitikai kérdéssel kapcsolatban foglalkozott a jód autooxidációjával ezüstsó-oldatban. A jód autooxidációját kifejező régebben ismert egyenlet

$$6\ AgNO_3 + 3\ J_2 + 3\ H_2O = 5\ AgJ + AgJO_3 + 6\ HNO_3 \quad (2)$$

bruttó reakció, s a reakció lefolyásának mechanizmusához sikerült további adatot szolgáltatni.

A vízben mint poláris oldószerben a nem poláris jódmolekula dipólussá válik, s ezért a jód vizes oldatban valószínűleg kismértékben a

$$J_2 \rightleftarrows J^+ + J^- \quad (3)$$

egyenlet szerint disszociál[7]; egyidejűleg fennáll a következő egyensúly is

$$J^+ + H_2O \rightleftarrows JOH + H^+ \quad (4)$$

Ha ezüstsó fölöslegébe jódoldatot öntünk, a jód azonnal eltűnik. Ezüst-ionok jelenlétében ugyanis az utóbbi két reakció — az AgJ kis oldékonysága következtében — nagy sebességgel a felső nyíl irányában tolódik el; a reakciókinetikai vizsgálat azt mutatta, hogy a JOH jól mérhető sebességgel bimolekuláris reakció szerint alakul jodáttá. Fel kell tételezni tehát, hogy a JOH először mérhető sebességgel jódossavvá alakul:

$$2\ JOH = HJO_2 + J^- + H^+ \quad (5)$$

A jódossav pedig gyorsan reagál tovább jodát képződése közben a

$$HJO_2 + JOH = JO_3 + J^- + 2\ H^+ \quad (6)$$

egyenlet szerint. Megjegyzendő, hogy a feltételezett sebességmeghatározó reakció a H^+-ion gyorsító hatását nem juttatja kifejezésre.

[3] Gmelins Handbuch, *8.* 445. old.
[4] *A. Skrabal* és *F. Buchta:* Chem. Ztg., *33.* 1184. 1909.
[5] *V. Hovorka:* Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie, *3.* 285. 1931.
[6] *Bognár J.* és *Jellinek O:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 410. 1955.
[7] *Ch. Winther:* Z. phys. Chem., B *3.* 313. 1929.

A jód autooxidációja higany(II)só-oldatban

Az oldott jód jól disszociáló higany(II)só-oldatokban pillanatnyilag eltűnik, éppúgy mint ezüstsó-oldatban. A (3) illetve (4) egyenlet alapján ez nyilvánvaló is, ha tekintetbe vesszük, hogy disszociálatlan higany(II)jodid keletkezik. Az effektust a higany(II) és általában a jodiddal csapadékot adó fémionok esetében a következőképpen vehetjük számításba. Megfontolásainkhoz a jódhidrolízisre vonatkozó adatokat *Bray*-tól[8] vettük.

A vízben oldott jód hidrolízisét kifejező megfordítható folyamat (3) és (4) egyenlet alapján:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + H^+ + J^- \quad (7)$$

5—7 p_H-tartományban, tehát tiszta vizes jódoldatban, illetve gyengén savanyú oldatban gyakorlatilag csak ez az egyensúly játszik szerepet, a jód autooxidációját kifejező lassabban beálló egyensúlyok figyelmen kívül hagyhatók. A hidrolízisállandó értéke 25°-on a jód vizes oldatának kezdeti vezetőképességéből számítva

$$k = \frac{[JOH]\,[H^+]\,[J^-]}{[J_2]} = 6 \cdot 10^{-13}$$

Ugyanilyen hőmérsékleten a jód „tiszta" oldékonysága (vagyis az észlelt oldékonyság mínusz a hidrolízis által elhasznált jód: $1{,}32 \cdot 10^{-3}$. Ha a számításnál a $J^- + J_2 \rightleftarrows J_3^-$ egyensúlyt sem vesszük figyelembe, úgy ez adatok alapján friss vizes jódoldatban a jodid-koncentráció $[J^-] = [JOH] = [H^+] = 9{,}4 \cdot 10^{-6}$ mól/liternek adódik.

A kevéssé oldódó fémjodidok oldékonysági szorzatának figyelembevételével ezen adatok alapján megítélhető az illető fémionnak a (7) egyensúlyra való hatása. Így pl. az $S_{AgJ} = 9{,}4 \cdot 10^{-15}$, $S_{HgJ_2} = 9{,}2 \cdot 10^{-15}$ és $S_{PbJ_2} = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ (25°) adatok alapján kiszámítható, hogy az ezüst már 10^{-11}, illetve a higany(II) 10^{-4} ionkoncentrációnál eltolja a kérdéses egyensúlyt, míg az ólomsók hatástalanok.

Megállapítható, hogy a jód teljes eltűnése csak jól disszociáló higany(II)só-oldatokban (perklorát, nitrát) következik be olyan koncentrációarány mellett, melyet a Hovorka-féle egyenlet sztöchiometria-viszonya kifejez. A higany(II)szulfát-oldatban a higanysó koncentrációjának már nagyobbnak, a higany(II)klorid koncentrációjának pedig sokszorta nagyobbnak kell lenni az egyenlet alapján számítottnál a jód teljes elszíntelenedéséhez, ami nyilván a higanyklorid rossz disszociációjával áll összefüggésben. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük, hogy a HgJ_2 a (7) egyensúlyra gyakorlatilag nincs befolyással. De a Hovorka-féle egyenlet sztöchiometriai viszonyából is következik, hogy az oldott higanysók és a jód reakciójánál csak a disszociálatlan HgJ_2 játszik szerepet, a HgJ_4^{2-} komplexképződés már nem megy végbe.

Az (1) egyenletet tehát a valóságos folyamatnak megfelelően részfolyamatokra bonthatjuk:

$$6\ Hg(ClO_4)_2 + 6\ J_2 + 6\ H_2O = 3\ HgJ_2 + 3\ Hg(JO)_2 + 12\ HClO_4 \quad (8)$$
$$3\ Hg(JO)_2 = Hg(JO_3)_2 + 2\ HgJ_2$$

[8] *W. C. Bray:* J. Amer. Chem. Soc., *32.* 937. 1910.

Higany(II)só-oldatokban a jód hidrolízisénél keletkezett hipojódossav átalakulási sebességét — a reakciórend megállapítása céljából — épp oly módon vettük vizsgálat alá, mint a fent idézett dolgozatban[6]. A reakciósebesség vizsgálatára *Schulek*[9] fenolos differencia módszere a jelen esetben is kitűnően alkalmazható analitikai eljárásnak bizonyult. Eszerint az oldott jód higany-ion hatására bekövetkező pillanatnyi átalakulásától számítva a fenol segítségével bármely időpontban leállíthatjuk a reakciót, mivel a fenol a JOH-ot állandó és vízben oldható jódvegyületek keletkezése közben gyorsan megköti. Káliumjodid hozzáadása után — amikor is a higany jodomerkurát komplexbe megy — a jodáttal egyenértékben kiváló jód tioszulfáttal titrálható; ha másik fenolmentes próbában a JOH és a JO_3^- által szabaddá tett jódot titráljuk, a két titrálás eredményéből a jodát és a hipojódossav mennyisége kiszámítható.

A méréseket a következőképpen végeztük: 10 ml 0,025 m alkoholos J_2-oldatot becsiszolt dugós titráló lombikban annyi vízbe pipettáztunk, hogy a jód teljes elszíntelenedéséhez éppen szükséges higanysó-oldat* hozzáadása után az össztérfogat pontosan 200 ml-re egészült ki. Az időt a higanysó-oldat hozzáadása pillanatától számítottuk; a kívánt időpontban az oldathoz 5 ml 5%-os fenololdatot öntöttünk, KJ-ot tettünk hozzá, és 5 ml 10%-os H_2SO_4-val való savanyítás után a jodát által szabaddá tett jódot 0,025 n $Na_2S_2O_3$-oldattal keményítő indikátor segítségével titráltuk. Ugyanannyi higanysót tartalmazó fenolmentes különpróbában pontosan megállapítottuk a jódoldat és a tioszulfát-oldat térfogategyenértékét is. A mérések alatt az oldatok hőmérséklete 0,3 C°-on belül állandó volt.

Az 1. táblázatban a JOH átalakulására vonatkozó adatokat tüntettük fel higanyperklorát esetén; az 1. ábra az adatok grafikus kiértékelését mutatja. A 2. táblázatban a sebességi állandó

$$t = \frac{1}{k} \frac{[X]}{[JOH]_0 ([JOH]_0 - [X])} \qquad (9)$$

egyenlettel számított értékeit tüntettük fel az 1. táblázat adatai alapján 1 mól jódhidroxidra vonatkoztatva. A $[JOH]_0$ a jódhidroxid eredeti koncentrációját, [X] pedig az átalakult JOH koncentrációját jelenti. A 2. táblázatban ezenkívül feltüntettünk a sebességi állandóra vonatkozó olyan értékeket is, melyeket ugyanolyan feltételek mellett, de higanynitrát-oldat alkalmazása esetén felvett adatokból számítottunk. Az állandók jó egyezése azt bizonyítja, hogy a JOH átalakulási sebessége a

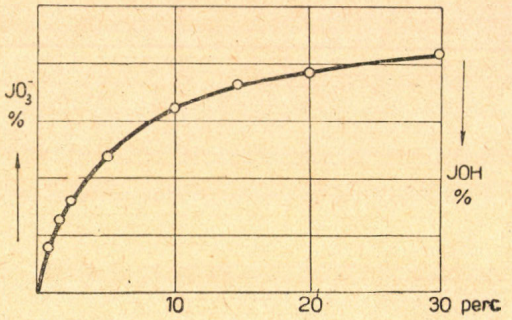
$$\frac{dX}{dt} = k([JOH]_0 - [X])^2 \qquad (10)$$

differenciálegyenletnek felel meg, vagyis az adott feltételek mellett a reakció éppúgy másodrendű, mint ezüstsó-oldatban.

1. táblázat

Bemérés: 10 ml 0,025 n alkoholos J_2-oldat, ekv. 10,33 ml kb. 0,025 n $Na_2S_2O_3$

t perc	A J_2 hidrolízise után t perc múlva a JO_3^--tal egyenértékű jódra fogyott 0,025 n $Na_2S_2O_3$, ml				Az átalakult JOH %
	1.	2.	3.	ké.	
1	1,50	1,50	1,52	1,50	14,5
2	2,65	2,65	2,55	2,61	25,2
3	3,50	3,48	3,48	3,48	33,7
5	4,72	4,80	4,80	4,77	46,2
10	6,35	6,50	6,60	6,48	62,7
15	7,49	7,45	7,46	7,46	72,2
20	8,05	8,00	7,95	8,00	77,4
30	8,67	8,65	8,63	8,65	83,7



1. ábra

2. táblázat

t perc	k (14 C°)	
	$Hg(ClO_4)_2$	$Hg(NO_3)_2$
1	0,169	0,162
2	0,168	0,168
3	0,169	0,166
5	0,171	0,168
10	0,167	0,164
15	0,171	0,168
20	0,171	0,174
30	0,172	—

A jódhidroxid átalakulásának reakciórendjére vonatkozólag végzett kinetikai vizsgálataink eddigi eredményei alapján a következő tényállást rögzíthetjük.

A másodrendű sebességi állandót csak abban az esetben sikerült kiszámítani, ha a jód eltűnését előidéző jól disszociáló higanysó (perklorát, nitrát) koncentrációja alacsony, számszerűen mintegy 0,001

[9] *Schulek E.*: Z. anal. Chem., 67. 144. 1925—1926.

* Az alkalmazott higanysó-oldatok koncentrációja, a sók egyenértéksúlyát az (1) egyenlet alapján számítva, a nitrát és perklorát esetén közelítőleg 0,05 n, a szulfátnál 0,025 n, a klorid esetében 0,1 n volt. A higanysó-oldatok koncentrációját 0,1 n NH_4SCN-oldattal állapítottuk meg, illetve állítottuk be Volhard szerint; a szublimát esetében az acidimetriás eljárást alkalmaztuk. A higanysók pro anal. tisztaságúak voltak. A higanyperklorát-oldat készítéséhez HgO-ot oldottunk vízfürdőn perklórsavban, s a HgO fölöslegét leszűrtük.

n nagyságrendű, illetve annál kisebb.* Nagyobb higany(II)-ionkoncentrációnál a sebességi állandónak a (8) képlet alapján számított értékei rendre csökkennek. Ugyancsak csökkenő értékeket kapunk a higany(II)szulfát- és a higany(II)klorid-oldat alkalmazása esetén is, melyeket — mint említettük — mindig nagyobb koncentrációban kell alkalmazni a jód teljes eltűnéséhez, mint a jól disszociáló perklorátot, illetve nitrátot. Ezekben az esetekben a trimolekuláris reakció alapján számított sebességi állandó értékek egyezését — noha menetet nem mutattak — nem találtuk kielégítőnek.

A reakciórendet zavaró effektus vizsgálatát tovább folytatjuk. A jelenség valószínűleg a higany(II)hipojodit disszociációjával, illetve autokomplexképződéssel áll összefüggésben; nagyobb higany(II)-ionkoncentrációnál a disszociáció kezd visszaszorulni. A reakciósebességek az aktivitások függvényei, s ezek a függvények a komplexképződésre különösen hajlamos oldatokban erősen változnak. A higany(II)hipohalogenidek disszociációjára vonatkozólag az irodalomban semmiféle adat nem áll rendelkezésre.

Térfogatos meghatározások jodát mérőoldattal higany(II)só jelenlétében

A jód higanysó-oldatokban mutatott viselkedésének analitikai kémiai vonatkozásai vannak. Egyes esetekben, amidőn egyébként a jodát oxidációs hatása a

$$2\ JO_3^- + 12\ H^+ + 10\ \varepsilon = J_2 + 6\ H_2O \qquad (11)$$

egyenletnek felel meg, a titrálás higany(II)sók jelenlétében a

$$JO_3^- + 6\ H^+ + 6\ \varepsilon = J^- + 3\ H_2O \qquad (12)$$

jodátredukció alapján jodid-fokozatig végezhető.

A higanysó ilyen hatását elsőnek *Hovorka* használta fel[5] a hidrazin és szemikarbazid indirekt meghatározására; ezen anyagokat savas oldatban higanyperklorát jelenlétében fölös KJO_3-tal reagáltatja s megfelelő várakozási idő után a fölös jodátot jodometriásan visszaméri. Elvileg hasonló eljárást alkalmaz *Hovorka* a H_3PO_2 és a H_3PO_3 meghatározásánál is[10].

A higany(II)só szerepét *N. H. Furman* és *C. Schoonover*,[11] illetve *C. O. Miller*[12] vette beható vizsgálat alá az arzén, illetve az antimon jodáttal való titrálásánál. A jodát savanyú oldatban az arzént, illetve antimont a következő egyenletek szerint oxidálja:

$$5\ As^{3+} + 2\ JO_3^- + 12\ H^+ = J_2 + 5\ As^{5+} + 6\ H_2O \qquad (13)$$

$$5\ Sb^{3+} + 2\ JO_3^- + 12\ H^+ = J_2 + 5\ Sb^{5+} + 6\ H_2O \qquad (14)$$

Az arzén esetében az oldatnak sósavra 0,1—2,0 n-nak, az antimon esetében 2,4—3,5 n-nak kell lenni; utóbbi esetben tartarát jelenlétében a savkoncentráció 1 n-nál alacsonyabb is lehet. Kénsavas közegben az arzén esetében 0,5—8,0 n savas oldatban is pontos a meghatározás, de klorid legfeljebb kis mennyiségben lehet jelen; 1 n kénsavkoncentráció alatt azonban kis mennyiségű kloridnak jelen kell lenni az oxidáció gyorsítása céljából. Az antimon titrálása is elvégezhető kénsavas közegben (2,7—6,0 n).

Ha a jódvégpont elérése után az oldathoz annyi tömény sósavat adunk, hogy koncentrációja 4—6 n legyen, úgy mind az arzén, mind az antimon titrálása egy második végpontig, jódmonokloridképződésig folytatható:

$$2\ J_2 + JO_3^- + 6\ H^+ = 5\ JCl + 3\ H_2O \qquad (15)$$

A titrálás két végpontját platina indikátor-elektród és higany(I)szulfát, illetve higany(I)klorid összehasonlító elektród alkalmazásával potenciometriásan észlelhetjük. A jódvégpontnál a potenciálugrás nagyobb lesz, ha a titrálást vízzel nem elegyedő szerves oldószer jelenlétében végezzük, mely a jódot eltávolítja. Ha a titrálást a második végpontig folytatjuk, előnyös CCl_4 alkalmazása, mely a folyadék alatt helyezkedve el a jódveszteséget meggátolja.*

Másképpen folyik a jodát-redukció higany(II)só jelenlétében:

$$3\ As^{3+} + JO_3^- + 6\ H^+ = J^- + 3\ As^{5+} + 3\ H_2O \qquad (16)$$

$$3\ Sb^{3+} + JO_3^- + 6\ H^+ = J^- + 3\ Sb^{5+} + 3\ H_2O \qquad (17)$$

Az arzén titrálását 0,5—2,0 n sósavas oldatban, az antimon titrálását 3,5 n alatt kell végezni, alacsonyabb savkoncentrációnál tartarát jelenlétében. Ha a végpont elérése után az oldat sósavkoncentrációját 4—6 n-ra növeljük, úgy a higanyjodidból jodid-ion szabadul fel, s a titrálás éppúgy jódmonokloridig folytatható, mint higanysó nélkül. A higanysó jelenlétében végzett titrálásnál a végpontok nemcsak potenciometriásan, de széntetrakloridos kirázással is észlelhetők.** A titrálandó oldathoz 10—25 ml 1 n HCl-ban telített $HgSO_4$-oldatot használhatunk.

Az arzén és antimon titrálása higany(II)só jelenlétében jód mérőoldattal is elvégezhető éspedig savanyú oldatban (arzén esetében az oldat sósavra 1,2—3,8 n, antimon esetén 2—2,8 n); higanysó távollétében, mint ismeretes, a titrálás csak bikarbonáttal pufferolt oldatban végezhető el. Keményítő indikátor azonban nem használható, a végpontot potenciometriásan vagy széntetrakloridos kirázással kell jelezni.

Egészen hasonló elv alapján határozza meg jodát mérőoldat segítségével *Miller* és *Furman*[13] a fenilhidrazint és szemikarbazidot higanyklorid jelenlétében sósavas oldatban.

Erdey L., *Bodor E.* és *B. Papp I.*[14] a jodát

* A közölt vizsgálati példánál a higany(II) ionkoncentrációja 0,0012 n.

[10] *V. Hovorka*: Chemické listy, *26.* 19. 1932.

[11] *C. Schoonover* és *N. H. Furman*: J. Amer. Chem. Soc., *55.* 3123. 1933.

[12] *N. H. Furman* és *C. O. Miller*: J. Amer. Chem. Soc., *59.* 152. 1937.

* Jódmonokloridig végezve a titrálást, a végpontot *Jamieson* szerint széntetrakloridos kirázással, a jód színének eltűnésével észlelhetjük (*G. S. Jamieson*: J. Ind. Eng. Chem., *10.* 290. 1918.)

** Az első végpontban a jód színe megjelenik, a másodikban eltűnik.

[13] *C. O. Miller* és *N. H. Furman*: J. Amer. Chem. Soc., *59.* 161. 1937.

[14] *Erdey L.*, *Bodor E.* és *B. Papp I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *57.* 234. 1951.

aszkorbinometriás titrálását ugyancsak higanysó jelenlétében végzi. Noha az aszkorbinsav a jodátot jódkiválás közben jodidig képes redukálni, a titrálást csak lassan lehet végezni a túltitrálás veszélye miatt. Higany(II)klorid jelenlétében azonban a redukció jódkiválás nélkül egyértelműen jodidképződésig megy.

A higany(II)-sók hatása a (3) illetve (7) egyensúly jobbra tolódásával magyarázható a jodidkoncentráció csökkenésének következtében. A J^--koncentráció megnövekedése tehát erélyes és gyors oxidáló hatást eredményez. (A JOH | J^--rendszer normálpotenciálja 1,00 volt, a J_2 | 2 J^--rendszeré 0,53 volt).

Klorid jelenlétében a higany(II)-ion jodid megkötő képessége csökken, ezért a sósavkoncentráció növelésével a jódhidrolízissel fordított irányú befolyás érvényesíthető. Utóbbi hatás alapján *Furman* és *Miller* szerint[12] az arzén és antimon titrálásánál a higany(II)sók hatása nem is a fenti egyensúly eltolódásán alapszik, hanem az adott titrálási feltételek mellett a jód—jodid-rendszer potenciáljának megnövekedésére vezetendő vissza a jodidkoncentráció csökkenése következtében.

Az arzén és antimon titrálása jodáttal ezüstsó (AgCl) jelenlétében

Az előző fejezetekben rámutattunk, hogy a higany- és ezüstsók a jód—jodid-rendszerre gyakorolt hatásukban megegyeznek; felvetődött a gondolat, nem titrálható-e az arzén, illetőleg az antimon jodáttal ezüstsó jelenlétében is jodid fokozatig, éppúgy mint higanysók jelenlétében. Bár a meghatározást általában sósavas közegben kell végezni, nem látszott elvi különbségnek, hogy a titrálást rosszul disszociáló $HgCl_2$ vagy rosszul oldódó AgCl jelenlétében végezzük.

Az AgCl ugyanis jodid jelenlétében AgJ-dá alakul s ezáltal a jodid-koncentráció csökkenése miatt a jód—jodid rendszer potenciáljának meg kell nőni. Szabad jód ezüstklorid-szuszpenzióban pillanatnyilag eltűnik:

$$J_2 + AgCl = AgJ + J^+ + Cl^- \qquad (18)$$

vagyis az AgCl a (17) egyensúlyt éppúgy eltolja, mint oldott ezüstsó. Ez az $S_{AgCl} = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$ figyelembevételével a fenti megfontolásaink alapján nyilvánvaló is, és amint egyszerű számítás mutatja, az AgCl még kloridfölösleg esetén is hatásos (kb. 10 n koncentrációig).

A 3. és 4. táblázatban foglalt kísérleti adatok bizonyítják, hogy az arzén és antimon titrálása jodid fokozatig ezüstklorid jelenlétében is elvégezhető. Az arzén titrálásánál a sósav kedvező koncentrációja 0,5—2 n, az antimon esetében azonban a savkoncentráció csak 0,5—1,5 n lehet.

A csapadékos folyadékban a végpontjelzést potenciometriásan végeztük. Mérőműszerként egy Weston-féle normál elemmel kalibrált Feussner-kompenzátort használtunk tükrös galvanométerrel. Indikátor elektródként az arzén titrálásánál sima platinadrótot, az antimon esetében sima aranylemez elektródot használtunk, összehasonlító elektródként telített K_2SO_4 | Hg_2SO_4 | Hg elektród szolgált, melyet telített káliumszulfát-híd kötött össze a titráló cellával. (Kalomel elektród vagy ezüstklorid elektród erre a célra nem alkalmas).

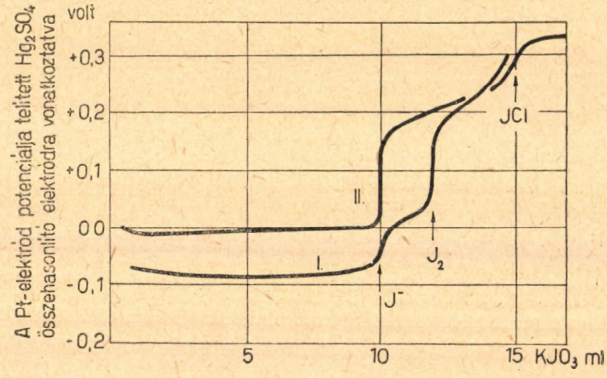
A jodát mérőoldatot As_2O_3-ra állítottuk be a Jamieson-féle módszerrel. A 0,1 n As_2O_3-oldatot pontos beméréssel a szokásos módon készítettük NaOH-ban való oldás és HCl-val való semlegesítés útján.

3. táblázat

Az arzén potenciometriás titrálása jodáttal sósavas közegben AgCl *jelenlétében*

0,1 n As_2O_3 oldat ml	Jelen van As, mg	Kezdeti HCl-konc., n	KJO_3-fogyás, ml	Talált As, mg	Hiba, mg
10,01	37,50	0,5	10,02	37,46	−0,04
10,01	37,50	1,0	10,02	37,46	−0,04
10,01	37,50	1,8	10,03	37,50	0,00
10,01	37,50	2,0	10,02	37,46	−0,04
14,89	55,77	0,7	14,90	55,70	−0,07
14,89	55,77	1,5	14,92	55,77	0,00
14,89	55,77	1,2	14,93	55,81	+0,04
19,99	74,87	0,4	20,01	74,80	−0,07
19,99	74,87	0,8	20,04	74,91	+0,04
19,99	74,87	1,3	20,02	74,83	−0,04
19,99	74,87	1,8	20,03	74,87	0,00
19,99	74,87	2,0	20,03	74,87	0,00

Kezdeti térfogat 80—200 ml volt.
A próbákhoz 10—20 ml 0,1 n $AgNO_3$-oldatot adtunk.
Az As_2O_3-oldat normalitása 0,1000 volt.
A KJO_3-oldat normalitása 0,0998 volt.



2. ábra

10 ml 0,1 n As_2O_3-oldat titrálása 0,1 n KJO_3 mérőoldattal 1,0 n HCl-as közegben; I. görbe: redukció jódig, II. görbe: redukció jodidig AgCl jelenlétében

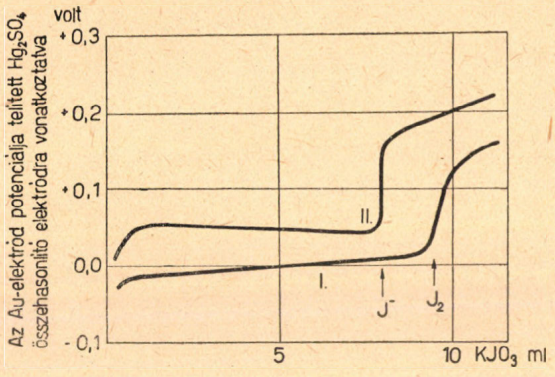
A titrálásoknál a vízzel hígított és 6 n sósavval kellően megsavanyított próbához gépi keverés közben 10—25 ml 0,1 n $AgNO_3$-oldatot adtunk. A titráló edényt az AgCl bomlásának elkerülése végett fénytől védtük. Az arzén titrálásánál az indikátor elektród potenciálja a titrálás elején az összehasonlító elektródhoz viszonyítva negatív, közel a végponthoz pozitívvá válik. A potenciálugrás a végpontban 0,05 ml jodát hozzáadására 1 n sósavas közegben mintegy 0,14 volt. Az AgCl csapadék kolloidális eloszlásának kedvezőbb fel-

4. táblázat

Az antimon potenciometriás titrálása jodáttal sósavas közegben AgCl jelenlétében

Jelen van Sb, mg	Kezdeti HCl-konc. n	KJO_3-fogyás ml	Talált Sb, mg	Hiba, mg
48,70*	0,9	7,97	48,52	−0,18
48,70*	0,4	7,98	48,58	−0,12
48,70	1,3	8,01	48,76	+0,06
48,70	1,3	7,99	48,64	−0,06
97,26*	1,0	15,99	97,35	+0,09
97,26*	0,5	15,96	97,16	−0,10
97,26	1,2	15,98	97,28	+0,02
97,26	1,5	16,00	97,40	+0,14

Kezdeti térfogat 80—200 ml.
A próbákhoz 10—20 ml $AgNO_3$-ot tettünk.
*Tartarát van jelen.
A KJO_3-oldat normalitása 0,1000 n (M/6).



3. ábra

0,0487 g antimon titrálása 0,1000 n KJO_3-oldattal (M/6)
I görbe: redukció jódig, II. görbe: redukció jodidig AgCl jelenlétében (1 n HCl)

tétele miatt előnyösebb a titrálást hígabb oldatban végezni. Az antimon titrálását tartarát nem zavarja. Ebben az esetben 0,05 ml jodát hozzáadására a potenciálugrás kb. 0,08 volt; a titrálás folyamán az indikátor elektród potenciálja az összehasonlító elektródhoz viszonyítva mindvégig pozitív.

Végeztünk vizsgálatot arra vonatkozóan is, hogy folytatható-e a titrálás az első végpont elérése után a jódmonoklorid végpontig. Úgy jártunk el, hogy a 3. táblázatban feltüntetett titrálási feltételek mellett a kititrált próbákhoz megfelelő mennyiségű tömény sósavat adtunk, s a mérőoldat által előidézett reakciót potenciometriásan követtük.* Az eredmények azt mutatták, hogy a titrálás elvégezhető ugyan, de a végpont csak szűk savkoncentráció-tartományban (4,5—5,5 n) észlelhető. Hátrány továbbá, hogy a titrálás csak lassan fejezhető be; így is az egyes titrálásoknál negatív hibák adódtak, melyek mintegy 1,2%-on belül szórtak. Az eljárást tehát analitikai szempontból nem tekintjük kielégítőnek. Figyelemre méltó azonban az a körülmény, hogy a jodid az első végpontban AgJ alakjában van jelen, a további titrálásnál jódmonoklorid keletkezik s az AgJ AgCl-dá alakul. Az AgJ jodát által jódmonokloridig való oxidációjának mechanizmusa további tanulmányt érdemel.

Az arzén és antimon jodát mérőoldattal való potenciometriás titrálásával kapcsolatban mindenesetre megjegyezzük, hogy — ami a gyakorlati szempontokat illeti — a higanykloridos eljárást gyorsabb kivitelezhetősége miatt előnyben részesítjük az ezüstkloridos módszerrel szemben.

* A titráláshoz használt sósav tisztaságára különös gondot fordítottunk.

Összefoglalás

1. A jód hidrolízises egyensúlya

$$J_2 + H_2O = JOH + J^- + H^+$$

higany(II)só-oldatban rosszul oldódó, illetve disszociáló HgJ_2 keletkezése miatt pillanatszerűen eltolódik a felső nyíl irányában. A higany-ion ilyen hatásában az ezüst-ionéval megegyezik, s az effektus az oldott jód hidrolízisállandója, továbbá a HgJ_2, illetve AgJ oldékonysági szorzata alapján számba is vehető. A keletkezett JOH kis koncentrációjú higanynitrát, illetve perklorát-oldatban mérhető sebességgel bimolekuláris reakció szerint alakul jodáttá, míg nagyobb koncentrációjú oldatban, illetve higanyszulfát- vagy -klorid-oldatban a reakciórendet zavaró körülmény forog fenn.

2. Az arzén és antimon savanyú közegben jódkiválás közben reagál a jodáttal, míg a higany(II)sók jelenlétében végzett titrálásnál a jodát redukciója disszociálatlan HgJ_2 keletkezése következtében jodid fokozatig megy (*Furman, Schoonover* és *Miller*).

Hasonló elv alapján az arzén és antimon jodátos meghatározása ezüstsó (AgCl) segítségével is elvégezhető; a titrálás kedvező sósavkoncentrációja kb. 0,5—2 n, az antimon esetében 0,5—1,5 n. Elvileg nincs különbség abban, hogy a keletkezett jodidot rosszul disszociáló $HgCl_2$ vagy rosszul oldódó AgCl köti meg. Utóbbi esetben a titrálás — kivitelezését illetően — egy szokásos csapadékos titrálásnak felel meg. A végpont potenciometriásan jelezhető.

Reaktionskinetische Angaben zur Autoxydation des Jods in Quecksilber(II)salz-Lösungen. Beiträge zur potentiometrischen Titration des Arsens und Antimons mit Kaliumjodat. *J. Bognár* und *Sz. Sárosi*

1. Es wird das hydrolytische Gleichgewicht des Jods

$$J_2 + H_2O = JOH + J^- + H^+$$

in Quecksilber(II)salz-Lösungen zufolge der Bindung von J^- als HgJ_2 augenblicklich nach rechts verschoben. Die Wirkung des Quecksilberions entspricht der des Silberions. Das entstandene JOH wird in $Hg(NO_3)_2$, bzw. $Hg(ClO_4)_2$-Lösungen kleiner Konzentration (0,001 n) mit messbarer Geschwindigkeit nach bimolekularer Reaktion zu Jodat umgewandelt, dagegen liegt in Lösungen grösserer Konzentration, bzw. in Lösungen von $HgSO_4$, oder $HgCl_2$ ein die Reaktionsordnung störender Umstand vor.

2. Es können As(III)-salze und Sb(III)-salze, die Jodat sonst zu Jodstufe reduzieren, in der Gegenwart von Hg(II)-Salz direkt mit Jodat zur Jodidstufe titriert werden (*Furman, Schoonover* und *Miller*).

Es ist möglich auf gleichem Prinzip die Bestimmung des Arsens und Antimons mit Jodat auch mit der Hilfe von Ag-Salz durchzurühren. Die günstigste Salzsäurekonzentration ist etwa 0,5—2 n, bei der Titration des Antimons 0,5—1,5 n. Es gibt keinen prinzipiellen Unterschied darin, dass das entstandene Jodid durch schlecht dissocierendes $HgCl_2$, oder durch schlecht lösliches AgCl gebunden wird. In letzterem Fall entspricht die Titration einer gewöhnlichen Fällungstitration. Der Endpunkt ist potentiometrisch anzuzeigen.

Miskolc, Nehézipari Műszaki Egyetem, II. sz. Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1956. V. 4.

Hordozóra felvitt rézkatalizátorok vizsgálata I.

Összefüggés a katalizátorhordozó szemcsenagysága és a katalizált reakció sebessége között gőzfázisú hidrogénezési reakciónál

SCHÜGERL KÁROLY, PÁSZTHORY IMRE és BAKOS MIKLÓS

Heterogén katalitikus reakciók sebessége általában arányos a katalizátor felületével, illetve a felületen levő aktív centrumok számával. Nagyobb átmérőjű katalizátorszemcsék esetén a szemcse belső (pórus) felülete a hosszú diffúziós út miatt csökkent mértékben tud csak részt venni a reakcióban. A szemcseátmérő növekedésével a hasznos külső felület s az inaktív belső felület aránya mind kisebb lesz, így a katalizátor aktivitása csökken[1]. A szemcseátmérő növekedéséhez tartozó ezen aktivitáscsökkenést a sebességi egyenletben szereplő E hatásossági faktorral vesszük tekintetbe, mely az ún. „Thiele-modulus" függvényében adja meg az aktivitáscsökkenést[2]. A Thiele-modulus a reakciósebesség és a diffúziósebesség egyenleteiből nyert dimenziómentes kritérium, mely a szemcseátmérőt, az átlagos pórusátmérőt, a diffúziós tényezőt és a reakciósebességi állandót foglalja magában[3]. Az általunk használt katalizátorok hordozóra felvitt felületi katalizátorok, melyeknél a katalizátor a töltet felületén helyezkedik el a katalizátor mennyiségtől függően vékonyabb-vastagabb rétegben. Az ilyen típusú katalizátoroknál a diffúziós út nem a töltetátmérővel, hanem a katalizátor rétegvastagságával arányos.

Szemcsés katalizátorokkal több közlemény foglalkozott[1, 3, 4]. Hordozóra felvitt felületi katalizátorokról tudomásunk szerint nem jelent meg ilyen jellegű közlemény. Tekintettel arra, hogy a hordozó szemcsenagysága és a katalizált reakció sebessége közötti összefüggés ismerete folyamatos reaktorok esetében nagy fontossággal bír, mert lehetőséget ad arra, hogy mind a nyomáseséstől függő kompressziós energia, mind a reakciósebességtől függő reaktorkapacitás szempontjából ésszerű középutat találjunk a reaktorban alkalmazandó szemcseátmérő értékére, vizsgálat tárgyává tettük acetaldehid gőzfázisú hidrogénezési reakciójának sebességét az alkalmazott katalizátorhordozó átmérőjének függvényében.

A dolgozatban alkalmazott jelölések:

a_s fajlagos töltetfelület (m^2/m^3)
D_p átlagos töltetátmérő, szitaelemzéssel meghatározva (mm)
D_t katalizátorágy átmérője (mm)
F reaktáns adagolás (mól/óra)
k' látszólagos sebességi állandó (mól/katalizátor g·ó·atm)
r_A reakciósebesség (mól/katalizátor g·ó)
R gázállandó
T abszolút hőmérséklet (K°)
x_A A komponens konverziója $\left(\frac{\text{átalakult mól}}{\text{beadagolt mól}}\right)$

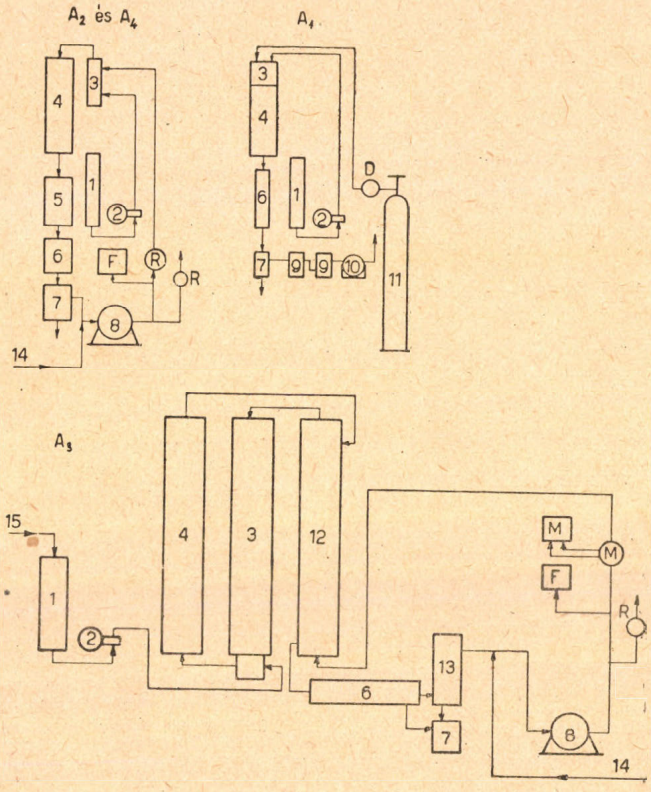
Kísérleti készülékek, katalizátorok és mérési módszerek

Négy folyamatos katalitikus hidrogénező berendezést használtunk fel méréseinkhez. A berendezések vázlata az 1. ábrán látható. A reaktánst bekalibrált mérőedényből adagoltuk az elgőzölögtetőbe, ahol a recirkuláló előmelegített hidrogéngázzal keveredett. A reaktor után a gázelegy lehűtésével nyertük ki a reakcióterméket. (Az A—1 készüléknél nem volt recirkuláció.) A gáz mennyiségét rotaméterrel mértük, illetve mérőperem-körgyűrűs mennyiségmérővel regisztráltuk. A bemenő reaktáns mennyiségét térfogatra, a lejövő terméket súlyra mértük. A katalizátorágy hőmérsékletét Fe—Ko hőelemek alkalmazásával Leeds-Northrup

[1] *A. Wheeler:* (Frankenburg, Komarewsky, Rideal Advances in Catalysis III. Vol.) Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores, 250. old.
[2] *O. Hougen, K. Watson:* Chemical Process Principles, 995. old.
[3] *E. W. Thiele:* Ind. Eng. Chem., *31.* 916. 1939.
[4] *C. M. Cawley, I. G. King* (Dep. Sci. Ind. Res.): Fuel Research Paper, *45.* 1937.
A. Juliard: Bull. Soc. Chim. Belg., *46.* 587. 1938.

kompenzációs műszerrel mértük és Kent-típusú hőfokíróval regisztráltuk. A recirkuláló gáz összetételét folyamatos, hővezetőképességen alapuló gázelemzővel regisztráltuk.

Az acetaldehid ⟶ etanol reakció átalakulási fokát (a termékben maradt acetaldehid alapján) hidroxilaminos módszerrel határoztuk meg. Ez a meghatározási módszer alkalmas volt a konverzió meghatározására, mivel a főreakció mellett mellékreakció nem játszódott le jelentősebb mértékben.



1. ábra

A felhasznált berendezések vázlata

Készülékek: 1. adagoló edény, 2. adagoló szivattyú, 3. előmelegítő-elpárologtató, 4. reaktor, 5. vizes hűtő, 6. sólé hűtő, 7. szedő, 8. gázfúvó, 9. abszorber edény, 10. gázóra, 11. gázpalack, 12. hőcserélő, 13. cseppfogó, 14. gazométer, 15. tartály Műszerek: *D* differenciál manométer, *F* folyamatos gázelemző, *M* mérőperemes mennyiségmérő, *R* rotaméter; a hőmérsékletmérő műszerek nincsenek feltüntetve

1. táblázat

A méréssorozatok jellemzői

Mérés jele	Az alkalmazott		
	kontakt	katalizátor	reaktor
I—1		H_1	A_1
2	25 s.-% réz	H_2	A_2
3		H_3	A_3
II—1		H_4	A_4
2	20 s.-% réz	H_5	A_4
3		H_6	A_4

2. táblázat

A felhasznált reaktorok adatai

Reaktor jele	Reaktor-térfogat, l	Katalizátor-ágy l	Ágy-keresztmetszet, cm^2	Ágyhossz, cm	Reaktortípus
A_1	0,1	0,04	1,00	4	izoterm
A_2	5,7	0,5	50,0	10	politropikus
A_3	250	26	530,0	50	adiabatikus
A_4	5	2,5 ; 3,5 ; 4,5	50,0	50 ; 70 ; 90	politropikus

Két méréssorozatot végeztünk (1. táblázat). Az első méréssorozatnál a töltetátmérő növelésével együtt az ágyátmérőt is növeltük, így közel állandó maradt a szemcseátmérő—ágyátmérő arány (12. táblázat). A második méréssorozatnál az ágy átmérője nem változott, így a fenti arány a töltetátmérő növekedésével állandóan nőtt (13. táblázat). Ezzel a falhatásból eredő eltéréseket kívántuk tisztázni. A tapasztalat szerint ugyanis a D_p/D_t hányadosokban mutatkozó különbség $D_p/D_t \sim 0{,}15$

3. táblázat

Horzsakő-hordozóra felvitt katalizátorok jellemzői

Katalizátorok állandói	Katalizátor jele					
	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6
Szemcseátmérő D_p (mm)	2—3	5—6	10—12	2—3	5—6	8—10
Térfogatsúly (g/ml kat. tér)	0,39	0,40	0,40	0,39	0,40	0,40
Fajsúly (g/ml kat. szemcse)	1,56	1,45	1,42	1,56	1,45	1,43
Üres tér (ml/ml kat. ágy)	0,63	0,56	0,55	0,63	0,56	0,55
Felvitt kontakt (g/l kat. tér)	100	100	100	82	82	82

alatt nincs jelentős befolyással a reakció sebességére. E fölötti értékeknél a reakcióelegy mind nagyobb hányada szökik meg a reaktorfal mellett anélkül, hogy a kontakt felületével érintkezne. Ilyen esetekben a konverzióban erős csökkenés tapasztalható.

A felhasznált reaktorok és katalizátorok adatai a 2. és 3. táblázatban találhatók.

A 3. táblázat alapján látható, hogy az I., illetve II. méréssorozatoknál a katalizátorréteg „sűrűsége" és fajlagos aktív anyag tartalma gyakorlatilag azonos volt. Így az ezekben fellépő esetleges eltérés nem jelenthetett bizonytalanságot a mérési eredmények kiértékelésénél.

A katalizátorok elkészítése a következőképpen történt: A hordozót forró desztillált vízzel mostuk, majd szikkasztottuk. A réznitrát-oldatból szódával leválasztott bázikus rézkarbonátot finoman porítva vízüveg segítségével vittük fel a hordozóra. A katalizátor szárítását, a karbonátbontást és a reduk-

ciót magában a reaktorban végeztük. A friss katalizátor a folyamatos üzemeltetés első 5—7 napjáig erősen változó aktivitást mutat. Méréseinket csupán ezen periódus után kezdtük el, midőn a katalizátor aktivitása hetekig jelentősen nem változó, állandó értékre állt be.

A hőegyensúly beállása után (a hőmérsékleti értékek időben nem változtak) 5—6 órán keresztül félóránkénti hőfokleolvasás, hőmérsékleteloszlás-mérés és óránként vett minta elemzése szolgáltatta az adatot 1—1 mérési ponthoz az I—1. és II—1,2,3. méréseknél. Az I—2,3. mérések adatait több héten, illetve hónapon keresztül üzemszerűen dolgozó katalizátorok azonos aktivitási periódusában ½, illetve egy óránként végzett hőmérséklet-leolvasás, állandó hőmérséklet-regisztrálás, naponként végzett hőmérsékleteloszlás-mérés és napi átlagmintából végzett elemzés alapján számítottuk.

Mérési adatok

4. táblázat

I—1. *méréssorozat**

Mérés jele	Hőmérséklet, C°	Látszólagos sebességi állandó, $k' \cdot 10^3$ mól/kat. g · ó · atm
0—1	104	1,15
2	118	3,80
3	120	3,37
4	135	7,54
5	148	12,1

* Részletes mérési adatok és számítások az [5] közleményben.

5. táblázat

I—2. *méréssorozat**

Mérés jele	Hőmérséklet az ágy közepén, C°	Adagolás F, mól/ó	Látsz. sebességi állandó, $k' \cdot 10^3$ mól/kat. g · ó · atm
A—1	153	2,0	10,4
2	176	1,13	35,0
3	182	0,77	29,6
4	187	0,475	31,8
B—1	153	3,43	7,4
2	162	3,09	17,6
3	170	2,60	25,2
4	177	2,05	21,0
5	183	1,62	29,2
6	188	1,18	48,0

* Részletes mérési adatok és számítások a [6] és [7] közleményben.

[5] *Bakos M.* és *Schügerl K.*: Adatok az acetaldehid gázfázisú hidrogénezésének kinetikájához. Előadás az I. Fizikai-kémiai Konferencián, Szegeden, 1954.

Kut.[6] *Pászthory I., Schügerl K., Bakos M.*: Szerves Vegyiip. Int. 5. számú kiadvány, 1954.

[7] *Pászthory I., Schügerl K., Bakos M.*: Szerves Vegyiip. Kut. Int. 12. sz. kiadvány, 1956.

6. táblázat

I—3. *méréssorozat**

Mérés jele	Hőmérséklet az ágy közepén, C°	Adagolás F, mól/ó	Látsz. sebességi állandó, $k' \cdot 10^3$ mól/kat. g · ó · atm
C—1	164	74,0	9,1
2	179	38,0	28,3
3	183	23,2	27,0
D—1	159	111,0	20,0
2	172	60,0	33,0
3	177	36,8	51,0
E—1	182	99,5	54,8
2	188,5	63,5	75,0
3	192	33,3	41,3
F—1	178,5	116,0	57,0
2	189	42,7	37,1
G—1	176	203,0	36,6
2	182	156,0	42,0
3	186	117,5	54,0
4	190	81,0	54,0
5	193	51,0	62,8
H—1	177	203,0	42,5
2	189	106,0	73,5
3	193	66,0	83,0

* Részletes mérési adatok és számítások [7] és [8] közleményben.

7. táblázat

IV. *méréssorozat üzemeltetési adatai*

Aldehid-adagolás	3,7 mól/ó
Gázcirkuláció	223 mól/ó H_2
Aldehid—hidrogén mólarány	1:60
Katalizátorágy térfogata IV—1.	2,5 l
IV—2.	3,5 l
IV—3.	4,5 l

8. táblázat

IV—1. *méréssorozat*

Mérés jele	Max. hőmérséklet, C°	Konverzió x_A, %
I—1	148	41,4
2	152	46,0
3	151	51,2
4	147	44,2
5	144	38,5
6	146	38,0
K—1	158	50,4
2	162	56,5
3	160	57,8
4	156	47,5

A hőmérsékleteloszlás-mérések alapján a reakció átlaghőmérséklete: I méréssorozatnál 142 C°, K méréssorozatnál 152 C°.

[8] *Pászthory I, Schügerl K, Bakos M,*: Szerves Vegyiip. Kut. Int. 9. sz. kiadvány, 1954.

9. táblázat

IV—2. *méréssorozat*

Mérés jele	Max. hőmérséklet, C°	Konverzió x_A, %
L— 1	153	56,9
2	153,5	65,7
3	154	66,7
4	154	48,5

A hőmérsékleteloszlás-mérések alapján a reakció átlaghőmérséklete 146 C°.

10. táblázat

II—3. *méréssorozat*

Mérés jele	Max. hőmérséklet, C°	Konverzió x_A, %
M—1	155	86,5
2	148,5	82,4
3	145	82,0
4	150	83,5
N—1	158	94,4
2	161	95,7
3	164	95,1
4	157	93,5
5	152	81,0

A hőmérsékleteloszlás-mérések alapján a reakció átlaghőmérséklete: M méréssorozatnál 147 C°, N méréssorozatnál 152 C°.

11. táblázat

Átlaghőmérséklethez tartozó átlagkonverziók 2,5 l katalizátortérfogatra számítva

Mérés jele	Töltetátmérő D_p, mm	Átlaghőmérséklet C°	Átlagkonverzió, %
I	2—3	142	43,3
K	2—3	152	53
L	5—6	146	42,5
M	8—10	147	46,5
N	8—10	152	51,5

Kísérleti eredmények

Az I. és II. méréssorozat kísérleti eredményei alapján megállapítható, hogy a katalizátor hordozó átmérője 20—25% rézkontakt esetén kísérleti körülményeink között nem befolyásolja az acetaldehid gőzfázisú katalitikus hidrogénezésének reakciósebességét. Ilyen körülmények között ($D_p/D_t < 0{,}15$) a falhatás is elhanyagolható (12. és 13. táblázat).

12. táblázat

Töltetátmérő—látszólagos sebességi állandó közötti összefüggés acetaldehid → etanol reakciónál horzsakő hordozóra felvitt 25 s.-% réztartalmú katalizátoron különböző méretű reaktorban végzett mérések alapján

Méréssorozat	Töltetátmérő D_p, mm	D_p/D_t	Látszólagos sebességi állandó, k', mól/kat. g · ó · atm
I—1	2—3	0,067	$k' = 3{,}36 \cdot 10^6 \exp\left[-\frac{14300}{RT}\right]$
2	5—6	0,069	$k' = 3{,}40 \cdot 10^6 \exp\left[-\frac{14400}{RT}\right]$*
3	10—12	0,046	$k' = 4{,}0 \cdot 10^6 \exp\left[-\frac{14400}{RT}\right]$

* Megjegyzés: A radiális hőmérsékletváltozás elhanyagolásával 5—6 mm ∅ katalizátoron a látsz. seb. állandóra $k' = 2{,}8 \cdot 10^6 \exp[-14400/RT]$ összefüggést nyertük[7]. A radiális hőmérsékleteloszlás meghatározása lehetővé tette ezen érték korrigálását. Így nyertük az itt megadott összefüggést.

13. táblázat

Töltetátmérő—reakciósebesség közötti összefüggés acetaldehid → etanol reakcióra horzsakő hordozóra felvitt 20 s.-% réztartalmú katalizátoron azonos méretű reaktorban végzett mérések alapján

Méréssorozat	Töltetátmérő D_p, mm	D_p/D_t	Átlaghőmérséklet, C°	Reakciósebesség, $r_A \cdot 10^3$ mól/kat. g · ó · · atm
II—1	2—3	0,031	142	7,75
	2—3	0,031	152	9,45
II—2	5—6	0,069	146	7,65
II—3	8—10	0,11	147	8,30
	8—10	0,11	152	9,20

Eredmények tárgyalása

A közölt kísérleti körülmények között a hordozó átmérőjének változása nincs hatással a katalizátor aktivitására, illetve a reakció sebességére, Ennek oka feltételezhetően az, hogy kísérleteink folyamán nem értük még el azt a kritikus szemcsenagyságot, melynél a diffúzió sebessége már befolyással van a teljes folyamat sebességére. Ez a kritikus érték felületi katalizátoroknál jóval nagyobb, mint katalizátorszemcséknél, mert a diffúziós út nem a szemcseátmérővel, hanem a katalizátor rétegvastagságával arányos. Ez a megfigyelés egyezik azzal a tapasztalatunkkal, hogy a reakciósebesség az áramlási sebességtől és az áramlás jellegétől független, s a hőmérséklettől erősen függ. Reakciókinetikai méréseink és tömegátviteli számításaink azt mutatták, hogy a közölt körülmények között a tömegátvitel sebessége még a legkedvezőtlenebb esetben is két nagyságrenddel nagyobb, mint a reakció sebessége[5], így tehát nincs hatással a teljes folyamat sebességére.

A felületi reakció sebessége, mely jelen reakciónál a sebességmeghatározó folyamat, a vizsgált határok között azonos katalizátormennyiség esetén nem függ a hordozóra felvitt katalizátor rétegvastagságától, vagyis a reakció szempontjából hozzá-

férhető aktív centrumok száma a rétegvastagságtól nem függ.

Hozzávetőleges számításokat végeztünk a katalizátor átlagos rétegvastagságának meghatározására. A méréseink folyamán alkalmazott legnagyobb és legkisebb átmérőjű hordozónál az áramlási módszerrel meghatározott fajlagos töltetfelületekben kb. négyszeres eltérés mutatkozott:

2—3 mm ∅ horzsakő $a_s \sim 600\ m^{-1}$
10—12 mm ∅ horzsakő $a_s \sim 150\ m^{-1}$

A rézmennyiség mindkét esetben azonos volt: 100 g/l, így a felületegységre eső rézmennyiség: $1{,}65 \cdot 10^{-4}$, illetve $6{,}65 \cdot 10^{-4}$ g/cm².

Méréseink szerint az általunk használt finom eloszlású rézkontakt térfogatsúlya ~ 1 g/ml, így az átlagos katalizátor-rétegvastagság méréseink folyamán $1{,}65 \cdot 10^{-3}$—$6{,}65 \cdot 10^{-3}$ mm között változott. Az ilyen vékony katalizátorréteg nem jelenthet komoly akadályt sem diffúzió, sem adszorpció szempontjából, annál is inkább, mivel ez a réteg teljesen laza. (A katalizátorréteg és a fémréz térfogatsúlya közötti közel tízszeres különbség alapján a katalizátorréteg ürestér-hányadosa ~ 0,8—0,9.)

Összefoglalás

1. Méréseket végeztünk különböző átmérőjű horzsakő hordozóra felvitt azonos mennyiségű réztartalmú felületi katalizátorokkal acetaldehid ⟶ etanol gőzfázisú hidrogénezésének reakciósebességére. A mérések azt mutatták, hogy a reakciósebesség a vizsgált körülmények között független a hordozó átmérőjétől, és a falhatás befolyása elhanyagolható.

2. Az a tény, hogy a reakciósebesség a kontakt felületétől nem függ, egyrészt arra mutat, hogy nem a diffúzió a sebességmeghatározó folyamat, (ez egyezésben van egyéb megfigyeléseinkkel[5]), másrészt, hogy a felületi reakció sebessége független a kontakt rétegvastagságától.

Correlation between particle-size of the carrier and reaction rate in case of hydrogenations in the gas phase. *K. Schügerl, J. Pászthory* and *M. Bakos*

1. The reaction rates of the acetaldehyde ⟶ ethanol hydrogenation in the gas phase were measured, the surface catalyst containing a constant quantity of copper, but being carried by pumice grains of different diameters. The reactors used in these experiments were of different diameters therefore the ratio of carrier-grain diameter to catalyst bed diameter could be kept constant or could be varied at will. The measurements have shown that within the circumstances investigated the reaction rate is independent of carrier grain diameters, and the walleffect negligible.

2. The fact, that reaction rates are independent of the specific surface of the catalyst suggests on the one hand, that diffusion is not the rate determining factor (this being in agreement with previous vindings[5]), and on the other hand, that the rate of the surface reaction is independent of the thickness of the contact layer.

Budapest, Szerves Vegyipari és Műanyagipari Kutató Intézet.

Érkezett: 1956. V. 14.

Hordozóra felvitt rézkatalizátorok vizsgálata II.

Összefüggés a katalizátormennyiség és a katalizált reakció sebessége között heterogén katalitikus gőzfázisú hidrogénezésnél

SCHÜGERL KÁROLY, PÁSZTHORY IMRE és BAKOS MIKLÓS

Katalitikus reakciók sebessége általában arányos a katalizátor mennyiségével. Heterogén katalitikus reakcióknál is fennáll ez az összefüggés, ha a kontakt felületén lejátszódó folyamatok (adszorpció, kemiszorpció, kémiai reakció) a sebességmeghatározók, s az aktív centrumok száma arányos a katalizátor mennyiségével. Folyadékfázisú katalitikus hidrogénezések esetén a reakciósebesség—katalizátormennyiség közti összefüggés meghatározására már elég sok mérést közöltek[1]. Valószínű, hogy ilyen esetekben a diffúzió jelentős befolyással van az észlelt összefüggésre[2]. Gőzfázisú katalitikus hidrogénezési reakciók reakciósebességének függését a hordozóra felvitt kontakt mennyiségétől eddig csupán *Adadurov* vizsgálta rendszeresen,[3] kvalitatív megállapításokat viszont mások is tettek[4].

Jelen közleményünkben acetaldehid gőzfázisú atmoszférikus hidrogénezésének reakciósebességét vizsgáljuk horzsakő hordozóra felvitt rézkatalizátor mennyiségének függvényében.

[1] Összefoglalásuk: *Csűrös Z.*: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., *2.* 369. 1952.

[2] *Erdey-Grúz T.* és *Szabó J.*: Magy. Kém. Lapja, *4.* 101. 1949.

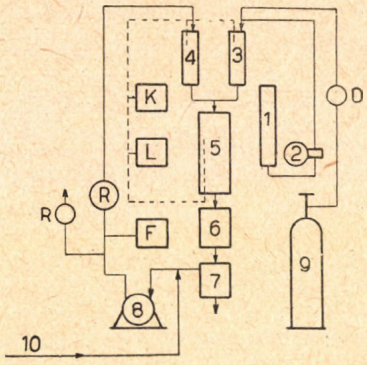
[3] *I. E. Adadurov, P. Jo. Krainyi*: Zsurn. Fiz. Him., *3.* 496. 1932.

[4] *I. E. Adadurov, K. I. Brodovics*: Uk. Him. Zsurn., *4.* 129. 1930.
M. O. Kharmandarjan, K. I. Brodovics: Zsurn. Prikl. Him., *7.* 725. 1934.
A. Snelling: U. S. P. 1,122.811. 1914.

Kísérleti készülék és módszer

A felhasznált folyamatos katalitikus hidrogénző berendezés vázlata az 1. ábrán látható.

A kísérleti módszer azonos volt a dolgozat első részében ismertetett II. méréssorozatnál alkalmazott módszerrel. Az elektromos fűtésű higanyfürdős 800 ml térfogatú reaktor ($D_t = 4{,}6$ cm, $L = 58{,}8$ cm) tetején és alján 21 cm, illetve 10 cm magas üres teret hagytunk a peremek zavaró hatásának kiküszöbölésére, így a katalizátorágy térfogata 460 ml volt. Ugyanazon reaktorban



1. ábra

A felhasznált berendezés vázlata

Készülékek: 1. adagoló edény, 2. adagoló szivattyú, 3. elpárologtató, 4. előmelegítő, 5. reaktor, 6. sólé hűtő, 7. szedő, 8. gázfúvó, 9. gázpalack, 10. gazométer

Műszerek: *F* folyamatos gázelemző, *k* hőfokregisztráló, *L* komp. hőfokleolvasó, *R* rotaméter, *D* differenciálmanométer

hasonló módon elkészített különböző réztartalmú katalizátorokkal végeztük méréseinket teljesen azonos üzemeltetési körülmények között. A katalizátorágy hőmérsékletét úgy állítottuk be, hogy a vizsgált legnagyobb katalizátormennyiség esetén 70—80%-os konverziót érjünk el. A konverziót a termék átalakulatlan acetaldehid-tartalma alapján számítottuk, mivel a reakció egyértelműen etanolhoz vezetett.

A dolgozatban alkalmazott jelölések

a, b } konstansok
E hatásossági faktor
F reaktáns adagolás (mól/ó)
k' látszólagos sebességi állandó (mól/g·ó·atm)
k felületi reakció sebességi állandója
K_A, K_H, K_E az egyes komponensek adszorpciós egyensúlyi állandói
L_r (katalizátor aktivitási faktor) $= [x_{A_1}/x_{A_2}]\,F$
p_A, p_H, p_E az egyes komponensek parciális nyomásai
r_A reakciósebesség (mól/katalizátor g·ó)
r_A^* reakciósebesség (mól/katalizátorágy l·ó)
x_A konverzió (átalakult mól/bedadagolt mól)
x_A^* egyensúlyi konverzió
w katalizátormennyiség (g)
w^* katalizátormennyiség (g/l)
a (látszólagos sebességi konstans) $= E \cdot k \cdot L_r$

Mérési adatok

A következő üzemeltetési értékek maradtak változatlanok a mérések folyamán:

katalizátorágy térfogata	460 ml
hordozó	2—3 mm ∅ horzsakő
aldehid-adagolás	40,7 g/ó = 0,925 mól/ó
gázcirkuláció	1200 l/ó = 53,6 mól H_2/ó
aldehid—hidrogén mólarány	1 : 58
maximális hőmérséklet	150—155 C°
átlaghőmérséklet	148—150 C°

(A katalizátorágyban fellépő hőmérsékletváltozás minden esetben 10 C°-on belül volt.)

A mérések folyamán csupán a katalizátor mennyiségét változtattuk (1—4. táblázat).

1. táblázat

53 *g réztartalmú katalizátor*

Mérés jele	Max. hőfok, C°	Konverzió, %
A—1	153	77,8
2	154	81,6
3	154	88,4
4	154	70,0
5	154	67,2

A hőfokeloszlás mérések alapján az ágy átlaghőmérséklete 150 C°.

2. táblázat

11 *g réztartalmú katalizátor*

Mérés jele	Max. hőfok, C°	Konverzió, %
B—1	151	65,0
2	150	53,8
3	150	48,0
4	151	58,7
5	151	55,0
6	153	59,0
7	152	58,6
8	151	57,2
9	151	56,0
10	151	59,7
11	150	62,7
12	149	55,8
13	150	55,9

A hőfokeloszlás mérések alapján az ágy átlaghőmérséklete 148 C°.

3. táblázat

7,15 *g réztartalmú katalizátor*

Mérés jele	Max. hőfok, C°	Konverzió, %
C—1	155	39,2
2	155	38,0
3	154	43,2
4	154	45,0
5	154	41,0
6	155	50,8
7	154	54,7
8	152	52,3

A hőfokeloszlás mérések alapján az ágy átlaghőmérséklete 150 C°.

4. táblázat

0,66 *g réztartalmú katalizátor*

Mérés jele	Max. hőfok, C°	Konverzió, %
D—1	152	15,0
2	154	11,7
3	154	7,6
4	155	13,0

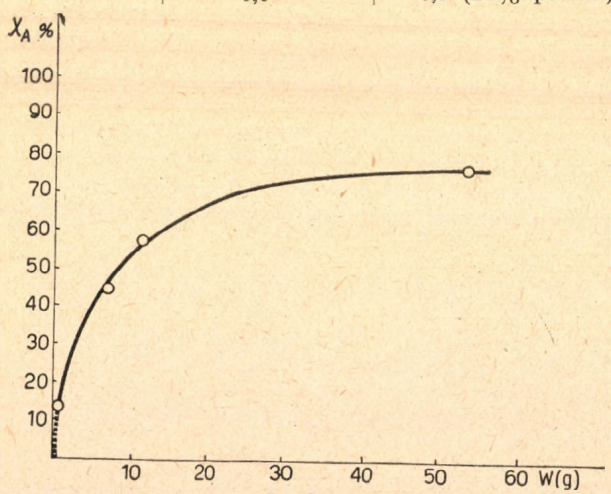
A hőfokeloszlás mérések alapján az ágy átlaghőmérséklete 149 C°.

A katalizátor nélküli hordozóval végzett E mérések azt mutatják, hogy 150 C°-on redukció helyett polimerizáció lép előtérbe. A termékben etanolt nem, viszont 14% magas forrpontú terméket találtunk.

5. táblázat

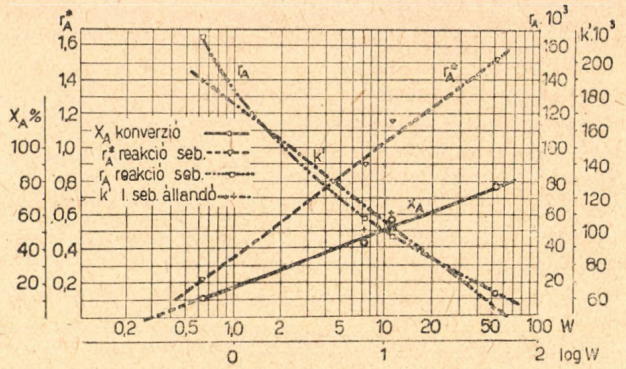
148—150 C° *átlaghőmérséklethez tartozó átlagkonverziók különböző katalizátormennyiségnél*

Méréssorozat	Katalizátormennyiség, réz, g/reaktor	Átlagkonverzió etanolra %
A	53	75,7
B	11	57,5
C	7,15	44,5
D	0,66	11,8
E	0,0	0,0 (14% polimer)



2. ábra

Katalizátormennyiség — konverzió összefüggés 150 C°-on



3. ábra

log W — x_A, r_A^*, r_A, k' összefüggések

Kísérleti eredmények

Az 5. táblázatban, a 2. és 3. ábrán jól látható, hogy a katalizátormennyiség változása a konverzió változását vonja maga után. Ez az összefüggés a következő logaritmikus függvénnyel közelíthető meg:

$$x_A = a \cdot \log w + b$$

A katalizátorágy térfogategységére vonatkoztatott r_A^* reakciósebesség, és a katalizátor tömegére vonatkoztatott k' látszólagos sebességi állandó is hasonló függést mutat w-től (6. táblázat, 3. ábra).

x_A esetén	$a = 0{,}325$	$b = 0{,}20$
r_A^*	$a = 0{,}61$	$b = 0{,}37$
k'	$a = -0{,}07$	$b = 0{,}177$

A katalizátor tömegére vonatkoztatott r_A reakciósebesség—w katalizátormennyiség közötti összefüggés eltér ettől (6. táblázat, 3. ábra).

6. táblázat

Méréssorozat	w réz, g/l	r_A^*, mól/l · ó	$r_A \cdot 10^3$ mól/g · ó	$k' \cdot 10^3$ mól/g · ó · atm
A	115	1,52	13,2	56
B	24	1,16	48,0	110
C	15,6	0,90	58,0	106
D	1,43	0,237	166,0	190

A látszólagos sebességi állandót a pszeudo elsőrendű reakciókra érvényes $k' = r_A \left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right)^{-1}$ összefüggés alapján számítottuk.

Eredmények tárgyalása

1. A kísérleti eredmények szerint a katalizátormennyiség növelésével a konverzió eleinte rohamosan, majd az egyensúlyhoz közeledve csökkenő mértékben nő (2. ábra). A katalizátormennyiség csökkentése — a 3. ábra alapján — már egy véges katalizátormennyiségnél ($\sim 0{,}25$ g Cu/ágy = $= 0{,}55$ g/l) zéró konverziót eredményez. A reakció megindításához tehát egy meghatározott minimális rézmennyiség szükséges. *Adadurov*,[3] aki aktív szén hordozóra felvitt rézkatalizátoron allil-

alkoholt dehidrogénezett, azt tapasztalta, hogy a reakció csupán 6 rézatom : 2,5 felületi szénatom aránynál indul meg, ennél kevesebb rézzel nem megy. A mi vizsgálatainknál ezt a jelenséget közvetlenül nem tudtuk kimutatni (csupán a logaritmikus összefüggés extrapolálásával), mivel ilyen kis kontakt mennyiségek esetén a katalizátor igen rövid élettartamú : 0,5 g-nál kisebb rézmennyiségek esetén a katalizátor aktivitása kezdettől fogva rohamosan csökken. Megbízható mérésekre ilyen körülmények között nem volt lehetőség, mivel nem sikerült állandó aktivitási periódust észlelni. A katalizátor tömegére vonatkoztatott k' látszólagos sebességi állandó, a katalizátor mennyiségének növekedésével csökken. Ennek oka az, hogy a katalizátor mennyiségének növelésével mind közelebb jutunk az egyensúlyhoz, ahol a reakciótermék zavaró hatása miatt a pszeudo elsőrendűség előfeltételei nem állnak fenn. Az r_A reakciósebesség egyrészt k' csökkenése, másrészt a konverziónak a katalizátor mennyiségével nem arányos (fokozatosan csökkenő) növekedése miatt szintén csökken.

2. Differenciál-reaktorban végzett méréseink alapján[5] felállítottuk az acetaldehid gőzfázisú hidrogénezésének sebességi egyenletét, s meghatároztuk az egyenlet konstansait. Ezek az értékek azonban csupán a mérések folyamán alkalmazott 100 g réz/l kontakt mennyiségre érvényesek. Ettől eltérő kontakt mennyiségek esetén mind az adszorpciós egyensúlyi konstansok, mind a látszólagos sebességi állandó megváltozik, így az összes konstansokat újra meg kellene határozni, s e szerint korrigálni a sebességi egyenletet. Kisebb mértékű (üzemi szempontból még számba jöhető) kontaktmennyiség-változás esetén lehetségesnek látjuk a katalizátor aktivitásában fellépő változást egy katalizátor aktivitási faktorral korrigálni (a dezaktiválódott katalizátorok analógiájára), mely a látszólagos sebességi konstansban mint szorzó szerepelne :

$$a = k \cdot E \cdot L_r$$

ahol a a látszólagos sebességi konstans ; k a felületi reakció sebességi állandója ; E hatásossági faktor ; L_r katalizátor aktivitási faktor.

L_r aktivitási faktort jelen körülmények között célszerűbb nem a konstans konverzióhoz tartozó w/F csoport, hanem a konstans adagoláshoz tartozó x_A konverzió hányadosaként megadni :

$$\frac{L_{r2}}{L_{r1}} = \left[\frac{x_{A2}}{x_{A1}}\right]_F$$

ahol L_{r1} (a differenciális reaktorban végzett méréseknél alkalmazott „standard" katalizátor aktivitása) $= 1$, L_{r2} a vizsgált katalizátor aktivitása, x_{A1} a „standard" katalizátorral F adagolásnál elért konverzió, x_{A2} a vizsgált katalizátorral ugyanazon F adagolásnál elért konverzió.

Acetaldehid 150 C°-on történő gőzfázisú hidrogénezésére a katalizátormennyiség függvényében x_{A1} és x_{A2} értéke közvetlenül leolvasható a 2. vagy 3. ábráról ($w_1 = 46{,}5$ és $x_{A1} = 0{,}74$), vagy a megadott empirikus összefüggés alapján számítható :

$$L_{r_2} = [1{,}35\, x_{A2}]_F = [0{,}432 \log W_2 + 0{,}2]_F$$

Az ily módon korrigált sebességi egyenlet :

$$r = \frac{k E L_r K_H K_A \left[p_H p_A - \frac{p_E}{K}\right]}{[1 + K_H p_H + K_A p_A + K_E p_E]^2}$$

3. Ismeretes, hogy heterogén katalitikus reakciók differenciál-sebessége az x_A konverziónak a w/F csoport függvényében történő ábrázolásával határozható meg. A gyakorlatban ezt oly módon valósítják meg, hogy konstans nyomáson és hőmérsékleten adott összetételű reaktánsok adagolási sebességét (F) változtatják, s ennek függvényében mérik a konverzióváltozást. Mindezideig csupán olyan kísérleti adatokat találtunk, melyekben a $w/F—x_A$ összefüggést F változtatásával vizsgálták. Ezért vizsgálat tárgyává tettük a fenti összefüggést olyan szempontból, hogy valóban nem függ-e attól, hogy w-t vagy F-et változtatjuk. Méréseket végeztünk mind a katalizátormennyiség, mind az adagolás változtatásával azonos reakcióhőmérsékleten és készülékben a fenti összefüggés tisztázására. A 7. és 8. táblázatokban és a 4. ábrán a

7. táblázat

$\left(\frac{w}{F}\right) - \left[\frac{1}{1 - \frac{x_A}{x_A^*}}\right]$ *összefüggés 150 C°-on*

$w^* = 100$ g/l, F változik, reaktáns-összetétel konstans

Mérés jele	w/F, g · ó/mól	$1/\left(1 - \frac{x_A}{x_A^*}\right)$
F—1	3,0	1,51
2	4,45	1,54
3	6,5	1,65
4	10,5	2,0
5	20,4	2,8
G—1	1,46	1,115
2	1,62	1,19
3	1,92	1,27
4	2,43	1,28
5	3,09	1,40
6	4,25	1,7
H—1	1,88	1,13
2	2,11	1,27
3	2,67	1,31
4	3,50	1,30
5	4,41	1,71
6	5,85	1,67
7	9,2	1,88
I—1	2,38	1,12
2	2,68	1,41
3	3,80	1,32
4	12,50	2,18

[5] *Bakos M.* és *Schügerl K.*: Adatok az acetaldehid katalitikus gőzfázisú hidrogénezésének kinetikájához. Előadás az I. Fizikai-kémiai Konferencián, Szegeden, 1954.

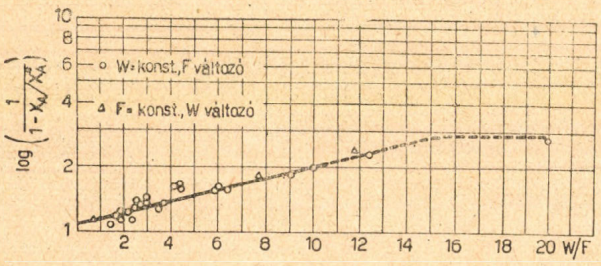
8. táblázat

$\left(\frac{w}{F}\right) - \left[\frac{1}{1-\frac{x_A}{x_A^*}}\right]$ *összefüggés 150 C°-on*

$F = 0{,}925$ mól/ó, w változik

Mérés jele	w/F, g · ó/mól	$1/\left(1-\frac{x_A}{x_A^*}\right)$
A	57,5	4,25
B	11,9	2,38
C	7,75	1,82
D	0,715	1,14

$\left(\frac{w}{F}\right) - \left[\frac{1}{1-\frac{x_A}{x_A^*}}\right]$ összefüggést ábrázoltuk, mivel a vizsgált reakció ilyen körülmények között pszeudo elsőrendűnek tekinthető. A mérések azt mutatják, hogy a két méréssorozat pontjai kielégítő módon egybeesnek. Ez alapján a w/F csoport használatát



4. ábra

$\left(\frac{w}{F}\right) - \log\left(\frac{1}{1-\frac{x_A}{x_A^*}}\right)$ összefüggés

jogosnak látjuk. A 4. ábrából az is látható, hogy a $\left(\frac{w}{F}\right) - \log\left[\frac{1}{1-\frac{x_A}{x_A^*}}\right]$ görbe első szakasza (kis w/F értékeknél) jó közelítéssel egyenessel helyettesíthető, s így jogos volt ilyen üzemi körülmények között pszeudo elsőrendűnek tekinteni az acetaldehid gőzfázisú hidrogénezésének reakcióját.

Összefoglalás

1. Horzsakő hordozóra felvitt finom eloszlású rézkatalizátor mennyiségének függvényében vizsgáltuk az acetaldehid gőzfázisú hidrogénezésének konverzióját, reakciósebességét és látszólagos sebességi állandóját 150°-on. A katalizátormennyiség és a konverzió, illetve látszólagos sebességi állandó közötti tapasztalati összefüggés a következő logaritmikus függvénnyel közelíthető meg:

$$y = a \cdot \log w + b$$

$y = x_A$ esetén $a = 0{,}32$ $b = 0{,}20$

$y = k'$ esetén $a = -0{,}07$ $b = 0{,}177$

2. Az acetaldehid gőzfázisú hidrogénezésére kísérleti úton nyert sebességi egyenletet korrigáltuk a katalizátor mennyiségétől függő katalizátor aktivitási faktorral, melyet a konstans adagoláshoz tartozó konverzióhányadosok alapján határozhatunk meg.

3. Heterogén katalitikus reakciók konverziós sebességi egyenletében szereplő w/F csoportról kimutattuk, hogy jogos a használata, mert akár w, akár F változtatásával ugyanazt az összefüggést adja w/F és $\log 1/\left(1-\frac{x_A}{x_A^*}\right)$ között.

4. Az acetaldehid gőzfázisú hidrogénezésére a fenti függvény kis w/F értékeknél jó közelítéssel egyenessel helyettesíthető, ilyen körülmények között a reakció pszeudo elsőrendűként kezelhető.

Correlation between quantity of catalyst and rate of reaction in the case of heterogeneous hydrogenation in the gas phase. *K. Schügerl, I. Pászthory* and *M. Bakos*

1. The conversion, rate of reaction, and apparent reaction velocity constant, at 150 C°, of the hydrogenation of acetaldehyde in the gas phase have been investigated in correlation with the different quantities of finely divided copper as catalyst, carried by pumice. An empirical correlation between catalyst quantities and conversions or apparent reaction velocity constants can be approximately expressed by the following logarithmic function:

$$y = a \cdot \log w + b$$

when $y = x_A$, then $a = 0{,}32$ and $b = 0{,}20$

when $y = k'$, then $a = -0{,}07$ and $b = 0{,}177$

2. The rate equation expressing experimental values of the hydrogenation in the gas phase of acetaldehyde has been corrected with an activity-factor depending upon the quantity of catalyst employed. This catalyst activity factor was computed out of conversion ratios pertaining to a constant feed.

3. The use of the w/F-term of the conversion rate equation of heterogeneous catalytic reactions could be shown to be permissible as this equation gives the same correlation between W/F and $\log \frac{1}{\left(1-\frac{x_A}{x_A^*}\right)}$ whichever value either w, or F might take.

4. When the value of W/F is relatively small, the above correlation is approximately linear and in this case the reaction can be mathematically handled as of pseudo-firstorder, in consequence of which reactor design is considerably simplified.

Budapest, Szerves Vegyipari és Műanyagipari Kutató Intézet.

Érkezett: 1956. V. 14.

Adatok a ditionitek analitikájához és kémiájához

SCHULEK ELEMÉR és MAROS LÁSZLÓ

I. A ditionit jodometriás meghatározása tioszulfát, piroszulfit és kéndioxid (esetleg szulfit*) mellett

A ditionitek igen labilis vegyületek. A molekula kén-atomjai igen könnyen diszproporcionálódnak, ami azok kötésszámának (oxidációs számának)[1] gyors megváltozásával jár. Mindez érthetővé teszi, hogy a ditionitek szerkezete bizonytalan, a kereskedelemben kapható ditionitek összetétele kevéssé ismert, s analitikájuk sem a legmegbízhatóbb[2].

A ditionit meghatározásának eddig ismert módszerei négy csoportra oszthatók. Ezek a következők:

1. az ezüst- és higanysók oldatából kiredukált fém mennyiségének mérésén alapuló módszerek,
2. vas(III)só mérőoldatokkal való közvetlen meghatározások,
3. formaldehides-jodometriás módszerek,
4. színes, szerves anyagok redukálásán alapuló térfogatos meghatározások.

Seyewetz és *Bloch*[3] az ammóniás ezüstkloridból kiredukált ezüst mennyiségét súly szerint, *Smith*[4] pedig salétromsavas oldás után *Volhard* szerint térfogatosan méri. *Orloff*[5] a ditionitet káliumjodomerkurát(II) lúgos oldatához adja, a leváló higanyt szűri és jodometriásan határozza meg. *Bosshard* és *Grob*[6] higany(II)jodid helyett higany(II)-kloridot, *Rupp*[7] higany(II)cianidot használ. Utóbbi a leszűrt higanyt salétromsavas oldás után ammóniumrodanid mérőoldattal titrálja. Számos szerző a ditionitet káliumhexacianoferrát(III) mérőoldattal közvetlenül méri. Ezen eljárásoknak *Ekker*[8] módszere képezi az alapját, ki a végpont jelzésére vas(II)szulfátot használ. A mérést gyengén savanyú közegben kell végezni. Lúgos oldatban ugyanis vas(II)-hexacianoferrát(III) (Turnbullkék) nem képződik, erősen savanyú közegben viszont a ditionit kénkiválás közben bomlik. *Bruhns*[9] ugyanezen mérőoldat ismert mennyiségéhez kis bemérőedényéből adagolja a szilárd ditionitet. A vas(III)szulfát mérőoldat használatát *Mohr*[10] javasolta először. A végpontot ammóniumrodaniddal jelezte. *Feibelmann* és *Meves*[11] vas(III)rodanid mérőoldattal titrálja a ditionitet. Az általuk használt edényen, az ún. hidroszulfométeren 1 g-os bemérés esetén a ditionit százalékos mennyisége közvetlenül leolvasható. *Panizzon*[12] indigóoldatot használ a ditionit mérésére. Jodometriás módszert *de Bacho*[13], majd *Wollak*[14] dolgozott ki. A ditionitet mindkét eljárás szerint formaldehidszulfoxiláttá alakítják, s a reakcióelegyet 0,1 n jódoldattal reagáltatják. A jódfogyás a ditionit és tioszulfát együttes mennyiségét méri. A tioszulfát meghatározását a két szerző egymástól eltérő módon oldja meg. *De Bacho* a jodometriás mérésnél képződő sav mennyiségét méri; ez a ditionit mennyiségével arányos. A két mérés eredményéből a tioszulfát mennyisége kiszámítható. *Wollak* a ditionit újonnan lemért részletét jódfelesleggel reagáltatja, a képződött tetrationátot szulfittal tioszulfáttá redukálja. Miután a szulfit feleslegét formaldehiddel formaldehidkénessavas nátriummá alakította át, a tioszulfátot jódoldattal méri. Ilyen körülmények között a jódfogyás kétszerese felel meg a tioszulfát eredeti mennyiségének. A szulfittartalmat a tioszulfát és ditionit mennyiségének ismeretében mindkét szerző egy formaldehid nélküli jodometriás mérésből határozza meg.

A ditionit diszproporcionálódása

A ditionit erős redukáló tulajdonságát a benne +2 kötésszámmal (oxidációs számmal) szereplő kénnek tulajdonítják. Egyik előző, a kén hidrolízisével foglalkozó dolgozatunkban a kén—víz reakció elsődleges termékeként kénhidrogén mellett[15] a szulfoxilsavat írtuk le. Feltevésünk szerint az itt képződő szulfoxilsav az alábbi egyenlet szerint igen nagy sebességgel tiokénsavvá alakul át.

$$2\,H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O \qquad (1)$$

A kén ezüst-ionok jelenlétében lezajló hidrolízisénél a tioszulfát ezüstszulfidra és kénsavra bomlik [l. (3) egyenletet].

A ditionit és a szulfoxilát azonos, +2 kötésszámú ként tartalmaz, ezért először a ditionit- és ezüst-ionok reakcióját tanulmányoztuk.

Vizsgálataink szerint semleges vagy gyengén savanyú közegben a reakció során melegen ezüstszulfid képződik. A folyamatot a következő egyenletekkel írhatjuk le:

* A bomlás folytán rendszerint kéndioxid-szagú ditionitben szulfit aligha van jelen, bár a készítmény előállítása folytán szulfit-tartalmú is lehet.

[1] *Schulek E.* és *Kőrös E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 321. 1955.

[2] *H. Zocher* und *Hj. Saechtling*: Z. anal. Chem., *117.* 392. 1939.

[3] *A. Seyewetz*, *Bloch*: Bull. Soc. Chim. Paris, (3) *35.* 293. 1906.

[4] *J. H. Smith*: J. Amer. Chem. Soc., *43.* 1307. 1921.

[5] *E. Orloff*: J. russ. phys. chem. Ges., *36.* 1311. 1904. Chem. Zbl., 1905. I. 692.

[6] *E. Bosshard* und *W. Grob*: Chem. Ztg., *37.* 423. 437. 1913.

[7] *E. Rupp*: Chem. Ztg., *49.* 42. 1925.

[8] *E. H. Ekker*: Rec. Trav. chim. Pays-Bas, *13.* 36. 1894.

[9] *G. Bruhns*: Z. angew. Chem., *33.* 92. 1920.

[10] *F. Mohr*: Z. anal. Chem., *12.* 138. 1873.

[11] *R. Feibelmann* und *W. Meves*: Melliands Textilber., *10.* 804. 1929. Chem. Zbl., 1932. I. 1579.

[12] *G. Panizzon*: Melliands Textilber., *12.* 119. 1931.

[13] *F. de Bacho*: Giorn. di Chim. ind ed appl., *3.* 501. 1921.

[14] *R. Wollak*: Z. anal. Chem. *80.* 1. 1930.

[15] *Schulek E.*, *Kőrös E.* és *Maros L.*: MTA VII. Oszt. Osztályközl., *7.* 91. 1955.

$$2\,S_2O_4^{2-} + H_2O = 2\,HSO_3^- + S_2O_3^{2-} \quad (2)$$

$$S_2O_3^{2-} + 2\,Ag^+ + H_2O = Ag_2S + SO_4^{2-} + 2\,H^+ \quad (3)$$

További vizsgálataink folyamán megfigyeltük, hogy a ditionit vizes oldata lassan felmelegítve, levegő kizárása esetén is kénkiválás folytán megzavarosodik, majd 80—100 C°-on ismét kitisztul. Közel forrásig melegített vízben oldva a ditionitet, kénkiválás nem tapasztalható. Megállapítást nyert ezzel kapcsolatban, hogy míg az igen híg ditionit-oldat is színtelen termékké redukálja a metilvöröst, addig ez utóbbi, „konvertált" oldatok a metilvörösre hatástalanok.

A ditionit bomlását *J. Meyer*[16] a vegyület oxigénfelvevő képességének vizsgálata során észlelte először. Tapasztalataink szerint a ditionit (2) egyenlet szerinti diszproporcionálódása 5 és 8-as p_H között a leggyorsabb, de erősebben lúgos közegben is kvantitatív.

Módszerünket a ditionit bomlására alapítva dolgoztuk ki.

Ismeretes, hogy a ditionit-ion jóddal

$$S_2O_4^{2-} + 3\,J_2 + 4\,H_2O = 2\,SO_4^{2-} + 6\,J^- + 8\,H^+ \quad (4)$$

egyenlet szerint reagál. A ditionitet a (2) egyenlet szerint diszproporcionáltatva, a képződött termékek jódfogyasztása kisebb lesz. A két mérés különbségéből a ditionit mennyisége kiszámítható. A viszonyokat az alábbi két egyenlet [(5) „*A*" *mérés* és (6) „*B*" *mérés*] tünteti fel:

„*A*" *mérés:*

$$2\,S_2O_4^{2-} + 6\,J_2 + 8\,H_2O = 4\,SO_4^{2-} + 12\,J^- + 16\,H^+ \quad (5)$$

A (2) egyenlet szerinti diszproporcionáltatás után:

„*B*" *mérés:*

$$S_2O_3^{2-} + 2\,HSO_3^- + 2{,}5\,J_2 + 2\,H_2O = 0{,}5\,S_4O_6^{2-} + 5\,J^- + 6\,H^+ \quad (6)$$

Megállapítottuk, hogy az anyagban levő tioszulfát, piroszulfit és kéndioxid, (esetleg szulfit*) a ditionit „konvertálása" (diszproporcionálódása) közben változást nem szenved, így a fogyáskülönbséggel való számítás során nem veendő figyelembe. A fenti két mérésből azonban a ditionitet kísérő tioszulfát, piroszulfit stb. együttes jódfogyasztása kiszámítható. Evégből az „A" és „B" mérések azonos vizsgálati anyagmennyiségre kiszámított jódfogyásából, a ditionittal egyenértékű jódfogyást az „A" szerinti számítás esetén *A*-ból, „B" mérés esetén *B*-ből kivonjuk. A fennmaradó — mindkét számítás esetében azonos — rész a tioszulfát, piroszulfit stb. együttes mennyiségének megfelelő jódfogyást adja.

Az „A" mérést úgy végezzük el, hogy a szilárd ditionit kis mérőedénykében, analitikai pontossággal lemért részletét, ismert mennyiségű jódoldatba juttatjuk. A jód feleslegét tioszulfát-oldattal visszamérjük. A „B" mérés során — az oxigén zavaró hatásának kiküszöbölésére — a kiforralt vízzel készült oldatra parafinolajat rétegzünk és az átalakítást vízfürdőn végezzük. (A teljes átalakulást egy-két csepp metilvörös-oldattal ellenőrizhetjük.) Ezután az oldatot jódoldattal megtitráljuk.*

Az eljárás leírása

Kémszerek:

0,1 n nátriumtioszulfát-oldat (1% izobutilalkohollal tartósítva),

0,1 n jódoldat,

nátriumacetát (analitikai tisztaságú készítmény).

„*A*" *mérés:* 200 ml-es becsiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba 30,00 ml 0,1 n jódoldatot pipettázunk és térfogatát desztillált vízzel kb. 80 ml-re kiegészítjük. Kis nyitott mérőedénykébe analitikai pontossággal 0,07—0,1 g (kb. 20 ml 0,1 n jódoldatnak megfelelő) ditionitet mérünk.** Ezután az edénykét tartalmával együtt az előkészített oldatba juttatjuk. A lombikot bedugaszolva több ízben összerázzuk és egy perces várakozás után a jód feleslegét 0,1 n nátriumtioszulfát-oldattal visszamérjük. Az oxidációra fogyott 0,1 n jódoldat ml-einek száma *a*, az 0,1000 g vizsgálati anyagra átszámított fogyás *A* ml 0,1 n jódoldat.

„*B*" *mérés:* 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba 250 ml desztillált vizet öntünk és 2—3 percig élénken forraljuk. Ezalatt kis edénykébe analitikai pontossággal 1,9—2,1 g ditionitet mérünk. Forralás után a desztillált vizet gyorsan 70—80 C°-ra lehűtjük és a mérőedénykét tartalmával, a megdöntött lombik belső falán végigcsúsztatva, a víz felszíne alá juttatjuk. Késedelem nélkül parafinolajat rétegzünk az oldat fölé és a lombikot vízfürdőre állítjuk. A parafinolaj-réteg vastagsága kb. 1 cm legyen. Az oldás elősegítésére a lombikban levő edénykét üvegbottal felborítjuk és a parafinolaj-réteg folytonosságának megőrzése mellett, óvatosan megkeverjük. 25—30 perces vízfürdőn való melegítés után az oldatot lehűtjük, majd 500 ml-es mérőlombikba öblítjük és kiforralt desztillált vízzel jelig feltöltjük. Rövid várakozás után a parafinolajat az oldat felszínéről lepipettázzuk és a lombik tartalmát többszöri összerázással homogenizáljuk. Az így előkészített oldat 20,00 ml-es részletét 100 ml-es becsiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba pipettázzuk, 0,5 g nátriumacetátot oldunk fel benne és 20—30 ml desztillált vízzel felhígítjuk. Összerázás után a reakcióelegyet 5—6 csepp keményítő-indikátort használva jelzőül, 0,1 n jód-oldattal kezdődő kék színig titráljuk. A fogyott 0,1 n jódoldat ml-einek száma *b*, az 0,1000 g vizsgálati anyagra átszámított fogyás *B* ml 0,1 n jód-oldat.

Az azonos, 0,1000 g bemérésre számított fogyások különbségéből *(A—B)* a ditionit mennyisége kiszámítható.

A nátriumditionit egyenértéksúlya a meghatározásban = molekulasúly/3,5 = 49,747.

[16] *J. Meyer:* Z. anorg. Chem., *34*. 56. 1903.

* L. a 61. oldal lábjegyzetét.

* Ha a konvertálás után oldatunk kémhatása lúgos lenne, úgy ez azt jelentené, hogy a készítmény lúgos anyagot (alkálikarbonát stb.), piroszulfit helyett pedig szulfitet tartalmaz. Ilyenkor az oxidációs titrálások módosulnak. Gyakorlatunkban ilyen esetek nem fordultak elő. Így azokkal nem foglalkozunk.

** Mérés előtt a ditionit-minták homogenizálására különös gondot kell fordítani.

Az „A" mérés eredményeit az 1. táblázatban, a „B" mérését pedig a 2. táblázat megfelelő oszlopaiban foglaltuk össze.

1. táblázat

Lemért Na-ditionit minta, g	Fogyott 0,1 n J_2-oldat, ml		
	a lemért mennyiségre	0,1000 g-ra számítva	
		egyenként	ké.
0,0970	25,00	25,77	
0,0930	23,91	25,71	
0,0912	23,41	25,66	25,71
0,0886	22,76	25,69	
0,0864	22,23	25,73	

II. A tioszulfát, piroszulfát és kéndioxid (esetleg szulfit*) meghatározása ditionit mellett

Az előbbiekben *de Bacho* és *Wollak* módszereit már ismertettük. Rajtuk kívül *Binz* és *Sondag*[17] dolgoztak ki eljárást a tioszulfát és „szulfit" ditionit melletti meghatározására. Eljárásuk a következő: 20 g vizsgálandó ditionitet 500 ml 1,7%-os nátriumhidroxid-oldatban oldunk fel, majd az oldatot levegőn addig rázogatjuk, míg az oldat kis részlete ecetsavval megsavanyítva az indigót már nem színteleníti el. Ezután az oldat 100 ml-ét keményítő jelenlétében jódoldattal titráljuk. A tioszulfátból képződött tetrationátot sósavas közegben alumíniummal kénhidrogénné redukáljuk, amit jódoldatba desztillálva mérünk. A szulfit meghatározására a levegővel kezelt oldat 10 ml-ében feleslegben higany(II)kloridot oldunk. Utóbbi a tioszulfáttal higany(II)szulfid és kénsav képződése közben reagál. Sósavval való savanyítás után a kéndioxid ledesztillálható. E módszer alkalmazása során a szerzők szerint csupán oxidáció zajlik le, melynek termékei szulfit és szulfát. Utóbbit az eredeti anyag és a levegővel kezelt oldat szulfáttartalmának meghatározásával veszik számításba. A szulfit értékéből a ditionit oxidációja során keletkezett szulfit mennyiségét természetesen le kell vonni. Véleményünk szerint ez az eljárás a már kifejtett elvi okokból nem megfelelő. (L. „A ditionit diszproporcionálódása".)

A szilárd ditionitek bomlása és oxidációja

Mielőtt módszerünk tárgyalására rátérnénk, röviden ismertetjük a más szerzők[18] és az általunk megállapított bomlási és oxidációs folyamatokat szilárd nátriumditionitekben.

A ditionit diszproporcionálódása vizsgálataink szerint szilárd fázisban is végbemegy:

$$2\ Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5 \qquad (7)$$

E folyamat a hőmérséklet emelésével gyorsul. Példaképpen említjük meg, hogy a vákuumban leforrasztott, 66% ditionitet tartalmazó mintát 3 órán keresztül 70 C°-on tartottuk. Ennek ditionittartalma ez idő alatt 22%-ra csökkent, ugyanakkor tioszulfát- és piroszulfit-tartalma a (7) egyenletnek megfelelően megnőtt.

A nátriumditionit levegőn a

$$2\ Na_2S_2O_4 + O_2 = 2\ Na_2S_2O_5 \qquad (8)$$

$$2\ Na_2S_2O_5 + O_2 = 2\ Na_2SO_4 + 2\ SO_2 \qquad (9)$$

$$Na_2S_2O_4 + O_2 = Na_2SO_4 + SO_2 \qquad (10)$$

egyenletek szerint oxidálódhat.

A (8) egyenlet helyessége mellett szól az a tény, hogy a ditionitek piroszulfit-tartalma általában magasabb, mint azok tioszulfát-tartalma. A (9) és (10) egyenletet nagyon valószínűsíti a ditionitek könnyen kimutatható szulfáttartalma, valamint a készítmények mindig érezhető kéndioxid szaga.

A tioszulfát és piroszulfit meghatározása*

A fentiekben leírt módszerek csak a szulfiteket mérik, de nem döntik el, hogy azok szulfitek vagy piroszulfitek formájában vannak-e jelen. Módszerünkben arra törekedtünk, hogy megállapítsuk, vajon szulfitet, illetőleg piroszulfitet (esetleg kéndioxidot) mértünk-e. Ezt a leírt bomlási és oxidációs folyamatok teszik indokolttá. A piroszulfit (esetleg kéndioxid) és tioszulfát meghatározására acidimetriás módszert dolgoztunk ki.

Mindkét komponens mérésére az átalakított ditionit-oldatból [l. „I. A ditionit jodometriás meghatározása tioszulfát, piroszulfit és kéndioxid (esetleg szulfit) mellett, az eljárás leírása: „B" mérés"] kivett mintát használjuk fel. A ditionitből átalakítás révén képződött hidrogénszulfit és az eredetileg jelenlevő piroszulfit (esetleg kéndioxid) összegét, timolftalein indikátort használva jelzőül, nátronlúggal mérjük. Az átalakításnál képződött és az eredetileg jelenlevő tioszulfát összegét ugyanezen oldatban határozzuk meg. Ismeretes, hogy a tioszulfát ezüst-ionok hatására ezüstszulfid és kénsav képződése közben bomlik [l. (3) egyenletet]. Ezen az alapon *Bodnár*[19] acidimetriás, *Schulek*[20] súly szerinti mérést dolgozott ki a tioszulfát meghatározására szulfitek mellett. Esetünkben *Bodnár* módszere módosításra szorult. A módszer ugyanis csak kis mennyiségű tioszulfát mérésére alkalmazható biztonsággal. Szulfit jelenlétében az eljárás hosszadalmas és az eredmények sem kielégítőek. Gyorsabban és pontosabban dolgozunk, ha az ezüstnitrát hozzáadása után felforraljuk az oldatot. Forralással a bomlást és az ezüstszulfid-csapadék tömörülését nagymértékben elősegítjük A képződött erős sav hatására a jelenlevő szulfitból kéndioxid távozna el; ennek megakadályozására a szulfitet a titrálás után hidrogénperoxiddal szulfáttá oxidáljuk. Forralás közben az ezüst-ionok feleslegét káliumkloriddal lecsapjuk. Lehűtés után metilvörös indikátort használva jelzőül, a csapadékos oldatot nátronlúggal újból megtitráljuk. A végpont jól

* L. a 61. oldal lábjegyzetét.

[17] *A. Binz* und *W. Sondag*: Ber. dtsch. chem. Ges., *38*. 3830. 1905.

[18] *Gmelins* Handbuch der anorg. Chemie 8. Aufl. System-Nummer 21, Verlag Chemie, 1928.

* Kéndioxid szagú készítmény esetében, a piroszulfit és kéndioxid együttes mennyiségének meghatározása.

[19] *J. Bodnár*: Z. anal. Chem., *53*. 37. 1914.

[20] *Schulek E.*: Magy. Kém. Folyóirat, 1—3. 1923.

észlelhető. (A csapadékot nem szükséges szűréssel eltávolítani. Az ezüstklorid-csapadék a forralással tömörült ezüstszulfid fekete színét elfedi.)

Az eljárás leírása

Kémszerek:

0,1 n karbonátmentes nátriumhidroxid-oldat,
5%-os ezüstnitrát-oldat,
5%-os káliumklorid-oldat,
3%-os, metilvörös mellett semlegesített hidrogénperoxid-oldat,
0,1%-os, 96%-os alkoholos timolftalein-oldat,
0,2%-os, 96%-os alkoholos metilvörös-oldat.

Az átalakított ditionit-oldatból 50,00 ml-t 200 ml-es Erlenmeyer-lombikba pipettázunk és térfogatát desztillált vízzel 70 ml-re kiegészítjük, majd 10 csepp timolftalein-indikátor hozzáadása után 0,1 nátriumhidroxid-oldattal kék színig titráljuk. A fogyott 0,1 n lúgmennyiség az eredetileg jelen volt, a konvertálás során a ditionitből képződött piroszulfit és a netán jelenlevő kéndioxid mennyiségével arányos. Ennek mennyiségét *c*-vel jelöltük. Az 0,1000 g vizsgálati anyagra átszámított lúgmennyiség = *C* ml 0,1 n NaOH. Az I. szerint meghatározott ditionit mennyiségének ismeretében a piroszulfit és kéndioxid együttes mennyisége kiszámítható. Az oldathoz ezután 8 ml 5%-os ezüstnitrát-oldatot öntünk, összerázzuk, majd 20 ml 3 %-os hidrogénperoxid-oldattal elegyítjük. A csapadékos oldatot felforraljuk. A forrás megindulása után 10 ml 5%-os káliumklorid-oldatot csurgatunk a reakcióelegyhez, s így az ezüst-ionok feleslegét leválasztjuk. A csapadékos oldatot lehűtjük és 2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 0,1 n nátriumhidroxid-oldattal titráljuk. Ennek mennyiségét *d*-vel jelöltük. Az 0,1000 g vizsgálati anyagra átszámított lúgmennyiség = *D* ml 0,1 n NaOH. A fogyásból a ditionit I. szerint meghatározott mennyiségének ismeretében a tioszulfát értéke kiszámítható.

A nátriumditionit egyenértéksúlya a meghatározásban = molekulasúly = 174,126.

A nátriumpiroszulfit egyenértéksúlya a meghatározásban = molekulasúly/2 = 95,054.

A kéndioxid egyenértéksúlya a meghatározásban = molekulasúly/2 = 32,030.

A nátriumtioszulfát egyenértéksúlya a meghatározásban = molekulasúly/2 = 79,056.

A mérések eredményeit a 2. táblázat megfelelő oszlopaiban foglaltuk össze.

2. táblázat

Az átalakításhoz lemért nátriumditionit minta, g/500 ml	Az $Na_2S_2O_4$ meghatározására			Az $Na_2S_2O_5$ és SO_2 meghatározására			Az $Na_2S_2O_3$ meghatározására			$Na_2S_2O_4$ %		$Na_2S_2O_5$ %		$Na_2S_2O_3$ %		SO_2 %		Összeg %	
	lemért oldat, ml	fogyott 0,1 n J_2-oldat, ml		lemért oldat ml	fogyott 0,1 n NaOH-oldat, ml		lemért oldat, ml	fogyott 0,1 n NaOH-oldat, ml		egyenként	ké.	egyenként	ké.	egyenként	ké.	egyenként	ké.	egyenként	ké.
		egyenként	ké..		egyenként	ké.		egyenként	ké.										
		10,23			10,80			9,33											
2,0534	20,00	10,22	10,22	50,00	10,81	10,80	50,00	9,32	9,33	66,01		10,65		5,93		1,12		83,71	
		10,21			10,79			9,33											
		10,22			10,80			9,35											
		9,99			10,47			9,09											
2,0010	20,00	10,01	9,99	50,00	10,47	10,47	50,00	9,08	9,08	65,82		11,41		6,01		0,80		84,04	
		9,99			10,48			9,08											
		9,98			10,46			9,08											
		9,97			10,50			9,07											
1,9890	20,00	9,96	9,96	50,00	10,48	10,48	50,00	9,08	9,07	65,60	65,80	11,41	11,12	6,25	6,06	0,98	0,99	84,24	84,00
		9,95			10,48			9,06											
		9,95			10,48			9,07											
		10,22																	
2,0480	20,00	10,23	10,23	—	—	—	—	—	—	65,76		—		—		—			
		10,22																	
		10,24																	
					10,96			9,48										84,02	
2,0810	—	—	10,39*	50,00	10,95	10,96	50,00	9,48	9,48	—		11,03		6,17		1,06			
					10,96			9,48											
					10,95			9,47											

* Az előző sor megfelelő értékéből számítva.

III. Ditionitek kéndioxid (esetleg szulfit*)-tartalmának meghatározása

Az előző, I. és II. fejezetekben ismertettük azokat a részben jodometriás, részben acidimetriás eljárásokat, melyek során a ditionitek ditionit-, tioszulfát-, továbbá piroszulfit- és kénessav (esetleg szulfit*)-tartalma kiszámítható. Az I. fejezetben két jodometriás mérést ismertettünk, a II.-ban két acidimetriás eljárást írtunk le. A négy mérés eredményéből négy komponens mennyisége számítható ki. Tekintettel arra, hogy a piroszulfit mellett vagy csak szabad kénessav, vagy szulfit, de kéndioxid és szulfit együtt nem lehetnek jelen, számítással is eldönthető, hogy szulfit vagy kéndioxid-e a negyedik komponens.

Az I. fejezetben leírt két mérés („A" és „B") jodometriás mérés. E mérések során nemcsak a ditionitet, illetőleg a konvertálás során belőle keletkezett tioszulfátot és piroszulfitet, de az eredetileg jelen volt piroszulfitet és tioszulfátot, esetleg kéndioxidot vagy szulfitet is mértük. A két mérés különbségéből $(A-B)$, amint azt már leírtuk, a ditionit mennyisége kiszámítható volt. A ditionit mennyiségének ismeretében viszont az (5) és (6) egyenlet figyelembevételével kiszámítható, hogy az elfogyott 0,1 n jódoldatnak $(A$, illetőleg $B)$ hány ml-e használódott el az eredetileg jelenlevő tioszulfát, piroszulfit és kéndioxid (esetleg szulfit) oxidálására.

A II. fejezetben leírt második (metilvörössel indikált) savmérés során a konvertált vizsgálati anyag eredeti (konvertálás előtti) és a konvertálás során keletkezett tioszulfát együttes mennyiségére vonatkozólag nyerünk pontos adatot, melyet 0,1000 g anyagra átszámítva D ml 0,1 n nátronlúgban adunk meg. A ditionit mennyiségének ismeretében a (2) egyenlet felhasználásával kiszámítható, hogy az elfogyott 0,1 n lúgból (D) hány ml esett az eredetileg jelen volt tioszulfát-mennyiségre. A II. fejezetben leírt első savmérés során timolftaleint használtunk jelzőül. Az elhasznált 0,1 n lúg ml-einek száma a vizsgálati anyag eredeti piroszulfit, kéndioxid és a ditionit konvertálása során keletkezett piroszulfit együttes mennyiségét jelezte, amit 0,1000 g vizsgálati anyagra átszámítva C ml 0,1 n lúgban fejezünk ki. A ditionit mennyiségének ismeretében a (2) egyenlet alapján kiszámítható, hogy a C ml 0,1 n lúgból mennyi fogyott a ditionit konvertálása során keletkezett piroszulfit mennyiségére. A különbség az eredeti piroszulfit és kéndioxid mennyiségét méri. Miután az előbbiek során vizsgálati anyagunk tioszulfát-tartalmát is kiszámítottuk, az „A" mérés ml-einek számából (A) kiszámítható ama 0,1 n jódoldat mennyiség, mely a piroszulfit és kéndioxid oxidálására fordítódott. A piroszulfit egyenértéksúlya az acidimetriás titrálás esetén a molekulasúly fele, a jodometriás mérésnél a molekulasúly negyedrésze. Ezzel szemben a kéndioxid egyenértéksúlya mindkét titrálás esetén a molekulasúly felével egyenlő.

Belátható ezek után, hogy amennyiben a „szulfitekre" fogyott 0,1 n lúg ml-einek kétszerese több, mint az ugyanezekre fogyott 0,1 n jódoldat ml-einek száma, vizsgálati anyagunk kéndioxidot tartalmaz a piroszulfit mellett. Ha a lúgfogyás kétszerese és a jódfogyás között nincs különbség, úgy csupán piroszulfit lehet jelen. A különbségből a kéndioxid, a fennmaradó részből a piroszulfit mennyisége kiszámítható. A fentiekből következik, hogy ha a vizsgálati anyag piroszulfiten kívül nem kéndioxidot, hanem szabályos szulfitet tartalmaz, a „szulfitek" 0,1 n jódoldat-fogyása több lesz, mint ezek 0,1 n savfogyásának kétszerese. Ez esetben a savfogyásból a piroszulfit, a különbségből pedig a szabályos szulfit mennyisége számítható ki.

Az általunk vizsgált ditionit kéndioxid szagú volt. A mérések alapján bebizonyosodott, hogy piroszulfit mellett — nézetünk szerint adszorptíve kötött — kéndioxidot tartalmazott. Feltehető ezek szerint, hogy a kéndioxid szagú ditionitek tioszulfát, piroszulfit és szulfát mellett szabályos szulfitet nem tartalmaznak.

A gyakorlatban oxigénmentesítésre, szerves anyagok redukálására a ditionitek lúgos oldatát használják. Ilyen oldatok elemzésével eddigiekben nem foglalkoztunk. Ezek analízisénél nézetünk szerint — miután a transzformáció lúgos közegben is elvégezhető — csupán a jodometriás méréseket kell módosítani. Ilyen körülmények között az oldatok kivett részletét a titrálás előtt ecetsavval meg kell savanyítani. A lúgos anyagok (alkálihidroxid, alkálikarbonát) mennyisége ez esetben a timolftalein mellett történő titrálás eredményéből kiszámítható.

A számítás menete

A dolgozatunkban leírt vizsgálati eljárások adataiból az egyes alkotórészek mennyiségét az alábbi képletek felhasználásával számíthatjuk ki.

A $Na_2S_2O_4$ meghatározása

„A" mérés :

Lemért anyag : M_1 g nátriumditionit. Erre fogyott a ml 0,1 n J_2-oldat.

Az 0,1000 g-ra számított fogyás = A ml 0,1 n J_2-oldat.

$$A = \frac{a}{M_1 \cdot 10}$$

„B" mérés :

Lemért anyag : M_2 g nátriumditionit 500 ml oldatban. Az oldat 20,00 ml-ére fogyott b ml 0,1 n J_2-oldat.

Az 0,1000 g-ra számított fogyás = B ml 0,1 n J_2-oldat.

$$A = \frac{b \cdot 25}{M_2}$$

A nátriumditionit mennyisége = $(A-B) \cdot 4{,}9747\%$ $Na_2S_2O_4$

* L. a 61. oldal lábjegyzetét.

A $Na_2S_2O_5$ meghatározása

„*C*" *mérés:*

Lemért anyag: M_2 g nátriumditionit 500 ml oldatban. Az oldat 50 ml-ére (timolftaleinnel indikálva) fogyott c ml 0,1 n NaOH-oldat.

Az 0,1000 g-ra számított fogyás = C ml 0,1 n NaOH-oldat.

$$C = \frac{c}{M_2}$$

A vizsgált ditionit piroszulfit-tartalma =

$$= \left[B - \left(\frac{A-B}{3{,}5}\right) - C - \frac{D}{2}\right] \cdot 9{,}5054\%\ Na_2S_2O_5{}^*$$

A $Na_2S_2O_3$ meghatározása

„*D*" *mérés:*

Lemért anyag: M_2 g nátriumditionit 500 ml oldatban. Az oldat 50,00 ml-ére (metilvörössel indikálva) fogyott d ml 0,1 n NaOH-oldat.

Az 0,1000 g-ra számított fogyás = D ml 0,1 n NaOH-oldat.

$$D = \frac{d}{M_2}$$

A vizsgált ditionit tioszulfát-tartalma =

$$= \left[D - \left(\frac{A-B}{3{,}5}\right)\right] \cdot 7{,}9056\%\ Na_2S_2O_3$$

A SO_2 (esetleg Na_2SO_3*) meghatározása

A vizsgált ditionit kéndioxid-tartalma =

$$= \left(2C + \frac{D}{2} - B\right) \cdot 3{,}2030\%\ SO_2$$

Összefoglalás

Módszert dolgoztunk ki a ditionit, tioszulfát, piroszulfit és kéndioxid (esetleg szulfit**) egymás melletti meghatározására. Az eddig ismert jodometriás ditionit-meghatározásoktól eltérően eljárásunk folyamán formaldehidet nem alkalmaztunk. Módszerünk azon alapszik, hogy a ditionit vizes oldatban melegítve hidrogénszulfit és tioszulfát képződése közben diszproporcionálódik. A ditionit-ion hat egyenérték jóddal oxidálódik, míg a diszproporcionálódás során képződő szulfit és tioszulfát 2,5 egyenérték jóddal reagál. A két mérésből kiszámíthatjuk a ditionit mennyiségén kívül a tioszulfát, piroszulfit és kéndioxid (esetleg szulfit) összegét is.

* Ha a B nagyobb mint $2C + \frac{D}{2}$, akkor a ditionit kéndioxid helyett nátriumszulfitet tartalmaz. Ez esetben a vizsgált ditionit nátriumszulfit-tartalma =

$$= \left(B - 2C - \frac{D}{2}\right) \cdot 6{,}3027\%\ Na_2SO_3$$

Módosul ez esetben a piroszulfit mennyiségének számítása is. Ilyenkor a vizsgált ditionit piroszulfittartalma=

$$= \left[C - \left(\frac{A-B}{3{,}5}\right)\right] \cdot 9{,}5054\%\ Na_4S_2O_5$$

** L. a 61. oldal lábjegyzetét.

A redukáló komponensek összegének meghatározására a lemért mennyiségű mintát ismert mennyiségű jódoldattal reagáltatjuk, majd a jód feleslegét tioszulfát-mérőoldattal megtitráljuk. A minta újabb lemért részletét 80—90 C°-os, előzetesen kiforralt desztillált vízbe juttatjuk, az oldatra parafinolajat rétegzünk az oxidáció kiküszöbölésére és vízfürdőre állítva elvégezzük a ditionit bontását. Lehűlés után az oldat térfogatát mérőlombikba 500 ml-re kiegészítjük, majd kivett részletét jódoldattal megtitráljuk. A két jódfogyás különbsége a ditionit mennyiségével arányos.

A piroszulfit, kéndioxid és tioszulfát meghatározására az átalakított oldat másik részletét nátronlúg-oldattal titráljuk. A piroszulfit és kéndioxid mérésénél timolftalein indikátort alkalmazunk. Ezután hidrogénperoxidot és ezüstnitrátot adunk az oldathoz, felforraljuk, majd káliumkloriddal lecsapjuk az ezüst-ionok feleslegét. A tioszulfátot az ezüst-ionok hatására képződő kénsavon keresztül mérjük. A ditionit bontása révén képződő hidrogénszulfit és tioszulfát mennyiségének levonása után az anyag piroszulfit-, kéndioxid- és tioszulfát-tartalma megadható. A titrálások levegő kizárása nélkül végezhetők el.

A módszer pontossága $\pm$ 0,5%.

Köszönetet mondunk *Kőrös Endre* tanársegédnek a vele folytatott értékes diszkussziókért.

Beiträge zur Chemie und Analytik der Dithionite. *E. Schulek* und *L. Maros*

Es wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung von Dithionit, Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (bzw. Sulfit) nebeneinander in Vorschlag gebracht. — Das Verfahren beruht auf der Tatsache, dass das Dithionit sich beim Erwärmen in neutraler, wässriger Lösung in Bisulfit und Thiosulfat disproportioniert

$$(2\,S_2O_4^{2-} + H_2O = 2\,HSO_3^- + S_2O_3^{2-})$$

wird, während das ursprünglich vorhandene Bisulfit (Sulfit) bzw. Thiosulfat unverändert bleibt. — Der Jodverbrauch des Dithionits vor und nach der Disproportionierung

$$2\,S_2O_4^{2-} + 6\,J_2 + 8\,H_2O = 4\,SO_4^{2-} + 12\,J^- + 16\,H^+;$$

$$S_2O_3^{2-} + 2\,HSO_3^- + 2{,}5\,J_2 + H_2O = 0{,}5\,S_4O_6^{2-} + 2\,SO_4^{2-} + 5\,J^- + 6\,H^+)$$

sind verschieden, welcher Umstand nicht nur die Berechnung der Menge des Dithionits, sondern auch die der Gesamtmenge des Pyrosulfits, des Thiosulfats, und des Schwefeldioxyds (Sulfits) ermöglicht. — Andererseits kann der Pyrosulfit- und Schwefeldioxydgehalt nach der Disproportionierung der Untersuchungssubstanz in Gegenwart von Thymolphthalein als Indicator mit 0,1 n NaOH-Lösung gemessen werden. — Wird dieselbe (austitrierte) Probe der dispropotrionierten Dithionitlösung mit überschüssigem Silbernitrat,

$$(S_2O_3^{2-} + 2\,Ag^+ + H_2O = Ag_2S + SO_4^{2-} + 2\,H^+)$$

dann mit wenig H_2O_2 versetzt, so kann die Gesamtmenge des Dithionits und Thiosulfats durch Tit-

rieren der sich gebildeten Schwefelsäure nach Fällung des überschüssigen Silbers azidimetrisch ermittelt werden. Aus all' diesen Daten kann der Gehalt an Dithionit, Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd (gegebenenfalls Sulfit) von einem Gemenge rechnerisch erhalten werden. — Zur Erleichterung der Berechnung der Analysenresultate werden vereinfachte Formeln angegeben. — Die in Vorschlag gebrachte Analysenmethode ermöglicht die Verfolgung der freiwillig ablaufenden Umwandlung der wenig stabilen Dithionite.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

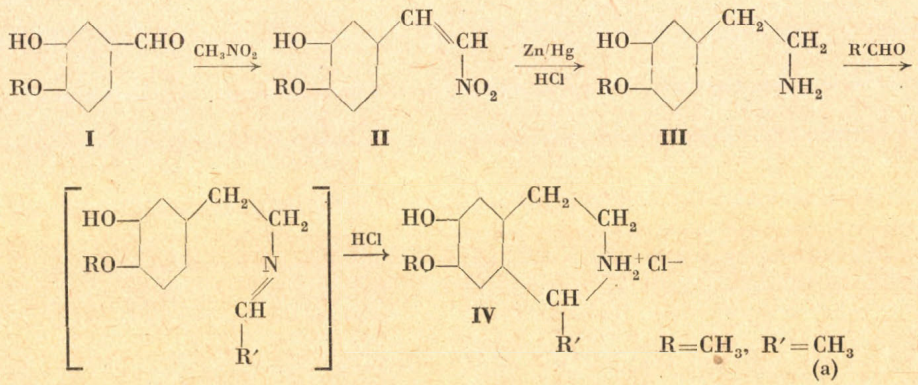
Érkezett: 1956. VI. 14.

Szalzolin-analogonok szintézise

BEKE DÉNES és SZÁNTAY CSABA*

A szalzolin nevű alkaloidot *Orechoff* és *Proskurnina*[1] a Chenopodiaceak családjába tartozó, Közép-Ázsiában honos Salsola Richteri növényből különítette el, amelyben jobbra forgató és racém formában van jelen[2]. *Späth*, *Orechoff* és *Kuffner*[3] megállapította, hogy a vegyület 1-metil-6-oxi-7-metoxi-1,2,3,4-tetra-hidroizokinolin (IVa) és szerkezetét szintézissel is igazolta; e szintézis azonban csak igen gyenge termeléssel hajtható végre. *Kovács* és *Fodor*[4] a Pictet—Spengler-szintézis[5] alkalmazásával, a homoizovanillilamin sósavas sóját híg vizes oldatban acetaldehiddel reagáltatva 89%-os termelést ért el.

A szalzolint vérnyomáscsökkentő hatása folytán gyógyszerként alkalmazzák. A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás közötti összefüggések tanulmányozása céljából előállítottuk a szalzolinnak olyan analogonjait, melyek az 1-es helyzetű metilcsoport, illetve a 7-es helyzetű metoxilcsoport helyett más helyettesítőket tartalmaznak[6]. A vegyületek szintézisét az alábbi reakciósorozat alapján végeztük.



A kiindulási anyagként szolgáló 3-oxi-4-alkoxi-protokatechualdehidek (I) közül az izovanillint (R = CH_3) opiánsav piridinhidrokloriddal történő melegítése,[7] homológjait pedig az ugyancsak opiánsavból előállított protokatechualdehid[7] részleges alkilezése útján nyertük. A protokatechualdehid fenolos OH-csoportjainak különböző aciditása folytán a kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával sikerült elérnünk, hogy túlnyomó részben csak az aldehidcsoporthoz képest p-helyzetű OH-csoport alkileződjék.

A protokatechualdehidből kiinduló vanillin-előállítási kísérletek kapcsán már régebben [8–11] megfigyelték, hogy a protokatechualdehid metilezését két ekvivalens lúg jelenlétében végezve vanillin, egy ekvivalens lúg jelenlétében izovanillin keletkezik főtermékként. Ez azzal magyarázható, hogy egy ekvivalens lúg jelenlétében a (a CHO-csoport —I és —T effektusa folytán) savanyúbb p-helyzetű OH-csoport képez sót és metileződik; két ekvivalens lúg jelenlétében viszont mindkét OH-csoport sót képez és a metilkation a nagyobb elektronsűrűségű, m-helyzetű oxigénen kötődik meg. E meggondolások alapján végezve alkilezési kísérleteinket, a protokatechualdehidet egy ekvivalens lúgban oldva és egy ekvivalens alkilezőszert használva csak a kívánt 3-oxi-4-alkoxibenzaldehidek keletkeztek kevés dialkoxiszármazék mellett.

* E dolgozat *Szántay Csaba* kandidátusi disszertációjának részét képezi.

[1] *A. Orechoff* és *N. Proskurnina*: Ber., 66. 1933. 841.; Ber., 67. 1934. 878.

[2] *A. Orechoff* és *N. Proskurnina*: Bull. soc. chim. France, (5) 4. 1937. 1265.

[3] *E. Späth*, *A. Orechoff* és *F. Kuffner*: Ber., *67*. 1934. 1214.

[4] *Ö. Kovács* és *G. Fodor*: Ber., *84*. 1951. 795.

[5] *A. Pictet* és *Th. Spengler*: Ber., *44*. 1911. 2030.

[6] *Beke D.* és *Szántay Cs.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 1954. 346.

[7] *Beke D.* és *Szántay Cs.*: Magy. Kém. Folyóirat, *62*. 1956. 267.

[8] *J. Bertram*: 63007 sz. német szabadalom; Frdl. *3*. 895.

[9] *R. Sommer*: 122851 sz. német szabadalom; Chem. Zentr., *1901*. II. 517.

[10] *H. Meyer*: Monatsh., *24*. 1903. 837.

[11] *H. Pauly*, *K. Schübel* és *K. Lockemann*: Ann., *385*. 1911. 294.

A 3-oxi-4-alkoxibenzaldehideket nitrometánnal, etiléndiaminacetát mint katalizátor jelenlétében, ω-nitrosztirolokká (II) alakítottuk át. Ez utóbbiakat amalgámozott cinkkel és sósavval redukáltuk a megfelelő feniletilaminokká (III); a BIOS-reportban[12] található előírat kismértékű módosítására volt szükség, minthogy az a fenolos OH-csoportot tartalmazó ω-nitrosztirolok esetében nem volt közvetlenül alkalmazható. A módszert néhány, a továbbiak során fel nem használt ω-nitrosztirol esetében is kipróbáltuk és kivétel nélkül jó termelést értünk el. A n-butilszármazék ez úton történő előállítását már egy korábbi dolgozatunkban[13] közöltük.

A homoizovanillilamint *Hamlin* és *Fischer*[14] előírata szerint is előállítottuk homoveratrilamin fémnátriummal cseppfolyós ammóniában történő részleges demetilezése útján; a homoveratrilamint az opiánsavból könnyen hozzáférhető veratrumaldehidből[15, 16, 7] készítettük el a megfelelő ω-nitrosztirolon át.

A helyettesített feniletilaminokból a megfelelő szalzolin-analogonokat (IV) a Pictet—Spengler-reakcióval állítottuk elő. A Pictet—Spengler-féle izokinolin-szintézis mechanizmusára vonatkozóan három elképzelés található az irodalomban; *Schöpf* és *Salzer*[17] feltevése szerint első lépésben aldehid-ammónia jellegű addíciós termék keletkezik, (mely egyensúlyban van a belőle vízlehasadással keletkező Schiff-bázissal) és ez alakul át tetrahidroizokinolin-származékká; *Kovács* és *Fodor*[4] szerint a reakció az aminocsoport, az oxocsoport és az aromás gyűrű egy nukleofil jellegű szénatomja között egyidejűleg játszódik le; *Whaley* és *Govindachari*[18] a Schöpf és Salzer-féle elképzelést módosítva, a Schiff-bázist tekintik valóságos közbenső terméknek.

Bármelyik mechanizmust is fogadjuk el, a reakciót nagymértékben befolyásolja az aldehidcsoport elektrofil reakciókészsége. A homoizovanillilamin sósavas sóját ekvivalens mennyiségű formaldehiddel reagáltatva hét órai állás után 95%-os termeléssel kaptuk a tiszta 6-oxi-7-metoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolint; formaldehidfelesleg — valószínűleg a gyűrűn lejátszódó szubsztituciós reakciók folytán — nem vezet egységes termékhez. A propionaldehid és a n-butiraldehid a várakozásnak megfelelően, az acetaldehidhez hasonlóan[4] reagált. A reakció 70%-os vizes alkoholos oldatban, $p_H = 5$ körül vízben rosszul oldódó aldehidekkel is jó termeléssel vihető keresztül. Az izobutiraldehid hasonló reakciókörülmények között egyáltalán nem reagál, még vízfürdő-hőmérsékleten sem; megvalósítható volt ellenben a gyűrűzárás úgy, hogy az aminból és az izobutiraldehidből először Schiff-bázist készítettünk, és ennek 70%-os vizes alkoholos oldatát sósavval 5-ös p_H-ra beállítva szobahőfokon állni hagytuk; 3-as p_H-nál részben hidrolízis játszódott le. Aromás aldehidekkel (benzaldehid, veratrumaldehid) sem játszódott le a reakció szobahőmérsékleten egy műveletben; vízfürdőn melegítve azonban — ellentétben az izobutiraldehiddel — ha lassan is, de végbemegy a reakció; a külön műveletben elkészített Schiff-bázissal sav hatására hidegen is pillanatok alatt lejátszódik a gyűrűzáródás, és hidrolízis erősen savanyú közegben sem tapasztalható.

Az izobutiraldehid elektrofil reakciókészsége nyilvánvalóan kisebb, mint az elágazatlan láncú propionaldehidé és n-butiraldehidé, mivel benne a formil-csoport a normális alkilcsoportokénál nagyobb +I effektusú izopropilcsoporthoz kapcsolódik; emellett sztérikus gátlás is szerepet játszik. Az aromás aldehidek és az izobutiraldehid között sztérikus hatás tekintetében nincs lényeges különbség; az eltérő viselkedést az elektromos hatás eltérő volta okozza. Az aromás aldehidekből készült Schiff-bázisok nagy hajlandósága a gyűrűzárásra arra mutat, hogy ezeknél sztérikus hatás nem érvényesül.

Mindebből az következik, hogy a gyűrűzárás szempontjából külön vizsgálandó az aldehidkomponens reakciókészsége aszerint, hogy egy lépésben lejátszódó reakcióról, vagy pedig előzetesen elkészített Schiff-bázis gyűrűzárásáról van-e szó. Az egylépésben végbemenő reakcióknál az elektromos és a sztérikus hatás egyaránt szerepet játszik, míg a Schiff-bázisok gyűrűzárásánál az elektromos hatás látszik döntőnek. A +I effektussal rendelkező alkilgyökök esetén számottevő a hidrolízis, a negatív fenilgyök pedig a gyűrűzárásnak kedvez.

Az újonnan előállított szalzolin-analogonok fiziológiai hatásáról más helyütt fogunk beszámolni.

Kísérleti rész

A) 3-*Oxi*-4-*alkoxibenzaldehidek előállítása*

3-*Oxi*-4-*etoxibenzaldehid*

10 g (72,5 mmól) protokatechualdehidet 4,5 g 90%-os KOH (72,5 mmól) jelenlétében 70 ml alkoholban 11,2 g (72,5 mmól) dietilszulfáttal 4 óra hosszat forraltunk N_2-atmoszférában. A reakciókeveréket vákuumban, N_2-áramban bepároltuk, a maradékot vízben oldottuk, majd további 4,5 g KOH-ot adva hozzá, 30 ml éterrel kiráztuk. Az éter ledesztillálása után 0,5 g (3,5%) dietilszármazék maradt vissza. A vizes oldatot megsavanyítva éjjelen át jégszekrényben állni hagytuk; a kikristályosodott 7,5 g (62,5%) 121—122 C°-on olvadó 3-oxi-4-etoxibenzaldehidet 50%-os vizes alkoholból átkristályosítva olvadáspontja 127—128 C°-ra emelkedett. A vizes rész éteres kivonásával a reakcióba vitt protokatechualdehid 25%-a visszanyerhető volt.

3-*Oxi*-4-*n-propoxibenzaldehid*

Protokatechualdehidet az előző példában leírt módon n-propilbromiddal reagáltatva, 2% 3,4-di-n-propoxibenzaldehid és 30% változatlan proto-

[12] BIOS Final Report No. 1774. 17.

[13] *Beke D.* és *Szántay Cs.*: Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 1956. 247.

[14] *K. E. Hamlin* és *F. E. Fischer*: J. Amer. Chem. Soc., *75.* 1953. 5119.

[15] *J. Weilard, E. Tashjian* és *M. Tischler*: J. Amer. Chem. Soc., *69.* 1947. 2070.

[16] *Merck* and Co.: 2,477.158 sz. amerikai szabadalom, 1949.

[17] *C. Schöpf* és *W. Salzer*: *Ann. 544.* 1940. 1.

[18] *W. M. Whaley* és *T. R. Govindachari*: Org. Reactions, *6.* 151.

katechualdehid mellett 63%-os termeléssel nyertük a 72 C°-on olvadó 3-oxi-4-n-propoxibenzaldehidet.

Analízis: $C_{10}H_{12}O_3$ (180,20)
Számított: C: 66,65%, H: 6,71%
Talált: C: 66,53%, H: 6,52%

3-Oxi-4-izopropoxibenzaldehid

Protokatechualdehidet izopropiljodiddal reagáltatva 2% 3,4-di-izopropoxibenzaldehid és 31% változatlan protokatechualdehid mellett 62%-os termeléssel keletkezett a 68—69 C°-on olvadó 3-oxi-4-izopropoxibenzaldehid.

Analízis: $C_{10}H_{12}O_3$ (180,20)
Számított: C: 66,65%, H: 6,71%
Talált: C: 66,60%, H: 6,60%

B) *ω-Nitrosztirolok előállítása*

3-Oxi-4-metoxi-ω-nitrosztirol

5 g izovanillint 40 ml metanolban oldva, majd 0,20 g etiléndiamint, 0,27 g jégecetet és 2,29 ml nitrometánt hozzáadva 48 óra hosszat 35 C°-on, majd 18 órán át jégszekrényben állni hagytunk. A kivált sárga kristályokat leszívatva és kevés metanollal kimosva 5 g 160—162 C°-on olvadó anyagot nyertünk. Az anyalúgot 15 ml-re vákuumban bepárolva és éjjelen át jégszekrényben állni hagyva, további 0,6 g 159—161 C°-on olvadó anyag vált ki. Összes termelés: 5,6 g (88%).

Ugyanígy állítottuk elő az 1. táblázatban feltüntetett 3-oxi-4-alkoxi-ω-nitrosztirolokat is.

C) *β-(3-Oxi-4-alkoxifenil)-etilaminok előállítása*

β-(3-Oxi-4-metoxifenil)-etilamin-hidroklorid

a) 25 g cinkport 40 ml 5%-os $HgCl_2$-oldattal leöntve 30 percig állni hagytuk, majd desztillált vízzel Cl^--mentesre mostuk és 100 ml desztillált víz és 25 ml alkohol elegyével keverővel ellátott gömblombikba öblítettük át. A keverékhez 5 g finoman porított, 100-as szitán átszitált 3-oxi-4-metoxi-ω-nitrosztirolt, majd keverés közben 41 ml tömény sósavat adtunk, miközben a hőmérséklet 35—40 C°-ra emelkedett. Kb. 15 perc alatt további 100 ml tömény sósavat csepegtettünk a keverékhez, melyet 50 C°-os vízfürdőben, keverés közben további 3 óra hosszat melegítettünk. A változatlan cinkről leszűrt forró oldatot Na_2CO_3-tal meglúgosítottuk; a kicsapódott $ZnCO_3$-ot forrón leszűrtük és butanollal kimostuk. A vizes fázist is butanollal extraháltuk. Az egyesített butanolos oldatokat megszárítás után vákuumban szárazra pároltuk és a maradékot sósavas metanol segítségével hidrokloriddá alakítottuk. Termelés: 4,5 g (86,5%) 198—202 C°-on olvadó homoizovanillilaminhidroklorid, melynek olvadáspontja abs. alkohol és éter elegyéből való átkristályosítással 204—205 C°-ra emelhető.

b) *Hamlin* és *Fischer*[14] előíratát reprodukálva homoveratrilamint folyós ammóniában fémnátriummal reagáltattunk. Megállapításaiktól eltérően a kapott termék alkoholból történő frakcionált kristályosításával 80% 203—205 C°-on olvadó homoizovanillilaminhidroklorid mellett 15% 212—213 C°-on olvadó homovanillilaminhidrokloridot is el lehetett különíteni.

Az a) alatt leírt módon állítottuk elő a 2. táblázatban feltüntetett β-(3-oxi-4-alkoxifenil)-etilaminhidrokloridokat is.

D) *Helyettesített 1,2,3,4-tetrahidroizokinolinok előállítása*

6-Oxi-7-metoxi-1,2,3,4,-tetrahidroizokinolinhidroklorid

2,5 g homoizovanillilaminhidroklorid 30 ml vízben való oldatát 1 ml 34%-os CH_2O-oldattal elegyítve 5 óra hosszat állni hagytuk, majd vákuumban, 50 C°-on szárazra pároltuk. A maradékot abs. alkohol és éter elegyéből átkristályosítva 2,5 g (94%) 247—249 C°-on olvadó fehér kristályos anyagot nyertünk.

Analízis: $C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,7)
Számított: C: 55,68%, H: 6,07%, N: 6,49%
Talált: C: 55,40%, H: 6,39%, N: 6,34%

1. táblázat
3-Oxi-4-alkoxi-ω-nitrosztirolok

R	Op. C°	Termelés %	Képlet	C%		H%		N%	
				szám.:	tal.:	szám.:	tal.:	szám.:	tal.:
C_2H_5	169—170	94	$C_{10}H_{11}O_4N$	57,41	57,54	5,30	5,21	6,70	6,85
n—C_3H_7	102—104	80	$C_{11}H_{13}O_4N$	59,19	59,18	5,87	5,58	6,28	6,19
i—C_3H_7	90—91	68	$C_{11}H_{13}O_4N$	59,19	59,35	5,87	5,67	6,28	6,05

2. táblázat
β-(3-Oxi-4-alkoxifenil)-etilaminhidrokloridok

R	Op. C°	Termelés %	Képlet	C%		H%		N%	
				szám.:	tal.:	szám.:	tal.:	szám.:	tal.:
C_2H_5	157—159	82	$C_{10}H_{16}O_2NCl$	55,16	55,02	7,40	7,28	6,43	6,50
n—C_3H_7	139—140	80	$C_{11}H_{18}O_2NCl$	56,96	57,09	7,67	7,67	6,26	6,06
i—C_3H_7	161—162	88	$C_{11}H_{18}O_2NCl$	56,96	56,80	7,67	7,58	6,26	6,19

1-*Etil*-6-*oxi*-7-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

2,5 g homoizovanillilaminhidroklorid 45 ml vízben való oldatát 2,3 ml propionaldehiddel 72 óra hosszat állni hagytuk, majd az előző példában ismertetett módon 2,2 g (73%) 186—188 C°-on olvadó fehér kristályos anyagot nyertünk.

Analízis: $C_{12}H_{18}O_2NCl$ (243,72)
Számított: C: 59,14%, H: 7,44%, N: 5,75%
Talált: C: 59,27%, H: 7,48%, N: 5,88%

Teljesen azonos módon állítottuk elő az alábbi tetrahidroizokinolin-származékokat:

1-*n-Propil*-6-*oxi*-7-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

Termelés: 83%. Op.: 213—214 C°.

Analízis: $C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75)
Számított: C: 60,58%, H: 7,82%, N: 5,44%
Talált: C: 60,74%, H: 7,62%, N: 5,61%

6-*Oxi*-7-*etoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

Termelés: 95%. Op.: 264—265 C°.

Analízis: $C_{11}H_{16}O_2NCl$ (229,72)
Számított: C: 61,45%, H: 6,02%, N: 3,98%
Talált: C: 57,55%, H: 6,79%, N: 6,31%

1-*Metil*-6-*oxi*-7-*etoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

Termelés: 69%. Op.: 184—186 C°.

Analízis: $C_{12}H_{18}O_2NCl$ (243,72)
Számított: C: 59,13%, H: 7,44%, N: 5,75%
Talált: C: 59,19%, H: 7,26%, N: 5,95%

1-*Metil*-6-*oxi*-7-*n-propoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

Termelés: 84%. Op.: 216—217 C°.

Analízis: $C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75)
Számított: C: 60,58%, H: 7,82%, N: 5,43%
Talált: C: 60,53%, H: 7,86%, N: 5,55%

1-*Metil*-6-*oxi*-7-*izopropoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

Termelés: 86%. Op.: 214 C°.

Analízis: $C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75)
Számított: C: 60,58%, H: 7,82%, N: 5,43%
Talált: C: 60,45%, H: 7,50%, N: 5,59%

1-*Izopropil*-6-*oxi*-7-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

2 g homoizovanillilamint 20 ml alkoholban oldva 0,9 ml izobutiraldehiddel elegyítettünk, majd az oldatot szárazra pároltuk. A maradékot (Schiff-bázis) 30 ml 70%-os alkoholban oldottuk és sósavval 4—5 p_H-ra állítottuk be. Az elegyet 72 órai állás után vákuumban szárazra pároltuk és a maradékot absz. alkohol és éter elegyéből átkristályosítottuk. Termelés: 2,4 g (78%). Op.: 257—258 C°.

Analízis: $C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75)
Számított: C: 60,58%, H: 7,82%, N: 5,44%
Talált: C: 60,85%, H: 7,84%, N: 5,60%

1-*Fenil*-6-*oxi*-7-*metoxi*-1, 2, 3, 4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*

2,5 g homoizovanillilamint 20 ml alkoholban oldva 1,6 g frissen desztillált benzaldehiddel elegyítettünk. Két órai állás után fele térfogatra bepárolva és vízzel fokozatosan, kapargatás közben hígítva 3,6 g (95%) Schiff-bázis vált ki fehér kristályok alakjában. Op.: (vizes alkoholból való átkristályosítás után) 183—184 C°.

Analízis: $C_{16}H_{17}O_2N$
Számított: C: 75,27%, H: 6,71%, N: 5,49%
Talált: C: 75,15%, H: 6,78%, N: 5,99%

2 g Schiff-bázist 20 ml 24%-os sósavval három órát vízfürdőn melegítettünk. Lehűlés után 2,2 g (98%) 257—258 C°-on olvadó terméket kaptunk. Ugyanez a vegyület keletkezett, ha a Schiff-bázist 30 ml 96%-os alkoholban oldottuk, sósavval 2-es p_H-ra beállítottuk és a sósavas sót éterrel azonnal kicsaptuk.

Analízis: $C_{16}H_{18}O_2NCl$ (291,76)
Számított: C: 65,86%, H: 6,22%, N: 4,80%
Talált: C: 66,01%, H: 6,40%, N: 4,96%

Hasonló módon állítottuk elő az

1-*Veratril*-6-*oxi*-7-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolinhidroklorid*-ot is. Termelés: 90%. Op.: 264 C°.

Analízis: $C_{18}H_{22}O_4NCl$ (351,82)
Számított: C: 61,45%, H: 6,02%, N: 3,98%
Talált: C: 61,59%, H: 6,32%, N: 4,11%

Köszönetet mondunk *Zemplén Géza* akadémikusnak munkánk iránt tanúsított állandó érdeklődéséért, *Batta Ilona* vegyésznek a mikroanalízisek elvégzéséért és *Rohály János* laboránsnak a kísérletek elvégzésében nyújtott értékes segítségéért.

Összefoglalás

A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás közötti összefüggés vizsgálata céljából előállítottuk a szalzolin olyan analogonjait, melyek az 1-es helyzetű metil- és a 7-es helyzetű metoxilcsoport helyett egyéb helyettesítőket tartalmaznak. A kiindulási anyagként szolgáló 3-oxi-4-alkoxibenzaldehideket, melyeket protokatechualdehid részletes alkilezésével nyertünk, nitrometánnal a megfelelő ω-nitrosztirolokká alakítottuk át; ez utóbbiak cink-amalgámos redukciója jó termeléssel szolgáltatta a megfelelő β-feniletilaminokat, melyekből *Pictet—Spengler* módszere szerint állítottuk elő a különböző 1,2,3,4-tetrahidroizokinolin-származékokat. Megállapítottuk, hogy a Pictet—Spengler-reakciónál az aldehidkomponens reakciókészségét illetően különbséget kell tenni aszerint, hogy egy lépésben, vagy előzetesen elkészített Schiff-bázison keresztül történő gyűrűzárásról van szó.

Synthese von Salsolin-Analogonen. *D. Beke* und *Cs. Szántay*

Zwecks Untersuchung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung haben Verfasser verschiedene

Salsolin-Analogone hergestellt, welche statt der Methylgruppe in Stellung 1, und der Methoxylgruppe in Stellung 7 andere Substituenten enthalten. Die als Ausgangsprodukte dienende 3-Oxy-4-alkoxybenzaldehyde, welche durch selektive Alkylierung des Protocatechualdehyds gewonnen wurden, wurden mittels Nitromethan in die entsprechende ω-Nitrostyrole übergeführt; die Reduktion letzteren mittels amalgamiertes Zinkes ergab in guter Ausbeute die entsprechenden β-Phenyläthylamine, aus denen nach der Pictet—Spenglerschen Methode die verschiedenen 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinderivate hergestellt wurden. Es wurde festgestellt, dass man hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der Aldehydkomponente bei der Pictet—Spengler-Reaktion unterscheiden muss, je nachdem der Ringschluss in einem Schritt, oder über die vorher dargestellte Schiffsche Base ausgeführt wird.

Budapest, Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1956. VI. 11.

A gázkromatográfia adszorpciós értelmezéséről

TÓTH JÓZSEF és GRÁF LÁSZLÓ

A folyadék- és gázkromatográfia elméletének középpontjában kezdettől fogva az egyes komponensek elválaszthatóságának, ennek kapcsán az adszorbensen mért haladási sebességüknek és a kromatogram-görbék kialakulásának kvantitatív értelmezése állott. Ezeknek az analitikai és gyakorlati szempontból is fontos kérdéseknek az elméleti megoldásával foglalkozó munkákat két csoportba oszthatjuk. Az egyik csoportba tartozók a Wilson-féle adszorpciós anyagmérleg-egyenletből kiindulva az elegy komponenseinek adszorpciós izotermáira alapozták számításaikat[1–5]. Második csoportba azokat az elméleteket sorolhatjuk, melyek az eluciós kromatográfiát bizonyos mértékig desztillációhoz hasonló folyamatnak tekintik, s az adszorpciós anyagegyenleten túlmenően a kívánt számításokat elméleti tányérszám bevezetésével végzik el[6–9]. E megoldás hátránya, hogy csak lineáris izoterma esetén vezet matematikailag is könnyen kezelhető eredményekhez. Az elméleti tányérszám nélküli, kizárólagosan adszorpciós értelmezés matematikailag könnyen kezelhető, eredményei azonban — különösen erősen görbült izotermák esetén — csak közelítő jellegűek.

E munkánkban azt a feladatot tűztük ki, hogy a gázkromatográfia adszorpciós értelmezését — néhány kérdést új megvilágításba helyezve — összefoglaljuk s megvizsgáljuk, milyen eltérések várhatók az izotermákból számított és közvetlenül mért adatok között.

Számításaink és méréseink kiindulópontjául *Wilson*tól származó[1] és az előhívásos folyadékkromatográfiára alkalmazott adszorpciós anyagmérleg-egyenletet választottuk, melyet szovjet kutatók[3–5] a gázkromatográfiára is kiterjesztettek. Eszerint, ha egy adszorpcióképes gázt nem adszorbeálódó vagy a szóban forgó gázhoz képest elhanyagolhatóan kis adszorpcióképességű (inert) vivő gázzal (eluenssel) L hosszúságú (cm) m_A mennyiségű (g) adszorbensre öblítjük, továbbá feltételezzük, hogy

a) az adszorpciós egyensúly kialakulása pillanatszerű,

b) a diffúzió útján terjedő gázmennyiség elhanyagolható az áramlással haladó gáz mennyiségéhez képest,

akkor felírhatjuk[3–5]

$$\frac{\omega L}{m_A}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_x + v\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x \qquad (1)$$

ahol ω az inert vivő gáz áramlási sebessége (ml/mp)
c a gáz egyensúlyi koncentrációja az inert eluensben (ml/ml)
x kolonnahossz-koordináta (cm)
a adszorbeált gázmennyiség (ml/g)
t idő
v holttérfogat, vagyis az adszorpciós kolonna és az adszorbens valódi térfogatának különbsége (ml/g).

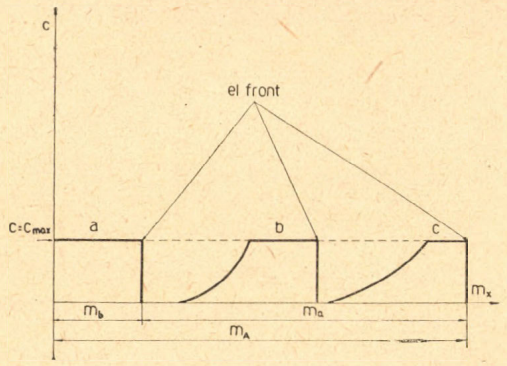
Az adszorptívum c koncentrációjú pontjának mozgási sebessége (1)-ből számítható[3].

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c = \frac{\omega L}{m_A}\,\frac{1}{a'(c)+v} \qquad (2)$$

ahol $a'(c)$ az izoterma c koncentrációjú pontjának differenciálhányadosa.

Mivel $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c$ sebesség fordítva arányos az izoterma differenciálhányadosával, domború izoterma esetén az adszorptívum kisebb koncentrációban lassabban mozog, mint magasabb koncentrációban, s így az adszorptívum eloszlása az adszorbens mentén az 1. ábra szerint változik. Az 1. ábrán az x hosszkoordináta helyett — azonos keresztmetszetű és töltőtérfogatú adszorbenst feltételezve — a vele arányos m_x adszorbens-mennyiséget tüntettük fel.

[1] *J. N. Wilson:* J. Amer. Chem. Soc., *62.* 1940. 2859.
[2] *D. De Vault:* J. Amer. Chem. Soc., *65.* 1943. 532.
[3] *N. M. Turkeltaub:* Z. Anal. Chim., *5.* 1950. 200.
[4] *A. A. Zuchovickij, N. M. Turkeltaub, T. V. Georgievskaja:* Dokl. Akad. Nauk Sz. Sz. Sz. R., *92.* 1953. 987.
[5] *A. A. Zuchovickij, N. M. Turkeltaub· V. A. Sokolov:* Dokl. Akad. Nauk Sz. Sz. Sz. R., *88.* 1953. 859.
[6] *A. J. P. Martin, R. L. M. Synge:* Biochem. J., *35.* 1941. 1358.
[7] *S. W. Mayer, E. R. Tompkins:* J. Amer. Chem. Soc., *69.* 1947. 2866.
[8] *E. Glueckauf, K. H. Barker, G. P. Kitt:* Faraday Soc. Discussions, *7.* 1949. 199.
[9] *J. Janak:* Chem. listy, *47.* 1953. 817.



1. ábra
Domború adszorpciós izotermájú adszorptívum koncentrációjának változása az adszorbensen eluálás közben

Korábbi munkánkban[10] kimutattuk, hogyha az élfront c koncentrációja eluálás alatt nem csökken eredeti értéke alá, akkor

$$\left(\frac{V_{max}}{m_A}\right)_c = U_g(c) = a'(c) + v \qquad (3)$$

Integrálva :

$$\int_0^c (U_g - v)\,dc = a(c) \qquad (4)$$

ahol V_{max} az az eluens térfogat (ml), amelynél c koncentrációjú élfront az adszorbensről távozik, m_a pedig az adszorbensnek az a mennyisége, amelyen eluálás alatt az élfront áthalad. Az adszorptívum izotermájának c koncentrációjú pontjához tartozó differenciálhányadosából, melyet a v holttérfogattal korrigálunk, kiszámíthatjuk a szóban forgó gáz élfrontjának megjelenéséig (adszorbensről való távozásáig) szükséges eluens mennyiséget. A számításhoz szükséges m_a adszorbens mennyiség természetesen nem egyezik az adszorbens összes (m_A) mennyiségével, hanem annál azzal az m_b mennyiséggel kisebb, melyet az adszorptívum az eluálás megkezdése előtt elfoglal (l. 1. ábrát). Tehát :

$$m_a + m_b = m_A$$

Az elúció kezdetének ($t = 0$) azt a pillanatot tekintjük, amikor az adszorptívum eluálása *tiszta* eluenssel megkezdődik.

Ha az elúció úgy történik, hogy az m_b mennyiségen kívül nincs több adszorbens ($m_b = m_A$), akkor az élfront az eluálás megkezdésének pillanatában távozik az adszorbensről, s a hátsó c koncentrációjú pont $U_g(c) \cdot m_b$ ml eluensmennyiség áthaladása után érkezik az adszorbens végéhez. A (3) egyenlet értelmében ugyanis, ha egy c koncentrációjú pont vagy zóna koncentrációcsökkenés nélkül halad át bármilyen m_x mennyiségű adszorbensen, akkor az ehhez szükséges eluens ml-ek és m_x viszonya az izoterma c pontjához tartozó v-vel korrigált differenciálhányadosával egyenlő.

[10] *Gráf L., Tóth J., Göncz I.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 1956. 113.

Továbbiakban a c koncentrációjú élfronteluálásához szükséges előhívó mennyiséget a v-vel korrigált $U_g(c)$ értékkel fejezzük ki, mert (3)—(4) összefüggés értelmében $U_g(c)$ — v hozható közvetlen kapcsolatba az izotermával, illetve az adszorbeált anyagmennyiséggel.

A gázkromatográfia elméletével foglalkozó irodalom általában nem fogalmazza meg szabatosan az elúciós és frontális gázkromatográfia közötti különbséget. Ezt a hiányt az alábbi meggondolással igyekeztünk kiküszöbölni. Ha c koncentrációjú gáz az inert vivő gázzal ω sebességgel *állandóan* áramlik az L hosszúságú m_A mennyiségű adszorbensre — vagyis frontális gázkromatográfiát valósítunk meg — akkor (1) egyenletben a differenciálhányadosok helyett közönséges törteket írhatunk :

$$\frac{\omega L}{m_A}\frac{c}{x} = \frac{a(c)}{t} + \frac{c}{t}v \qquad (5)$$

Ha az adszorptívum áttört, akkor az áttörési idő $t = t_a$ és $x = L$, tehát :

$$\left(\frac{\omega t_a}{m_A}\right)_c c = a(c) + vc \qquad (6)$$

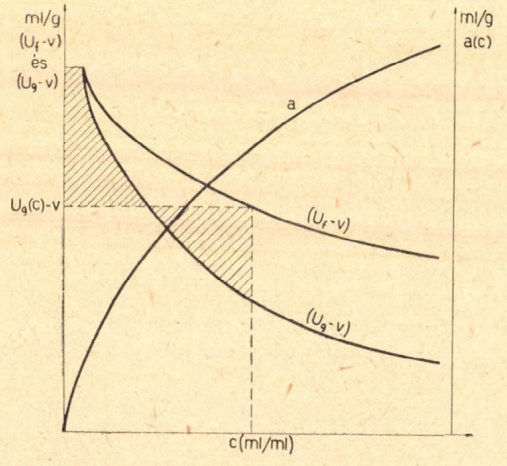
Legyen :

$$\left(\frac{\omega t_a}{m_A}\right)_c = U_f(c) \qquad (7)$$

s így :

$$[U_f(c) - v]\,c = a(c) \qquad (8)$$

A (7) egyenlettel definiált $U_f(c)$, szemben az $U_g(c)$-vel nem az eluáló gáznak, hanem a c koncentrációjú gázelegynek az a mennyisége (ml/m_A), melyet az áttörés eléréséig az adszorbensre kell vinnünk. Így a (8) egyenlet a frontális gázkromatográfia útján való izoterma meghatározás alapjául szolgál, melyet először — egymástól függetlenül — *Schay* és *Székely*,[11] valamint *James* és *Phillips*[12] alkalmaz-



2. ábra
A frontális gázkromatográfia U_f—v értékeiből számított izoterma, annak differenciálgörbéje (U_g—v) s ezek közötti összefüggés vázlatos ábrázolása

[11] *Schay G., Székely Gy.* : Acta Chim. Hung., 1954. 4.
[12] *D. H. James, C. S. G. Phillips* : J. Amer. Chem. Soc., *76.* 1954. 1066.

tak azzal a különbséggel, hogy utóbbiak a v holttér-korrekciót nem vették figyelembe.

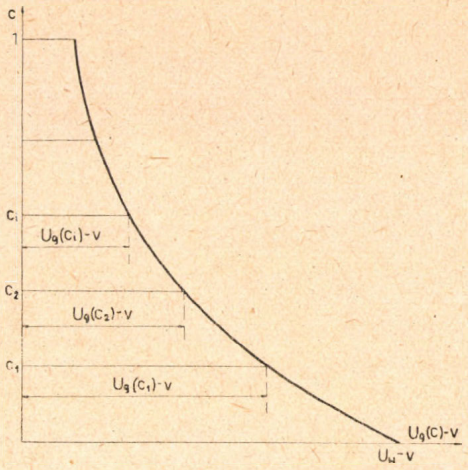
A frontális $U_f - v$ és az eluciós $U_g - v$ függvények között (8) és (4) egyenletek alapján lehet összefüggést megállapítani:

$$\int_0^c (U_g(c) - v)\,dc = [U_f(c) - v]\,c \qquad (9)$$

(9) szerint az $U_f(c) - v$ érték az $U_g - v$ függvény $0 - c$ intervallumának integrációs középértéke. A 2. ábrán vázlatosan tüntettünk fel egy domború izotermát a hozzátartozó $U_f - v$ és $U_g - v$ függvényekkel.

A fentiek szerint a c koncentrációjú élfront mozgási sebessége nemcsak a koncentrációtól függ, hanem attól is, hogy az előrehaladás jellege frontális vagy eluciós-e. A c koncentrációjú élfront előhívás esetén $U_g(c) - v$ ml/m_a inersz eluens áthaladása után távozik az adszorbensről és az élfront haladási sebességét az adszorptívum izotermájának differenciálhányadosa szabja meg. Ellenben, ha ugyanaz a c koncentrációjú élfront frontálisan halad előre, az áttöréshez szükséges gázelegy mennyiséget $U_f(c) - v$ ml/m_A-val jellemezhetjük, mert az élfront előrehaladási sebessége (9) egyenlet értelmében kisebb mint elució esetén. Ezt a tényt azért is kívántuk hangsúlyozni, mert az irodalomban néhány helyen a két függvényt azonosnak tekintik, noha azok a (9) egyenletből következően csak az izoterma Henry-szakaszán egyeznek. Ez esetben azonban — mint azt később részletesen is vizsgálni fogjuk — a frontális és eluciós előrehaladás között nincs lényegi különbség, mert előhíváskor az eluens gáz hatására az adszorptívum dugószerűen halad előre, vagyis a „koncentráció téglalap" nem nyúlik el. Természetesen a fentebbi és az alább is következő fejtegetések során fel kell tételeznünk, hogy elució alatt — mely elsősorban deszorpciós folyamat — a deszorpció oly gyorsan megy végbe, hogy az, mint a „koncentráció téglalapot" elnyújtó hatás nem jön számításba.

Vizsgáljuk meg ezek után, hogy az eluciós gázkromatográfia adszorpciós értelmezése mennyiben ad feleletet a kromatogram- (koncentrációeloszlás) függvények kialakulására és természetére vonatkozóan. Ha adott m_A mennyiségű adszorbenst c_1 koncentrációjú gázzal frontálisan telítünk, majd elkezdjük az eluciót úgy, hogy az adszorptívum további adszorbensmennyiségen ne menjen keresztül ($m_b = m_A$), akkor a „koncentráció téglalap" hátsó c_1 koncentrációjú pontja $[U_g(c_1) - v]\,m_A$ ml eluens áthaladása után ér az adszorbens végéhez. Ez azt jelenti, hogy $U_g(c_1) - v$ ml/m_A eluens konstans eredeti c_1 koncentrációval távozik az adszorbensről. Különböző $c_1, c_2, \ldots, c_i$ koncentrációjú adszorptívum kromatogramjainak a konstans, $U_g(c_1) - v$, $U_g(c_2) - v, \ldots, U_g(c_i) - v$ hosszúságú szakaszai tehát az izoterma differenciálgörbéjének inverz függvényében végződnek, ha ragaszkodunk a kromatogram görbék szokásos ábrázolásához, melynél ordinátaként a koncentráció, abszcisszaként az eluens ml/m_A van feltüntetve (l. 3. ábrát).

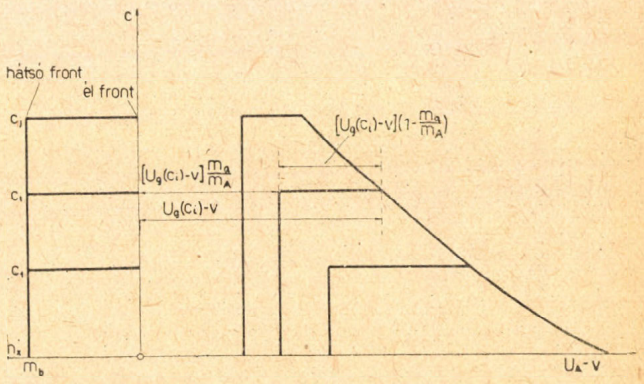


3. ábra

Domború izoterma differenciálgörbéjének inverz függvénye és a kromatogram görbék elvi ábrázolása

A fentiek szerint tehát a kromatogram-görbe két részből áll. A kezdeti konstans koncentrációjú szakasz $U_g(c_i) - v$ ml/m_A-ig tart, majd innét csökkenni kezd a koncentráció. E leszálló ág nem más, mint az izoterma differenciálgörbéjének inverz függvénye. Ebből azt a gyakorlatilag is fontos következtetést vonhatjuk le, hogy — a koncentrációtól függetlenül — a kromatogram-görbék leszálló ágai egybeesnek, s a teljes elucióhoz szükséges eluens mennyiség az izoterma Henry-koefficiensével ($U_H - v$-vel) egyenlő.

A gyakorlati gázkromatográfia szempontjából fontosabb az a kérdés, hogyan alakul a kromatogram-görbe, ha az adszorptívum m_b-n kívül további m_a adszorbensmennyiségen is keresztülhalad. ($m_b + m_a = m_A$) Ez esetben kétféle koncentrációeloszlás görbét kaphatunk attól függően, hogy az eluens ml-eket m_A-ra, vagy pedig — ha tudjuk — m_a-ra vonatkoztatjuk ($c - U_A$ vagy $c - U_a$ kromatogramok). Az első esetet a 4. ábra



4. ábra

Domború izotermájú adszorptívum elvi kromatogram görbéi ha az eluens ml-jeit az adszorbens mennyiségére (m_A-ra) vonatkoztatjuk

szemlélteti. A diagram baloldalán a már említett „koncentráció téglalapokat" vagyis az m_b adszorbensmennyiségen való koncentrációeloszlást tüntettük fel különböző $c_1, \ldots, c_i$ koncentrációk esetén, míg a jobboldalon a $c - U_A$ kromatogramok

vannak. Ez utóbbiak a következő módon szerkeszthetők meg. A c_i koncentrációjú élfront m_a mennyiségen való áthaladásához $[U_g(c_i) - v]\, m_a$ ml eluens kell. Ha ezt m_A-ra vonatkoztatjuk, akkor

$\frac{[U_g(c_i) - v]\, m_a}{m_A}$ ml/m_A eluens áthaladása után az élfront megjelenik. A hátsó c_i koncentrációjú pontnak m_a-n kívül m_b-n is keresztül kell mennie, tehát

$$\frac{[U_g(c_i) - v]\, m_b + [U_g(c_i) - v]\, m_a}{m_A} = U_g(c_i) - v \text{ ml}/m_A$$

eluens után távozik az adszorbensről. A koncentrációeloszlás görbe leszálló ága tehát változatlanul azonos az izoterma differenciálgörbéjének inverz függvényével, az élfront megjelenéséig szükséges ml/m_A eluens azonban az izoterma megfelelő differenciálhányadosának csak m_a/m_A törtrészével egyenlő. A konstans koncentrációjú szakasz (U_k) hossza:

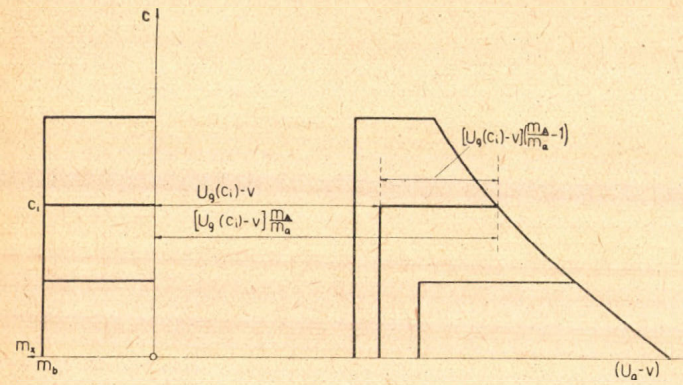
$$U_k = [U_g(c_i) - v] - [U_g(c_i) - v]\frac{m_a}{m_A} = [U_g(c_i) - v]\left[1 - \frac{m_a}{m_A}\right]$$

mivel

$$1 - \frac{m_a}{m_A} = \frac{m_b}{m_a + m_b}$$

látható, hogy a konstans rész annál rövidebb, minél nagyobb m_a m_b-hez képest, azaz minél nagyobb adszorbens mennyiségen keresztül történik az elúció.

A $c - U_a$ kromatogramok az előzőhöz hasonló meggondolás alapján szerkeszthetők meg. (L. 5. ábrát.)



5. ábra
Domború izotermájú adszorptívum elvi kromatogram görbéi, ha az eluens ml-jeit arra az adszorbens mennyiségre vonatkoztatjuk, melyen az élfront elúció alatt áthaladt (m_a-ra)

Az élzóna

$\frac{[U_g(c_i) - v]\, m_a}{m_a} = U_g(c_i) - v$ ml/m_a eluens, míg a hátsó c_i pont

$$\frac{[U_g(c_i) - v]\, m_b + [U_g(c_i) - v]\, m_a}{m_a} = \frac{[U_g(c_i) - v]\, m_A}{m_a} \text{ ml}/m_a$$

eluens után távozik az adszorbensről. A $c - U_a$ kromatogramokban tehát a c_i élfront $a'(c_i)$ ml/m_a eluens után jelenik meg, (L. 3. egyenletet.) A leszálló ág azonban $a'(c)$ inverz függvényétől az m_A/m_a konstans szorzótényezővel tér el.

Ha az adszorptívum izotermája lineáris, akkor $U_g - v = U_H - v = \text{konst.}$ Az élfront $c - U_a$ kromatogramokban

illetve $\frac{(U_H - v)\, m_a}{m_a} = U_H - v$ ml/m_a

eluens, a hátsó front pedig $\frac{(U_H - v)\, m_A}{m_a}$ ml/m_a eluens után jelenik meg, míg a $c - U_a$ kromatogramokban ugyanezeknek az értékeknek

$$\frac{(U_H - v)\, m_a}{m_A} \text{ ml}/m_A$$

$U_H - v$ ml/m_A eluens felel meg.

Lineáris izoterma esetén tehát az adszorptívum dugószerűen (téglalap alakban) halad előre, melynek hossza a $c - U_a$ kromatogramokban

$$(U_H - v)\left[\frac{m_A}{m_a} - 1\right]$$

a $c - U_A$ kromatogramokban pedig

$$(U_H - v)\left(1 - \frac{m_a}{m_A}\right)$$

A kromatogramok kialakulására vonatkozó összefüggések alapján kétkomponensű gázelegy elválaszthatóságának feltételét is megfogalmazhatjuk. Jelöljük a gyengébben adszorbeálódó gázt I-gyel, a jobban adszorbeálódót II-vel. Az elválaszthatóság feltétele $c - U_A$ kromatogram alkalmazása esetén:

$$(U_H - v)_I < \frac{m_a}{m_A} \cdot a'(c)_{II} \qquad (10)$$

$c - U_a$ kromatogramnál pedig (10)-zel azonosan

$$(U_H - v)_I \cdot \frac{m_A}{m_a} < a'(c)_{II} \qquad (11)$$

A (10) és (11)-ből látható, hogy adott $(U_H - v)$ és $a'(c)_{II}$ mellett annál jobb elválasztást lehet elérni, minél nagyobb az m_a/m_A arány. Pontosabban: I és II gázok egymástól elválaszthatók ha adott $(U_H - v)_I$ és $a'(c)_{II}$ mellett úgy választjuk meg az m_a/m_A arányt, hogy (10), illetve (11) egyenlőtlenség teljesüljön. Az m_a/m_A arányt legegyszerűbben az adszorbensre mért gázelegy mennyiségével szabályozhatjuk. Ha a bemért gáz mennyiségét csökkentjük, akkor m_b csökkenésével m_a ugyanannyit nő, s így végeredményben az

$$\frac{m_a}{m_A} = \frac{m_a}{m_b + m_a}$$

arány növekszik.

Ha szigorúan adott mennyiségű gázelegyet kell komponenseire bontani, akkor a két gáz elegy-izotermái alapján jó közelítéssel kiszámíthatjuk m_b mennyiséget, s m_a-t választjuk úgy, hogy (10) teljesüljön. Ha azonban

$$(U_H - v)_I \geqq a'(c)_{II}$$

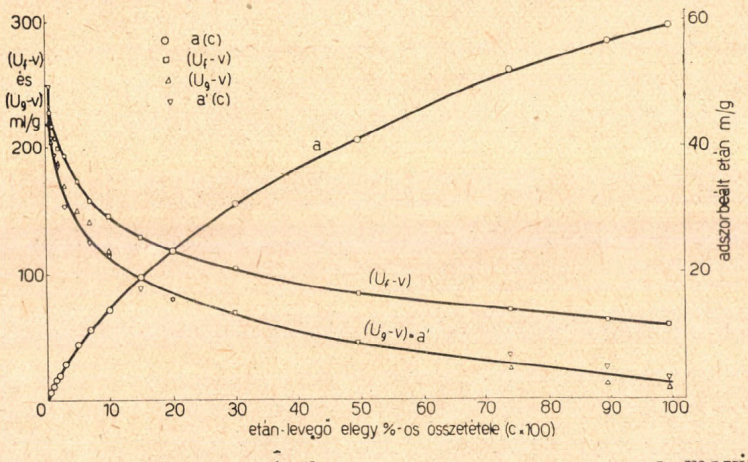
akkor az elválasztás a priori lehetetlen, mert

$$0 < \frac{m_a}{m_A} < 1$$

Előfordulhat — különösen ha II gáz izotermája Langmuir-típusú —, hogy a nagyobb koncentráció esetén nem, de kisebbnél már teljesül a (10), illetve (11) szerinti feltétel. Így ha II gáz a kritikusnál nagyobb koncentrációban van jelen, az eluens gázzal való előzetes hígítás lehetővé teheti az elválasztást.

Az ismertetett összefüggések levezetésekor nem vettük figyelembe az adszorpciós egyensúly nem mindig pillanatszerű kialakulásának és az elució alatt bekövetkező diffúziónak hatását. Ezt nem is tehettük, mert (1) egyenlet e két tényezővel nem számolt. Ezért kísérletileg állapítottuk meg a fenti két tényező hatását.

Először a (3) és (4) egyenlet érvényességét tettük vizsgálat tárgyává. A mérések metodikájáról már korábban[10] beszámoltunk, s megállapítottuk, hogy (3) és (4) csak bizonyos optimális m_b/m_a arány mellett érvényes. Etán adszorptívum, aktív szén adszorbens és levegő eluens esetén ez az arány 1,425-nek adódott (l. 6. ábrát). A 7., 8. ábrákon ez optimális



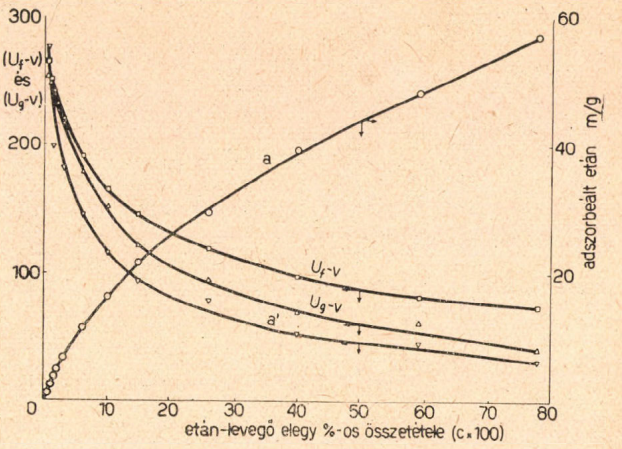
6. ábra

Etán frontális kromatográfiával meghatározott izotermája (*a*) 0,2—0,3 mm szemnagyságú Nuxit aktív szénen 25 C°-on, az izoterma számított differenciálgörbéje (*a'*) és az 1,425 m_b/m_a arány mellett mért $U_g - v$ függvény

arányon kívül kisebb m_b/m_a értékek mellett némileg eltérő aktivitású aktív szeneken mért $U_f - v$ és $U_g - v$ függvényeket tüntettük fel és hasonlítottuk össze a frontális kromatográfiával meghatározott etán-izotermák *(a)* és abból számított differenciálgörbék *(a')* lefutásával.

A kísérletekhez felhasznált aktív szén aktivitásának különbsége az adszorpciós izoterma kísérletsorozatonként kissé eltérő lefutásában jut számszerűen kifejezésre. Ezek az aktív szén előkészítése — nedvességtartalma — által okozott különbségek nem zavarják a mért és számított értékek közötti összehasonlítást.

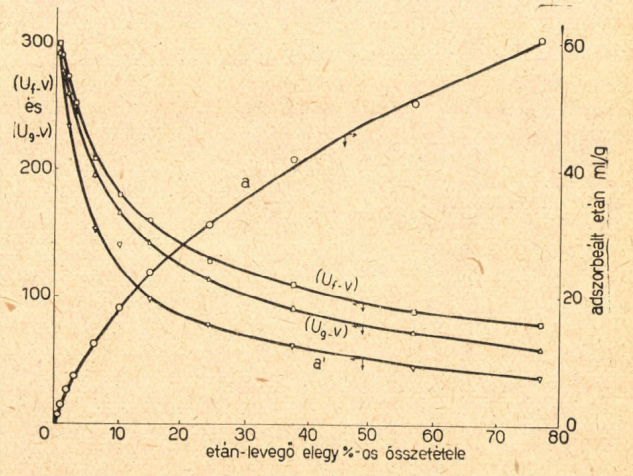
A 6., 7. és 8. ábrákon összefoglalt kísérleti adatokból megállapítható, hogy minél kisebb az m_b/m_a arány a kritikus 1,425-nél, $U_g - v$ annál nagyobb az izoterma differenciálgörbéjénél. E jelenség magyarázatát abban látjuk, hogy csökkenő m_b/m_a arány esetén az élfrontnak viszonylagosan



7. ábra

Etán frontális kromatográfiával meghatározott izotermája (*a*) 0,2—0,3 mm szemnagyságú Nuxit aktív szénen, 25 C°-on, az izoterma számított differenciálgörbéje (*a'*) és az 1,136 m_b/m_a arány mellett mért $U_g - v$ függvény

mind nagyobb m_a adszorbensmennyiségen kell keresztülmennie, s így a diffúzió, valamint az adszorpció és deszorpció nem pillanatszerű kialakulása egyre jobban érezteti koncentrációcsökkentő hatását olyannyira, hogy az adszorpciós kolonnáról távozó adszorptívum élfrontjának koncentrációja már nem azonos az eredeti *c* koncentrációval. Feltevésünk szerint különösen akkor várható jelentős csökkenés, ha az adszorptívum polimolekulás és össze nem függő, szigetszerűen elhelyezkedő adszorpciós fázist alkot. Az élfront koncentrációcsökkenését kísérletileg is igazoltuk. Ha m_b-t mindig azonos koncentrációjú etán—levegő eleggyel telítettük s állandó m_A mellett változtattuk az m_b/m_a arányt, akkor a maximális koncentrációkhoz tartozó interferometrikus *TT* értékek m_b/m_a csökkenésével arányosan csökkentek.



8. ábra

Etán frontális kromatográfiával meghatározott izotermája (*a*) 0,2—0,3 mm szemnagyságú Nuxit aktív szénen 25 C°-on, az izoterma számított differenciálgörbéje (*a'*) és a 0,499 m_b/m_a arány mellett mért $U_g - v$ függvény

A koncentrációcsökkenés okozta $U_g - v$ növekedést exakt módon csak akkor számíthatnánk, ha ismernénk az élfront koncentrációjának x függvényében való változását. Ha ezt a függvényt lineárisnak tekintjük, közelítő számítást az alábbi meggondolások alapján végezhetünk.

(2)-ből:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_c \frac{\omega L_a}{m_a} = a'(c) + v \qquad (12)$$

ahol L_a az a kolonnahossz, melyen az élfront áthalad, c az élfront koncentrációja. Mivel

$$\delta U_a = \frac{\omega \delta t}{m_a}$$

ezért

$$L_a \left(\frac{\partial U_a}{\partial x}\right)_c = a'(c) + v \qquad (13)$$

Az élfront koncentrációja elució alatt csökken tehát:

$$\left(\frac{\partial U_a}{\partial x}\right)_c^{x = L_a} \neq \frac{U_g(c)}{L_a}$$

s így

$$U_g(c) \neq a'(c) + v$$

(13)-at tehát előzetes átalakítás után integrálnunk kell.

$$\left(\frac{\partial U_a}{\partial x}\right)_c = -\left(\frac{\partial U_a}{\partial c}\right)_x \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t \qquad (14)$$

Ha lineáris csökkenést tételezünk fel, mely már az $x = 0$ pontban elkezdődik, akkor

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = -\frac{c_k - c_v}{L_a} \qquad (15)$$

ahol c_k az élfront kezdeti, c_v pedig az a koncentráció, mellyel az adszorptívum élfrontja az adszorbensről távozik. (14) és (15)-öt (13)-ba helyettesítve kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial U_a}{\partial c}\right) = \frac{1}{c_k - c_v}[a'(c) + v]$$

Integrálva a $c_k - c_v$ intervallumban:

$$\int_{c_k}^{c_v} \left(\frac{\partial U_a}{\partial c}\right) dc = \frac{1}{c_k - c_v} \int_{c_v}^{c_k} [a'(c) + v]\, dc$$

Mivel $U_a(c_k) - v = 0$, azért

$$U_a(c_v) = \frac{a(c_k) - a(c_v)}{c_k - c_v} + v \qquad (16)$$

ahol $U_a(c_v)$ a koncentrációcsökkenés folytán megnövekedett U_g érték. Ha a lineáris csökkenés nem $x = 0$-nál, hanem $x = x_a$-tól kezdődik, akkor

$$U_a(c_v) = \frac{L_a - x_a}{L_a}\left[\frac{a(c_k) - a(c_v)}{c_k - c_v} + v\right] \qquad (17)$$

Ezeknek az egyenleteknek használhatóságát kísérletileg ellenőriztük. Az 1. táblázatban a 0,499 m_b/m_a arány mellett mért $U_g - v$ értékeket hasonlítottuk össze a (16)-ból számított $U_a(c_v)$ értékekkel, valamint az izoterma megfelelő differenciálhányadosaival. A c_v koncentrációkat a maximális TT értékekből számítottuk.

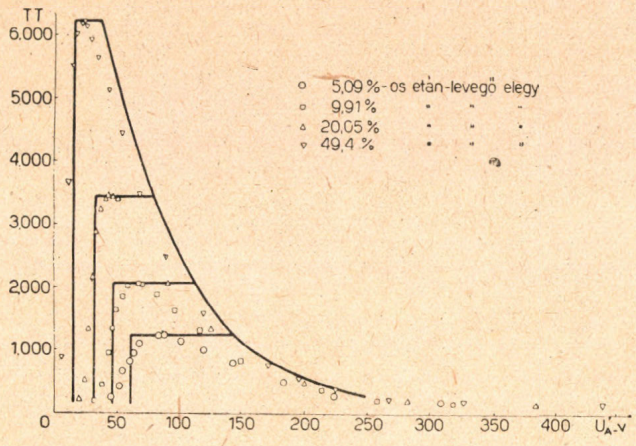
4. táblázat

Etán—levegő elegy %-os össz. etétele	$U_a(c_v)$ (16) alapján számítva, ml/m_a	$U_g - v$ mérve, ml/m_a	$a'(c)$
1,09	951	277	270
2,01	292	249	138
2,98	225	235	198
5,99	173	195	153
10,0	155	166	132
14,9	138	142	99
24,5	102	114	79
37,7	97	92	61
56,8	77	73	44
76,8	71	65	39

A táblázatból kitűnik, hogy (16) elég jó közelítéssel megadja a koncentrációcsökkenés folytán megnövekedett U_g értékeket. Feltehetően a 0,499 m_b/m_a arány mellett a csökkenés nem volt oly nagymérvű, hogy a lineáris változás feltételezése lényeges hibát okozhatott volna. A táblázatban 2% koncentrációig a számított $U_a(c_v)$ értékek jóval nagyobbak a mérteknél, mert a koncentrációcsökkenés csak bizonyos $x = x_a$-tól történt. A kis koncentrációk intervallumában tehát függetlenül az m_b/m_a aránytól (l. a 6., 7., 8. ábrákat is) az elució alatti $U_g - v$ növekedés elhanyagolhatóan kicsi, s így az elméleti következtetések a diffúzió figyelembevétele nélkül közvetlenül is használhatónak bizonyulnak. Ez a tény különösen a földgázok kromatográfiája szempontjából jelentős, mert e gázokban rendszerint az etán, propán, n- és i-bután koncentrációja alacsony, a legnagyobb mennyiségben jelenlevő (rendszerint 90%) metán izotermája pedig 25 C°-on majdnem végig lineáris. Az 1. táblázatból az is látható, hogy a nagyobb koncentrációknál $a'(c)$ lényegesen kisebb mint a mért vagy számított $U_g(c) - v$. Ha ezt a két gáz elválaszthatósága szempontjából vizsgáljuk [l. (10)], megállapíthatjuk, hogy a diffúzió és az eluálás közben bekövetkező egyéb koncentrációcsökkenő hatások bizonyos mértékig növelhetik a nagy koncentrációjú gázelegyek elválaszthatóságát.

Az elméletileg számított és az optimális m_b/m_a arány mellett kísérletileg mért $c - U_A$ kromatogram görbék összehasonlítását a 9. ábrán tüntettük fel.

A folytonos vonalak a számított koncentrációeloszlás függvényeket ábrázolják. Láthatjuk, hogy a diffúzió okozta eltérések ellenére az elméleti kromatogram görbék jó közelítéssel követik a mért függvényeket. Csupán az utóbbiak leszálló ága hosszabb a számítottnál. Ennek oka *Turkeltaub*[3] szerint az, hogy az adszorbensen mindig jelenlevő adszorbeált vízgőzt az adszorptívum (etán) élfrontja lehajtja (eluálja), s így a hátsó frontok már némileg aktívabb adszorbensen haladnak keresztül. A leszálló ágnak a számítottnál nagyobb mérvű elnyúlása mindig bekövetkezik, különösen ha az



9. ábra
Domború izotermájú adszorptívum (etán) számított és mért kromatogram görbéinek összehasonlítása

adszorptívum adszorpciós energiája igen nagy. Ezt a tényt (10) és (11) alkalmazásánál is figyelembe kell venni, vagyis az elvi $(U_H - v)_I$ értéknél 10—15 %-kal nagyobbal számoljunk. Legtöbbször azonban a Henry-koefficiens után lejövő adszorptívum mennyisége elhanyagolható az adszorptívum összes mennyiségéhez képest.

Lineáris izoterma esetén (pl. metán 25 C°-on aktív szénen) az elvi téglalap alakú kromatogram a diffúzió miatt szabályos Gauss-görbévé „torzul". Tapasztalataink szerint — az m_b/m_m aránytól függetlenül — a Gauss-függvényszerű kromatogramgörbe fel- és leszálló ágainak félmagasságához tartozó $U_A - v$, illetve $U_a - v$ értékek igen jó közelítéssel megadják a számított

$$(U_H - v)\frac{m_a}{m_A};\ U_H - v;\ \text{illetve}\ (U_H - v)\frac{m_A}{m_a}\ \text{értékeket.}$$

E kísérleti tényből azt a következtetést kell levonnunk, hogy kis adszorpciós energiájú adszorptívumok esetén — az elvi összefüggések levezetésekor alkalmazott feltételezéssel összhangban — deszorpció is lehet pillanatszerű, mert az elvi „téglalap koncentráció" kizárólag a diffúzió hatására alakul szabályos Gauss-görbévé.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az eluciós gázkromatográfia adatainak az adszorpciós izotermák alapján való értelmezése és számítása matematikailag egyszerű, áttekinthető, hátránya azonban, hogy a diffúzió s az adszorpció kinetikájának elhanyagolása miatt nagy adszorpciós energiájú adszorptívumok esetén csak közelítő jellegű.

Összefoglalás

Egységes és áttekinthető képet adtunk az eluciós és frontális gázkromatográfia adszorpciós értelmezéséről. Főbb megállapításaink a következők:

a) Az eluciós és frontális gázkromatográfia között a

$$\int_0^c (U_g - v)\,dc = [U_f(c) - v]\,c$$

egyenlet adja meg a kapcsolatot, ahol $U_g(c) = \left(\frac{V_{max}}{m_a}\right)_c$; V_{max} az az eluens térfogat, melynél az adszorptívum élfrontja az adszorbensről távozik; m_a az az adszorbensmennyiség, amelyen az adszorptívum élfrontja eluálás alatt koncentrációcsökkenés nélkül áthalad; v holttérfogat; $U_f(c)$ a c koncentrációjú gázelegynek az a mennyisége, (ml/g dimenzióban) melynél frontális kromatográfia során az áttörés bekövetkezik.

b) Elució esetén a kromatogram görbék leszálló ága azonos az izoterma differenciálhányadosának inverz függvényével. Ebből kiindulva az izotermából a kromatogramok megszerkeszthetők.

c) Két gáz elució útján való elválaszthatóságának feltételét az

$$(U_H - v)_I < \frac{m_a}{m_A} \cdot a'(c)_{II}$$

egyenlőtlenséggel fogalmaztuk meg, ahol $(U_H - v)^I$ a gyengébben adszorbeálódó komponens izotermájának Henry-koefficiense; $a'(c)_{II}$ a jobban adszorbeálódó komponens izotermájának c helyen vett differenciálhányadosa, m_A az adszorbens összes mennyisége.

d) A diffúzió és az adszorpciós egyensúly nem pillanatszerű kialakulása miatt gyakran eltérés van a mért és számított adatok között. Az eltéréseket közelítő számításokkal vettük figyelembe.

Adsorptionstheorie der Gaschromatographie.

J. Tóth und *L. Gráf*

Es wurde versucht ein einheitliches Bild über die Adsorptionsvorgänge der frontalen und eluierenden Gaschromatographie zu geben. Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind folgende:

a) Der Zusammenhang zwischen der eluierenden und frontalen Gaschromatographie kann durch die Gleichung

$$\int_0^c (U_g - v)\,dc = [U_f(c) - v]\,c$$

ausgedrückt werden, wo $U_g(c) = \left(\frac{V_{max}}{m_a}\right)_c$

V_{max} Trägergasvolumen bei dem die maximalische Konzentration (c_{max}) des Gases die Adsorptionskolonne verlässt (ml),

m_a Gewicht des Adsorbens, durch welches das Gas mit konstanten Gleichgewichtkonzentration ($c_{max} = c$) eluiert wird (g),

v freier Kolonnenraum (Volumen der Kolonne minus wahres Volumen der Adsorbenssubstanz (ml/g),

$U_f(c)$ Das Durchfliessvolumen des Gasgemisches bei welchem der Durchbruch während der frontalen Gaschromatographie einsteht (ml/g).

b) Der Verlauf der Konzentrationskurve, pünktlicherweise der sinkende Teil des Chromatogramms ist identisch mit der Umkehrungsfunktion der Differentialkurve der Adsorptionsisotherme. Der Ablauf der Chromatogrammkurven ist dadurch von den Adsorptionsisothermen ableitbar.

c) Die vollständige Trennung zwei Gase Mittels Elution ist durch die Ungleichheit

$$(U_H - v)_I < \frac{m_a}{m_A} \cdot a'(c)_{II}$$

bedingt wo $(U_H - v)_I$ die Henry-Koeffizient der Isotherme des wenigen adsorbierenden Komponentes ist, $a'(c)_{II}$ ist der Differentialquotient der Isotherme des schwäreren Komponentes, m_A das ganze Gewicht des Adsorbens.

d) Differenzen zwischen gefundenen und gerechneten Werten sind verursacht durch die Diffusion und durch den zeitlichen Verlauf der Adsorptionsgleichgewichteinstellung, die Unterschiede können aber durch annähernde Rechnungen vermindert werden.

Nagykanizsa, Kőolajbányászati Tudományos Laboratórium.

Érkezett: 1956. VI. 19.

Kőszénhamu nyomelemeinek meghatározása spektrográffal

BENKŐ ISTVÁN és † SZÁDECZKY KARDOSS GÉZA

Intézetünk a magyarországi széntelepek minősítő vizsgálatának keretében a begyűjtött mintákat nyomelemekre is megvizsgálta. A geokémiai és hasznosíthatósági szempontok szem előtt tartásával vizsgálataink a következő 19 elem meghatározására terjedtek ki: Ag, Be, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, W, Zr. Fenti elemekre olyan tájékoztató elemzést kívántunk kidolgozni, amely egy felvételből gyors és egyszerű módszerrel a nyomelem mennyiségének nagyságrendjét az alapanyagtól függetlenül megbízhatóan megadja. Ezenkívül 8 elemre (Be, Co, Cr, Ge, Ni, Sr, V, Zr) olyan tájékoztató mennyiségi módszert kísérleteztünk ki, amely legfeljebb $\pm$ 30% közepes hibával szolgáltatja az eredményeket.

1. Felszerelés, fényképezés

Spektrográf: ISzP—22, kvarcprizmás, közepes felbontású.

Gerjesztő: Háromfázisú motorból és közvetlen tengelykapcsolású párhuzamos gerjesztésű egyenáramú generátorból álló gépegység. A generátor feszültségét a generátor mágnestekercs körébe kapcsolt Brown—Bovery gyorsszabályozó automatikusan $\pm$ 0,8% pontossággal állandó értéken tartja. A generátor teljesítménye 6 KW, a maximális feszültség 300 V. Az áramerősség az ívvel sorbakapcsolt változtatható ellenállásokkal szabályozható.

Fotométer: MF 2 jelű, nem regisztráló mikrofotométer.

A kőszénhamu mintákat spektráltiszta szénelektród furatából gőzölögtettük el.

Fényképezés: Lemez: 9×24 cm méretű, Agfa spektral blau extrahart. Előhívó: Kodak D 19. Megszakító fürdő: 10%-os ecetsav. Rögzítő fürdő: $Na_2S_2O_3$ 300 g, NH_4Cl 60 g, $NaHSO_3$ 45 g, desztillált vízben oldva egy literre feltöltve.

A 20 $\pm$ 0,2 C°-os előhívóban, az előhívó kádat géppel mozgatva 4 percig hívunk. A lemezt zárt szekrényben portól megszűrt 35 C°-os levegőáramban szárítjuk.

Lemez hitelesítésére nincs szükség, mert a nagyságrend pontosságú elemzés számára készült felvételeknél a lemezek különbözőségéből származó hiba jelentősen kisebb, mint a módszer egyéb okokra visszavezethető hibája; a tájékoztató mennyiségi elemzéseknél pedig minden lemezre elkészítjük a standard minták felvételét is.

2. Nagyságrendi meghatározás

Felvétel készítése

A gyorsaság és egyszerűség biztosítására a 19 nyomelemet egyetlen teljes elgőzölögtetést alkalmazó felvételből kívántuk meghatározni. A kísérletek tehát arra irányultak, hogy a szakirodalomban hasonló feladatok megoldására ismertetett eljárásokat kritikailag kipróbáljuk és ennek alapján a számunkra legmegfelelőbb felvételi adatokat megállapítsuk.

Az előzetes kísérletek folyamán jó eredményeket kaptunk a következő felvételi adatokkal („standard módszer"):

alsó elektród mérete: külső átmérő 5 mm, furatátmérő 4 mm, furatmélység 3 mm,

elektródtáv: 3,5 mm,

áramerősség: 15 A, a mintát tartalmazó alsó elektród anódnak kapcsolva,

expozíciós idő: teljes elgőzölgésig (90—120 mp),

optikai beállítás: közbülső leképezés, 5 mm magasságú diafragma nyílással,

minta mennyisége: kb. 25 mg.

Az elemezendő minta nincs adalékanyaggal keverve. A kőszenet vékony rétegbe szétterítve 400 C°-ra fűtött kemencében kb. 4 óra alatt hamvasztottuk el.

Ezen adatokkal készült felvételt standard felvételnek tekintettük és a további kísérletek eredményeit ezekhez a felvételekhez hasonlítottuk.

A kísérleti adatok változtatásának hatását az érzékenység, a megismételhetőség és az alapanyaghatás szempontjából bíráltuk el.

A kísérleti felvételekhez két típusú mintát használtunk: természetes kőszénhamukat és ún. „mesterséges kőszénhamukat". A „mesterséges kőszénhamuk" úgy készültek, hogy a természetes kőszénhamu alapanyagának megfelelő spektráltiszta oxidkeverékhez a nyomelemek oxidjait hozzáadtuk.

Kis furatátmérőjű elektródokból a vizsgálandó minta elgőzölgésének frakcionálódása kevésbé érvényesül, és így várható, hogy az érzékenység növekszik, az alapanyaghatás pedig csökken. 1,5 és 2,5 mm furatátmérőjű és 10 mm furatmélységű elektródokkal végzett kísérletek azonban arra az eredményre vezettek, hogy akár a tiszta minta, akár az 1 : 1 arányban szénporral kevert minta az íveltetés alatt mintánként, sőt azonos mintáknál kisebb mértékben felvételenként is különböző mértékben kiszóródik. Az anyagveszteséget nem sikerült megakadályozni szénpor bekeverésével sem, és oly módon sem, hogy a mintát katódnak kapcsolva 2 A áramerősséggel gyújtottuk az ívet. (10 mp-es íveltetés után, az ív kioltása nélkül, pólusváltó pillanatkapcsolóval* cseréltük meg az elektródok polaritását.) Kis furatátmérőjű elektródok tehát nem adnak jól megismételhető eredményeket.

A standard elektródokhoz hasonló, de nagyobb furatú elektródba (szénrúd átmérője 6 mm, furatátmérő 5 mm, furatmélység 3,5 mm) több minta tölthető be (kb. 40 mg), de a minta teljes elgőzölögtetésénél az alapfeketedés annyira megnövekszik, hogy egyes hullámhossztartományokban a kiértékelés nem végezhető el megbízhatóan.

A szénpor vonalintenzitást növelő hatásának kipróbálására az 1 : 1 arányban színképtiszta szénporral kevert mintákat 4 mm furatátmérőjű és 5 mm mély furatú elektródból gőzölögtettük el, és összehasonlítottuk a vonalintenzitásokat az azonos szénhamumennyiséget tartalmazó standard felvételek vonalintenzitásával. Az eredmény az volt, hogy a szénpor intenzitást növelő hatása csak néhány elemre terjed ki és azokra sem jelentős mértékű, ezért nagyságrendi meghatározásoknál a szénporos keverést nem érdemes elvégezni.

Olyan kísérleteket is végeztünk, amelynél az elektród furatába betöltött kőszénhamu fölé 1 mm vastag szénport rétegeztünk. Az azonos mennyiségű hamumintákkal készült felvételek szerint a standard felvételhez viszonyítva figyelemre méltó vonalintenzitás-növekedést ez a módszer sem eredményezett.

A legelőnyösebb áramerősség megállapítására 5, 8, 10, 12, 15, 18 A áramerősséggel készítettünk felvételeket, az expozíciós időt úgy választva meg, hogy a minta teljes mennyisége elgőzölögjön. A felvételekből megállapítható, hogy a könnyen elgőzölgő elemek (Ge, Ga, Mn, Pb) vonalintenzitása az áramerősség 5 A-tól 18 A-ig terjedő növelésével alig növekszik. A közepes gyorsan elgőzölgő elemek (pl. Co, Ni, Cu) vonalintenzitása 10 A-ig az áramerősség növelésével nő és attól kezdve gyakorlatilag állandó; a nehezen elgőzölögtethető elemeknél (pl. Ba, Be, V, Ti) ez az áramerősséghatár 12 A-nél adódik. A legnehezebben elgőzölögtethető Zr 5 A áramerősséggel ki sem mutatható és a vonalintenzitás a 15 A-es felvételen még mindig számottevően nagyobb, mint a 12 A-esen; a 15 és 18 A-es felvétel Zr vonalainak intenzitása azonban már közel azonos. Ugyanezek a szabályszerűségek érvényesek 1 : 1 arányban szénporral kevert minták esetén is. A vizsgálandó elemekre átlagosan tehát 15 A áramerősséggel biztosítható a legnagyobb érzékenység. Ennél nagyobb áramerősség a 2 800 Å feletti hullámhossztartomány jelentős részén a vonalintenzitást kisebb mértékben növeli, mint az alapsugárzást, tehát az érzékenység csökken.

A nagy áramerősség az alapanyaghatás csökkentése szempontjából is előnyös, mert a tapasztalatok szerint, különböző összetételű oxidkeverékekből a vonalintenzitások sokkal jobban egyeznek nagy (15 A), mint kisebb (pl. 10 A) áramerősség esetén.

Elsősorban az érzékenység növelése céljából kipróbáltuk a katódréteg módszert is[1]. A kipróbált alsó elektródok mérete a következő volt:

külső átmérő	furatátmérő	furatmélység
mm	mm	mm
4,0	2,5	7,0
4,0	1,0	10,0
3,0	1,5	10,0
3,0	0,8	15,0
2,5	1,5	10,0

További adatok:

áramerősség 10 A,

minta: szénhamu vagy szénhamu és szénpor 1 : 1 arányú keveréke,

expozíciós idő: 120 mp vagy teljes elgőzölögtetés,

optikai beállítás: 40 mm átmérőjű, 75 mm fókusztávolságú lencsével az ív képét 5 mm magas résre képeztük le.

A felsorolt adatok összes kombinációját kipróbáltuk. A $4 \times 2{,}5 \times 7$ mm-es elektróddal katódréteghatás már nem mutatható ki. Legelőnyösebbnek a $4 \times 1 \times 10$ elektróddal készült, szénpor nélküli, 120 mp-ig exponált felvétel mutatkozott. E felvétellel sokkal kisebb tömegű nyomelem kimutatható, tehát az abszolút érzékenység megnövekedett. A vizsgált elemek egy részénél a relatív érzékenység, azaz a nyomelem százalékban kifejezett kimutathatósági határa is a katódréteg felvételeken valamivel jobb, mint a standard felvételeken. A katódréteg módszer tehát mindenesetre előnyösen alkalmazható, ha csak kis mennyiségű hamuminta áll rendelkezésre. A sorozatvizsgálatokat azonban mégsem katódréteg módszerrel végeztük, mert különböző alapanyagú standard minták felvételei azt mutatták, hogy a katódréteg módszer sokkal érzékenyebb az alapanyaghatásra, mint a standard módszer.

Végeredményben a nyomelem-koncentráció nagyságrendjének megállapításához a standard felvételi adatokat találtuk legalkalmasabbaknak.

Kiértékelés

A kiértékelést alkalmasan megválasztott vonalak megjelenése alapján végeztük el[2]. Az egyes vonalak megjelenéséhez tartozó koncentrációt úgy

* A pólusváltó pillanatkapcsolót laboratóriumunk műhelyében készítettük.

[1] *R. Mankopff* és *Cl. Peters*: Z. Phys., *70*. 1931. 444.

állapítottuk meg, hogy kétféle alapanyagba bekevertük az összes meghatározandó nyomelemet, elemenként 0,001%, 0,003%, 0,01%, 0,03%, 0,1% 0,3%, 1,0% koncentrációval, és ezekkel a mintákkal készítettünk felvételeket. Az alapanyagok alábbiakban közölt összetételét két szélsőségesen eltérő kőszénhamu elemzési eredményének megfelelően választottuk meg.

	Alapanyag jele S	M
SiO_2%	52,5	11,3
Al_2O_3%	17,1	8,7
Fe_2O_3%	13,1	8,2
$CaSO_4$%	7,9	61,1
MgO%	2,6	9,3
K_2CO_3%	3,3	0,7
Na_2CO_3%	3,5	0,7

Az 1. táblázat tartalmazza az elemzésnél felhasznált főbb vonalak hullámhosszát és *Ruszanov*[3] szerinti intenzitásukat, továbbá a vonalak megjelenéséhez szükséges koncentrációkat. A táblázat utolsó oszlopában közöljük a kőszénhamu fő alkatrészeinek és nyomelemeinek zavaró vonalait.

Zavaró elemként csak azokat az elemeket vettük fel, melyek az irodalmi adatok alapján[4, 5] és a hazai szénhamuk eddigi vizsgálata során szerzett tapasztalataink szerint a szénhamuban előfordulhatnak. Ezeknek az elemeknek a vonalai közül csak azok szerepelnek, melyek a várható maximális koncentrációknál a színképben már megjelenhetnek.

Azoknál az elemeknél, melyeknek elemző vonala egybeesik a zavaró vonallal, a megjelenési koncentrációt olyan értékben állapítottuk meg, melynél az elemző vonalnak a zavaró elem más vonalához viszonyított megerősödéséből az elem jelenlétét már kétségtelenül meg lehet állapítani.

Az Ag, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Ge, In, Ni, Mo, Pb, Sr, Ti, V elemek összes elemzésre használt vonalai az S és M alapanyagokból azonos koncentráció mellett jelennek meg. Ezeknél tehát az alapanyaghatás jelentéktelen. A Cu, Ga, Mn, W, Zr elemek egyes vonalainak megjelenési koncentrációja különbségeket mutat. E különbségek egy része az alapsugárzás és az alapanyag zavaró vonalaira vezethető vissza, más részük azonban a valódi alapanyaghatás eredménye. Szénhamuk elemzésénél az alapanyaghatást tapasztalataink szerint elsősorban a Ca, Si és Fe mennyisége befolyásolja. Az S és M keverékekben a Si/Ca arány nagymértékben különböző. Azokra az elemekre tehát, amelyek az S és M alapanyagokból azonos vonalintenzitást adnak, várható, hogy csak akkor mutatkozhat alapanyaghatás, ha a vastartalom erősen eltérő.

[2] *A. K. Ruszanov*: Szpektralnij Analiz Rud i Mineralov· Goszgeolizdat, Moszkva, 1948.

[3] *Sz. K. Kalinin, A. A. Javnel,, A. I. Alekszeeva, L. E. Najmark*: Atlasz Szpektralnih Linij. Sajtó alá rendezte: *A. K. Ruszanov*. Goszudarsztvennoe Izdatel'sztvo Techniko-Teoreticseszkoj Literaturi, Moszkva, 952.

[4] *A. J. W. Headlec, R. G. Hunter*: Ind. Eng. Chem., *45*. 1935. 548.

[5] *G. R. Harrison*: Wavelength Tables. John Wiley-Sons, Inc. New York.

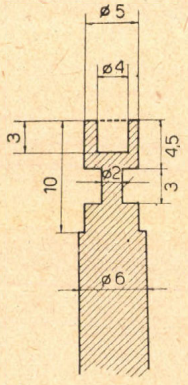
3. Tájékoztató elemzés

A Be, Co, Cr, Ge, Ni, Sr, V, Zr elemekre a nagyságrendi becslésnél pontosabb módszert dolgoztunk ki. A nagyságrendi becslést tovább fejlesztve arra törekedtünk, hogy a vizsgálandó anyag kiszóródását megakadályozzuk. Ezenkívül a furat alatt elvékonyított elektródot alkalmaztunk, mert ez, különösen az elgőzölögtetés végén jobban felmelegszik, és így a nehezen elgőzölögtethető elemek gyorsabban eltávoznak. Ennek hatására növekszik a vonalintenzitás/alapsugárzás arány, ami az érzékenységet fokozza.

A felsorolt elemek meghatározásához három felvételt készítettünk. A következő adatok mindhárom felvételnél azonosak:

elektródtáv: 3,5 mm,

elektród méretet és alakot l. az 1. ábrán,



1. ábra

áramerősség: az első tíz másodpercben 4 A, azután 15 A,

polaritás: a mintát tartalmazó alsó elektród anód,

minta mennyisége: pontosan bemérve 25 mg,

az elektródba betöltött mintákat 3 óráig 150 C°-on szárítjuk.

A három felvételnél eltérő felvételi adatok a következők:

1. felvétel Be $>$ 0,003%, Cr, Ge, Ni, Sr, V elemekre:

expozíciós idő: az ív gyújtásától az áramerősség ugrásszerű csökkenéséig (kb. 105 mp),

optikai beállítás: közbülső leképezés, 5 mm nyílásmagasságú diafragmával.

2. felvétel Be $<$ 0,003% és Co elemekre:

expozíciós idő: az ív gyújtásától az áramerősség ugrásszerű csökkenéséig (kb. 105 mp),

optikai beállítás: 40 mm átmérőjű, 75 mm fókusztávolságú kvarclencse a réstől 316 mm távolságban és az elektródoktól 67 mm távolságban. A hitelesítést az elektródok háromszorosra nagyított képének segítségével végeztük el. A képet egy 20 mm átmérőjű üveglencsével vetítettük ki az optikai tengellyel kb. 20 fokot bezáró irányban elhelyezett ernyőre.

3. felvétel Zr meghatározásához:

expozíciós idő: előexpozíció az áramerősség

1. táblázat

Elem	Hullámhossz és *Ruszanov* szerinti intenzitás	Alapanyag: a vonal megjelenéséhez szükséges koncentráció, % M	Alapanyag: a vonal megjelenéséhez szükséges koncentráció, % S	Zavaró vonalak
Ag	3280,7 (10)	0,0008	0,0008	3280,3 Fe (150), 3280,8 Mn (60)
	3382,9 (9)	0,003	0,003	3382,4 Fe (50), 3382,7 Cr (35)
Ba	4554,0 (10)	0,005	0,005	4553,0 V (20), 4553,2 Ni (15),
				4553,3 Mn (12), 4553,3 Co (25),
				4553,9 Cr (20), 4554,8 Cr (25),
				4555,1 Ti (12), 4555,1 Cr (15),
				4555,1 Zr (15),
	2335,3 (6)	0,08	0,08	2335,1 Co (15),
	3071,6 (4)	1,0	1,0	3071,2 Ti (12), 3071,3 Cr (15),
				3071,6 Ca (5), 3071,9 Co (80),
Be	2348,6 (10)	0,0006	0,0006	2348,6 Zr (15),
	2650,5 (9)	0,008	0,008	2650,4 Pb (100), 2651,2 Ge (40),
	2494,6 (7)	0,05	0,05	2494,4 Mn (15),
	2350,7 (3)	1,0	1,0	—
Cd	2980,6 (6)	0,05	0,05	2980,5 Fe (100), 2980,8 Cr (75),
	3261,1 (8)	0,1	0,1	3260,8 Co (70), 3261,1 V (15),
				3261,3 Fe (25),
Co	3453,5 (8)	0,006	0,006	3453,0 Fe (30), 3453,3 Cr (35),
				3453,7 Cr (30),
	3044,0 (7)	0,01	0,01	3043,8 Mn (15), 3044,0 Cu (20),
	2989,6 (5)	0,08	0,08	2989,6 V (8),
	2587,2	0,8	0,8	2587,2 Fe (6),
Cr	4254,3 (9)	0,001	0,001	4253,6 Zr (20), 5255,5 Fe (5),
	3014,8 (6)	0,003	0,003	3014,7 Mn (15), 3014,8 V (10,
	3015,2 (5)	0,01	0,01	—
	2731,9 (4)	0,1	0,1	2732,1 Mg (12),
Cu	3273,9 (10)	0,0008	0,0008	3274,4 Fe (80)
	2824,4 (6)	0,05	0,1	—
	2492,1 (5)	0,5	1,0	2492,0 Fe (10)
Ga	2943,6 (9)	0,001	0,001	2943,5 Co (30), 2943,6 Fe (12),
				2943,9 Ni (50),
	2944,2 (7)	0,01	0,03	2943,9 Ni (50), 2944,4 Fe (70),
				2944,6 V (50),
	2500,2 (6)	0,05	0,08	2499,8 Cr (20),
	2500,07 (5)	0,1	0,1	—
	2659,9 (5)	0,08	0,1	2660,4 Al (150),
Ge	3039,1 (9)	0,001	0,001	3038,7 V (20), 3039,3 Fe (20)
				3039,4 In (1000),
	3269,5 (7)	0,01	0,01	3269,6 Zr (12), 3269,6 W (10),
				3269,2 Fe (20),
In	3039,4 (9)	0,001	0,001	3039,1 Ge (1000), 3039,3 Fe (20),
				3039,6 Co (70),

1. táblázat folytatása

Elem	Hullámhossz és *Ruszanov* szerinti intenzitás	Alapanyag M	Alapanyag S	Zavaró vonalak
		a vonal megjelenéséhez szükséges koncentráció, %		
Mn	2801,1 (9)	0,0007	0,0007	2800,9 Zn (400), 2801,1 Zn (100),
	2933,1 (7)	0,009	0,03	—
	2595,8 (5)	0,07	0,1	2595,9 Mg (8),
Mo	3170,3 (9)	0,001	0,001	3170,3 Fe (10),
	3158,2 (8)	0,01	0,01	3157,9 Fe (100), 3158,0 Fe (10),
				3158,4 Fe (6),
	2871,5 (7)	0,08	0,08	2871,6 Cr (50),
	2717,3	1,0	1,0	2717,4 Fe (15),
Ni	3050,8 (9)	0,001	0,001	3050,4 V (30), 3050,5 Co (60),
				3051,0 V (30), 3050,9 Co (60),
	2992,6 (7)	0,01	0,01	2992,2 K (15),
	2441,8 (3)	1,0	1,0	2441,6 Cu (200), 2442,0 V (12),
Pb	2833,1 (8)	0,01	0,01	2833,4 Fe (10),
	2663,2 (5)	0,1	0,1	2663,2 V (12),
	2401,9 (3)	3,0	1,0	2401,8 Ni (40), 2401,9 V (15),
Sr	4607,3 (10)	0,001	0,001	4606,2 V (30), 4606,2 Ni (100),
				4606,4 Cr (15), 4607,6 Mn (50),
				4607,7 Fe (50),
	4077,7 (9)	0,01	0,01	4077,1 Cr (35), 4077,2 Ti (18),
				4077,4 Co (100), 4077,7 Cr (30),
				4078,4 Fe (80), 4078,5 Ti (125),
	3464,4 (5)	0,1	0,1	3464,8 Cr (30),
Ti	3372,8 (9)	0,001	0,001	3373,2 Co (60),
	3088,0 (9)	0,001	0,001	3087,8 Co (60), 3088,1 V (30),
				3088,1 Cu (30),
	3199,9 (7)	0,01	0,01	3199,5 Fe (300), 3199,8 V (25),
				3200,4 Ni (30), 3200,5 Fe (150),
	2605,2	0,1	0,1	—
V	3185,4 (9)	0,001	0,001	3184,9 Fe (200),
	3184,0 (9)	0,001	0,001	3184,0 Ti (12), 3184,1 Fe (5),
				3184,4 Ni (150),
	3102,3 (7)	0,01	0,01	3101,9 Ni (400), 3102,0 K (50),
				3102,3 K (20), 3102,4 Co (60),
	2903,1	0,05	0,05	2903,2 Co (25),
	2728,6	0,5	0,5	2728,8 Fe (50),
W	2896,4 (7)	0,1	0,1	2896,2 V (35), 2896,8 Cr (60)
	2947,0 (7)	0,5	0,07	2947,4 Fe (30),
Zr	3438,2 (8)	0,01	0,01	3437,7 Co (150), 3438,0 Fe (15),
				3438,3 Fe (10), 3438,7 Co (80),
	3391,9 (8)	0,01	0,01	3392,0 Fe (20), 3392,3 Fe (125),
	2722,6	0,08	0,05	2722,6 V (100), 2722,7 Cr (30),
	2745,9	0,08	0,05	2745,5 Mn (15), 2745,0 Co (50),
				2745,8 Fe (8),
	2752,2	0,08	0,05	2751,9 Cr (20), 2752,1 Co (40),
				2752,3 Mn (20),
	2550,7	0,3	0,2	2550,5 Fe (25),

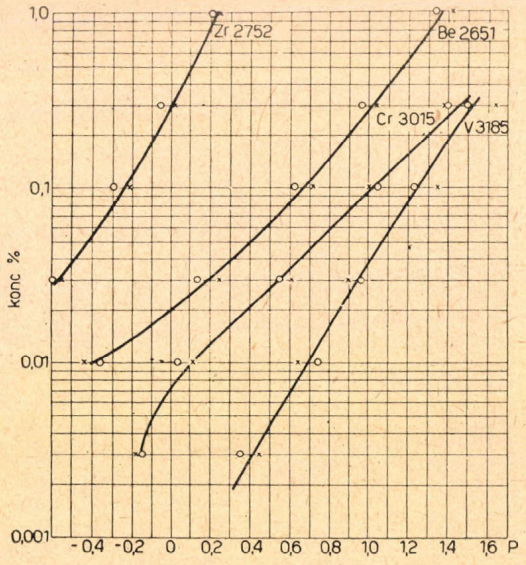
ugrásszerű csökkenéséig (kb. 105 mp), expozíció ezután 30 mp,

optikai beállítás: mint 1. felvételnél.

A Zr-meghatározás előexpozíciójának és expozíciós idejének megállapítására mozgatott fényképlemezre elgőzölgési sebességi felvételeket készítettünk. E felvételek azt bizonyították, hogy a Zr csak a szénhamu összes elemeinek eltávozása után, a titán utolsó nyomaival együtt akkor távozik el, ha az anód-folt éppen az olvadékra esik. Célszerűnek látszott tehát a Zr meghatározására olyan felvételt készíteni, amelyre csak a Zr elgőzölgésének időszakát fényképezzük, annál is inkább, mert a Zr összes intenzív elemző vonalát a szénhamu egyéb alkatrészeinek vonalai zavarhatják.

Kiértékelés

Tekintettel arra, hogy gyors és egyszerű módszerrel tájékoztató jellegű adatokat kívántunk megállapítani, a kiértékelést az elemző vonalak önmagában mért feketedése alapján eszközöltük. A vonalfeketedést mikrofotométerrel mértük és közel egyenes kiértékelő függvény biztosítása céljából a feketedést fél-Seidel transzformált egységekben[6] határoztuk meg. A 2. és 3. ábrák kiértékelő görbéin az S alapanyaggal kapott értékeket × -tel, az M alapanyaggal kapott értékeket pedig O-rel jelöltük. Az egyes elemekre vonatkozólag az elemzés koncentrációtartománya és az elemzendő vonalak a 2. és 3. ábrákról olvashatók le.

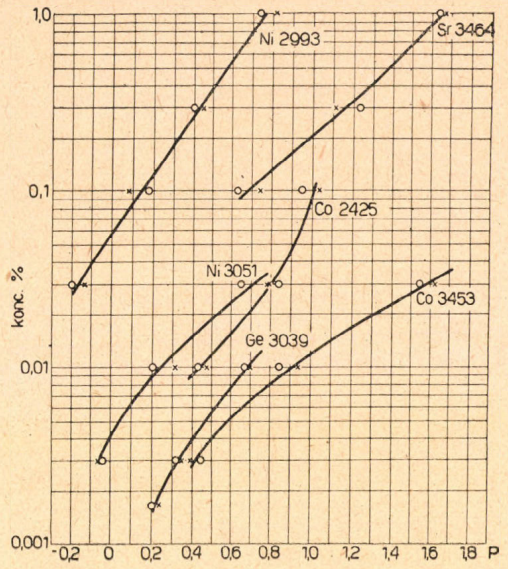


2. ábra

Az alapanyaghatás okozta eltéréseket is figyelembe véve két felvétel középértékével végzett meghatározásnál a közepes hiba egyik elemnél sem nagyobb ± 30%-nál. Vonatkoztató elem alkalmazásával a módszer pontossága jelentősen növelhető.

[6] *V. Seith, K. Ruthardt:* Chemische Spektralanalyse. 4. Aufl. Springer, 1949. 104. old.

E közleményben leírt módszerekkel magyarországi széntelepek több száz mintáját megvizsgáltuk. Az eredményeket Intézetünk egy másik dolgozatban fogja közzétenni.



3. ábra

Köszönetünket fejezzük ki *Vaszkó Benedek* munkatársunknak a felvételek elkészítéséért és *Németh János*nak a pólusváltó kapcsoló megtervezéséért és kivitelezéséért.

Összefoglalás

A kőszénhamu nyomelemeinek meghatározására színképanalitikai módszert dolgoztunk ki. A geokémiai és hasznosíthatósági szempontokat szem előtt tartva 19 elemre végeztük a meghatározásokat. A meghatározás tájékoztató jellegű és egy felvételből a 19 elem (Ag, Be, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, W, Zr) mennyisége nagyságrendileg határozható meg az utolsó vonalak alapján. A megadott gerjesztési feltételek és optikai adatokhoz — figyelembe véve a magyarországi szénhamuk összetételének változását — teljes utolsó vonal és zavaró vonal táblázatot állítottunk össze, melynek segítségével az elemzés rendkívül gyorsan és egyszerűen végezhető el. Ezenkívül 8 elemre (Be, Co, Cr, Ge, Ni, Sr, V, Zr) olyan tájékoztató mennyiségi elemzési módszert dolgoztunk ki, mely vonatkoztató elem használata nélkül, legfeljebb 30% közepes hibával szolgáltatja az eredményt.

Spektrographische Bestimmung der Spurenelementen der Kohlenasche. *I. Benkő* und *† G. Szádeczky Kardoss*

Zur Bestimmung der Spurenelementen von Kohlenaschen haben wir eine spektroanalytische Methode ausgearbeitet. Die geochemischen Gesichtspunkte und die Verwendbarkeit erwägend führten wir die Bestimmung von 19 Elementen aus. Die Bestimmung ist informativ und aus einer

Aufnahme ist die Grössenordnung der Konzentration von 19 Elementen (Ag, Be, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, W, Zr) auf Grund der letzten Linien bestimmbar. Zu den gegebenen Bedingungen der Anregung und den optischen Daten, — berücksichtigend die Veränderung der Zusammensetzung der ungarischen Kohlenaschen — haben wir eine vollständige Tabelle der letzten Linien und der störenden Linien zusammengestellt, mit deren Hilfe die Analyse ausserordentlich schnell und einfach ausführbar ist. Ausserdem haben wir für 8 Elemente (Be, Co, Cr, Ge, Ni, Sr, V, Zr) eine solche halbquantitative analytische Methode ausgearbeitet, bei der die Verwendung eines inneren Standards nicht nötig ist, und die Analysendaten höchstens 30 % Durchschnittsfehler geben.

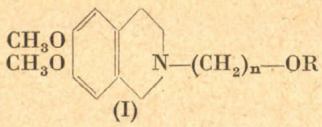
Veszprémi Vegyipari Egyetem és Nehézvegyipari Kutató Intézet.

Érkezett: 1956. VI. 29.

Szintétikus vérnyomáscsökkentők I.

LEMPERT KÁROLY és LEMPERT KÁROLYNÉ*

A vérnyomáscsökkentők kémiai szerkezete és gyógyszertani hatása közötti összefüggések tanulmányozására irányuló vizsgálataink során különböző gyógyszerkémiai megfontolások alapján érdekesnek találtuk olyan N-(hidroxialkil)-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolinok előállítását, melyeknek alkoholos hidroxilcsoportja szerves savakkal, elsősorban fenoléter-karbonsavakkal van észterezve. E célból elkészítettük a 6, 7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolin megfelelő származékait (I),



(I)

a) $n = 2$, R = H
b) $n = 4$, R = H
c) $n = 4$, R = CH_3CO
d) $n = 4$, R = C_6H_5CO
e) $n = 2$, R = 4-CH_3O-C_6H_4CO
f) $n = 4$, R = 4-CH_3O-C_6H_4CO
g) $n = 2$, R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CO$
h) $n = 4$, R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CO$
i) $n = 4$, R = 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CO$

valamint összehasonlítás céljából a (δ-hidroxibutil)-dietilamin néhány észterét is.

Vegyületeink előállítása a 6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinból, illetve dietilaminból történt halogénezett alkoholok, illetve észtereik segítségével; előbbi alkilezését trietilamin jelenlétében végeztük, hogy ily módon a tetrahidroizokinolin teljes mennyisége, nem pedig csak 50%-a alkileződhessék. A butil-származékok ($n = 4$) esetében célszerűnek mutatkozott a 4-halogén-bután-1-olt valamely észtere alakjában reakcióba vinni a II. r. aminnal, minthogy a szabad 4-halogénbután-1-olok — különösen bázisok jelenlétében — könnyen tetrahidrofuránná ciklizálódnak. Mint az egyik legkönnyebben hozzáférhető δ-halogénbutil-észtert, a δ-brómbutil-acetátot[2] használtuk erre a célra. Az így nyert δ-acetoxibutil-aminokból a megfelelő δ-hidroxibutil-származékok lúgos hidrolízissel vagy litiumalumíniumhidrides hidrogenolízissel voltak nyerhetők.

A β-hidroxietil-származékokat a II. r. aminoknak etilénklórhidrinnel való reakciójával állítottuk elő, célszerűen alkálijodidot alkalmazva katalizátorként. Az említett két út valamelyikén nyert N-hidroxialkil-tetrahidroizokinolinok, illetve -dietilaminok savhalogenidokkal a kívánt észterekké alakíthatók.

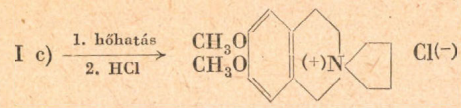
Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az N-(δ-hidroxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin, valamint észterei hőhatásra igen érzékenyek. Így, ha a 6,7-dimetoxi-1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinolint benzolos oldatban forrás közben reagáltattuk δ-brómbutilacetáttal, nem, vagy csak sokszoros kristályosítással tudtunk analitikailag tiszta N-(δ-acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinhoz jutni, viszont szobahőmérsékleten végezve a reakciót, minden további nélkül analitikailag tiszta terméket nyertünk. Valószínűnek tartjuk, hogy az N-(δ-acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin egy része már 80—85°-on is bomlási reakciót szenved. E bomlási reakció természetére abból a kísérleti tényből sikerült következtetnünk, hogy az N-(δ-acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin vákuumban desztillálva, olyan vegyületté alakul, mely sósavval egy, a kindulási bázis hidrokloridjánál egy molekula ecetsavval kevesebbet tartalmazó sót képez. Az irodalomban található analógiák[3] alapján ez a só egy IV. r. nitrogént tartalmazó spirán (II):

* A *Searle* gyár két nemrég nyilvánosságra került szabadalmai,[1] melyek az általunk készítettekhez hasonló típusú vegyületek előállítását ismertetik, arra késztetnek bennünket, hogy vizsgálataink egy részéről jelen közleményben már most beszámoljunk.

[1] Searle et Co.: 2.681.911 és 2.681.912 sz. USA szabadalmak; Chem. Zbl., *1956.* 6471.

[2] *Szmorgonszkij* és *Goldfarb:* Zs. Obscs. Him., *10.* 1113. 1940.; Chem. Zbl., *1940.* II. 3472.

[3] *Elderfield:* The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 3. Wiley, New York, 1952. 425. old.
Braun: Ber. dtsch. chem. Ges. *49.* 2629. 1916.



Ugyancsak I c) hő- és lúgérzékenységével függ nyilván össze, hogy forró alkoholos kálilúggal való szappanosítása nem vezet tiszta δ-hidroxibutil-származékhoz; utóbbit csak úgy tudtuk tiszta állapotban nyerni, hogy I c) észtercsoportját litiumalumíniumhidrides hidrogenolízissel hasítottuk el. Az N-(δ-hidroxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin [I b)] észterezésénél ugyancsak kerülnünk kellett a magasabb hőmérsékleteket. E vegyületekkel szemben a (δ-hidroxibutil)-dietilamin és észterei hőre nem, vagy legalábbis sokkal kevésbé érzékenyek, úgyhogy előállításuknál nem szükséges az említett óvatossági rendszabályok betartása.

Az általunk előállított vegyületeket az 1. táblázat tartalmazza.* A tájékoztató jellegű farmakológiai vizsgálatok szerint állatkísérletben többségük vérnyomáscsökkentő hatású, és ez a hatás a papaverinéhoz hasonló, tehát a vegyületek felszín-aktivitásával összefüggő görcsoldó hatásán alapszik.

Kísérleti rész**

δ-Acetoxibutil-dietilamin, δ-hidroxibutil-dietilamin

A bázisok előállítása *Szmorgonszkij* és *Goldfarb* szerint[2] történt. A hidrokloridokat a bázisnak számított mennyiségű híg sósavban való oldásával, majd vákuumbepárlással nyertük.

(δ-3,4,5-Trimetoxibenzoiloxibutil)-dietilammóniumklorid

2,9 g (20 millimól) δ-hidroxibutil-dietilamint és 4,65 g (20,2 millimól) 3,4,5-trimetoxibenzoilkloridot[4] 60 ml benzolban 2 órán át forró vízfürdőn tartottunk. Lehűlés után a terméket leszívattuk, benzollal mostuk (termelés 7 g = 94%), majd átkristályosítottuk.

N-(δ-Acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin [I c)]

11,5 g (50 millimól) porított 6,7-dimetoxi-1,2-3,4-tetrahidroizokinoliniumkloridot[5], 14,6 g (75 millimól) δ-brómbutilacetáttal[2] és 15,2 g (150 millimól) trietilaminnal 95 ml abszolút acetonban 48 órán át rázattunk szobahőmérsékleten, majd a kristályos csapadékot, mely trietilammóniumhalogenidok keverékének bizonyult, eltávolítottuk és a szűrletet vákuumban 40° alatti hőmérsékletű fürdőből szárazra pároltuk. A visszamaradt barnássárga olajat 60 ml benzolban és 36 ml vízben vettük fel, a benzolos részt n/1 sósavval kivontuk, a sósavas oldatot csontszénnel való kezelés után szilárd káliumkarbonáttal jéghűtés közben erősen meglúgosítottuk és a csapadékot éterben vettük fel. Szárítás és az éter ledesztillálása után 11,15 g (75%) gyorsan krémszínű kristályos tömeggé dermedő olaj maradt vissza, melyet a további átalakításokhoz átkristályosítás nélkül használtunk fel.

Egy másik kísérletben az acetonos oldat szárazra párlásával nyert nyerstermékét, mely maga is gyorsan megkristályosodott, nem a sósavas són keresztül, hanem 5 : 1 tf.-arányú benzin—éter elegyből való átkristályosítással tisztítottuk. Termelés: 10,6 g (69%).

Savanyú szukcinát

1,54 g bázisnak 8 ml széntetrakloridban levő oldatához hozzáadtuk 0,59 g (1 : 1 mól) borostyánkősavnak abszolút alkoholos oldatát, majd az oldathoz maradandó zavarosodásig abszolút étert adtunk. Rövidesen megindult a kristályosodás. Termelés: 1,67 g (79%), hófehér kristálypor.

Pikrát

0,92 g (3 millimól) bázist és 0,68 g (3 millimól) pikrinsavat 8 ml acetonban reagáltattunk egymással. Az oldathoz állandó kapargatás közben, lassan 16 ml vizet adtunk, mire a termék kristályos állapotban vált ki. Termelés: 1,32 g (83%), sárga kristálypor.

N, N-*Tetrametilén-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinoliniumklorid* (II)

4,72 g nyers, olajos állapotú I c)-t 0,5 mm nyomáson vákuumdesztillációnak vetettünk alá. Kevés, 63°-on desztilláló, mustárra emlékeztető szagú előpárlat után 2,62 g sárga színű olaj desztillált át 125—128°-on; a desztilláló lombikban sok, barna színű kátrány maradt visza. A főpárlatot kloroformos oldatban sósavgázzal kezeltük, majd a keletkezett sósavas sókat éterrel frakcionáltan kicsaptuk. Az első, 110° körül elnyújtottan olvadó frakciót (0,45 g) metiletilketonból kristályosítva 0,12 g fehér kristályos terméket nyertünk, mely elemzése alapján N-(δ-acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1-2,3,4-tetrahidroizokinoliniumkloridnak [I c)-hidroklorid] bizonyult.

A második, 135° körül olvadó frakció (1,3 g), ugyancsak metiletilketonból kristályosítva, 0,75 g, 144—146°-on olvadó fehér kristályos termékké alakult.

Analízis:	$C_{15}H_{22}O_3NCl$ (283,5).		
Számított:	C : 63,36%,	H : 7,77%,	CH_3O : 21,9%
Talált:	C : 63,20%,	H : 7,56%,	CH_3O : 21,82%
	63,32%	7,92%	

N-(*δ-Hidroxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinoliniumklorid* [I b)]

10,5 g (34,2 millimól) N-(δ-acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinbázist éteres oldatban litiumalumíniumhidriddel a szokásos módon hidrogenolízisnak vetettünk alá, majd a komplex elbontása után az alumíniumhidroxidot

* Farmakológiai vizsgálatok céljaira a bázisoknak valamely jól kristályosodó és könnyen tisztítható sóját (hidroklorid vagy savanyú szukcinát), elemzés céljára egy esetben a pikrátot is elkészítettük.

** A leírt vegyületek op.-ját és elemzési adatait l. az 1. táblázatban.

[4] *Marsch* és *Stephen*: J. Chem. Soc., *127. II.* 1635. 1925.

[5] *Buck*: J. Amer. Chem. Soc., *56.* 1769. 1934.

Seignettesó-oldat segítségével oldatba vittük. Az éteres fázis szárítása és az oldószer ledesztillálása után 7,5—8,0 g (83—88%) olajos terméket nyertünk. Ezt kloroformos oldatban hűtés közben száraz sósavgázzal kezeltük, majd étert adtunk az oldathoz, mire 75—90%-os termeléssel kristályos és igen tiszta állapotban kivált a hidroklorid.

N-(δ-Benzoiloxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-hidrogénszukcinát [I d)]

1,5 g (5 millimól) porított N-(δ-hidroxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinoliniumkloridot 0,74 g (5,25 millimól) benzoilkloriddal és 1,51 g (15 millimól) trietilaminnal 30 ml acetonban 16 órán át rázattunk szobahőmérsékleten, majd a trietilammóniumklorid kristályokat szűrtük és a szűrletet vákuumban 40° alatti hőmérsékletű fürdőből szárazra pároltuk. A visszamaradt olajat két ízben összesen 25 ml 3 : 1 tf.-arányú benzin—éter eleggyel forrón kivontuk, majd az oldatlan olajról leöntött és egyesített oldatokat vákuumban szárazra pároltuk. Így 1,45 g (79%) részben olajos, részben kristályos N-(δ-benzoiloxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin bázist nyertünk, melyet további tisztítás nélkül az acetoxivegyületeknél [Ic)] ismertetett módon 70%-os termeléssel savanyú szukcináttá alakítottunk.

Teljesen hasonló módon nyertük 83%-os termeléssel az N-(δ-anizoiloxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,-4-tetrahidroizokinolint [I f)] és ebből a savanyú szukcinátot (83%).

1. táblázat

	Vegyület	Krist.	Op. C°	Képlet	Mól-súly	Elemzési adatok (számított, talált)			
						C%	H%	N%	CH_3O %
	(δ-Hidroxibutil)-dietilammónium-klorid [b,c]	aceton—kloroform	88— 90	$C_8H_{20}ONCl$	181,5				
	(δ-Acetoxibutil)-dietilammónium-klorid[b]	aceton	91— 93	$C_{10}H_{22}O_2NCl$	223,5	53,7 53,52 ; 53,27	9,85 9,80 ; 9,84	6,27 6,73	
	(δ-3,4,5-trimetoxibenzoiloxi)-dietilammóniumklorid	aceton—klroform	136—138	$C_{18}H_{30}O_5NCl$	375,5	57,6 57,1	7,99 8,03		
I b)	N-(δ-Hidroxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-klorid	alkoholtartalmú kloroform+éter	171—173	$C_{15}H_{24}O_3NCl$	301,5	59,7 59,73 ; 59,94	7,97 8,11 ; 8,09	—[d]	20,24 20,66 ; 20 90
I c)	N-(δ-Acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin	benzin—éter	61— 62	$C_{17}H_{25}O_4N$	307	66,45 66,23 ; 66,10	8,15 8,45 ; 8,35	4,57 4,78 ; 4,59	20,20 20,32 ; 20,52
I c)	N-(δ-Acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-klorid	metiletilketon	171—172	$C_{17}H_{26}O_4NCl$	343,5	59,4 59,26 ; 59,15	7,57 7,72 ; 7,72	—[d]	—
I c)	N-(δ-Acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-hidrogénszukcinát	alkoholtartalmú széntetraklorid + éter	90— 92	$C_{21}H_{31}O_8N$	425	59,28 59,46 ; 59,21	7,29 6,90 ; 7,13	—[d]	14,59 14,78 ; 15,02
I c)	N-(δ-Acetoxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-pikrát	alkohol—aceton	151—153	$C_{23}H_{28}O_{11}N_4$	536	51,45 51,62 ; 51,70	5,22 5,27 ; 5,50	10,44 10,29 ; 10,56	
I d)	N-(δ-Benzoiloxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-hidrogénszukcinát	metiletilketon	131—132	$C_{26}H_{33}O_8N$	487	64,1 64,03 ; 64,18	6,77 6,65 ; 6,82	—[d]	12 72 13,09 ; 13,30
I f)	N-(δ-Anizoiloxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izokinolinium-hidrogénszukcinát	alkoholtartalmú metiletilketon	142,5—143	$C_{27}H_{35}O_9N$	517	62,7 62,2 ; 62,06	6,76 6,66 ; 6,62	—[d]	17,97 18,05 ; 18,20
I h)	N-(δ-Veratroiloxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3 4-tetrahidro-izokinoliniumklorid + 1/3 $CHCl_3$	kloroform—éter	159—160	$C_{24}H_{32}O_6NCl + \frac{1}{3}CHCl_3$	505,3	57,8 57,88 ; 57,97	6,40 6,44 ; 6,26	—[d]	24,55 24,07 ; 24,37
I i)	N-(δ-3',4',5'-trimetoxibenzoiloxibutil)-6 7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izokinoliniumklorid	kloroform—éter	167—169	$C_{35}H_{34}O_7NCl$	495,5	60,5 60,58 ; 60,77	6,85 6,94 ; 6,81	—[d]	31,22 30,24 ; 30,04
I a)	N-(β-Hidroxietil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-klorid	kloroform—éter	192—193	$C_{13}H_{20}O_3NCl$	273,5	57,03 56,92	7,31 7,29	5,12 5,24	—
I e)	N-(β-Anizoiloxietil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolinium-klorid	kloroform—éter	177—179	$C_{21}H_{26}O_5NCl$	407,5	61,9 60,78 ; 60,97	6,38 6,30 ; 6,56	3,44 3,68 ; 3,64	22,82 23,18
I g)	N-(β-Veratroiloxietil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izokinolinium-klorid	kloroform—éter	182—184	$C_{22}H_{28}O_6NCl$	437,5	60,48 60,08 ; 60,38	6,42 6,30 ; 6,26	3,20 3,64 ; 3,58	28,4 27,83 ; 28,1

[a] Az olvadáspontok nem korrigáltak.
[b] Szabad bázis, I.[2]
[c] Igen higroszkópos.
[d] Az izokinolin-származékok nitrogénmeghatározása (mikro-Dumas) sok esetben erősen szóró és a vártnál többnyire magasabb értékeket szolgáltatott.

N-(*δ-Veratroiloxibutil*)-6,7-*dimetoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinoliniumklorid* [I h)].

1,43 g (5,6 millimól) litiumalumíniumhidrides hidrogenolízissel nyert N-(δ-hidroxibutil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin bázist 16 ml kloroformban 5 napon át szobahőmérsékleten hagytunk állni 1,18 g (5,88 millimól) veratroilkloriddal. Csontszénnel való kezelés után a reakcióterméket éternek az oldat felszínére való rétegzésével csaptuk ki. Már a nyers termék is igen tisztának mutatkozott. Termelés: 2,1 g = 80%.

Teljesen hasonló módon nyertük 71%-os termeléssel az N-(δ-3, 4, 5-trimetoxibenzoiloxibutil)-6, 7-dimetoxi- 1, 2, 3, 4-tetrahidroizokinoliniumkloridot [I i)] is. Ha ez utóbbi vegyület előállítását benzolban való forralással végeztük, mint a (δ-3,4,5-trimetoxibenzoiloxibutil)-dietilammoniumklorid esetében, lényegesen kevésbé tiszta terméket nyertünk, melynek olvadáspontja csak ötszöri kristályosítás után vált állandóvá.

N-(*δ-Hidroxietil*)-6,7-*dimetoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinoliniumklorid* [I a)]

11,5 g (50 millimól) porított 6,7-dimetoxi-1,2,3-4-tetrahidroizokinoliniumkloridot, 60,0 g (75 millimól) vízmentes etilénklórhidrint és 15,2 g (150 millimól) trietilamint 0,75 g (5 millimól) nátriumjodid jelenlétében 50 ml acetonban 8 órán át enyhe forrásban tartottunk. Lehűlés után a kivált trietilammóniumkloridot eltávolítottuk és a szűrletet vákuumban szárazra pároltuk. A maradékot 30%-os lúgban és benzolban vettük fel, majd a megszárított benzolos fázist szárazra pároltuk. A kapott olajos nyers bázist kloroformos oldatban száraz sósavgázzal kezeltük, majd a keletkezett hidrokloridot éterrel csaptuk ki és átkristályosítottuk. Termelés: 7,2—8,0 g = 52—58%.

Az N-(*β-anizoiloxietil*)-és N-*β-veratroiloxietil*-6, 7-*dimetoxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinoliniumkloridot* [I e), g)] az N-(δ-veratroiloxibutil)-, 6,7-dimetoxi-1-2,3,-4-tetrahidroizokinoliniumkloridnál [I h)] megadott módon állítottuk elő. 90, illetve 82%-os termeléssel.

Vegyületeink farmakológiai vizsgálatát a Budapesti Orvostudományi Egyetem Gyószertani Intézet végezte el, amiért ez úton is hálás köszönetünket fejezzük ki az intézet igazgatójának, id. *Issekutz Béla* akadémikusnak. Ugyancsak köszönettel tartozunk *Medzihradszki Kálmánné* okl. vegyésznek a mikroanalízisek, valamint *Dodbiba Rudolf* egyetemi hallgatónak a kísérletek egy részének elvégzéséért.

Összefoglalás

A vérnyomáscsökkentő hatás és a kémiai szerkezet összefüggésének felderítésére irányuló kísérleteink során előállítottunk néhány N-(ω-hidroxialkil)-, N-(ω-aciloxialkil)- és N-(ω-aroiloxialkil)-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolint, valamint összehasonlítás céljából a dietilamin néhány analóg módon helyettesített származékát is. A tájékoztató farmakológiai vizsgálatok szerint a vegyületek többsége papaverinszerű görcsoldó hatáson alapuló vérnyomáscsökkentő hatással rendelkezik.

Untersuchungen über synthetische Hypotensiva I.

K. Lempert und *M. Lempert—Srêter*

In Rahmen unserer Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und hypotensiver Wirkung stellten wir einige N-(ω-Hydroxyalkyl)-, N-(ω-Acyloxyalkyl)-, und N-(ω-Aroyl--oxyalkyl)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinoline, sowie einige analog substituierte Derivate des Diäthylamins dar. Nach den vorläufigen pharmakologischen Untersuchungen weisen die meisten der dargestellten Verbindungen im Tierversuch hypotensive Eigenschaften auf, deren Ursache eine papaverinartige spasmolytische Wirkung ist.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete, Kórélettani Osztály és Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete.
Érkezett: 1956. VII. 11.

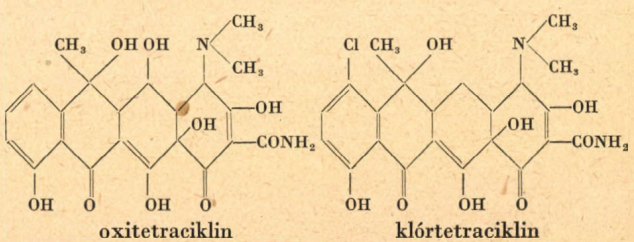
Kísérletek oxitetraciklin elkülönítésére

KASSZÁN BÉLA és GYIMESI JÓZSEF

I.

Az oxitetraciklint[1] 1950-ben izolálták először, mint a *Streptomyces-rimosus* nevű *actinomyces* törzs anyagcsere termékét. A kristályosan elkülöníthető oxitetraciklin[1, 2, 3] értékes antibiotikum, mely nagyszámú Gram pozitív és Gram negatív kórokozó ellen, valamint *ricketsiák*, nagyobb vírusfajták és protozoák ellen is hatásos. Az antibiotikumnak gyógyászati alkalmazásán kívül a modern állattenyésztésben is fontos szerepe van.

Kémiai szerkezet tekintetében az oxitetraciklin közeli rokonságban áll a klórtetraciklinnel.



oxitetraciklin klórtetraciklin

[1] *Finlay* és munkatársai: Science, 1950. 85.
[2] U. S. P. 2,516.080, 1950.
[3] *P. P. Regna, I. A. Solomons:* J. Amer. Chem. Soc., 1951. 4211.

Az oxitetraciklin fermentációs úton való termelését először *Finlay* írta le[1]. Üzemi méretű előállítására a fermentlevek kémiai feldolgozását illetően két módszer a legelterjedtebb: az extrakciós és a csapadékképzéses[4, 5].

Jelen dolgozatunkban előbb az extrakciós elkülönítéssel kapcsolatos tapasztalatainkról számolunk be.

Extrakciós oldószerül az n-butanolt választottuk. Az oxitetraciklin megoszlási hányadosát különböző p_H-értékek mellett határoztuk meg. A kísérletek eredményét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Oxitetraciklin megoszlási hányadosa butanol—víz és butanol—erjesztéses oldat rendszerben különböző p_H-értékeknél

p_H	Megoszlási hányados	
	vizes oldat	fermentlé
1,2	0,6	0,6
2,1	0,6	0,6
3,1	0,5	0,6
4	0,5	0,6
5	0,6	0,4
6,1	0,6	0,7
7,1	0,5	0,6
7,9	0,1	0,7
9	0,1	3—20
10	0,1	
10,5	0,1	

A táblázatból két következtetést vonhatunk le:

1. Az extrahálásnak kedvező p_H-tartomány erjesztéses oldatokban 9—10,5 p_H.

2. A megoszlási hányados értéke jelentősen különbözik a vizes oldat és a fermentlé esetén. Arra kell tehát gondolnunk, hogy a fermentlé komponensei között valamely „vivő anyag" van, mely a szerves oldószer felé való megoszlást kedvezően befolyásolja.

A továbbiak során a második következtetést igyekeztünk modellkísérletekkel alátámasztani. Kísérletsorozatainkban különböző p_H-értékeknél vizes oldathoz, majd fermentléhez különböző adalékanyagokat tettünk változó mennyiségben, keresvén azt a vegyülettípust, mely feltevésünk szerint a „carrier" szerepet képviseli. A legfontosabb és legjellemzőbb eredményeket a 2. a), 2. b) és 2. c) táblázatok tartalmazzák.

A kísérletek eredményét röviden a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Vizes oldatok esetén a szerves bázisok bizonyos csoportja jelentősen emeli az oxitetraciklin megoszlását a szerves oldószer felé. A megoszlási hányados csekély mennyiségű Ca-, illetve Mg-ion jelenlétében tovább növekszik. A hatás azon p_H-tartományban érvényesül, ahol fermentlevek esetén is kedvező a megoszlás.

[4] Brit P. 713,795.
[5] Brit P. 718,032.

2. a) táblázat

Oxitetraciklin megoszlási hányadosa butanol—víz rendszerben vivő anyagok jelenlétében

Hozzátét	PH	Megoszlási hányados
—	9,9	0,1
N-Etil-piperidin 1%	10,1	0,8
Benzilamin 1%	9	1,4
Trietilamin 1%	10,2	0,5
Ciklohexilamin 1%	9,4	1,3
2-Amino-heptán 0,1%	9,8	1,2
„ 0,5—1%	10,1	3,2
„ 1,5%	10,2	6,5
„ 0,5%	2	0,4
„ 0,5%	3	0,5
„ 0,5%	5	0,6
Piridincetilbromid 0,1%	9,7	0,8
Piridincetilbromid 0,5%	9,7	5,7
Cetiltrimetilammóniumklorid (Cetvalon) 0,5%	9,7	7,8
Fenol 1%	9,6	0,05
Olajsav 1%	9,7	0,02

2. b) táblázat

Oxitetraciklin megoszlási hányadosa butanol—erjesztéses oldat rendszerben

Hozzátét	p_H	Megoszlási hányados
—	10	5,9
2-Amino-heptán 1%	10	12,2
—	9,8	3,3
2-Amino-heptán 0,5%	9,6	5,1
Trimetilcetilammóniumbromid 0,5%	9,8	4,3
—	9,6	2,9
Piridincetilbromid 5%	9,6	3,9
—	9,2	18,5
NaCl 10%	10,2	12,5
$CaCl_2$ 4%	10,2	1,4
NH_4Cl 2%	9,1	22,8

2. c) táblázat

Oxitetraciklin megoszlási hányadosa vizes oldat esetén, vivő anyagok jelenlétében

Hozzátét	p_H	Megoszlási hányados
2-Amino-heptán 0,1%	9,6	1,5
2-Amino-heptán 0,1% + $CaCl_2$ 0,05%	9,6	5,2
2-Amino-heptán 0,1% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,1%	9,6	9,5
Piridincetilbromid 0,4%	9,9	3
Piridincetilbromid 0,4% + + $CaCl_2$ 0,05%	9,9	12
Piridincetilbromid 0,4% + + $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ 0,1%	9,9	36

2. Fermentlevek esetén a már egyébként is kedvező megoszlás tovább fokozható egyes szerves bázisokkal. A $CaCl_2$ néhány százalék koncentrációban a megoszlást erősen lerontja.

A fermentlé extrahálhatóságának kérdései közé tartozik még következő megállapításunk is:

A fermentáció befejezése után más antibiotikum feldolgozásához hasonlóan a fermentlevet az extrakció előtt a micéliumtól meg kell szűrni, és a jó extrahálhatóság érdekében különösen törekedni kell, hogy az oldat éles legyen. Természetesen másik fontos szempont, hogy a hatóanyag lehetőleg kvantitatíve az oldatba jusson, és minél kevesebb maradjon a micéliumon adszorbeálódva. Oxitetraciklin fermentáció esetén fenti cél érdekében a szűrést sósavas, kénsavas vagy oxálsavas savanyítás után 2,0—2,5 p_H-n végeztük.

3. táblázat

A savanyításhoz felhasznált sav és a fermentlé extrahálhatóságának összefüggése

Savanyításhoz használt sav	p_H extr.-nál	A fermentlé oxitetraciklin-tartalma gamma/ml	
		extr. előtt	extr. után
Sósav	9	720	410
„	9,5	720	420
„	10,1	720	410
Oxálsav	9	720	120
„	9,5	720	100
„	10	720	90

Feltevésünk szerint az oxálsav használatának előnyei a következőkben foglalhatók össze: a táptalaj kalcium-tartalmával oldhatatlan és jól szűrhető kalciumoxalát csapadék képződik, mely lehetővé teszi, hogy „filter aid" alkalmazása nélkül gyorsan és igen jól szűrődő oldatot kapjunk. A sósav vagy kénsav alkalmazása esetén sok esetben a szűrt oldat megtörik, és az ilyen oldatok extrahálhatósága jelentős mértékben csökken.

Az oxálsav használatának másik előnye, hogy a kalcium-ion szintet a megoszlási hányados szempontjából előnyösen alacsonyan tartja, a kalcium-ion jelenléte ugyanis bizonyos koncentráción felül az extrahálhatóságot csökkenti (l. 3. táblázatot).

II.

Az oxitetraciklin egyik izolálási módszere, melyhez vizsgálataink egy része fűződik, az oxitetraciklin egy ún. kvaterner sójának előállítása, mely vízben nem oldódik. A kvaterner só az oxitetraciklinnek egy alkáliföldfémmel (Ca vagy Mg) és egy kvaterner nitrogénvegyülettel, pl. trimetil-cetilammóniumbromiddal alkotott vegyülete. Az oxitetraciklin ilyen módon a kb. 1—2 mg/ml töménységű erjesztéses oldatból 90—95%-ban leválasztható. Az oxitetraciklin kristályosítása céljából a kvaterner sót metanolos közegben sósavval hidrokloriddá alakítják. Utóbbi kristályosan válik ki az elegyből.

Extrakciós vizsgálataink az oxitetraciklin hidroklorid kristályosítási anyalúgjához kapcsolódnak. Ez a sósav-metanolos anyalúg barnásfekete színű és az oxitetraciklinen, valamint a kvaterner nitrogénvegyületen kívül sok szennyező anyagot is tartalmaz, és állás közben oxitetraciklin-tartalma bomlás következtében csökken. Vizes hígítással azonban az anyalúgok oxitetraciklin-tartalma stabilizálható.

Ha ebből a hígított anyalúgból az oxitetraciklin kinyerése céljából újból kvaterner sót választunk le, erősen szennyezett termékhez jutunk, melynek oxitetraciklin-tartalma 14% körüli és belőle a klórhidrát ki sem kristályosítható.

A kristályosítási anyalúgban levő oxitetraciklin-hidroklorid kinyerhetőségének vizsgálata folyamán azt találtuk, hogy a vízzel felhígított anyalúgot néhány szerves oldószerrel extrakció útján meg lehet tisztítani. Eközben az oxitetraciklin-klórhidrát csaknem egészében a tisztítandó hígított anyalúgban maradt, míg a szennyezések a szerves fázisba távoznak. Az extraháló oldószerek hatására az anyalúg eredeti szárazanyag-tartalma kb. $^1/_3$ részére csökkent (kb. 6%-ról 2%-ra), barnásfekete színe pedig halványsárgává vált. A szennyezésekkel együtt a sötét színt az oldószerek veszik fel.

Erre a célra alkalmasnak bizonyult a tetraklóretán, kloroform, izoamilalkohol, benzilalkohol vagy glikolmonofeniléter. Meglepő, hogy több klórozott szénhidrogén, mint pl. a széntetraklorid, diklóretán és triklóretilén teljesen hatástalanok. Ugyancsak hatástalanok a benzol, klórbenzol, toluol, pentán, dietiléter, tetrahidrometilfurán, metilizobutilketon.

A 4. táblázat a különböző extraháló oldószerek befolyását mutatja az ötszörösére felhígított anyalúg oxitetraciklin-tartalmára. Az oldószerek mennyisége 15 térfogatszázalék, az n-butanol esetében 30 térfogatszázalék.

4. táblázat

Eredeti ötszörösre hígított anyalúg	3190	gamma/ml
Tetraklóretánnal való kivonás után	3190	„ „
Izoamilalkohollal való kivonás után	3170	„ „
Kloroformmal való kivonás után	2940	„ „
Benzilalkohollal való kivonás után	2250	„ „
n-Butanollal való kivonás után	2150	„ „
Glikolmonofeniléterrel való kivonás után	1960	„ „

Amint a táblázatból kitűnik, az alkoholok extrakció közben a szennyező anyagok mellett általában oxitetraciklint is magukkal ragadnak. Amennyiben pedig az extraháló oldószer szelektív tisztító hatása csökken, tehát a kvaterner nitrogénvegyület és a szennyezések mellett oxitetraciklint is magával ragad, ezt utólagos vizes sósavoldattal történő extrakcióval visszanyerhetjük a szerves fázisból. Az extrakció hatásfokának említett csökkenéséért részben az anyalúg 15—20%-nyi metanoltartalma felelős, mely mindkét fázisban oldódik és rontja a megoszlások élességét.

Érdekes az n-butanol viselkedése az oldószerek között. Az n-butanol nem alkalmas az anyalúgok

extrakciós tisztítására, mert nagy az oldhatósága vízben, azonkívül nagy az oxitetraciklin-klórhidrát butanolban való oldékonysága.

Ezt az oldószert úgy sikerült extrakcióra alkalmassá tenni, hogy az extrakció szempontjából teljesen hatástalan oldószerek egyikével — mint a benzin, benzol, klórbenzol vagy széntetraklorid — összekevertük. Ezáltal romlott a butanol megoszlási hányadosa a vizes fázis felé, azonkívül csökkent az oxitetraciklin-hidroklorid oldékonysága a keverékoldószerben.

A keverékoldószerek befolyását az extrakcióra az 5. táblázat tünteti fel. Keverékoldószerek esetén 1 : 1 térfogatarány értendő.

5. táblázat

Eredeti hígított anyalúg aktivitása	3200	gamma/ml
10 ml anyalúg — 0,75 ml tetraklóretán	3180	„ „
10 ml anyalúg — 2,25 ml butanol	2650	„ „
10 ml anyalúg — 1,50 ml butanol — CCl_4	3000	„ „
10 ml anyalúg — 1,50 ml butanol — benzin	2940	„ „
10 ml anyalúg — 1,50 ml butanol — klórbenzol	3030	„ „
10 ml anyalúg — 1,50 ml butanol — benzol	2940	„ „

A megtisztított anyalúgokhoz kvaterner nitrogénvegyületet adva leválasztottuk kvaterner só alakjában az oxitetraciklint. Az így nyert csapadék mennyiségéből és oxitetraciklin-tartalmából számított hozamokat a 6. táblázat tünteti fel.

6. táblázat

Oldószer neve	Hozam %
Tetraklóretán	78,8
Izoamilalkohol	63,7
Kloroform	68,0
n-Butanol—CCl_4	69,0

Az anyalúgokból előállított kvaterner sóból sósavas metanollal ugyanúgy kristályos oxitetraciklin-hidroklorid nyerhető, mint az erjesztéses oldatokban kapott kvaterner sóból. Ily módon az erjesztéses oldatokból kinyert oxitetraciklin mennyisége 5—10%-kal növelhető.

Összefoglalás

Oxitetraciklint tartalmazó fermentlevek extrakciós körülményeit vizsgáltuk n-butanolt használva oldószerül. Kísérleteink során a következő eredményekhez jutottunk :

1. A fermentációs oldatot oxálsavval savanyítva és 2—2,5 p_H-n szűrve a micéliumtól, éles, extrakcióra alkalmas oldatot kapunk. Megállapítottuk, hogy az oxitetraciklin megoszlási hányadosát igen kedvezően befolyásoló faktor van a fermentlében. Modellkísérletekben igazoltuk, hogy a szerves bázisok bizonyos csoportja az extrakciónál jelentős „carrier" szerepet képvisel. A kalcium- és magnézium-ionok jelenléte bizonyos koncentrációig ezt a hatást tovább fokozza. A kalcium-ion jelenléte pedig néhány százalékos koncentrációban a megoszlást már jelentősen lerontja.

2. Az oxitetraciklin-klórhidrát kristályosítási anyalúgjainak tisztítási lehetőségeit vizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy az anyalúgok néhány oldószer, mint a tetraklóretán, kloroform, izoamilalkohol, glikolmonofeniléter és benzinlalkohol segítségével erősen savanyú közegben a kísérő szennyezésektől megtisztíthatók az oldat oxitetraciklin tartalmának lényeges csökkenése nélkül.

Az n-butanol, mely egymagában nem alkalmas extrakciós tisztításra, néhány extrakció szempontjából hatástalan oldószerrel — mint a benzol, klórbenzol, széntetraklorid vagy benzin — hígítva előnyös tisztító hatást mutat.

Az anyalúgok megtisztítása és oxitetraciklinre való feldolgozása által az oxitetraciklin termelés 5—10%-kal növelhető.

Munkánk folyamán nyújtott értékes útmutatásaiért köszönettel tartozunk *Bodánszky Miklós*nak, a kémiai tudományok kandidátusának.

A kísérletek elvégzésénél *Lőwinger László* vegyészmérnök nyújtott értékes segítséget. Fogadja ez úton is köszönetünket.

Studies on separation of oxytetracycline. *B. Kasszán* and *J. Gyimesi*

The conditions of extraction of brothes containing oxytetracycline were studied using n-butyl alcohol as a solvent. As a result of our experiments it was found :

1. Acidifying the brothes with oxalic acid and filtering them at p_H 2—2,5 the solutions were clear and could be extracted. It was found that brothes contain substances exerting an advantageous influence over the partition coefficient of oxytetracycline. We proved in our model experiments that a certain group of organic bases play the part of carrier in the extractions. The presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions increase the effect until a certain concentration. Ca^{2+} ions in a higher concentration deteriorate partition significally.

2. The possibility of purification of oxytetracycline hydrocloride mother liquors was studied. It was found that the mother liquors can be purified from the by products in a strong acid medium by extraction with several solvents, such as tetrachloroethane, chloroform, i-amyl alcohol, phenylcellosolve and benzyl alcohol without a considerable decrease in oxytetracycline contents.

N-Butyl alcohol is not suitable for extraction, but diluting it with some ineffective solvents such as benzene, chlorobenzene, carbon tetrachloride or petrol, the purification can be carried out.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet.
Érkezett : 1956. VI. 20.

Új elektrolizáló edény polarográfiás sorozatvizsgálatokhoz

JOSEPOVITS GYULA

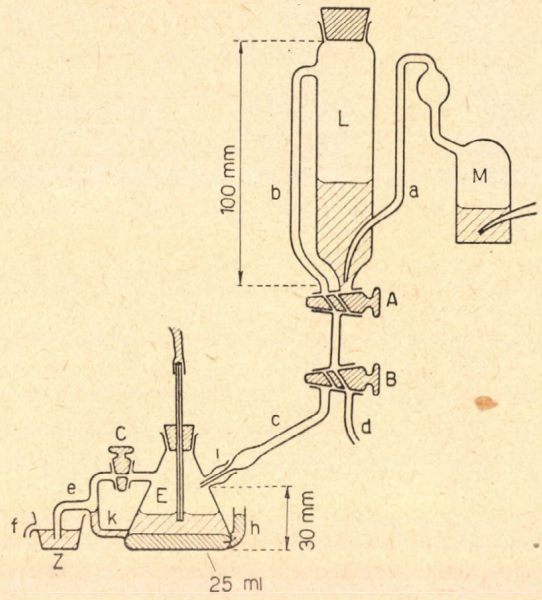
A polarográfiás meghatározások egyik nagy előnye a módszer gyorsasága, ami különösen alkalmassá teszi az ipari analitikában való bevezetésre. A vizsgálati anyagnak legtöbb esetben egyszerű és rövid ideig tartó előkészítése sorozatvizsgálatnál magával a polarografálással párhuzamosan, időveszteség nélkül végezhető. Időveszteséget jelent azonban a vizsgálati oldatból az oxigénnek indifferens gázzal történő kiűzése, ami igen sok esetben szükséges. Előnyös lehet ezenkívül sorozatvizsgálatoknál olyan megoldás, amely az oldatoknak az elektrolizáló edényben való cseréjét leegyszerűsíti vagy részben automatizálja. A berendezés egyik legérzékenyebb részének, a kapillárisnak megsérülése vagy törése ennél a munkafázisnál szokott előfordulni.

Éppen ezért az elektródedény a polarográfia fejlődése során igen sokszor módosult. Eltekintve az elektródedények különleges célokat szolgáló változataitól, az utóbbi években sok szerző írt le olyan megoldást, amely a fenti célok valamelyikének megoldására irányul. Ezek közül itt csak a legfontosabbakat kívánom megemlíteni. Ma már általánosan elterjedt a *Novák*[1] által szerkesztett elektródedény, amely a kétrészes edény alsó részének kicserélése útján teszi lehetővé az oldatcserét. Más megoldások[2] az úgynevezett átfolyásos oldatcsere elvén alapulnak, amely szerint az oldat leengedése és az új oldat betöltése erre a célra szolgáló csapokon át a kapilláris kiemelése nélkül elvégezhető. Egyes szerzők[3] a evegőtlenítés idejét igyekeznek lerövidíteni azáltal, hogy az nert gázt porlasztón keresztül vezetik az oldatba. Különválasztott ellenelektróddal történő munkánál az egyik törekvés az, hogy a polarografálandó oldat minél rövidebb ideig érintkezzék a vonatkoztatási elektród elektrolitjával, illetőleg agarral. Az egyik megoldás szerint[3] az oldatot a vonatkoztatási elektróddal a gázvezetőcső köti össze, amelyet csak a levegőtlenítés befejeztével töltenek meg az oldattal. Hasonló cél érhető el háromrészes cellával,[4] melynek középső része telített KCl-oldattal van töltve, és ez az oldat esetenként cserélhető.

A fenti célok vezettek a következőkben ismertetendő elektrolizáló edény megszerkesztésére is. Az edény mintapéldányát a megadott rajzok alapján *Fischer György* és *Grünwald Zoltán* üvegtechnikusok (Agrokémiai Kutató Intézet) készítették el. Az elektrolizáló edény vázlatos rajza az 1. ábrán látható.

Az edény két részből áll, az *L* és *M* edényeket magában foglaló levegőtlenítő részből, és a tulajdonképpeni (*E*) elektródedényből, melybe (fenékelektróddal történő mérés esetén) egyfuratú gumidugón keresztül nyúlik a kapilláris, és az anód külső csatlakozását képező *h* csőbe öntött higany — a Heyrovský-féle elektródedény megoldásához hasonlóan — beforrasztott platinadrót közvetítésével érintkezik az anódhigannyal.

Sorozatvizsgálatnál az *E* elektródedényben levő oldat polarografálása közben (*C* csap nyitott és *B* csap 1. (╲) állása mellett) *L* levegőtlenítő edényt a következő oldattal kiöblítjük, majd a mosófolyadékot *d* oldalcsövön át leengedjük. A mosás meg-



1. ábra
Az elektrolizáló edény vázlatos rajza
(Jelölések magyarázata a szövegben)

ismétlése után annyi oldatot öntünk *L* edénybe, hogy az *E* edény kiöblítésére és megtöltésére elég legyen. Ezután *L* edény dugóját (jól záró gumidugó vagy csiszolt üvegdugó) bedugjuk. Az *M* mosópalackon keresztül *a* csövön át bevezetett indifferens gáz, (melyet az edény mosása közben sem zártunk el, és így az a mosófolyadék keverésével megkönnyítette a kiöblítést) most levegőtleníti az oldatot, és *b* és *d* csöveken át távozik. A levegőtlenítés és az *E* edényben levő oldat polarografálásának befejezte után (ami így egyidejűleg történik) *B* csapot 2. (╱) helyzetbe fordítjuk, és *C* csapot zárjuk. Ekkor a gáz *E* edényből *k* kapillárison keresztül kiszorítja az oldatot és az esetleg felgyülemlett higany felesleget, amely *e* csövön keresztül *f* kifolyóval ellátott *Z* edénybe folyik, ahol a használt higany összegyűlik, az oldat ott maradó része pedig folyadékzárat képez, a levegő visszaáramlásának megakadályozására. Ezután *C* csapot megnyitva, *A* csap elfordításával *L* edényből kevés oldatot engedünk át *c* csövön keresztül *E*-be, majd a csapok visszaállításával ezt is kinyomatjuk. A mosás megismétlése után a szükséges mennyiségű polarografálandó oldatot *E* edénybe engedjük. Az oldatnak *L*-ben maradt feleslegét ezután a *d* oldalcsövön leengedjük. Ezután következhet a polarogram felvételének megindítása és ugyanakkor *L*

[1] *J.V. A. Novák:* Collection, *12.* 237. 1947.
[2] *F. C. Spurr:* Metallurgia, *45.* 52. 1952.
[3] *L. Meites, T. Meites:* Anal. Chem. *23.* 1194. 1951.
[4] *R. L. Pecsok, R. S. Juvet Jr.:* Anal. Chem., *27.* 165. 1955.

edény kiöblítése és megtöltése a következő oldattal, az előbb leírt módon.

M mosópalack az edény többi részétől különálló is lehet, gumicső csatlakozással. Lényeges, hogy *c* cső kihúzott része érintkezés nélkül érjen bele *E* edény *i* oldalcsövébe és az itt alkalmazott gumi csatlakozás könnyen mozdítható legyen, nehogy a buborékolás rázása átterjedjen *E*-re. Az edényzet két részét (*E*-t illetőleg *L*-et és *M*-et) célszerűen külön állványra szereljük.

Mivel a levegőtlenítés időtartama általában 5—10 perc, az itt leírt elektródedény használatával a vizsgálatsorozat elvégzésének időtartamát kb. felére csökkenthetjük. A vizsgálati oldat előzetes levegőtlenítésének előnye az is, hogy a higannyal csak a már levegőtlenített oldat érintkezik. További előny, különösen felületaktív oldatok polarografálásánál, hogy így kiküszöbölődik annak a kontaktus zavarnak a lehetősége, amit egyébként a levegőtlenítés közben az anód higanynak a gázbuborékoktól való felzavarása és cseppekre szakítása okozhat. Maga az oldatcsere és az elektródedény mosása leegyszerűsödik, és a higany szétszóródásának a veszélye is minimálisra csökken. Biztosítja a leírt megoldás a csepegő elektród állandó magasságát, és az anód higany fokozatos felfrissítése mellett annak állandó nívóját is.

A leírt elektródedény kalomel elektróddal is összekapcsolható, ebben az esetben *E* edény dugóján még egy furat van az agar-híd számára. Természetesen ilyenkor az anód higannyal kapcsolatos előnyök elesnek, viszont az előzetes levegőtlenítés eredményeként lényegesen lerövidül az oldatnak az agarral való érintkezési ideje is, ami csökkenti a szennyeződést.

Összefoglalás

Polarográfiás sorozatvizsgálatok céljára alkalmas elektrolizáló edényt szerkesztettem, melyben az oldat levegőtlenítése a tulajdonképpeni elektródedénytől elkülönítve, már az előző oldat polarografálása közben elvégezhető, és az oldatcsere levegőtől elzártan történik. A levegőtlenítéssel járó időveszteség megszüntetésén és az oldatcsere leegyszerűsítésén kívül az új elektródedény használata biztosítja a csepegő elektród állandó magasságát és megakadályozza a higany szétszóródását is. Különválasztott ellenelektród használata esetén csökkenti az oldatnak az agarral való érintkezési idejét, higany anód alkalmazásakor pedig kiküszöböli a higany jelenlétében történő levegőtlenítés hátrányait.

Ein neues Elektrolysengefäss für polarographische Serien-Analysen. *Gy. Josepovits*

Es wurde ein Gefäss für polarographische Serien-Untersuchungen konstruiert, in dem die Entlüftung der Lösung von dem eigentlichen Elektrolysengefäss getrennt, schon unter dem Polarographieren der vorigen Lösung verrichtet werden kann, und der Wechsel der Lösungen unter Luftabschluss geschieht. Die Verwendung des neuen Elektrolysengefässes versichert — ausser der Einstellung des durch die Entlüftung verursachten Zeitverlustes und ausser der Vereinfachung des Wechsels der Lösungen — auch die konstante Höhe der Tropfelelktrode, und verhindert das Zerstreuen des Quecksilbers. Bei Anwendung einer getrennten Gegenelektrode wird die Berührungszeit zwischen Lösung und Agar vermindert, im Falle von Bodenquecksilber-Anode werden dagegen die Nachteile der bei Gegenwart von Quecksilber stattfindenden Entlüftung eliminiert.

Budapest, Növényvédelmi Kutató Intézet.
Érkezett: 1956. V. 14.

Alumíniumklórizopropilát reakciója nátriumborohidriddel

(Előzetes közlemény)

GÁL GYÖRGY és KRASZNAI ISTVÁNNÉ

H. C. Brown[1] vízmentes $AlCl_3$-ot és $NaBH_4$-et dietilénglikoldimetiléteres oldatban reagáltatva, hatásos új redukálószert $[Al(BH_4)_3]$ állított elő.

Brown munkája adta a gondolatot, hogy hasonló körülmények között $Hlg \cdot Al(OR)_2$ típusú vegyületeket reagáltassunk $NaBH_4$-del, hogy a reakció folyamán keletkezett dialkoxi-alumínium-borohidrid származékok redukciós sajátságait vizsgálhassuk. Dietoxi- és diizopropoxi-alumíniumkloridból készítettük el a megfelelő borohidrid-származékokat.

$$(i\text{-}C_3H_7O)_2\,Al\cdot Cl + NaBH_4 = (i\text{-}C_3H_7O)_2\,AlBH_4 + NaCl$$

Az új vegyület hatásos redukálószernek bizonyult; NO_2-csoportot érintetlenül hagyva, dietilénglikoldimetiléteres, tetrahidrofurános, dietiléteres, egyes esetekben benzol + alkoholos oldatban —40— +75 C° hőmérsékletintervallumban reakcióba lépett aldehidekkel, ketonokkal, észterekkel, savakkal,

[1] *H. C. Brown, B. C. Subba Rao:* J. Amer. Chem. Soc., *78.* 1582. 1946.

savkloridokkal, amidokkal, nitrilekkel, epoxidvegyületekkel, laktonokkal, diszulfidekkel.

A reakcióegyenlet értelmében keletkező NaCl kiválása a reakcióelegyből (benzol — alkohol) bizonyítani látszik, hogy nem csupán az $Cl \cdot Al(OC_3H_7)_2$ által katalizált reakcióról van szó, hanem a reakcióegyenlet szerint valószínűleg a diizopropoxi-alumínium-borohidrid összetételnek megfelelő vegyület fejti ki specifikus redukáló hatását. Az új redukálószerrel vizsgálatainkat folytatjuk. A felsorolt vegyületcsoportba tartozó modelleken tanulmányozzuk a reakció optimális körülményeit. A folyamat reakciómechanizmusának felderítésével kapcsolatban elsősorban az alkoxi-csoportoknak a redukciónál kifejtett hatását illetve szerepét kívánjuk tisztázni.

Reaktion des Aluminiumchlorisopropylates mi Natriumborohydrid. (Vorläufige Mitteilung) *G. Gá* und *I. Krasznai*

Das Aluminiumchlorisopropylat tritt mit Natriumborohydrid in Diäthylenglycol-dimethyläther- oder Tetrahydrofuran-Lösung in Reaktion und entsteht wahrscheinlich eine Verbindung, die Diisopropoxy-aluminium-borohydrid $[(i\text{-}C_3H_7O\text{-})_2\text{-}AlBH_4]$ Zusammensetzung entspricht, welche Verbindung sich als sehr wirksames Reduktionsmittel erwiesen hat.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Kutató Laboratóriuma.

Érkezett: 1956. VIII. 26.

A cink-ezüst akkumulátor

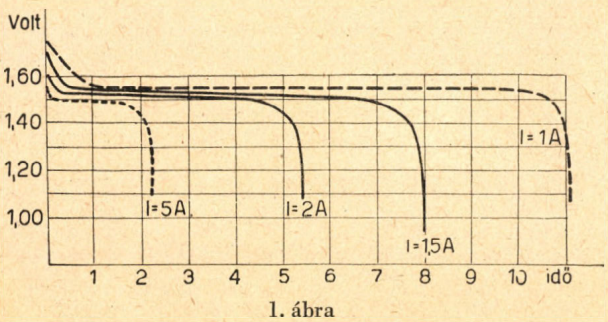
(Előzetes közlemény)

ZÖLD ERNŐ és KISS LÁSZLÓ

A cink és ezüst elektródok akkumulátorban való felhasználásának ötlete régi gondolat, de hosszú ideig iparilag mégsem gyártottak ilyen cellákat. Főleg *H. André*[1] munkásságának köszönhető, hogy napjainkban ezeket az akkumulátorokat külföldi államokban használják. Magyarországon a Budapesti Műszaki Egyetem Elektrokémiai Tanszékén foglalkoztunk ezzel az akkumulátorral.

A negatív sarkot képező cink elektródok aktív anyagát fémhálóra, perforált cink lemezre stb. préseltük. Erre a célra könnyen alakítható jó aktivitást és szilárdságot biztosító cinkoxidot és cinkport állítottunk elő. Tisztáztuk a különböző fémeknek, ólom, ón, higany stb. az elektród kialakítására és működésére gyakorolt hatását. *H. André* szabadalmait helyesnek tartva, mi is az elektród reverzibilis működését kívántuk elérni a szorosan rakott lemezekkel és a minimális mennyiségű elektrolittal, mert így várható, hogy a kisütés során keletkező cinkoxid és hidroxid az elektródok terében marad és ott helyben redukálódik fémmé.

Kidolgoztuk a pozitív elektród készítéséhez szolgáló ezüstpor előállítási körülményeit. Tapasztalatunk szerint a finom porból készült elektródok könnyen porlanak, pórusaik gyorsan eltömődnek, kapacitásukat hamarosan elveszítik, viszont a durva szemcséjű porból készült elektródok 1 g anyagra vonatkoztatott amperóra kapacitása nagyon kicsiny.



1. ábra

A maximális aktivitás elérése, párosítva a jó mechanikai szilárdsággal, nehéz feladat. Az ezüst elektrolitos oxidációjának, redukciójának potenciálgörbéje két lépcsőt mutat. E szerint kétféle oxid keletkezik: Ag_2O és Ag_2O_2 (peroxid), illetve más elképzelés szerint AgO a nagyobb vegyértékű oxid összetétele. Az oxidok szerkezetére vonatkozó vizsgálatokat még nem fejeztük be.

Az elektródokat mi is celofán hártyába burkoltuk. Megvizsgáltuk a celofán rétegek közé helyezett porózus diafragmák hatását az akkumulátor élettartamára. Edényzetünk polistirol volt.

Az akkumulátor elektrolitja 20—50%-os KOH-oldat. Kísérleteket végeztünk különböző só adalékok hatására vonatkozóan.

Több száz cella elkészítésével szerzett tapasztalataink alapján kidolgozott SH elektród típusú akkumulátorunk előnye a kis súlya és térfogata: 90 Wh/kg, illetve 200 Wh/liter. A kapocsfeszültség a terheléstől függ, értéke 1,5 V körül van (1. ábra). Összehasonlító vizsgálataink szerint ez év szeptemberében beszerzett, a mienkkel azonos súlyú és térfogatú külföldi cellák teljesítménye 25%-kal gyengébb, mint a saját készítésű akkumulátoroké.

[1] *H. G. André*; Bull. Soc. Franc. Elektriciens, *1.* 132. 1941. Szabadalmak: francia 813, 319, 824 022, 831 282, 926 470, 972 362 USA szabadalmak: 2594 709, 2 594 714, 2317 711.

Der Zink-Silber-Akkumulator. (Vorläufige Mitteilung) *E. Zöld* und *L. Kiss*

Es wurden die Umstände der Darstellung des Zink-Silber-Akkumulators und dessen Eigenschaften untersucht.

Budapesti Műszaki Egyetem Elektrokémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. IX. 30.

Ecetsavanhidrid és higany(II)acetát együttes alkalmazása jégecetes közegben történő titrálásoknál

(Előzetes közlemény)

GYENES ISTVÁN

Alifás és aromás aminok, heterociklusos bázisok stb. sósavas sói jégecetben oldva, higany(II)acetát hozzáadása után perklórsavval közvetlenül titrálhatók[1]. Acetilezhető és nem acetilezhető aminok keveréke esetében viszont bizonyos esetekben a szabad bázisok meghatározása is végrehajtható[2]. E két eljárás együttes alkalmazásával mód nyílik arra, hogy tercier aminok sósavas sóit határozzuk meg acetilezhető aminok sósavas sói mellett, anélkül azonban, hogy a sókból a bázisokat előzetesen felszabadítottuk volna. Elegendő olyan acetiláló keverék alkalmazása, melyben az ecetsavanhidrid és az ecetsavban oldott higany(II)acetát egymás mellett van. A módszer alkalmas gyógyszerként használt, molekulájukban tercier vagy kvaterner nitrogént tartalmazó olyan alapanyagok (és üzemi közbeeső termékek) meghatározására, melyben kísérő anyagként acetilezhető amin van jelen.

Az acetilezés időtartama, az acetiláló keverék anhidrid-tartalma, (tf.-%) és az alkalmazott jelzőoldat — mint pl. kristályibolya vagy krezolvörös — az acetilálandó amintól és bizonyos határon belül az aminkeverék arányától is függ.

1. táblázat

Bemért tercier amin, mg	Hozzámért acetilezhető amin, %*	Meghatározások száma	Talált tercier amin, %	Alkalmazott jelzőoldat
F 50—120	2—13 D	11	100,3±0,6	krist. ib.
F 53— 66	19—41 D	4	100,5±0,6	krezolvörös
G 57—114	2—13 D	8	100,3±0,3	krist. ib.
E 114	2—23 C	8	100,0±0,3	krist. ib.
E 10— 49	46—80 C	4	100,2±1,3	krezolvörös
H 103	2—44 C	9	99,7±0,6	krist. ib.
H 107	2—16 A	6	99,8±0,4	krist. ib.
H 30— 91	22—46 A	3	98,9±0,3	krezolvörös
J 60	2—25 A	9	99,6±0,2	krist. ib.
J 38— 99	20—40 A	5	99,3±0,8	krezolvörös
J 50	15—47 B	6	99,3±0,7	krezolvörös

* Százalékon az *aminkeverék* acetilezhető amin-tartalma értendő.

Modellkísérleteink során a következő acetilálható és tercier aminok sósavas sóival folytattunk kísérleteket: etilamin-HCl (A), dietilamin-HCl (B), benzilamin-HCl (C), piperidin-HCl (D), tribenzilamin-HCl (E), 1-piperidino-metilciklohexan-(2)on-HCl (F), 1-metil-4-fenilpiperidin-4-karbonsavetilészter-HCl (G), dibenzilaminoetilklorid-HCl (H), dietilaminoetilklorid-HCl (J). Az 1. táblázat a kísérletek összevont adatait tartalmazza.

A meghatározás lényege az, hogy 0,3—0,5 milliekvivalens mennyiségű tercieramin-csoportot tartalmazó vegyületet mérünk be és 20—40 ml acetiláló keverékkel 20—25 C°-on, 60—180 percig állni hagyjuk. Az acetiláló keverék 0,3 g higany(II) acetát és 40—80 tf.-% ecetsavanhidrid vegytiszta ecetsavval készült oldata. Acetilezés után a tercier amint 0,05 n jégecetes perklórsavval titráljuk kristályibolya vagy krezolvörös mellett a keletkezett acetilezett termék relatív bázicitásától és az aminelegy arányától függően.

Die Bestimmung von Hydrochloriden tertiärer Amine neben Hydrochloriden acetylierbarer Amine. (Vorläufige Mitteilung) *I. Gyenes*

Die Bestimmung von Hydrochloriden unacetylierbarer alifatischer und aromatischer Amine sowie Hydrochloriden heterozyklischer Basen in Anwesenheit von Hydrochloriden acetylierbarer Amine ist durchführbar, wenn Quecksilber(II)-acetat und Essigsäureanhydrid gleichzeitig verwendet werden. Die Dauer der Acetylierung beträgt 60—180 Min. Nach Ablauf dieser Zeit können die nicht acetylierten Amine mittels 0,05 n Perchlorsäure in Eisessig titriert werden. Die Menge der Hydrochloride der acetylierbaren Amine kann 2—25%, in gewissen Fällen 2—80% des Gesamtamingemisches ausmachen. Angewandte Indikatoren: Krystallviolett oder Kresolrot. Folgende Aminhydrochloride wurden bestimmt: Äthylamin, Diäthylamin, Benzylamin, Piperidin, Tribenzylamin, 1-Piperidino-methylzyklohexanon-(2), 1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureester, Dibenzilaminoäthylchlorid, Diäthylaminoäthylchlorid.

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár analitikai laboratóriuma.

Érkezett: 1957. I. 28.

[1] *C. W. Pifer, E. G. Wollish:* Anal. Chem., *24.* 300. 1952.

[2] *Ch. D. Wagner, R. H. Brown, E. D. Peters:* J. Amer. Chem. Soc. *69.* 2609. 2611. 1947.

Fenolok és karbonsavak meghatározása egymás mellett

(Előzetes közlemény)

GYENES ISTVÁN

Korábbi közleményeinkben[1] beszámoltunk az azoibolya (p-nitro-benzolazorezorcin) alkalmazási területéről vízmentes közegben, káliummetiláttal történő titrálásoknál. Az indikátornak különböző szerves oldószerekben, mint pl. piridin—aceton keverékben kétlépcsős színátcsapása van : a „savas" sárgából narancsvörösre, majd narancsvörösből a kékes-ibolya „lúgos" színre. Azoibolya alkalmazásával bizonyos esetekben módunk van arra, hogy karboxiltartalmú és fenoloshidroxil-tartalmú vegyületeket egymás mellett is meghatározhassunk. Az első átcsapás a karboxilcsoport, míg a második a fenoloshidroxil-csoport ekvivalenciapontjának felel meg. Az azoibolya bizonyos esetekben akkor is alkalmazható, ha a két említett funkciós csoport egyazon molekulán van. Az alábbi táblázat néhány kísérlet adatait tartalmazza.

1. táblázat

Bemért mennyiség mg	Meghatározások száma	Talált mennyiség mg
A 40—160+83—140 C	6	99,7 ± 0,9% A + 99,8 ± 0,9% C
A 120—240+37—102 D	9	100,0 ± 0,9% A + 99,1 ± 0,8% D
B 122—257	5	98,8 ± 0,8% karboxilcsoport meghatározása alapján, illetve 99,0 ± 0,8% a fenoloshidroxil-tartalom alapján
B 126—205	5	98,9 ± 0,8%, illetve 99,5 ± 0,8%

A = fenilkinolinkarbonsav, B = 3-oxi-2-fenilkinolin-4-karbonsav, C = 8-oxikinolin, D = fenol.

[1] *Gyenes I.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 237. 239, 242. 1956.

A meghatározás a következő : a vizsgálandó anyagból vagy anyagkeverékből bemérünk annyit, hogy titrálásakor 6—10 ml 0,1 n $KOCH_3$ fogyjon. A mintát azoibolya mellett semlegesített aceton—piridin 85+15 arányú oldószerelegy 30—40 milliliterében oldjuk. Ezt követően 0,1 n káliummetoxiddal titráljuk narancspiros (első) átcsapásig, mely a karboxil-csoport, majd ezután kékes-ibolya színre, mely a fenolos hidroxil ekvivalenciapontját jelzi. Az oldószerben sárga színnel oldódó vegyületeknél azonban a jelzőoldat színátcsapása eltérő : így pl. 8-oxikinolin esetében mohazöld. Az azoibolya alkalmasnak mutatkozik olyan dikarbonsavak differenciáló titrálására is, melynél a karboxilcsoportok vízben mért disszociáció-különbsége nem kevesebb mint 10^5 (pl. maleinsav).

Die Anwendung von Azoviolett als Indikatorlösung bei gleichzeitiger Bestimmung von Phenolen und Carbonsäuren in wasserfreiem Medium. (Vorläufige Mitteilung) *I. Gyenes*

Azoviolett besitzt in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z. b. Aceton—Pyridin, einen zweistufigen Farbumschlag. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Carboxyl- bzw. Phenolhydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen zeigt der erste Farbumschlag — gelb—orangerot — den Equivalenzpunkt der Karboxylgruppe, der zweite Farbumschlag — orangerot—bläulichviolett — den des phenolischen Hydroxyls an. Im Falle von 3-Oxy-2-phenylchinolin-4-carbonsäure ist die Bestimmung dieser Gruppen mit zwei Funktionen möglich, obzwar die Gruppen an demselben Molekül gebunden sind.

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár analitikai laboratóriuma.

Érkezett : 1957. I. 28.

Rövid közlemény

Víz deutériumoxid-tartalmának meghatározása fagyáspont-méréssel

CZIKE KÁLMÁN és FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA

Az irodalomban *V. K. LaMer*, *W. C. Eichelberger* és *H. C. Urey* vizsgálta azt a kérdést, hogy a $H_2O—D_2O$ elegy fagyáspontja hogyan változik az elegy összetételével[1]. Mérési adataik kis koncentrációkra vonatkoznak, igen nagy mérési közökkel. (39,9%-tól 94,6% között nincs mérési adat.)

Ezen a nyomon elindulva megkíséreltük a fagyáspont meghatározását alkalmazni folyadékok deutériumoxid-tartalmának megmérésére. Lényeges követelmény a fagyáspont mérésének alkalmazásakor az, hogy az elegy összetételével a fagyáspont lineárisan változzon, mert különben sűrű kalibrációs görbét kell felvenni. Ez a feltétel akkor teljesülhet, ha a $H_2O—D_2O$ elegy a hibahatáron belül ideális elegyként viselkedik.

A minta előkészítése

A minta gondos tisztítása igen fontos, mert a szennyeződések fagyáspontcsökkenést okoznak. A tisztítást az előző dolgozatunkban leírt módon hajtottuk végre[2]. Mérés után a

[1] *V. K. LaMer, W. C. Eichelberger* és *H. C. Urey* : J. Amer. Chem. Soc., *56.* 248. 1934.

[2] *Czike Kálmán* és *Fodorné Csányi Piroska* : Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 385. 1955.

mintát újra desztilláltuk és az eredményt akkor fogadtuk el helyesnek, ha a két érték a hibahatáron belül megegyezett.

A minták mérése

Méréseinket a fagyáspontcsökkenés meghatározására szolgáló készülékben végeztük, azzal a módosítással, hogy a legbelső edény alját elszűkítettük annyira, hogy a keverő és a hőmérő éppen elférjen. Ezzel a méréshez szükséges anyagmennyiséget 8—10 ml-re csökkentettük. A hőmérsékletet ± 0,005 C° pontossággal mértük Beckmann-hőmérővel. A hőmérő 0 pontját ismételten meghatároztuk a fentiek szerint desztillált vízzel. Az ellenőrző minta deutériumoxid-koncentrációját 6%-ig úszós sűrűségméréssel, e fölött piknométeres módszerrel határoztuk meg. A piknométer térfogata 4,256 ml volt.

1. táblázat

D_2O s.-% ± 0,04 piknométerrel	Az elegy fagyáspontja	D_2O s.-% ± 0,13 fagyáspontból
2,54	0,095	2,43
4,05	0,155	4,07
5,73	0,210	5,52
9,85	0,377	9,94
15,32	0,590	15,52
20,00	0,755	19,86
24,70	0,940	24,73
31,30	1,185	31,18
42,61	1,615	42,50
52,00	1,975	51,84
59,08	2,250	59,21
64,50	2,455	64,34
69,40	2,635	69,34
75,63	2,875	75,65
82,01	3,120	82,10

2. táblázat

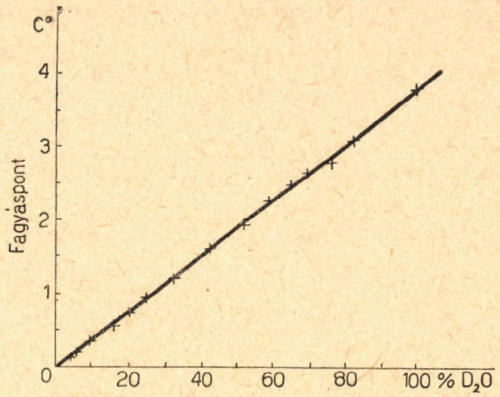
A fagyáspont függése a túlhűtéstől

D_2O s.-% piknométerrel	Túlhűtés C°	Fagyáspont	D_2O s.-% fagyáspontból
2,54	0,8	0,090	2,37
	1,1	0,095	2,50
	2,0	0,095	2,50
	2,9	0,092	2,42

Mérési eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Irodalmi adatok szerint a 99,99%-os deutériumoxid fagyáspontját 3,80 C°-nak vettük. A 2. táblázat a fagyáspont függését mutatja a túlhűtés fokától. Az eredményeket grafikusan ábrázolva az 1. ábra mutatja.

Az eredmények értékelése

Méréseink azt mutatják, hogy a $H_2O—D_2O$ elegy fagyáspontja lineárisan változik az összetétellel. Az eredmények függetlenek a túlhűtés fokától (0,8—2,9 C° között). A szilárd



1. ábra
$H_2O—D_2O$ elegy fagyáspontjának függése a koncentrációtól

fázis tehát a két komponens szilárd oldata és úgy viselkedik, mintha egyetlen anyag volna. Ez a tapasztalat megegyezik *Urey*[1,3] méréseivel, aki azt találta, hogy frakcionált kristályosítással nem lehet a víz két izotopját szétválasztani. A mérés abszolút pontossága ±0,13% D_2O, ezért nagy deutériumoxid-koncentrációnál (10% fölött) jól alkalmazható.

A mérés előnye az, hogy gyors, kényelmes, nem szükséges a kalibrációs görbét ismételten felvenni. Míg a sűrűségmérésen alapuló módszerek a valódinál nagyobb deutériumoxid-tartalmat mérnek, a szennyezések miatt fellépő fagyáspontcsökkenés itt kisebb koncentrációt ad.

E helyen is köszönetet mondunk *Simonyi Károly* egyetemi tanárnak, a Központi Fizikai Kutató Intézet Atomfizikai Osztálya vezetőjének, aki munkánkat figyelemmel kísérte, és *Trencséni Dezsőné* technikai munkatársunknak.

Összefoglalás

Folyadékok deutériumoxid-tartalmának meghatározására az elegy fagyáspontjának mérését alkalmaztuk.

Megállapítottuk, hogy a $H_2O—D_2O$ elegy fagyáspontja lineárisan változik az összetétellel.

A mérés pontossága ±0,13 abszolút D_2O s.-%.

Determination of deuteriumoxid concentration in water by freezing-point measurement. *K. Czike* and *P. F. Csányi*

We determined the deuteriumoxid concentration of liquids measuring the freezing-point of the mixture.

It has been prooved, that freezing-point alters linearly in function of concentration.

Accuracy of measurement is ± 13 absolute D_2O%.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete.

Érkezett: 1955. IX. 30.

[3] *M. Dezelic:* Bull. Soc. Chim. Roy. Youg., 7. 65. 1936.

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: 335—782.
Készült 1060 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Budapest, Gerlóczy utca 2. — 41807/57 — Felelős vezető: Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam, 1957. április—május

A litiumüveg elektród lúgos hibájának temperatúrafüggéséről

CSÁKVÁRI BÉLA és MURÁNYI SIMON

Lengyel és munkatársai[1] litiumtartalmú alkáliérzéketlen 13-as p_H-ig használható üvegelektródról tettek közlést, amelynek összetétele a következő: Li_2O 12,0 súly-%, BaO 20,6 súly-%, SiO_2 67,4 súly-%*. Az üvegelektród lúgos hibájának számításánál érvényesnek bizonyult a *Jordan*[2] által a *Mac Innes* és *Dole*[3]-féle üvegre alkalmazott empirikus formula:

$$\log \Delta p_H = A\, p_H' + B \log m - C$$

ahol $\log \Delta p_H$ = a lúgos hiba logaritmusa
p_H' = az üvegelektróddal mért p_H
m = az oldat alkáli-ionkoncentrációja.

A konstansok értékei — amelyek az elektródüveg összetételének függvényei — 20 C°-on a következőknek adódtak:

1. táblázat

Az oldat alkáli-ionja	*A*	*B*	*C*
Litium	0,5	0,9	6,70
Nátrium	0,27	0,85	4,25
Kálium	0,13	0,60	3,20

A jelen vizsgálat célja annak — a gyakorlati felhasználás szempontjából is fontos — kérdésnek a tisztázása, hogy a hőmérséklet hogyan befolyásolja az elektród lúgos hibáját a leggyakrabban előforduló nátrium-iontartalmú oldatokban. A vizsgálatot úgy végeztük el, hogy a különböző p_H-jú, nátrium-ionkoncentrációjú és hőmérsékletű oldatba helyeztük a mérendő üvegelektródot és a hidrogén elektródot; az így kapott elem (I) elektromotoros erejét mértük.

(+) Ag |AgCl| belső oldat |üveg| kalibráló oldat $|H_2(Pt)$ (−) (I)

Ha feltételezzük, hogy az üvegelektród belső és külső felülete hidrogén elektródként magasabb hőmérsékleten is követi a Nernst-formulát — ami *Wengel* és *Schrodt*[4] mérései szerint a Mac Innes és Dole-féle üveg esetén igazolást nyert — akkor az üvegelektródnál fellépő aszimmetriapotenciált[1] korrekcióba véve az I elem elektromotoros ereje megfelel a II elem elektromotoros erejének

(+) Ag |AgCl| belső oldat $|H_2$ (Pt) (−) (II)

Meghatároztuk az I és II elem elektromotoros erejét; az ugyanazon hőmérsékleten mért értékek különbsége (Δ EME) közvetlenül a lúgos hibát mutatja. A fenti cellaösszeállítást használva diffúziós potenciál nem léphet fel.

Az elektromotoros erő mérését kompenzációs elven működő elektronikus mérőkészülékkel (Radiometer 3i) végeztük. A mérési pontosság $\pm 0{,}5$ mV volt. A mérés ideje alatt a termosztát hőmérsékletét $\pm 0{,}5$ C° pontossággal tartottuk. A hidrogén elektródhoz használt hidrogéngázt, oxigénszennyezésének eltávolítására, Pt-azbeszten vezettük át 300 C°-on és segédtermosztáttal temperáltuk a mérés hőmérsékletére. A mérésekhez nátrium-hidroxid—citrát és nátriumhidroxid—glikokoll puffereket használtunk, melyek nátrium-ionkoncentrációját nátriumklorid adagolásával változtattuk. Az oldatok p_H-jának meghatározása ugyanazon hőmérsékleten történt, mint az oldatoknak kalibráló oldatként való felhasználása.

A méréseket 6 db Labor-gyártmányú, valamint 4 db az előbbivel azonos összetételű, saját készítésű elektródon végeztük. Az eredményeket a 2. táblázat tünteti fel. Megjegyzendő, hogy a táblázatban szereplő adatok 4—10 db elektródon végzett mérések középértékét jelentik. A középértékektől való szórás a hőmérséklet emelésével nő és a következőképpen alakul:

40 C°-on: $\pm 0{,}03\ p_H$ 60 C°-on: $\pm 0{,}04\ p_H$
80 C°-on: $\pm 0{,}06\ p_H$

A mérési eredmények az 1. ábrán is láthatók. Az abszcisszán az oldat p_H-ját, az ordinátán a lúgos hibát tüntettük fel.

[1] *Lengyel B., Csákvári B., Till F.* és *Boksay Z.*: Magy. Kém. Lapja, *9*. 265. 1954.

* Az elektródot iparilag a Laboratóriumi Felszerelések Gyára (Labor) állítja elő.

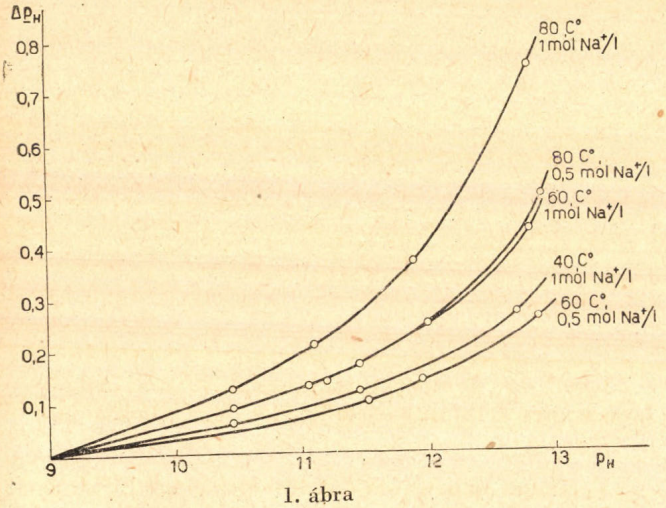
[2] *D. O. Jordan:* Trans. Far. Soc. *34*. 1305. 1938.

[3] *D. A. Mac Innes, M. Dole:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *1*. 57. 1929.

[4] *Wengel E., Schrodt N.*; Naturwiss., *30*. 1942. 567.

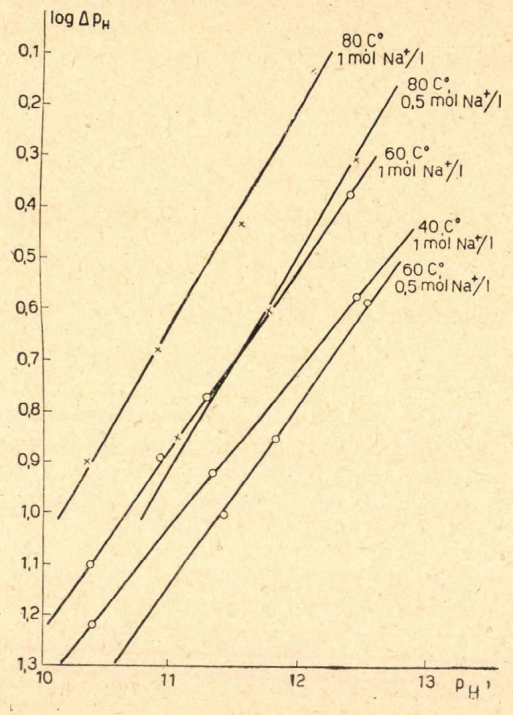
2. táblázat

Puffer			Δ EME	Δ pH	pH′
pH-ja	hőmérséklet, C°	[Na^+] mól/l	mV		
3,70	40	1	—	—	3,70
5,78	40	1	—	—	5,78
9,05	40	1	—	—	9,05
10,45	40	1	4	0,06	10,39
11,45	40	1	7	0,12	11,33
12,70	40	1	17	0,27	12,43
9,05	60	1	—	—	9,05
10,45	60	1	5	0,08	10,37
11,05	60	1	8,5	0,13	10,92
11,45	60	1	11	0,17	11,28
12,80	60	1	28	0,43	12,37
5,75	80	1	—	—	5,75
9,05	80	1	—	—	9,05
10,45	80	1	8,5	0,125	10,33
11,10	80	1	14,5	0,21	10,89
11,88	80	1	26	0,37	11,51
12,80	80	1	52	0,75	12,05
11,52	60	0,5	6,5	0,10	11,42
11,94	60	0,5	9	0,14	11,80
12,87	60	0,5	17	0,26	12,61
11,20	80	0,5	9,5	0,14	11,06
11,99	80	0,5	17	0,25	11,74
12,90	80	0,5	35	0,50	12,40
13,00	80	0,1	17	0,25	12,75



1. ábra

A Jordan-egyenlet alkalmazhatóságának szemléltetése céljából a 2. ábrán az abszcisszán a p_H'-t, s az ordinátán a log Δp_H-t tüntettük fel. Az ábrából látható, hogy a log Δp_H lineáris függvénye a p_H'-nak, tehát a Jordan-egyenlet magasabb hőmérsékleten is érvényes. A mérési eredményekből kiszámítottuk a Jordan-egyenlet konstansait 40, 60 és 80 C°-ra vonatkozóan. A 3. táblázatban látható az eredmény, kiegészítve a 20 C°-ra vonatkozó ismert adatokkal.

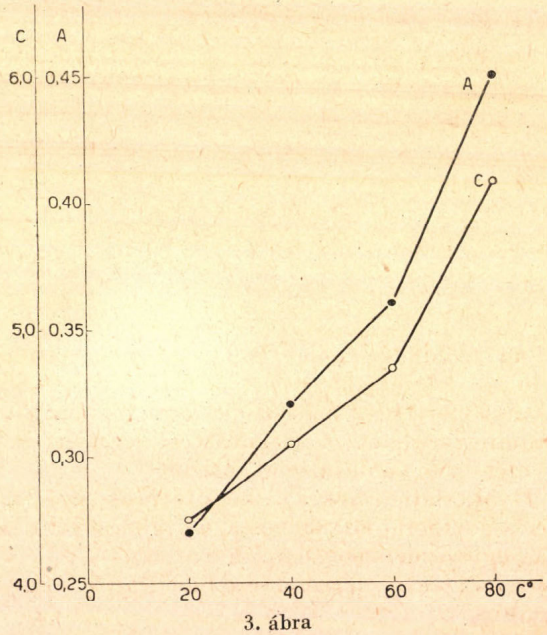


2. ábra

3. táblázat

Az oldat hőmérséklete, C°	A	B	C
20	0,27	0,85	4,25
40	0,32	0,85	4,55
60	0,36	0,85	4,84
80	0,45	0,85	5,58

E konstansoknak a hőmérséklet függvényében való változása a 3. ábrán van grafikusan feltüntetve. Látható, hogy 20—60 C° között a *C* változása



3. ábra

lineáris, A változása is közelítőleg lineáris. A és C számértékének változása 20—60 C° között a következőképpen számítható :

$$A = 0{,}27 + 0{,}0023\ (t-20)$$

$$C = 4{,}25 + 0{,}015\ (t-20)$$

Ezek felhasználásával $\log \Delta p_H$-nak a hőmérséklettől való függése :

$$\log \Delta p_H = p_H' \left[0{,}27 + 0{,}0023\ (t-20)\right] + B \log m - \left[4{,}25 + 0{,}015\ (t-20)\right]$$

Az egyenlettel számított értékeknek a mérési eredménnyel való egybevetésére közöljük a 4. táblázatot

4. táblázat

Puffer [Na^+] mól/l	Puffer hőmérséklet, C°	p_H'	Δp_H mért	Δp_H számított
1	40	10,39	0,06	0,06
1	40	11,33	0,12	0,12
1	40	12,43	0,27	0,27
1	60	10,37	0,08	0,08
1	60	10,92	0,13	0,13
1	60	11,28	0,17	0,17
1	60	12,37	0,43	0,41
0,5	60	11,42	0,10	0,10
0,5	60	11,80	0,14	0,14
0,5	60	12,61	0,26	0,27

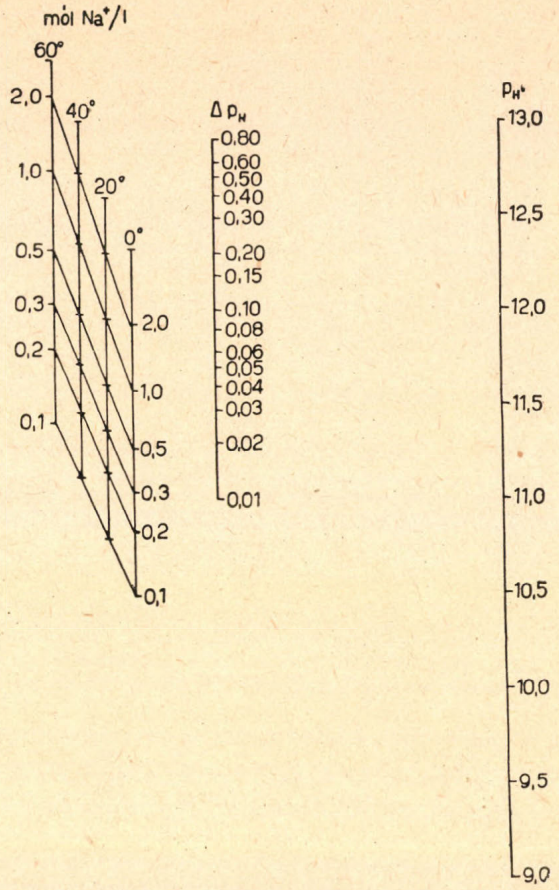
A és C értékét 0 C°-ig extrapoláltuk ; ezek felhasználásával számított Δp_H helyességét mérésekkel ellenőriztük és jó egyezést találtunk (5. táblázat).

5. táblázat

Puffer [Na^+] mól/l	Puffer hőmérséklet, C°	$\Delta p_H'$	Δp_H mért	Δp_H számított
1	8	12,79	0,12	0,11
2	8	12,77	0,19	0,20
1	0	12,80	0,10	0,08
2	0	12,82	0,14	0,15

Az előbbi egyenlet 80 C°-ra nem érvényes. Erre a hőmérsékletre $A = 0{,}45$, $B = 0{,}85$ és $C = 5{,}58$ értékek felhasználásával alkalmaztuk a Jordan-egyenletet. A számított és mért értékek jó egyezése a 6. táblázatban látható.

Gyakorlati célokra elkészítettünk egy kalibrációs nomogramot, melynek a segítségével a lúgos hiba egyszerűen megállapítható, mint a p_H', a hőmérséklet és a nátrium-ionkoncetráció függvénye (4. ábra).



4. ábra

6. táblázat

A puffer [Na^+]-ja, mól/l	p_H'	Δp_H mért	Δp_H számított
1	10,33	0,12	0,12
1	10,99	0,21	0,21
1	11,51	0,37	0,40
1	12,05	0,75	0,72
0,5	11,06	0,14	0,14
0,5	11,74	0,25	0,27
0,5	12,40	0,50	0,52
0,1	12,75	0,25	0,26

Über die Temperaturabhängigkeit des Alkalifehlers des Lithiumglaselektrodes. *B. Csákvári* und *S. Murányi*

Verfasser haben den Alkalifehler eines Lithiumglaselektrodes zwischen 0 und 80° C gemessen. Die Jordansche Gleichung erwies sich bei diesen Temperaturen als gültig ; bis 60° C sind die Konstanten A und C eine lineare Funktion der Temperatur, dagegen ist B von der Temperatur unabhängig. Es wurde für praktische Zwecke, zur raschen Bestimmung des Alkalifehlers ein Nomogramm konstruiert.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Intézete.

Érkezett : 1956. III. 28.

Coulometriás titrálás állandó áramerősséggel

Egy új elektronikus áram- és feszültségstabilizátor hitelesítése

SZALONTAI KÁROLY és SZENDREY ISTVÁN

A coulometriás titrálásnak az alapgondolata és az első gyakorlati kidolgozása magyar kémikusok nevéhez fűződik. *Szebellédy L.* és *Somogyi Z.* 1938-ban preciziós acidi-alkalimetriás és bromometriás méréseket végzett ezzel a módszerrel[1]. A coulometria azóta különösen a legutóbbi évtized alatt jelentős fejlődésen ment keresztül. Az alapelve azonban ma is ugyanaz.

A coulometriás titrálásoknál a Faraday-törvényt alkalmazzák analitikai célokra. A meghatározások elektrolízissel történnek. Az elektrolízis célja azonban nem a jól mérhető fém- vagy oxidbevonat kiválasztása az elektródra, hanem a „titrálószer" termelése elektrolitos oxidációval, illetve redukcióval. Ez a folyamat végbemehet magában a titráló edényben. Ekkor az elektrolízissel termelt „mérőoldat" keletkezése után nyomban reagál a meghatározandó ionnal. Az elektrolízis elvégezhető külön cellában is. Ilyenkor a termelt reagens kapillárison át folyamatos áramlással jut a titráló edénybe. A módszer a fenti sajátságok alapján az elektrogravimetria analógiájára *elektrovolumetriának* is nevezhető.

A végpontjelzésre a titrimetriában szokásos módszerek alkalmazhatók. Legelterjedtebb a potenciometriás és az amperometriás végpontjelzés. A színindikátorok használatánál összehasonlító oldatot kell alkalmazni, hogy a módszer kellően pontos legyen.

A coulometriás titrálásoknál a mérőoldat térfogata helyett a végpontig átfolyt elektromosság mennyiségét mérjük, s ebből számítjuk ki Faraday törvénye alapján a

$$Q = \frac{A}{n \cdot F} i \cdot t$$

képlet segítségével a meghatározandó ion mennyiségét, ahol A az atomsúly, n a vegyértékváltozás, F a Faraday-féle szám, i az áramerősség amperekben, t az idő másodpercekben és Q a meghatározandó ion mennyisége grammokban.

A Faraday-törvény természetesen csak akkor képezi a számítás alapját, ha az elektrolízis 100%-os hatásfokú. Ennek az elérése elé azonban sok esetben igen komoly akadályok tornyosulnak. Így csak szigorúan megszabott kísérleti feltételek között oldható meg. A coulometriás eljárásnál az elektromosság mennyiségének mérése is nehézkesebb, mint az általában alkalmazott titrálásoknál a fogyott mérőoldat térfogatának a leolvasása a bürettán. Így felmerül az a kérdés, hogy mikor létjogosult a körülményesebb coulometriás módszer a közönséges titrálással szemben. Az eljárás elsősorban a mikro- és ultramikroanalízis területén alkalmazható előnyösen. Elektromos árammal ugyanis a reagens olyan finom adagolása is aránylag könnyen megoldható, amilyen térfogatos eszközökkel csak igen nehezen vagy egyáltalán nem valósítható meg. Előnyös továbbá olyan makrotitrálásoknál is, amelyeknél a mérőoldat elkészítése, eltartása és a beállítása az illető reagens kémiai természeténél fogva külön problémát okoz (titanometria, sztannometria stb.). Az utóbbi esetben előnyös ugyanis, hogy a coulometriás titráláshoz nem kell mérőoldatot készíteni. Így az ezzel kapcsolatos hibalehetőség is kiküszöbölődik. A coulometria az automatizálás szempontjából is nagy lehetőségeket rejt magában. Erre ugyanis az elektromos áram alkalmasabb, mint a mérőoldat térfogatos adagolása.

A coulometriás titrálások mindaddig nagyon nehézkesek voltak, amíg a fogyasztott elektromosság mennyiségét kémiai coulombméterekkel mérték. *Szebellédy* és *Somogyi* a titráló cellával sorba kapcsolt ezüstcoulombmétert használta. Más szerzők a hosszadalmas kezelést igénylő coulombméterek helyett az elektromos töltés mennyiségének mérését úgy oldották meg, hogy *állandó* áramerősséggel végezték el az elektrolízist és órával mérték az elektrolízis idejét. Az elekrolízisre használt coulombokban mért töltésmennyiség ugyanis a

$$q = \int I \cdot \mathrm{d}t$$

egyenlet segítségével kiszámítható, ha I az áramerősség amperekben, t pedig a másodpercekben mért idő.

Ha I = konstans, akkor $q = I \cdot t$

Így az átfolyt coulombok számát egyszerű szorzással nyerhetjük.

Az áramerősséget eleinte szabályozható ellenállással tartották állandó értéken[2]. Jelentős előrehaladást jelent az olyan elektronikus áramstabilizátorok alkalmazása, amelyek az áramerősséget a titrálás ideje alatt automatikusan a kívánt értéken tartják[3].

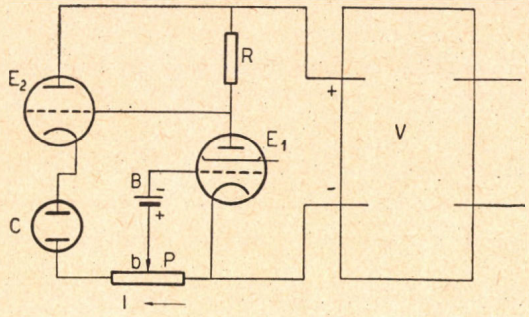
A fenti célnak megfelelő áramstabilizátor építése az irodalomban közölt kapcsolási rajzok alapján a megadott elektroncsövek és egyéb alkatrészek hiányában nem volt elvégezhető. Ezért a rendelkezésre álló kapcsolási rajzok áttanulmányozása után főleg a Reilley—Adams—Furman-féle áram-

[1] *Szebellédy L.* és *Somogyi Z.*: Z. anal. Chem., 112. 313. 323. 332. 385. 391. 395. 400. 1938.

[2] *J. W. Sease, C. Niemann* és *E. H. Swift:* Anal. Chem., *19.* 197. 1947.
J. Epstein, H. A. Sober és *S. D. Silver:* Anal. Chem., *19.* 675. 1947.
W. D. Cooke és *N. H. Furman:* Anal. Chem., *22.* 896. 1950.

[3] *D. J. Meier, R. J. Myers* és *E. H. Swift:* J. Amer. Chem. Soc., *71.* 2340. 1949.
D. D. De Ford, C. J. Johns és *J. N. Pitts:* Anal. Chem., *23.* 938. 941. 1951.
W. N. Carson dr.: Anal. Chem., *22.* 1565. 1950.

stabilizátor[4] elve alapján hazai elektroncsövekből építettünk egy közvetlenül a hálózatról működő áram- és feszültségtabilizátort. A készülék működésének az alapelvét először egy leegyszerűsített kapcsolási rajzon ismertetjük (1. ábra).



1. ábra

A V-vel jelzett egység egy elektronikus feszültségstabilizátor. Ennek áramkörében van a P potenciométer, a C titráló cella és az E_2 elektroncső. Az E_1 elektroncsövet is a V stabilizátor látja el anódárammal. A cella bekapcsolásakor az I áram keresztülfolyik a P potenciométeren. Az utóbbi egy részén a B telep feszültségéhez közel eső nagyságú feszültségesés lép fel. Így megindul az E_1 cső anódárama, ami az R ellenálláson feszültségesést eredményez. Az R feszültségesése az E_2 cső áramát a rácsfeszültség szabályozásával lecsökkenti olyan értékre, amilyenre a P potenciométer leágazásával beszabályoztuk. Az E_1 cső mint egyenfeszültségerősítő működik. Ennek az erősítésétől függ a megengedhető relatív áramerősség-változás nagysága: $\frac{\Delta I}{I}$. A ΔI áramerősség-változás a potenciométer b pontja és az E_1 cső katódja között ugyanis $\Delta I \cdot R_p$ feszültségesést eredményez, melyet az E_1 cső, a neki megfelelő μ_D dinamikus erősítési tényezője szerint $\Delta u = \Delta I \cdot R_p \cdot \mu_D$ értékre erősít. Az E_2 cső S_D dinamikus meredekséggel működve, a Δu vezérlő feszültségváltozásból a katódkörében $S_D \cdot \Delta u$ áramváltozást idéz elő, mely az eredeti ΔI-től csak igen kis mértékben különbözik. A nagy erősítés tehát az E_1 csőnél a visszaszabályozás hibáját csökkenti. A μ_D a fenti feltételből számítva:

$$\mu_D \simeq \frac{1}{R_p \cdot S_D}$$

tehát az E_2 cső dinamikus meredekségétől is függ. A meredekség viszont csökkenő E_2 katódáramnál csökken, ami nagy erősítési tényezőt igényel az E_1 csőnél; tehát mivel ez konstans, kis áramoknál a műszer pontossága is csökken. Kis áramoknál a méréshatár beállítása miatt az R_p is csökken, amit további μ_D növekedéssel lehetne kompenzálni.

A névleges áramtól való eltérést a következő tényezők befolyásolják még:

1. a V feszültség megváltozása,
2. a C cella-ellenállás változása és
3. a P potenciométer ellenállás-változása.

1. A V tápfeszültség változását gondos feszültségstabilizálással kell megakadályozni. Több ismert módszer felhasználásával történt a stabilizáció megoldása. A felhasznált elektroncsövek fűtőáramát a (T_2) stabilizáló transzformátor szolgáltatja. Az egyenirányító PV 20/600 cső (2. ábra) a névleges hálózati feszültségnél 400 volt egyenfeszültséget állít elő. Az $L = 6$ Hy vasmagos fojtótekercs, valamint a $C_2 — C_5$ elektrolitikus kondenzátorok a szűrésről gondoskodnak. Az anódáram teljes egészében átfolyik a hat párhuzamosan kapcsolt trióda üzemmódban használt UBL 21 csöveken. Az UBL 21 csövek rácsfeszültségét az ECC 40 csővel kiképzett galvanikus csatolású egyenfeszültség-erősítő fokozat állítja elő. Névleges hálózati feszültségnél és egyenáram terhelés nélkül az UBL 21 csövek rács előfeszültsége —28 V, míg a jobboldali ECC 40 triódarész előfeszültsége —3,5 V, a baloldali triódarész előfeszültsége pedig —1,5 V.

Az így elérhető feszültségváltozás

2,5%-os hálózati ingadozásnál	0,008%
5 %-os hálózati ingadozásnál	0,02 %
10 %-os hálózati ingadozásnál	0,04 %

A stabilizált feszültségforrás feszültségértéke 250 V. A kivezetése a B_1 jelű kapcsokon történik.

2. A cella ellenállása bizonyos titrálási folyamat alatt lényegesen nem változik. A különféle meghatározásoknál azonban különböző a titráló cella ellenállása. A cellát változtatható ohmos ellenállással helyettesítve, névleges hálózati feszültségnél négytizedes pontossággal mérve a kb. 30 mA-es stabilizált áramot, a következő eltéréseket tapasztaltuk:

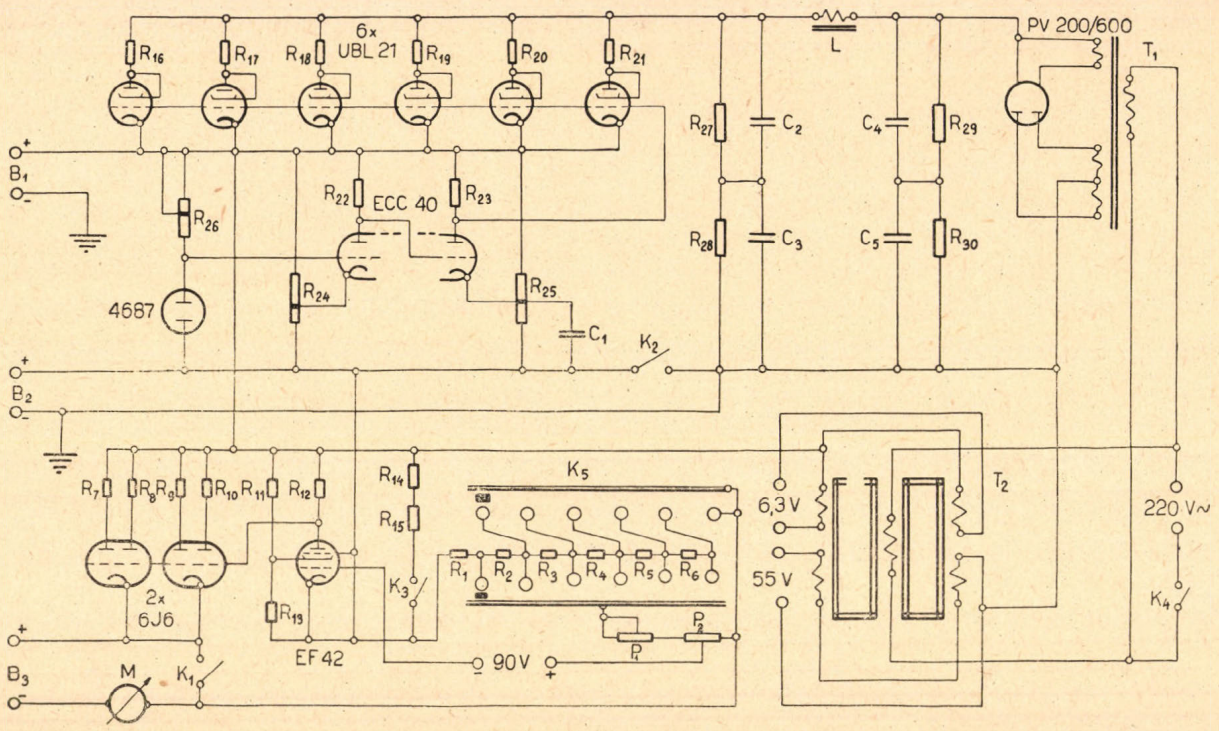
1. táblázat

A cellát helyettesítő ellenállás, ohm	Áramváltozás, %
10	—
50	0,001
100	0,004
500	0,01
1000	0,03

3. A P potenciométer feszültségesése a konstans áramtól és az ellenállástól függ. A különböző nagyságú áramok különböző mértékben melegítik fel a potenciométer egységeit. A lehetőség szerint nagy terhelhetőségű, de közönséges huzalellenállást használtunk, mindenféle hőkiegyenlítés nélkül. Az áramstabilizátor üzembehelyezésénél ezért célszerű megvárni, míg az ellenállások elérik üzemi hőmérsékletüket. A készüléket tehát a használat előtt mindig legalább 30 perccel korábban kell bekapcsolni.

A 2. ábrán a teljes kapcsolási rajz látható. Az egyszerűsített rajz V-vel jelzett része az ábra felső egysége. Az E_1 csőnek a 2. ábrán az EF 42 cső, míg az E_2 csőnek a 2 db 6 J 6 cső felel meg. A P potenciométert a P_1, P_2 potenciométerekből, vala-

[4] *C. N. Reilley, R. N. Adams* és *N. H. Furman*: Anal. Chem., *24*. 1044. 1952.



2. ábra

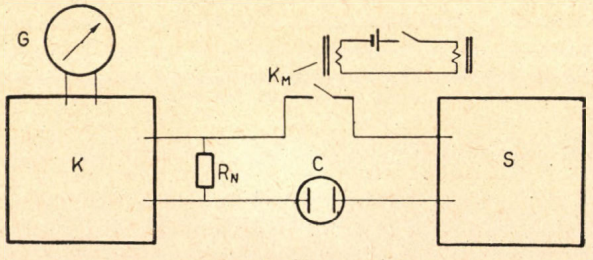
$R_1 = 2{,}4$ KΩ (6 W)
$R_2 = 1{,}4$ KΩ (6 W)
$R_3 = 2{,}7$ KΩ (6 W)
$R_4 = 7{,}5$ KΩ (6 W)
$R_5 = 12$ KΩ (3 W)
$R_6 = 68$ KΩ (3 W)
$R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = 680$ Ω (1 W)
$R_{11} = 100$ KΩ (15 W)
$R_{12} = 0{,}47$ MΩ (2 W)
$R_{13} = 40$ KΩ (15 W)
$R_{14} = 2$ KΩ (65 W)
$R_{15} = 8$ db 200 R 1 — vashidrogén ellenálláscső

$R_{16} = R_{17} = R_{18} = R_{19} = R_{20} = R_{21} = 68$ Ω (3 W)
$R_{22} = 22$ KΩ (3 W)
$R_{23} = 0{,}47$ MΩ (3 W)
$R_{24} = R_{25} = 30$ KΩ (15 W)
$R_{26} = 10$ KΩ (20 W)
$R_{27} = R_{28} = R_{29} = R_{30} = 0{,}1$ MΩ (3 W)
$P_1 = 10$ KΩ (7 W)
$P_2 = 0{,}1$ MΩ (szén)
$C_1 = 4$ μF
$C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = 16$ μF
$L = 6$ Hy

mint az $R_1 - R_6$ ellenállásokból képeztük ki a K_5 kapcsoló segítségével.

A B_3 kapcsokon a kis értékű stabilizált áram (0,6—30 mA), a B_2 kapcsokon pedig a nagy stabilizált áram (30—130 mA) vezethető ki. Nagy áramoknál a K_1 zárva, K_2 nyitva, K_3 zárva ; kis áramoknál K_1 nyitva, K_2 zárva, K_3 nyitva.

Meg kell még említeni az R_{15} ellenállást, mely 8 db 200 R 1 típusú vashidrogén ellenálláscső sorbakapcsolásából áll.



3. ábra

A 3. ábra a pontosság ellenőrzésének, valamint a titrálás lefolytatásának a kapcsolási vázlata. A K_M mágneses kapcsoló az időmérő órát, valamint az áramkapcsolót egyidejűleg ki-bekapcsolja. A C a titráló cella, R_N pedig olyan normál ellenállás, melynek a feszültségesése megközelíti a K kompenzátor 1,5 V-os mérési határát. S-sel az áramstabilizátor egységet jelöltük.

Az ellenőrzés során mértük az 1 óránkénti 5—5 perces áramértékeket, és azokat átlagolva a következő eredményekhez jutottunk.

2. táblázat

Mérések száma	Számtani közép, mA	Max. szórás, %	Középhiba, %	Max. hiba, %
13	26,558	0,030	0,01	0,02
13	14,005	0,056	0,015	0,026
13	11,268	0,031	0,011	0,019
13	5,245	0,028	0,009	0,021
13	1,722	0,026	0,007	0,019

A teljes berendezést, beleértve az időmérő stoppert, valamint a feszültségmérő kompenzátort, ezüstcoulombméterrel kalibráltuk, amelynek eredményei az alábbi táblázatban találhatók.

3. táblázat

Elektromosságmennyiség		Relatív hiba, %
$q = i \cdot t$ alapján, m coulomb	ezüst-coulombméter alapján, m coulomb	
16 123	16 127	0,02
17 012	17 010	0,01
18 193	18 194	0,005
22 000	22 002	0,008

Az áramerősséget öt fokozatú kompenzátorral, 10^{-9} A/fok érzékenységű galvanométerrel és a stabilizált áramkörbe kapcsolt 100, illetve 1000 ohmos konstans ellenálláson mért feszültségesésből számítottuk.

A hálózati feszültség függvényében a következő táblázatban szereplő adatokat kapjuk. A névleges hálózati feszültség 220 Volt.

4. táblázat

Hál. fesz., volt	Feszültségesés a norm. ellenálláson, E volt	$\frac{E}{R_N}$ amp.	Árameltérés, %
180	0,04975	0,004971	0,30
190	0,04972	0,004967	0,22
200	0,04967	0,004963	0,14
210	0,04964	0,004959	0,06
220	0,04961	0,004956	—
230	0,04957	0,004952	0,08
240	0,04954	0,004949	0,15
190	0,16539	0,016524	0,22
200	0,16526	0,016512	0,14
210	0,16512	0,016498	0,06
220	0,16502	0,016488	—
230	0,16490	0,016475	0,07
240	0,16478	0,016463	0,15
190	0,25157	0,027153	0,24
200	0,27133	0,027109	0,15
210	0,27108	0,027084	0,06
220	0,27090	0,027066	—
230	0,27077	0,027053	0,05
240	0,27058	0,027034	0,12

A 3. és 4. táblázat összevetéséből láthatjuk, hogy a cellában történő ellenállásváltozásokat a stabilizátor lényegesen jobban tudja ellensúlyozni, mint a hálózat feszültségingadozását. 5%-os hálózati feszültségváltozás átlagosan 0,06%-os áramerősség-ingadozást eredményez, s így a titrálásoknál ezzel a hibalehetőséggel számolni kell. Mikroméretben dolgozva azonban még ennek a hibának kétszerese, tehát 10%-os feszültségingadozás sem okoz lényeges hibát.

A stabilizátor működését olyan módon ellenőriztük, hogy coulometriás permanganometriás[4] vasmeghatározásokat végeztünk. A permanganátot platina anódon állítottuk elő a

$$Mn^{2+} + 4\,H_2O \rightarrow MnO^- + 8\,H^+ + 5\,e$$

reakcióegyenlet alapján 100%-os áramhatásfokkal. A keletkezett permanganát-ionok reagálnak a cellába bemért Fe^{2+}-ionokkal a közismert egyenlet szerint:

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

A végpontot ferroin indikátorral állapítottuk meg összehasonlító oldat segítségével. A titrálandó vasoldatot jel nélküli mikropipettával[5] súly szerint mértük be. Az anódteret a katódtértől ömlesztett üveg diafragmával választottuk el, hogy a keletkezett permanganát a katódon ne redukálódhasson. Az anolit 4 n H_2SO_4-ban oldott 0,2 m $MnSO_4$, a katolit pedig 5%-os K_2SO_4 5%-os H_2SO_4-ban. Az anolit térfogata 25 ml, katolité 15 ml volt. Anódként platina spirált, katódként platina lemezt használtunk. Egy titrálássorozat eredményét az alábbi táblázat tünteti fel:

5. táblázat

A titrálás ideje, sec	Áramerősség, mA	Elektromosságmennyiség, m coulomb	Fe^{2+}, mg		Hiba %
			talált	bemért	
243,2	5,242	1274,85	0,737	0,734	+0,40
241,0	5,243	1263,56	0,731	0,733	+0,27
345,2	5,243	1809,88	1,102	1,103	+0,09
347,5	5,242	1821,59	1,051	1,150	−0,09
532,4	5,245	2792,44	1,615	1,617	+0,12
535,3	5,244	2807,11	1,624	1,628	−0,24
601,2	5,243	3152,00	1,824	1,819	+0,27
600,3	5,243	3147,37	1,821	1,819	+0,11
724,4	5,242	3779,30	2,197	2,195	+0,09
721,2	5,244	3781,97	2,188	2,191	−0,14
			Közepes hiba		0,18

A + 0,40 és — 0,24 szélső értékek között változó hiba fő forrása a végpontjelzés hibájára és a levegő oxigénjének az Fe^{2+}-ionokra gyakorolt oxidáló hatására vezethető vissza. Zárt térben, N_2 vagy CO_2 atmoszférában és potenciometriás végpontjelzéssel a hiba előreláthatólag kisebb.

Ez úton mondunk köszönetet *Mika József* és *Nagy Elemér* egyetemi tanároknak szíves érdeklődésükért és értékes tanácsaikért. Köszönet illeti továbbá *Berzsenyi Béla* és *Galvách László* gépészmérnökhallgatókat, akik az egyetemi Fizikai Tudományos Diákkörben a készülék építésével kapcsolatos szerelési munkálatok gondos elvégzésével nagy segítségünkre voltak.

Összefoglalás

A szerzők röviden összefoglalják az állandó áramerősséggel végzett coulometriás titrálások elvi alapjait. Ismertetik az irodalomban közölt áram- és feszültségstabilizátorok elvén működő, hazai alkatrészekből épített stabilizátoruk kapcsolási rajzát és hitelesítésének adatait. A stabilizátor köz-

[4] *P. S. Tutundzic, S. Mladenovic;* Anal. Chim. Acta., *12.* 382. 1955.
P. S. Tutundzic, S. Mladenovic; Anal. Chim. Acta, *12.* 390. 1955.

[5] *J. Mika:* Die exakten Methoden der Mikromassanalyse, Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart, 1939. 67. old.

vetlenül a hálózatról működik és 5%-os hálózati feszültségváltozás 0,06%-os áramerősségváltozást okoz a coulometriás titrálás céljára használt egyenáramban.

Coulometrisches Titrierverfahren bei konstanter Intesität. *K. Szalontai* und *I. Szendrey*

Die Verfasser geben eine abgekürzte Übersicht über die theoretischen Grundlagen des bei konsstanter Intensität durchgeführten coulometrischen Titrierverfahrens. Schaltungsschema und Eichdaten der aus heimischen Bestandteilen gebauten Stabilisatoren, die sonst auf Grund der in der Literatur vorkommenden, erwähnten Strom- und Spannungsstabilisatoren arbeiten, werden angegeben. Der Stabilisator ist unmittelbar in das Stromnetz geschaltet. 5 prozentige Änderung in der Netzspannung verursacht einen Unterschied von 0,06% in der Intensität des zum coulometrischen Titrieren angewandten Gleichstromes.

Miskolc, Nehézipari Műszaki Egyetem III. sz. Kémiai Tanszéke és Fizika Tanszéke.

Érkezett: 1956. IV. 5.

A hígításos papírkromatográfia elméletéhez I.

Folyadékok mozgása és eloszlása a papírban

ZICHY ERNŐ és SZENTJÓBI OTTÓ

A hígításos papírkromatográfia voltaképpen változó koncentrációjú oldó- és kicsapószert tartalmazó folyadékelegy segítségével a papírban végrehajtott frakcionált kicsapás[1].

A papírban végbemenő koncentrációváltozás körülményeinek számszerű tárgyalása előtt szükségesnek bizonyult állandó összetételű folyadékok a papírban való mozgásával és eloszlásával kapcsolatos néhány alapvető kérdés tisztázása.

Sorozatunk I. közleményében erről a munkánkról számolunk be.

A dolgozatban használt jelölések

b = additív állandó
D = diffúziós állandó
D_k = kapillár áramlás diffúziós állandója
D_f = frontemelkedés diffúziós állandója
d = fajsúly
F = papír folyadéktartalma g/g
F_a = amorf rész folyadéktartalma g/g
F_k = kapillárisok folyadéktartalma g/g
F_{a+k} amorf rész és kapillárisok együttes folyadéktartalma
H = élvonalmagasság
H_r = redukált élvonalmagasság
h = magasság a felszívódott folyadékoszlopon belül
K = állandó
m = állandó
S_a = fajlagos amorf folyadéksúlykapacitás, g/g
S_k = fajlagos kapilláris folyadéksúlykapacitás, g/g
$S_{k_{eff.}}$ effektív fajlagos kapilláris folyadéksúlykapacitás g/g
t = idő
v = sebesség
v_f = élvonal emelkedés sebessége
v_k = kapilláráramlás sebessége
$v_{k_{eff.}}$ effektív kapillársebesség
γ = felületi feszültség
η = viszkozitás
ε = folyadékeloszlási görbék lineáris szakaszának hajlásszöge

1. *A papír*

A szűrőpapír különböző méretű és irányú cellulóz rostok nemezszerű szövedéke.

Ismeretes[2], hogy a papírt alkotó cellulóz 1,4-β-glükozidos kötésben egymáshoz kapcsolódó glukóz-molekulákból áll. A cellulóz röntgendiagramja a különböző polimerizációs fokú és oldékonyságú alkotók ellenére akár száraz, akár nedves állapotban egyaránt 60—70% kristályos részt mutat ki. A fennmaradó 40—30% az amorf cellulóz, amelybe egyes folyadékok a cellulóz duzzasztása közben behatolhatnak.

2. *A folyadékfront mozgása*

A folyadékok a papír kapillárisaiban szívódnak felfelé. Az amorf cellulózrészekbe beszívódott folyadék a diffúziós egyensúly beállta után feltételezés szerint nem mozog.

A felszívódás időbeni lefutását többen[3, 4, 5, 6, 7] vizsgálták. A különböző elméleti és gyakorlati szempontok alapján megalkotott képletek közös alakja megegyezik *Ostwald*[8] 1908-ban közölt tapasztalati képletével:

$$H = Kt^m \qquad (1)$$

[1] *Zichy E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 91. 1955.

[2] *D. H. Hermans:* Physics and chemistry of cellulose fibers. 1949.

[3] *H. Peek, D. McLean:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *6.* 85. 1934.

[4] *H. Cassidy:* Anal. Chem., *24.* 1415. 1952.

[5] *R. Müller, D. Clegg:* Anal. Chem., *23.* 396. 1951.

[6] *H. Tollenaar, N. Blockhuis:* Appl. Sci. Res. A. z.125. 1950.

[7] *S. Wood, H. Strain:* Anal. Chem., *26.* 260. 1954.

[8] *H. Cassidy:* Adsorption and Chromatography. 1951. 219. old.

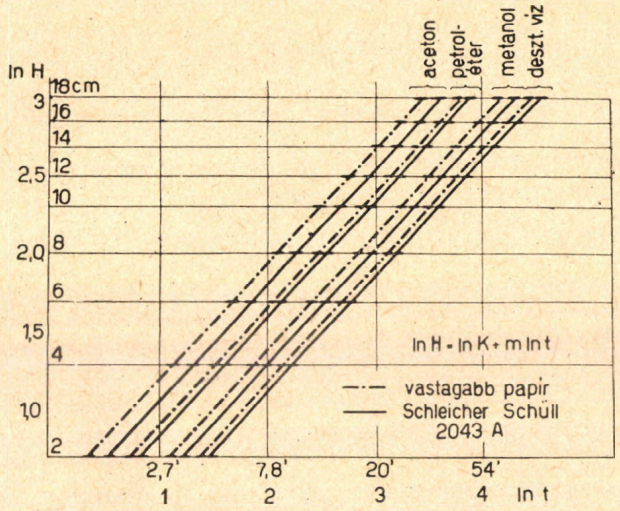
amelyet egyes szerzők még egy kis értékű additív konstansal egészítenek ki. Elméleti megfontolások alapján m értékének 0,5-nek kell lennie, az oldószerfront magassága (H) tehát lineáris függvénye a magasság eléréséig eltelt idő (t) négyzetgyökének. (A képletben K a folyadék és a papír különböző tulajdonságait magában foglaló állandó.)

Müller és *Clegg*

$$H^2 = Dt - b \qquad (2)$$

alakban alkalmazzák a képletet. D itt mint diffúziós állandó szerepel, amelynek értéke méréseik szerint lineárisan arányos a folyadékra vonatkoztatott γ/η_d értékkel, b pedig H^2-nek $t = 0$-ra extrapolált értéke.

Az (1) képlet ellenőrzésére végzett méréseink eredményeit az 1. ábrán logaritmikus ábrázolásban tüntettük fel. Az egyenesek iránytangense m, papírtól és folyadéktól függetlenül = 0,49—0,51. A négyzetes összefüggés tehát valóban fennáll.



1. ábra

Élvonalmagasság az idő függvényében, log—log ábrázolásban

Kísérlet:

A folyadékfelszívódás magasság—idő összefüggését 20 cm hosszú, 2 cm széles, 2 cm beosztású papírcsíkon mértük. Schleicher—Schüll 2043 A jelzésű, és egy vastagabb, ismeretlen eredetű papírt használtunk. A papírcsíkokat futtatás előtt 2 órán keresztül akkomodáltuk az illető folyadék gőzterében. Az első beosztás a papírcsík alsó végétől 1 cm távolságban volt, eddig mártottuk be a papírcsíkokat. A bemártás pillanatában megindítottuk a stoppert. Feljegyeztük azokat az időpontokat, amikor az élvonal elérte az egyes beosztásokat. Minden folyadékkal 10—10 mérést végeztünk. A mérések eredményeit log—log papíron ábrázoltuk. Az eredmények szórását az 1. ábrán vízszintes vonalkák jelzik. Vizsgált folyadékok: víz, metanol, aceton, petroléter.

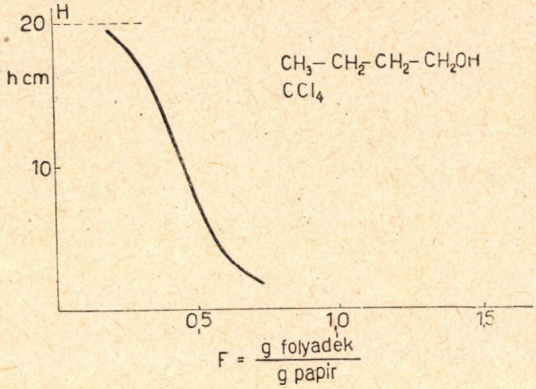
3. *A folyadék eloszlása a papírban*

Wood és *Strain*, *Tollenaar* és *Blockhuis*, valamint legutóbb *Ackermann* és *Cassidy*[9] foglalkoztak felszívódott folyadékok eloszlásával a papírban.

Mi különböző folyadékok eloszlását mértük ki különböző felszívódási magasságoknál. Méréseink eredményeit a 2. és 3. ábra szemlélteti.

[9] *B. Ackermann, H. Cassidy*: Anal. Chem., *26*. 1874. 1954.

Az ábrákon a függőleges tengelyre vittük fel a papírba felszívódott folyadékoszlopnak a folyadékszinttől mért magasságát (h), a vízszintes tengelyre pedig a száraz papírra számított folyadék/papír súlyarányt (F), a megfelelő h magasságban.



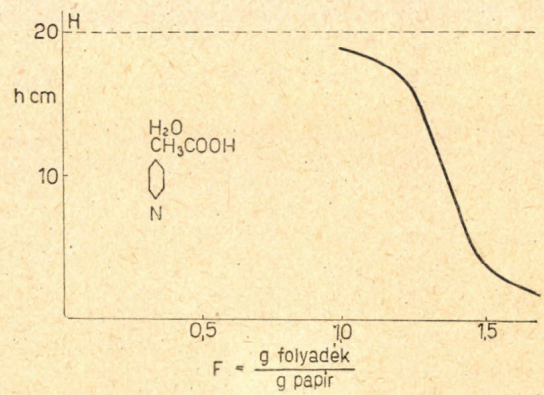
2. a) ábra

1. táblázat

Butanol és széntetraklorid eloszlása a papírban

A táblázat 10—10 mérés átlagértékeit tartalmazza

h, cm	$F = \frac{\text{g folyadék}}{\text{g papír}}$	
	C_4H_9OH	CCl_4
19	0,20	0,19
17	0,29	0,30
15	0,35	0,36
13	0,38	0,39
11	0,43	0,43
9	0,47	0,46
7	0,51	0,50
5	0,54	0,55
3	0,62	0,65
1	0,95	0,90



2. b) ábra

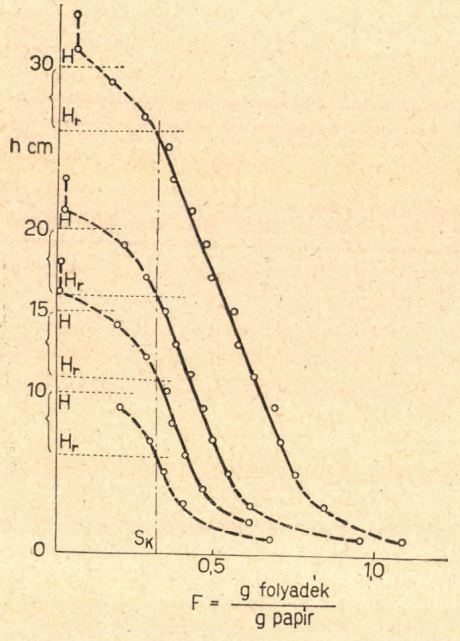
A 2. ábrán különböző folyadékok eloszlását szemléltetjük azonos, 20 cm-es élvonalmagasságnál, a 3. ábrán pedig egy nem duzzasztó (*a*) és egy duzzasztó hatású folyadék (*b*) eloszlását mutatjuk be különböző frontmagasságok esetén.

2. táblázat

Víz, piridin és jégecet eloszlása a papírban

A táblázat 10—10 mérés átlagértékeit tartalmazza

cm	$F = \frac{\text{g folyadék}}{\text{g papír}}$		
	H_2O	C_5H_5N	CH_3COOH
19	0,97	0,90	0,88
17	1,17	1,19	1,16
15	1,25	1,23	1,24
13	1,28	1,29	1,27
11	1,32	1,33	1,31
9	1,37	1,36	1,36
7	1,40	1,41	1,42
5	1,45	1,46	1,45
3	1,53	1,52	1,56
1	1,80	1,70	1,85



3. a) ábra

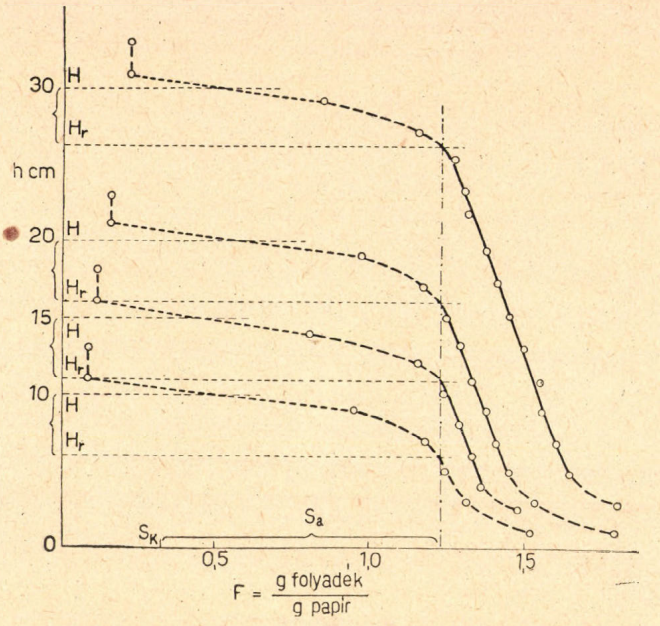
Nem duzzasztó folyadék (butanol) eloszlása a papírban különböző élvonalmagasságoknál

A mérési pontok 10—10 mérés átlagértékei

Kísérlet:

Az eloszlást 36 cm hosszú, 3 cm széles, 2 cm beosztású papírcsíkokon mértük, Schleicher—Schüll 2043 A jelzésű papír felhasználásával. A papírcsíkot futtatás előtt 2 óráig akkomodáltuk az illető folyadék gőzterében. A kívánt frontmagasság elérése után kivettük a papírcsíkokat és előre elkészített és kitárált csiszolatos mérőedénykék fölött a beosztások mentén ollóval gyorsan elvágtuk úgy, hogy a levágott szeletek behulltak az edénykékbe, amelyeket gyorsan lezártunk. Lemértük az edénykékben levő papírszeletek súlyát, majd a kinyitott edénykéket 105 C° hőfokú szárítószekrénybe helyeztük és súlyállandóságig szárítottuk. Utána exszikkátorban $CaCl_2$ fölött hűtöttük le és újra mértük. A súlymérések alapján kiszámítottuk a száraz papírra vonatkoztatott folyadékmennyiséget és ezeket a folyadékszinttől mért magasság függvényében grafikusan ábrázoltuk. A szeletek a folyadékszint közvetlen közelében vágáskor gyakran csöpögtek, itt nem kaptunk reprodukálható értékeket. Vizsgált folyadékok: víz, butanol, széntetraklorid, piridin, jégecet.

A különböző folyadékokkal felvett görbék közös jellemvonásai a következők: felülről lefelé haladva



3. b) ábra

Duzzasztó folyadék (víz) eloszlása a papírban különböző élvonalmagasságoknál

A mérési pontok 10—10 mérés átlagértékei

a folyadékmennyiség az élvonal alatti részen rohamosan növekszik, ezután egy jól reprodukálható iránytangensű lineáris görbeszakasz következik, majd a folyadékszint közelében újra erősen nő a papír folyadéktartalma.

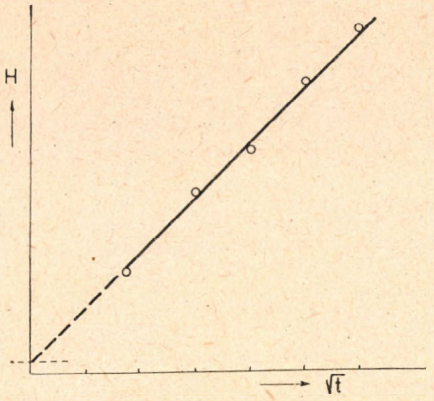
Az élvonalban lejátszódó folyamatokkal kapcsolatban utalunk *Tollenaar* és *Blockhuis* idézett kiváló munkájára.

A folyadékszint és a lineáris görbeszakasz körülményeit saját méréseink alapján a következőképpen értelmezzük:

31. *A folyadékszint*

A folyadéktartalom növekedése a felszívódott folyadékoszlop legalsó szakaszában az említett kísérleti nehézségek miatt nem határozható meg pontosan. A görbék alakja azonban arra mutat, hogy F értéke lefelé haladva a papíron, diszkontinuitás nélkül éri el a folyadékszinten és alatta az edény méretei által meghatározott határértéket.

A papírt általában jól nedvesítő folyadékok a felületi feszültség hatására nemcsak a papír kapillárisaiban, hanem a papír felületén is felhúzódnak. Ez a felhúzódás okozza a H^2—t görbék nem lineáris menetét a kezdeti szakaszban. Nyilvánvaló, hogy a felszívódás magasságával kapcsolatos méréseknél (pl. R_f-értékek meghatározása) a számításba veendő effektív folyadékszint nem eshet egybe a papírtól távolabb, az edényben mérhető folyadékszinttel, hanem ez utóbbi felett keresendő. Helyzete az ábrákon bemutatott folyadékeloszlási görbék alapján nem határozható meg. Pontos értékéhez legegyszerűbben úgy jutunk, hogy a célszerűen H—$\sqrt{t}$ alakban ábrázolt élvonalmagasság — idő összefüggést kb. $t = 250$ mp-nél kezdjük felvenni, és az így kapott egyenest $t = 0$-ra extrapoláljuk. Az így kapott magasság lesz az effektív folyadékszint (4. ábra).



4. ábra
Az effektív folyadékszint meghatározása extrapolálással

32. *A lineáris görbeszakasz*

A görbék világosan szemléltetik a folyadékeloszlást és az áramlási viszonyok alakulását a papírban és magyarázatot adnak sok, a gyakorlatban tapasztalt anomáliára.

A folyadékszint feletti kb. 5 cm-es szakaszon a felületi feszültség következtében a papír felületén felkúszó folyadék zavarja az áramlás egyenletességét. A front mögötti kb. 4 cm-es sávban pedig a turbulens áramlási viszonyok miatt nem értékelhetők megbízhatóan a mérési eredmények.

E két határsáv között egy jó közelítéssel lineárisnak kezelhető görbeszakasz terül el, amelyen belül a folyadék áramlása egyenletes, eloszlása pedig lineáris függvénye a folyadékszinttől mért magasságnak.

A lineáris görbeszakasz hajlásszöge duzzasztó és nem duzzasztó hatású folyadékoknál egyaránt az általunk kimért 30 cm-es frontmagasságig gyakorlatilag azonos értékkel jelentkezik (3. ábra). Ez azt látszik bizonyítani, hogy a papírban elfoglalt magassággal csak a mozgó folyadékfázis folyadéktartalma változik. A lefelé, a gravitációs erő hatására növekvő folyadéknyomás kissé tágítja a folyadék mozgását biztosító teret. A papírt duzzasztó, álló folyadékot molekuláris erők rögzítik a cellulóz hidroxil-csoportjaihoz. Ebben a rendszerben nem is várható számottevő hidrosztatikus nyomás kialakulása.

33. *Duzzasztó és nem duzzasztó folyadékok*

Ismeretes[2, 10], hogy azok a folyadékok, amelyek molekulájában a hidrofil jelleg dominál, behatolnak a cellulóz amorf részeibe ott hidrogénkötésekkel bizonyos mértékig megkötődnek és duzzasztják a cellulózt. A főleg hidrofób jellegű folyadékokat az amorf cellulóz nem veszi fel, ezek csak a kapillárisokat töltik ki.

Az eddigi ismereteken túlmenően görbéinkből a következő lényegesen új felismerés következik: a papír olyan különböző fajsúlyú folyadékokból, mint a butanol és a széntetraklorid, nem azonos térfogatokat szív fel, hanem azonos mennyiségeket.

[10] *J. B. Schute*: Disszertáció, Leyden, Egyetem, 1953.

A papírnak tehát nincs állandó és meghatározható térfogata, amelyben a mozgó folyadék áramlik, illetve amelyet a duzzasztó folyadék kitölt. Az effektív térfogatok, amelyeket a folyadékok a papírban elfoglalnak, a folyadékok fajsúlyának egyértelmű függvényei.

A papírban végbemenő áramlási jelenségek számszerű tárgyalásánál tehát nem használhatjuk ezt a folyadéktól függő térfogatot, annál kevésbé, mivel végcélunk a hígításos papírkromatográfiában használt változó összetételű, tehát változó fajsúlyú folyadékelegyek felszívódásának tárgyalása.

A papír térfogata helyett a papír „folyadéksúlykapacitása" (fluid capacity) fogalmat fogjuk használni.

A 3. ábra görbéi alapján meghatározhatjuk a papír fajlagos kapilláris folyadéksúlykapacitását — a nem duzzasztó folyadékokból a papír kapillárisaiba felszívott, a papír súlyára vonatkoztatott mennyiséget; valamint a papír fajlagos duzzadási vagy amorf folyadéksúlykapacitását — a duzzasztó hatású folyadékokból a kapillárisok kitöltése után az amorf részbe átszívott, a papír súlyára vonatkoztatott mennyiséget.

A papír fajlagos duzzadási vagy amorf folyadéksúlykapacitása a duzzasztó és nem duzzasztó hatású folyadékok eloszlási görbéinek lineáris szakasza közötti, azonos magasságban mért differenciája. Jele: S_a. Értéke az általunk használt Schleicher-Schüll 2043 A jelzésű papíron: $S_a = 0{,}9$.

Az áramlási sebességet meghatározó fajlagos kapilláris folyadéksúlykapacitás viszont a kapillárisok teljes kitöltése után mutatkozik ott, ahol a hidrosztatikus nyomás még nem tágította fel a kapillárisokat: a lineáris görbeszakasz felső határán, az élvonal mögött kb. 4 cm-re (H_r = = redukált élvonalmagasság.) A fajlagos kapilláris folyadéksúlykapacitás jele: S_k. Értéke az általunk használt papíron: $S_k = 0{,}33$.

S_k és S_a ismeretében felírhatjuk azokat a képleteket, amelyek a lineáris szakasz folyadékeloszlását adják vissza:

$$F_k = \left(\frac{S_k}{\varepsilon} + H_r - h\right)\varepsilon \text{ és } F_{k+a} = \left(\frac{S_k + S_a}{\varepsilon} + H_r - h\right)\varepsilon \quad (4)$$

A mozgó és álló folyadékfázis aránya pedig

$$\frac{F_k}{F_a} = \left(\frac{S_k}{\varepsilon} + H_r - h\right)\frac{\varepsilon}{S_a} \quad (5)$$

ahol: F_k = a mozgó fázis folyadéktartalma,
F_{k+a} = a papír összes folyadéktartalma,
F_a = az álló fázis folyadék tartalma,
H_r = a redukált élvonalmagasság,
h = a magasság, amelyben a papír folyadéktartalmát keressük,
ε = a lineáris görbeszakasz hajlásszöge.

Megállapításaink részben ellentmondanak *Schute* idézett dolgozatának, részben kiegészítik az ott közölteket. A kapilláris térfogatot *Schute* is nemduzzasztó folyadék segítségével méri ki (68—69. oldal). Közölt mérési eredményeiből szintén megállapítható az eloszlási görbe határozott hajlásszöggel jelentkező lineáris szakasza, *Schute* azonban

ennek hajlásszögét nem veszi figyelembe, hanem függőleges egyenessel helyettesíti, tehát saját méréseivel ellentétben a felszívódási magasság egy bizonyos szakaszában a magasságtól független, állandó folyadéktartalommal számol.

Még jobban hibáztatható a duzzasztó folyadékmennyiség, tehát a mi terminológiánk szerint az amorf folyadéksúlykapacitás tárgyalása *Schute*nél. Ő csak a telített gőztérből a papír által adszorbeált folyadékmennyiséget veszi számításba, mint az amorf fázis térfogatát (69—70. oldal), melynek mennyisége mérései szerint a papír súlyának kb. 28%-át teszi ki. A gőztérből adszorbeált folyadékmennyiség nem azonosítható azonban a folyadékkal közvetlen érintkezésben az amorf cellulóz duzzadása közben felszívott folyadékmennyiséggel[2].

4. *Effektív kapillársebesség*

A 3. ábrán összefoglalt mérési eredményeink alapján kiszámíthatjuk a duzzasztó hatású folyadékok mozgó fázisának áramlási sebességét a kapillárisokban az élvonal emelkedési sebességéhez viszonyítva.

A folyamat számszerű tárgyalását egyszerű modell alkalmazásával oldjuk meg: csövön keresztül táplálunk folyadékot egy tartályba. A cső jelképezi a kapillárisok összességét, a tartály pedig az amorf részt. A lineáris áramlási sebességek fordítva arányosak a keresztmetszetekkel, tehát az egységnyi hosszra, illetve magasságra vonatkoztatott súlykapacitásokkal:

$$\frac{v_k}{v_f} = \frac{S_k + S_a}{S_k} \quad (1{,}23/0{,}33 = 3{,}72) \qquad (6)$$

A kapillárisokban mozgó folyadék sebessége tehát kb. 3,7-szerese kell hogy legyen az élvonal emelkedési sebességének.

Számításunk ellenőrzésére megmértük fenollal indikált víznek áramlási sebességét a kapillárisokban, desztillált vízzel bizonyos magasságig futtatott papírcsíkok 2% fenolt tartalmazó vízzel való utánfuttatásával és az így kialakult fenolfrontok a mindenkori élvonalhoz viszonyított helyzetének rögzítésével.

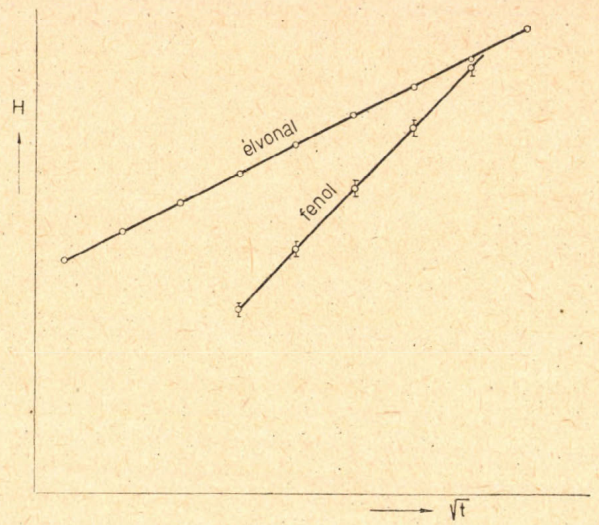
Kísérleteinkhez azért választottuk a fenolt, mert ismeretes,[11] hogy fenolos vízzel való futtatáskor a fenol az élvonalban gyülemlik fel, feltételezhető tehát, hogy áramlási sebessége megközelíti a víz áramlási sebességét a kapillárisokban.

Méréseink eredményeit az 5. ábra összegezi.

Kísérlet:

Schleicher—Schüll 2043 A jelzésű papírból vágott 20 cm hosszú, 2 cm széles, 1 cm beosztású papírcsíkokat használtunk. A papírt futtatás előtt 2 órán keresztül akkomodáltuk. A csíkokon 8 cm magasságig futtattunk desztillált vizet, majd gyorsan áthelyeztük a csíkokat 2% fenolt tartalmazó desztillált vízzel kb. 2 cm magasságig előre megtöltött mérőhengerekbe úgy, hogy a csíkok az első 1 cm-es beosztásig merültek az oldatba. A futtatást folytattuk, és amint az élvonal elérte a soron következő beosztásokat, mindig kivettünk egy-egy papírcsíkot. A kivett csíkokat vízszintesen tiszta szűrőpapírra fektetve kb. 2 percig szikkadni hagytuk, majd lefújtuk 30 ml konc. ammónia és 1 ml 1%-os vizes ezüstnitrátoldat keverékével. A csíkot most újra tiszta szűrőpapírra fektettük és beszórtuk finomau porított káliumperszulfáttal[12].

[12] *S. Soloway, A. Santorio:* Anal. Chem., 27. 798. 1955.



5. ábra

A kapillárisokban mozgó indikált folyadék (fenol) mozgása az élvonal emelkedéséhez viszonyítva

A fenoltartalmú részen kb. 1 perc mulva zöldes, majd kékesre átmenő színeződés mutatkozott; a fenolmentes részek sárgára, majd barnára színeződtek. A fenolfront az alsó 5 cm után élesen látható volt. Az egyes papírcsíkok kiemelésének időpontját rögzítettük. Az élvonal és a fenolfront helyzetét az idő négyzetgyökének függvényében grafikusan ábrázoltuk. Az 5. ábra 10 mérés átlagértékeit mutatja. A mérések legnagyobb hibája ±5%.

Az élvonal emelkedését a H—$\sqrt{\ }$ egyenesek alakjában ábrázoltuk. Az egyenesek iránytangense a (2) képlet szerint $\sqrt{D}$. A fenolfrontok, amelyek feltételezésünk szerint a kapillárisokban mozgó víz indikált részeinek helyzetei, ebben az ábrázolásban szintén egyenest adnak, ami az alkalmazott meggondolások helyességét bizonyítja. A fenolfront mozgásának iránytangense kb. 2,1-szerese az élvonalmozgás iránytangensének. $\sqrt{D_k} = 2{,}1\ \sqrt{D_f}$, tehát $D_k = 4 \cdot 4\ D_f$.

A (2) képlet első differenciálhányadosa:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{D}{2H} = v \qquad (7)$$

A sebesség (v) tehát azonos időpontokra vonatkoztatva lineárisan arányos a diffúziós állandóval. Ebből következik:

$$\frac{D_k}{D_f} = \frac{v_k}{v_f} \quad (= 4{,}4) \qquad (8)$$

(A fenti levezetésben a k indexek a kapillárisokban mozgó folyadékra, tehát a fenolfrontokra, az f indexek a folyadékfront mozgására vonatkoznak.)

A v_k/v_f arány a fajlagos folyadéksúlykapacitások alapján kb. 3,7-nek adódott, méréseink szerint pedig kb. 4,4-nek.

Az eltérés magyarázata nyilvánvaló: a nem duzzasztó folyadékkal meghatározott fajlagos kapilláris folyadéksúlykapacitás nagyobb a folyadék áramlását ténylegesen biztosító effektív fajlagos folyadéksúlykapacitásnál. ($S_{k\,eff.}$) A kapillárisok egy része, vak elágazások stb., nem vesz részt a folyadék szállításában.

Az effektív kapillársebesség a (8) képlet alapján azonos időpontokra vonatkoztatva az élvonal emelkedési sebességének kb. 4,4-szerese, $v_{k\,eff.} = 4{,}4\ v_f$.

Az effektív kapilláris folyadéksúlykapacitás az általunk használt papír S_k és S_a-értékeinek behelyettesítésével $S_{k\,eff.} = 0{,}28$.

Ez az érték a nem duzzasztó folyadékokkal meghatározott S_k-érték kb. 85%-a.

Összefoglalás

Kísérletileg igazoltuk a folyadékok felszívódásának időbeli alakulását számszerűen tárgyaló képleteket. Kimértük különböző folyadékok eloszlását a papírban. Értelmeztük a folyadékszint közelében és az eloszlási görbe lineáris szakaszában uralkodó körülményeket. Képleteket adtunk meg az álló és mozgó folyadékfázis számszerű meghatározására. Duzzasztó és nem duzzasztó folyadékok különböző eloszlásából meghatároztuk a papír fajlagos kapilláris folyadéksúlykapacitását és fajlagos amorf folyadéksúlykapacitását. Ezekből levezettük a kapillárisokban mozgó folyadéknak az élvonal emelkedéséhez viszonyított sebességét. Ezt a sebességet a kapillárisokban mozgó folyadék indikálása révén kísérletileg lemértük és megállapítottuk: az effektív kapillársebesség nagyobb a folyadéksúlykapacitások alapján számítottnál.

Végül köszönetet mondunk *Lutter Béla* tanszékvezető docensnek, a Debreceni Megyei Minőségvizsgáló Intézet vezetőjének, azért, hogy munkánkat intézetében lehetővé tette és messzemenően támogatta.

Beiträge zur Theorie der Papirchromatographie mit stetig verdünntem Elutionsmittel I. Über die Bewegung und Verteilung von Flüssigkeiten im Papier. *E. Zichy* und *O. Szentjóbi*

Die Verteilung verschiedener Flüssigkeiten im chromatographischen Papier wurde ausgemessen. Die Vorgänge in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche und der Flüssigkeitsfront wurden erklärt. Formeln wurden angegeben, mit deren Hilfe die Menge der stationären und der mobilen Flüssigkeitsphase zahlenmässig bestimmt werden kann. Aus der unterschiedlichen Verteilung von Flüssigkeiten, die die amorphe Zellulose imbibieren und von Flüssigkeiten, die diese nicht imbibieren, wurde die spezifische Flüssigkeitskapazität der Kapillaren des Papiers, und die spezifische Flüssigkeitskapazität der amorphen Zellulose des Papiers bestimmt. Aus diesen Werten konnte die auf die Bewegung der Flüssigkeitsfront bezogene Geschwindigkeit der in den Kapillaren aufsteigenden Flüssigkeit abgeleitet werden. Diese Geschwindigkeit wurde durch Indizieren der in den Kapillaren aufsteigenden Flüssigkeit auch experimentell ausgemessen.

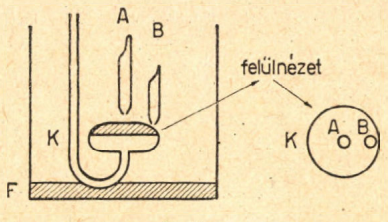
Debreceni Megyei Minőségvizsgáló Intézet.
Érkezett: 1956. IV. 17.

Árameloszlás polarizálható higany elektródon

DÉVAY JÓZSEF

Korábbi közleményeimben[1,2] beszámoltam arról a jelenségről, hogy higany katódon a higany-ionok által n KCl-oldatban okozott depolarizáció aszimmetrikus szünetes négyszögáramml és aszimmetrikus szinuszárammal való polarizáció esetén nagyobb, mint egyenárammal való polarizáció esetén. A jelenséget avval magyaráztam, hogy a higany katódnak az anódhoz közelebb eső részein nagyobb az áramsűrűség, mint az anódtól távolabb eső felületrészeken így az elektród feletti oldatban a felület mentén tangenciális potenciálkülönbségek lépnek fel. A potenciálkülönbség mozgató hatást fejt ki a kettősréteg külső fegyverzetének ionjaira, az ionok magukkal viszik az oldószer egy részét, így folyadékáramlás lép fel. Az áramiránytól függően periodikusan irányt változtató folyadékáramlás keverő hatása növeli a depolarizációt aszimmetrikus négyszögáramml és aszimmetrikus szinuszárammal való polarizáció esetén.

A fent említett méréseknél az elektródok elhelyezése az 1. ábrának megfelelő volt. Az aszimmetrikus szünetes négyszögáramot, illetve az aszimmetrikus szinuszáramot a K katódra és a F anódra kapcsoltam[3]. A K elektród potenciáljának időbeli középértékét, valamint az elektródpotenciál periodikus változását n kalomel elektródhoz képest mértem, amellyel az összeköttetést A, illetve B Lugin-féle kapilláris biztosította.



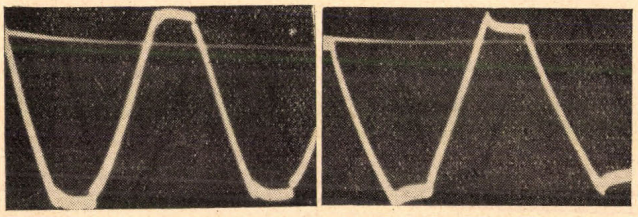
1. ábra

Fentiek szerint tehát a K elektród szélén nagyobb volt az áramsűrűség, mint az elektród közepén, vagyis a korábban ismertetett módszerrel[3,4] szünetes négyszögáram használatával felvett, a higany

[1] *Dévay J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 148. 1956.
[2] *Dévay J.:* Acta Chim. Hung., *9.* 135. 1956.
[3] *Dévay J.* és *B. Triznyai M.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 325. 1954.
[4] *Dévay J:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 182. 1956.

elektródnak a négyszögáram hatására bekövetkező periodikus potenciálingadozásait leíró oszcillogramoknak különbözniök kell egymástól attól függően, hogy a Lugin-féle kapilláris *A* illetve *B* helyzetben, vagyis az elektród közepe vagy széle fölött van-e elhelyezve. Az alábbiakban erre a körülményre vonatkozó megfigyeléseimet ismertetem.

Vizsgálataimat a *K* elektródnak a n kalomel elektródnál negatívabb potenciáljainál n KCl-oldatban folytattam. 50 Hz frekvenciájú szünetes négyszögárammal való polarizáció esetén a n kalomel elektródhoz képest 0-tól 0,15 V-ig, 500 Hz frekvenciájú szünetes négyszögáram használatakor pedig az egész vizsgált potenciálintervallumban: 0-tól 1,00 V-ig *A* és *B* helyzetű kapillárissal egymástól eltérő oszcillogramokat nyertem. A kapillárisnak az elektród közepe felett való elhelyezésekor a 2. a) ábrának, az elektród széle fölött való elhelyezésekor pedig a 2. b) ábrának megfelelő



a) b)

2. ábra

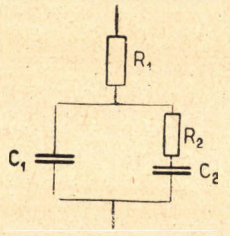
görbéket kaptam. Az ábrán levő felvételeket 50 Hz frekvenciájú szünetes négyszögáram használatával a n kalomel elektródhoz képest —0,10 V potenciálnál készítettem. 50 Hz-es szünetes négyszögáram alkalmazásakor a —0,15 V-tól 1,00 V-ig terjedő potenciálintervallumban az oszcillogramok nem különböztek egymástól a Lugin-kapillárisnak *A* és *B* helyzetében.

A bemutatott oszcillogramokon a negatívabb elektródpotenciálok felfelé vannak és az időtengely balról jobbra halad.

A két említett oszcillogram-típus főleg az áramszünetekben észlelhető potenciálváltozások tekintetében különbözik egymástól. A negatív áramlökések utáni áramszünetben a potenciál a 2. a) ábrának megfelelő típusnál először negatív irányba változik, majd lassan pozitív irányba fordul, míg a 2. b) ábrán látható típusnál először rohamosan, majd lassan változik pozitív irányba. A pozitív áramlökést követő áramszünetes időszakokban lejátszódó potenciálváltozások az ábrákból szintén leolvashatók. Az oszcillogramokon a négyszögáram áramlökéseinek megindulásakor és megszüntekor látható szakadásokat a Lugin-kapilláris nyílása és az elektród felülete közötti oldatrész ellenállásán az áram által létrehozott feszültségesés okozza. Evvel a kérdéssel egy későbbi közleményben kívánok részletesebben foglalkozni.

Az oszcillogramok áramszünetes időszakaiban fellépő potenciálváltozások magyarázhatók, ha meggondoljuk, hogy az elektród elhelyezése miatt áramáthaladáskor az elektród szélén nagyobb az áramsűrűség, mint az elektród közepén, ennek folytán a kettősréteg külső fegyverzete az elektród szélén jobban feltöltődik, mint az elektród közepén, potenciálkülönbség lép fel az elektród szélén és közepén levő kettősrétegek külső fegyverzetei között. Az áramszünet elején az elektród közepén levő kettősréteg az elektród szélén levő kettősrétegből, mint áramforrásból tovább töltődik egészen a potenciálkülönbség kiegyenlítődéséig. Ennek köszönhető, hogy az elektród közepén felvett oszcillogramok az áramszünet elején az ottani kettősréteg további feltöltődését, az elektród szélén elhelyezett kapilláris alkalmazásával készített felvételek pedig a helyi kettősréteg rohamos kisülését mutatják. Az áramszünet későbbi szakaszában az elektródpotenciálváltozás szempontjából az egész higany felület kettősrétege külső fegyverzetének időbeni kialakulása az uralkodó folyamat[3,4].

A fent vázolt viszonyokat jól szemlélteti a 3. ábra szerinti kapcsolás. R_1 ellenállás felel meg az 1. ábra *F* elektródja és a vizsgált elektród széle közti oldatrész ellenállásának, R_2 ellenállás pedig az elektród széle és közepe közti oldatrész ellenállását jelképezi. C_1 kondenzátor az elektród szélén, C_2 pedig az elektród közepén levő kettősréteg kapacitását helyettesíti. Ezt a kapcsolást tisztán elektromos elemekből (ellenállás, kondenzátor) összeállítva a 2. a) és b) ábrának megfelelő oszcillogramokat kaptam attól függően, hogy a szünetes négyszögáram hatására a C_1 vagy C_2 kondenzátor lemezein megjelenő feszültséget vittem az oszcilloszkópra. Az áramlökés ideje alatt jobban feltöltött C_1 kondenzátor az áramszünet időszakában itt is átadta töltésének egy részét a C_2 kondenzátornak.



3. ábra

A 2. ábrán közölt oszcillogramoknál különbségeket vehetünk észre az áramlökések időszakaiban lejátszódó potenciálváltozások tekintetében is. Az áramlökések kezdetén az elektród közepén levő kettősréteg fegyverzetei közti potenciálkülönbség eleinte lassan változik [2. a) ábra], majd a változás sebessége fokozódik. Az elektród szélén viszont a potenciálkülönbség az elektród és az oldat között eleinte rohamosan, majd lassabban változik [2. b) ábra]. Feltételezhetjük, hogy a kettős réteg felületegységenkénti kapacitása az elektród szélén és közepén ugyanazon potenciálnál egyenlő, tehát az áramlökések kezdetén a kettősrétegnek az elektród szélén való gyorsabb feltöltődése a helyi áramsűrűségnek nagyobb értékével magyarázható. Ezzel szemben az elektród közepén az áramlökések kezdetén kisebb az áramsűrűség, ennek folytán kisebb a kettősréteg feltöltődésének sebessége is. Az áramlökések későbbi időszakában fokozatosan kialakul

az elektródfelület különböző helyein levő kettősréteg külső fegyverzetek közötti potenciálkülönbség, amely az áramsűrűség eloszlását az elektród felületén idővel egyenletessé teszi. Ennek bizonyítására szolgáljanak az 1. táblázat adatai. A táblázatban

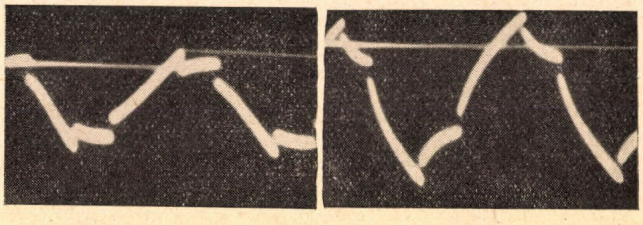
1. táblázat

Potenciál a n kalomel elektródhoz képest, V	A négyszögáram áramlökéseinek erőssége, mA	A Lugin-kapilláris elhelyezése	A kettősréteget töltő áramsűrűség az áramlökések végén; önkényes egységekben
−0,01	6	szélen	7
		középen	8
−0,04	6	szélen	17,5
		középen	18
−0,07	6	szélen	9
		középen	8
−0,02	1	szélen	6,5
		középen	7
−0,04	1	szélen	16
		középen	15,5
−0,07	1	szélen	15
		középen	15

50 Hz frekvenciájú négyszögáram használatakor az áramlökések végén az elektród szélén illetve közepén levő kettősréteget töltő áramsűrűségek értékeit tüntettem fel empirikus egységekben néhány elektródpotenciálnál. Az áramerősségeket úgy számítottam ki, hogy az oszcillogramoknak az áramlökés végét ábrázoló pontjaihoz érintőt húztam, és az érintő által mutatott potenciálváltozást arányosnak vettem a kettősréteget töltő áramsűrűséggel. Látható, hogy — tekintetbe véve az érintő meghatározásának aránylag nagy pontatlanságát — az áramlökések végén az áramsűrűségnek az elektród felületén való eloszlása egyenletesnek vehető.

Ezek alapján tehát megállapíthatjuk, hogy az árameloszlás az elektród felületén egyenletessé válik, ha létrejön az elektród különböző helyein levő kettősrétegek külső fegyverzetei között az a potenciálkülönbség, amely a kérdéses helyek közötti folyadékréteg ellenállásán az áram hatására létrejövő feszültségeséssel egyenlő. Az áramsűrűségnek az áramlökés kezdetén észlelhető egyenetlen eloszlása a galvanizáló fürdők szóró hatásának[5–9] vizsgálatakor tapasztaltakhoz hasonló jelenség. Míg azonban az áramsűrűség eloszlása az elektródfelületen galvánfürdőknél hosszabb ideig tartó áramátvezetésnél sem lesz egyenletes, addig esetünkben az áramlökés végére az eloszlás egyenletessé válik. Ez avval magyarázható, hogy a vizsgált higany elektród gyakorlatilag teljesen polarizálhatónak tekinthető, viszont galvanizáláskor jelentékeny mértékben mennek végbe depolarizációs folyamatok.

Mint már említettem 50 Hz frekvenciájú négyszögáram használata esetén az áramsűrűségnek áramlökés kezdetén levő egyenetlen eloszlása az oszcillogramokon csak a n kalomel elektród potenciáljához közeleső elektródpotenciálokon észlelhető. Ennek magyarázata abban keresendő, hogy a n kalomel elektród potenciáljánál jóval negatívabb potenciálokon az elektród kapacitása aránylag kicsi[3], így a négyszögáram hatására az elektródpotenciál periodikus változása oly nagy amplitudójú, hogy vizsgálatuknál kisebb erősítést kell alkalmazni. A kisebb erősítés mellett a tárgyalt jelenség által okozott anomáliák már nem ismerhetők fel az oszcillogramokon. Minél nagyobb az elektród kapacitása, vagyis minél pozitívabb az elektródpotenciál, az áramsűrűség-eloszlás különbözősége által okozott jelenségek annál inkább megfigyelhetők az oszcillogramokon, mert annál hosszabb időt igényel adott áramerősség mellett az egyenletes árameloszlást biztosító polarizáció kialakulása, és annál nagyobb erősítést alkalmazhatunk a potenciálingadozások kis értéke miatt. Például szolgáljon itt a 4. a) és b) ábra, amely a n kalomel elektródhoz képest −0,04 V potenciálnál, tehát a 2. ábrának megfelelő elektródpotenciálnál pozitívabb potenciálon észlelhető. A 4. ábrán a tárgyalt jelenségek még nagyobb mértékben felismerhetők, mint a 2. ábrán.



a) b)

4. ábra

500 Hz frekvenciájú négyszögáram esetén az egész vizsgált potenciálintervallumban észlelhetjük az oszcillogramokon az áramsűrűség-eloszlás változását, mert itt a sokkal rövidebb ideig tartó áramlökések kisebb periodikus potenciálingadozást okoznak, így ebben az esetben nagyobb erősítést alkalmazhatunk. 500 Hz frekvenciájú négyszögáramnál eléggé pozitív elektródpotenciálokon az egyes áramlökések alatt az elektródra jutó töltés még ahhoz sem elégséges, hogy az áramlökések végén egyenletes áramsűrűség-eloszlást biztosító polarizációt létrehozza az elektród nagy kapacitása és az áramlökések rövid időtartama miatt. Ezt a körülményt a 2. táblázatból olvashatjuk le, ahol különböző elektródpotenciálokon az elektród széle, illetve közepe fölött elhelyezett kapillárissal fel-

[5] *H. E. Haring* és *W. Blum:* Trans. Amer. Electroche m Soc., *44.* 313. 1923.
[6] *H. E. Haring:* Trans. Amer. Elelectrochem . Soc., *46.* 107. 1924.
[7] *O. Busse:* Z. Elektrochem., *38.* 783. 1932.
[8] *E. Mantzell:* Z. Elektrochem., *41.* 10. 1935.
[9] *E Mantzell:* Z. Elektrochem., *42.* 303. 1936.

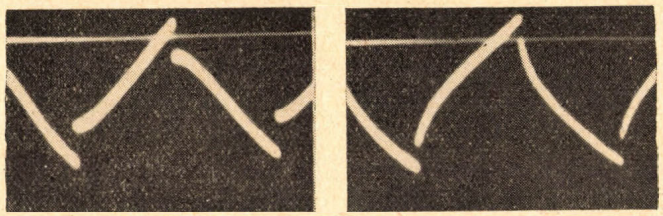
2. táblázat

Potenciál a n kalomel elektródhoz képest, V	A négyszögáram áramlökéseinek erőssége, mA	A Lugin-kapilláris elhelyezése	A kettősréteget töltő áramsűrűség az áramlökések végén; önkényes egységekben
−0,20	6	szélen	34
		középen	33
−0,15	6	szélen	30
		középen	28
−0,10	6	szélen	23
		középen	19
−0,07	6	szélen	32
		középen	21
−0,04	6	szélen	26
		középen	4

vett oszcillogramokból az egyes áramlökések végén átfolyó, az 1. táblázat adataihoz hasonlóan meghatározott áramsűrűségeket tüntettem fel. Láthatjuk, hogy negatívabb elektródpotenciálokon az elektród közepén és szélén levő kettősréteget töltő áramsűrűségek egyenlőnek vehetők az áramlökések végén, míg pozitívabb potenciálokon az áramsűrűségnek az egész elektródfelületen való eloszlása az áramlökések végén sem egyenletes.

A továbbiakban az elektród különböző helyein levő kettősrétegek külső fegyverzetei között kialakuló, az áramlökések végére egyenletes áramsűrűség-eloszlást biztosító potenciálkülönbség meghatározása volt a célom. A mérés módját az a meggondolás szolgáltatta, hogy mivel az elektród széle egy áramlökés ideje alatt több töltést kap, mint az elektród közepe, így ezen idő alatt az elektród szélén észlelt potenciálváltozás a kettősréteg külső fegyverzetében lejátszódó polarizációnak megfelelően nagyobb, mint az elektród közepén észlelt potenciálváltozás. A potenciálkülönbségek mérésénél olyan négyszögáramot használtam, amelynél az egyes áramlökések között nem volt áramszünetes időszak. Ez azért volt szükséges, mert különböző elektródpotenciáloknál, azaz az elektród különböző kapacitásainál nincs semmi biztosíték arra, hogy szünetes négyszögáram használatakor az egyik áramlökés hatására létrejövő potenciálkülönbség a rákövetkező áramszünetes időszakban teljesen kiegyenlítődik és az ezt követő ellenkező irányú áramlökés megindulásának pillanatában a kettősréteg külső fegyverzetében az egész elektród mentén ugyanaz a potenciál uralkodik. Ezzel szemben áramszünet nélküli négyszögáram hatására az egyik áramlökés alatt kialakult potenciálkülönbség a következő ellenkező irányú áramlökés hatására először kiegyenlítődik, majd ellenkező irányban alakul ki, így az egy áramlökés alatt kialakuló, az áramlökés végére egyenletes áramsűrűség eloszlást biztosító potenciálkülönbség az elektród szélén és közepén felvett oszcillogramok amplitudókülönbségének fele lesz.

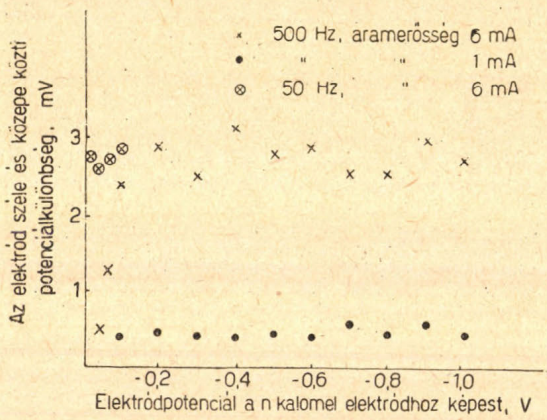
Az áramszünet nélküli négyszögáramok használatával kapott oszcillogramok egy-egy tipikus példáját az 5. ábrán láthatjuk. Az 5. a) oszcillogramot a Lugin-kapillárisnak az elektród közepe fölötti, az 5. b)-t pedig az elektród széle fölötti elhelyezésénél vettem fel. Mindkettőn jól láthatók az áramlökések kezdetén az áramsűrűség egyenetlen eloszlására jellemző hajlások.



a) b)

5. ábra

A potenciálkülönbség-mérések eredményeit a 6. ábra tartalmazza. Az ábrán feltüntettem az 500 Hz-es négyszögáram használatával kapott potenciálkülönbségeket 6 mA és 1 mA áramlökés erősségű négyszögáramoknál különböző elektródpotenciálokon, és az 50 Hz frekvenciájú 6 mA áramlökés erősségű négyszögáramok használatával néhány potenciálnál nyert értékeket. Az összes felvételeknél a Lugin-kapillárisok megmozdíthatatlanul voltak elhelyezve a vizsgált elektród közepe, illetőleg széle fölött.



6. ábra

Az ábrából az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. A kettősréteg külső fegyverzetében kialakuló potenciálkülönbség az 500 Hz-es négyszögáramokkal pozitívabb potenciálokon észlelt adatok kivételével az elektródpotenciáltól függetlennek tekinthető. A feltüntetett adatok szórása az amplitudó-mérés nagy relatív hibájának eredménye. Az 500 Hz frekvenciájú négyszögáramoknál a pozitívabb potenciálokon a feltüntetett értékek a potenciál növelésével csökkennek, ez azonban annak tulajdonítható, hogy a 2. táblázat tanúsága szerint az áramsűrűség-eloszlás az áramlökések végén sem egyenletes, így a megfelelő potenciál-

különbség egy áramlökés ideje alatt az elektródnak ezeken a potenciálokon észlelhető nagy kapacitása és az egy áramlökés alatt az elektróddal közölt töltés kis mennyisége miatt ki sem alakulhat.

2. Az 500 Hz-es négyszögáram használatával 6 mA és 1 mA áramlökés-erősségnél kapott értékekből látszik, hogy a kettősréteg külső fegyverzetében kialakuló potenciálkülönbség arányos az áramerősséggel. Ez a tény alátámasztja azt az állítást, hogy a kialakuló potenciálkülönbség az elektród közepe és széle közötti folyadékréteg ellenállásán az áram által létrehozott feszültségeséssel egyenlő.

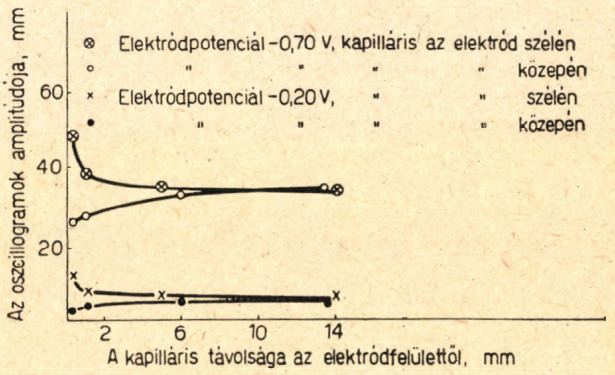
3. Az 50 Hz és 500 Hz frekvenciájú, 6 mA áramlökés erősségű négyszögárammal felvett potenciálkülönbségekből látszik, hogy a kialakuló potenciálkülönbség független a négyszögáram frekvenciájától, amennyiben a teljes potenciálkülönbség kialakulásához elégséges töltést kap az elektród egy áramlökés ideje alatt. Ezért egyeznek meg az 50 Hz-es négyszögárammal nyert értékek az 500 Hz-cel negatívabb elektródpotenciáloknál észlelt potenciálkülönbségekkel, viszont az 50 Hz-es adatoknak megfelelő potenciálnál felvett 500 Hz-es értékek a korábban ismertetett okok miatt kisebbek. Negatívabb elektródpotenciálokon 50 Hz-es négyszögáram használatával nem tudtam potenciálkülönbség-méréseket végezni, mert a periodikus potenciálváltozások nagy értéke mellett a külső fegyverzetben lejátszódó polarizáció által okozott amplitudóváltozás nem volt észlelhető.

3. táblázat

Elektródpotenciál a n kalomel elektródhoz képest, V	Elektródkapacitás, $\mu F/cm^2$	A potenciálkülönbségre való feltöltődés ideje, 10^{-5} sec	Feltöltődési idő és a kapacitás viszonya, 10^{-6} sec/$\mu F/cm^2$
—1,00	17,5	8	4,6
—0,90	16,0	8	5,0
—0,80	17,0	8	4,7
—0,70	18,5	8	4,3
—0,60	25,0	13	5,2
—0,50	41,5	18	4,3
—0,40	42,0	18	4,3

A 3. táblázatban láthatók azok az adatok, amelyek alátámasztják azt az állítást, hogy pozitívabb potenciálokon, azaz az elektród nagyobb kapacitásainál az egyenletes áramsűrűség-eloszlást biztosító potenciálkülönbség kialakulásához adott állandó áramerősségű négyszögáramlökéseknél egyre több idő szükséges. A potenciálkülönbség kialakulásának időpontját az oszcillogramokból határoztam meg oly módon, hogy a kialakulás időpontjának azt a pontot vettem, amikor az oszcillogramokon az áramsűrűség egyenetlen eloszlására jellemző hajlások megszűnnek. A táblázatban feltüntettem az egyes elektródpotenciáloknál az elektród kapacitását és a vizsgált potenciálkülönbségek kialakulásának idejét. A táblázat utolsó oszlopa a potenciálkülönbségre való feltöltődés idejének és az elektród kapacitásának viszonyát tartalmazza. Láthatjuk, hogy a viszony a különböző elektródpotenciáloknál megegyezőnek vehető, tekintetbe véve azt a körülményt, hogy a potenciálkülönbség kialakulásának időpontja az oszcillogramokból csak pontatlanul állapítható meg. Itt tehát beigazolva látjuk az előbbi állítást. A táblázat adatai 500 Hz frekvenciájú, áramszünet nélküli, 6 mA áramlökés erősségű négyszögáramra vonatkoznak.

A 6. ábrában feltüntetett potenciálkülönbségértékek nem adják meg a higany felülettel közvetlenül érintkező oldatrészek közti potenciálkülönbséget, mert a vizsgált esetekben az oszcillogramok amplitudója attól is függött, hogy a Lugin-kapilláris nyílását milyen távolságban helyeztem el a higany felszínétől. Erre nézve szolgáltasson adatokat a 7. ábra, amelyben a vizsgált elektród szélén és közepén kapott oszcillogramok amplitudóját mint a Lugin-kapilláris és a higany felület közti távolság függvényét tüntettem fel két különböző elektródpotenciálnál, 50 Hz frekvenciájú négyszögáram használatakor. Láthatjuk, hogy az amplitudók nagymértékben függnek az említett távolságtól, így a mozdíthatatlanul elhelyezett kapillárisokkal felvett, 6. ábrában közölt adatok a különböző viszonyok között csak összehasonlítást adhatnak, a higany felülettel közvetlenül érintkező oldatrészek közti potenciálkülönbségek a 6. ábra adatainál nagyobbak. A 7. ábrában vázolt jelenséget avval magyarázhatjuk, hogy a kapilláris nyílását az elektródfelülettől távolítva nem az elektród egyes pontjaihoz tartozó potenciálváltozásokat észleljük, hanem egyre inkább az egész elektródfelület átlagos potenciáljának változását kapjuk az oszcillogramokon. A kapillárist az elektródtól eléggé távolra helyezve az oszcillogramokon az áramsűrűségnek az áramlökések kezdetén levő egyenetlen eloszlása egyáltalán nem észlelhető, amint erről a 8. ábra tanúskodik.

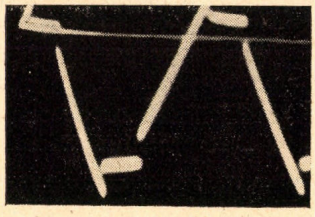


7. ábra

A fent ismertetett kísérleti eredményeket összehasonlítva az elektród feletti oldatban kialakuló potenciálkülönbség által okozott folyadékáramlásnak idézett közleményeimben[1, 2] ismertetett hatásaival a következő megállapításokat tehetjük:

1. A higany-ionok által okozott depolarizációnövekedés útján észlelt folyadékáramlás annál nagyobb volt, minél nagyobb áramerősségű négyszög-, illetve szinuszáramot alkalmaztam. Fent

ismertetett eredmények alátámasztják ezt a megállapítást, mert nagyobb áramerősségű négyszögáram használatakor nagyobb potenciálkülönbség alakul ki az elektród feletti oldatban.



8. ábra

2. A frekvencia növelésekor a szinuszáram depolarizáció-növelő hatása csökkent. A fenti kísérletek szerint ugyanis nagyobb frekvencián a gyakori áramirány-változás miatt viszonylag egyre több idő fordítódik a teljes potenciálkülönbség kialakítására, míg kis frekvenciákon a potenciálkülönbség kialakulásának és fennállásának ideje közti viszony eltolódik a potenciálkülönbség fennállásának javára, így itt időbeli átlagban hosszabb ideig áll fenn potenciálkülönbség, mint nagyobb frekvenciákon. Ha a frekvencia igen nagy, akkor a teljes potenciálkülönbség ki sem alakul egy félperiódus alatt, érthető tehát nagyobb frekvenciákon a folyadékáramlás csökkenése.

3. Idézett közleményeim szerint a folyadékáramlás az elektrokapillár-maximum potenciáljánál minimális, és attól mindkét irányba távolodva nő, fenti adatok pedig azt mutatják, hogy az elektród feletti oldatban a potenciálkülönbség az elektródpotenciáltól függetlenül létrejön. Ezt a látszólagos ellentmondást áthidalhatjuk, ha meggondoljuk azt, hogy az elektrokapillár-maximumban a kettősréteg külső fegyverzetében levő pozitív és negatív ionok száma megegyezőnek vehető, viszont más potenciáloknál az egyik ionfajta túlsúlyban van. Feltehetjük tehát, hogy az elektrokapillármaximumtól eltérő potenciálokon a kettősrétegben egyirányú folyadékmozgás alakulhat ki a többségben levő ionok mozgásának irányában.

Összefoglalás

Kísérletileg kimutattam n KCl-oldatban levő nyugvó polarizálható higany katódon négyszögáram hatására az áramiránytól függően változó előjellel kialakuló potenciálkülönbség létezését az anódtól különböző távol levő katódfelület-részek kettősrétegeinek külső fegyverzetei között. A potenciálkülönbség kisebb frekvenciákon független a katód potenciáljától és a négyszögáram frekvenciájától, és arányos a négyszögáram áramerősségével. Nagyobb frekvenciákon, illetve nagyobb elektródkapacitásoknál a teljes potenciálkülönbség egy áramlökés ideje alatt nem tud kialakulni. A potenciálkülönbség-mérések eredményei jól megegyeznek a négyszögáram és szinuszáram depolarizációnövelő hatásából[1, 2] levonható következtetésekkel.

Stromstreuung an der polarisierbaren Quecksilberelektrode. *J. Dévay*

Es wurde festgestellt, dass in n KCl-Lösung an ruhender polarisierbarer Quecksilberkathode auf Einfluss des Viereckimpulses eine von der Stromrichtung abhängige Potentialdifferenz von wechselndem Vorzeichen entsteht. Die Potentialdifferenz entwickelt sich zwischen den von der Anode in verschiedenen Entfernungen sich befindenden ausseren Schichten der Doppelschicht der Kathodenoberfläche. Bei kleineren Frequenzen ist die Potentialdifferenz von dem Potential der Kathode und der Frequenz des Viereckimpulses unabhängig, und mit der Stromstärke des Viereckimpulses proportional. Bei grösseren Frequenzen d. h. bei grösseren Elecktrodenkapazitäten kann sich die totale Potentialdifferenz während der Zeitdauer eines Stromstosses nicht entwickeln. Die Resultate der Potentialdifferenzmessungen stimmen mit den Folgerungen, welche aus dem die Depolarisation erhöhenden Einfluss[1, 2] des Sinusstroms und des Viereckimpulses zu schliessen sind, gut überein.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. III. 2.

Elektrolitoldat szóró hatását megszabó tényezők befolyása az áramsűrűségnek polarizálható higany elektródon való eloszlására

DÉVAY JÓZSEF

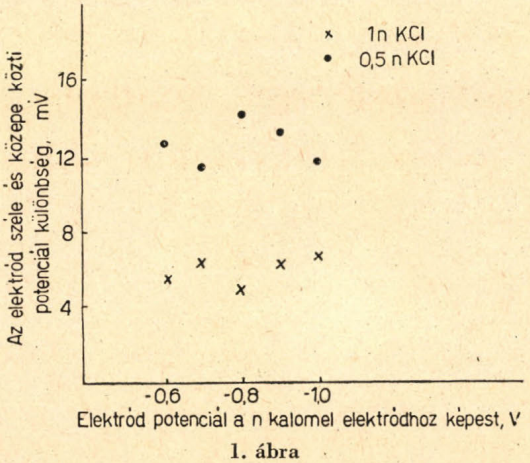
Előző közleményemben[1] ismertettem azokat a kísérleti eredményeket, amelyek arra mutatnak, hogy n KCl-oldatban, a n kalomel elektródnál negatívabb elektródpotenciálokon, ahol a higanyelektród gyakolatilag teljesen polarizálhatónak tekinthető, szünetes négyszögáram hatására az áramlökések elején a vizsgált higany elektródnak a cella másik elektródjához közelebb eső felületrészein nagyobb az áramsűrűség, mint a másik elektródtól távolabbi felületrészein. Így az elektródfelület különböző helyeihez tartozó kettősrétegek külső fegyverzetei között potenciálkülönbségek alakulnak ki az áramlökések hatására. A vizsgált elektródnak a cella másik elektródjához

[1] *Dévay J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 109. 1957.

közeleső és távoleső pontjai közti oldatrész ellenállásán az áram által okozott feszültségesésnek megfelelő potenciálkülönbség kialakulása után, az áramlökések végén, az áramsűrűség eloszlása egyenletes lesz az elektród felületén. Az elektród különböző helyei feletti kettősréteg külső fegyverzetek között kialakuló, az áramlökések végén egyenletes áramsűrűség eloszlást biztosító potenciálkülönbség a kísérleti hibákon belül arányos a négyszögáram áramerősségével, független annak frekvenciájától és független az elektród potenciáljától. Az áramsűrűségnek az áramlökések elején az elektródfelületen való egyenetlen eloszlása hasonlít a galvanizáló fürdők szóró hatásának vizsgálatakor tapasztalt jelenségekhez. A fenti eredményeket a négyszögáram hatására létrejövő elektródpotenciálváltozások oszcilloszkópos analízise útján kaptam.

A továbbiakban a galvanizáló fürdők szóró hatását befolyásoló tényezőknek: az elektródfelület különböző pontjai közti oldatrész ellenállásának,[2] valamint kapilláraktív anyagoknak az elektrolitoldathoz való hozzáadásának[3] hatását vizsgáltam az áramsűrűség eloszlására az áramlökések kezdetén, illetve az evvel összefüggő potenciálkülönbségre, amely az elektródfelület különböző pontjai feletti kettősréteg külső fegyverzete között kialakul. A méréseket idézett közleményemben leírt módszerrel és berendezéssel végeztem, a vizsgált elektród széle és közepe felett elhelyezett Luginkapillárisok helyzetét egy-egy mérési sorozatnál állandóan tartva. Így a jelen közleményben foglalt potenciálkülönbség-adatok előző dolgozatomban adott meggondolások alapján szintén csak összehasonlításul szolgálhatnak az egy-egy sorozaton belüli mérések között és nem tekinthetők a kettősrétegben fellépő valódi potenciálkülönbségeknek.

Az elektródfelület különböző pontjai közti oldatrész ellenállását kétfajta módon változtattam: egyrészt a méréseknél használt elektrolitoldat hígításával, másrészt pedig az elektródedényben levő oldat nívójának változtatásával, azaz az áramot vezető elektrolitoldat keresztmetszetének változtatásával.



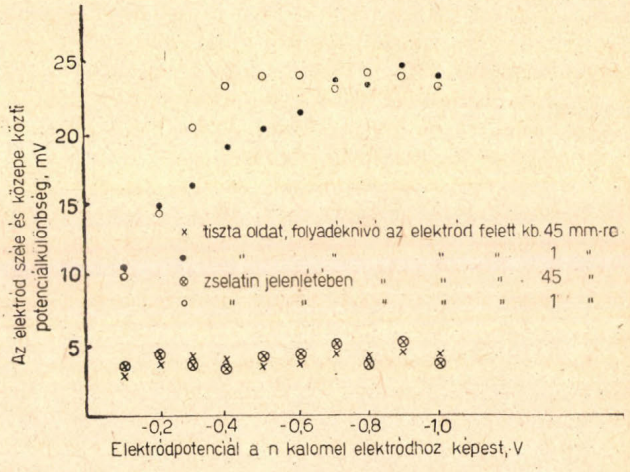
1. ábra

[2] *H. E. Haring* és *W. Blum:* Trans. Amer. Electrochem. Soc., *44.* 313. 1923.

[3] *H. E. Haring:* Trans. Amer. Electrochem. Soc., *46.* 107. 1924.

Az elektrolitoldat koncentrációjának a kialakuló potenciálkülönbségekre való befolyását az 1. ábra szemlélteti 1 n és 0,5 n KCl-oldatok esetén. A méréseknél 500 Hz frekvenciájú, 6 mA áramlökéserősségű szünet nélküli négyszögáramot használtam. A ábrából leolvasható, hogy a potenciálkülönbség a kísérleti hibákon belül a hígítással arányosan nő, vagyis a higany elektród két vizsgált pontját összekötő folyadékréteg ellenállásával arányos.

Az elektrolitoldat nívójának változtatásakor az elektród széle és közepe feletti kettősrétegben fellépő potenciálkülönbségeket n KCl-oldat esetén a 2. ábra mutatja a „tiszta oldat" megjelölés alatt. A méréskor az 500 Hz frekvenciájú áramszünet nélküli négyszögáram áramlökéseinek intenzitása 6 mA volt. Leolvashatjuk az ábrából, hogy a vízszintesen elhelyezett elektród feletti oldatrész keresztmetszetének csökkentésekor (a folyadéknívó süllyesztésekor) a kettősréteg külső fegyverzetében fellépő potenciálkülönbség nő. Ez avval magyarázható, hogy az elektród széle és közepe közti oldatrész ellenállása megnő és a nagyobb



2. ábra

ellenálláson nagyobb az áram által okozott feszültségesés. Meg kell itt jegyezni azt, hogy az áramvonalak eloszlása az elektród feletti oldatkeresztmetszetben nem egyenletes, legnagyobb az áramsűrűség közvetlenül az elektród felületén, majd az elektródfelülettől távolodva egyre inkább csökken, mert az áramnak egyre hosszabb utat kell megtennie, amely hosszabb útnak természetesen nagyobb ellenállás felel meg. Kirchhoff-törvénye értelmében az áramerősség eloszlását az egyes oldatkeresztmetszetekben az azokhoz tartozó ellenállások aránya szabja meg.

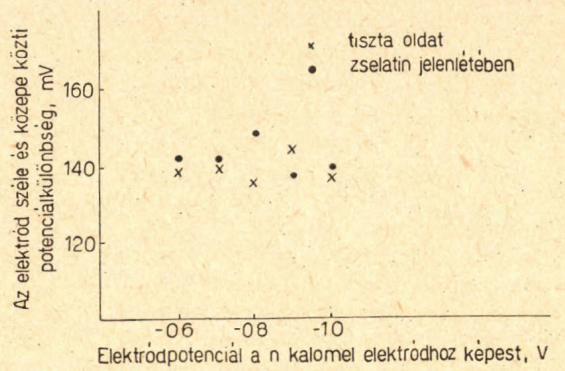
Amint már láttuk, az oldatnívó süllyesztésekor nő a kettősréteg külső fegyverzetében kialakuló potenciálkülönbség, evvel együtt természetesen megnő az az idő is, amely az adott áramerősség esetén az egyes áramlökések kezdetének pillanatától az egyenletes áramsűrűség-eloszlás beállásáig elmúlik. Erről az 1. táblázat A) oszlopa tanúskodik, amelyben különböző elektródpotenciáloknál és folyadéknívó-magasságoknál egy-egy áramlökés alatt az egyenletes áramsűrűség eloszlást előidéző polarizáció kialakulásához szükséges, a korábbi köz-

leményben ismertetett oszcilloszkópos analízis alapján meghatározott időtartamokat tüntettem fel. Alacsony folyadéknívóval való mérés esetén pozitívabb elektródpotenciálokon a potenciálkülönbség a 2. ábrán látható módon csökken, mert az elektródnak pozitívabb potenciálok felé növekvő kapacitása miatt az ebben az esetben aránylag nagy, az áramlökés végére egyenletes áramsűrűségeloszlást biztosító potenciálkülönbség ki sem alakulhat egy áramlökés ideje alatt (1. táblázat).

1. táblázat

Elektródpot. a n kalomel elektródhoz képest, V	A) tiszta oldat: Elektród-kapacitás, μF/cm²	A) tiszta oldat: Az egyenletes árameloszlást biztosító potenciálkülönbségre való feltöltődés ideje, 10^{-5} sec: Folyadéknívó a vizsgált elektród felett: kb. 1 mm-re	kb. 45 mm-re	Folyadéknívó a vizsgált elektród felett kb. 1 mm-re	B) zselatinos oldat: Elektród-kapacitás, μF/cm²
−1,00	17,5	65	10	40	11,0
−0,90	16,0	65	10	40	10,0
−0,80	17,0	65	10	34	8,5
−0,70	18,5	65	10	34	8,5
−0,60	25,0	az áramlökés ideje alatt nem éri el	16	34	9,0
−0,50	41,5	„	22	40	10,0

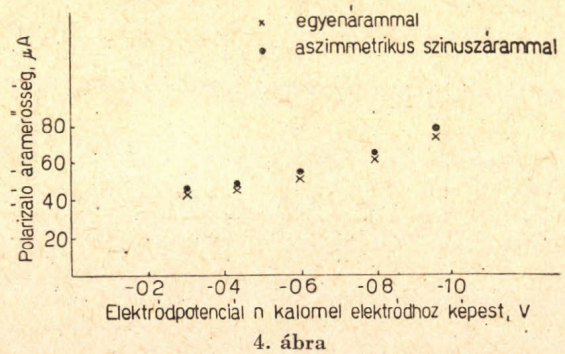
Az elektrolitoldatok szóró hatását befolyásoló másik tényezőnek, kapilláraktív anyagoknak az oldathoz való hozzáadása hatását az elektród szélén és közepén levő kettősrétegek külső fegyverzetei között fellépő potenciálkülönbségre n KCl-oldat esetén a 2. ábra tartalmazza „zselatin jelenlétében" megjelölés alatt. A zselatin jelenlétében mért adatokat a „tiszta oldat" elnevezés alatt közölt értékekkel azonos körülmények között mértem. A 3. ábrán a 0,25 n KCl-oldatban mért potenciálkülönbségeket tüntettem fel tiszta és zselatintartalmú oldat esetén. Ezeknél a méréseknél az oldat nívója az elektród felett kb. 1 mm-re volt, az 50 Hz frekvenciájú áramszünet nélküli négyszögáram lökéseinek erőssége pedig 6 mA volt. Láthatjuk, hogy tekintetbe véve a potenciálkülönbségmérések aránylag nagy relatív hibáját, a zselatin jelenléte az egyenletes árameloszlást biztosító potenciálkülönbség nagyságát nem befolyásolja, eltérést a tiszta oldat és a zselatinos oldat esetén észlelt potenciálkülönbségek között csak az alacsony folyadéknívó esetén pozitívabb elektródpotenciálokon észlelt értékek között találunk (l. 2. ábrát), ahol tiszta oldat esetén az elektród nagyobb kapacitása miatt a teljes potenciálkülönbség az áramlökés ideje alatt már nem tud kialakulni, míg a kapilláraktív anyag kapacitáscsökkentő hatása a teljes potenciálkülönbség kialakulását az áramlökés ideje alatt lehetővé teszi [l. 1. táblázat B) oszlopát]. A fenti jelenségekhez mindenben hasonló eredményt kaptam szek. oktilalkoholnak, mint kapilláraktív anyagnak alkalmazásakor.



3. ábra

A közölt eredmények ismeretében felvetődik a kérdés, hogy vajon kapilláraktív anyagok jelenlétében észlelhető-e az elektród szélén és közepén levő kettősrétegek külső fegyverzetei között négyszögáram, illetve szinuszáram alkalmazása esetén létrejövő potenciálkülönbségeknek a kettősréteg ionjaira kifejtett mozgató hatása, amely tiszta oldatban az elektród felületéhez képest tangenciális irányú folyadékáramlást hoz létre, és így az oldatban jelenlevő higany-ionok által okozott depolarizációt megnöveli[4, 5]. Évégből zselatinnal szennyezett higanyion-tartalmú n KCl-oldatban a korábban ismertetett módon és berendezéssel vizsgáltam az egyenáramú polarizációkor és egyenáramra szuperponált szinuszárammal való polarizáció esetén észlelhető depolarizáció nagyságát. A méréseknél 500 Hz frekvenciájú és 80 V effektív feszültségű szinuszáramot állítottam elő a hangfrekvenciás generátorral. A kapott eredményeket a 4. ábra tartalmazza. Az ábrán látható, hogy zselatin jelenlétében a higany-ionok által okozott depolarizációs áram egyenáramú polarizáció, valamint aszimmetrikus szinuszárammal való polarizáció esetén egyenlőnek vehető, vagyis a kettősréteg külső fegyverzetében zselatin jelenlétében is létrejövő potenciálkülönbség hatására nem alakul ki a higany-ionoknak az elektródra jutását megkönnyítő elektrolitoldat-áramlás az elektród felületén. Szek. oktilalkohol jelenlétében a fentiekkel megegyező eredményt kaptam, a szinuszáram itt sem okozott depolarizáció-növekedést.

Ennek magyarázatára feltehetjük, hogy a kettősrétegbe beépült kapilláraktív anyag mechanikusan



4. ábra

[4] *Dévay J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *62*. 148. 1956.
[5] *Dévay J.*: Acta Chim. Hung., *9*. 135. 1956.

akadályozza a kettősréteg ionjainak a potenciálkülönbség hatására történő, az elektródfelülethez képest tangenciális elmozdulását, s evvel együtt a folyadékáramlás kialakulását, az elektród felületén „összegyűrhetetlen" kváziszilárd film létesül. Ezek szerint folyadékáramlás csak akkor alakulhat ki az elektród felületén, ha a kettősréteg külső fegyverzetében is folyik áramvezetés az elektródfelülethez képes tangenciális irányban.

Annak ellenére, hogy az ismertetett feltevés szerint kapillaraktív anyag tartalmú oldatnál a kettősréteg ionjai nem vesznek részt a tangenciális irányú áram vezetésében, vagyis a kettősrétegnek az elektród felületéhez képest tangenciális irányú ellenállása a tiszta oldatban észlelt ellenálláshoz képest jelentősen megnő, a kettősréteg külső fegyverzetében kialakuló, a négyszögáram áramlökéseinek végére egyenletes áramsűrűség-eloszlást biztosító potenciálkülönbség, amely az elektród szélét és közepét összekötő oldatrész ellenállásán az áram által létrehozott feszültségeséssel egyenlő, gyakorlatilag nem különbözik a tiszta oldat esetén észlelt potenciálkülönbségtől még kis vastagságú folyadékréteg esetén sem a 2. és 3. ábra tanúsága szerint. Ezt avval magyarázhatjuk, hogy a kettősréteg igen kis vastagsága elhanyagolható a folyadékréteg vastagságához képest, a folyadékréteg vezetőképessége gyakorlatilag nem változik akár részt vesz a kettősréteg külső fegyverzete az elektródfelülethez képest tangenciális irányú áram vezetésében, akár nem.

Összefoglalás

A polarizálható higany elektródon az elektród különböző helyei feletti kettősrétegek külső fegyverzetei között négyszögáram hatására létrejövő korábban leírt[1] potenciálkülönbség annál nagyobb, minél nagyobb a vizsgált pontokat összekötő folyadékréteg ellenállása. Kapillaraktív anyagoknak az oldathoz való adagolása a kialakuló potenciálkülönbséget a kísérleti hibákon belül nem befolyásolja, ugyanekkor azonban jelenlétükben nem észlelhető a szinuszáramnak a potenciálkülönbségek megjelenésével magyarázott depolarizáció növelő hatása[4, 5]. Valószínűnek látszik, hogy a kapillaraktív anyag csak a kettősréteg külső fegyverzete ionjainak folyadékáramlást okozó elmozdulását gátolja, s ezzel a szinuszáram depolarizáció-növelő hatását megszünteti.

Der Einfluss der die Streuung der Elektrolytlösungen bestimmenden Faktoren auf die Stormstreuung an einer polarisierbaren Quecksilberelektrode. *J. Dévay*

Auf Wirkung des Viereckimpulses entwickelt sich eine Potentialdifferenz zwischen den ausseren Schichten der Doppelschicht an einer polarisierbaren Quecksilberkathodenoberfläche, die sich in verschiedenen Entfernungen von der Anode befindet[1]. Die Potenzialdifferenz ist umso grösser, je grösser der ohmische Widerstand der Flüssigkeitsschicht, welche die untersuchten Punkte verbindet. Durch Zugabe von kapillaraktiven Substanzen wurde die entstehende Potentialdifferenz innerhalb experimentellen Fehlern nicht beeinflusst, gleichzeitig aber in ihrer Gegenwart die depolarisationserhöhende Wirkung des Sinusstroms, welche man mit der Erscheinung der Potentialdifferenzen erklären kann, unbemerkbar ist. Es ist wahrscheinlich, dass die kapillaraktive Substanz nur die Verschiebung der Ionen der ausseren Schicht der Doppelschicht verhindert, welche die Flüssigkeitsströmung verursacht, und dadurch die depolarisationserhöhende Wirkung des Sinusstromes einstellt.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. IV. 13.

Megfigyelések higany elektródnak KCl-oldatban, a kalomel elektród potenciáljánál pozitívabb elektródpotenciálokon levő polarizációs kapacitásával kapcsolatban

DÉVAY JÓZSEF

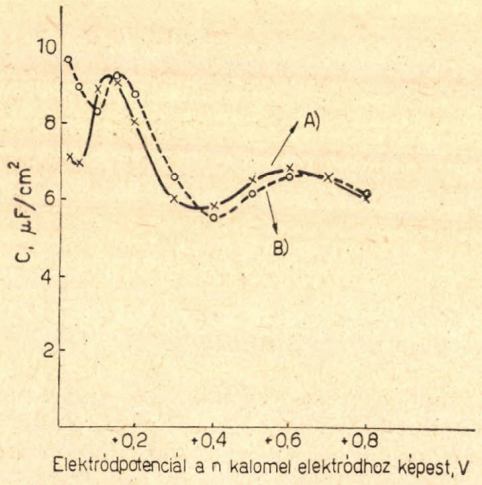
A kalomel elektród potenciálját befolyásoló tényezőkkel[1] és az elektród egyenárammal való polarizációjával kapcsolatban[2, 3, 4] találhatók az irodalomban vizsgálatok, az elektródnak váltóáram felhasználásával mérhető polarizációs kapacitásával azonban alig foglalkoztak. Az elektródon reverzibilisen reagáló fémionok jelenlétében *Grahame*[5] végzett polarizációs kapacitás méréseket és az észlelt kapacitásokat „pszeudo-kapacitásnak" nevezte, mert a töltés és potenciálváltozás közötti összefüggést túlnyomórészt nem a kondenzátornak tekinthető elektromos kettősréteg, hanem az ionoknak az elektródon való reakciója szabályozta. *Breyer* és *Gutmann*[6, 7] ugyanezen körülmények

[1] *G. J. Hills* és *D. J. G. Ives:* J. Chem. Soc., 311. 1951.
[2] *Lord Rotschild:* Proc. Roy. Soc., *125. B.* 283. 1938.
[3] *V. Cupr:* Chemické Listy, *35.* 297. 1941.
[4] *R. H. Cousens, D. J. G. Ives* és *R. W. Pittmann:* J. Chem. Soc., 3972. 3980. 3988. 1953.
[5] *D. C. Grahame:* J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1207. 1941.
[6] *B. Breyer* és *F. Gutmann:* Australian J. Sci., *8.* 163. 1946.
[7] *B. Breyer* és *F. Gutmann:* Trans. Far. Soc., *43.* 785. 1947.

között „dinamikus kapacitásról" beszél, és megállapítja, hogy a „dinamikus kapacitás" a normálpotenciálnál maximális. *Rozental* és *Ershler*[8] higanyelektród polarizációs kapacitását mérte kis amplitudójú szinuszáram felhasználásával Cl^--ionok, valamint HgO jelenlétében a másodfajú elektród reverzibilis potenciáljánál, és azt találta, hogy a kapacitásviszonyokat a Cl^--ionoknak, illetve a HgO-nak diffúziója szabja meg. Ezzel kapcsolatban a Hg felületen kialakuló viszonyok további tisztázása céljából hasznosnak látszott a kalomel elektródnál pozitívabb potenciálokra is kiterjeszteni azokat a polarizációs kapacitás méréseket, melyeket *Erdey-Grúz* és *Kromrey*[9] módszerével KCl-oldatokban a kalomel elektródnál negatívabb potenciálokon végeztem[10, 11]. Alábbiakban ezeknek a méréseknek eredményeiről számolok be. A kísérleti berendezés, a mérés módja és a felhasznált anyagok tisztítása teljesen azonos volt az idézett közleményemben[11] leírtakkal.

Mérési eredmények

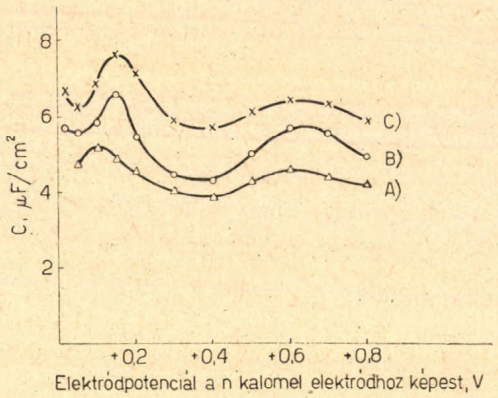
N KCl-oldatban az n kalomel elektródhoz képest pozitív elektródpotenciáloknál a higany elektród polarizációs kapacitását 50 Hz frekvenciájú szünetes négyszögárammal való mérés esetén az 1. ábra A) és B) görbéje mutatja. A szünetes négyszögáram áramlökései és áramszünetei időtartamának aránya egyaránt 3 : 2 volt, azaz 50 Hz frekvenciánál az áramlökések időtartama $t = 6 \cdot 10^{-3}$ sec, az áramszüneteké pedig $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ sec volt. A pozitív áramlökések erőssége (i_+) az 1. ábrán feltüntetett méréseknél mindenütt 1 mA volt, a negatív áramlökések erősségét (i_-) pedig a pozitív lökések intenzitásához képest csökkentettem a megfelelő potenciálok eléréséig. Az A) görbe a pozitív (C_+), a B) görbe a negatív áramlökésekből számított kapacitásokat (C_-) ábrázolja. Az ábrából látható, hogy



1. ábra

a polarizációskapacitás-értékek az n kalomel elektród potenciáljától kiindulva kb. 0,35—0,40 volt potenciálig — eltekintve egy kb. 0,12—0,15 volt potenciálnál fellépő közbeeső maximumtól — csökkennek, majd pozitívabb elektródpotenciálokon ismét növekednek. A növekedés kb. 0,6 volt potenciálig tapasztalható, ennél pozitívabb potenciálokon a kapacitás ismét csökken. Látható az ábra A) és B) görbéjén, hogy ahol a kapacitások pozitívabb elektródpotenciálok felé haladva csökkennek, ott C_- nagyobb, mint C_+, ellenkező esetben pedig a C_--értékek adódnak nagyobbnak.

Megvizsgáltam, hogy a négyszögáram áramlökései és áramszünetei időtartamának egymáshoz képest való változtatása (a szünetes négyszögáram alakjának változása) milyen befolyást gyakorol a polarizációs kapacitásra. Az 50 Hz frekvenciájú négyszögáram használatakor kapott pozitív és negatív áramlökésekből számított kapacitások középértékeit ($C_\pm$) a 2. ábra tartalmazza, az A) görbénél $t = 10 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 0 \cdot 10^{-3}$ sec, a B) görbénél $t = 6 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ sec, a C) görbénél pedig $t = 2 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 8 \cdot 10^{-3}$



2. ábra

sec volt. A 2. ábrában közölt méréseknél $i_+ = 6$ mA volt, i_--t pedig a megfelelő potenciál eléréséig változtattam. Láthatjuk, hogy a kapacitásértékek annál kisebbek, minél nagyobb az áramlökések időtartama az áramszünetek időtartamához képest. Az 1. ábra A) és B) görbéjét összehasonlítva a 2. ábra B) görbéjével megfigyelhetjük, hogy ugyanazon alakú négyszögáram ($t = 6 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ sec) használatakor kapott kapacitások annál kisebbek, minél nagyobb az áramlökések erőssége.

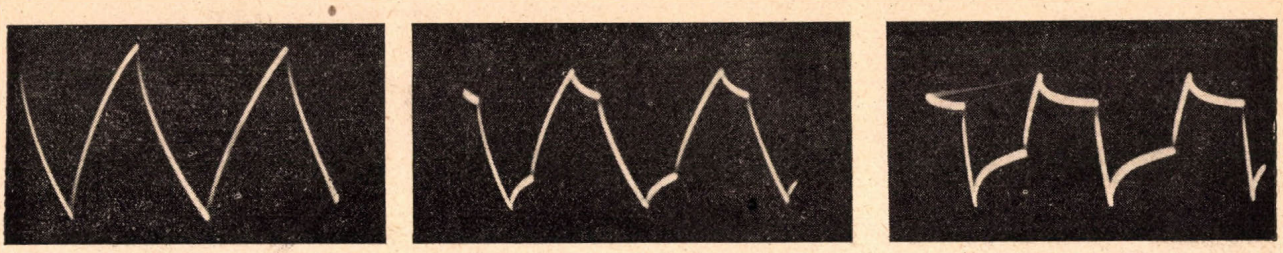
A 2. ábra A), B) és C) görbéinek felvételekor kapott oszcillogramok egy-egy tipikus alakját a 3. ábra a), b) és c) képei mutatják. Az összes közölt oszcillogramokon a negatívabb potenciálok felfelé vannak, a meredekebb szakaszok az áramlökések hatására bekövetkező potenciálváltozásokat, a kevésbé meredek részek pedig az áramszünetekben létrejövő potenciálváltozásokat jelentik. Megfigyelhetjük, hogy az áramlökések ideje alatt lejátszódó elektródpotenciál-változásokat leíró görbék az időtengely felé görbülnek, valamint azt, hogy a potenciál az áramszünetes időszakokban is változik, mégpedig a pozitív áramlökést

[8] *K. Rozental* és *B. V. Ershler:* Zsurn. Fiz. Him., *22.* 1344. 1948.

[9] *T. Erdey-Grúz* és *G. G. Kromrey:* Z. Phys. Chem., *157.* 213. 1931.

[10] *Dévay J.* és *B. Triznyai M.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 325. 1954.

[11] *Dévay J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 185. 1956.

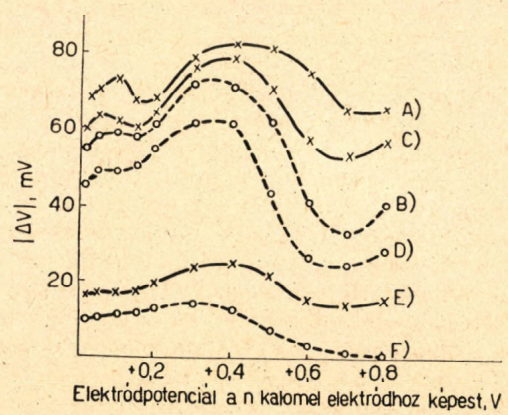


a) b) c)

3. ábra

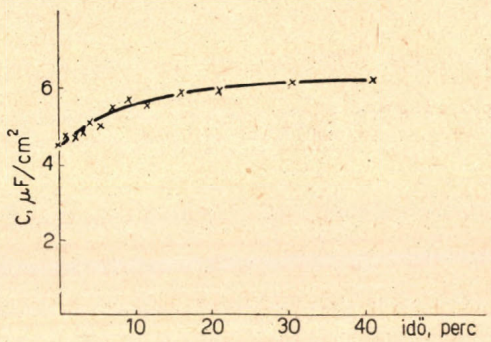
követő szünetben az elektródpotenciál negatívabb, a negatív áramlökést követő szünetben pedig pozitívabb lesz.

A 4. ábrán az áramszünetek időszakaiban lejátszódó elektródpotenciál-változásokat tüntettem fel. Az ábra A) görbéje a pozitív áramlökés utáni áramszünetek időszakában lejátszódó elektródpotenciál-változás abszolút értékét, $|\Delta V_+|$-t, B) görbéje a negatív áramlökés után bekövetkező elektródpotenciál-változás abszolút értékét, $|\Delta V_-|$-t ábrázolja $i_+ = 6$ mA, $t = 6 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ sec esetén, a C) és D) görbe a $|\Delta V_+|$ és $|\Delta V_-|$ $i_+ = 6$ mA, $t = 2 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 8 \cdot 10^{-3}$ sec esetén, az E) és F) görbe pedig $|\Delta V_\pm|$ és $|\Delta V_-|$ értékei $i_+ = 1$ mA, $t = 6 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ sec esetén. Az ábrából szembetűnik az 1. és 2. ábrával való összehasonlítás esetén, hogy a $|\Delta V|$-értékek ellentétes értelemben változnak az elketródpotenciál megváltozásakor, mint a C-értékek, azaz azokon a potenciálokon, ahol C nagy, ott kis $|\Delta V|$-értékeket kapunk. A $|\Delta V|$-értékek mindenütt a $|\Delta V_+|$-nál kisebbnek adódnak. Az A) és B) görbéket a C) és D) görbékkel összehasonlítva láthatjuk, hogy a rövidebb ideig tartó áramlökések után következő hosszabb áramszünetes időszakok alatt lejátszódó elektródpotenciál-változások [C) és D) görbe] közel egyenlő nagyságúak a hosszabban tartó áramlökést követő rövidebb időtartamú áramszünetek alatti potenciálváltozásokkal [A) és B) görbe], az A) és B), valamint az E) és F) görbék összehasonlításakor pedig kitűnik, hogy ugyanolyan alakú négyszögáramok használatakor annál nagyobb $|\Delta V|$-értékeket kapunk, minél nagyobb a négyszögáram áramlökéseinek erőssége.



4. ábra

Méréseimnél azt tapasztaltam, hogy az ugyanazon elektródpotenciálon észlelt polarizációskapacitás-értékek lassú növekedést mutattak az áramátvezetés időtartamának növelésekor. A viszonyokat az 5. ábra szemlélteti, ahol az $i_+ = 6$ mA áramlökés-intenzitású, $t = 6 \cdot 10^{-3}$ sec és $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ sec alakú négyszögáram használatakor az n kalomel elektródhoz képest +0,30 volt potenciálnál kapott $C_\pm$-értékeknek az áramátvezetés időtartamával való változását tüntettem fel.



5. ábra

Az összes közölt eredmények négy mérés középértékei, a középértékek maximális hibája 15% volt.

Az eredmények értelmezése

N KCl-oldatban az n kalomel elektródnál pozitívabb elektródpotenciálokon az elektród felületét kalomel réteg vonja be, így ezeken a potenciálokon a kalomel oldhatósági szorzata értelmében az oldat Hg_2^{2+}-ionkoncentrációja és Cl^--ionkoncentrációja szoros összefüggésben van egymással. A kalomellel fedett elektród viszonyait vizsgálva *Nernst* képlete értelmében

$$E = E_0 + \frac{RT}{\nu F} \ln c_{Hg_2^{2+}}$$

ahol E az elektródpotenciál, E_0 a $Hg\,|\,Hg_2^{2+}$ folyamat normálpotenciálja, $c_{Hg_2^{2+}}$ pedig a Hg_2^{2+}-ionok koncentrációja, így az elektródfelülettel érintkező oldat Hg_2^{2+}-ionkoncentrációját mint az elektródpotenciál függvényét

$$c_{Hg_2^{2+}} = e^{\frac{\nu F\,(E - E_0)}{RT}}$$

adja.

Ugyanígy kifejezhetjük az elektróddal érintkező oldat Cl^--ionkoncentrációját, c_{Cl^-}-t is:

$$E = E_0 + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{L}{c^2_{Cl^-}}$$

$$c_{Cl^-} = e^{\left[-\frac{\nu F(E-E_0)}{2RT} + \frac{\ln L}{2}\right]}$$

ahol $L = [Hg_2^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$ a kalomel oldhatósági szorzata. Mivel az n kalomel elektród potenciáljánál pozitívabb elektródpotenciálokon az elektróddal szomszédos folyadékréteg Hg_2^{2+}-ionkoncentrációja nagyobb, Cl^--ionkoncentrációja pedig kisebb, mint az oldat belsejében levő koncentrációk, tehát a koncentrációkülönbségek kiegyenlítésére a Hg_2^{2+}-ionoknak az elektródtól az oldat belseje felé, a Cl^--ionoknak pedig az oldatból az elektród felé való diffúziója folyik. Egyelőre tételezzük fel, hogy a négyszögáram egyes áramlökései által a közvetlenül az elektróddal szomszédos oldatban létrehozott koncentrációváltozások nem okoznak diffúziót és a vizsgált réteg és az oldat belseje között ionátmenet nem lehetséges. Ebben az esetben pozitív áramlökésre Hg_2^{2+}-ionok mennek oldatba, ezeknek egy része az oldhatósági szorzat értelmében a jelenlevő Cl^--ionokkal kalomelt képez, másik része pedig változatlanul marad az oldatban, vagyis a Hg_2^{2+}-ionok koncentrációja megnő a Cl^--koncentráció pedig csökken. Negatív áramlökésre az elektródon Hg_2^{2+}-ionok semlegesítődnek, ezeknek egy része azonban a jelenlevő kalomel disszociációja folytán pótlódik, így a Hg_2^{2+}-ionok koncentrációja csökken, a Cl^--ionoké pedig nő. Tehát egy áramlökés alatt az elektróddal közölt töltés egyidejűleg megváltoztatja a vele érintkező oldat Hg_2^{2+}- és Cl^--ionkoncentrációját, s ezáltal az elektródpotenciált is. Faraday törvénye értelmében az elektródon átfolyó töltés (Q) arányos a koncentrációváltozások összegével:

$$kQ = 2\, c_{Hg_2^{2+}} + c_{Cl^-} = 2\, e^{\frac{\nu F\,(E-E_0)}{RT}} + e^{\left[-\frac{\nu F(E-E_0)}{2RT} + \frac{\ln L}{2}\right]}$$

ahol k a töltés és a koncentrációk közti arányossági tényező. A $c_{Hg_2^{2+}}$ 2-es szorzója onnan adódik, hogy a Hg_2^{2+}-ionok koncentrációjának bizonyos értékkel való megváltoztatásához kétszer akkora töltés szükséges, mint a Cl^--ionok koncentrációjának ugyanakkora eltolódásához. Ha megvizsgáljuk, hogy a koncentrációváltozást okozó töltésnek az elektródpotenciállal való változása hol mutat szélső értéket, látjuk, hogy

$$k\frac{dQ}{dE} = 2\frac{\nu F}{RT} \cdot e^{\frac{\nu F\,(E-E_0)}{RT}} - \frac{\nu F}{2RT} e^{\left[-\frac{\nu F(E-E_0)}{2RT} + \frac{\ln L}{2}\right]} = 0\text{-ból}$$

$$\ln 4 + \frac{\nu F(E-E_0)}{RT} = -\frac{\nu F\,(E-E_0)}{2RT} + \frac{\ln L}{2} \quad \text{azaz}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{3\nu F} \ln L - \frac{2RT}{3\nu F} \ln 4 = E_m$$

helyen a $k\frac{dQ}{dE}$ függvénynek szélső értéke van. Mivel

$$k\frac{d^2Q}{dE^2} = 2\left(\frac{\nu F}{RT}\right)^2 e^{\frac{\nu F\,(E-E_0)}{RT}} + \left(\frac{\nu F}{2RT}\right)^2 e^{\left[-\frac{\nu F(E-E_0)}{2RT} + \frac{\ln L}{2}\right]}$$

az $E = E_m = E_0 + \frac{RT}{3\nu F} \ln L - \frac{2RT}{3\nu F} \ln 4$ helyen

$$k\frac{d^2Q}{dE^2} = 2\left(\frac{\nu F}{RT}\right)^2 e^{\left[\frac{1}{3}\ln L - \frac{2}{3}\ln 4\right]} + \left(\frac{\nu F}{2RT}\right)^2 e^{\left[-\frac{1}{6}\ln L + \frac{1}{3}\ln 4\right]}$$

pozitív, tehát a $k\frac{dQ}{dE}$ függvénynek az $E = E_m$ helyen minimuma van, vagyis ezen a potenciálon szükséges a legkisebb töltés a potenciálnak bizonyos értékkel való megváltozásához, azaz itt a legkisebb a polarizációs kapacitás. E_m-nél pozitívabb potenciálokon az egyes áramlökések hatására túlnyomórészt a Hg_2^{2+}-ionok koncentrációja változik az elektród környezetében, ugyanakkor a Cl^--ionkoncentráció csak elenyésző kis értékkel tolódik el, míg E_m-nél negatívabb potenciálokon a Cl^--ionok koncentrációváltozása nagyobb az egyes áramlökések hatására.

A Hg_2Cl_2-képződés folyamatát tekintve ($L = [Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 5{,}4 \cdot 10^{-19}$) [12] $E_m = 0{,}33$ volt lesz az n kalomel elektródhoz képest. Ugyanígy alkalmazható a fenti levezetés a $HgCl_2$-képződésre, ahol ($L = [Hg^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 5{,}3 \cdot 10^{-19}$),[13] $E_m = 0{,}40$ volt potenciált kapunk az n kalomel elektródhoz képest, érthető tehát, hogy a polarizációs kapacitások a vizsgált tartomány közepes elektródpotenciáljainál minimálisak.

A méréseknél használt oldatban a Cl^--ionokon kívül OH^--anionok is voltak. Ezeknek koncentrációja p_H-mérés alapján kb. 10^{-5} mól/l-nek adódott. Az oldat enyhe lúgossága valószínűleg annak köszönhető, hogy az oldatkészítéshez használt KCl megolvasztással való tisztítása során kissé bázikus kémhatásúvá vált[14, 15]. Az OH^--ionok szintén képeznek nehezen oldható csapadékot a Hg_2^{2+}-, illetve a Hg^{2+}-ionokkal, a csapadék képződésének potenciálja *Nernst* képlete értelmében:

$$E = E_0 + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{L_0}{[OH^-]^2}\text{-ból}$$

a $Hg_2(OH)_2$ képződésre ($L_0 = [Hg_2^{2+}]\,[OH^-]_2 = 7{,}8 \cdot 10^{-24}$)[16] $E = 0{,}14$ volt, a $Hg(OH)_2$ képződésre pedig ($L_0 = [Hg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1 \cdot 10^{-26}$)[17] $E = 0{,}12$ volt-nak adódik a n kalomel elektródhoz képest. A $Hg_2(OH)_2$, illetve $Hg(OH)_2$ reverzibilis képződése depolarizáló folyamat, vagyis a polarizációskapacitást megnöveli. Ez a körülmény magyarázhatja a 0,12—0,15 volt potenciálnál fellépő közbeeső kapacitás-maximumot. Mindazonáltal a hidroxidcsapadékok képződése az OH^--ionok kis koncentrációja miatt alárendelt szerepet játszik, a kapacitásnak az elektródpotenciállal való változása főleg a korábbi meggondolások alapján a Hg_2Cl_2- és $HgCl_2$-képződéssel magyarázható.

A kétfajta hidroxid-képződésnek megfelelő potenciálok, valamint a Hg_2Cl_2 és $HgCl_2$-képződésre

[12] *A. E. Brodsky:* Z. Elektrochem., *35.* 836. 1929.
[13] *A. E. Brodsky* és *J. M. Scherschewer:* Z. Elektrochem., *32.* 3. 1926.
[14] *O. Hönigschmid* és *J. Goubeau:* Z. anorg. Chem., *163.* 98. 1927.
[15] *O. Hönigschmid* és *R. Sachtleben:* Z. anorg. Chem., *213.* 372. 1933.
[16] *W. H. Bennett:* J. Phys. Chem., *38.* 577. 1934.
[17] *H. T. S. Britton* és *B. M. Wilson:* J. Chem. Soc., 2556. 1932.; 601.; 1048. 1933.

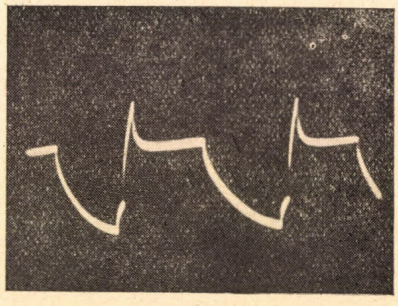
kiszámított E_m potenciálok valószínűleg a kapacitásmérés pontatlansága miatt egybefolynak és külön-külön nem észlelhetők a kapacitást mint az elektródpotenciál függvényét leíró görbéken.

Tovább haladva pozitívabb elektródpotenciálok felé, a polarizációs kapacitás a n kalomel elektródhoz képest 0,6 volt körül maximumot ér el, majd pozitívabb potenciálokon újra csökken. A 0,6 volt potenciál azonos a $Hg_2^{2+} \mid 2\ Hg^{2+}$ redoxi rendszernek az n kalomel elektróddal szemben mért normálpotenciáljával, valószínűnek látszik tehát, hogy itt az elektród felületén található megfelelő ionoknak az áramiránytól függően periodikusan váltakozó oxidációja és redukciója a polarizációs kapacitás szempontjából az uralkodó folyamat. Könnyen belátható, hogy *Breyer* és *Gutmann* eredményeivel összhangban, adott töltés az elektród felületén levő oldatban található oxidált és redukált alak megfelelő hatványon vett koncentrációinak viszonyát legkevésbé azokon az elektródpotenciálokon változtatja meg, amelyeken a tört értéke az egységhez közel áll, vagyis egy-egy áramlökés hatására bekövetkező elektródpotenciál-változás a redoxi normálpotenciál környezetében a legkisebb, s így itt legnagyobb a polarizációs kapacitás. A redoxi normálpotenciáltól mindkét irányba távolodva az elektródfelületen az egy-egy áramlökés hatására periodikusan változó irányban lejátszódó redoxi folyamat által okozott elektródpotenciál-változás egyre jobban nő, tehát a polarizációs kapacitás csökken.

A vizsgált potenciálintervallumnál pozitívabb elektródpotenciálokon az oszcillogramok tanúsága szerint irreverzibilis folyamatok lépnek fel, ezért az ezeken a potenciálokon lejátszódó folyamatokkal egyelőre nem foglalkoztam.

A mérési eredmények szerint azon potenciálintervallumban, melyben a kapacitások pozitívabb elektródpotenciálok felé haladva csökkennek, C_- nagyobb, mint C_+, ellenkező esetben pedig a C_+-értékek nagyobbak. Ezt a körülményt avval magyarázhatjuk, hogy a kapacitásmérések alkalmával a töltési görbék kezdőpontjához húzott érintők gyakorlatilag nem egy pontban érintik a görbét, hanem többé-kevésbé az oszcillogramokat szelő egyeneseknek tekinthetők, így azokon a potenciálokon, melyeken pozitív potenciálok felé haladva a kapacitások nőnek, vagyis az elektródpotenciálnak az áramlökések hatására való változása pozitívabb potenciáloknál egyre kisebb mértékű, ott a pozitív áramlökésekre bekövetkező potenciálváltozásokat leíró görbe szelője által mutatott elektródpotenciál-változás kisebb, mint a negatív töltési görbe szelője által mutatott potenciálváltozás, így C_+ nagyobbnak adódik, mint C_-. Ellenkező esetben, ahol pozitívabb potenciálok felé haladva a kapacitás csökken, ott a pozitív töltési görbe szelője mutat nagyobb potenciálváltozást, tehát itt C_+ adódik kisebbnek.

Eddigi vizsgálataimnál figyelmen kívül hagytam az elektróddal érintkező folyadékréteg és az oldat belseje közt lejátszódó diffúziós folyamatokat. Mivel az elektródot az n kalomel elektród potenciáljánál pozitívabb potenciálra polarizáltuk, Cl^--ionok diffúziója játszódik le az oldat belsejéből az elektródfelületre, valamint higany-ionok diffundálnak az elektródtól az oldat belseje felé. Ezekre a „kvázistacionáris" diffúziós folyamatokra szuperponálódnak még a négyszögáram áramlökéseinek irányától függően periodikusan változó irányban az elektródfelület közelében lejátszódó „lokális" diffúziós folyamatok: pozitív áramlökésre a Cl^--ionoknak az elektród felé és a higany-ionoknak az oldat belseje felé való mozgása, negatív lökésre pedig a Cl^--ionoknak az oldat belseje, a higany-ionoknak az elektród felé való diffúziója. A diffúziós folyamatok közül az elektródpotenciálra gyakorolt hatásukból megállapíthatóan a periódikusan változó irányú „lokális" diffúzió játssza a főszerepet. Ezt láthatjuk a már közölt oszcillogramokból, amelyeken a negatív áramlökést követő áramszünet ideje alatt az elektródpotenciál potizívabb lesz, jeléül annak, hogy a Cl^--ionoknak az oldat belseje felé és a higany-ionoknak az elektród felé való „lokális" mozgása az uralkodó folyamat, mellette elhanyagolható a „kvázistacionáris" diffúzió, amely amiatt jön létre, hogy az elektródpotenciál a n kalomel elektród potenciáljánál pozitívabb potenciálon van, és amely az áramszünetek ideje alatt az elektródpotenciált negatívabbá tenné. Mindazonáltal az utóbbi folyamatnak az elektródpotenciálra gyakorolt hatása is észlelhető egy-egy oszcillogramon, amint azt a 6. ábrán levő oszcillogram mutatja, amelyen az áramlökések erősségének és időtartamának kedvező megválasztása miatt elérhető volt, hogy a negatív áramlökést követő áramszünetben az elektródpotenciál először a „lokális" diffúziónak megfelelően pozitívabb lesz, majd ezen folyamat időbeli csökkenése miatt a szünet végén a „kvázistacionáris" diffúzió jut túlsúlyra és az elektródpotenciál negatív irányba változik.

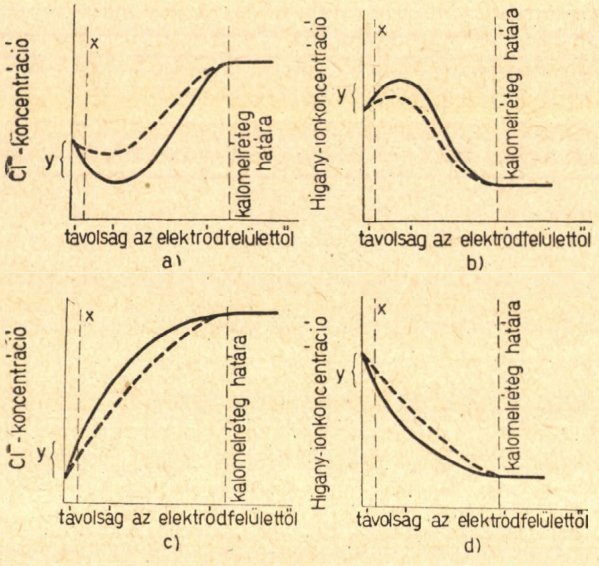


6. ábra

Az elmondottakból kitűnik az, hogy az elektród polarizációs kapacitása szempontjából *Rozental* és *Ershler* megállapításaival összhangban a diffúzió fontos szerepet játszik, és hogy elsősorban a „lokális" diffúzió befolyását kell vizsgálnunk.

Fenti fejtegetések szerint tehát a Cl^--, illetve a higany-ionok koncentrációjának a diffúziós rétegben való eloszlását kvalitatíve a 7. ábrával szemléltethetjük. Mivel az elektród felületét a diffúziót akadályozó nem túlságosan vastag kalomel-réteg borítja, feltételezhetjük, hogy a diffúziós réteg a kalomel rétegvastagságával megegyező kiterjedésű, és ezen a rétegen belül változik az ionok

koncentrációja az elektródfelülettől mért távolsággal valamilyen függvény szerint. A negatív áramlökés végén fennálló viszonyokat az a) és b) ábra kihúzott, illetve szaggatott vonalai szemléltetik, attól függően, hogy az elektródpotenciál E_m-nél negatívabb vagy pozitívabb, tehát az elektródfelületen a Cl^-- vagy a higany-ionok koncentrációja változik-e meg nagymértékben egy-egy áramlökés ideje alatt, vagyis attól függően, hogy melyik ionfajta diffúzióját kell döntően figyelembe vennünk. Az ábrákon látható koncentrációeloszlás mellett az áramszünetes időszakokban a Cl^--ionok az elektródfelületről a vele szomszédos x-szel jelölt réteg felé diffundálnak, illetve a higany-ionok az x rétegből az elektród felé mozognak, tehát az elektródpotenciál a negatív áramlökést követő szünet ideje alatt pozitívabb lesz. A c) és d) ábra a pozitív áramlökések utáni viszonyokat ábrázolja. Itt az előbbiekkel ellentétes irányú diffúzió játszódik le, így az áramszünet alatt az elektródpotenciál negatív irányba változik.



7. ábra

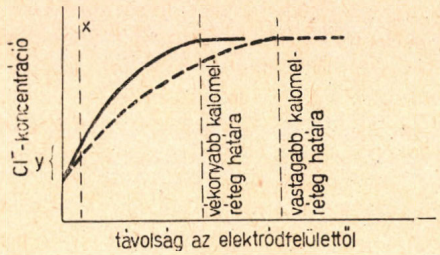
A diffúzióval magyarázható az oszcillogramok töltési szakaszainak az időtengely felé való görbülése is: az áramáthaladás idejének növekedésével egyre nagyobb lesz az elektródfelületen fellépő koncentrációváltozás s ezzel együtt a potenciálváltozás sebességét csökkentő „lokális" diffúzió koncentráció-gradiense is, így az elektród az áramlökések végén nagyobb kapacitásként szerepel, mint az áramlökések elején.

A 7. ábrán feltüntetett koncentrációeloszlás segítségével magyarázhatjuk a mért kapacitásoknak az áramlökések időtartamával való változását. A negatív áramlökés ideje alatt hosszan tartó áramlökések esetén [a) és b) ábra kihúzott görbe] nagyobb koncentrációkülönbség jön létre az elektródfelület és az x réteg között, mint rövid ideig tartó áramlökések esetén (szaggatott görbe), mert a hosszabb áramlökés ideje alatt a korlátolt sebességű diffúzió egyre jobban elmarad az áramlökések által okozott koncentrációváltozás kiegyenlítésével, így a diffúziós réteg koncentrációeloszlása egyre inkább eltér az elektródpotenciálnak megfelelő „kvázistacionáris" eloszlástól. Ez az eloszlás az áramszünetek ideje alatt sem jön létre, különösen a hosszabb ideig tartó áramlökéseket követő rövidebb áramszünetek alatt nem, így a pozitív áramlökések indulásakor (azaz a kapacitásmérés idején) az első pillanatban az elektródfelületen az áram által okozott, az a) és b) ábrán feltüntetett y koncentrációváltozás hatására a Cl^--ionok nagyobb mértékben diffundálnak az elektródfelület felé az x rétegből, illetve a higany-ionoknak az elektródfelülettől az x rétegbe való diffúziója nagyobb mértékű rövidebb ideig tartó áramlökések használatakor, mint hosszabb áramlökések esetén. Így tehát rövidebb áramlökéseknél nagyobb az áramlökés hatásával szemben fellépő depolarizáció, az elektródpotenciál az áramlökés hatására lassabban változik, vagyis nagyobb kapacitást észlelünk. Ugyanez a meggondolás alkalmazható a pozitív áramlökést követő negatív lökésekre is [c) és d) ábra], ahol az y koncentrációváltozás rövid áramlökések esetén szintén nagyobb „lokális" koncentráció-gradienst idéz elő az elektródfelület és az x réteg között, így itt is nagyobb az áramlökés hatása ellen dolgozó depolarizáció, s evvel együtt az észlelt kapacitás, mint hosszabb áramlökéseknél.

Mint már láttuk, a polarizációs kapacitások azonos alakú négyszögáramokkal való mérés esetén annál nagyobbnak adódtak, minél kisebb volt a négyszögáram áramlökéseinek erőssége. Ezt az előbbiek szerint avval magyarázhatjuk, hogy a nagyobb intenzitású áramlökések — hasonlóan a 7. ábrában közölt hosszabb ideig tartó áramlökésekhez — a diffúzió lassúsága miatt nagyobb „lokális" koncentrációváltozásokat okoznak az elektród közelében, az áramlökés végén nagyobb lesz az elektródfelülettel érintkező és az x rétegben levő oldat koncentrációkülönbsége, így a következő áramlökéssel y koncentrációváltozást hozva létre az elektród felületén a diffúzió által okozott depolarizáció kisebb értéke miatt az elektródpotenciál gyorsabban változik, az észlelt kapacitás pedig kisebb lesz, mint kis áramlökés-erősségek esetén.

Hasonló meggondolásokkal magyarázhatjuk a polarizációs kapacitásnak az áramáthaladás időtartamával való változását is. Az elektródpotenciált hosszabb ideig az n kalomel elektródénál pozitívabb potenciálon tartva ugyanis az elektródot borító kalomel-réteg vastagsága állandóan nő, vastagabb kalomel-réteg esetén (8. ábra szaggatott görbe) pedig az ionkoncentráció kevésbé meredek függvény szerint változik az elektródtól való távolsággal, mint vékonyabb kalomel-réteg esetén (8. ábra kihúzott görbe), feltételezve, hogy a diffúziós réteg a kalomel-réteg vastagságára terjed ki annak keveredést és diffúziót gátló hatása miatt. Az ábrán E_m-nél negatívabb elektródpotenciálok esetén a pozitív áramlökést követően fennálló viszonyok láthatók. Az ábra szerint a negatív áramlökés indulásakor az elektródfelületen létrehozott y koncentrációváltozás hatására vastagabb kalomel-réteg esetén nagyobb az áramlökés hatását csökkentő diffúzió az x rétegből az elektród felületére, így nagyobb kapacitást észlelünk, mint vékonyabb

kalomel-rétegnél. Hasonló eredményű meggondolásokat alkalmazhatunk a többi esetben is (pozitív áramlökés, E_m-nél pozitívabb elektródpotenciálok).



8. ábra

Mint már láttuk a 4. ábrán, az elektródnak az áramszünetes időszakok alatt lejátszódó potenciálváltozásainak abszolút értékei ellentett értelemben változnak az elektródpotenciállal, mint a polarizációs kapacitások: ahol a polarizációs kapacitás nagy, ott a $|\Delta V|$-értékek kicsik és megfordítva, azokon a potenciálokon, ahol a kapacitás kicsi, ott $|\Delta V|$ nagy. Ez érthető, mert *Faraday* törvénye értelmében egy-egy áramlökés az elektródpotenciáltól függetlenül ugyanannyi ion keletkezését, illetve semlegesítődését okozza az áramirányától függően, ezeknek az ionoknak diffúzió által az áramszünetes időszakokban való elvándorlásának, illetve pótlásának mértéke közelítőleg az elektródpotenciáltól függetlennek vehető, tehát kisebb kapacitás esetén ugyanazon töltésvándorlás nagyobb potenciálváltozást okoz az áramszünetekben, mint nagyobb kapacitásnál. Az adatok azt mutatják, hogy a $|\Delta V|$-értékek annál nagyobbak, minél nagyobb a négyszögáram áramlökéseinek erőssége. Ez a körülmény alátámasztja azt a már előbb ismertetett következtetést, hogy a nagyobb intenzitású áramlökések nagyobb „lokális" koncentrációváltozást okoznak az elektród felületével érintkező oldatban, mert a lassú diffúzió a részecskék szállítását nem tudja biztosítani, így az áramszünetek ideje alatti „lokális" diffúzió, s evvel együtt $|\Delta V|$ nagyobb, mint kis intenzitású áramlökések esetén. Hasonlóan ehhez a hosszabb ideig tartó áramlökés is nagyobb lokális koncentrációváltozást idéz elő az elektród felületén levő oldatban, mint a rövidebb áramlökés, ezáltal a hosszabb áramlökést követő rövid áramszünet ideje alatt hozzávetőlegesen ugyanakkora elektródpotenciálváltozást kapunk, mint a rövid ideig tartó áramlökés utáni hosszú áramszünet időszakában. Végül azt a körülményt, hogy a negatív áramlökést követő szünetben lejátszódó $|\Delta V_-|$ potenciálváltozás minden esetben kisebb, mint $|\Delta V_+|$ avval magyarázhatjuk, hogy $|\Delta V_-|$-nál a „lokális" diffúzió a „kvázistacionáris" diffúzióval ellentétes, míg $|\Delta V_+|$-nál megegyező irányban hat, érthető tehát, hogy a két folyamat együttes hatása nagyobb potenciálváltozást okoz, mint a két folyamat egymással szemben való működése. Ezenkívül $|\Delta V_+|$ azért is nagyobb $|\Delta V_-|$-nál, mert a pozitív áramlökések erőssége a közölt méréseknél minden esetben nagyobb volt, mint a negatív áramlökések intenzitása, így az erősebb áramlökés nagyobb koncentráció-gradienst hoz létre az elektródfelület közelében, s az utána következő áramszünetben a potenciálváltozás nagyobb lesz, mint gyengébb áramlökés esetén.

Összefoglalás

Méréseket végeztem higany elektród polarizációs kapacitására vonatkozólag 50 Hz frekvenciájú szünetes négyszögárammal n KCl-oldatban a kalomel elektród potenciáljánál pozitívabb potenciálokon. Az eredmények azt mutatják, hogy a kapacitásra az elektróddal közvetlenül érintkező oldatban levő, az elektródpotenciál által megszabott Cl^-- és higany-ionkoncentráció, valamint az említett ionok diffúziója gyakorol nagy befolyást. A kapacitás azokon az elektródpotenciálokon minimális, ahol az elektród felületén levő higanyionkoncentráció és Cl^--koncentráció közel egyenlő egymással. A higanyhidroxid-csapadékok megjelenésének potenciáljánál a kapacitás közbeeső maximumot mutat. A $Hg_2^{2+}|2\,Hg^{2+}$ redoxi rendszer normálpotenciáljánál szintén közbeeső kapacitás-maximum észlelhető, itt valószínűleg az elektród felületén periodikusan lejátszódó oxidáció, illetve redukció növeli meg a polarizációs kapacitást.

Beobachtungen über die Polarisationskapazität der Quecksilberelektrode in KCl-Lösung, bei Potentialen positiver als das des Kalomelelektrodes. *J. Dévay*

Es wurden Polarisationskapazitätmessungen an einer Quecksilberelektrode mit Viereckimpulsen von 50 Hz in n KCl-Lösung bei Potentialen positiver als das des Kalomelelektrodes durchgeführt. Nach den Resultaten wird die Kapazität von der durch das Elektrodenpotential bestimmten Cl^-- und Quecksilberionenkonzentrationen in der mit der Elektrode unmittelbar in Berührung stehenden Lösung, ferner von der Diffusion der erwähnten Ionen stark beeinflusst. Die Kapazität besitzt einen Mindestwert bei Elektrodenpotentialen, die zu beinahe gleichen Cl^-- und Quecksilberionenkonzentrationen (an der Oberfläche) gehören. Bei den zum Erscheinen der Quecksilberhydroxid-Niederschläge gehörigen Potentialen zeigt die Kapazität einen relativen Höchstwert. Auch beim Normalpotential des $Hg_2^{2+}|2\,Hg^{2+}$ Redoxsystems erscheint ein Höchstwert der Kapazität, da diese hier wahrscheinlich durch die periodische Oxydation-Reduktion erhöht wird.

Budapest Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. V. 30.

Új periodikus függvények IV.

Az átmeneti fémek atomhőinek periodicitása

LAKATOS BÉLA, KIRÁLY DEZSŐ és BAYER JENŐ

Előző dolgozatainkban foglalkoztunk az elemek olvadáspont-, forráspont-, szublimációs hő és kilépési munka értékeinek periodikus függvényeivel és azok matematikai approximációjával[1, 2, 3]. Jelen közlemény célja az átmetei fémek atomhőértékeinek periodikus lefutását megvizsgálni a *d* elektronok számának függvényeképpen.

A hőkapacitások, illetve ezek atomsúlynyi mennyiségű tömegre vonatkoztatott értékeinek, az atomhőknek termodinamikai definíciója[4]:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad (1a) \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (1b)$$

ahol U a belső energia, H az entalpia, melynek megváltozása állandó nyomáson: $dH = dU + p \cdot dv$. Látható, hogy a C_p legalább a térfogati munkával egyenértékű hőmennyiséggel nagyobb, mint C_v. Szilárd testeknél, amikor a térfogat a hőmérséklet emelésével nő, az atomok távolsága és így kölcsönös potenciális energiája is megváltozik, vagyis a kohéziós erők ellen is kell bizonyos munkát végezni, ez az úgynevezett belső munka. Ennek a belső munkának megfelelő hőmennyiség szintén hozzájárul az atomhő értékéhez. Szilárd testek esetében a kétféle fajhő közötti összefüggés *Nernst*[5] szerint:

$$C_p - C_v = AC_p^2T \qquad (2)$$

ahol A anyagonként változó konstans, amelynek kiszámítása az olvadáspont segítségével lehetséges:

$$A = \frac{0{,}0214}{T_{op}}$$

A (2) egyenletre akkor van szükség, amikor a kísérletileg mért C_p hőkapacitásokat az elméletileg számított C_v hőkapacitásokkal akarjuk összehasonlítani. 50 K° alatt azonban a kétféle hőkapacitás egyenlőnek vehető, mivel a térfogat növekedése igen kicsiny.

Lényeges annak megállapítása, hogy milyen energiafajták jöhetnek számításba, amelyek az (1a) egyenlet alapján meghatározzák a hőkapacitást. Szilárd testeknél, ahol az atomok rögzítve vannak, illetve egy nyugalmi hely körül rezegnek, az energiát ez a rezgési vagy vibrációs energia szolgáltatja. Fémeknél a szabad elektronok is rendelkeznek bizonyos energiával, amelyből az elektronfajhő, *Sommerfeld*[6] szerint $C_e = \gamma T$, ahol γ anyagonként változó konstans, 10^{-4} nagyságrenddel. Az elektronfajhő szobahőmérsékleten általában az atomhőnek 1/10—1/100 része, de alacsony hőmérsékleten (10 K° körül) az atomhőnél nagyobb értéket vesz fel. A Debye[7]-elmélet szerint az atomsúlynyi mennyiség átlagos energiája:

$$U = \frac{9\,Lh}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu\,max} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}\, d\nu$$

ahol L a Loschmidt-féle szám, ν a rezgési frekvencia, h a Plank-féle univerzális állandó, k a Boltzmann-féle állandó.

$$\frac{h\nu_{max}}{k} = \Theta_D \qquad \frac{h\nu}{kT} = y \qquad \frac{h\nu_{max}}{kT} = x$$

jelöléseket bevezetve, a következő egyenletet kapjuk:

$$U = 3\,RT\,3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1}\, dy = 3\,RT \cdot D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \qquad (3)$$

Ez az integrál explicite nem végezhető el, így az (1a)-ban előírt differenciálás sem, azonban vannak olyan táblázatok, amelyekben nemcsak maga az U, de differenciálhányadosa, a C_v is megtalálható Θ_D/T függvényeképpen[8, 9].

Határesetben magas hőmérsékleten *Thirring*[10] vizsgálata szerint az exponenciális tag sorba fejthető, és ha feltesszük, hogy Θ_D konstans:

$$C_v = 3\,R\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2 + \frac{1}{560}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4 \cdots\right] \qquad (4)$$

Alacsony hőmérsékleten az integrandusz végtelen geometriai sorrá alakítható, és így ha feltesszük, hogy Θ_D konstans

$$C_v = 464{,}5\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad (5)$$

Ezekből látható, hogy a Debye-függvény kielégíti a

$$T \longrightarrow 0 \quad \text{esetén} \quad C_v \longrightarrow 0$$

$$T \longrightarrow \infty \quad \text{esetén} \quad C_v \longrightarrow 3\,R$$

feltételeket, de T tart nullához esetén C_v csökkenése nem exponenciális, mint *Einstein*[11] függvénye, hanem T^3-nal arányos. Így lényegesen jobban adja vissza a kísérleti eredményeket alacsony hőmérsékleten. *Karapetyanc* szerint ez a legjobb fajhőközelítés alacsony hőmérsékleten, ő ugyanis kimutatta, hogy $\Theta_D/T > 12$ esetén a közepes hiba kisebb 1%-nál.

A (3) egyenlet differenciálásakor feltettük, hogy a Θ_D karakterisztikus hőmérséklet konstans. Ez szigorúan véve a valóságnak általában nem felel meg. *K. Clusius* és *L. Schachinger*[12] többek között a kobalt és nikkel atomhőjét és karakterisztikus hőmérsékletét vizsgálva 15—270 K° között a megmért atomhőből levonták az elektronfajhőt és ebből bizonyos hőmérsékleti intervallumokban közel állandó Θ_D-kat kaptak. *Kelley* és *McDonald*[13] sokkal általánosabban feltették, hogy $\Theta_D = \Theta_D(T)$, így ha a (3) egyenletet differenciáljuk:

$$C_v = 3\,R\left\{D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - D'\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\left(\frac{\Theta_D}{T} - \frac{d\Theta_D}{dt}\right)\right\}$$

egyenletet kapjuk, ahol D' jelenti a Debey-függvény differenciálhányadosát Θ_D/T szerint. Négyféle módszert adtak meg a karakterisztikus hőmérséklet kiszámítására és összefüggésbe hozták az elektromos ellenállásra vonatkozó Bloch—Grün-

[1] *Z. G. Szabó, B. Lakatos:* Naturwiss., *39.* 486. 1952.
[2] *Z. G. Szabó, B. Lakatos:* Acta Chim. Hung., *4.* 129. 1954.; Magy. Tudományos Akadémia Kém. Tud. Oszt. Közleményei, *4.* 125. 1954.
[3] *Lakatos B., Király D.* és *Bayer J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 119, 1956.
[4] *Erdey-Grúz T.* és *Schay G.:* Elméleti fizikai kémia. Budapest, 1952.
[5] *W. Nernst, F. Lindemann:* Z. Elektrochem., *17.* 817. 1911.
[6] *A. Sommerfeld:* Z. Physik., *47.* 1. 1928.
[7] *P. Debye:* Ann. Phys., *39.* 789. 1912.
[8] *M. H. Karapetyanc:* Kémiai termodinamika. Budapest, 1951.
[9] *Landolt—Börnstein:* Phys.-Chem. Tabellen V. Auflag Eg. I. 705. old.
[10] *H. Thirring:* Phys. Z., *14.* 867. 1913.
[11] *A. Einstein:* Ann. Phys., *22.* 180. 800. 1907.; *34.* 170. 590 1911.; *35.* 679. 1911.
[12] *K. Clusius* és *L. Schachinger:* Z. Naturforschung, *7a.* 185. 1952.
[13] *F. N. Kelley, D. K. C. McDonald:* Can. J. Phys., *31.* 147. 1955.

eisen[14] formulában szereplő karakterisztikus hőmérséklettel. Hasonló módon felveszi a karakterisztikus hőmérséklet hőmérsékletfüggését *Leibfried* és *Brenig*[15] a hőkapacitásra vonatkozó kvantummechanikai számításaikban.

Tarasov[16] megállapította, hogy az (5) egyenlet csak akkor érvényes, ha a kristály mindhárom kristálytani tengelyének irányában közel ugyanaz a kötéserősség. Rétegrács esetén a fajhő T^2-tel, egydimenziós kristályrácsoknál T-vel arányos. (Ezt elméletileg *Frenkel*[17] is bebizonyította.) A gallium, grafit, bórnitrid rétegszerkezetű ráccsal rendelkeznek, tehát várható, hogy hőkapacitásuk T^2-tel lesz arányos, összhangban *Dworkin*[18] és *Sorbo*[19] észleléseivel. *L. Brillouin*[20] könyvében a határfrekvencia helyett a sokkal inkább realizálható határhullámhosszal számolt. Anizotrop közegben a hullámok különböző irányban való terjedési sebességének különbözősége miatt három egymástól eltérő karakterisztikus hőmérséklethez jutott.

Lebedjev[21] vizsgálatai szerint az elemek atomhője és atomtérfogata a periódusos rendszer periódusain belül azonos lefutást mutat. Az ismert adatokból előre tudott következtetni eddig ismeretlen atomhők közelítő értékeire (Sc, Y, Sr, Ba stb.).

Harkins és *Hall*[22] a különböző fizikai tulajdonságokból (kompresszibilitás, hőkitágulás, olvadáspont, atomtérfogat stb.) kiszámították az ismert összefüggések segítségével[11, 22–26] az egyes elemek atomfrekvenciáját és ennek reciprokát ábrázolták a rendszámmal szemben. Azt tapasztalták, hogy az atomfrekvencia reciproka, valamint az atomtérfogat, a kompresszibilitás és az olvadáspont reciproka végül a hőkitágulási együttható hasonló periodicitást mutatnak.

Az eddigi vizsgálatok azt mutatták, hogyha az elemek azon fizikai tulajdonságait, melyek a rácsban uralkodó kötéserősséggel közvetve arányosak, az elektronok finomeloszlásán alapuló periódusos rendszer[2] egy oszlopán belül a főkvantumszám függvényeképpen vizsgáljuk, egyszerűbben adódnak a periodikus függvények[1, 2, 3]. Az atomfrekvenciák helyett a sokkal jobban és kényelmesebben kezelhető Θ_D karakterisztikus hőmérsékleteket érdemes ábrázolni az előző feltételek szerint.

Kérdéses az, hogy milyen Θ_D értékeket szabad felvenni és a különböző elemeknél összehasonlítani. Így pl. *Clusius* és *Schachinger*[12] vizsgálatai szerint a kobalt karakterisztikus hőmérséklete bizonyos intervallumok kivételével változik a hőmérséklettel. További irodalmi fajhőadatok vizsgálata is azt mutatta, hogy általában is igaz, hogy alacsony hőmérsékleten (kb. 10—20 K° alatt) és kb. 50 K° felett a karakterisztikus hőmérséklet közel állandó, tehát ezen a két hőmérsékleti szakaszon célszerű az elemek karakterisztikus hőmérsékleteit egymással összehasonlítani. Alacsony hőmérsékleten érvényes az (5) egyenlet, ennek egyszerűsége és az a tény, hogy a mérések nagyobb részét alacsony hőmérsékleten végezték (részben a szupravezető állapot, részben pedig a termodinamikai függvények közötti átszámítási lehetőségek vizsgálata miatt), a kétféle lehetőséget azon karakterisztikus hőmérsékletek javára fordítja, amelyeket az alacsony hőmérsékleten mért atomhőkből számíthatunk ki. Ezen a hőfokon a (2) egyenlet jobb oldala nullának vehető, de figyelembe kell venni az elektronfajhőt. Ha a C_v/T-t ábrázoljuk a T^2-tel szemben, akkor

$$\frac{C_v}{T} = \gamma + \left(464{,}5\,\frac{1}{\theta_D^3}\right) T^2 \qquad (6)$$

egyenest kell kapnunk, ha a Θ_D valóban állandó, amelynek az iránytangenséből a mért hőkapacitás és T ismeretében az Θ_D kiszámítható. Így tehát az Θ_D-nek kiszámítási lehetősége azon múlik, hogy ismerjük az atomhő értékét alacsony hőmérsékleten. Feldolgozva a tabellákban, illetve összefoglaló munkákban talált irodalmi adatokat[27–33], valamint 1956. végéig a modern fajhő-irodalmat, mintegy 100 dolgozat mérési eredményeiből lehetett a megbízható értékeket összeállítani. Az adatok kritikai megvizsgálásánál ügyelni kellett a fém előállítási módjára, a tisztasági fokra, továbbá arra, hogy az esetleges szennyezések milyen irányú változást okozhatnak stb., gondosan kerülni kellett a szupravezetési állapotokban mért fajhőkből történő Θ_D számítást, mert az átalakulási ponton az atomhő-görbe diszkontinuitást mutat (hasonlóan az esetleges szerkezeti változásoknál is) és más karakterisztikus hőmérséklet adódik a szupravezetési és normál állapotban. Ezen elvek alapján az átmeneti fémekre összegyűjtött adatokat tartalmazza az 1. táblázat.

1. táblázat

Elem	Θ_D K°	Elektronfajhő, 10^4 kal/mól · fok^2	Irodalom
Sc	(330)	—	34
Y	(230)	—	35
La	(110)	—	36
	132,5 (és 162)	16,00	37
Ac	(100)	—	38
Ti	358 (T=53—295 K°)	—	39
	374	—	40
	335 (ill. T =15 K° felett)	3,38 · 10^{-3} joule	41
	370	8,00	41
(99%-os)	280 (T=1,8—4,2 K°)	8,00	42
(99,99%)	421 ± 2 (T = 4—15 K°)	3,38 + 0,04 · 10^{-3} joule	43

[14] *E. Grüneisen:* Ann. Phys., *16.* 530. 1933.
[15] *G. Leibfried, W. Brenig:* Z. Phys., *134.* 451. 1953.
[16] *V. V. Tarasov:* Zhur. Fiz. Khim., *24.* 111. 1950.
[17] *J. I. Frenkel:* Bevezetés a fémek elméletébe. Budapest, 1951.
[18] *A. S. Dworkin, D. J. Samor, E. R. van Artsdalen:* J. Chem. Phys., *21.* 954. 1953.
[19] *W. de Sorbo:* J. Chem. Phys., *21.* 168. 1953.
[20] *L. Brillouin:* Wave propagation in periodic structures. New York—London, 1946.
[21] *V. I. Lebedjev:* Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R., *63.* 645. 1948.
[22] *W. D. Harkins, R. E. Hall:* J. Amer. Chem. Soc., *38.* 205. 1916.
[23] *F. Lindemann:* Phys. Z., *11.* 609. 1910.
[24] *K. Alterthum:* Verh. deutsch. phys. Ges., *15.* 68. 1913.
[25] *A. Benedicks:* Ann. Phys., *42.* 154. 1913.
[26] *E. Grüneisen:* Ann. Phys., *39.* 293. 1912.
[27] *Landolt—Börnstein:* Physikalische chemische Tabellen. V. Aufl. Berlin, 1923—36.
[28] International Critical Tables. New York and London, 1926—33.
[29] *H. Staude:* Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1949.
[30] *van Arkel:* Reine Metalle. Springer Verlag, Berlin, 1939.
[31] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage, Verlag Chemie GMBH.
[32] Handbook of Metals. Cleveland, Ohio, 1948.
[33] Handbook of Chemistry. H. P. Inc. Sandusky, Ohio, 1951—52.
[34] *J. De Launay, R. L. Dolecek:* Phys. Rev., *72.* 141. 1947. Becsült érték.
[35] L. [34].
[36] *J. Dewar:* Proc. Roy. Soc. *89A* 158. 1913. mérési eredményeit átszámította *E. C. Baughan:* Trans. Faraday Soc., *48.* 121. 1952.
[37] *D. H. Parkinson, F. E. Simon, F. H. Spedding:* Proc. Roy. Soc., *207A* 137. 1951.; J. Chem. Phys., *23.* 2258. 1955.
[38] L. [34].
[39] *K. K. Kelley:* Ind. Eng. Chem., *36.* 865. 1944.
[40] L. [39], átszámította *E. C. Baughan:* Trans. Faraday Soc., *48.* 121. 1952.
[41] *C. W. Kothen, H. L. Johnston:* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 3101. 1953.
[42] *I. Esterman, S. A. Friedberg, J. E. Goldman:* Phys. Rev., *87.* 582. 1952.
[43] *M. H. Aven:* Diss. Abs., *15.* 715. 1955.; Phys. Rev., *102.* 1263. 1956.

1. táblázat folytatása

Elem	Θ_D K°	Elektronfajhő, 10^4 kal/mól · fok^2	Irodalom
Zr	177 (T=75 K° alatt)	—	44
	290 (T = 75 K° felett)	—	44
	190	—	45
(99%-os)	252 (T = 53—120 K°)	—	46
(99%-os)	242 ill.	3,9	47a
	253 (T = 14,4 K°)	6,9	47
(99,5%-os)	265 (T = 1,8—4,2 K°)	6,92	48
Hf	213 és 135	—	49
V	374 (ill. T = 50 K°	—	50
	390	14,5	50a
	326	15,0	51
	308 és 274 és 273	21,5 és 21,4 21,1 · 10^{-3} joule	52
	298	21,5 · 10^{-3} joule	53
	338 ± 5	9,26 · 10^{-3} joule	53a
Nb	254 (T = 7,5—12 K°)	21,0	54
	268 (T = 20 K°)	21,0	54
	280(cseppf.N_2hőm.)	21,0	54
	252 (T = 2,5—11 K°)	20,4	55
Ta	230	—	56
	250	—	57
	224	—	58

1. táblázat folytatása

Elem	Θ_D K°	Elektronfajhő, 10^4 kal/mól · fok^2	Irodalom
(99,95%-os)	246,5	14,1	59
	264,5	19,4	60
(99,9%-os)	225 és 213 (T = 3 K° alatt)	13,1 és 12,1	61
	231 és 237	13,6 és 13,0	62
(99,9%-os)	250	13,6	63
(99%-os)	228 (T = 10—18 K°)	8,1	64
	(T = 18 K° felett)	7,6	64
Cr (99,998%)	630±30 (T<4,2 K°)	1,4 · 10^{-3} joule	67b
	488 (T = 56—291 K°)	—	65
	480	—	66
(99,9%-os)	418±20 (T=1,8—4,2 K°)	3,8	67,67a
Mo	383 (T = 55 K°)	—	68
	445	5,1	69
W	310	—	70
(99,9%-os)	169 ± 20 (kal. anomália)	51,1	71
	367 (T = 0 K°)	—	72
	300 (T = 55 K°)	—	72
	250 (T = 0 K°)	1,8	73
	380 (T = 18 K°)	2,5	73
	320 (T = 55 K°)	2,0	73
	300 ($T \sim$ 0 K°)	2,0	74
	200 (közepes T-nél)		74a

[44] *S. Christescu, F. Simon:* Z. phys. Chem., *25B.* 273. 1934.
[45] *C. F. Squire:* Phys. Rev., *58.* 202. 1940. és *C. F. Squire, A. R. Kaufmann:* J. Chem. Phys., *9.* 673. 1941.
[46] *S. S. Todd:* J. Amer. Chem. Soc., *72.* 2914. 1950.
[47] *G. B. Skinner, H. L. Johnston:* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 4549. 1951.
[47a] *K. Clusius, H. H. Bühler* Z. Naturforschg., *10a* 936. 1955.
[48] L. [42].
[49] L. [44].
[49a] *P. Aigrain, C. Dugas:* Compt. Rend., *230.* 1277. 1950.
[49b] *D. Burk, F. Darnell:* Phys. Rev., *86.* 628. 1952.
[49c] *M. Horowitz, J. G. Daunt:* Phys. Rev., *91.* 1104. 1953.
[50] *C. T. Anderson:* J. Amer. Chem. Soc., *58.* 564. 1936.
[50a] L. [47a].
[51] *S. A. Friedberg* et. al: Phys. Rev., *85.* 375. 1952.
[51a] *A. Wexler, W. S. Corak:* Phys. Rev., *85.* 85. 1952.
[52] *R. D. Worley, M. W. Zemansky, H. A. Boorse:* Phys. Rev., *99.* 447. 1955.; Phys. Rev., *87.* 192. 1142. 1952.
[53] *W. S. Corak, B. B. Goodman, C. B. Satterthwaite, A. Wexler:* Phys. Rev., *96.* 1442. 1954.; Phys. Rev., *85.* 85. 1952.
[53a] *W. S. Corak, B. B. Goodman, C. B. Satterthwaite, A. Wexler:* Phys. Rev., *102.* 656. 1956.
[54] *A. Brown, M. W. Zemansky, H. A. Boorse:* Phys. Rev., *86.* 134. 1952.
[55] *A. Brown, M. W. Zemansky, H. A. Boorse:* Phys. Rev., *92.* 52. 1953.
[56] *F. Simon, M. Ruhemann:* Z. phys. Chem., *129A* 321. 1927.
[57] *D. B. Langmuir, L. Malter:* Phys. Rev., *55.* 1138. 1939.
[58] *K. K. Kelley:* J. Chem. Phys., *8.* 316. 1940.
[59] *W. H. Keesom, M. Désirant:* Proc. Akad. Sci. Amsterdam, *42.* 536. 1939.; Physica, *8.* 273. 1941.; Comm. Leiden, *257b.*
[60] *M. Désirant:* Proc. Phys. Soc. London, *2.* 124. 1941. *K. Mendelsson:* Nature, *148.* 316. 1941. *M. Horowitz, J. G. Daunt:* Phys. Rev., *91.* 1104. 1953.
[61] *R. D. Worley, M. W. Zemansky, H. A. Boorse:* Phys. Rev., *91.* 1567. 1953.
[62] *R. D. Worley, M. W. Zemansky, H. A. Boorse:* Phys. Rev., *99.* 447. 1955.
[63] *C. Chou, D. White:* Eight Annual Calorimetry Conference Chicago, Sept. 1953. L. [62].
[64] *K. Clusius, C. G. Losa:* Z. Naturforschg., *10a* 939. 1955.
[65] *C. T. Anderson:* J. Amer. Chem. Soc., *59.* 488. 1937.
[66] *F. Simon, M. Ruhemann:* Z. phys. Chem., *129.* 321. 338. 1927.
[67] *S. A. Friedberg, I. Estermann, J. E. Goldman:* Phys. Rev., *85.* 375. 1952. és *I. Estermann, S. A. Friedberg, J. E. Goldmann:* Phys. Rev., *87.* 582. 1952.
[67a] *J. Weertman, D. Burk, J. E. Goldmann:* Phys. Rev., *86.* 626. 1952.
[67b] *J. A. Rayne, W. R. G. Kemp:* Phil. Mag., *1.* 918. 1956.
[68] *F. Simon, P. Zeidler:* Z. phys. Chem., *123.* 383. 1926.
[69] *M. Horowitz, J. G. Daunt:* Phys. Rev., *91.* 1099. 1953.
[70] *E. Lange:* Z. phys. Chem., *110.* 343. 1924.
[71] *A. A. Silvidi, J. G. Daunt:* Phys. Rev., *77.* 125. 1950.
[72] *P. C. Fine:* Phys. Rev., *56.* 3355. 1939.
[73] Lásd [69].
[74] *G. Leibfried, W. Brenig:* Z. Phys., *134.* 451. 1953.
[74a] L. [47a]

1. táblázat folytatása

Elem	Θ_D K°	Elektronfajhő, 10^4 kal/mól · fok^2	Irodalom
Mn	344	—	75
	410	42,1	76
	365—390	35—40	77
	392	28	77a
Tc	—	—	—
Re	262	4,6	78
	275	—	79
Fe	395	—	80
	420	—	80a
	462	12,0	81
	465	12,0	82
	464	12,0	83
Ru	370	—	84
	—	3,0	85
	426	3,0	86
Os	315	—	87
	—	2,7	88
	256	2,7	89
Co	443	12,0	90
	443	12,0	91
	443	12,0	92
Rh	330	—	93
(99,9%-os)	450 T(=10 K°) és	10,0	94
	346 (T=50—273 K°)	—	94

1. táblázat folytatása

Elem	Θ_D K°	Elektronfajhő, 10^4 kal/mól · fok^2	Irodalom
	370	10,0	95
	—	11,7	96
Ir	265 ill. 283	—	97
(99,9%-os)	430 (T=10 K°) és	8,4	98
	289 (T=50—273 K°)	—	98
	285	—	99
	—	7,5	100
Ni (99,999%)	440±5 ill. 468*	$7{,}02 \cdot 10^{-3}$ joule	101a
	372	—	101
(99,8%)	412	—	102
	413±15	—	103
	421	—	104
	413	17,4	105
Pd	265	—	106
	275	3,10	107
	275	1,54	108
Pt	225	—	109
	219	—	110
	233	16,0	111
	229	—	112
Cu	315	—	113
	335	—	114
	330	—	115
	316	1,78	116

[75] *K. K. Kelley:* J. Amer. Chem. Soc., *61.* 203. 1939. *K. K. Kelley, B. F. Naylor, C. H. Shomate:* U. S. Bur. Mines, Techn. Paper No. 686, 34. o. 1946.

[76] *R. G. Elson, H. G. Smith, T. O. Wilhelm:* Can. J. Res., *18A* 83. 1940.

[76a] *C. H. Shomate;* J. Chem. Phys., *13.* 326. 329. 1945.

[77] *L. D. Armstrong, H. G. Smith:* Can. J. Res., *27A* 9. 1949.; *28A* 51. 1950.

[77a] *G. L. Booth, F. E. Hoare, B. T. Murphy:* Proc. Phys. Soc., *68B* 830. 1955.

[78] L.[6]. és *J. G. Daunt, T. S. Smith:* Phys. Rev., *88.* 309. 1952.

[79] *W. M. T. Smith, G. D. Oliver, J. W. Cobble:* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 5785. 1953.

[80] L. [36].

[80a] *F. M. Kelly, D. K. C. McDonald:* Bull. Amer. Phys. Soc. *27.* 34. 1952.

[81] *W. H. Keesom, B. Kurrelmeyer:* Physica, *6.* 633. 1939.

[82] *G. Duyckaerts:* Compt. Rend., *208.* 979. 1939.; Physica, *6.* 401. 1939.; Comm. Leiden, *257a*

K. K. Kelley: J. Chem. Phys., *11.* 16. 1943.

[83] L. [69].

[84] L. [36].

[85] *B. B. Goodman:* Nature, *167.* 111. 1951.

[86] L. [69].

[87] L. [36].

[88] L. [85].

[89] L. [69].

[90] *W. H. Keesom, B. Kurrelmeyer:* Physica, *7.* 1003. 1940.

[91] *G. Duyckaerts;* Physica, *6.* 817. 1939.; Mem. Soc. roy. sci. Liège, *6.* 193. 1945.

[92] *K. Clusius, L. Schachinger:* Z. Naturforschg., *7a* 185. 1952.

[93] L. [36].

[94] *K. Clusius, C. G. Losa:* Z. Naturforschung., *10a* 545. 1955.

* Mágnesezési hatások korrigálásával.

[95] L. [69].

[96] *N. M. Wolcott:* Kältetagung, Paris 2—8. Sept. 1955. L. [47a].

[97] L. [36].

[98] L. [94].

[99] L. [69].

[100] L. [96].

[101a] L. [67b].

[101] *H. L. Bronson, E. W. Hewson, A. C. J. Wilson:* Can. J. Res., *14A* 194. 1936.

[102] *W. H. Keesom, C. W. Clark:* Physica, *2.* 513. 1935.

[103] L. [90].

[104] *R. H. Busey, W. F. Giauque:* J. Amer. Chem. Soc., *74.* 3157. 1952.

[105] *K Clusius, L. Schachinger:* Z. Naturforschg., *7a* 189. 1952. *K. Clusius, J. Goldmann:* Z. phys. Chem., *31B* 256. 1936.

[106] L. [36].

[107] *G. L. Pickard, F. E. Simon:* Nature, *138.* 123. 1936.; Proc. Phys. Soc. (London), *61A* 1. 1948.

[108] *K. Clusius, L. Schachinger:* Z. Naturforschg., *2a* 90. 1947.

[109] L. [36].

[110] L. [68].

[111] *J. A. Kok, W. H. Keesom:* Physica, *3.* 1035. 1936.

[112] *K. Clusius, C. G. Losa, P. Franzosini:* nem publikált adatok.

[113] *K. Mendelssohn, O. J. Closs:* Z. phys. Chem., *19B* 291. 1932.

[114] *J. A. Kok, W. H. Keesom:* Physica, *3.* 1035. 1936.; *4.* 1035. 1036.

S. M. Dockerty: Can. J. Res., *15A* 59. 1937.; *9A* 84. 1935.

[115] L. [90].

[116] *W. F. Giauque, P. F. Meads:* J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1897. 1941.

H. Kanzaki: J. Phys. Soc. Japan, *6.* 454. 1951.

1. táblázat folytatása

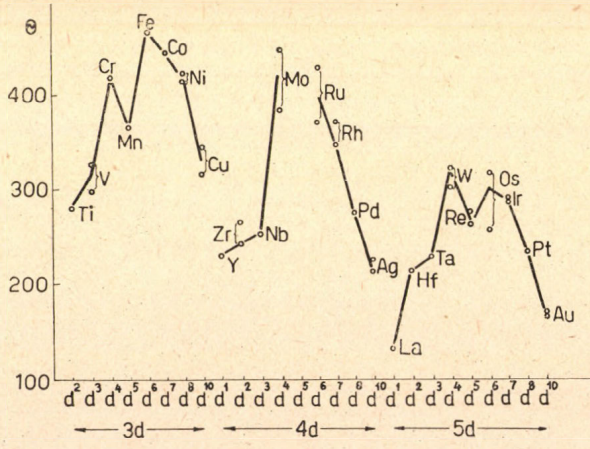
Elem	Θ_D K°	Elektronfajhő 10^9 kal/mól · fok²	Irodalom
	345	—	117
	345,3	—	118
	315 és 325	1,80	119
	343,8 ± 0,5	$0{,}688 \pm 0{,}002 \cdot 10^{-3}$ joule	120, 120a
Ag	210	—	121
	230 ± 2	$0{,}67 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ joule	122
	215	—	123
	213	—	124
	(229)	—	125
	225	$0{,}66 \cdot 10^{-3}$ joule	126
	225,3 ± 0,2	$0{,}610 \pm 0{,}005 \cdot 10^{-3}$ joule	127
(99,999%-os)	226,2 ± 0,3	$0{,}613 \pm 0{,}005 \cdot 10^{-3}$ joule	127a
Au	170	—	128
	190	—	129
	164,2	$0{,}743 \cdot 10^{-3}$ joule	130
	164,5	—	131
	164,57 ± 0,14	$0{,}743 \pm 0{,}014 \cdot 10^{-3}$ joule	132

A következő táblázat tartalmazza az előző irodalmi összeállításból kiválasztott, egy-egy elemre vonatkozó legmegbízhatóbb karakterisztikus hőmérsékleti adatot, illetve adatokat.

2. táblázat

Elem	Θ_D K°	$\Theta_D^2 A$
Sc	(330)	4896144
Y	(230)	4703868
La	132,5	2438914
Ti	(280 és 421) 335	3755360, 8489844 és 5375578
Zr	265 és 242	6405925 és 5383203
Hf	213	8102903
V	338 és 390	5820732 és 7749495
Nb	252	5900157
Ta	228	9406505
Cr	418 és 488	9087395 és 12385869
Mo	445 és 383	19000499 és 14074810
W	300 és 320	16552800 és 18833408
Mn	392	8442300
Tc	—	—
Re	262 és 275	12789063 és 14089694
Fe	465	12076166
Ru	426 és 370	18347224 és 13840590
Os	256 és 315	12464947 és 18872595
Co	443	11566916
Rh	370 és 346	14088379 és 12319974
Ir	285 és 289	15611445 és 16052736
Ni	413 és 421	10010695 és 10402274
Pd	275	8069188
Pt	233	10598842
Cu	343,8 és 315	7510329 és 6304757
Ag	225,3 és 213	5475989 és 4894408
Au	164,57	5335407

A 2. táblázat Θ_D adatait az 1. ábra mutatja be a főkvantumszám függvényeként. Ha ezt az ábrát összehasonlítjuk, pl. az átmeneti fémek olvadáspont-görbéivel[1, 2], azt tapasztaljuk, hogy az átmeneti fémek egy periódusán belül a két függvény változása megegyezik. Amíg azonban az olvadáspont értékeknél egy oszlopon belül a rendszám növekedtével kivétel nélkül nőnek az értékek, itt *éppen ellenkezőleg, kivétel nélkül csökkenés* észlelhető, ami látszólag a kísérleti tapasztalatoknak ellentmond, ugyanis nemcsak az olvadáspont, hanem a forráspont, szublimációs hő, elektronkilépési munka változása is arra mutat, hogy az átmeneti fémek egy oszlopán belül a kötéserősség kivétel nélkül nő.



1. ábra

[117] *R. B. Leighton:* Rev. Mod. Phys., *20.* 165. 1948.
[118] *J. D. Launay:* J. Chem. Phys., *22.* 1676. 1954.
[119] *I. Estermann, S. A. Friedberg, J. E. Goldman:* Phys. Rev., *87.* 582. 1952.
[119a] *D. H. Howling, E. Mendoza, J. E. Zimmermann:* Proc. Roy. Soc., *A229.* 86. 1955.
[120] *W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite, A. Wexler:* Phys. Rev., *98.* 1699. 1955.
[120a] *J. A. Rayne:* Austr. J. Phys., *9.* 189. 1956.
[121] L. [113].
A. Eucken, K. Clusius, H. Woitinek: Z. anorg. Chem., *202.* 39. 1931.; *203.* 47. 1931.
[122] *W. H. Keesom, J. A. Kok:* Physica, *1.* 770. 1934.; Proc. Amst. Akad. Sci., *35.* 301. 1932.; Comm. Leiden No. *219a 232d, 245a.*
[123] *W. H. Keesom:* Phys. Z., *35.* 939. 1934.
H. L. Bromson, E. W. Hewlson, A. J. C. Wilson: Can. J. Res., *14a* 181, 194. 1936.
[124] *P. F. Meads, A. Forsythe, W. F. Giauque:* J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1902. 1941.
[125] L. [117].
[126] *P. H. Keesom, N. Pearlman:* Phys. Rev., *88.* 140. 1952
[127] L. [120].
[127a] *J. A. Rayne:* Proc. Phys. Soc., *69 B* 482. 1956.
[128] *K. Clusius, P. Harteck:* Z. phys. Chem., *134 A* 243. 1928.
[129] L. [36].
[130] *T. H. Geballe, W. F. Giauque:* J. Amer. Chem. Soc., *74.* 2368. 1952.
[131] *F. H. Buttner, H. Udin, J. Wulff:* J. Metals, *5.*; Trans, 313. 1953.
[132] L. [120].

Ha feltételezzük — első közelítésként —, hogy a rácspontokra csak a kvázielasztikus erők hatnak, akkor az atomfrekvencia[4]:

$$\nu_{max} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\varkappa}{A}} \tag{7}$$

illetőleg a karakterisztikus hőmérséklet:

$$\Theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k} = \frac{h}{k}\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\varkappa}{A}} \tag{8}$$

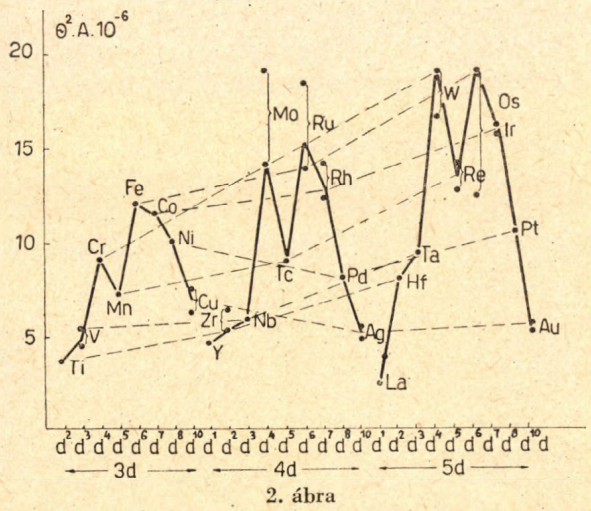
ebből $\varkappa$ kifejezve:

$$\varkappa = \frac{k^2 4\pi^2}{h^2}\Theta_D^2 A = c\,\Theta_D^2 A \tag{9}$$

ahol $c = k^2 4\pi^2/h^2$ konstans, tehát $\varkappa$ a $\Theta_D^2 A$ lineáris függvénye. A $\varkappa$ az ún. irányító erőkonstans, jelen esetben a *fajhőből számolt erőkonstans*. Az erőkonstans és a rácspontokban ülő részecskék között ható erők (K), valamint a potenciális energia közötti összefüggés a következő:

$$\varkappa = -\frac{\partial K}{\partial r} = -\frac{\partial^2 E_{pot.}}{\partial r^2} \tag{10}$$

ahol r a távolság. Tehát az erőkonstans a rácspontokban ülő fémionok között működő erők távolság szerinti deriváltja. A Θ_D változása nem ad felvilágosítást közvetlenül a kötéserősség változására, mivel benne az atomsúly négyzetgyöke is szerepel. Az atomsúly egy oszlopon belüli nagyfokú növekedése túlkompezálja Θ_D, illetve $\varkappa$ növekedését, és így eltorzítja a kötéserősség változását. Ezzel szemben egy perióduson belül az atomsúly kismértékű monoton emelkedése nincs hatással a görbe alakjára. Tehát, hogy egy oszlopon belül a kötéserősség változásának hű képét kapjuk, a Θ_D helyett $\Theta_D\sqrt{A}$-t, illetve $\Theta_D^2 A$-t kell felvenni, ekkor a függvényértékek az erőkonstans négyzetgyökével, illetve magával az erőkonstanssal arányosak. Ha nem tisztán kvázielasztikus erők hatnak, mint a valóságban, tehát a rács rezgése anharmonikus, akkor a potenciálfüggvény aszimmetrikus lesz és más lesz $\varkappa$ értéke[133], de a $\Theta_D^2 A$ most is a kötés erősségére fog felvilágosítást nyújtani. A $\Theta_D^2 A$ értékeket (l. a 2. táblázat 2. számoszlopát) a főkvantumszám függvényeként a 2. ábra mutatja be.



2. ábra

Látható, hogy az így kapott görbék analógok pl. az olvadáspont periodikus függvényével. Különbség az, hogy az átmeneti fémek olvadáspontjánál az olvadáspontot meghatározó különböző faktorok komplikált összhatása folytán az egy oszlopon belüli értékek közel egy egyenesre estek[134]. Ezeknek az ún. oszlopegyeneseknek az iránytangensét egy Gauss-féle haranggörbével jól vissza lehetett adni, s emiatt periódikus függvényeket lehetett felírni, amelyekből az egész *d*-mező elemeinek olvadáspont adatai kiszámíthatóak voltak. Ez az approximáció itt nem végezhető el ilyen egyszerűen, mert az egy oszlopon belüli elemek $\Theta_D^2 A$ értékei az egyenestől különböző mértékű és gyakran jelentős a kísérleti adatok szórásán túlmenő eltérést mutatnak. Ezek a változások figyelembe véve az előző elméleti fejtegetéseket is, értelmezhetők az átmenetifém-kontrakció, valamint a lantanida-kontrakció és ezek együtthatásából származó kettős kontrakció hatásával[134]. Nagyobb effektív magtöltés hatására a rácsban nagyobb kötéserősség várható. A titáncsoportban a hafniumnál éri el a lantanida-kontrakció maximális hatását, és ezért a hafnium értékének relatíve nagy eltérést kell mutatnia a titán és cirkon értékei által meghatározott egyenestől. Sajnos, a hafniumra vonatkozó nem megbízható és egymással ellentmondó alacsony hőmérsékletű kísérleti eredmények miatt ez nem állapítható még meg egyértelműen. Kisebb kiugrás várható a tantál értékénél a vanádium, nióbium egyeneshez viszonyítva, mivel a lantanida-kontrakció hatása és ezzel együtt a kötéserősség is gyengül a hafniumtól távolodva. A króm-, mangán- és vascsoport utolsó tagjainál a lantanida-kontrakció hatása egyre gyengébb, de fokozatosan növekszik az átmenetifém-kontrakció hatása, ez ellen működik viszont a nagyobb számú *d*-elektront tartalmazó szomszédos atomok elektronburkának kölcsönös taszítása, és így az eredő kötéserősség változását kifejező görbében kb. azonos mértékű törés várható ezekben az oszlopokban. A vascsoport után az egyre gyengülő lantanida-kontrakciót túlkompenzálja az egyre erősödő átmenetifém-kontrakció és e két kontrakció összegeződésének az ún. kettős kontrakciónak erősödő hatására az iridium értéke jobban fog eltérni a kobalt és ródium értékei által meghatározott egyenestől, mint az ozmium, a vas és a ruténiumétól. Még nagyobb lesz az eltérése a platinának a nikkel—palládium értékei által megszabott egyenestől az egyre növekvő kettős kontrakció hatása miatt. Erős eltérés a réz, ezüst egyenestől az aranynál is várható, ahol a *d*-pálya, illetve sáv már lezáródott és új héj kezd kiépülni, összhangban a kísérleti adatokkal. Ez az eltérés kisebb, mint a nikkelcsoport esetében, ugyanis egyrészt a lezárt d^{10}-es konfigurációjú héjak taszító hatása erősebb, mint a kevesebb elektront tartalmazó le nem zárt héjé, másrészt a rézcsoport elemeinél 1 pozitív töltésű, míg a nikkelcsoport elemeinél 6 pozitív töltésű ionok ülnek a rács pontjaiban.

A „vegyértékkötés" Pauling-féle elmélete a fémkristályokban az atomok távolságát hasonlóan értelmezi, mint a normál kovalens kötésű gázállapotú molekulák esetében[135 a, b, c]. Ehhez hasonlóan analógia mutatkozik a szilárd alkálifémek és a kétatomos kovalens gázmolekulák állapota között azáltal, hogy egyszerű összefüggés adható meg az alkálifémek párolgáshője és a megfelelő kétatomos molekulák disszociációs hője között[135c]. *Waser* és *Pauling* szerint[136] a fémek kompresszibilitásából számolt erőkonstansok reciprok köbgyöke az atomok közötti távolságok lineáris függvényeként adódik egy-egy perióduson belül. Ez az összefüggés lényegében analóg a gázállapotú kétatomos molekulák sávos spektrumából számított erőkonstansokra vonatkozó Badger-féle szabállyal[137]. A fentiekből következik, hogy a kétatomos kovalens molekulák rezgési frekvenciája is szoros összefüggésben van a fémkristály atomjainak rezgési frekvenciájával.

[133] *I. Soma, M. Ogi:* J. Phys. Soc. Japan, *8*. 6. 1953.

[134] *B. Lakatos*; Naturw., *41*. 355. 1954.; Magy. Kém. Folyóirat, *61*. 210. 1955.; Z. Phys. Chem., *206*. 41. 1956.

[135a] *L. Pauling:* Phys. L. Rev., *54*. 889. 1938.

[135b] *L. Pauling:* J. Amer. Chem. Soc., *69*. 542. 1947.

[135c] *L. Pauling:* Proc. Roy. Soc., *196A* 343. 1949.

[136] *J. Waser, L. Pauling:* J. Chem. Phys., *18*. 747. 1950.

[137] *R. M. Badger:* J. Chem. Phys., *2*. 128. 1934.; *3*. 710. 1935.

Ez utóbbi tette lehetővé, hogy legújabban *Baughan*[138] a kétatomos gázállapotú molekulákra vonatkozó ún. Guggenheimer-féle formulát[139], — mely az erőkonstansnak a külső elektronok (vegyértékelektronok) számától, valamint az atomok közötti távolságtól való függését adja meg — általánosítva alkalmazhatta a fémek atomjainak rezgéseire:

$$\Theta_D = 4385\, n^{\frac{1}{2}}\, A^{-\frac{1}{2}}\, d^{-1{,}32} \qquad (11)$$

ahol n a vegyértékelektronok száma (a fémes állapot kialakulásakor leadott és közössé váló vegyértékelektronok száma), tehát n egyúttal jelenti a rácspontokban helyetfoglaló ionok pozitív töltéseinek számát, d pedig az atomok közötti távolságot. A Fajans-féle fémelmélet[140] mélyebb betekintést nyújt a fémek kötéserősségére vonatkozóan, mivel n, azaz a makroszkópos iontöltés helyett a rácspontokban ülő különböző elektronkonfigurációjú fémionok elektronjainak különböző mértékű árnyékolása folytán előálló különböző nagyságú amikroszkópos jellegű effektív magtöltéseket (Z^*) veszi figyelembe. Nagyobb effektív iontöltések növekvő kötéserősséghez vezetnek, egyrészt a közös fém-elektron-seregre gyakorolt nagyobb Coloumb-féle vonzóhatás, másrészt közvetve a csökkentett atomtávolság, illetve az atomok csökkentett taszítási szférája[141] következtében. Éppen ezért célszerű n a makroszkópos iontöltések helyett az effektív magtöltések

$$Z^*e = (Z - S)\, e \qquad (12a)$$

e-vel egyszerűsítve:

$$Z^* = Z - S \qquad (12b)$$

használata — ahol Z a mag pozitív töltéseinek száma, S az atomtörzs elektronjainak árnyékoló hatása — a fémek kötéserősségének és ezzel kapcsolatban a fizikai sajátságok periodicitásának kvalitatív és kvantitatív vizsgálatánál. Az átmeneti fémek Z^* értékeinek kiszámításához szükséges S értékeket a *Kohlrausch*[142] által összeállított árnyékolási konstansok és effektív kvantumszámok természetes rendszeréből vettük. Feltételeztük, hogy a szkandiumcsoporttól a krómcsoportig valamennyi s és d vegyértékelektron részt vesz a fémes kötésben, azaz a rácspontokban a szkandiumcsoport elemeinél $n = 3$, a titáncsoport elemeinél $n = 4$, a vanádiumcsoportnál $n = 5$ és a krómcsoport elemeinél $n = 6$ értékű ionok ülnek. Ez a feltételezés összhangban van az említett elemek röntgenspektrumából nyert ismereteinkkel. A mangáncsoporttól a nikkelcsoportig $n = 6$-tal, míg a rézcsoportnál $n = 1$-gyel számoltunk. A megfelelő n, Z^*, A és d értékek a 3. táblázatban láthatók.

[138] *E. C. Baughan*; Trans. Faraday Soc., *48*. 121. 1952.
[139] *K. M. Guggenheimer:* Proc. Phys. Soc., *58*. 456. 1946.
[140] *K. Fajans:* „An Interpretation of Chemical Binding Forces" Graduate Seminar Univ. Mich. and Shell Developm. Comp. Emeryville California, 1953. okt. 12—23.
[141] *E. C. Baughan:* Trans. Faraday Soc., *50*. 322. 1954.
[142] *K. W. F. Kohlrausch:* Acta Phys. Austriaca, *3*. 452. 1949.

3. táblázat

Elem	n	Z^*	A	d
Sc	3	4,23	44,96	3,26
Y	3	4,82	88,92	3,58
La	3	5,55	138,92	3,754
Ti	4	5,23	47,90	2,915 ill. 2,934
Zr	4	5,82	91,22	3,166 ill. 3,195
Hf	4	6,39	178,5	3,139 ill. 3,170
V	5	6,23	50,95	2,627
Nb	5	6,82	92,91	2,859
Ta	5	7,39	180,95	2,854
Cr	6	7,23	52,01	2,493
Mo	6	7,82	95,95	2,720
W	6	8,39	183,86	2,735
Mn				
Tc	6	7,92	99,0	2,698 ill. 2,716
Re	6	8,48	186,22	2,734 ill. 2,742
Fe	6	7,39	55,85	2,478
Ru	6	8,01	101,10	2,645 ill. 2,672
Os	6	8,56	190,20	2,670 ill. 2,70
Co	6	7,45	58,94	2,506
Rh	6	8,10	102,91	2,684
Ir	6	8,64	192,2	2,709
Ni	6	7,51	58,71	2,487
Pd	6	8,19	106,4	2,745
Pt	6	8,72	195,09	2,769
Cu	1	4,13	63,54	2,551
Ag	1	4,57	107,88	2,884
Au	1	4,87	197,00	2,878

(Az atomsúly-értékeket *E. Wichers*: J. Amer. Chem. Soc., *78*. 3235. 1956. dolgozatából vettük.)

A Z^* értékeit, valamint az újabb kísérletek fajhőadatait figyelembe véve a Baughan-egyenlethez hasonlóan log $\Theta_D^2 A/Z^*$-ot ábrázolva log d-vel szemben a következő összefüggést nyertük:

$$\Theta_D = 5100\, (Z^*)^{\frac{1}{2}}\, A^{-\frac{1}{2}}\, d^{-1{,}5} \qquad (13)$$

és így

$$\varkappa = \frac{k^2\, 4\pi^2}{h^2}\, \Theta_D^2\, A = \frac{k^2\, 4\pi^2}{h^2}\, (5100)^2\, \frac{Z^*}{d^3} = c'\, \frac{Z^*}{d^3} \qquad (14)$$

tehát az átmeneti fémek alacsony hőmérsékletű fajhőértékeiből számított erőkonstans szoros összefüggésben van a rácspontban ülő fémionok *effektív térerősségével* (Z^*/d^2-tel), egyszerű, lineáris függvénye az effektív térerősség távolság szerinti deriváltjának: $\frac{\partial (Z^*/d^2)}{\partial d} = Z^*/d^3$-nak, ami elméletileg az előzőekben tárgyalt (10) egyenlet alapján is várható. Az effektív magtöltés használata a formális iontöltés helyett azzal az előnnyel járt, hogy a Baughan-egyenletben szereplő $d^{-2{,}46}$-os tényező d^{-3} tényezővé egyszerűsödött. Az általunk ajánlott egyenlet pontosabban adja vissza a kísérleti adatokat, mint a Baughan-féle összefüggés (l. 4. táblázatot). Lényeges eltérés a kísérleti és a számított adatok között a molibdén és a volfram, a ruténium és az ozmium esetében azzal

indokolható, hogy ezen elemekre vonatkozó fajhőadatok még kevésbé megbízhatóak (l.[69]). A szkandium és ittrium fajhőjét alacsony hőmérsékleten még nem mérték, a felvett Θ_D értékek becsült adatok. Az általunk használt egyenlet érvényességét alátámasztja, hogy a legmegbízhatóbb alacsony hőmérsékletű fajhőmérésekből nyert Θ_D értékeket különösen jól adja vissza.

A makroszkópos iontöltés n helyett az effektív iontöltés (Z^*) használatának helyességét igazolja a réz, ezüst és arany esete is. Ugyanis a réz, ezüst és arany kísérleti Θ_D értékeiből *Baughan* n-re 3,3, 3,4 és 4,0 értékeket számított. Ebből azt a következtetést vonta le, hogy a réz és ezüst vegyértéke 3, míg az aranyé 4. (Ehhez hasonlóan *Pauling* a fémrézre $3d^{7,25}4s^{1}4p^{2,25}$ elektronkonfigurációt vett fel, amiből 5,5 vegyérték adódik[143]). Ez ellentétben áll többek között a szilárd állapotú rézre, ezüstre és aranyra vonatkozó[143, 143a] röntgen- és mágneses vizsgálatok eredményeivel. Az általunk használt egyenletben a Mott-féle $nd^{10}(n+1)s^{1}$ elektronkonfigurációt figyelembe véve[144] a Cu^+, Ag^+ és az Au^+ Z^* értékeivel számoltunk, amikoris a kísérletiekkel jól egyező értékeket nyertünk.

4. táblázat

Elem	Kísérleti Θ_D K°	Számított Θ_D K° (*Baughan*)	Számított Θ_D K° (jelen közl.)
Sc	(330)	265	266
Y	(230)	168	175
La	132,5	127	140
Ti	(280, 421) és 335	340	338
Zr	265 és 242	222	230
Hf	213	161	174
V	338 és 390	419	419
Nb	252	280	284
Ta	228	201	214
Cr	418 és 488 és 630	484	483
Mo	445 és 383	320	325
W	300 és 320	230	241
Mn	365	—	—
Tc	—	318	315
Re	262 és 275	228	241
Fe	465	461	464
Ru	426 és 370	322	335
Os	256 és 315	233	249
Co	443	452	457
Rh	370 és 346	314	326
Ir	285 és 289	227	242
Ni	413 és 421 és 440, ill. 468	457	465
Pd	275	300	311
Pt	233	219	234
Cu	343,8 és 315	—	319
Ag	225,3 és 213	—	214
Au	164,57	—	164

[143] *A. I. Snow:* J. Chem. Phys., *19*. 1124. 1951.
[143a] *H. Niehrs:* Erg. exakt. Naturw., *23*. 359. 1950.
[144] *N. F. Mott, H. Jones:* The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Clarendon Press, London, 1936.

Végül az általunk ajánlott egyenletet felhasználtuk arra, hogy a technécium Θ_D értékét, melyre vonatkozóan még nincs kísérleti érték, megbecsüljük ($\Theta_D = 315$ K°).

Az S és P mező elemeinél (kivéve a molekularáccsal rendelkezőket) szintén várható, hogy a kötéserősség és a vele arányos $\Theta_D^2 A$ a rácspontokban elhelyezkedő ionok effektív térerőssége deriváltjának lineáris függvénye lesz, valamint mindkettő periodikus lefutást fog mutatni, pontosabb összefüggések megállapítása csak a még hiányzó alacsony hőmérsékletű fajhőadatok kísérleti meghatározása után lehetséges.

Ez úton mondunk hálás köszönetet *Szabó Zoltán* professzornak a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának a témával kapcsolatos értékes diszkussziókért és a szíves segítségéért, amellyel a téma kidolgozását lehetővé tette.

Összefoglalás

Az alacsony hőmérsékleten kísérletileg mért hőkapacitásokból a Debye-féle elmélet segítségével meghatározható a Θ_D karakterisztikus hőmérséklet. Az átmeneti fémek rácsában uralkodó kötéserősséggel arányos $\Theta_D^2 A$ periodikus tulajdonságokat mutat. Kvalitatíve az átmenetifém-kontrakció, a lantanida-kontrakció és a kettős kontrakció hatásának változásával értelmezni tudtuk a kötéserősség változását az oszlopokban, valamint a linearitástól történő különböző mértékű eltéréseket, végül a periódusokon belüli változást. Kvantitatíve a kötéserősségre jellemző erőkonstans, illetve a vele arányos $\Theta_D^2 A$ a rácspontokban ülő átmenetifém-ionok *effektív térerősségével* van szoros összefüggésben éspedig az effektív térerősség deriváltjának $\frac{\partial (Z^*/d^2)}{\partial d} = Z^*/d^3$ lineáris függvényeként a következő egyenlettel adható vissza:

$$\varkappa = \frac{k^2 4\pi^2}{h^2} \Theta_D^2 A = \frac{k^2 4\pi^2}{h^2} (5100)^2 \frac{Z^*}{d^3}$$

Az egyenlet segítségével a technécium eddig ismeretlen atomhője, illetve karakterisztikus hőmérséklete ($\Theta_D = 315$ K°) kiszámítható.

New periodic functions IV. Periodicity of atomic heats of the transition metals. *B. Lakatos, D. Király* and *J. Bayer*

From the heat capacity experimentally measured at low temperature the characteristic temperature Θ_D can be determined with the aid of the Debye theory. $\Theta_D^2 A$ proportional to the bond strength taking place in the lattice of the transition metals shows periodical properties. The variation of the effect of the transition metal contraction, lanthanide contraction and the double contraction rendered possible to interpret the changes of the bond strength within the groups, the different deviations from the rule of linearity and finally the changes within the periods. The bond stretching force constant characteristic for the bond strength and $\Theta_D^2 A$ proportional to it, are simple, linear functions

of the derivative according to the interatomic distances of the „effective field strength" of the ions located in the lattice of the transition metals as represented by the following equation:

$$\varkappa = 4\pi^2 \frac{k^2}{h^2} \Theta_D^2 \cdot A = 4\pi^2 \frac{k^2}{h^2} (5100)^2 \frac{Z^*}{d^3} = C' \frac{Z^*}{d^3}$$

with the aid of which the atomic heat and characteristic temperature of technetium, respectively, so far unknown can be computed ($\Theta_D = 315$).

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.
Érkezett: 1956. V. 24.

A lignin peptizációjáról

BUZÁGH ALADÁR és TAR ILDIKÓ

I. Bevezetés

Az utolsó két évtizedben számos munka látott napvilágot, amely lignin-problémákkal foglalkozik, így elsősorban a lignin kémiai szerkezetével és ipari értékesítésével, másodsorban pedig fizikai-kémiai sajátságaival[1]. Ennek ellenére viszonylag igen kevés az olyan eredmények száma, amely a felmerült lignin-problémák megnyugtató és végleges megoldásához vezettek. Mai ismereteink, különösen a kolloidkémiai lignin-problémák területén még meglehetősen hiányosak, noha erre vonatkozólag is igen kimerítő és értékes munkák történtek. Ezek közül különösen *H. Erbring* és *H. Peter*,[2] *H. Pallmann*[3] és munkatársai, *E. Junker*[4] és *H. Perrenoud*[5] munkássága említendő. E munkákból világosan kitűnik, hogy a lignin kolloid karaktere megkívánja, hogy a lignin-kutatásokra kolloidkémiai szempontból is nagyobb figyelmet fordítsunk. Ez annál is inkább indokolt, mivel a lignin kolloidkémiai sajátságainak ismerete nem csupán az alkalmazott kémia, hanem az elméleti kolloidkémia szempontjából is fontos. A lignin ugyanis kolloid sajátságai révén bizonyos mértékig modellanyagnak tekinthető.

Strukturkémiai vizsgálatok alapján a lignin fenilpropán- és hasonló vegyületek különböző származékai heteropolimerjének tekinthető. *Freudenberg*[6] szerint a lignin nagyrésze a növényekben magas kondenzációs fokú alakban van jelen, csak kis hányada alacsony molekulasúlyú. Az építőkövek már a lignin képződésekor különböző összetételű, változó polimerizációsfokú és diszperzitásfokú halmazokat szolgáltathatnak.

A lignint különböző oldószerek segítségével nyerhetjük ki a nyersanyagául szolgáló növényi részekből. Ilyenek pl. az alkálihidroxid-oldatok, fenolok, alkoholok, dioxán, a szerves savak és a biszulfit-oldatok. A különböző módszerekkel izolált ligninek összetétele nem azonos, ez az oka annak, hogy fizikai-kémiai és kolloidkémiai viselkedésükben, ha nem is jellegzetes, de határozott kvantitatív eltérések tapasztalhatók.

Az izolált és megszárított lignin erősen hidrofób. Vízben oldhatatlan, az említett oldószerekben viszont könnyen peptizálható. Vízben való oldhatatlansága, oldódása szerves oldószerekben és az alkálihidroxidokkal előidézhető peptizációja révén a lignin viselkedése hasonlít a humuszsavakéhoz és a magasabb zsírsavakéhoz. A vízben való oldhatatlanság arra mutat, hogy a lignin-molekulák halmozódása főképpen az apoláros csoportok közötti kötőerők eredménye; ezek az erők ugyanis a poláros vízmolekulák segítségével nem lazíthatók fel. Az a tény pedig, hogy a lignin nem oldódik apoláros vegyületekben, pl. szénhidrogénekben, azt bizonyítja, hogy a halmozódásban bizonyos mértékig szerepet játszanak poláros csoportok közötti kötések is.

Az alkálihidroxidok vizes oldatában való oldékonyság, de kiváltképpen a jól meghatározható alkáli-megkötő képesség, savas csoportok jelenlétére vall. Ezeknek alkálihidroxidokkal való telítődése disszociábilis alkáli-lignin képződéséhez vezet és egyidejűleg nagymértékben megnöveli a hidrofilitást. — A teljes asszociáció és a vele járó vízben való oldhatatlanság, másrészt a megfelelő töménységű alkálihidroxid-oldatban bekövetkező tökéletes dezaggregáció és oldódás állapota között különböző átmenetek lehetségesek. Átmeneti állapotban nincs minden savas csoport lekötve, tehát mind az aggregáció, mind pedig az oldódás lehetősége fennáll. Ilyenkor a lignin különböző nagyságú, töltéssel bíró micellák képződése közben oldódik fel. Ez a kép lényegében megfelel a disszolúciós peptizációnak. Jó példát szolgáltatnak a disszolúciós peptizációra a humuszsavak, amint ez *Wo. Ostwald* és *R. Rödiger*[7] munkáiból ismeretes.

Hasonló képet alkottak a lignin szerkezetéről *Pallmann* és munkatársai, *Junker* és *Perrenoud* is, igen kiterjedt vizsgálati anyag alapján. *Junker* ugyanis megállapította, hogy növekvő NaOH-töménységgel az oldatba ment lignin mennyisége nő, egy bizonyos NaOH-töménységnél pedig a

[1] Összefoglaló irodalom: *K. Freudenberg* ligninre vonatkozó közleményei, leginkább a Ber. dtsch. chem. Ges. hasábjain.
K. Freudenberg: Tannin-Celluloze-Lignin. Berlin, 1933.
K. Freudenberg: Fortschritte d. chem. org. Naturstoffe, Bd. 2. Berlin, 1939.
E. Hägglund: Holzchemie. Leipzig. 1939.
W. Fuchs: Die Chemie des Lignins. Berlin, 1926..
F. E. Brauns: The Chemistry of Lignin. New York, 1952.

[2] *H. Erbring* und *H. Peter:* Kolloid-Z., *96.* 70. 1941.

[3] *H. Pallmann:* Kolloid-Z., *101.* 72. 1942.

[4] *E. Junker:* Kolloid-Z., *95.* 211. 1941.

[5] *H. Perrenoud:* Kolloid-Z., *107.* 16. 1944.

[6] *K. Freudenberg:* l. c.

[7] *Wo. Ostwald* und *W. Rödiger:* Kolloid-Z., *43.* 224. 1927.

teljes bevitt mennyiség feloldódik. Az a tény, hogy további töménységnövelésre voltozatlanul a 100%-os oldódás tapasztalható, arra a jogos következtetésre vezette *Junkert*, hogy a lignin oldódása NaOH-oldatokban lényegében disszolució, amely Na-lignin képződéssel jár. *Junker* röviden utalt arra is, hogy a lignin diszpergálódása NaOH hatására nemcsak a NaOH-töménységtől, hanem a bevitt lignin relatív mennyiségétől és a hőmérséklettől is függ. Úgy tűnik tehát, hogy diszpergálhatóság szempontjából a lignin a humuszsavakkal megegyezően viselkedik.

Tárgyilagosan áttekintve a már meglevő, illetve hozzáférhető kísérleti eredményeket, meg kell állapítanunk, hogy — az említett szerzők beható vizsgálatai ellenére — a lignin peptizációja számos olyan jelenséget szolgáltat, amelyeket szisztematikusan még nem vizsgáltak, s amelyeknek tanulmányozása értékes eredményekkel segíthet hozzá néhány lignin-probléma felderítéséhez. Nem ismerjük többek között e peptizációs görbék (töménység-, és üledékmennyiség-függvények) teljes menetét sem. A peptizációs görbék menetét azért fontos ismernünk, mert a peptizáció jellege biztonsággal csak ezek ismeretében ítélhető meg. Hiányosak a különböző körülmények között keletkező ligninszolok szerkezetére (kémiai összetétel, diszperzitásfok) vonatkozó ismereteink is. Az erre vonatkozó vizsgálatok útmutatással szolgálhatnak a lignin peptizációval történő frakcionálására nézve. Úgyszólván semmit sem tudunk arról, hogy a nempeptizáló adalékanyagok, pl. a neutrális sók a lignin peptizációját miképpen befolyásolják. Ez nemcsak bizonyos technológiai és talajtani problémák megoldása szempontjából jelentős kérdés, hanem a peptizáció általános elmélete szempontjából is.

A lignin peptizációját az elmondottak szem előtt tartásával tanulmányoztuk. Végeztünk kísérleteket különböző lignin-készítményekkel is, megállapítandó, hogy az eredet és az előállításmód különbözősége milyen mértékben és milyen módon nyilatkozik meg a peptizálhatóságban és a ligninszolok tulajdonságaiban.

II. Kísérleti módszerek

1. *A lignin előállítása.* A kísérletekhez felhasznált lignin-készítményeket *Beckmann* és *Liesche*[8] általunk némileg módosított eljárásával nyertük alkoholos NaOH-oldattal, rozsszalmából, fenyőfafűrészporból és tőzegből. Végeztünk néhány kísérletet dioxán-ligninnel is. Az alkáliák oldatával történő extrahálás nem a legenyhébb lignin nyerési módszer. Ha azonban ezt az eljárást szigorúan azonos körülmények között alkalmazzuk, sikerül ugyanazon kísérleti anyagból eléggé azonos tulajdonságú lignin-készítményeket nyernünk, ami kísérleteink célját tekintve kielégítő volt.

A kiszemelt nyersanyagból nyolcszoros mennyiségű extraháló folyadékkal (40%-ban vizet és 60%-ban alkoholt tartalmazó, 2%-os NaOH-oldat) nyertük ki a lignint. Szalma- és fenyőlignin előállításakor a nyersanyagot (szalmaszecska, fenyőfafűrészpor) a lúgos extrahálást megelőzően 1 : 1 arányú alkohol-benzol eleggyel kezeltük a gyanták, viaszok és zsiradékok eltávolítása végett. Ezután szűrtük, majd 50—60 C°-on szárítottuk az anyagokat az organikumok maradékának eltávozásáig. Az alkáli-extrakció az egyik sorozatnál szobahőmérsékleten történt, 48 órán keresztül. Egy másik sorozatnál ezt követően 4 órás extrahálást végeztünk az elegy forráspontján, visszafolyós hűtővel ellátott gömblombikban, vízfürdőn. Így tehát hidegen és melegen extrahált szalma- és falignin készítményeket állítottunk elő.

A tőzeglignint nyers vegyestőzegből (Fejérvm.-i Sárrétről származó) készítettük. A tőzeget ismételt desztillált vizes mosással szabadítottuk meg vízben oldódó szennyezéseitől. Ezután kisajtoltuk a mosóvizet, a tőzeget pedig morzsává aprítva szobalevegőn szárítottuk meg. Az extrahálás a fentiek szerint történt a lúgos alkohol-vízelegy forráspontján.

Az extrahálással nyert zavaros oldatot üledékéről leöntöttük és megszűrtük. A szűrt oldatot 10%-os sósavval megsavanyítva, a lignint barna, amorf tömegként nyertük. Az így kicsapott, vízzel mosott lignint 2%-os NaOH-oldatban feloldottuk és 10%-os sósavval újra kiválasztottuk. Ezt a műveletet háromszor ismételtük meg. Végezetül a szűrt lignint desztillált vízzel a klorid-reakció megszűnéséig mostuk, leszívattuk és vákuumexszikkátorban koncentrált kénsav felett szárítottuk meg. A száraz terméket porcelán mozsárban, majd ezt követően achátmozsárban elporítva 10 000-es csomószámú bronzszitán megszitáltuk és jól záró porüvegben, sötétben tartottuk. A dioxánlignin előállítása *Perrenoud*[9] módszerével történt.

2. *A peptizációs kísérletek kivitelezése.* A lignin-készítményeket NaOH-oldat segítségével peptizáltuk. Szalma- és falignin esetén olyan módon, hogy 60 ml-es centrifugaküvettákba 0,1—4 g-ig növekvő mennyiségben mértük be a lignint és e mintákra 50 ml, sorozatonként más-más töménységű peptizáló oldatot töltöttünk. Tőzegligninnél 20 ml-es térfogatban dolgoztunk. A mintákat üvegbottal erősen átkevertük és a dugóval lezárt üvegeket 3 napig sötét helyen állni hagytuk. Ez alatt az idő alatt a szuszpenziót többször felkevertük, illetve erősen felráztuk. Kontrollméréseink azt mutatták, hogy ez idő után már lényegesebb oldékonyság-változás nem következik be. A mintákat 2500 fordulatszámú laboratóriumi centrifugával 30 percig centrifugáltuk. A tiszta folyadékot analízis, illetve további vizsgálatok céljából gondosan lepipettáztuk az oldatlanul maradt, leülepedett részről.

3. *A lignin-oldatok töménységének meghatározása* általában kolorimetriás módszerrel történt. E módszer alkalmazhatóságáról az *O. L. Heinen*[10] által módosított *U. Springer*[11]-féle indirekt permanga-

[8] *E. Beckmann* und *O. Liesche:* Z. angew. Chem., *34.* 285. 1921.

[9] *H. Perrenoud:* l. c. [5].

[10] *E. Springer:* Z. Pflanzenernährung, Düng. Bodenkunde Abt. A, *11.* 313. 1928.

[11] *O. L. Heinen:* Diss. München, 1937.

nátos módszerrel való összehasonlítás alapján győződtünk meg.

A kolorimetriás töménységmeghatározás *Buzágh A.*[12] eljárásával történt. E módszer, mely a humuszsavak meghatározásánál nyert alkalmazást, azon alapszik, hogy kolorimetriásan összehasonlítható színeződés elérése végett a vizsgálandó oldatokhoz fölös alkált adunk. Összehasonlításhoz ismert lignin-tartalmú oldatok szolgálnak, mégpedig olyanok amelyek a bemért lignin teljes feloldásával készültek 2%-os NaOH-oldatban.

A permanganátos módszert a következőképpen végeztük: A kiindulási lignin mért mennyiségét (1 g) 100 ml 0,2 n NaOH-oldatban szuszpendáltuk, illetve oldottuk fel. Ebből a törzsoldatból hígítással több különböző, ismert töménységű oldatot készítettünk. Eme oldatok 10 ml-éhez 20 ml 4 n kénsavat, 20 ml 0,1 n káliumpermanganát-oldatot és 50 ml desztillált vizet adva, 15 percre forrásban levő vízfürdőre helyeztük. Ezután a fölös permanganátot 20 ml 0,1 n nátriumoxalát-oldattal redukáltuk, majd ennek feleslegét 0,1 n káliumpermanganáttal titráltuk vissza.

Azt tapasztaltuk, hogy a káliumpermanganát-fogyás és a fényabszorpció értéke között egyenes arányosság áll fenn. Ebből következik, hogy a lignin-szolok kolorimetriás meghatározása megbízható eredményeket szolgáltat. Ezért sorozatméréseinknél a gyorsabb kolorimetriás módszert, illetve a fényabszorpció mérését alkalmaztuk.

4. *A lignin-szolok sajátságainak vizsgálata.* A peptizációval nyert lignin-szolokat több kísérletsorozatnál a töménységmeghatározáson kívül egyéb vizsgálatoknak is alávetettük. Így meghatároztuk a peptizált rész *metoxil-tartalmát* és *bázismegkötő-képességét*, illetve *egyenértéksúlyát*. Vizsgáltuk továbbá a lignin-szolok *elektrolit-koagulálását*, néhány szol esetében pedig meghatároztuk az oldott lignin *micella-súlyát* is.

a) A *metoxil-tartalom* meghatározását *F. Vieböck* és *C. Brecher*[13] mikroanalitikai módszerével végeztük 1,7 sűrűségű HJ-nel. A peptizált lignint a szolokból sósavval csaptuk ki, vízzel kloridmentesre mostuk és vákuumexszikkátorban, koncentrált kénsav felett szárítottuk meg. A száraz lignin mért mennyiségét ecetsavanhidrid jelenlétében, fenolban oldottuk fel.

b) *A bázismegkötő-képesség, illetve az egyenértéksúly* (NaOH-ra vonatkoztatva) meghatározása konduktometriás titrálással történt. — Ha fölös szabad NaOH-ot tartalmazó lignin-oldatot sósavval konduktometriásan titrálunk, azt tapasztaljuk, hogy a vezetőképesség a sósavadagolás hatására először közel lineárisan csökken, majd egy bizonyos sósavmennyiség hozzáadása után a titrálási görbében meglehetősen éles töréspont (A_1) mutatkozik. További sósavadagolásra a vezetőképesség egy lapos minimum felé tart, majd ezután ismét emelkedik, kezdetben lassan, majd egy második töréspont (A_2) után meredeken. Az első töréspontig a szabad lúg közömbösítése történik, a második töréspont után viszont a szabad sósav megjelenését észleljük. A két töréspont közti szakaszon a sósav a Na-lignin elbontására fordítódik. A két töréspontnak megfelelő sósavfogyások különbsége (A_2—A_1) megadja a ligninhez kötött Na-mennyiséggel egyenértékű HCl mennyiségét, ml-ekben. Ha ismeretes a titrált oldat lignin-tartalma, akkor az (A_2—A_1) különbségből kiszámítható a lignin lúgfogyasztása (NaOH/1 g) és NaOH-ra vonatkozó egyenértéksúlya (E),

$$E = \frac{1000 \cdot q}{(A_2 - A_1) \cdot M}$$

ahol q jelenti a lignin-mennyiséget g-okban, M pedig a titráláshoz használt HCl-oldat mólkoncentrációját.

A méréseket a szoltöménységtől függően 5—10 ml-es szolmennyiséggel végeztük, melyekhez titrálás előtt 2—3 csepp 2%-os NaOH-oldatot adtunk és desztillált vízzel 100 ml-re hígítottuk fel. A titrálás 0,005- és 0,01 n pontosan beállított HCl-oldattal történt.

c) *A lignin-szolok elektrolit-koagulálásának vizsgálata* koagulálóérték meghatározásával történt a már *Junker*[14] által alkalmazott módon. Meghatároztuk ugyanis különböző koagulátor-töménységeknél a makroszkóposan észlelhető kicsapódáshoz szükséges időt. Az idő — koagulátortöménység görbéből megállapítható az a koagulátor-koncentráció, amely a szolt pontosan 120 perc után makroszkóposan láthatóan koaguláltatja. Ezt az adatot tekintettük az illető elektrolit koagulálóértékének.

d) A peptizált lignin *micellasúlyának* meghatározása ozmózisos módszerrel történt cellofánhártyák alkalmazásával.

III. A kísérletek eredményei

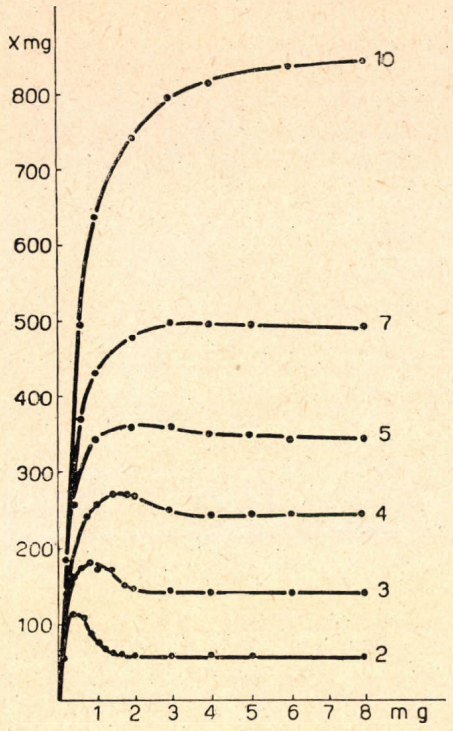
1. *A lignin peptizációja* NaOH-*dal*

A lignin-készítmények peptizációját mindenekelőtt az üledékszabály szempontjából vizsgáltuk meg. A három különböző lignin-készítmény (szalma-, fa- és tőzeglignin) peptizációjára vonatkozó kísérletek eredményeit az 1., 2. és 3. ábra tünteti fel. Abszcisszán a bemért lignin-mennyiséget (m, g/100 ml peptizáló oldat), ordinátán pedig az oldatba ment mennyiséget (x, mg/100 ml oldat) tüntettük fel. Az egyes görbéken feltüntetett számok a peptizáló oldat töménységét (c) adják meg mmól/l-ben.

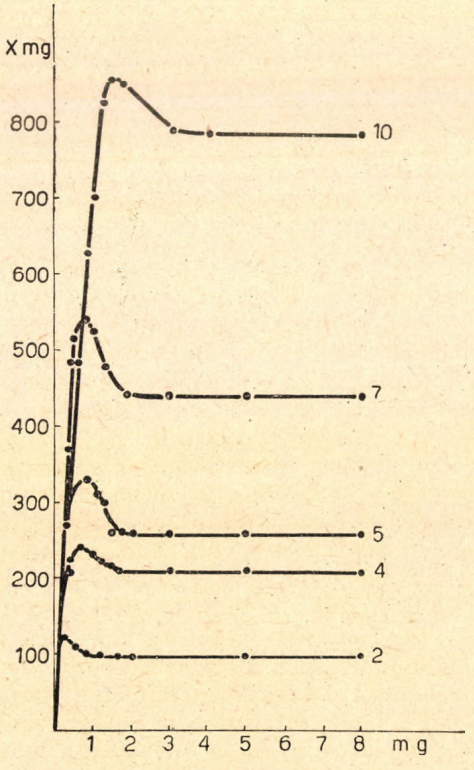
Az ábrákból a következők tűnnek ki: Mindhárom esetben az x,m-görbék tipikusan disszoluciós peptizációs jellegűek. Ugyanezt a görbemenetet állapította meg *Wo. Ostwald* és *R. Rödiger*[15] a humuszsavak alkáli-peptizációjánál, valamint *W. Frömel*[16] lápos talajok alkáli-peptizációjánál.

Esetünkben is a görbékre jellemző a lineárisan emelkedő ág és a horizontális, az abszcisszatengellyel párhuzamosan futó szakasz. Az emelkedő ágak különböző peptizátor koncentrációk alkalmazása esetén gyakorlatilag egybeesnek. A végső, horizontális szakasz csak bizonyos nagyobb üledékmennyi-

[12] *Buzágh A.*: Kolloid-Z., *45*. 220. 1927.
[13] *F. Vieböck* und *C. Brecher*: Ber. dtsch. chem. Ges., *63*. 3207. 1930.
[14] *E. Junker*: l. c. [4].
[15] *Wo. Ostwald* und *W. Rödiger*: l. c. [7].
[16] *W. Frömel*: Kolloid-Z., *111*. 166. 1948.

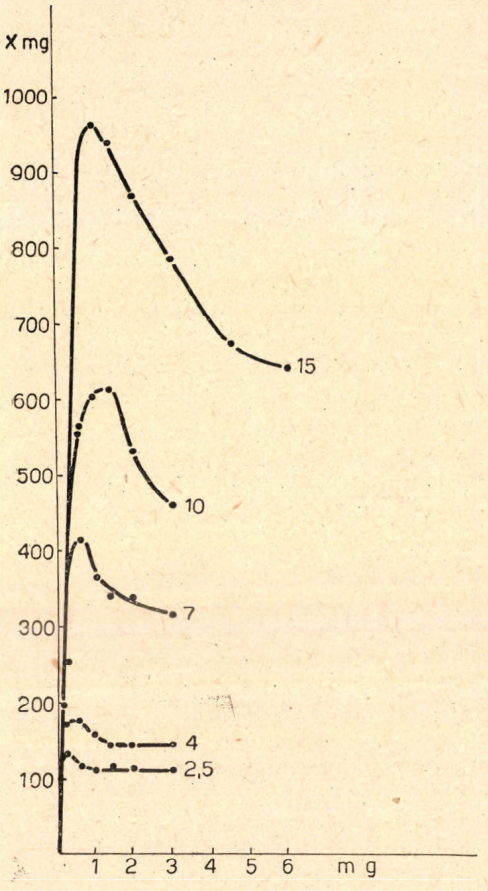


1. ábra
Szalmalignin peptizációja NaOH-dal *Bukosza István* vizsgálatai alapján



2. ábra
Melegen extrahált fenyőfalignin peptizációja NaOH-dal *R. Medreczky Gizella* vizsgálatai alapján.

ségeknél érhető el. Az emelkedő, lineáris- és a horizontális ág között lép fel az oldékonyság maximuma, melynek értéke a peptizátor töménységétől függ. Az *x,m*-görbékben tehát határozottan kifejezésre jut az üledékszabály, a disszolúciós peptizációkra jellemző alakjában. Akárcsak a humuszsavak alkáli-peptizációjánál, a ligninek peptizációjánál is a kémiai oldás, vagyis a Na-lignát képződése az alapfolyamat. A lineáris ág mentén, mindaddig, míg a peptizáló lúg a Na-lignát képzésére még el nem használódott, a feloldott mennyiség a bevitt lignin mennyiségével arányosan nő. Üledék csak akkor jelenhet meg, ha a peptizálóoldat NaOH-tartalma már elfogyott.

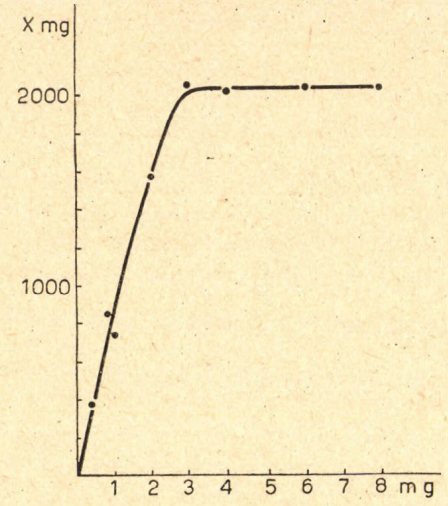


3. ábra
Tőzeglignin peptizációja NaOH-dal

Ezt az állapotot törés jelezné az *x*, *m*-görbén abban az esetben, ha a tiszta kémiai oldás folyamatát más jellegű oldóhatás nem kísérné. Megközelítően ez a helyzet pl. a falignin töményebb lúgokkal való peptizációjánál. Ha ugyanis 40 mmólos NaOH-oldattal peptizálunk, akkor az egyszerű kémiai oldásra jellemző görbetípust kapjuk (4. ábra).

Közepes peptizátor-töménységeknél viszont az oldékonyság a bevitt lignin-mennyiség növelésével az üledék megjelenése után is tovább nő. Előbb egy maximumot ér el, majd ezt követően vagy állandó marad, vagy pedig csökken és egy határérték felé tart. Szoros értelemben vett peptizáció csakis az oldékonyság eme üledékmennyiségtől függő szakaszában lép fel. E szakasz alatt és felett az oldódás főleg disszolúció révén történik, nagy diszperzitásfokú Na-lignát képzése közben.

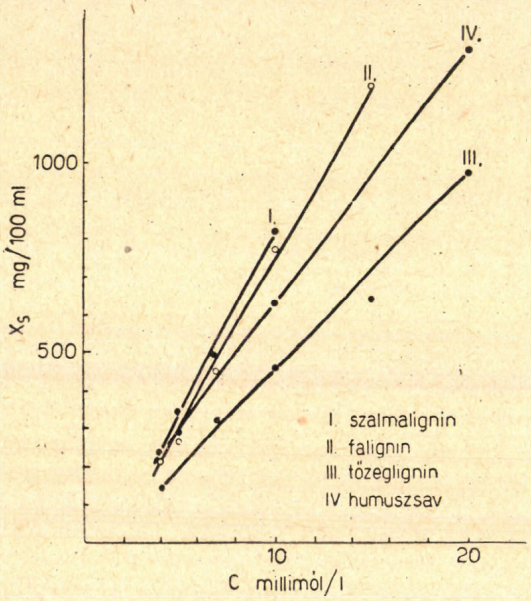
Egy másik következtetés, ami az *x,m*-görbék alapján levonható az, hogy a különböző lignin-készítmények között mennyiségi szempontból jelen-



4. ábra

Fenyőfalignin peptizációjának x, m-görbéje 40 mmól/l töménységű NaOH-oldatban, *R. Medreczky Gizella* vizsgálatai alapján

tős különbségek vannak. Ezek az eltérések a különböző ligninekből azonos körülmények között nyert ligninszolok töménységének számértékében jelentkeznek. Legszembetűnőbbek azonban akkor, ha a horizontális ágaknak megfelelő végtöménység értékek (x_S) és a kezdeti petizátortöménység (c) összefüggését vizsgáljuk meg.



5. ábra

A lignin-szolok végkoncentrációjának (x_S) függése a peptizátor kezdeti töménységétől, különböző ligninek és humuszsav esetében

Ezt az összefüggést tüntetik fel az x_S,c-görbék az 5. ábrán, a három különböző lignin esetében. Összehasonlítás céljából fel van tüntetve a humuszsavakra vonatkozó görbe is, *Wo. Ostwald* és *R. Rödiger*[17] kísérletei alapján. Ebből a grafikus ábrázolásból mindenekelőtt az tűnik ki, hogy — eltekintve a kis töménységeknél mutatkozó szabálytalanságoktól — az $x_S = f(c)$ összefüggés közel lineáris. Ez ismét azt bizonyítja, hogy a ligninek peptizációjánál, csak úgy, mint a humuszsavakénál is, nagy üledékmennyiségeknél a kioldott rész mennyisége egyenesen arányos a peptizátor kezdeti koncentrációjával. Ez a megállapítás megegyezik az egyszerű kémiai oldásnál tapasztalható szabályszerűségekkel.

Az 5. ábrából azonban az is kitűnik, hogy a vizsgált készítmények x_S,c-görbéi nem esnek egybe; oldékonyságuk tehát nagy üledékmennyiségeknél különbözőnek bizonyul, az alábbi sorrendnek megfelelően: szalmalingin > falignin > humuszsav > tőzeglignin.

Különbséget találunk a különböző ligninek között az x,m-görbéik maximumához tartozó „peptizált mennyiség"-értékek összehasonlítása alapján is. Ezt az értéket a peptizációs maximum „magasságával", vagyis a maximumhoz tartozó x-érték (x_m) és végtöménység (x_S) különbségével jellemezzük. Az 1. táblázat ezeket a különbségértékeket adja meg különböző kiindulási peptizátortöménységek esetén. Az adatokból szerkesztett (x_m—x_S), c-görbék a 6. ábrán találhatók.

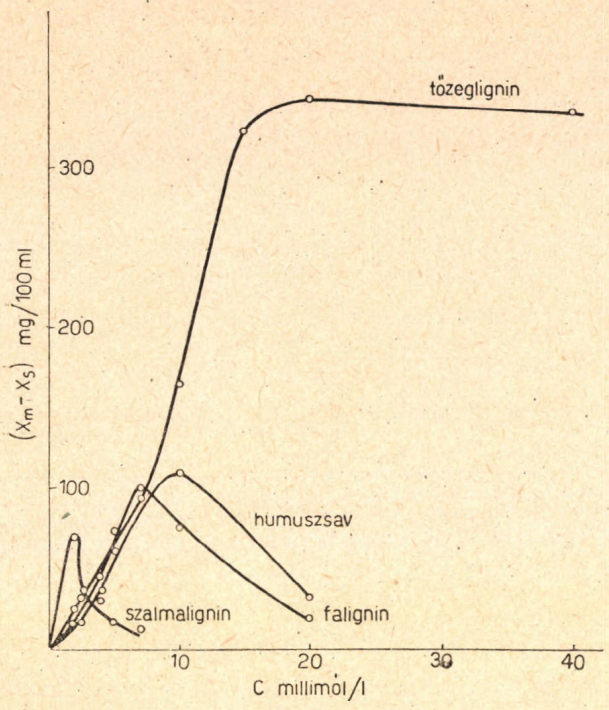
1. táblázat

A különböző ligninekből és a humuszsavból maximálisan „peptizált" mennyiség (x_m—x_S) függése a peptizátor kezdeti töménységétől (c)

c mmól/l	(x_m—x_S) értékek, mg/100 ml szol			
	szalmalignin	falignin	tőzeglignin	humuszsav (*Wo. Ostwald* és *Rödiger* után)
2	69,5	25	—	16
2,5	—	—	18	32
3	35	—	—	—
4	30	30	36	44
5	15	75	—	60
7	10	100	94	—
10	0	75	164	108
15	—	—	322	—
20	—	20	340	32
40	—	0	330	—

E görbék legszembetűnőbb vonása az, hogy maximumon haladnak keresztül, ami annyit jelent, hogy a peptizáló hatás egy bizonyos töménységértéknél maximális. A különböző ligninek tehát e tekintetben is a humuszsavhoz hasonlóan viselkednek. Másrészt kifejezésre jutnak a 6. ábrán bizonyos eltérések is. Különböző a görbék meredeksége, különböző az a peptizátor-töménység érték, amelynél a maximum fellép, és végül a kiindulási anyag szerint más lesz a maximumoknak megfelelő (x_m—x_S)-érték is. Összehasonlítva az (x_m—x_S),c-görbéket az x_S,c-görbékkel, bizonyos látszólagos ellentmondás mutatkozik. A különböző ligninek (x_m—x_S),c-görbéi ugyanis éppen fordított rendben sorakoznak egymás után, mint az x_S,c-görbék. A peptizálhatóság maximuma alapján a három lignin a következő sort alkotja: tőzeglignin >

[17] *Wo. Ostwald* und *W. Rödiger*: l. c. [7]



6. ábra

Különböző ligninek és humuszsav ($x_m - x_S$), c-görbéi

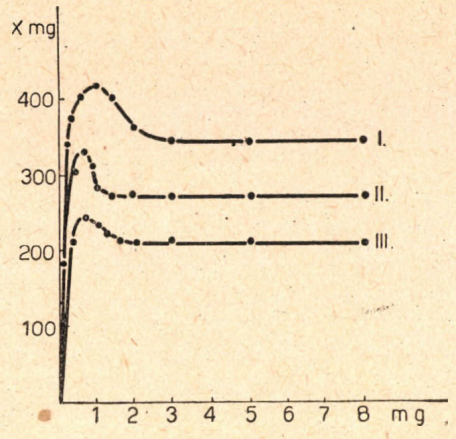
> falignin > szalmalignin. Azt látjuk tehát, hogy minél nagyobb egy bizonyos készítmény disszolúciós oldékonysága (x_S), annál kevesebb peptizálható részt (x_m—x_S) tartalmaz.

Kísérleteink alapján aligha adhatunk biztos választ arra a kérdésre, hogy a különböző ligninek közötti eltérések mire vezethetők vissza. Diszperzitásfok (polimerizációsfok, ill. kondenzációsfok) különbségek éppen úgy közrejátszhatnak, mint a kiindulási anyagok kémiai összetételének eltérései. A disszolúciós oldékonyság és a peptizálhatóság antibáziája mindenesetre arra utal, hogy a különböző ligninek viselkedésében mutatkozó eltérések nem annyira kémiai szerkezetbeli különbségekre, hanem sokkal inkább a diszperzoidológiai sajátságokra vezethetők vissza. Emellett mindenesetre fontos szerepet játszik a lúgmegkötőképesség is, vagyis a savas mellékcsoportok száma.

Különféle lignin-készítmények viselkedésének különbözősége természetesen nemcsak a növényi nyersanyag adottságaival magyarázható. Okozhatja ezt a kinyerés módjának különbözősége is. Erre vallanak pl. a 7. ábra x,m-görbéi. Ezek a görbék három különféle lignin-készítmény peptizációjára vonatkoznak. A készítményeket fenyőfa-fűrészporból nyertük három különböző eljárással, még pedig: I: dioxánnal extrahálva, II: alkoholos NaOH-oldattal hidegen extrahálva, s III: alkoholos NaOH-oldattal melegen extrahálva.

Jól látható a három lignin-készítmény peptizálhatóságának különbözősége.

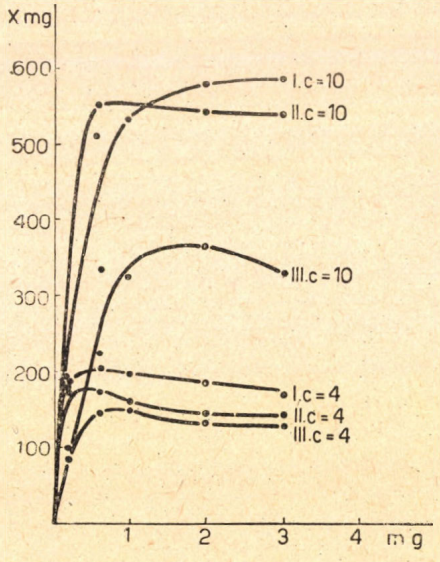
Lényegesen befolyásolja a ligninek sajátságait, így peptizálhatóságát is a növényi nyersanyag előélete. Ez a hatás többek között a tőzeglignineknél mutatkozott határozottan. Az e szempontból vizsgált készítményeket levegőn különböző ideig állott tőzegből nyertük. Látható a 8. ábrából, hogy



7. ábra

Különböző módon nyert falignines x,m-görbéi; a peptizátor töménysége: 4 mmól/l
I. görbe: dioxánlignin, II. görbe: hidegen extrahált alkáli-lignin, III. görbe: melegen extrahált alkáli-lignin

a tőzeg öregedése folyamán lignin-tartalmának peptizálhatósága jelentősen csökken. Az I. görbe olyan készítményekre vonatkozik, amelyet bányaállapotú tőzegből állítottunk elő. A II. és a III. görbe olyan készítmények viselkedését ábrázolja, amelyeket levegőn 400, illetve 570 napig állott tőzegből nyertünk. A görbéken feltüntetett értékek a készítmény számát jelentik, illetve a peptizáló NaOH-oldat töménységét adják meg mmól/l-ben.



8. ábra

Levegőn különböző ideig állott tőzegből előállított ligninek peptizációja

A peptizálhatóság jelentős csökkenése nyilván a vízveszteség, illetve oxigénfelvétellel járó kondenzáció, illetve polimerizáció előrehaladásával függ össze. Hasonló jellegű változások más lignineknél is előfordulhatnak.

2. *A peptizációval nyert ligninfrakciók vizsgálata*

Továbbiakban az volt a célunk, hogy a lignin peptizációjának jellegzetességeit közelebbről megismerjük, másrészt, hogy megállapítsuk, meny-

nyiben lehetséges peptizálás révén egységes lignin-szolokat nyerni. Evégett meghatároztuk a szolokból sósavval kicsapott lignin-részletek metoxil-tartalmát és egyenértéksúlyát. Ezeket a meghatározásokat elvégeztük a kiindulási készítményeken is.

A szalmalignin vizsgálatánál kapott eredményeket a 2. és 3. táblázat tartalmazza. Ezek az eredmények az 1. ábrán feltüntetett peptizációs folyamatok révén nyert szolokra vonatkoznak.

2. táblázat

Szalmaligninből különböző relatív mennyiségek (m) és különböző NaOH-töménységek (c) esetén peptizált részek metoxil-tartalma Bukosza István kísérletei alapján

A kiindulási anyag metoxil-tartalma : 14,04%

m g/100 ml	Metoxil-tartalom %-ban						
	A peptizáló NaOH-oldat töménysége, mmól/l :						
	2	2,5	3	4	5	7	10
0,2	12,98	12,82	12,92	12,80	12,90	12,83	12,87
0,4	12,94	12,88	12,98	12,91	12,93	12,88	12,69
1,0	12,59	12,69	12,77	12,98	12,87	12,91	12,93
3,0	12,78	12,72	12,86	13,02	12,85	12,72	12,55
4,0	12,93	12,90	12,95	12,57	12,89	13,63	12,84

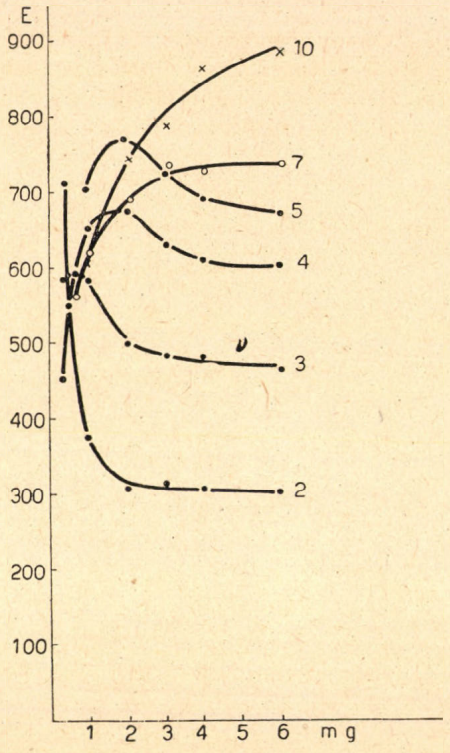
3. táblázat

Szalmaligninből különböző relatív mennyiségek (m) és különböző NaOH-töménységek (c) esetén peptizált részek „egyenértéksúlya" (E) Bukosza István kísérletei alapján

m g/100 ml	*E*-értékek					
	A peptizáló NaOH-oldat töménysége, mmól/l :					
	2	3	4	5	7	10
0,4	710	583	450	—	—	—
0,6	550	590	—	—	555	510
1,0	375	580	650	700	620	612
2,0	310	500	675	770	683	745
3,0	316	483	625	720	730	785
4,0	306	480	610	690	725	867
6,0	302	466	605	670	735	890

A 2. táblázat számértékeiből kitűnik, hogy az oldatba ment lignin metoxil-tartalma a legkülönbözőbb szoloknál mind a bemért lignin-mennyiségtől, mind pedig a peptizátor töménységétől messzemenően független, a kiindulási készítmény metoxil-tartalmától pedig határozottan eltér. Ez a tény arra mutat, hogy a kioldott részek bruttó összetétel szempontjából egymás között azonosak, a kiindulási anyaggal azonban összetételük nem egyezik meg. A kiindulási anyag, a szalmalignin tehát különböző összetételű részeket kell tartalmazzon, melyek közül a metoxilban dúsabbak kisebb mértékben oldhatók.

A peptizált részek tulajdonságairól az egyenértéksúlyok adnak további felvilágosítást. A 3. táblázat adataiból megállapítható, hogy — szemben a metoxil-tartalommal — egyes szolok *E* értékei a bemért lignin-mennyiséggel és a peptizátor töménységével jelentős változást mutatnak. Ezekből az eredményekből már bizonyos szabályszerűségek állapíthatók meg. Különösen feltűnő az *E,m*-görbéknek *x,m*-görbékkel mutatkozó analógiája.



9. ábra

Szalmalignin-szolok *E,m*-görbéi különböző kezdeti peptizátor-töménységek esetén, *Bukosza István* vizsgálatai alapján

A közepes üledékmennyiségeknél fellépő maximum, a nagyobb üledékmennyiségeknél mutatkozó horizontális lefutású ág, továbbá a maximum relatív értékének csökkenése a peptizátor töménységének növelésével egyaránt jellemző az *E,m*- és az *x,m*-görbékre.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a különböző *m* és *c* értékeknél oldatba ment részek metoxil-tartalom szempontjából azonosak ugyan, mégis különböző lignin-frakciókat képviselnek. E frakciók lúgmegkötőképessége különböző, tehát az alkáli megkötésére képes csoportok számában eltérnek egymástól. Ebből következik, hogy a kindulási lignin e tekintetben sem egységes, hanem különböző egyenértéksúlyú frakciókból áll. A frakciók peptizálhatósága egyenértéksúlyukkal fordítottan arányos. Ez a megállapítás az *x,m*- és az *E,m*-görbék összehasonlításából következik.

Az a tény pedig, hogy az átlag *E*-érték az *x,m*-görbe horizontális szakasza mentén — nagyobb üledékmennyiségeknél tehát — független a bevitt lignin relatív mennyiségétől és csakis a peptizátor töménységétől függ, arra mutat, hogy peptizálással, különböző töménységű NaOH-oldatokat alkalmazva, különböző átlag-egyenértéksúlyú lignin-frakciók izolálhatók.

Ezután azt a kérdést vizsgáltuk meg közelebbről, hogy mennyiben függ össze az egyenértéksúly értéke az oldott részek diszperzitásfokával. Evégett néhány, különböző körülmények között előállított ligninoldattal végeztünk micellasúly-meghatározást. A meghatározás ozmózisos módszerrel történt,

cellofánhártya alkalmazásával. A fölöslegben levő NaOH zavaró hatását kiküszöbölendő, ozmótikus nyomás-mérés előtt a lignin-szolokat dializáltuk. Eredményeink (l. 4. táblázatot) azt mutatták, hogy

4. táblázat

Szalmaligninből oldatba ment részek micellasúly-értékei

Peptizátor töménysége *(c)*, mmól/l	Micellasúly-értékek A bemért lignin mennyisége *(m)*, g/100 ml: 0,2	0,8	2,0	4,0
2	12020	12950	7280	6860
5	6280	—	6580	5880
10	—	7010	8300	8132

az *x,m*-görbék maximumánál nyert oldatok micellasúly-értékei határozottan nagyobbak, mint a horizontális görbeszakasz mentén nyerhető oldatokéi. A horizontális görbeszakasz mentén — azonos kezdeti lúgtöménységet alkalmazva — a micellasúly gyakorlatilag nem változott meg, a peptizáló oldat töménységének növelésével viszont nőtt.

Ezek a megállapítások jól összeegyeztethetők előző következtetéseinkkel. A micellasúlyok és az egyenértéksúlyok közötti messzemenő párhuzam arra mutat, — más szerzők[18] megállapításaival egybehangzóan, — hogy a lignin nemcsak kémiai, hanem diszperzoidológiai szempontból sem homogén anyag.

3. *Ligninszolok állandósága*

Kézenfekvőnek látszott, hogy a különböző kísérleti körülmények között létrejövő lignin-szolokat állandóság szempontjából is összehasonlítsuk. Evégett az erős elektrolitek koaguláló értékét határoztuk meg. A lignin-szolok elektrolit-koagulálását elsőnek *E. Junker*[19] tanulmányozta behatóan. Vizsgálataink megállapításait teljes mértékben megerősítették. Néhány, szalmalignininnel végzett meghatározás eredményét az 5. táblázat foglalja össze.

5. táblázat

Különböző elektrolitek szalmalignin-szolokra vonatkozó koaguláló értéke

A szolelőállításnál alkalmazott lúgtöménység: 5 mmól/l, a bemért lignin mennyisége 4 g/100 ml volt

K = koaguláló-érték, mmól/l
f_+ = a kation aktivitási koefficiense

Koagulátor	K	f_+
NaCl	376	0,490
KCl	362	0,497
NH_4Cl	244	0,563
$(NH_4)_2SO_4$	306	0,526
$MgCl_2$	8,7	0,504
$CaCl_2$	5,0	0,594
$BaCl_2$	3,0	0,668

[18] L. az 1. pontot.
[19] *E. Junker*: l. c. [4].

Az eredmények tanúsága szerint elektrolit-koagulálás szempontjából az alkálilignin-szolok és a *Junker* által vizsgált dioxánlignin-szolok megegyezően viselkednek; az eltérés csupán abból áll, hogy az alkálilignin-szolokra vonatkozó koaguláló-értékek nagyobbak, mint a dioxán-lignin szoljaira vonatkozók. Ez a jelenség az alkáli-ligninből nyerhető szolok nagyobb hidrofilitásával magyarázható. Másrészt viszont az általunk vizsgált szoloknál határozottan érvényes a *Hardy—Schulze*-féle vegyértékűség-szabály és a *Hofmeister*-féle liotrop sorok szabálya. Végezetül mi is megállapítottuk, hogy *Wo. Ostwald* aktivitási koefficiens-tétele csak az alkálisókra érvényes; magasabb vegyértékű kationoknál azonban nem. Ez a tapasztalat rosszul oldódó lignin—fém-vegyületek képződésére vezethető vissza.

Ha a 6. táblázatban foglaltak alapján összehasonlítjuk a különböző kísérleti körülmények közt előállított lignin-szolok koagulálóértékét, a következőket állapíthatjuk meg: 1. A közepes relatív lignin-mennyiségeknél (az *x,m*-görbe maximumának környezetében) nyert szolok kevésbé koaguláltathatók, mint a nagyobb lignin-mennyiségek alkalmazása esetén létesülő szolok. 2. A szolok koagulál-tatással szemben mutatkozó ellenállóképessége a peptizátor töménységének növelésével nő.

6. táblázat

NaCl *különböző szalmalignin-szolokra vonatkozó koaguláló értékei*

A szolokat az *x*, *m*-görbe maximumának (x_m), illetve a horizontális ág valamely pontjának (x_S) megfelelően állítottuk elő, több különböző lúgtöménység (*c*) esetén

A peptizátor töménysége, (*c*), mmól/l	Koaguláló értékek, mmól/l x_m esetén	x_S esetén
2	560	432
3	500	432
4	420	400
5	416	376
7	416	376
10	—	376

Mindezekből a megállapításokból kitűnik, hogy a peptizátor-töménység és a relatív gélmennyiség nemcsak a peptizált mennyiséget szabja meg, hanem döntően befolyásolja a keletkező szol stabilitását is.

4. *Erős elektrolitok hatása a lignin peptizációjára*

a) Koagulációs kísérleteink alapján önként adódott a következő kérdés: milyen értelemben és milyen mértékben befolyásolják erős elektrolitok, különösképpen a neutrális sók a lignin alkálipeptizációját. A kérdés talajtani szempontból, de tisztán elméleti, kolloidkémiai szempontból is jelentős.

Azzal a kérdéssel, hogy a nem-peptizáló adalékanyagok miféle hatást gyakorolnak a peptizáció folyamatára, az irodalom alig foglalkozik. Értékes

kísérleteket végzett ezen a téren *A. Dumanszkij*[20], aki különböző neutrális sók (kloridok, szulfátok, nitrátok) jelenlétében peptizált ferrihidroxid-gélt, $FeCl_3$-dal. Megállapította, hogy az általa alkalmazott sók gátolják a peptizálást, ennek következtében jelenlétükben a peptizációs görbék menete megváltozik. A különböző kationok kloridjai a *Hofmeister*-féle ion-soroknak megfelelő rendben fejtik ki hatásukat. A különböző alkálihalogenidek hatása között jelentős eltérést nem talált. Különböző vegyértékű anionokat összehasonlítva megállapította, hogy leghatásosabb peptizáció-gátló a szulfát-ion, méghozzá már viszonylag kis töménységben alkalmazva. Nagyobb töménységű nátrium- és magnéziumszulfát a peptizáció fokának növekedését okozhatja.

Megemlítendők *M. O. Charmandarian* és *N. N. Andronikova*[21] vizsgálatai is. Az említett szerzők ferrihidroxid-szolokat állítottak elő ferrikloridoldatból hidrolízissel, különböző sók (kloridok, szulfátok) jelenlétében. A hidrolízis elősegítésére különféle karbonátokat alkalmaztak. Azt tapasztalták, hogy a keletkező szolok állandósága függ a létesítésükkor jelenlevő sók minőségétől és mennyiségétől. A kloridok csökkentik az állandóságot, mégpedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb a sók kationjának vegyértéke. A szulfátok nagyobb mértékben befolyásolják az állandóságot, mint a kloridok. Hatásuk egyébként kvalitatíve is eltér a kloridokétól. Kellő nagy sótömönységek alkalmazása gél keletkezéséhez vezet. Megvizsgálták a sóhatást a szoltömönység függvényében is. Megállapították, hogy pl. a NaCl a szol állandóságát csak egy bizonyos szoltömönységig befolyásolja, efelett a töménység felett a sóhatás már nem változik.

b) Az említett kérdésekre vonatkozó vizsgálatainkat tőzegligninnel végeztük. Különböző kloridok hatását tanulmányoztuk, két sorozatban. Az első sorozatban 4 mmólos, a második sorozatban 10 mmólos NaOH-oldattal peptizáltunk. Azért szemeltük ki ezt a két lúgtömönységet, mert ezekkel dolgozva az *x,m*-görbék különböző típusához jutunk el. Az első esetben az *x,m*-görbe maximumon halad át, a második esetben viszont monoton emelkedik. A bemért lignin mennyiségét mindkét esetben 0—3 g/100 ml-ig, a peptizáló oldat sótömönységét pedig 0—0,5 mól/l-ig, illetve 0—2 mól/l között változtattuk. Összehasonlítás céljából az *x,m*-görbéket felvettük sómentes NaOH-oldatokkal is. A kísérletek kivitele egyébként az előzőekben leírt módon történt.

A különböző kloridokkal végzett kísérletsorozatok közül elsőnek a NaCl jelenlétében tapasztaltakról számolunk be. Eredményeinket a 10. és a 11. ábra szemlélteti. Abszcisszán ez esetben is a bemért lignin relatív mennyiségét tüntettük fel, ordinátán pedig a 100 ml oldatban levő oldott lignin-mennyiséget mg-ban. Az egyes görbéken feltüntetett számok a peptizáló oldat mól/l-ben megadott NaCl töménységét jelentik.

[20] *A. Dumanszkij:* Kolloid-Z., *60.* 39. 1932.
[21] *M. O. Charmandarian* und *N. N. Andronikova:* Bull. Soc. Chim. France, *1/2.* 95. 1952.

7. táblázat

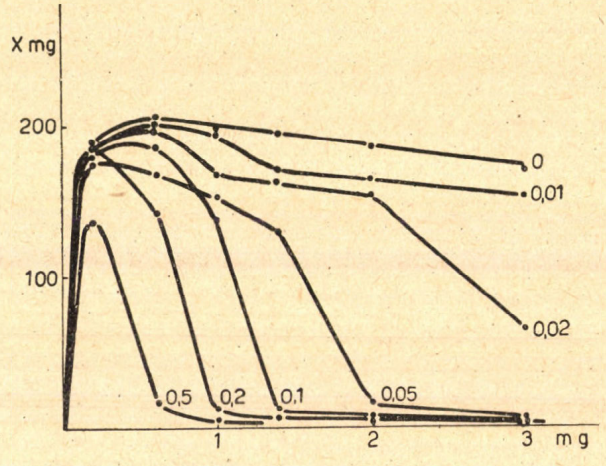
Különböző alkálikloridok hatása a tőzeglignin peptizációjára 4 mmól-os NaOH-oldatban

m g/100 ml	x-értékek, mg/100 ml szol								
	A peptizáló oldat sótömönysége, mól/l:								
	0,01			0,10			0,50		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
0,2	176	179	173	193	180	195	141	136	134
0,6	194	200	202	202	180	177	21	17	10
1,0	183	195	188	168	138	15	5	4	—
1,4	163	171	169	88	13	6	4	4	—
2,0	147	164	172	5	5	—	—	—	—
3,0	148	152	128	0,4	2	—	—	—	—

8. táblázat

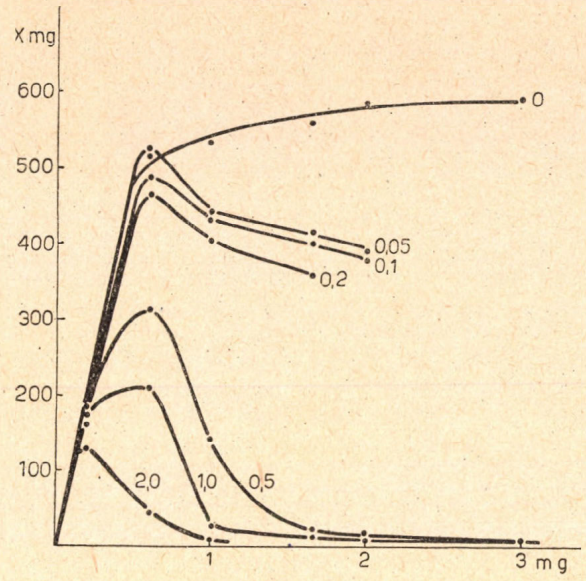
Különböző alkálikloridok hatása a tőzeglignin peptizációjára 10 mmól-os NaOH-oldatban

m g/100 ml	x-értékek, mg/100 ml szol					
	A peptizáló oldat sótömönysége, mól/l:					
	0,10			1,00		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
0,2	173	161	197	180	174	175
0,6	458	487	580	207	207	205
1,0	342	435	581	50	25	27
1,4	266	400	530	14	10	13
2,0	231	375	437	—	4	3
3,0	175	63	16	—	1,6	2,5



10. ábra
NaCl hatása a tőzeglignin peptizációjára, 4 mmól-os NaOH-oldatban

Az *x,m*-görbék vizsgálatakor mindenekelőtt a NaOH és a NaCl antagonisztikus hatására leszünk figyelmesek. Mindkét vizsgált NaOH-töménységnél a NaCl erősen visszaszorítja a peptizáló hatást, mégpedig töménységével növekvő mértékben. Nagyobb lúgtöménységnél a NaCl kisebb hatást fejt ki; itt relatíve azonos mérvű hatás eléréséhez nagyobb NaCl-töménység szükséges. Az összkép egyébként mindkét esetben azonos jellegű. Legfontosabb jellegzetességként a következőket kell kiemelnünk:



11. ábra
NaCl hatása a tőzeglignin peptizációjára 10 mmól-os NaOH-oldatban

α) NaCl jelenlétében az *x,m*-görbék elvesztik disszoluciós peptizációs jellegüket, mégpedig a NaCl-töménység növelésével egyre nagyobb mértékben. Növelve a só töménységét ugyanis, az *x,m*-görbe a nagyobb gélmennyiségeknél egyre meredekebb esést mutat, majd pedig éles harang-görbébe megy át, amely aszimptotikusan az abszcisszához tartó ágban végződik. Nagyobb sótöménységeknél tehát a *x,m*-görbék az adszorpciós peptizációra jellemző alakot öltenek.

β) A görbék NaCl jelenlétében is meredeken emelkedő, lineáris ággal kezdődnek, amelyek a különböző NaCl-töménységeknél egymást fedik. Nagyobb sótöménységeket alkalmazva a görbék lineáristól való elhajlása relatíve kisebb gélmennyiségeknél lép fel.

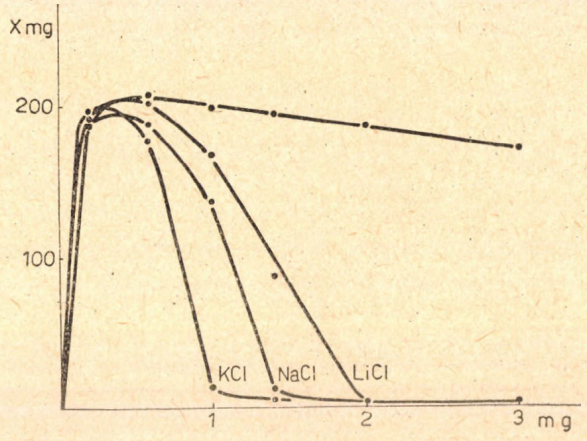
γ) Az oldékonyság maximuma NaCl jelenlétében is ugyanabban a gélmennyiség-intervallumban lép fel, mint a sót nem tartalmazó NaOH-oldatnál.

δ) A sótöménység növelésével a maximálisan oldódó ligninmennyiség számértéke csökken.

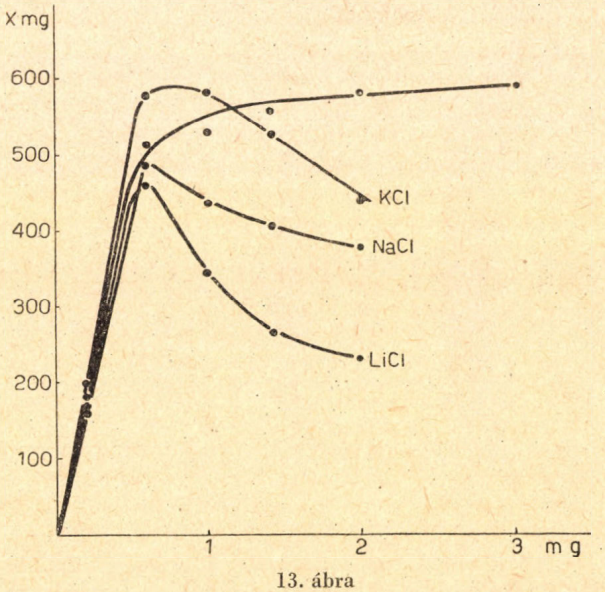
Az a tény, hogy az *x,m*-görbék maximuma sók jelenlétében nem tűnik el, sőt, határozottabbá válik, azt bizonyítja, hogy közepes gélmennyiségeknél — olyanoknál tehát, ahol a disszolució jelensége mellett határozottan fellép a peptizáció is, — a NaOH peptizáló hatását csak aránylag kis mértékben gátolja a jelenlevő só. Ez más szóval annyit jelent, hogy az ebben az intervallumban keletkező szolok állnak ellent a legnagyobb mértékben az elektrolitek koaguláltató hatásának. Ez a megállapítás jól összeegyeztethető koagulációs kísérleteink eredményeivel. A szalmalignin szoljainál ugyanis azt tapasztaltuk, hogy az *x,m*-görbe maximuma környezetében nyert szoloknál a koaguláló értékek nagyobbak, mint a horizontális görbeszakasz mentén nyert szoloknál. Ezt állapítottuk meg a tőzegligninből előállított szoloknál is. A NaCl koaguláló értéke pl. a maximumnál nyert szolra nézve kb. kétszer akkora, mint a horizontális görbeszakasz valamely pontjánál nyert szol esetén (0,7 mól/l 0,3 mól/l-el szemben).

b) A *liotrop sajátságok* befolyását tanulmányozandó, LiCl-dal és KCl-dal is végeztünk kísérletsorozatokat. Hatásuk a 7. és 8. táblázat adatai alapján hasonlítható össze.

Eredményeink azt mutatják, hogy az alacsony, valamint a magas sótöménységek esetén a különböző alkálikloridok hatásában alig mutatható ki lényeges eltérés. Közepes töménységeknél azonban már jelentős különbségeket észlelhetünk (l. 12. és 13. ábrát). Megállapíthatjuk, hogy hatásukra érvényes a liotrop sor szabálya. E tekintetben feltűnő eltérést tapasztaltunk a 4 mmólos és a 10 mmólos NaOH-oldattal végzett peptizációnál. A 4 mmólos NaOH-oldatban ugyanis a peptizációt gátló hatás a következő sorrendben nő:



12. ábra
Különböző alkálikloridok hatása a tőzeglignin peptizációjára 4 mmól-os NaOH-oldatban; sótöménység: 0,1 mól/l



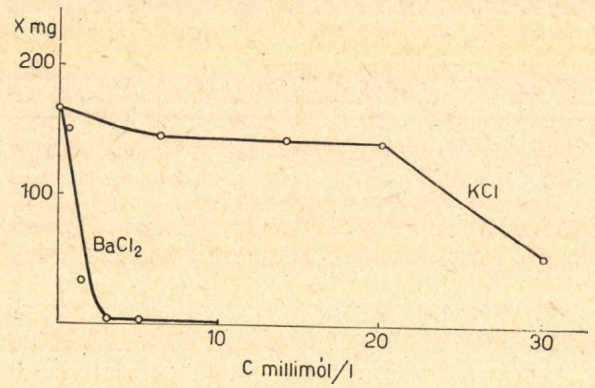
13. ábra
Különböző alkálikloridok hatása a tőzeglignin peptizációjára 10 mmól-os NaOH-oldatban; sótöménység: 0,1 mól/l

LiCl < NaCl < KCl. A 10 mmólos NaOH-oldatban viszont a sorrend megfordul, ekkor ugyanis a LiCl fejti ki a legnagyobb gátló hatást. A sorrend

a következő: KCl < NaCl < LiCl. A liotrop sor eme megfordulása a két különböző szoltípus (a 4 mmólos, illetve a 10 mmólos NaOH-oldattal nyerhető) eltérő hidrofilitásával magyarázható.

Be kell számolnunk még az alábbi figyelemreméltó jelenségről, amely mindkét vizsgált peptizációs folyamatnál lép fel. A 11. ábrán pl. az látható, hogy 10 mmólos NaOH-oldattal peptizálva közepes KCl-töménység esetén, valamivel több lignin megy oldatba, mint a sómentes NaOH-oldatban. Ez a jelenség csakis a maximumnál, illetve az *x,m*-görbe hajlatában tapasztalható. Az ilyen esetben elért szoltöménység azonban soha nem haladja meg a kérdéses NaOH-oldattal maximálisan elérhető töménységet. Feltehető, hogy itt hasonló jelenséggel van dolgunk, mint amit *J. Briggs*[22] figyelt meg az erősen hidrofil kolloidokkal, pl. zselatinával végzett emulgeálásnál. *Briggs* megállapítása szerint az emulziók stabilitása enyhe koagulátorok kis mennyiségének hatására megnövelhető.

c) A *kation vegyértéke* hatásának vizsgálata céljából néhány kísérletet $BaCl_2$-dal is végeztünk. Erre vonatkozó eredményeinket a 14. ábra szemlélteti. Abszcisszán a peptizáló oldat sótartalmát tüntettük fel mól/l egységekben, ordinátán pedig a szokott módon a peptizált mennyiséget. A bemért lignin-mennyiség 2 g/100 ml volt. Összehasonlításul feltüntettük a grafikonon a KCl-ra vonatkozó görbét is. Látható, hogy az a sótöménység, amelynél a peptizált mennyiség a felére csökken a KCl-nál, mintegy 27-szer akkora, mint $BaCl_2$ esetében (0,027 mól/l 0,001 mmól/l-rel szemben). A kation vegyértékével tehát a peptizációt gátló hatás is nő.



14. ábra

A kation vegyértékének befolyása a peptizációt gátló hatásra; az alkalmazott NaOH töménysége 4 mmól/l, a bemért lignin mennyisége: 2 g/100 mól

d) Végleges és megnyugtató választ még nem adhatunk arra a kérdésre, hogy az ismertetett sóhatást mi okozza. Már egymagában a kísérleti anyag bonyolult felépítése lehetetlenné teszi, hogy a meglevő vizsgálatok eredményei alapján mélyebben betekintsünk a részletfolyamatok mechanizmusába. Egészen bizonyos, hogy e jelenségeknél számos részletfolyamattal és befolyásoló tényezővel kell számolnunk. Így az egyszerű ionadszorpció és kemoszorpció, és az ezekkel összefüggő micellatöltés és hidrofilitáson kívül tekintetbe kell vennünk még egy sor más tényezőt is. A kémiai szerkezetet, az egyes részecskék között fellépő kötőerők különböző voltát, és nem utolsósorban az intermicelláris folyadék szerkezetének fontos szerepét is. A fenti nehézségek miatt eredményeink értelmezésébe nem bocsátkozunk. Evégett feltétlenül szükséges, hogy a sóhatást valamely egyszerűbb, könnyebben áttekinthető rendszeren szisztematikusan közelebbről megvizsgáljuk.

[22] *J. Briggs:* Ind. Eng. Chem., *13.* 1008. 1921.

Összefoglalás

1. Vizsgáltuk különböző ligninek peptizációját NaOH-oldatban. A lignin-készítményeket rozsszalmából, fenyőfa-fűrészporból és tőzegből nyertük alkoholos NaOH-oldattal, illetve dioxánnal. Eredményeinket peptizációs görbékben tüntettük fel.

2. Kimutattuk, hogy a lignin, — NaOH-dal való peptizációja szempontjából — eredetétől és előállításának módjától függetlenül a humuszsavakkal megegyezően viselkedik. Peptizációjára nézve érvényes az *Ostwald—Buzágh*-féle üledékszabály, a disszoluciós peptizációkra jellemző formájában. A peptizációs görbe (*x,m*-görbe) meredek, lineárisan emelkedő szakasszal indul, maximumot ér el, majd pedig lapos esés után horizontális ágba fut ki, amely az abszcissza-tengellyel párhuzamos. Az eredet és az előállításmód különböző voltából származó eltérések a peptizációs görbéknek megfelelő számértékekben jutnak kifejezésre, tehát kvantitatív jellegűek.

3. Vizsgáltuk a különböző körülmények (különböző ligninbemérés és különböző peptizátor-töménység) között keletkező lignin-szolok sajátságait. Meghatároztuk a peptizált részek metoxil-tartalmát, egyenértéksúlyát és micellasúlyát, továbbá összehasonlítottuk a különböző szolok állandóságát, koaguláló értékek alapján. A következőket állapítottuk meg:

a) Az oldott részek metoxil-tartalma a szol előállításának körülményeitől független, a kiindulási anyag metoxil-tartalmánál viszont mindig kisebb.

b) Az *x,m*-görbe horizontális szakasza mentén előállítható szolok ligninjének egyenértéksúlya a lignin relatív mennyiségétől messzemenően független, a peptizátor töménységével pedig kismértékben változik. Az *x,m*-görbe maximumának mindig nagyobb egyenértéksúlyok felelnek meg, melyeknek értéke mind a gélmennyiségtől, mind pedig a peptizátor töménységétől függ.

c) A micellasúlyok az egyenértéksúlyokhoz hasonló változást mutatnak.

d) A különböző elektrolitok koaguláló értéke az *x,m*-görbék maximuma táján nyert szoloknál mindig nagyobb, mint a horizontális ág mentén nyert szoloknál.

4. A 3. pontban foglaltak alapján arra következtettünk, hogy a lignin sem kémiai, sem pedig diszperzoidológiai szempontból nem egységes. Mindenesetre a horizontális ágaknak megfelelő szolok egységesebbnek mutatkoznak, mint a maximum táján nyerhetők.

5. Vizsgáltuk továbbá különböző kloridok (LiCl, NaCl, KCl és $BaCl_2$) hatását a lignin NaOH-oldatban történő peptizációjára. Azt tapasztaltuk, hogy az említett sók a peptizálhatóságot erősen csökkentik, mégpedig töménységükkel növekvő mértékben. Gátló hatásuk a peptizációs görbék torzulásában is kifejezésre jut. Sók jelenlétében ugyanis az x,m-görbék elvesztik disszolúciós peptizációs jellegüket, a só töménységének növelésével olyan maximum-görbévé alakulnak, amelynek lefelé menő ága igen meredek esésű. A maximumnak megfelelő peptizált mennyiség a sótöménység növelésével csökken. Megállapítható, hogy a különböző kationok hatására érvényes a vegyértékűség-szabály és a liotrop sorok szabálya. Az alkáli-ionok hatásának sorrendje függ az alkalmazott NaOH töménységétől.

Über die Peptisation des Lignins. *A. Buzágh* und *I. Tar*

1. Es wird die Alkalipeptisation mittels NaOH von verschiedenen Ligninen untersucht. Die Ligninpräparate wurden aus Roggenstroh, Fichtenholzsägemehl und aus Torf durch Extraktion mittels alkoholischer NaOH-Lösung und mit Dioxan hergestellt. Die Ergebnisse werden in Peptisationskurven wiedergegeben.

2. Es wird gezeigt, dass sich das Lignin bezüglich der Peptisierbarkeit mittels NaOH unabhängig von seinem Ursprung und seiner Herstellungsweise ganz ähnlich verhält wie die Humussäure. Es gilt die *Ostwald—Buzágh*sche Bodenkörperregel in ihrer für die Dissolutionpeptisation typischen Form: mit zunehmender Bodenkörpermenge steil, linear ansteigender Ast, Löslichkeitsmaximum, dann flacher abfallender Teil und schliesslich Endhorizontale, parallel zur Abszissenachse. Die durch den Ursprung und durch die Darstellungsweise bedingten Unterschiede zwischen den verschiedenen Ligninpräparaten kommen in dem quantitativen Verlauf der Peptisationskurven zum Ausdruck.

3. Es werden die Eigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen (bei verschiedenen Bodenkörpermengen und bei verschiedener Anfangskonzentration des Peptisators) entstehenden Ligninsole untersucht. Es wird der Methoxylgehalt, das Aequivalentgewicht und das Mizellgewicht der peptisierten Anteile bestimmt, und es wird die Stabilität der Sole auf Grund der Bestimmung der Koagulationswerte von Elektrolyten untersucht. Es ergibt sich das folgende:

a) Der Methoxylgehalt der gelösten Anteile ist unabhängig von der Entstehungsweise der Sole, aber kleiner als der des Ausgangstoffes.

b) Die Aequivalentgewichte der gelösten Anteile die den horizontalen Aesten der x,m-Kurven entsprechen, sind von der Bodenkörpermenge weitgehend unabhängig. Sie zeigen nur von der Peptisatorkonzentration eine geringfügige Abhängigkeit. Die dem Maximum der x,m-Kurven entsprechende Aequivalentgewichte sind grösser und sie zeigen eine bedeutsame Variabilität mit der Bodenkörpermenge und Konzentration des Peptisators.

c) Die Mizellgewichte zeigen eine ähnliche Abhängigkeit wie die Aequivalentgewichte.

d) Die Koagulationswerte der Elektrolyte sind bei den Maximumgebiet der x,m-Kurven entstehende Solen grösser, als bei den Solen, die entlang der Horizontale entstehen.

4. Auf Grund der Ergebnisse unter 3. wird darauf gefolgert, dass das Lignin sowohl chemisch, wie dispersoidologisch ein uneinheitlicher Stoff ist. Die den horizontalen Aesten entsprechenden Sole scheinen mehr einheitlich zu sein, als die den Maxima entsprechenden Sole.

5. Es wird der Einfluss von verschiedenen Chloriden (LiCl, NaCl, KCl und $BaCl_2$) auf die Peptisierbarkeit des Lignins mittels NaOH untersucht. Es ergibt sich, dass die Peptisierbarkeit durch die Anwesenheit der genannten Salze stark verringert wird, und zwar in um so grösserem Masse, je grösser die Salzkonzentration ist. Die hemmende Wirkung äussert sich in der Verzerrung der Pepptisationskurven. Die x,m-Kurven verlieren in Anwesenheit der Salze ihre für die Dissolutions-Peptisation charakteristische Form und sie gehen mit zunehmender Salzkonzentration allmählich in Maximumkurven über, deren absteigender Ast sich sehr stark der Abszissenachse nähert. Die dem Maximum entsprechende peptisierte Menge nimmt mit zunehmender Salzkonzentration ab. Für die Wirkung der verschiedenen Kationen ist sowohl die Wertigkeitsregel, wie die Regel der lyotropen Ionenreihe gültig. Die Reihenfolge der Alkaliionen ist von der NaOH-Konzentration abhängig.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Intézete.

Érkezett: 1956. VI. 1.

Adszorpciós izotermák meghatározása frontális gázkromatográfiával

SCHAY GÉZA, FEJES PÁL, HALÁSZ ISTVÁN és KIRÁLY JÁNOS

A gáz- és gőzadszorpció tanulmányozása áramló rendszerben elvi és gyakorlati szempontból egyre fokozódó érdeklődés tárgya, a klasszikus sztatikus mérőmódszerekkel szemben. Régebben ez a probléma elsősorban a gázálarcok aktív szenes szűrőbetétjeivel, továbbá bizonyos fokig az oldószergőz visszanyeréssel kapcsolatosan mutatkozott fontosnak, a kontakt-katalitikus nagyipari eljárások térhódításával azonban egyre lényegesebbé válik, hogy adszorpciós és reakciókinetikai méréseket ugyanazon átáramlásos rendszerben, lehetőleg azonos áramlástani, nyomás- és hőmérsékletviszonyok

közt tudjunk megbízhatóan elvégezni. A régebbről ismert dinamikus adszorpciós mérési módszerek lényegesen pontatlanabbak voltak a sztatikus eljárásoknál, ezért kevéssé is használták őket. A kromatográfia — és ezen belül a gázkromatográfia — kifejlődése azonban igen megbízható dinamikus mérőmódszereket tett lehetővé.

Tudomásunk szerint elsőként *W. Mecklenburg* adott meg olyan egyenletet, melynek segítségével dinamikus mérések alapján kiszámítható gázálarcok aktív szén betétjeinek harcgázfelvevő képessége[1, 2], noha ezzel a kérdéssel már előzőleg is számosan foglalkoztak[3, 6].

Mecklenburg egyenlete a következő :

$$t v c_0 = k (V - Qh) \qquad (1)$$

ahol t az adszorbensre történő rávezetés kezdetétől az adszorptívum első nyomának megjelenéséig eltelt áttörési idő ; v a bevezetett, az adszorptívumot c_0 térfogattörtben tartalmazó levegő térfogati sebessége ; k (ugyancsak gáztérfogatban kifejezve) az adszorbensréteg térfogategységének gázfelvevőképessége az adott c_0 koncentráció mellett ; V az adszorbensréteg teljes térfogata ; Q a gázáramlásra merőleges keresztmetszete ; végül h egy, a V-től és Q-tól független állandó hossz, melynek nagysága azonban az adott adszorbens—adszorptívum rendszer természetétől és a v áramlási sebességtől is függ. Ezeket az összefüggéseket nagy részletességgel vizsgálták[7].

Az (1)-ben előforduló Qh tag azzal függ össze, hogy az adszorpciós izoterma alakjától, az adszorpció és a gázelegy áramlásának sebességétől függően az adszorptívum áttörési frontja általában nem éles, hanem S-alakúan elnyúlt, ha tehát az áttörést az adszorptívum analitikailag kimutatható első nyomának a megjelenésével indikáljuk, az elnyúlt front vastagságának megfelelő adszorbensréteg adszorpciós kapacitása eddig az időpontig még nincs teljesen kihasználva. A h azt adja meg, hogy az adott viszonyok között az adszorbens oszlop effektív „hasznos" hossza mennyivel kisebb a ténylegesnél. *Mecklenburg* h-t számítani próbálta, de egyenlete — mint ezt *E. Wicke*[8] kimutatta — elméleti szempontból nem helytálló. Ettől függetlenül meghatározható h kísérletileg az (1) egyenlet alapján, ha a mérést, egyébként azonos körülmények között, legalább két különböző vastagságú adszorbensrétegen végezzük el. Így a mérési adatokból két egyenletet írhatunk fel, melyekből a két ismeretlen, k és h kiszámítható.

*W. Mecklenburg*tól függetlenül (1)-hez hasonló, lényegileg azonos egyenletet vezetett le *Ponndorf* és *Knipping*[9].

Az (1) egyenlettel szemben azt a kifogást lehet emelni, hogy a felírásának alapját képező anyagmérleg nem teljes. Ez az anyagmérleg lényegében azt mondja ki, hogy ami adszorptívumgőz az áttörés pillanatáig az inert vivőgázzal együtt beáramlott az adszorbensoszlopba, mind adszorbeált állapotban van jelen. Elhanyagolja tehát azt a tényt, hogy az adszorbensszemcsék közeit képező „holt" térfogatban helyet foglaló gáz koncentrációja is c_0, amikor az egyensúly beállt, vagyis a betáplált adszorptívum-mennyiségből a gáztérben levő mennyiséget le kellene vonni. Amennyiben erős adszorpcióval van dolgunk (aminthogy pl. harcgázok és aktív szén esetében ez valóban így van), ez a korrekció nyilván elhanyagolható, illetve az egész mérés hibahatárain belül marad. Nem lesz azonban a különbség elhanyagolható akkor, ha az adszorpció adott esetben csak kis mértékű.

Magával a mérési módszerrel szemben azt lehet felhozni, hogy meglehetős kényelmetlenséget és körülményességet jelent, hogy h meghatározása céljából a mérést különböző adszorbens oszlophosszakkal meg kell ismételni, egyébként teljesen azonos körülmények között, sőt még reprodukálhatóságot is nehéz ilyen technikával biztosítani. Különösen nehézkessé válik a módszer akkor, ha növekvő c_0 koncentrációkkal teljes adszorpciós izotermát kívánunk felvenni, mert h-t elvben minden ponton külön újra meg kell határozni.

A frontális kromatográfia technikáját, izotermák meghatározása szempontjából, újabb időben lényegesen javította *D. H. James* és *C. S. G. Phillips*, akik avégből, hogy rövid adszorbensoszlopon is elég nagy áttörési időket észlelhessenek, kis áramlási sebességekkel dolgoznak, amelyek állandóságát igen megbízhatóan működő áramlásszabályozóval biztosítják, továbbá az áttörés indikálására az ugyancsak nagyon érzékeny és megbízható, hővezetőképesség mérésén alapuló módszert alkalmazzák[10]. Egy későbbi közleményükben[11] részletes adatokat közölnek benzol és ciklohexán adszorpciós izotermáinak ezzel a berendezéssel végzett méréséről. Utóbbi közleményből kitűnik, hogy egyfelől ők sem veszik számításba az adszorbens holtterében maradt, nem adszorbeált gőzmennyiséget, ami azonban az ő esetükben sem okozhat lényeges hibát, minthogy izotermáik már kezdeti szakaszukon is igen meredekek, az adszorbeált mennyiségek nagyok. Másfelől nem emlékeznek meg ugyan az áttörési front alakjáról — ami azzal függhet össze, hogy 5. ábrájuk szerint kísérleteikben ez a front igen meredek lehetett — viszont említik, hogy a készülék holtterének figyelembevételére korrekciót alkalmaztak, amelyet úgy határoztak meg, hogy különböző mennyiségű adszor-

[1] *W. Mecklenburg:* Z. Elektrochem., *31.* 488. 1925.
[2] *W. Mecklenburg:* Kolloid-Z., *52.* 88. 1930.
[3] *E. Berl* és *K. Andress:* Z. angew. Chem., *34.* 378. 1921.
[4] *G. S. Bohart* és *E. O. Adams:* J. Amer. Chem. Soc., *42.* 523. 1920.
[5] *P. Kubelka:* Dissertation, Deutsche Technische Hochschule, Prag.
[6] *N. Schilow, L. Lepin* és *S. Wosnessensky:* Kolloid-Z., *49.* 288. 1929.
[7] Összefoglalóan l. pl. *M. M. Dubinyin* és *K. Csmutov:* Fizikimicseszkije osznovi protivogazovova gyela, Moszkva, 1939.
[8] *E. Wicke:* Kolloid-Z., *86.* 295. 1939.
[9] *W. Ponndorf* és *H. W. Knipping:* Beitr. Klin. Tuberk., *68.* 751. 1928.
[10] *D. H. James* és *C. S. G. Phillips:* J. Sci Instr., *29.* 362. 1952.
[11] *D. H. James* és *C. S. G. Phillips:* J. Chem. Soc., *46.* 1066. 1953.

benssel végeztek méréseket. Feltehető, hogy ez a holttér döntően az adszorbensoszlop és hővezetőképességi cella távolságából adódik, melynek következtében az összetételváltozás késéssel érkezik meg a cellához. Az elmondottakból látható, hogy a technikai újításoktól és finomításoktól eltekintve, *James* és *Phillips* módszere sem jelent elvi újdonságot a régi, Mecklenburg-félével szemben.

James és *Phillips* utolsó cikkével csaknem idejűleg *Schay G.* és *Székely Gy.* adtak meg olyan frontális kromatográfiás módszert,[12] amelynek segítségével automatikusan számításba vevődik az adszorbens gázterében maradt adszorptívum mennyisége, és a holttér meghatározható, illetve az ezzel kapcsolatos korrekció megállapítható anélkül, hogy az adszorbensoszlopot ki kellene cserélni. A módszer lényege a következő: Egy helyett két inert gázt használunk, vagyis az adszorptívum vivő gázán kívül még egy másikat, amely gyakorlatilag nem (illetve legfeljebb elhanyagolható mértékben) adszorbeálódik. A mérés első fázisában az utóbbi gázt (pl. aktív szén esetében szobahőmérséklet körül héliumot vagy nitrogént) áramoltatjuk az előkezelt adszorbensen keresztül, majd adott pillanatban átváltunk a vivő gáz (pl. H_2) v térfogati betáplálási sebességű áramára és megmérjük ez utóbbinak t_0 áttörési idejét. Minthogy nincs adszorpció, ez az áttörési idő az első gáz kiszorításának ideje a készülék teljes holtteréből (a beeresztési ponttól az indikáló szervig, amely a mi esetünkben is hővezetőképességi cella, a holttérbe beleértve az adszorbensoszlop szabad térfogatát is), így tehát ez a holttér:

$$V_h = vt_0 \qquad (2)$$

A holttér ilyen módon történt megállapítása után olyan vivő gázáramra váltunk át, amely az adszorptívumot x térfogattörtben tartalmazza és változatlan v betáplálási sebesség mellett megmérjük az adszorptívum áttörési idejét Nyilvánvaló, hogy az adszorbeált mennyiség (gáztérfogatban):

$$A = (vt - V_h)\,x = (t - t_0)\,vx \qquad (3)$$

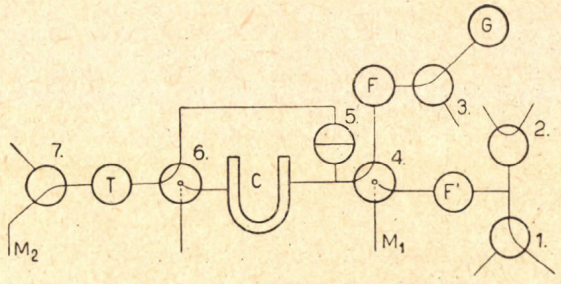
amit az adszorbens bemért tömegével osztva, megkapjuk a % fajlagos adszorbeált mennyiséget. *Schay* és *Székely* CO_2 néhány adszorpciós izotermáját határozták meg ezzel a módszerrel szilikagélen.

Jelen közleményben az ezzel a módszerrel mért izotermákat hasonlítjuk össze a sztatikus módszerrel felvettekkel, annak bizonyítására, hogy a két módszerrel gyakorlatilag azonos pontosság és megbízhatóság érhető el. CO_2 izotermáit határozták meg 20, 25, 30, 40, 50 és 60 C°-on „Nuxit—A" aktív szénen a dinamikus méréseknél H_2-t használva vivő gázként, míg a másik inert gáz N_2 volt.

Kísérleti berendezés

a) *Sztatikus módszer.* Szokványos, némileg egyszerűsített, azonban mindamellett gondosan temperált és kalibrált, nagy pontosságú volumetrikus berendezéssel dolgoztunk[13]. Ebben a készülékben határoztuk meg a használt aktív szén 880 m^2/g fajlagos felületét is, N_2 adszorpciós izotermájából —183 C°-on, a B. E. T.-módszerrel. A CO_2 izotermáinak felvételéhez a szenet úgy készítettük elő, hogy az adszorbenst tartalmazó edényt 200 C°-os olajfürdőbe merítve három órán át kétlépcsős rotációs szivattyúval szívattuk. Ugyanezt az előkészítést alkalmaztuk a dinamikus mérésekhez is

b) *Dinamikus módszer.* A berendezés, lényegtelen változtatásoktól eltekintve, ugyanaz volt, mint amellyel *Schay* és *Székely* dolgoztak. Minthogy idézett cikkükben nem adtak részletesebb leírást, ezt itt pótoljuk. Az 1. ábra mutatja a berendezés elvi vázlatát. *F* és *F'* a *James* és *Phillips*

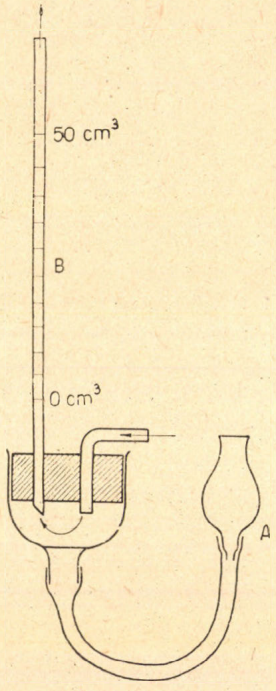


1. ábra

(loc. cit.) által leírt áramlásszabályozók, amelyekhez a vízgőz kifagyasztására, szilárd széndioxiddal hűtött csapdák csatlakoznak; *C* a kromatográfiás oszlop, kísérleteinkben szokványos kétcsapos U-cső, melynek csapjait hőálló szilikonzsírral kentük, minthogy az adszorbens előkészítését 200 C°-os olajfürdőben (külön berendezésben) ugyanebben a csőben végeztük el. *T* a hővezetéségi cellát jelenti (8 cm hosszú, 7 mm belső átmérőjű cső, benne kifeszített W-szál, ellenállása szobahőmérsékleten kb. 7 ohm, fűtőfeszültség 2 volt), melynek ellenállását Wheatstone-hídban mértük úgy, hogy a híd másik ágába hasonló, de atmoszféranyomású száraz levegővel töltött cellát kapcsoltunk, és a híd áramát $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ volt/skálarész érzékenységű galvanométeren olvastuk le. A híd ellenállásviszonyát úgy állítottuk be, hogy a galvanométerkitérés két szélső helyzete az éppen használt kétféle tiszta gáz áramlásakor álljon elő. Ehhez a beállításhoz a gázokat a *C*-t megkerülő, az 5. csapon áthaladó vezetéken áramoltattuk. M_1 és M_2 áramlássebesség mérők, melyeket gumicsővel csatlakoztattunk a berendezés megfelelő kivezetéseihez. Ezeknek a szappanbuborékos sebességmérőknek, amelyeket *H. Guérin* útmutatásai nyomán készítettünk,[14] vázlatát a 2. ábra mutatja: az *A* nívóedényben levő vizes szappanoldatból, az edény átmeneti emelésével, egy hártyát illesztünk a *B* 0,1 cm^3-es osztású büretta alsó, ferdére lemetszett végére; a nyilakkal jelzett gázáram ezt a hártyát maga előtt tolja és a hártya haladási sebességéből igen nagy pontossággal adódik a gáz térfogati sebessége (a mérés közben itt felvett vízgőz mennyisége elhanyagolhatóan kicsinynek mutatkozott). A sebességmérőből kilépő gázt már nem vezettük vissza a rendszerbe. Végül *G* kb

[12] *Schay G.* és *Székely Gy.*: Acta Chim. Hung., 5. 167. 1954.
[13] *Halász I.*: Magy. Kém. Lapja, 9. 93. 1954.
[14] *H. Guerin*: „Traité de manipulation et d'analyse des gas". Maison et Cie Editeurs 1951. 127. old.

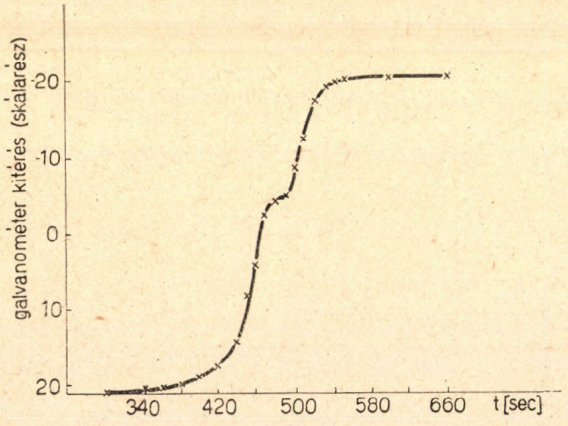
10 liter ürtartalmú, kétpalackos, záró folyadékos, állandó nyomású gazométer, mely a benne uralkodó mindenkori nyomás mérésére manométer-



2. ábra
Buborékos áramlásisebesség-mérő

rel van ellátva. Ebben a gazométerben állítottuk elő az adszorpciós mérésekhez megkívánt H_2—CO_2 elegyeket, minden c_0 koncentrációnak megfelelően külön-külön, a komponensek egymás utáni beeresztésével. Az összetételt a manométeren leolvasható résznyomások alapján számítottuk, a záró folyadék vízgőznyomásának figyelembevételével. A vízgőztenzió csökkentése céljából záró folyadékként $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ telített oldatát használtuk, melyet kénsavval savanyítottunk, hogy a CO_2 oldódását is visszaszorítsuk.

Minthogy ez az oldhatóság mégsem volt elhanyagolható, a keverésnél mindig úgy jártunk el, hogy elsőnek a CO_2-ot engedtük a gazométerbe, és ennek parciális nyomását csak az oldódási egyensúly beállta után állapítottuk meg.



3. ábra
Levegővel szennyezett CO_2-dal készült H_2—CO_2 elegy áttörési frontja

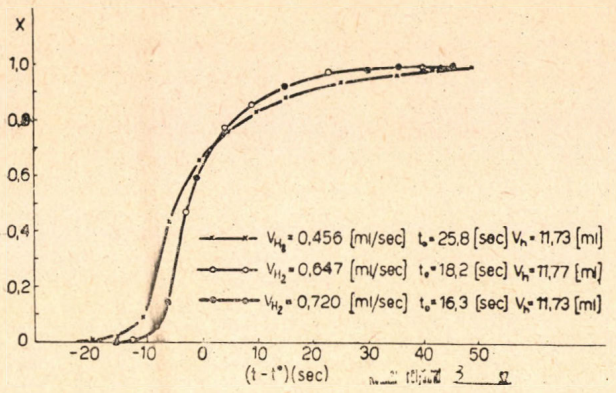
A berendezés 1. (vagy 2., amely itt egy másik gázra történő átváltás megkönnyítésére szolgál) és 3. csapja felől (1. ábra) két, egymástól független gázáramot tudunk egyidejűleg bebocsátani, amelyek útját a 4. négymenetű csap megfelelő átforgatásával egyszerre tudjuk átváltani, úgy hogy pl. először az 1. felől jövő áram a C oszlopon haladjon keresztül, a 3. felől jövő pedig M_1-en át hagyja el a készüléket, az átváltás után viszont fordítva.

A felhasznált gázokat (H_2, N_2, kivételesen He, CO_2) palackból vettük, tisztításuk nem látszott szükségesnek. A CO_2-palackok egy része levegőszennyezést tartalmazott, de méréseinkhez olyan tartályt választottunk ki, amelynek szennyezése elhanyagolhatóan kicsiny volt. A levegőszennyezés jelenlétének megállapítását is kromatográfiával végeztük el, magában a készülékünkben. Ha ugyanis a CO_2 számottevő levegőt tartalmaz, akkor ez kromatográfiás előfrontként jelentkezik, ha H_2 után az így szennyezett CO_2-ot engedjük az adszorbensoszlopra. Ezt mutatja a 3. ábra olyan CO_2 esetére, amely 6,4% levegőt tartalmazott.

A holttérfogat meghatározása

A 3. csap szabad csonkja felől H_2-t, a 2. csap felől pedig N_2-t áramoltatunk, azonos térfogati sebességgel (amelyet az M_1, illetve M_2 buborékos mérőkkel ellenőrzünk). A két gázáramot felváltva bocsátjuk az 5. mellékvezetéken át a hővezetőképességi cellára, és eközben a mérőhidat beállítjuk a kívánt érzékenységre. Utolsóként H_2-t bocsátunk át ezen az úton, míg a N_2-áram ugyanakkor M_1-en keresztül hagyja el a készüléket. Ezután a H_2-áramot átváltjuk a már előkészített adszorbensoszlopra. Ennek áramlási ellenállása oly kicsiny volt, hogy beiktatása nem okozott észrevehető változást az M_2-n mérhető áramlási sebességben. A C edénynek H_2-nel történt teljes átöblítése után a 4. csap hirtelen átfordításával megcseréltük a két gázáramot és stopperórával mértük a N_2 áttörési idejét. A galvanométer-kitéréssel indikált áttörési front nem éles, hanem határozottan S-alakú, gyakorlatilag pont szimmetrikus. Éppen ezért a lépcső félmagasságát vettük az áttörési idő mértékének.

A N_2 teljes áttörése után a 4. csap hirtelen visszafordításával ismét a H_2-áramot bocsátottuk az adszorbensre és hasonlóan felvettük a H_2 áttörési görbéjét. Néhány ilyen görbét a 4. ábra mutat, amelynek ordinátája ezúttal nem a galvanométerkitérés, hanem a H_2-nek a hővezetőképességből számított x móltörtje a cellán átáramló elegyben. Az ábrából látható, hogy ezek az áttörési frontok egyfelől hosszabban elnyúltak, másrészt már nem pontszimmetrikusak a félmagassághoz képest. Ebből arra kell következtetnünk, hogy a N_2 valójában nem teljesen inert, hanem bizonyos fokig adszorbeálódik az aktív szénen, és így a H_2 áttörési frontja tulajdonképpen inkább a N_2 deszorpciós frontjának tekintendő. A N_2 kis mértékű adszorpcióját bizonyítja a 3. ábra is, amely nyilvánvalóan kiszorításos kromatogram jellegű a CO_2 levegőszennyezésére nézve.



4. ábra

A N_2 deszorpciós frontjának képe különböző H_2 áramlási sebességeknél; bemért adszorbens: 4,75 g

A N_2 adszorpciója miatt ennek áttörési ideje nem használható fel a holttérfogat kiszámítására a (2) egyenlet szerint, hanem ebből a célból csak a H_2 áttörési görbéjére támaszkodhatunk. A görbe elhúzódása és aszimmetriája miatt úgy jártunk el, hogy az alatta levő területet planimetráltuk a diagramon, és a t_0 abszcisszát úgy állapítottuk meg, hogy a görbe előtte és utána levő szakaszai egyenlő nagyságú területeket határozzanak meg. Az így megállapított t_0-val számítottuk (2) szerint a holttérfogatot, vagyis ezzel az értékkel úgy számoltunk, mintha a N_2 nem adszorbeálódna. A 4. ábra alatt közölt számszerű adatok mutatják, hogy a különböző áramlási sebességek esetén így számított V_h értékek azonosak, ami megbízhatóságuk mellett szól. Ezeket az értékeket elfogadva, a N_2 adszorpciójának további bizonyítéka, hogy pl. adott esetben a N_2 áttörési ideje 65 sec-nak, míg a H_2-é a fenti módon számítva csak 29,4 sec-nak adódott. Az ilyen adatokból a N_2 adszorpciója a (3) egyenlet segítségével kvantitatíve is kiszámítható, illetve adszorpciós izotermái meghatározhatók, amiről egy következő közleményünkben kívánunk részletesebben beszámolni. Itt csak annyit említünk meg, hogy a maximális adszorpció szobahőmérséklet körül és atmoszférikus nyomáson néhány n-ml N_2/gramm szén, ami élesen rávilágít az itt leírt dinamikus adszorpciós mérési módszer igen nagy érzékenységére és teljesítőképességére.

Rá kell még mutatnunk arra, hogy a (2) egyenlet szerinti számításnál v-ként a betáplálás térfogati sebességét kell helyettesíteni, ha t_0-t a fenti módon állapítjuk meg. Ezt azért kell hangsúlyozni, mert a N_2 deszorpciója közben az oszlopot elhagyó gáz térfogati sebessége megfelelően nagyobb, mint a tiszta H_2-betáplálásé (ezt az M_2 mérővel közvetlenül ki is lehetett mutatni). Ennek a térfogattöbbletnek az elhanyagolása éppen kompenzálja azt a hibát, amit t_0 megállapításánál azzal követünk el, hogy nem vesszük tekintetbe a N_2 adszorpcióját. Az így kapott V_h értékek egyezésén kívül eljárásunk helyességét az is igazolja, hogy néhány kísérletben a N_2-t He-mal helyettesítettük, mikoris mindkét gázra tiszta (ad- és deszorpciómentes) áttörési görbéket kaptunk, melyek t_0-értékei gyakorlatilag teljesen megegyeztek egymással, de azzal a t_0 értékkel is, amelyet a fent leírt módon állapítottunk meg. Sorozatméréseinknél azért folyamodtunk az utóbbi módhoz, mert He-gáz csak korlátolt mennyiségben állt rendelkezésünkre.

Az adszorbeált mennyiség meghatározása: CO_2 adszorpciós izotermái

A holttérfogat meghatározása után a tiszta H_2-áramot nem a 3. csapon át, hanem a N_2-áram leállítása után az 1. csap felől bocsátjuk át a készüléken. Ugyanakkor a 3. csapon át a G tartályból az előre elkészített H_2—CO_2 elegyet engedjük be,

1. táblázat

CO_2 *adszorpciós izotermája Nuxit-A-n 20 C°-on*

Bemért adszorbens mennyisége: 4,75 g

Az adszorbens tisztításának módja: olajfürdőn 200 C°-on 3 órán át rotációs szivattyúval szívatva

Holttérfogat: (V_h) 12,77 ml

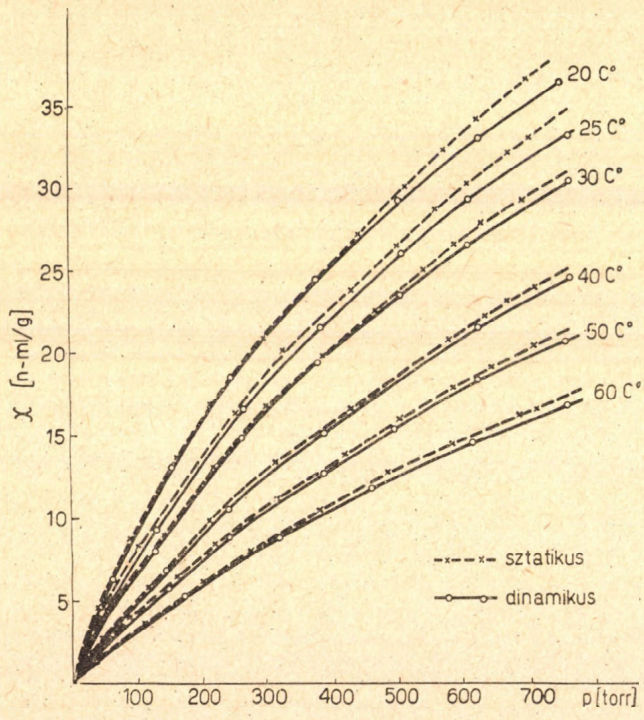
T C°, nívóedény	P (torr), $CO_2+N_2+H_2O$ (gőz)	P (torr), CO_2+H_2O (gőz)	P (torr), H_2O (gőz)	N_2		CO_2		P bar (torr)	v (20 C°) (ml/sec)	t (sec)	$\chi\left(\frac{n\text{-ml}}{g}\right)$	P_{CO_2} (torr)
				P (torr)	x	P (torr)	x					
—	—	—	—	—	—	747,2	1,00	747,2	0,495	402,0	35,98	747,2
17,0	752,0	628,0	13,0	124,0	0,168	615,0	0,832	757,4	0,512 0,510	422,1 420,3	33,07 32,78 32,9	630,3
16,8	749,0	504,8	12,9	244,2	0,332	491,9	0,668	755,1	0,533 0,539	441,8 436,2	29,2 28,95 29,0	504,6
17,3	749,8	385,0	13,2	364,8	0,495	371,8	0,505	755,1	0,540 0,536	481,6 483,8	24,32 24,25 24,3	381,1
17,7	751,2	269,0	13,5	486,2	0,659	251,5	0,341	755,1	0,557 0,558	537,0 534,6	18,39 18,34 18,4	253,3
17,3	751,0	167,3	13,2	583,7	0,791	154,1	0,209	756,0	0,596 0,591	576,8 576,4	13,49 13,36 13,4	158,0 158,0
18,1	746,9	75,4	13,9	671,5	0,916	61,5	0,084	756,0	0,671 0,660	607,2 609,4	6,46 6,46 6,5	63,4

először az M_1 mérőn keresztül, amellyel ellenőrizzük, hogy térfogati sebessége azonos-e a H_2-évél. Az áramlások állandósulása után a 4. csap átforgatásával megcseréljük a két gázáramot, és megmérjük a CO_2 áttörési idejét, ugyanúgy, mint a holttér mérésekor a N_2-ét. A meghatározás után visszaváltunk a tiszta H_2-áramra, amely azonban szobahőmérsékleten csak igen lassan és tökéletlenül képes eluálni a CO_2-ot. Éppen ezért a C U-csövet az eluálás közben ismét 200 C°-os olajfürdőbe merítjük. Az aktív szén teljes regenerálását így 15—20 perc alatt tudtuk elérni. Lehűtés, illetve a mérési hőmérséklet újra beállítása után általában még egyszer meghatároztuk az áttörési időt ugyanazzal az eleggyel (a kb. 10 liternyi tartálytérfogat két mérésre elegendő), a reprodukálhatóság ellenőrzésére. Az 1. táblázat megfelelő adataiból látható, hogy a reprodukálhatóság igen jó volt.

A mérést különböző koncentrációjú H_2—CO_2 elegyekkel megismételve, és az adszorbeált mennyiségeket a (3) egyenlet szerint kiszámítva, pontról pontra felvettük az adszorpciós izotermát, mégpedig hat különböző hőmérsékleten, amelyeket az adszorbenst tartalmazó U-csövet körülvevő vízfürdővel állítottunk be. A 20 C°-os izoterma részletes mérési adatait az 1. táblázat tartalmazza, mégpedig az első nyolc oszlop a gázkeverékek előállításának adatait, az utolsó öt pedig magára az izotermára vonatkozókat.

A különböző hőmérsékletekhez tartozó, sztatikus és dinamikus módszerrel meghatározott izotermák az 5. ábrán láthatók, melyek az összes mérési pontokat is feltüntetik.

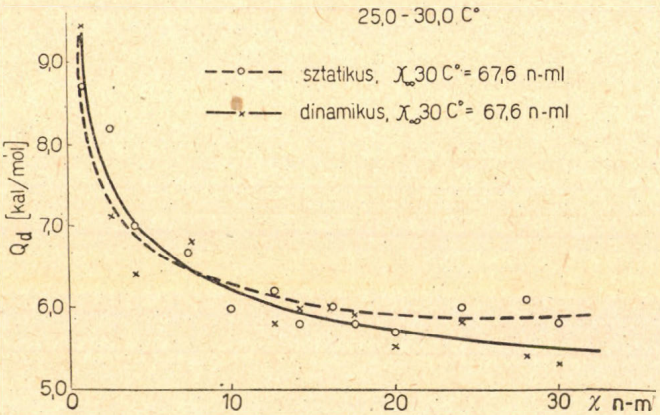
Utóbbiak alapján, illetve abból, hogy mindkét módszerrel kapott pontokon teljesen sima görbék fektethetők át, megítélhető a mérések pontossága.



5. ábra

CO_2 adszorpciós izotermái „Nuxit-A"-n sztatikus volumetrikus és dinamikus módszerrel mérve

Igen gyakran találkozunk azzal a nézettel, hogy dinamikus körülmények között kisebb mértékű adszorpcióval kell számolni, mint sztatikusan, mert az áramló rendszerben végzett méréseknél nincs elég idő a valóságos egyensúly beállására. Az 5. ábra izotermái azt mutatják, hogy az általunk itt vizsgált rendszerben nem állapítható meg határozott különbség sztatikus és dinamikus adszorpció között, hanem a kétféle módon felvett izotermák a gyakorlatban szokásos mérési pontosság határain belül megegyeznek egymással. Ennek az eredménynek az értékelésénél mindenesetre tekintettel kell lenni arra, hogy az itt alkalmazott áramlási sebességek igen kicsinyek, és így nem zárják ki azt, hogy nagyobb sebességeknél mégis adódhatnak számottevő eltérések.



6. ábra

A dimamikus és a sztatikus volumetrikus módszerrel meghatározott izotermákból számított izoszter adszorpciós hők az adszorbeált anyagmennyiség függvényében

Izotermáink azonban mégis mutatnak olyan eltéréseket, amelyek meghaladják méréseink hibahatárait, mégpedig az atmoszférikus nyomáshoz közeledve a dinamikus izotermák határozottan a sztatikusak alatt maradnak, különösen az alacsonyabb hőmérsékleteken (az eltérés azonban sehol sem haladja meg az 5%-ot.) Úgy véljük, hogy ezek a rendszeres eltérések az adott esetben lényegesen nem az egyensúlybeállás, hanem a felszabaduló adszorpciós hő elvezetésének késleltetésétől származnak, vagyis a nagyobb parciális nyomásokhoz tartozó pontok lényegében valamivel magasabb hőmérséklethez tartoznak, mint amit a temperáló fürdővel beállítottunk. Az eltérés csökkenése az izoterma-hőmérséklet emelkedésével azzal magyarázható, hogy ekkor azonos nyomáson csökken a fajlagos adszorpció és ezzel a fajlagos hőtermelés is, tehát jobban sikerül az izoterm feltétel teljesítése.

A kétféle módon meghatározott izotermákból, az izoszter pontok módszerével számítható differenciális adszorpciós hők görbéje a hibahatárokon belül megegyezik, amint a 6. ábrából látható, amelyen a 25 és 30°-os izotermákból így számított Q_d-értékeket mutatjuk be a fajlagos adszorbeált mennyiség (χ) függvényében. Látható, hogy Q_d kezdeti viszonylag nagy értékekről rohamosan csökken, hogy azután közel állandósuljon, 6000 kal/mól

körüli értékkel, amint az ilyen nagy fajlagos felületű aktív szén esetében várható is. Az adszorpciós hő ezen menetével összhangban van az is, hogy a kezdeti, kis nyomások területétől eltekintve, izotermáink kielégítően írhatók le *Langmuir* egyenletével, vagyis $p/\chi - p$ ábrázolásban jó egyeneseket adnak. A kétféle módon meghatározott izotermák között természetesen ilyen ábrázolásban sem mutatkozik számottevő eltérés. A Langmuir-egyenesek tengelymetszeteinek logaritmusait $1/T$ ellenében ábrázolva, a pontok ugyancsak a kísérleti hibák határain belül eső szórással egy egyenesre esnek, melynek iránytangenséből a közismert módon kb. 6300 kal/mól adszorpciós hő számítható ki, jó egyezésben a fentebb megadott értékkel.

Összefoglalás

Meghatároztuk CO_2 adszorpciós izotermáit aktív szénen 20 és 60 C° közötti intervallumban, a *Schay* és *Székely* által korábban leírt frontális gázkromatográfia módszerével, és összehasonlítottuk azokkal az izotermákkal, amelyek sztatikusan, a szokásos volumetrikus módszerrel adódnak. Megállapítottuk, hogy kis áramlási sebesség esetén a kétféle módszer gyakorlatilag azonos eredményt ad, vagyis ez esetben dinamikus körülmények között nem állapítható meg az adszorpciós egyensúly beállásának késleltetése.

Bestimmung von Adsorptionsisothermen durch Gaschromatographie. *G. Schay, P. Fejes, I. Halász* und *J. Király*

Es wurden Isothermen von CO_2 mit der früher beschriebenen dynamischen gaschromatographische Methode von Schay und Székely an Aktivkohle zwischen 20 und 60 C° bestimmt. Aus dem Vergleich dieser Isothermen mit denjenigen, die mit der üblichen volumetrischen Methode erhalten wurden, ergab sich, dass im Falle von physikalischer Adsorption die Ergebnisse bei der Anwendung kleiner Strömungsgeschwindigkeiten praktisch identisch sind, dass heisst unter diesen Umständen auch mit der Strömungsmethode Gleichgewichtswerte der Adsorption gemessen werden können.

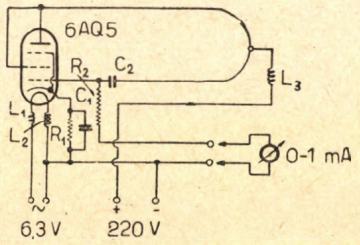
Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1956. VI. 29.

Egyszerű rádiófrekvenciás titráló berendezés

PUNGOR ERNŐ*

A rádiófrekvenciás titrálás irodalmában több típusú rádiófrekvenciás titráló berendezés leírása található[1]. Egyes szerzők a titrálás elméleti kérdéseivel is behatóan foglalkoznak[2, 3]. Különösen kiemelendő itt *C. N. Reilley* és *W. H. McCurdy* munkája, akik igen mélyreható elemzését adják közleményükben a rádiófrekvenciás titrálás során kapható görbéknek[4]. A jelen tanulmányomban ismertetni szeretnék egy általunk szerkesztett rádiófrekvenciás titrimétert, melynél a rezgőkör Q-jának (jósági tényezőjének) megváltozását használjuk fel a titrálás követésére. A Q megváltozását mérhetjük az anódáram és a rácsáram körében[5]. Az Intézetben több kísérlet után kidolgozott műszernél a rácsáram körében végezzük el a mérést mikroampermérővel. Készülékünk egyszerűsége mellett azzal is kitűnik, hogy ugyanazon külső körülmények között (azonos elektródtávolság, azonos edényelhelyezés az elektródok között, azonos hőfok stb.) az azonos koncentrációjú oldatoknál a készülék reprodukáló képessége a műszer leolvasási hibájával azonos.

Készülékünk kapcsolási rajzát az 1. ábra szemlélteti.** A rajzon nem tüntettem fel az anódpótló egységet és a feszültségstabilizálót sem. Vizsgálataink során a folyadék keverésére házilag szerkesztett mágneses keverőt használtunk.



1. ábra
A rádiófrekvenciás készülék kapcsolási rajza

Jelmagyarázat:

L_1, L_2, L_3	20 mH
C_1	0,05 μF
C_2	100 pF
R_1	200 Ω
R_2	10 KΩ

Rádiófrekvenciás titriméterünkkel megállapítottuk, hogy a rácsáram és az oldat koncentrációja között milyen összefüggés áll fenn sósav, nátriumhidroxid, nátriumklorid és káliumferrocianid esetén. A koncentráció logaritmusa és a rácsáram

* Huber Károly műszerész technikai közreműködésével.

[1] *G. G. Blake:* Conduktimetric Analysis at Radio Frequency. Chapman and Hall, 1950.

[2] *J. L. Hall, J. A. Gibso Jr.:* Anal. Chem., *23.* 966. 1951.

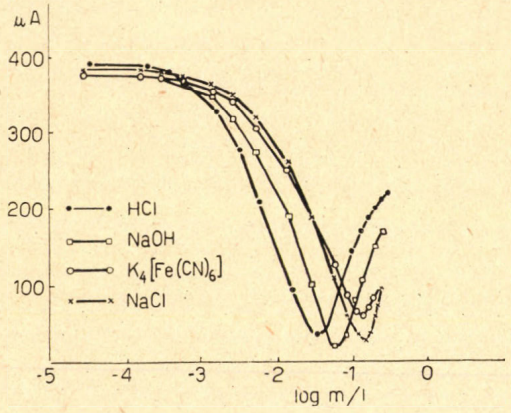
[3] *W. J. Blaedel, T. S. Burkhalter, D. G. Flom, G. Hare, F. W. Jensn:* Anal. Chem., *24.* 198. 1952.

[4] *C. N. Reilley, W. H. McCurdy Jr.:* Anal. Chem., *25.* 86. 1953.

[5] *A. H. Johnson, A. Timmick:* Anal. Chem., *28.* 889. 1956.

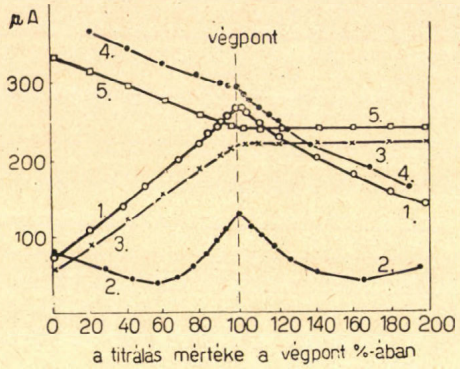
** A készülékünk 125 mHz-n dolgozott.

között található összefüggést a 2. ábrán tüntettük fel. Eredményeink megegyeznek az irodalmi eredményekkel.

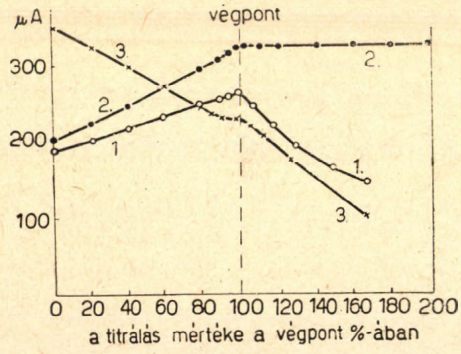


2. ábra
Koncentráció—rácsáram összefüggés

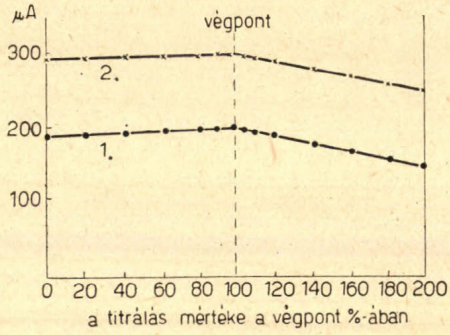
Készülékünkkel titrálásokat végeztünk, hogy megállapítsuk a különböző koncentrációjú és minőségű anyagoknál fellépő titrálási görbék típusait és azok kiértékelhetőségét. A savak és bázisok mérése során kapott eredményeinket a 3. és 4. ábrán foglaltuk össze. A feltüntetett nyolc titrálási görbe a 2. ábrán közölt görbékből levezethető. A nyolc görbe közül hét esetében (3. ábra 1., 3., 4., 5. görbéje ; 4. ábra 1., 2., 3. görbéje) az oldat koncentrációja a titrálás előtt alacsonyabb volt, mint amelynél a 2. ábrán a rácsáram minimuma jelentkezik. Mindazon titrálásoknál, amelyeknél a titrálás folyamán az oldat vezetőképessége a végpontig csökken, a rácsáram értéke nő, majd amennyiben az oldat vezetőképessége a végpont után növekszik, a rácsáram értéke csökken. Ezzel az esettel találkozunk az erős savak és erős bázisok egymással végzett titrálásánál. Ha gyenge savat vagy gyenge bázist titrálunk erős bázissal vagy erős savval a rácsáram értéke a titrálás folyamán állandóan csökken (3. ábra 4. görbe ; 4. ábra 3. görbe). A 3. ábra 3. görbéjén és a 4. ábra 2. görbéjén olyan titrálást tüntettünk fel, amelynél erős savat, illetve erős lúgot titráltunk gyenge lúggal, illetve gyenge savval. Ez esetben a titrálás végpontjáig a rácsáram nő utána pedig konstans marad, mivel a gyenge elektrolit az oldat vezetőképességét alig változtatja meg. Ha gyenge elektrolitot titrálunk gyenge elektrolittal, mint pl. a 3. ábrán látható 5. görbén az ecetsav ammóniumhidroxiddal történt megtitrálása esetén, a végpontig bekövetkező sóképződés miatt a rácsáram értéke csökken (ti. az oldat vezetőképessége nő), s a végpont után a rácsáram a fenti okok miatt változatlan marad. A 3. ábrán olyan titrálást is feltüntettem (2. görbe), melynél a titrálandó sósav koncentrációja nagyobb, mint ahol a rácsáram és koncentráció összefüggésen a minimum helye található. Ez esetben az irodalomból ismert minimummal bíró titrálási görbét kaptuk.



3. ábra
Titrálási görbék (savak mérése bázisokkal)
1. kb. 0,01 n HCl titrálva 0,1 n NaOH-dal
2. kb. 0,5 n HCl titrálva 0,5 n NaOH-dal
3. kb. 0,01 n HCl titrálva 0,1 n NH_4OH-dal
4. kb. 0,01 n CH_3COOH titrálva 0,1 n NaOH-dal
5. kb. 0,01 n CH_3COOH titrálva 0,1 n NH_4OH-dal



4. ábra
Titrálási görbék (bázisok mérése savakkal)
1. kb. 0,01 n NaOH titrálva 0,1 n HCl-val
2. kb. 0,01 n NaOH titrálva 0,1 n CH_3COOH-val
3. kb. 0,01 n NH_4OH titrálva 0,1 n HCl-val



5. ábra
Csapadékos titrálási görbék
1. kb. 0,01 n NaCl titrálva 0,1 n $AgNO_3$-tal
2. kb. 0,01 n $AgNO_3$ titrálva 0,1 n NaCl-dal

Az 5. ábrán a nátriumklorid ezüstnitráttal és az ezüstnitrát nátriumkloriddal végzett titrálási görbéit tüntettem fel. A nátriumklorid koncentrációja, ugyanúgy az ezüstnitrát koncentrációja is a titrálás kezdetén alacsonyabb, mint a 2. ábrán látható függvény minimum-helyén található koncentráció. A titrálás folyamán a nagyobb mozgékonyságú klorid-iont a kisebb mozgékonyságú nitrát-ionnal helyettesítjük, s ezért a vezetőképesség a végpontig csökken. A közölt görbéből látható, hogy a nátriumkloridnak ezüstnitráttal végzett titrálásánál a rácsáram kismértékben nő, majd a végpont után a

vezetőképesség növekedése miatt a rácsáram csökken. Ha ezüstnitrátot titrálunk nátriumkloriddal, a titrálási görbe hasonló alakú lesz, mint az előbbi esetben. Ennek oka az, hogy a titrálás folyamán a nagyobb mozgékonyságú ezüst-iont kisebb mozgékonyságú nátrium-ionnal helyettesítjük, s így a végpontig a vezetőképesség csökken, vagyis a rácsáram nő. A végpont után a vezetőképesség növekedése miatt a rácsáram csökken.

Ha a felsorolt titrálási görbéket megvizsgáljuk, látható, hogy az erős sav és erős bázis titrálásának végpontja jól megállapítható, akár erős, akár gyenge bázissal, vagy savval titrálunk. Gyenge bázis vagy gyenge sav csak gyenge savval vagy gyenge bázissal titrálható, ha a titrálás végpontjában jól definiált végpontot akarunk kapni. Csapadékos titrálásnál az általunk használt koncentrációtartományban (titrálandó folyadék kb. 0,01 m/l, titráló folyadék 0,1 m/l) a végpontot grafikusan jól meghatározhatjuk.

E helyen is köszönetet mondok *Hantos Antal* szigorló vegyészhallgatónak szorgalmas és lelkes munkájáért, mellyel a diagramok felvételében segédkezett.

Összefoglalás

A szerző egy új egyszerű rádiófrekvenciás titrálóberendezést ír le és bemutatja használhatóságát sav—bázis és csapadékos titrálásoknál. A készülék azon az elven működik, hogy a titrálandó oldat vezetőképességének függvényében megváltozik a rezgőkör Q-ja és ezt a rácsáram körében méri.

Einfaches Hochfrequenztitriergerät. *E. Pungor*

Verfasser empfiehlt ein neues einfaches Hochfrequenztitriergerät besonders für Säure—Base-Titrationen. Das Gerät arbeitet am Prinzip der Kreisgüte-Änderung durch Änderung der Leitfähigkeit der titrierten Lösung und diese Änderung wird im Gitterkreise gemessen.

Budapest Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1956. VII. 9.

A rutin mint szervetlen-analitikai reagens I.

(Előzetes közlemény)

SZARVAS PÁL, JARABIN ZOLTÁN és DEDE LÁSZLÓ

Vizsgálataink szerint a rutin (kvercetin-3-rutinozid)[1] több fémionnal ad megfelelő körülmények között színreakciót. Így pl. kis mennyiségű vas(II) rutinnal lúgos közegben vörösbarna színnel, a vas(III) savanyú közegben perszulfát jelenlétében barnászöld színnel, az urán(VI), valamint a titán(IV) 6—8 p_H-intervallumban, a vanádium(V) foszforsavas közegben narancsvörös színnel reagál. Alkalmas körülmények között mangán jelenlétében is vörösbarna szín idézhető elő.

E reakciók érzékenysége 0,3—200 γ fémion/ml között változik. Különösen nevezetes azonban, hogy a körülmények (a tompító oldat, a p_H-intervallum, az alkalmazott reagensek elegyítési sorrendje, egyéb komplexképzők alkalmazása stb.) megfelelő megválasztásával *e színreakciók az egyes ionokra nagymértékben specifikussá tehetők*, tehát egyes kiválasztott fémionoknak egyéb fémionok melletti érzékeny kimutatására alkalmasak.

Tájékoztató kísérleteink szerint e színreakciók részben kvantitatív spektrofotometriás meghatározásra is alkalmassá tehetők. A rutin tehát mind kvalitatív, mind kvantitatív analitikai szempontból sokoldalúan felhasználható kitűnő reagens.

Az egyes fémionok kimutatására, illetve meghatározására alkalmas módszerek részletes leírását, valamint speciális célokra való alkalmazását külön kívánjuk közzétenni.*

Das Rutin, als anorganisch-analytisches Reagens I. (Vorläufige Mitteilung) *P. Szarvas, Z. Jarabin* und *L. Dede*

Nach unseren Untersuchungen gibt das Rutin (Quercetin-3-rutinosid)[1] unter entsprechenden Bedingungen mit verschiedenen Metallionen eine Farbreaktion. So z. B. reagieren kleine Mengen von Eisen(II) mit Rutin in alkalischen Lösungen mit rot-brauner Farbe, von Eisen(III) in saueren Lösungen in Anwesenheit von Persulfat mit braunlich-grüner, von Uran(VI) sowie von Ti(IV) bei $p_H = 6—8$, von Vanadin(V) in phosphorsäurehaltigen Lösungen mit orangeroter Farbe. Unter geeigneten Umständen kann man auch in Anwesenheit von Mangan eine rotbraune Farbe hervorrufen.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktionen verändert sich von 0,3 bis 200 γ Metallion/ml. Es ist aber besonders hervorzuheben, dass man mit entsprechender Auswahl der Umstände (z. B. die Pufferlösung, das p_H-Intervall, die Reihenfolge der Reagenzien, die Verwendung von verschiede-

[1] Előfordulásáról, előállításáról stb. l. pl. *Bognár Rezső, Szabó Vince* és *F. Szabó Ilona*: Acta Universitatis Debrecenensis de Ludovico Kossuth Nominatae, *2*. 197—209. 1955.

* A rutin előállításáért és rendelkezésünkre bocsátásáért köszönettel tartozunk *Bognár Rezső* professzornak és *Szabó Vince* aspiránsnak.

nen Komplexbildnern usw.) *diese Farbreaktionen auf die einzelnen Ionen weitgehend spezifisch ausführen kann.*

Nach unseren orientierenden Versuchen ist es also klar, dass man auf diesem Grunde sehr empfindliche, und einfache Methoden für den qualitativen Nachweis bzw. teilweise auch für die quantitativen Bestimmung der einzelnen Metallionen nebeneinander ausarbeiten kann.

Die Ausarbeitung solcher Methoden ist in unserem Institut im Gange. Näheres über diese Methoden werden wir in gesonderten Artikeln mitteilen.*

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1957. III. 11.

* Das Rutin wurde uns von Prof. *R. Bognár* und drd. *V. Szabó* zur Verfügung gestellt. Wir möchten darum auch an dieser Stelle bestens danken.

Könyvismertetés

E. Gildemeister—Fr. Hoffmann: Die Ätherischen Öle. Bd. I. Vierte, völlig neu bearbeitete Auflage, herausgegeben von *Wilhelm Treibs*. Akad. Verlag. Berlin, 1956. S. 500, DM 33,50.

Az éterikus olajokra vonatkozó ismereteink az elmúlt 50 évben, amióta *Semmler* (1906) megírta 4 kötetes munkáját, majd *E. Gildemeister* és *Fr. Hoffmann* azonos címmel megírott monográfiáját 1928—1931-ben harmadik kiadásban jelentették meg, rendkívüli mértékben kibővültek. A természetes szerves anyagok kutatásának renaissancea éppen a legutóbbi 25 évre esik. Ennek oka egyrészt elméleti ismereteink lényeges kibővülése mind az elméleti szerves kémia, mind a szénvegyületek sztereokémiája területén, másrészt a szénvegyületek elválasztására vonatkozó módszerek tökéletesedése. E két alapvető tényezőnek köszönhető, hogy seregével ismernek fel olyan váratlan szerkezetű szénvegyületeket, amelyek természetes előfordulására korábban nem is gondoltak. Másrészt jónéhány régebben ismert terpén és más éterikus olaj szerkezeti képletét kellett módosítani az új ismeretek birtokában. Végül — és nem utolsó sorban — megváltozott a kémiai technológia e fejezete is, minthogy az empiria helyébe minden vonatkozásban a modern elméleti módszerek, számítások léptek, s ezáltal a kvantitatív elem e munkaterületen is egyre nagyobb szerepet játszik. Gondolunk itt a desztilláció technikájának, valamint extrakciós és egyéb eljárásoknak matematikai alapra helyezésére. Új fejezet nyílik e korszakban a növény biokémia területén is. A fizikai kémia modern eszközei, többek között az izotopok alkalmazása, sokkal mélyebb bepillantást enged meg a természetes szerves anyagok biogenezisének vizsgálatába. Tovább fejlődik a kémiai szerkezet és az illat, valamint a kémiai szerkezet és a különböző egyéb biológiai hatások közti ismeret. Egyes empirikus hatásokért felelős anyagokat tiszta állapotban nyernek az éterikus olajokból s ezáltal alkalmazásuk megbízhatóbb alapra helyezhető.

Mindezek a szempontok indokolták, hogy *W. Treibs* szinte teljesen új könyvet írt a klasszikusnak nevezhető Gildemeister—Hoffmann könyv helyébe. Ez ideig a mű első kötete jelent meg, melyben a Schimmel Gyár több szakértője, valamint *Fritz Hauschild* professzor, a leipzigi egyetem farmakológiai intézetének igazgatója, továbbá *dr. Gertrud Weichsel* botanikus, valamint *dr. Ulrich von Weber* fizikokémikus működött közre.

A mű 8 nagy fejezetre tagolódik. I. Történelmi bevezetés. II. Az éterikus olajok világtermelése és a legfontosabb termelési területek. III. Az éterikus olajok felhasználása. IV. Az éterikus olajok biokémiája. V. Az éterikus olajok konstitúciója és rendszertana. VI. Az éterikus olajok előállítása, desztilláció, extrakció vagy sajtolás révén. VII. Az éterikus olajok alkalmazásának néhány különleges kereskedelmi formája. VIII. A szintetikus illatanyagok és éterikus olajok jelentősége.

E fejezetek közül különösen részletes a III. és a VI. fejezet. Előbbi az éterikus olajok, mint illatanyagok szerepével foglalkozik. Ezen belül ismerteti a szagérzés fiziológiáját, a szagra vonatkozó elméleteket, a szagok meghatározását és csoportosítását, végül az illatszergyártásban elfoglalt helyzetüket. Ismerteti ezenkívül az éterikus olajoknak esszenciákban és ízesítőkben történő alkalmazását. Külön fejezet tárgyalja az éterikus olajok farmakológiáját. Ezen belül a reszorpciót és eliminációt, az éterikus olajok infekció előidézőkre gyakorolt hatását, a bőrre és a nyálkahártyára kifejtett effektust, a központi idegrendszer funkcióinak befolyásolását, a szívre és a vérkeringésre gyakorolt hatásukat, a simaizomzatra kifejtett hatásukat, a külső szekréció, a vér és véralvadásra, valamint a belső szekrécióra, a sejtnövekedés és sejtosztódással kapcsolatos hatásukat.

A IV. és az V. fejezet tartalmazza a kérdés kémiai vonatkozásait. A negyedik fejezet az éterikus olajok természetes előhelyeinek ismertetése mellett az éterikus olajok biogenezisét tárgyalja modern szemszögből, ismerteti továbbá az éterikus olajok alkotórészeinek kölcsönös kémiai és biokémiai viszonyát. Az V. fejezet az éterikus olajok szerkezeti alapon történő csoportosítását tárgyalja és egyben a politerpének sztereokémiáját is röviden ismerteti. Ebben a tekintetben nem megy túlzott mértékben részletekbe, a térbeli ábrázolás tekintetében csupán a ciklohexán, valamint a 2 dekalin izomer térábráit hozza, a bonyolultabb terpének esetében nem foglalkozik sztérikus faktorokkal. Ez érthető is, miután az egész fejezet mindössze 25 oldalt tesz ki. Megjegyzendő, hogy *Simonsen;* The Terpenes c. monográfiája 3. kötetében is, melyben pedig a konformációs analízis megteremtője, *D. H. R. Barton* tevékenyen közreműködött, főképpen a konfiguráció meghatározására szorítkozik a mű a szeszkvi- és diterpének kémiája terén, így tehát *Treibs* professzornak nem vethetünk semmit a szemére.

Az igen részletes IV. fejezet, az éterikus olajok technológiájával kapcsolatosan referens nem szakember, így nem vindikálhatja magának azt a jogot, hogy részletes bírálatot avagy akár csak ismertetést is adjon.

Egészben véve, a mű I. kötete tökéletesen modern, igen nagy gonddal s rendkívüli hozzáértéssel megírott munka. *Treibs*, kinek életmunkája éppen e területre terjed ki, valóban tudása legjavát adta s amellett dícséretreméltó, hogy az egyes részletterületek legkiválóbb szakértőit is bevonta a kémia határterületei vonatkozásában a munkába. Egyetlen hiányosság az irodalmi referenciákban igen gazdag munka kapcsán az, hogy az irodalmat csupán lábjegyzetekben és külön-külön az egyes fejezetekhez kapcsolja, azonban hiányzik az egész területre vonatkozó összesített és áttekinthető irodalomjegyzék. Megjegyezzük, hogy az egyes nagy fejezetek után külön ismerteti pl. az egyes alkalmazási területek kapcsán a vonatkozó monográfiák címeit. Ugyanakkor mégis hiányolunk egy alfabetikus, az egész könyvre kiterjedő névregisztert, valamint az irodalmi adatok folytatólagos számozását, illetőleg azt, hogy ezeket egy-egy terület lezárása után a monográfiákhoz hasonló módon nem idézi a szerző. Mindennek ellenére a mű tartalmában és kiállításában minden elismerést megérdemel. *Fodor Gábor*

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: 335—782
Készült 1100 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Budapest — 42078/57 — Felelős vezető: Puskás Ferenc

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam. 1957. június—július

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Variaminkék mint kolorimetriás reagens III.

Vanádium- és krómmeghatározás

ERDEY LÁSZLÓ és SZABADVÁRY FERENC

Kis mennyiségű vanádium kolorimetriás meghatározására elég sok eljárás ismeretes. A módszerek legtöbbjének azonban számos hátránya van. A legfőbb hiba általában az, hogy a vanádium színes vegyületeinek fajlagos extinkciója kicsi. Legismertebb a hidrogénperoxidot alkalmazó eljárás, melynél vöröses pervanadinsav keletkezik[1]. *J. Meyer* és *A. Pawletta*[2] szerint ez a vegyület tulajdonképpen egy komplex peroxivegyület, melynek abszorpciós maximuma a spektrum látható részének rövid hullámhosszú határánál van és még ott is igen gyenge. Az eljárást a leggyakoribb vanádiumkísérő elemek, molibdén, vas és titán egyaránt zavarják, hatásukat komplexben tartással, illetve két szűrőnél való méréssel küszöbölik ki. A foszforvolframsavas eljárás[3] heteropolisav képződésen alapul, s mint ezen módszerek általában, pontossága igen függ a kísérleti körülményektől, bár a savkoncentráció egyesek szerint nem túlságosan befolyásolja[4]. A sárga színű komplex fényelnyelése ugyancsak elég gyenge. A módszer érzékenyebbé válik, ha a komplexet ón(II)kloriddal redukáljuk s a keletkező ibolyás színű vegyület abszorpcióját mérjük[5]. Így milliliterenként 4 μg vanádium is meghatározható. Ammóniummolibdenáttal a vanádium sárga színt ad[6], mely szintén alkalmas kolorimetriás meghatározásra. Ez egyike a legrégibb módszereknek, de csak semleges közegben használható, savas közegben a színeződés rohamosan eltűnik. Savas közegben is elvégezhetjük a meghatározást, ha ammóniummolibdenáton kívül foszforsavat is alkalmazunk, mikor a volframáthoz hasonlóan heteropolisav keletkezik[7]. Ezt az eljárást írja elő a magyar szabvány (MNOSZ 8668) alumínium és alumíniumötvözetek vanádiumtartalmának meghatározására. A szervetlen reagensek közül még a káliumhexacianoferrat(II)-öt említjük meg, mely az ötvegyértékű vanádiumot négyvegyértékűvé redukálja, majd egy zöldes színű komplex vegyületet alkot vele[8]. A módszer nem túl érzékeny, és igen sok ion zavarja. A 8-hidroxikinolin sötét ibolyaszínű vegyületet ad vanádiummal, mely kloroformmal extrahálható[9]. A különben is nagyon p_H-érzékeny eljárást igen sok ion zavarja, melyek elválasztása alkalmazását elég körülményessé teszi. A sztrichninnel keletkező narancsszínű vegyület is egy kolorimetriás eljárást tesz lehetővé,[10] mely azonban a tömény kénsavas közeg miatt kényelmetlen. A difenilamin vanádiummal intenzív kék színeződést ad, mely fenti módszereknél jóval érzékenyebb meghatározást tesz lehetővé[11]. Bár e színeződést számos egyéb oxidáló ion is adja, előnye, hogy a vas(III)-ion csak igen nagy feleslegben zavar, mivel a difenilamin redoxi-rendszer normálpotenciálja a vas(II)-vas(III) rendszerénél pozitívabb. A módszernek hátránya viszont, hogy nem egészen kielégítő pontosságú, ahogy azt *I. Moser* és *O. Brandl*[12] valamint *Papp E.*[13] is megállapították. Saját méréseink szerint is az extinkció csak közelítőleg arányos a vanádium mennyiségével. A szín ezenkívül nagyon instabilis és erőssége függ a savkoncentrációtól.

Kis mennyiségű vanádium meghatározása elég gyakori feladat az ipari analitikában. A vanádium mint ötvöző vagy mint szennyező alkatrész az acél-, a timföld- és az alumíniumipar termékeiben gyakran előfordul. Megkíséreltük tehát a más

[1] *L. M. Maillard:* Bull. Soc. Chim., *23.* 559. 1900. *G. Fenner:* Chem. Ztg., *42.* 403. 1918.

[2] *J. Meyer* és *A. Pawletta:* Z. anal. Chem., *69.* 15. 1926.

[3] *A. P. Vinogradov:* Compt. rend. acad. sci. USSR, A 249. 1931.

[4] *G. A. Panchenko* és *R. Mardes:* Trudy Central Lab. Zavoda „Bolshevik" 1940. 203.

[5] *A. L. Davidov* és *Z. M. Vajszberg:* Zav. Lab., *9.* 715. 1940.

[6] *A. G. Woodman* és *L. L. Cayvan:* J. Amer. Chem. Soc., *23.* 105. 1901.

[7] *G. Bogatzki:* Arch. Eisenhüttenwesen, *12.* 539. 1939.

[8] *R. V. Woronzow:* Zav. Lab., *13.* 1150. 1949.

[9] *R. Montequi* és *M. Gallego:* Anales Soc. Espan. fis quim., *32.* 134. 1934. *J. M. Bach* és *R. A. Trelles:* Anales Soc. quim. Argentina, *28.* 111. 1940.

[10] *A. W. Gregory:* Chem. News, *100.* 22. 1909.

[11] *V. Meaurio:* Anales Soc. quim. Argentina, *5.* 185. 1917.; Ann. chim. anal., *23.* 47. 1918.

[12] *L. Moser* és *O. Brandl:* Monatshefte, *51.* 169. 1928.

[13] *Papp E.:* Alumínium, *1.* 101. 1949.

elemek meghatározásánál általunk már sikerrel alkalmazott Variaminkék B-t [14, 15] vanádium kolorimetriás meghatározására alkalmazni. A vanádium(V)-vanádium(IV)-rendszer redoxi normálpotenciálja kb. 0,05 volttal pozitívabb a variaminkék átcsapási potenciáljánál. Így a reagens az ötértékű vanádiummal igen élénk kék színeződést ad, melynek specifikus abszorpcióképessége a többi módszerét fölülmúlja. Összehasonlításként közöljük a Variaminkék B-vel és a leggyakrabban használt egyéb módszerekkel elért extinkciós értékeket (1. táblázat). (Az egyes meghatározások természetesen az illető módszer abszorpciós maximumánál történtek.)

1. táblázat

Reagens	E_k	
	100 μg V/50 ml	400 μg V/50 ml
Hidrogénperoxid	0,02	0,08
Ammóniummolibdenát	0,04	0,16
Difenilamin	0,22	0,79
Variaminkék B	0,28	1,10

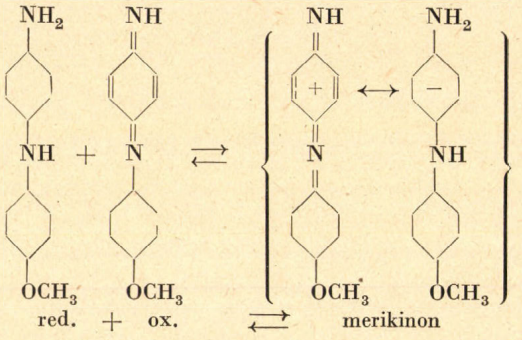
A gyakorlatban a vanádiumot rendszerint króm is kíséri. A kromát-ion ugyancsak kék színt ad variaminkékkel. Megvizsgáltuk ezért a kromát kolorimetriás meghatározásának, valamint a két elem egymás melletti meghatározásának lehetőségét is.

A kromát- és bikromát-ionok saját színe alapján történő kolorimetrálásakor igen gyenge extinkcióértékeket kapunk, és abszorpciós görbéjük alakja függ a savkoncentrációtól is. Egyikünk és *Inczédy J.*[16] alumínium krómtartalmának meghatározására csak a kromátnak difenilkarbazidos reakcióját találták elég érzékenynek. A krómnak kis oxidációs egyenértéksúlya alapján várható volt, hogy a Variaminkék B is érzékeny reagense lesz. A 2. táblázatban feltüntetett kísérleti adataink valóban azt mutatják, hogy a Variaminkék B-vel kapott fajlagos extinkcióértékek eléggé megközelítik a difenilkarbaziddal nyert értékeket.

2. táblázat

Reagens	E_k 100 μg Cr/50 ml
Difenilkarbazid	1,15
Variaminkék B	0,76

A Variaminkék B (4-amino-4′-metoxi-difenilamin) egyikünk és *Bodor E.*[17] vizsgálatai szerint gyengén oxidáló közegben kék színű, erősen oxidáló közegben vörös színű oxidációs termékké alakul. Közelebbi vizsgálatokból kiderült, hogy az intenzív kék színű oxidációs termék merikinoidális szerkezetű, azaz kinhidron típusú molekulavegyület, mely oly módon jön létre, hogy egy molekula redukált és egy molekula oxidált Variaminkék B egyesül egymással.

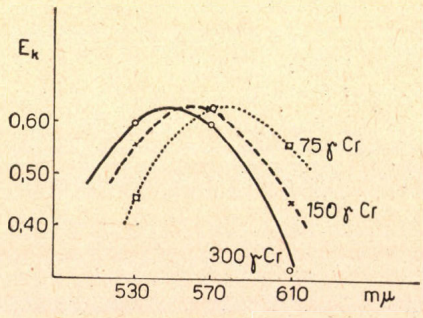


Kolorimetriás mérésre a merikinon kék színe alkalmas. Minél nagyobb mértékben képződik merikinon, annál tágabb határok között lineáris az extinkció a meghatározandó oxidáló ion koncentrációjával. Kismértékű merikinon-képződés esetében ugyanis már aránylag kevés oxidálószer hatására a vörös színű teljesen oxidált kinondiimid is keletkezik a merikinon mellett, minek következtében a szín egyre ibolyásabb árnyalatú lesz; az abszorpciós maximum fokozatosan eltolódik a rövidebb hullámhosszak felé. Ez az eltolódás jól látható a 3. táblázat adataiból. E táblázatban

3. táblázat

Cr μg/50 ml	Küvetta	E		
		S 53	S 57	S 61
75	1 cm	0,46	0,63	0,56
150	0,5 cm	0,57	0,64	0,44
300	0,25 cm	0,60	0,60	0,31

három különböző kromátkoncentrációnak (75, 150 és 300 μg) megfelelő extinkcióértékek vannak feltüntetve a Pulfrich-fotométer három egymás melletti szűrőjénél mérve (S 53, 57 és 61) 2 ml 0,5%-os variaminkék-oldat jelenlétében. Az adatok szerint 300 μg kromát esetén az abszorpciós maximum már határozottan eltolódott az 570 mμ-os hullámhossztól, ahol a merikinoné van, az 530 mμ-os hullámhossz felé. Szemléletesség kedvéért ezen méréseket grafikusan is feltüntettük az 1. ábrán,



1. ábra

[14] *Erdey L.* és *Szabadváry F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 311. 1954.
[15] *Erdey L.* és *Szabadváry F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 341. 1955.
[16] *Erdey L.* és *Inczédy J.*: Kohászati Lapok, *9.* 233. 1954.
[17] *Erdey L.* és *Bodor E.*: Z. anal. Chem., *137.* 410. 1953.

ahol az abszorpciós maximumok eltolódásának jobb megfigyelhetősége céljából a mért extinkcióértékeket egységnyi küvettára való átszámolás nélkül rajzoltuk fel. Több reagens használatával a redukált forma koncentrációjának növekedése miatt az egyensúly a merikinon-képződés irányába tolódik el, s így ez a hullámhosszeltolódás elkerülhető. Előző közleményeinkben is megemlítettük azt a tapasztalatot, hogy a meghatározandó ion koncentrációjának növekedésével csökken a szín stabilitása. Ennek oka nyilvánvalóan az, hogy ilyenkor már több kinondiimid is van jelen, ha jelenléte az abszorpciós maximum eltolódásából még nem is észlelhető, ez pedig hidrolízis révén gyorsan bomlik. Ugyanezen okból csökken a színstabilitás savas közegben is. Ez a hidrolízist még inkább elősegíti, a kinondiimid bomlása pedig az egyensúlyt a merikinon bomlása felé tolja el. Itt említjük meg, hogy a korábbi közleményeinkben[14,15] említett azon megállapításunkat, hogy a reagensmennyiség növekedésére az extinkcióérték is növekszik, újabb kísérleteink megcáfolták. A hibát az okozta, hogy a reagensoldat többnyire meglevő kis vakértéke nem egészen összegeződik pontosan a meghatározandó ion által kapott színeződéssel. Használat előtt redukált, teljesen vakérték nélküli reagensoldat alkalmazása során az extinkcióértékek nagysága nem változott a növekvő reagensmennyiségekkel.

Vegyszerek és eszközök

Vanádium törzsoldat : 0,4592 g analitikai tisztaságú ammóniumvanadátot (NH_4VO_3) 100 ml vízben oldunk. Az oldatból 10 ml-t 1 literre hígítva olyan összehasonlító oldatot kapunk, melynek minden millilitere 20 μg vanádiumot tartalmaz.

Króm törzsoldat : 0,7468 g analitikai tisztaságú káliumkromátot feloldunk 100 ml vízben, ebből 10 ml-t 1 literre hígítunk, az így kapott oldat 1 ml-e 20 μg krómot tartalmaz.

Variaminkék-oldat : A közönséges technikai Variaminkék B-t analitikai célra megtisztítjuk. A tisztítást *Erdey*, *Zalay* és *Bodor*[18] szerint a következőképpen végezzük : 100 g technikai Variaminkék B-t és 4 g nátriumditionitot 2 liter forró vízben oldunk, ezután az oldatot 15 g aktív szénnel színtelenedésig derítjük. Szűrés után 500 ml telített konyhasó-oldattal a Variaminkék B-t kisózzuk, lehűlés után Nutsch-szűrőn szűrjük és a kapott fehér kristályokat vákuumexszikkátorban szárítjuk. Optimális termelés 65—70 g. Az így kapott anyagot sötét helyen tároljuk. Hosszabb állás után a készítmény lassan oxidálódik és kékes színű lesz. Ez a halványkék szín a kolorimetriás felhasználást nem zavarja. A tisztított variaminkékből ½%-os oldatot készítünk: 0,5 g Variaminkék B-t 2—3 ml 1 n HCl-ban enyhe melegítés közben oldunk, majd vízzel 100 ml-re hígítjuk. 1—2 napi szükségletnél több oldatot ne készítsünk, mert a Variaminkék B oldatban sokkal gyorsabban oxidálódik, mint szilárd állapotban. Elméleti megfontolások szerint előnyösebb lenne a meghatározáshoz minél több reagenst használni, mert minél nagyobb a redukált forma koncentrációja, annál jobban visszaszorul a vörös színű komponens képződése. A gyakorlatban megelégedtünk mérésenként 2 ml reagens alkalmazásával, mert ennél több reagens esetén a gyengén kékes színű oldat vakértéke már kissé zavarólag hathat. A színeződés 2—3 p_H-nál a legstabilisabb. Ezt a p_H-t olyan pufferoldattal biztosítottuk, melynek 100 ml-re 92,5 ml 0,1 n ecetsavat és 7,5 ml 0,1 n nátriumacetát-oldatot tartalmazott.

A fotometriás méréseket a Pulfrich-fotométer S 57-es szűrőjénél végeztük.

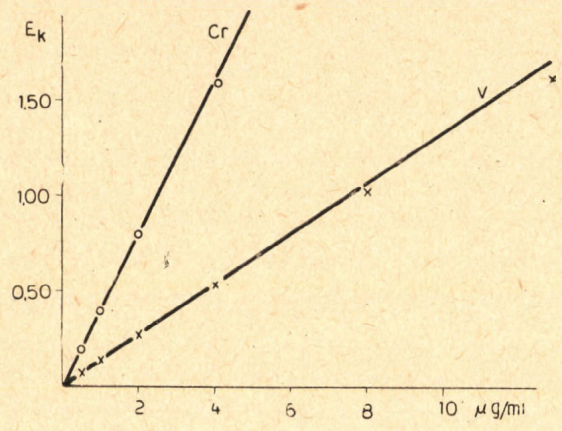
A kísérleti körülmények vizsgálata

Méréseink szerint az extinkció értéke 1—5 p_H között a p_H-tól független, a szín stabilitását azonban a p_H befolyásolja. Az extinkcióértékek 2—3 p_H között a legállandóbbak. Ezen értéknél még 2 óra múlva is alig tapasztalható extinkciócsökkenés. 0,1 n sósavas vagy kénsavas közegben ezzel szemben a meghatározást a reagens hozzáadása után ¼ órán belül el kell végezni, mert ezután az extinkcióérték már észrevehetően csökken. 0,01 n salétromsavas közegben a mérés még elvégezhető, 0,1 n salétromsavas közeg nem alkalmas meghatározásra. 1 n savas közegben a szín eltérő árnyalattal jelentkezik, az extinkcióértékek első pillanatban nagyobbak a más p_H-nál találtaknál de azután rohamosan csökkennek. Meghatározásra az ilyen p_H-jú közeg sem alkalmas. A bevezetőben említettük, hogy a szín stabilitása a meghatározandó ion mennyiségétől is függ. Növekvő oxidáló ionmennyiség csökkenti a stabilitást. A fentebb megadott időhatárok az alábbiakban következő koncentrációhatárok közt ezt a tényezőt is már tekintetbe vették.

Kromát esetében az extinkciómaximum az összeöntés és összerázás után pillanatszerűen kialakul és azonnal elvégezhető a kolorimetrálás. Vanádiumnál a maximum lassabban áll be, ezért az összerázás után csak 10 perc múlva kolorimetráljunk. Érdekes módon, amennyiben együttkolorimetrálunk vanádiumot valamilyen más oxidáló ionnal, például vas(III)-mal vagy kromáttal, az együttes extinkció maximuma ugyancsak pillanatszerűen áll be.

A módszer 0,5—12 μg vanádium és 0,2—4 μg krómkoncentráció meghatározására alkalmazható milliliterenként. A 2. ábra extinkciós görbéjéből látszik, hogy ennél nagyobb vanádiummennyiségeknél az összefüggés már nem lineáris. A reakció alapján a különböző ionok egyenértéksúlynyi mennyiségei azonos extinkciót adnak. A variaminkékes kolorimetrálások tehát annál érzékenyebbek, minél kisebb a meghatározandó ion oxidációs egyenértéksúlya. A meghatározások felső határát növekvő reagensmennyiséggel fokozni lehet, mert ezzel visszaszorítjuk a görbétől való eltérést okozó vörös színű termék keletkezését. A kisebb koncentrációk felé az érzékenység nem növelhető.

[18] *Erdey L., Zalay E.* és *Bodor E.:* Vegyip. Kut. Int. Közl. IV. kötet, 16. old.



2. ábra

Meghatározás

A vizsgálandó oldat koncentrációját úgy állapítjuk meg, hogy 50 ml térfogatra számítva 25—600 µg vanádium(V)-öt vagy 10—200 µg króm(VI)-ot tartalmazzon. Az oldat legfeljebb gyengén savas legyen. A legfeljebb 25 ml térfogatú oldatot 50 ml-es mérőlombikba töltjük, 2 ml 0,5%-os variaminkék-oldatot adunk hozzá, majd 3-as p_H-jú pufferoldattal jelig töltjük, összerázzuk és króm esetén azonnal, vanádium esetén 10 percnyi várakozás után Pulfrich-fotométeren az S 57-es szűrőt alkalmazva leolvassuk a desztillált vízzel szemben mutatott extinkciót. A kiértékelő egyenest a már említett módon készített törzsoldatok segítségével vesszük fel.

Ha a króm és vanádium redukált formában van jelen, azokat előbb oxidálni kell. *A vanádium oxidálására* káliumpermanganátot használunk, melynek feleslegét oxálsavval vesszük el. A redukciót ne végezzük 50°-nál melegebb oldatban, mert nagyobb oxálsav-felesleg a vanádiumot ilyenkor részben újra redukálja. Különben még jelentős oxálsav-felesleg sem zavar (4. táblázat).

4. táblázat

V µg	2%-os oxálsav-mennyiség, ml	E_k	
200	0	0,54	hidegen
200	1	0,54	
200	2	0,54	
200	20	0,54	
100	2	0,27	
100	20	0,27	
200	2	0,52	60°-on
200	20	0,46	
200	2	0,10	forralva
200	20	0,02	

A vanádium oxidációja : A meghatározandó oldatot kis pohárban 1 ml n kénsavval megsavanyítjuk, majd 20—25 ml térfogatra bepároljuk. Ezután osztott pipettából cseppenként 0,1 n káliumpermanganát-oldatot adagolunk hozzá, míg gyengén rózsaszínű nem lesz az oldat. Ekkor kihűlni hagyjuk, ugyanannyi térfogatú 0,1 n oxálsav-oldatot adunk hozzá, mint amennyi 0,1 n káliumpermanganát-oldatot alkalmaztunk és fél óráig állni hagyjuk. Ezután 50 ml-es mérőlombikba mossuk és a reagens és puffer hozzáadása után a fentebb már ismertetett módon kolorimetrálunk.

A *króm oxidálására* káliumperszulfátot használunk ezüstnitrát katalizátor jelenlétében. Az ezüstion és a perszulfát-ion is kék színeződést ad variaminkékkel, ezeket tehát el kell távolítani. Az ezüstöt ezüstklorid alakjában lecsapjuk, a perszulfátot forralással bontjuk el. Tapasztalataink szerint a perszulfátot igen nehéz tökéletesen elbontani. Úgy találtuk, hogy ez legbiztosabban csak az oldat szárazra párlásával érhető el.

A króm oxidációja : A meghatározandó kloridmentes króm(III)só-oldatot kis pohárban 1 ml n kénsavval megsavanyítjuk, 1 ml 1%-os káliumperszulfát-oldatot s 1 ml 0,01 n ezüstnitrát-oldatot adunk hozzá, felforraljuk, ezután 1 ml 0,01 n nátriumklorid-oldatot adunk hozzá, majd szárazra pároljuk. A maradékot 3-as p_H-jú pufferoldattal felvesszük, 50 ml-es mérőlombikba szűrjük, reagenst adunk hozzá és a továbbiakban a már ismertetettek szerint kolorimetráljuk.

Vanádium és króm meghatározása egymás mellett

A két oxidáló ion extinkciója összegeződik. Először meghatározzuk tehát az együttes extinkciót, majd vas(II)szulfáttal mindkét iont redukáljuk. Ezután káliumpermanganáttal a vanádiumot újra oxidáljuk, a króm redukált alakban marad. A káliumpermanganát feleslegét oxálsavval redukálva, a reagens hozzáadása után most már csak a vanádium által előhívott színeződés extinkcióját mérjük. Az oxálsav egyúttal a keletkezett vas(III)-at is komplexben tartja, amely így nem zavarja a vanádium kolorimetrálását. A módszer csak akkor használható, ha mindkét ion a kolorimetrálásra alkalmas koncentrációhatáron belül fordul elő. Eredményeinket az 5. táblázat mutatja.

5. táblázat

V µg	Cr µg	E_k külön V	E_k külön Cr	E_k együtt	E_k maradék = V	E_k hiány = = Cr
400	50	1,04	0,38	1,44	1,06	0,38
200	100	0,52	0,76	1,26	0,51	0,75
100	200	0,26	1,56	1,84	0,26	1,58
50	300	0,13	2,32	2,38	0,16	2,22
600	25	1,50	0,19	1,70	1,46	0,24

Eljárás : Az oxidált formában levő ionokat tartalmazó oldat variaminkékkel nyerhető együttes extinkcióját az ismertetett módon megállapítjuk. Egy másik azonos oldatmennyiséget tartalmazó próbához 1 ml n kénsavat és 1 ml 0,1 n vas(II)-szulfát-oldatot adunk, majd cseppenként adagolunk

0,1 n káliumpermanganát-oldatot, míg az oldat rózsaszínű lesz. Ezután 1 ml-rel több 0,1 n oxálsavat adunk az oldathoz, mint amennyi permanganátot adagoltunk és ½ óra állás után 50 ml-es lombikba átöblítve, variaminkéket adva hozzá, meghatározzuk az oldat extinkcióját, amely csak a vanádiumtól származik. Az előbbi méréshez képest mutatkozó hiány a kromát extinkciójának felel meg.

Meghatározás vas mellett

A vas(III)-ion szintén kék színt ad variaminkékkel. Kolorimetriás meghatározásáról már korábban beszámoltunk[14]. A vasat azonban könnyen komplexbe vihetjük, ami a színeződés megjelenését megakadályozza. Megmérjük tehát variaminkék jelenlétében a vanádium és vas, illetve a kromát és vas együttes extinkcióját, majd egy másik próbához 1 ml 1%-os nátriumcitrát-, ammóniumfluorid- vagy oxálsav-oldatot adunk, és a reagens hozzáadása után újra mérjük az extinkciót. Ez az extinkcióérték most már kizárólag a vanádiumtól, illetőleg krómtól származik. A két mérés között mutatkozó különbség a vas extinkciójának felel meg. Meghatározás természetesen csak akkor lehetséges, ha az ionok azonos nagyságrendben szerepelnek. Alkalmas azonban az eljárás krómnak és vanádiumnak nagy mennyiségű vas melletti meghatározására is, ha a vasat megfelelőképpen komplexben tartjuk. Ez esetben legjobb az ammóniumfluorid használata, mert ez színtelen komplexet képez, s a komplexben tartáshoz elegendő mennyiség szabad szemmel is megállapítható. Egyébként fölös fluorid-adagolás sem okoz hibát, mert a fluorid nem zavarja az extinkciót. Fluorid jelenlétében azonban ne dolgozzunk savas, hanem csak pufferolt közegben, hogy a küvetták megmaródását elkerüljük. Vas melletti meghatározásaink eredményeit a 6. táblázat szemlélteti.

Vas, vanádium és króm meghatározása egymás mellett

A meghatározás elve értelemszerűleg következik az előző fejezetekből. Eredményeinket a 7. táblázat mutatja.

Eljárás : Egy próbában megmérjük a három ionnak variaminkékkel adott együttes extinkcióját. Azonos anyagmennyiséget tartalmazó másik próbához 1 ml 10%-os ammóniumfluorid- vagy oxálsav-oldatot adunk, és az előzőhöz hasonlóan eljárva újra mérjük az extinkciót. Az utóbb mért extinkció a króm és vanádium variaminkékes együttes fényelnyelését jelenti, az előbbihez képesti hiány a vasénak felel meg. Végül egy harmadik azonos anyagmennyiséget tartalmazó próbát 1 ml n kénsavval megsavanyítunk, 1 ml 0,1 n vas(II)-szulfát-oldatot, majd 0,1 n káliumpermanganát-oldatot adagolunk hozzá a rózsaszín megjelenéséig. Ezután 1 ml-rel több 0,1 n oxálsavat adunk hozzá, mint amennyi permanganát-oldatot

6. táblázat

V µg	Cr µg	Fe µg vagy mg	E_k V vagy Cr külön	E_k Fe külön	E_k együtt	E_k maradék = = Cr vagy V	E_k hiány = Fe	Kioltószer
		700 µg		1,72		0,02	1,70	1 ml 1%-os NH_4F
		350 µg		0,86		0,03	0,83	1 ml 1%-os oxálsav
		7 mg				0,03		1 ml 10%-os NH_4F
		70 mg				0,03		2 ml 10%-os NH_4F
200		175 µg	0,53	0,43	0,96	0,53	0,43	1 ml 1%-os NH_4F
100		350 µg	0,27	0,86	1,15	0,25	0,90	1 ml 1%-os NH_4F
200		175 µg	0,53	0,43	0,96	0,54	0,42	1 ml 10%-os NH_4F
100		700 µg	0,27	1,66	1,85	0,27	1,58	1 ml 1%-os NH_4F
	100	175 µg	0,78	0,43	1,21	0,77	0,44	1 ml 1%-os NH_4F
	50	350 µg	0,39	0,86	1,25	0,39	0,86	1 ml 1%-os NH_4F
100	100	700 µg	1,05	1,66	2,80	1,12	1,68	1 ml 1%-os NH_4F
100		70 mg	0,27			0,27		2 ml 10%-os NH_4F
	50	70 mg	0,39			0,39		2 ml 10%-os NH_4F

7. táblázat

E_k : 100 µg Cr : 0,76 ; E_k : 100 µg V : 0,27 ; E_k : 100 µg Fe : 0,28

Cr µg	V µg	Fe µg	E_k együtt	E_k Cr + V	E_k hiány I = Fe	E_k V	E_k hiány II = Cr
100	200	400	2,48	1,38	1,10	0,55	0,83
50	100	400	1,77	0,66	1,11	0,26	0,40
100	100	100	1,31	1,03	0,28	0,28	0,75
50	200	sok	—	0,96	—	0,52	0,44

adtunk, fél óráig állni hagyjuk, átöblítjük 50 ml-es mérőlombikba és az ismert módon eljárva leolvassuk az extinkciót, amely most kizárólag a vanádiumtól származik, a második méréshez képest mutatkozó hiány pedig a króm extinkciójának felel meg.

Idegen ionok hatása

Zavarnak mindazon oxidáló ionok, melyek a variaminkékkel ugyancsak kék színt adnak, mint a permanganát, arzenát, cérium(IV), jodát stb. Higany és ezüst, melyek szintén kék színt adnak, klorid jelenlétében nem zavarnak. Másrészről zavar természetszerűleg minden olyan ion is, mely a vanádium(V)-öt vagy króm(VI)-ot redukálja.

Csökkenti az extinkciót nagy mennyiségű kadmium, cink és ólom. A meghatározandó ion tízszereséig terjedő mennyiségig azonban nem befolyásolják az eredményeket. A bizmut hidrolízise miatt akadályozza a mérést. Molibdenát 5 mg-ig nem zavar, ezen felül az oldat lassan opalizálni kezd, majd csapadék válik ki. Vizsgáltuk ezenkívül ezerszeres arányban (100 μg : 100 mg) a mangán(II), nikkel, réz, magnézium, alumínium, kobalt, kalcium, bárium, kálium, nátrium, ammónium és hússzoros mennyiségben a titán hatását. Ezek az extinkció értékeit nem befolyásolták.

Mivel igen sok alumínium sem zavarja a meghatározást, a vas pedig igen nagy mennyiségben is komplexben tartható, a módszer fémalumínium, timföld és acél vanádium- és krómtartalmának gyors meghatározására alkalmasnak látszik. Erre vonatkozólag kísérleteket folytatunk, melyeknek eredményeiről azok lezárta után fogunk beszámolni.

Összefoglalás

A Variaminkék B-vel történő kolorimetriás meghatározások elméletének általános tárgyalása után a vanádium- és krómmeghatározás részletes ismertetése következik. Vanádium(V) 0,5—12 μg/ml króm kromát alakjában 0,2—4 μg/ml koncentrációhatárok közt határozható meg 1—4 p_H között. Vas, króm és vanádium egymás melletti kolorimetrálása variaminkékkel ugyancsak elvégezhető.

Variaminblau als kolorimetrisches Reagens III.

L. Erdey und *F. Szabadváry*

Nach der allgemeinen theoretischen Erörterung der mit Variaminblau B erfolgenden kolorimetrischen Verfahren wird die Bestimmung des Chroms und Vanadins ausführlich beschrieben. Vanadin(V) kann zwischen 0,5—12 μg/ml, Chrom als Chromat zwischen 0,4—4 μg/ml in Lösungen vom p_H 1—4 derart bestimmt werden. Es wird auch ein Verfahren zur einfachen kolorimetrischen Bestimmung von Eisen, Vanadin und Chrom nebeneinander mit Variaminblau B ebenfalls beschrieben.

Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1956. VII. 10.

Sokoldalúan használható torziós mérleg a kémiai laboratórium számára

SZABÓ ZOLTÁN és KIRÁLY DEZSŐ

Reakciókinetikai kutatásainkhoz tervbe vettük az oxigén 18-as izotopjának dúsítását Clusius—Dickel-féle csőben. A dúsítás mértékét, mivel tömegspektrográf nem áll rendelkezésünkre, gázsűrűség-méréssel óhajtottuk mehatározni.

Gázok sűrűségének pontos meghatározása igen sok kísérleti nehézséggel jár, mivel a meghatározandó gáz tömege az edény súlyához viszonyítva nagyon kicsiny. Pontosabb eredményeket kapunk, ha a sűrűséget az Archimedes-elv alapján határozzuk meg.

A gázsűrűség meghatározásának egy ilyen egyszerű módját *Stock* és *Retter* dolgozták ki[1]. A meghatározáshoz az ún. „lebegő mérleget" használták fel, amelynél a két tűhegyen mozgó mérlegkar egyik végére egy nagyobb térfogatú üveggömböt helyeztek és ezt a mérlegkar másik oldalán kiegyensúlyozták. A mérleget zárt üvegrendszerben helyezték el. A sűrűség meghatározása a Boyle—Mariotte—Gay-Lussac-törvény alkalmazásával történt. A mérlegnek előnye, de egyben hátránya is, hogy nagyon érzékeny, éppen ezért túl hosszú a lengésideje, a tű beállása hosszabb ideig tart. Ezt a mérleget — a használhatóságát elősegítendő — mágneses nullpont beállítással is kiegészítették[2].

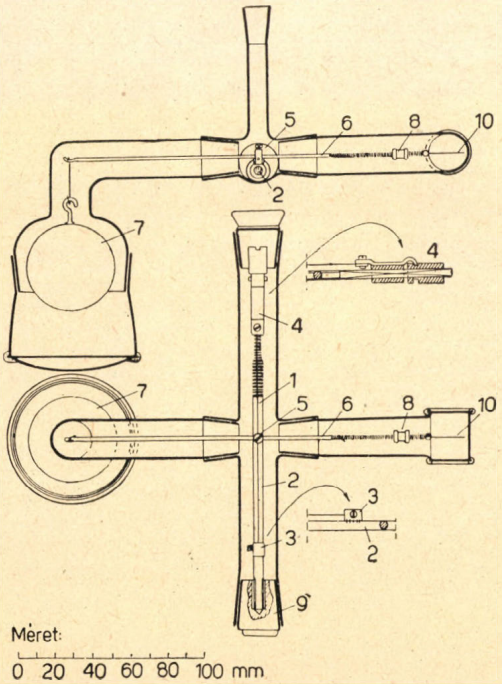
A gázsűrűség meghatározásánál kicsiny tömegű gázokkal dolgozunk, tehát a lebegő mérleg lényegében mikromérleg. Mikrotömegek mérésére *Nernst* és *Riesenfeld* torziós mérleget szerkesztettek,[3] melynél a tömeg mérése egy vékony kvarc szál torziójánál beállt elfordulás észlelésén alapult. Önként adódott a gondolat — mint erről már egy előzetes közleményben számot adtunk, hogy olyan gázmérleget szerkesszünk, amelyben Archimedes-elvét a torziós megoldással kapcsoljuk össze. Ez a megoldás mind a két módszer előnyét magábanfoglalja ; a gázsűrűség egyszerű meghatározását teszi lehetővé nagy érzékenység, gyors és biztos beállás mellett.

[1] *A. Stock* és *G. Retter* : Z. Phys. Chem., *119*. 333. 1926.; *124*. 204. 1926.
A. Stock, *H. Ramser* és *G. Eyber* : Z. Phys. Chem., *163*. 82. 1933.

[2] *A. Stock*, *G. Retter* : Z. Phys. Chem., *119*. 333. 1926.
A. Stock : Z. Phys. Chem., *139*. 47. 1928.

[3] *McBain* és *Bakr* : J. Amer. Chem. Soc., *48*. 690. 1926.

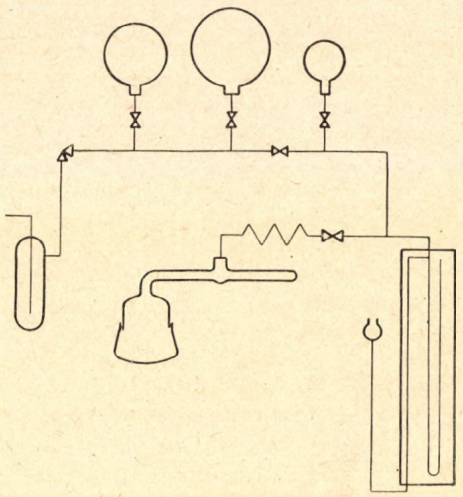
A torziószálas gázmérlegünk gyakorlati kivitelezése a következő volt (1. ábra). A torziós szál (1) 11 cm hosszú, 0,15 mm ∅-jű krómnikkel-huzal. A huzal egyik végét egy rézrúdra (2) forrasztott prizmához (3) erősítettük, míg a másik végét egy, a rúdon mozgó csavarhoz (4) rögzítettük. A csavar forgatásával a huzal feszítését megfelelően beállítottuk. A torziós szál közepére erősítettük szorító csavarral (5) a mérleg karját képező 20 cm hosszú és 2 mm ∅-jű alumíniumhuzalt (6). A mérlegkar baloldalára egy kb. 4—5 cm ∅-jű félig leszívatott és leforrasztott üveggömböt (7) függesztettünk, amit a mérlegkar jobb oldalán kis ólomtömbbel (8) közel egyensúlyba hoztunk. Az ellensúly helyzete a karon csavarmenettel változtatható volt, ezzel az egyensúlyozás mértékét és így a mérleg mérési határát változtatni tudtuk. A mérleget az 1. ábrán látható 20 mm ∅-jű üvegcsőből készült rendszerbe építettük be oly módon, hogy a torziós szálat tartó rézrudat (2) csavarmenettel egy fémcsiszolatba (9) rögzítettük. A mérlegrészt befogadó rendszer a könnyű kezelhetőség és összeszerelhetőség céljából csiszolatokkal kapcsolódó üvegcsövekből állt. A mérlegkar jobb végére mutatóul piceinnel igen vékony kvarctűt (10) ragasztottunk. A kvarctűnél az üvegcső falán két ablakot képeztünk ki, amelyeket két planparallel üveglemez zárt el, hogy a tű mozgását leolvasó távcsővel megfigyelhessük. A távcső fonalkeresztjének metszéspontja volt a mérlegkar egyensúlyi és vonatkozási helyzete is. A mérleget kettősfalú 35 × 29 × 25 cm méretű üvegből készült légtermosztát vette körül. A mérleg légterét (2. ábra) kapilláris üvegcső kötötte össze a Hg-manométerrel, a gázokat tartalmazó tartályok vezetékével és a vákuumot előállító berendezéssel. A Hg-manométert vele azonos hosszúságú és a két manométerszárral párhuzamos helyzetű oldalcsővel



1. ábra

láttuk el, amely higanyt tartalmazó nívókörtével állt összeköttetésben. Az egész rendszer térfogata 226 ml, ebből a mérlegrész térfogata 191 ml volt. (1., 2. ábra).

A manométer az össztérfogat csökkentése céljából kapilláris üvegcsőből készült. A higanynívó pontos beállása érdekében a manométert a gáz bevitele alatt elektromos kopogtató berendezéssel állandó enyhe rezgésben tartottuk. A kopogtatás a tű pontos beállását nem zavarta.



2. ábra

Mérés. A gázmérleget nullműszerként alkalmaztuk. A mérés elve ekkor a következő : megmérjük azt a nyomást a vonatkozási — az ismert sűrűségű — és az ismeretlen sűrűségű gáz esetében, amelynél a két gáz felhajtó ereje (sűrűsége) azonos. Ennek megfelelően a légmentesített mérlegteret először egy csap szabályozásával addig töltjük fel a vonatkoztató gázzal, míg a kvarctű beáll a leolvasó távcső fonálkeresztjének metszéspontjára. Mivel a gázbeeresztő csap segítségével nem lehet a tűt pontosan 0-ra beállítani, a manométer oldalán elhelyezett oldalcsővel közlekedő nívókörte emelésével és süllyesztésével változtatjuk a rendszer össztérfogatát és ezzel együtt igen finoman a benne uralkodó nyomást. 10—15 perc várakozás után, mialatt a gáz felvette a termosztát hőmérsékletét és esetleg mégegyszer ellenőrizve a beállítást, leolvassuk a manométer állását és a termosztát hőmérsékletét. A gáztér evakuálása után a beállítást elvégezzük az ismeretlen gázzal is, közben mindig észlelve a nyomást és hőmérsékletet.

Kisebb mólsúlyú, tehát kisebb sűrűségű gáz esetén nagyobb nyomásnál áll be az egyensúly. A vonatkozási gázt tehát úgy kell megválasztanunk, hogy a gáznyomás sohase haladja meg a légköri nyomást. Az ellensúly mozgatásával elérhető, hogy az egyensúly közepes nyomásnál, 3—500 Hg-mm-nél álljon be. Az egyensúly helyének változtatásával egyúttal változtatható a gázmérleg mérési határa is. Ha nagyobb gázsűrűséget mérünk, a mérlegkarokat kevésbé ellensúlyozzuk ki, mint amikor kis sűrűségű gáz van a rendszerben.

Sűrűség és molekulasúly meghatározás

A gázok sűrűségét és molekulasúlyát a mért nyomásokból és hőmérsékletekből az egyesített gáztörvény segítségével számítjuk ki. Beállításkor mérjük azt a nyomást, amelynél a két gáz felhajtó ereje azonos, vagyis, amikor az üveggömb térfogatával azonos térfogatú gázok tömege — sűrűsége — egyenlő. Mindkét gázra felírva az egyesített gáztörvényt és az alábbi feltételeket

$$v_1 = v_2 \qquad m_1 = m_2$$

figyelembe véve, a nyomások arányára nyerjük

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_2}{M_1}\frac{T_1}{T_2} \text{ és ebből}$$

$$M_2 = \frac{p_1}{p_2}\frac{T_2}{T_1}M_1$$

Mivel méréseinket azonos hőmérsékleten végeztük

$$M_2 = \frac{p_1}{p_2}M_1$$

illetve

$$s_2^0 = \frac{p_1}{p_2}s_1^0$$

Vonatkozási gázként méréseinknél levegőt használtunk. A levegő molekulasúlya széndioxid eltávolítása és szárítás után állandó, $M = 28{,}95$. Kísérleteink során meghatároztuk a CO_2, CO, N_2, C_2H_4 és A molekulasúlyát.

Széndioxid

A palackból kivett szilárd széndioxidot csiszolattal ellátott edénybe téve leszívattuk. Az előfrakció eltávozása után a középfrakciót a széndioxidot tároló lombikba vezettük. A mérési eredményeket a 4—12. számú kísérletek adják. Ha a széndioxiddal végzett mérés után csak rövid szívatást végezve ismételtük meg a levegővel való mérést, akkor p_l értékére mindig kisebb értéket kaptunk, mint az előző p_l érték volt. 15 perces szívatás után azonban a két nyomás értéke csak 0,1 Hg-mm-ekben tért el. Ez azzal magyarázható, hogy a rövid (5—10 perces) szívatásnál az adszorbeálva visszamaradt széndioxid a várakozási idő alatt lassan deszorbeálódott és így megnövelte a gáz sűrűségét.

A mérési eredmények középértéke 43,98, ami az elméleti 44,010 értéktől alig különbözik. Az egyes mérések eltérése a középértéktől 0,2 %.

A nyert eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Kísérlet száma	t C°	p_l	p_g	Molekulasúly
4	—	333,0	219,3	43,96
5	—	338,1	222,2	44,05
6	18,9	343,0	225,3	44,07
7	16,5	333,6	219,9	43,92
8	17,0	338,0	222,1	44,05
9	17,5	336,7	221,7	43,97
10	17,3	336,8	221,8	43,96
12	17,3	335,2	221,1	43,89
			középérték :	43,98

Nitrogén

Az acélpalackból vett nitrogént lúgos manganohidroxidos mosás és foszforpentoxidos szárítás után használtuk fel.

A nitrogénnel végzett méréseket a 17—24. és 41—46. számú kísérletek mutatják. A két kísérletsorozatban felhasznált gázt külön-külön állítottuk elő, tehát a tisztaságuk is különböző. Ez az oka annak, hogy a 14—24. kísérletek középértéke 28,08, míg a 40—46. kísérleteké 28,034. Az első esetben a középértéktől való maximális eltérés 0,25%, a másik esetben 0,09%. A 42. kísérlet eredménye erősen eltér a középértéktől. Ennél a kísérletnél ugyanis az egyes mérések között csak 5 percig szívattuk a rendszert.

2. táblázat

Kísérlet száma	t C°	p_l	p_g	Molekulasúly
17	18,1	330,5	340,8	28,07
18	19,4	337,0	346,8	28,13
19	19,0	361,6	372,1	28,13
20	19,0	360,7	371,6	28,10
21	19,0	390,8	403,4	28,05
22	21,2	380,3	393,1	28,01
23	21,6	393,7	406,0	28,07
24	21,6	392,8	404,8	28,09
			középérték :	28,08
41	20,9	375,9	287,9	28,05
42	21,0	374,1	393,2	27,54
43	21,2	376,7	388,6	28,06
44	22,2	380,1	392,8	28,01
45	22,4	379,4	391,8	28,03
46	22,5	379,2	391,8	28,02
			középérték :	28,034

Szénmonoxid

A szénmonoxidot nátriumformiátból tömény kénsavval állítottuk elő. A keletkező gázt nátriumhidroxidos és tömény kénsavas mosókon engedtük keresztül, majd foszforpentoxiddal és cseppfolyós levegővel szárítottuk. A szénmonoxidra vonatkozó kísérletek közül a 25—26. kísérletnél a vonatkozási gáz levegő volt, a 27—29. kísérleteknél pedig nitrogén, amelynek a molekulasúlyát az előző kísérleteinkben határoztuk meg. Éppen ezért a számolásnál a nitrogén molekulasúlyát 28,08-nak vettük. A szénmonoxid molekulasúlyára 28,26-ot nyertünk. A középértéktől való maximális eltérés 0,17%.

3. táblázat

Kísérleti szám	t C°	p_l	p_g	Molekulasúly
25	19,9	383,6	393,1	28,25
26	20,4	384,7	393,4	28,30
27*	20,9	396,3	392,6	28,28
28*	21,0	396,4	393,4	28,23
29*	21,1	362,1	359,1	28,25
			középérték :	28,26

* Vonatkozási gáz nitrogén.

Etilén

Reakciókinetikai célokra előállított gáz, amelyet etilalkoholból állítottunk elő alumíniumoxid katalizátoron. Az így nyert gázt kénsavas és nátriumhidroxidos mosás után nagyvákuumban frakcionáltan desztilláltuk. A 30. kísérletnél a vonatkozási gáz nitrogén, míg a 31—34. kísérleteknél levegő. Az etilén mért molekulasúlya így 28,10. Középértéktől számított maximális eltérés 0,07%.

4. táblázat

Kísérleti szám	t C°	p_l	p_g	Molekulasúly
30*	21,3	373,9	373,8	28,09
31	21,0	371,6	382,9	28,09
32	21,0	370,2	381,4	28,10
33	21,0	370,8	382,0	28,10
34	21,0	340,0	350,0	28,12
			középérték :	28,10

* Vonatkozási gáz nitrogén.

Argon

Az argon gázt acélpalackból vettük, nátriumhidroxidos és lúgos manganohidroxidos mosás és kénsavas szárítás után használtuk fel kísérleteinkhez. A molekulasúlyának meghatározására vonatkoznak a 35—37. és 39—40. számú kísérletek. Argon molekulasúlyára 39,50-ot kaptunk. A középértéktől való maximális eltérés 0,1%.

5. táblázat

Kísérlet száma	t C°	p_l	p_g	Molekulasúly
35	21,0	338,3	247,7	39,54
36	21,0	338,3	247,7	39,54
37	20,9	334,1	245,1	39,46
39	20,9	335,3	246,0	39,46
40	20,9	335,2	245,6	39,51
			középérték :	39,50

Gázok keverési arányának meghatározása

Gázok keverési arányának meghatározásánál először két-két méréssel megállapítottuk azon gázok molekulasúlyát, melyeknek keverési arányát kívántuk megkapni. Azután a most már ismert sűrűségű gázokat nyomásmérés alapján ismert arányban elegyítettük, majd meghatároztuk a gázelegy sűrűségét. A három adat ismeretében a %-os összetételt a következő egyenletek alapján számítottuk ki.

$$a = 100\,\frac{s_e - s_b}{s_a - s_b}$$

$$b = 100\,\frac{s_e - s_a}{s_b - s_a}$$

Pontosabb eredményeket kaptunk, ha a mérést nem közvetlenül a gázok elegyítése után eszközöltük, hanem néhány óra hosszáig az elegyet állni hagytuk, vagyis a gázok tökéletes elegyedéséhez időt biztosítottunk.

Kísérleteinkben nitrogén és argon, illetve argon és levegő gázpárokat használtunk fel keverési arány megállapítására. A nyert eredményeket a 6. táblázatban foglaljuk össze.

6. táblázat

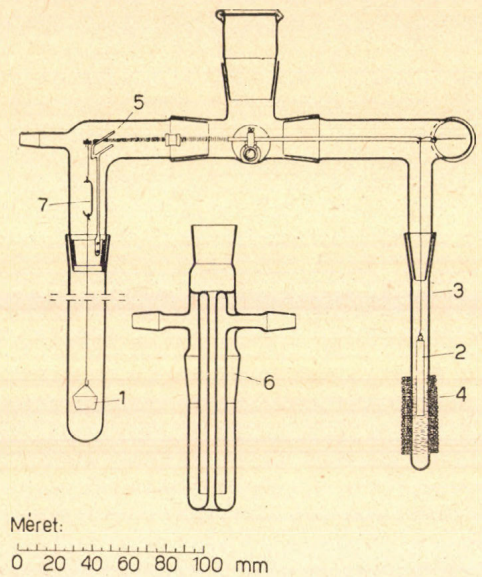
	Gázelegy			Gáz	s	p_a	Összetétel %-ban	
	p_l	p_g	s_e				bemért	talált
1	372,33	350,5	30,753	N_2	39,520	457,0	76,17	76,27
				A	28,025	143,0	23,83	23,73
				Összesen :		600,0	100,00	100,00
2	370,9	279,3	38,445	N_2	39,520	42,8	9,36	9,35
				A	28,025	414,5	90,64	90,65
				Összesen :		457,3	100,00	100,00
3	345,2	259,7	38,481	N_2	39,512	54,9	8,99	8,96
				A	27,999	556,0	91,01	91,04
				Összesen :		610,9	100,00	100,00
4	340,17	284,53	34,611	N_2	39,512	213,1	42,50	42,57
				A	27,999	288,3	57,50	57,43
				Összesen :		501,4	100,00	100,00
5	344,4	290,3	34,348	N_2	39,512	187,6	44,89	44,85
				A	27,999	226,2	55,11	55,15
				Összesen :		413,8	100,00	100,00
6	287,86	276,16	30,206	A	39,512	46,05	12,06	11,89
				Lev.	28,95	335,75	87,94	88,11
				Összesen :		381,80	100,00	100,00
7	359,55	356,27	29,217	A	39,512	13,85	2,21	2,53
				Lev.	28,95	614,15	97,79	97,47
				Összesen :		628,00	100,00	100,00

A táblázatban p_l, illetve p_g jelenti a vonatkozási gáz, illetve a gázelegy nyomását az elegy sűrűségének meghatározásánál, s_e az elegy sűrűsége, s a tiszta gázok sűrűsége és p_a a gázelegy összetétele parciális nyomásban kifejezve.

A mérés pontosságát adott körülmények között a legnagyobb hibát okozó eszköz szabja meg, amely a mi esetünkben a nyomás leolvasására szolgáló higanymanométer. A nullműszerként alkalmazott torziószálas mérleg érzékenysége messze túlhaladja a higanymanométer pontosságát. A nyomásmérés pontosságát oly módon próbáltuk megnövelni, hogy a higanyszál helyzetét katetométerrel állapítottuk meg. A mérés pontosságát azonban a katetométeres leolvasás sem fokozta, ami amellett bizonyít, hogy a Hg nagy fajsúlyánál fogva a nyomás érzékeny jelzésére alkalmatlan. Kívánatos lett volna a nyomásmérést más mérőfolyadékkal differenciálmanométer elrendezésben megoldani.

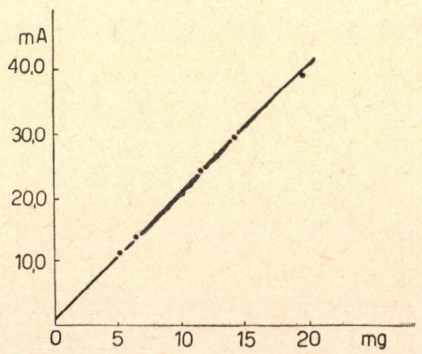
Gázadszorpció mérés

Abból a tényből kiindulva, hogy mérlegünk érzékenysége a terheléstől nagymértékben független, továbbá nagy mérési pontosságot biztosít és a mérést zárt rendszerben hajthatjuk végre, igyekeztünk felhasználását más feladatokra is kiterjeszteni. Kevés módosítással és elektromágneses kompenzációval kiegészítve, mérlegünket gázok adszorpciójának mérésére is felhasználhatjuk.* Mérlegünket erre a célra a következőképpen módosítottuk (l. 3. ábrát): a nagy térfogatú üveggömb helyére



3. ábra

vékony szálon egy ezüst vödröcskét (1) helyeztünk, amely az adszorbens befogadására szolgált. A mérlegkar másik oldalán, a kvarctű előtt, egy kis hornyot készítettünk, amelybe vékony rézszálon egy lágyvas rudacskát (2) függesztettünk fel. A lágyvas rudacska a mérleg burkolatához csiszolattal csatlakozó lezárt végű üvegcsőben (3) függött, amelynek külső felületére vékony rézhuzalból szolenoidot (4) tekercseltünk. A szolenoidra két 2 V-os akkumulátort kapcsoltunk, és az áramkörben folyó áram intenzitását Kohlrausch-dob segítségével változtattuk és ezt 100 mV méréshatárú 10 Ω belső ellenállású műszer segítségével mértük. Ez utóbbi végkitérését sönttel 100 mA-re növeltük. A szolenoid szerepe, hogy az adszorbens súlyának növekedése által létrejött forgatónyomatékot ellensúlyozza, illetve a mérlegkarnak a távcső fonálkeresztjére vonatkoztatott egyensúlyi helyzetét az áram intenzitásának változtatásával visszaállítsa. A szolenoid felső vége a lágyvas rudacskának kb. a középvonalánál volt. A szolenoid megfelelő méretezése esetén az áramintenzitás változása egyenesen arányos a súlygyarapodással. Torziós szálul a „Melodia extra E" hegedűhúr felelt meg legjobban. A mérlegrészt most is a formáját jól követő zárt üvegrendszerben helyeztük el. A mérlegrésznek az üvegrendszerbe való beerősítése a gázmérlegnél említett módon történt (l. az 1. ábra vízszintes metszetét). Mivel a mérleg itt is nullműszer, a mérlegkar kitérését kis ütközőkkel (5) szűkebb határok közé szorítottuk. A mérleg csiszolaton keresztül kapcsolódott a nagy vákuumot biztosító berendezéshez, a gáztartó lombikhoz, a MacLeod-manométerhez és a Hg-manométerhez. A mérleget a mérés megkezdése előtt kalibráltuk. A kalibrációt úgy hajtottuk végre, hogy az ezüst vödröcskébe az adszorbens helyettesítésére egy kis ólomsúlyt helyezve, a készüléket nagy vákuumig leszívattuk, majd az áram intenzitásának változtatásával a mérlegkar egyensúlyi helyzetét a fonálkeresztre állítottuk be. Ezután ismert súlyú, rézhuzalból készült lovasokat helyeztünk egyenként az ezüst vödröcskébe és leszívatás után mértük azt az áramintenzitást, amely a mérleg megváltozott egyensúlyi helyzetének visszaállításához szükséges volt. Ha a mérleget úgy állítottuk be, hogy 0 áramintenzitásnál egyensúlyi helyzetben legyen, akkor a kisebb súlyoknál a lineáristól eltérő értékeket kaptunk. Ezen oly módon segítettünk, hogy a mérleget úgy egyensúlyoztuk ki, hogy a kiindulási állapotban egyensúlyi helyzetét legalább 10—20 mA alapáramnál vegye fel. Az ampermérő méréshatárát azért választottuk 100 mA-nek, mert 20 mg súlyváltozásnak kb. 40 mA áramintenzitásváltozás felelt meg. Az áramintenzitás változását a terheléssel szemben ábrázolva, egyenest kaptunk, amit 4. ábra mutat.



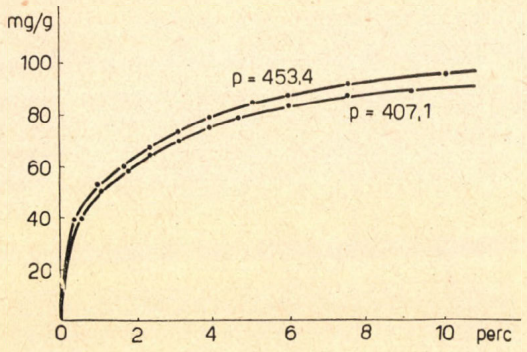
4. ábra

* Kísérleteink megkezdése után jelent meg *S. J. Gregg* cikke (J. Chem. Soc. London, 1438. 1955.), aki a lebegő mérleget használta fel elektromágneses kompenzációval gázadszorpció mérésére.

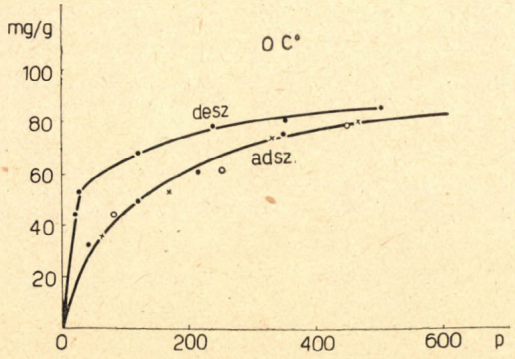
A kalibráció helyességét bizonyos időközönként ellenőriztük egy-két ismert súly lemérésével, azonban a kalibrációs görbe hosszabb idő eltelte után is változatlanul helyesnek bizonyult.

Mérlegünk pontossága $\pm 0{,}02$ mg, azonban érzékenysége a torziós szál feszítésével változtatható.

A gázadszorpció-méréseket aktív szén—ammónia, adszorbens—adszorbátum párral hajtottuk végre. 0,14—0,18 g aktív szenet mértünk be az ezüst vödröcskébe. Ezután a vödröcskét vékony üvegszövettel fedtük le, majd a torziós mérlegbe helyezve, egy óra hosszat erősen szívattuk. Az üvegszövettel való befedés azért vált szükségessé, mert különben a szén bemérése alatt adszorbeálódott gázok hirtelen deszorbeálódása folytán az aktív szén „kifújt", és így az adszorbens tömege megváltozott. A mérlegnek azon részét, mely az adszorbenst tartalmazó vödröcskét vette körül, víztermosztátba helyeztük, amelynek hőmérsékletét ultratermosztát segítségével 0,05 C°-on belül állandóra állítottuk be. A hőmérséklet állandósulása után beállítottuk az alapáramot, gázt bocsájtottunk az adszorbensre és egyre növekvő időközönként leolvastuk a súlynövekedést kompenzáló áram intenzitását. A mérés folyamata alatt a gáz nyomását állandó értéken tartottuk. Az áramintenzitás változását a kalibrációs görbe segítségével mg-ra átszámolva és ezt az idő függvényeként ábrázolva, nyertük az adszorpciósebességi görbéket. Mérlegünk segítségével az adszorpció kezdeti gyors szakasza is mérhető volt, mert a torziós szál lengései nagymértékben csillapítottak voltak. A következő, 5. ábrán két adszorpciósebességi görbét mutatunk be, melyeket 407,1 és 453 Hg-mm ammóniagáz nyomás mellett vettünk fel 0 C°-on.



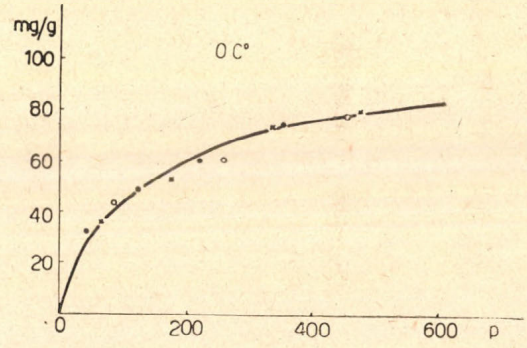
5. ábra



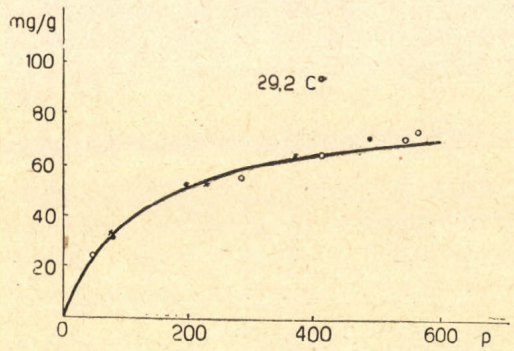
6. ábra

Olyan kísérletet is végeztünk, melynél a telítési adszorpció beállása után a nyomás csökkentésével az adszorbeált gázokat deszorbeáltattuk. Ezen kísérlet alapján aktív szén—ammónia esetében nagyfokú adszorpciós hiszterézist találtunk (6. ábra).

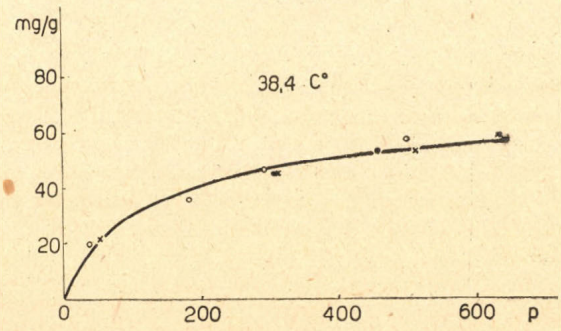
Adszorpciós sebességi méréseket az előző adszorbens—adszorbátum párral kiterjesztettük az adszorpciós izotermák felvételére is. Ezeknél a méréseknél a deszorbeáltatás után bizonyos nyomású gázt bocsájtva az adszorbensre, 1—1 ½ óra várakozás után leolvastuk a mérlegkar eredeti egyensúlyi helyzetének visszaállításához szükséges mA-eket és az egyensúlyi nyomást. A gáznyomás megnövelése után újabb leolvasásokat eszközöltünk. A mA értékeket az adszorbeált gáz mg-jaira és 1 g adszorbensre átszámolva nyertük az adszorpciós izotermákat. Egy-egy adszorpciós izotermát több különböző bemérés mellett vettük fel. A gáznyomásértékeket mindenütt 760 Hg-mm-es barométerállásra számoltuk át. Az egyes izotermákat három különböző adszorbens bemérés mellett 0, 29,2, 38,4 és 47,4 C°-on vettük fel. A mérési adatokat a 7. táblázat tartalmazza. A kísérleti adatok a mellékelt ábrák tanúsága szerint jó közelítéssel egy görbére esnek (7., 8., 9. és 10. ábra).



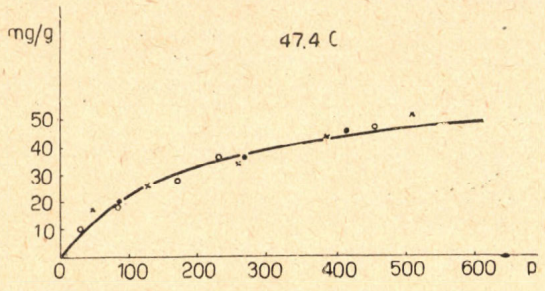
7. ábra



8. ábra



9. ábra



10. ábra

Az egyes izotermákat *Langmuir* egyenletével $a = \frac{a_\infty \cdot p}{b + p}$ közelítettük meg. Az egyes ábrákon a kihúzott görbék *Langmuir* egyenletével számolt izotermákat adják, ezek körül különböző jelzéssel a különböző bemérések esetében nyert kísérleti pontokat ábrázoltuk. Az izoterma egyenletében szereplő konstansok értékét az $a^{-1} = f(p^{-1})$ összefüggés alapján nyert egyenesek adataiból számítottuk ki. Az egyes hőmérsékleteken az izotermák egyenletei a következők :

0 C°-on $a = \frac{100 \cdot p}{126 + p}$ 29,2 C°-on $a = \frac{85{,}6 \cdot p}{133{,}3 + p}$

38,4 C°-on $a = \frac{65{,}7 \cdot p}{118{,}5 + p}$ 47,4 C°-on $a = \frac{60{,}5 \cdot p}{172 + p}$

Magasabb hőmérsékletű izotermák felvételénél — valamint a későbbi termogravimetriás mérésekre való felhasználásnál a mérlegkart és a torziós szálat a felmelegedéstől óvnunk kellett. E célból a vödröcske felfüggesztésére szolgáló fémhuzalt 4 mm belső és 43 mm külső átmérőjű vízzel hűtött köpennyel (3. ábra, 6.) vettük körül, amivel a felszálló gázokat szobahőmérsékletre hűtöttük le. A vödröcskét tartó fémszál hővezetéséből adódó felmelegedését oly módon küszöböltük ki, hogy a fémszálat két részből készítettük és a két részt vékony 2 cm hosszú üveghoroggal (3. ábra, 7) kapcsoltuk össze.

Egyéb felhasználási lehetőségek

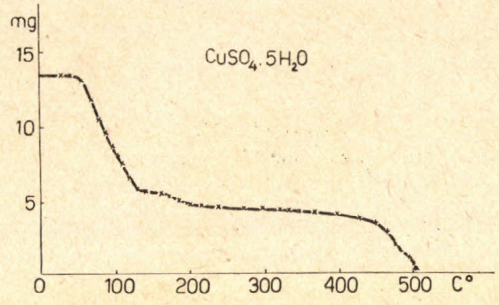
A gázadszorpciónál leírt elrendezésben mérlegünket termogravimetriás mérésekre is felhasználtuk. Termogravimetriás mérésekre való felhasználása azzal az előnnyel jár, hogy kevés anyagmennyiséggel végezhetjük kísérleteinket. Termogravimetriás modellkísérletül a $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ bomlását választottuk. Az anyagot felhasználás előtt 35 C°-on vákuumban súlyállandóságig szárítottuk. Az így előkészített anyagból 0,03 g-ot mértünk be, amely mellé fémezüst súlyt helyeztünk, hogy az alapáram 90 mV körül legyen. A fűtést alumínium tömbbel oldottuk meg, amelyre kívül samottgyöngybe cekaszspirált tekercseltünk. Felfűtési program 12 C°/1 perc volt. A nyert termogramunk

7. táblázat

Hőmérséklet	Bemérés : 0,1680 g Alapáram : 49,2 mA					Bemérés : 0,1657 g Alapáram : 45,9 mA					Bemérés : 0,1665 g Alapáram : 51,3 mA				
	mA	Δ_{mA}	mg	mg/g	p	mA	Δ_{mA}	mg	mg/g	p	mA	Δ_{mA}	mg	mg/g	p
0 C°	62,0	12,8	6,02	35,8	68,7	61,3	15,4	7,35	44,3	89,2	63,2	11,9	5,57	33,4	46,2
	67,7	18,5	8,92	53,1	175,4	66,6	20,7	10,07	60,7	260,0	68,3	17,0	8,17	49,0	125,9
	74,4	25,2	12,35	73,5	338,0	72,1	26,2	12,87	77,5	452,6	71,9	20,6	10,00	60,0	221,8
	76,5	27,3	13,44	79,9	427,7						76,6	25,3	12,42	74,5	354,4
											80,0	28,7	14,15	84,8	509,0
	Bemérés : 0,1636 g Alapáram : 48,0 mA					Bemérés : 0,1652 g Alapáram : 44,7 mA					Bemérés : 0,1690 g Alapáram : 50,1 mA				
29,2 C°	59,7	11,8	5,52	33,7	83,0	56,0	11,3	5,26	31,7	86,2	59,3	9,2	4,16	24,6	52,5
	65,9	17,9	8,62	52,7	232,3	63,0	18,3	8,82	53,2	198,0	69,3	19,2	9,26	54,8	287,8
	69,4	21,4	10,43	63,8	376,0	68,8	24,1	11,80	71,2	486,0	72,3	22,2	10,84	64,0	414,5
											74,5	24,4	11,95	70,7	547,9
											75,3	25,2	12,35	73,0	563,1
	Bemérés : 0,1711 g Alapáram : 56,6 mA					Bemérés : 0,1752 g Alapáram : 61,6 mA					Bemérés : 0,1730 g Alapáram : 58,0 mA				
38,4 C°	64,2	7,6	3,35	19,5	41,7	69,8	8,2	3,67	20,9	57,3	74,2	16,2	7,75	44,7	310,5
	69,5	12,9	6,08	35,5	180,7	77,8	16,2	7,75	44,2	312,7	77,1	19,1	9,23	53,3	454,1
	73,2	16,5	7,90	46,2	290,7	81,0	19,4	9,39	83,6	508,0	82,9	24,9	12,20	70,5	816,0
	76,8	20,2	9,8	57,3	496,1	82,5	20,9	10,16	57,9	633,5					
	Bemérés : 0,1783 g Alapáram : 59,6 mA					Bemérés : 0,1779 g Alapáram : 57,0 mA					Bemérés : 0,1675 g Alapáram : 48,0 mA				
47,4 C°	66,8	7,2	3,15	17,7	50,0	65,0	8,0	3,57	20,1	88,7	52,6	4,6	1,80	10,8	31,7
	69,7	10,1	4,63	26,0	129,0	70,7	13,7	6,45	36,3	273,5	55,0	7,0	3,05	18,2	86,0
	72,2	12,6	5,92	33,2	261,5	73,7	16,7	8,01	45,0	416,0	58,0	10,0	4,58	27,4	174,0
	75,6	16,0	7,65	42,8	387,5						60,9	12,9	6,07,	36,3	235,5
	78,2	18,6	8,97	50,3	510,0						64,2	16,2	7,75	46,3	458,5

(11. ábra) megegyezik *Erdey L.*, *Paulik F.* és *Paulik J.* által nyert termogrammal[5].

Mérlegünk ugyanezen elrendezésben szilárd fázisú bomlási reakciók sebességének mérésére is alkalmas. Mivel méréseinket vákuumban is végezhetjük, olyan zavaró mellékreakciókat is kiküszöbölhetünk, amelyek a gázhalmazállapotú termék és a visszamaradó szilárd anyag reakcióiból erednek.



11. ábra

A torziós mérlegünket a gázadszorpciónál leírt formájában reakciókinetikai vizsgálatokra is felhasználhatjuk, pl. a klórmonoxid esetében, vagyis általában olyan esetben, amikor a kiindulási anyag vagy a keletkező vég-, illetve köztitermék para- vagy diamágneses. Ekkor a reakcióelegyet erős mágnestérbe helyezve a folyamat súlyméréssel követhető. A nagy érzékenység miatt az egyes köztitermékek koncentrációjának pontos változása is követhető, ami más módszerrel nem érhető el.

A mérleg gyors és pontos méréseket biztosít, elkészítése házilag könnyen megoldható.

Összefoglalás

Az Archimedes-elv alapján működő „lebegő mérleg"-et a torziós mikromérleg megoldásával összekapcsolva gázok molekulasúlyának, sűrűségének és keverési arányának meghatározására alkalmas mérleg szerkeszthető. Ez kevés módosítással és elektromágneses kompenzációval kiegészítve gázadszorpciós mérésekre is alkalmas. Megfelelő méretezés esetén a kompenzáló áram intenzitása egyenesen arányos a súlygyarapodással. Aktív szén—ammónia, adszorbens—adszorbátum párral az adszorpció sebességét mértük és adszorpciós izotermákat vettünk fel, amelyeket *Langmuir* egyenletével közelítettünk meg.

A torziós mérleg az adszorpció mérésénél alkalmazott alakjában termogravimetriás mérésekre és szilárd fázisú bomlási reakciók vizsgálatára is felhasználható. Nagy érzékenysége következtében ($\pm$0,02 mg) a mágneses szuszceptibilitás mérésénél is alkalmazható.

Vielseitig anwendbare Torsionswaage für das chemische Laboratorium. *Z. Szabó* und *D. Király*

Die nach dem Archimedischen Prinzip funktionierende Schwebewaage vereinigt mit der Torsionsmikrowaage ist zur Bestimmung des Molekulargewichts, der Dichte der Gase, sowie ihres Mischverhältnisses geeignet. Sie ist mit gewisser Modifizierung und mit elektromagnetischer Kompensation ergänzt auch zu Gasadsorptionsmessungen geeignet. Im Falle entsprechender Dimensionierung ist die Intensität des kompensierenden Stromes der Gewichtsabnahme linear proportional. Mit dem Adsorbens—Adsorbatum Paare Aktivkohle—Ammonia, wurden die Adsorptionsgeschwindigkeiten gemessen und die Adsorptionsisothermen festgestellt, die durch die Langmuirschen Gleichung angenähert wurden.

Die Torsionswaage ist in ihrem bei Adsorptionsmessungen angewendeten Ausführung auch zu thermogravimetrischen Messungen und zur Untersuchung Zersetzungsreaktionen im festen Zustande anwendbar. Zufolge ihrer grossen Empfindlichkeit ($\pm$0,02 mg) ist sie auch bei Messung der magnetischen Suszeptibilität zu verwenden.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1956. VII. 11.

[5] *Erdey L., Paulik F* és *Paulik J.*: MTA VII. Oszt. Közl., 7. 55. 1955.

Etilén abszorpciójának sebessége vízben

NAGY FERENC

A háromfázisú heterogén katalitikus folyamatok (pl. katalitikus hidrogénezés, oxidálás stb.) sebessége több részletfolyamat sebességének eredője. Az első ilyen folyamat a gáz oldódása (abszorpciója) a folyadékban, melynek sebességét a háromfázisú reakciók viszonyainak megfelelő körülmények között eddig még nem vizsgálták.

A gáz abszorpciójának sebességét folyadékban az alábbi tényezők szabják meg:

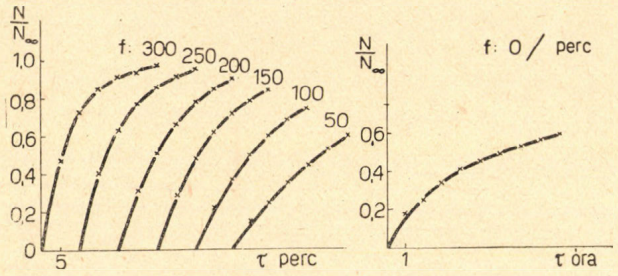
1. a folyadék anyagi minősége,
2. a gáz anyagi minősége,
3. a hőmérséklet,
4. a gáz nyomása,
5. a folyadék mennyisége,
6. a folyadék felületének és térfogatának viszonya,
7. az abszorpciós edény alakja,
8. a keverés módja,
9. a keverés sebessége.

Modellként etilén abszorpciójának sebességét határoztam meg 30 ml vízben, 15 C°-on, különböző nyomáson és keverési sebesség mellett a katalitikus hidrogénezés viszonyainak megfelelően[1] Kjeldahl-

[1] *Géczy I.*: Kandidátusi disszertáció. 1956.

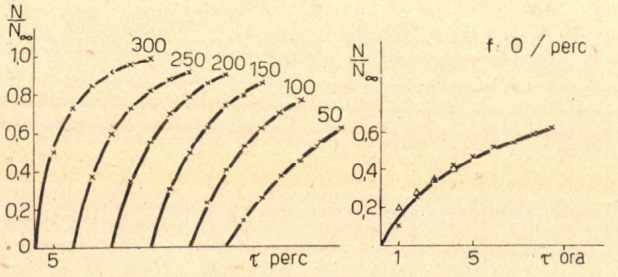
lombik alakú abszorpciós edényben, külső mágneses keverést használva[2].

A kísérleti eredmények az 1., 2. és 3. ábrán láthatók, hol fel vannak tüntetve 200, 300 és 400



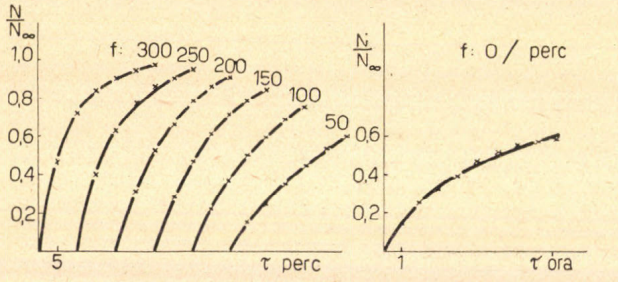
1. ábra

200 Hg-mm nyomású etilén abszorpcióképessége vízben különböző keverési sebesség mellett



2. ábra

300 Hg-mm nyomású etilén abszorpcióképessége vízben különböző keverési sebesség mellett



3. ábra

400 Hg-mm nyomású etilén abszorpcióképessége vízben különböző keverési sebesség mellett

Hg-mm parciális etilén-nyomás mellett a relatív oldott gázmennyiségek $\left(\frac{N}{N_\infty}\right)$ mint az idő (τ) függvényei a mágneses keverő különböző fordulatszámai *(f)* esetében. (Az egyes görbék abszcisszái 10—10 perccel el vannak tolva.)

Kísérleti eredmények kiértékelése

I.

Nyugvó víz esetén a gázoldódás folyamata a Nernst-féle oldási elmélet értelmében diffúziós folyamatnak tekinthető, azaz a folyadék gázzal érintkező felszínének pár molekula vastagságú rétege pillanatok alatt telítődik az adott hőmérsékletnek és gáznyomásnak megfelelő koncentrációig, és innen az oldott gázmolekulák a folyadék belsejébe csak diffúzió útján jutnak.

Az oldódás sebességére az előbb említettek alapján a II. Fick-törvény érvényes, azaz csak lineáris diffúziót feltételezve

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

hol c az oldat koncentrációja a gázra nézve, τ az idő, D a diffúzióállandó, x a felületre merőlegesen az oldat belsejébe mutató helykoordináta.

A fenti differenciálegyenletet a következő határfeltételek mellett kell megoldani :

a) A Nernst-féle oldási elméletnek megfelelően

$$c(0, \tau) = c_\infty \tag{2}$$

hol c_∞ az adott hőmérsékleten és nyomáson telített oldat koncentrációja.

b) Mivel kezdetben a folyadék nem tartalmaz gázt

$$c(x, 0) = 0 \tag{3}$$

c) Az L hosszúságú folyadékoszlopon túl az edény falán át nincs diffúzió, azaz határolt diffúzióval számolva

$$\frac{\partial c\,(L, \tau)}{\partial x} = 0 \tag{4}$$

Az (1) differenciálegyenlet a (2), (3) és (4) határfeltételek esetén a szokásos módon megoldva[3], az oldat koncentrációjára, mint az idő és a felülettől merőlegesen mért távolság függvényére a következő összefüggést kapjuk :

$$c = c_\infty \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\left(\frac{2n+1}{2L}\pi\right)^2 D \tau} \sin\left(\frac{2n+1}{2L}\pi x\right) \right] \tag{5}$$

A τ idő alatt oldott gázmennyiség *(N)*

$$N = \int_0^L q\, c\, dx \tag{6}$$

hol q az L hosszúságú folyadékréteg keresztmetszete.*

Az (5) és (6) egyenlet alapján :

$$N = c_\infty q L \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\left(\frac{2n+1}{2L}\pi\right)^2 D \tau} \right] \tag{7}$$

[2] A kísérleti berendezés és technika részletes ismertetését l. *Erdey-Grúz T.* és *Nagy F. :* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 395. 1956.

[3] *Nagy F. :* Kémiai kandidátusi disszertáció. Budapest, 1954. 60. old.

* A q és L, mivel a folyadékoszlop nem henger alakú, nem tekinthető a folyadékoszlop geometriai felületének és vastagságának, hanem csak egy fiktív értéknek, mely legfeljebb „effektív" keresztmetszetnek és rétegvastagságnak felel meg.

Figyelembe véve, hogy

$$N_\infty = c_\infty q L$$

(hol N_∞ az egyensúlyi abszorbeált mennyiség), a (7) egyenlet a következőképpen módosul:

$$N = N_\infty \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\left(\frac{2n+1}{2L}\pi\right)^2 D\tau}\right] \quad (8)$$

A (8) egyenletben szereplő végtelen összegnek $\tau > 0$ esetében csak az első tagját véve számításba, ez a következőképpen módosul:

$$N = N_\infty \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{4L^2} D\tau}\right) \quad (9)$$

illetve

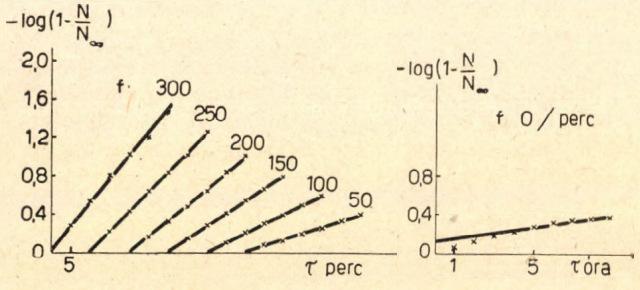
$$\log\left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) = \log\frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2}{4L^2} D \cdot \log e \cdot \pi \quad (10)$$

A 4., 5. és 6. ábra megfelelő görbéiből látható, hogy $\tau > 4$ óra esetén a kísérleti pontok a (10) egyenletnek megfelelően ábrázolva valóban egy egyenesre esnek, és az egyenesnek az ordinátával való metszéspontja —0,1, mely figyelembe véve a kísérleti hibát, jól megfelel a $\log\frac{8}{\pi} =$ —0,09-nak.

Az említett ábrák alapján az egyenesek iránytangense is kiszámítható és ebből a

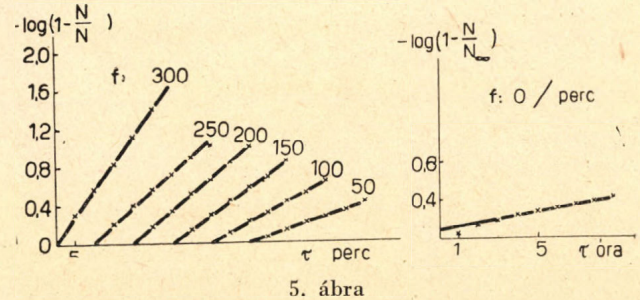
$$\frac{\pi^2}{4L^2} D = 0{,}077$$

Ezen érték segítségével a (8) egyenlet alapján kiszámíthatók az $\frac{N}{N_\infty}$ értékek $\tau < 4$ óra esetén is. Ezen pontok láthatók △ jelöléssel a 2. ábrán.



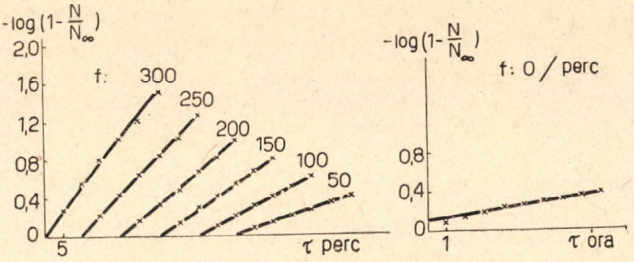
4. ábra

200 Hg-mm nyomású etilén abszorpcióképessége vízben különböző keverési sebesség mellett



5. ábra

300 Hg-mm nyomású etilén abszorpcióképessége vízben különböző keverési sebesség mellett



6. ábra

400 Hg-mm nyomású etilén abszorpcióképessége vízben különböző keverési sebesség mellett

II.

Keverés közben a gáz oldódásának sebessége nem tekinthető diffúziós folyamatnak, ami abból is kitűnik, hogy a (10) egyenletnek megfelelő módon ábrázolt kísérleti pontok olyan egyenesekre esnek (1., 4., 5. és 6. ábrát), melyek minden esetben az origóból indulnak ki.*

A gáz oldódásának folyamata keverés közben feltehetően a következőképpen megy végbe:

a) a folyadék felületi rétege a Nernst-féle oldási elméletnek megfelelően pillanatok alatt telítődik az adott hőmérsékletnek és nyomásnak megfelelő gázkoncentrációig;

b) a keverés hatására a felületi réteg a keverés sebességétől függően állandóan megújul, és így mindig újabb folyadékmennyiség telítődik.

c) a keverés hatására a folyadék belsejébe került felületi réteg egyenletesen eloszlik, azaz mivel a felületről az oldat belsejébe irányuló diffúzió igen lassú, a pár molekula vastagságú felületi rétegtől eltekintve, a folyadékban nincs koncentrációgradiens.

A fent vázolt mechanizmusnak megfelelően a gáz abszorpciójának sebessége a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 v \quad (c_\infty = c) \quad (11)$$

hol v az oldat térfogata és $k_1 v$ az időegység alatt a felületen telítődő folyadék térfogata.

Figyelembe véve, hogy

$$v\,c = N \quad \text{és} \quad v\,c_\infty = N_\infty \quad (12)$$

a (11) differenciálegyenlet megoldása

$$N(0) = 0 \quad \text{és} \quad N(\infty) = N_\infty \quad (13)$$

határfeltételek mellett

$$N = N_\infty (1 - e^{-k_1 \tau}) \quad (14)$$

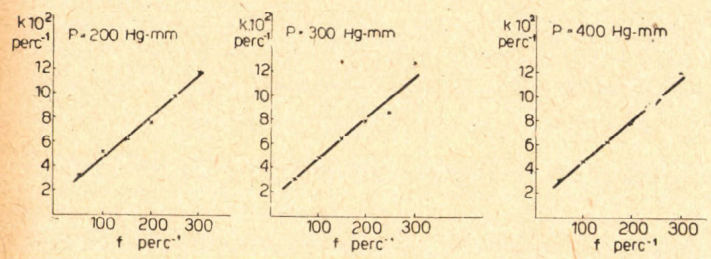
illetve

$$\log\left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) = -k_1 \log e \cdot \tau \quad (15)$$

A 4., 5. és 6. ábrák megfelelő görbéiből látható, hogy a (15) egyenletnek megfelelően ábrázolt kísérleti értékek valóban az origóból kifutó egyenesre esnek. Ezen görbék alapján kiszámított k_1 értékek,

* Az egyes görbék abszcisszái 10—10 perccel el vannak tolva egymáshoz képest.

mint ahogy az a 7. ábrán látható, függetlenek a gáz nyomásától. Mindkét kísérleti eredmény bizonyítja az oldódás mechanizmusáról alkotott elképzelés helyességét.



7. ábra

A keverés hatásossága különböző nyomású etilén vízben való oldódása esetén

A k_1 tényező nagysága, mely a keverő fordulatszámával lineárisan változik, felhasználható a keverés hatásosságának jellemzésére (7. ábra). k_1-nek a keverés sebességével való növekedése elsősorban a felület megnövekedésétől származik. A folyadék a keverés hatására ugyanis forgásba jön, és így a keverő fordulatszámától függően kisebb vagy nagyobb görbületi sugarú homorú folyadékfelszín alakul ki. Az adott viszonyok mellett ez a felületnövekedés nem éri el a legnagyobb fordulatszám esetén sem a nyugvó folyadékfelület kétszeresét sem. k_1 értéke viszont, ha a fordulatszám 50-től 300/percig változik, kb. ötszörösére nő. Ily mértékű növekedését a k_1-nek a felületnövekedésen kívül valószínűleg a megnövekedett konvekció okozza, mely meggyorsítja a felületi réteg cserélődését.

Összefoglalás

1. Meghatároztam vízben különböző nyomáson és keverési sebesség mellett 15 C°-on etilén oldódási sebességét.

2. Megállapítást nyert, hogy nyugvó folyadékban a gáz oldódása diffúziós folyamat.

3. Keverés közben a gáz oldódási sebességét nem a diffúzió sebessége határozza meg.

4. Keverés közbeni abszorpció sebességére egy egyenletet vezettem le, azon elképzelés alapján, hogy a folyadék felületi rétege oldási egyensúlyban van a gáztérrel, és az oldódás sebességét ezen felületi réteg cserélődési sebessége szabja meg. A kísérleti eredmények jól megfelelnek az így levezetett egyenletnek.

5. Az oldódás sebességére levezetett egyenletben szereplő k_1 tényező értéke független a gáz nyomásától, a keverési sebességgel lineárisan változik, és így felhasználható a keverés hatásosságának megítélésére.

Lösungsgeschwindigkeit des Äthylens in Wasser.
F. Nagy

Wir haben Folgendes festgestellt :

1. In ruhender Flüssigkeit ist die Lösung des Gases ein Diffusionsvorgang.

2. Unter Rührung ist die Lösung des Gases kein Diffusionsvorgang mehr, sondern lässt sich formal durch einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erster Ordnung beschreiben.

3. Die Lösungsgeschwindigkeit des Gases unter Rührung lässt sich durch eine Gleichung beschreiben, die auf der Annahme beruht, dass sich die Oberfläche der Flüssigkeit im Lösungsgleichgewicht mit der Gasphase befindet und die Lösungsgeschwindigkeit durch die Austauschgeschwindigkeit der Flüssigkeitsorberfläche bestimmt wird.

4. Die »Reaktionsgeschwindigkeit« die die Lösungsgeschwindigkeit kennzeichnet, ist vom Gasdruck unabhängig und ändert sich linear mit der Umlaufszahl des Rührers. Die »Geschwindigkeitskonstante« lässt sich also zur Beurteilung der Wirksamkeit der Rührung verwenden.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett : 1956. VII. 12.

Elektródok potenciálváltozása váltóáram hatására

DÉVAY JÓZSEF

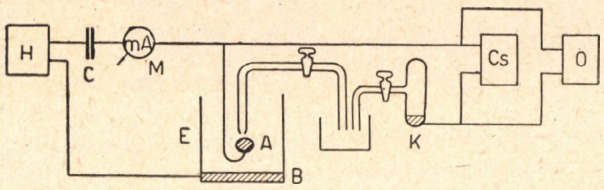
A higany elektród polarizációs kapacitására vonatkozó méréseim,[1,2] valamint aszimmetrikus szinuszáramnak a higany elektródon észlelt diffúziós áramot növelő hatásának vizsgálata[3] alkalmával arra a jelenségre lettem figyelmes, hogy aránylag nagy intenzitású szinuszáramok a higany elektródpotenciálját megváltoztatják. Az alábbiakban erre a jelenségre vonatkozóan, higany és ezüst elektródokon végzett vizsgálataimat ismertetem.

[1] *Dévay J.* és *B. Triznyai M.* : Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 325. 1954.
[2] *Dévay J.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 185. 1956.
[3] *Dévay J.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 148. 1956.

Mérési módszer és mérési eredmények

Az elektródoknak szinuszáram hatására bekövetkező potenciálváltozásait az 1. ábrán közölt kapcsolásban mértem. A *H* hangfrekvenciás generátor áramát a *C* 1 μF-os kondenzátoron mint váltóáramú ellenálláson keresztül az *E* edényben elhelyezett *A* vizsgálandó elektródon és a cella másik, *B* elektródján át vezettem. A szinuszáram erősségét *M* műszerrel mértem. Az *A* elektród *K* n kalomel elektródhoz viszonyított potenciáljának időbeli középértékét, valamint annak a szinuszáram hatására létrejövő megváltozását *Cs* egyenfeszültségű csővoltmérővel, az elektródpotenciál periodikus

ingadozásának amplitudóját pedig *O* katódsugár-oszcilloszkóppal mértem.



1. ábra

A higany elektróddal való mérés esetén az *A* 0,21 cm² felületű higany elektród idézett közleményemben[1] leírt kiképzésű volt, *B* pedig az edény fenekén levő Hg-réteg volt. A méréseket 0,1 mólos KNO_3-oldatban végeztem, melyből a mérések előtt az oldott oxigént tisztított nitrogén átbuborékoltatásával távolítottam el. A vizsgált elektródnak a n kalomel elektródhoz mért „alappotenciálját" $Hg_2(NO_3)_2$-nek az oldathoz való adagolásával változtattam, és különböző alappotenciálokból kiindulva vizsgáltam különböző intenzitású és frekvenciájú szinuszáramoknak az elektródpotenciált megváltoztató hatását. Az eredményeket az 1. táblázat A) oszlopa tartalmazza. Láthatjuk az adatokból, hogy az elektródpotenciálnak a *Cs* csővoltmérőn észlelt értéke szinuszáram hatására negatív irányba tolódik el és a potenciál megváltozása annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása, illetve az elektródpotenciál periodikus változásának amplitudója.

Az ezüst elektródokkal való mérés esetén az *A* elektród 0,52 cm², a *B* elektród pedig 6,75 cm² látszólagos felületű ezüstlemez, az elektrolit pedig 0,1 mólos K_2SO_4-oldat volt, nitrogén átbuborékoltatásával oxigénmentesítve. Ebben az esetben az elektród alappotenciálját Ag_2SO_4-nak az oldathoz való adagolásával változtattam. Az *A* és *B* elektródra vonatkozólag a 2. táblázat A) oszlopában feltüntetett mérési eredményekből az előbbiekkel megegyező következtetéseket vonhatunk le, hozzátéve még azt, hogy ugyanazon erősségű szinuszáram esetén az elektródpotenciál eltolódása és a potenciál periodikus változásának amplitudója annál kisebb, minél nagyobb az elektród látszólagos felülete.

A közölt adatokon kívül megmértem a 0,21 cm² felületű higany elektródnak 0,1 mólos KNO_3-oldatban és a 0,52 cm² látszólagos felületű ezüst elektród-

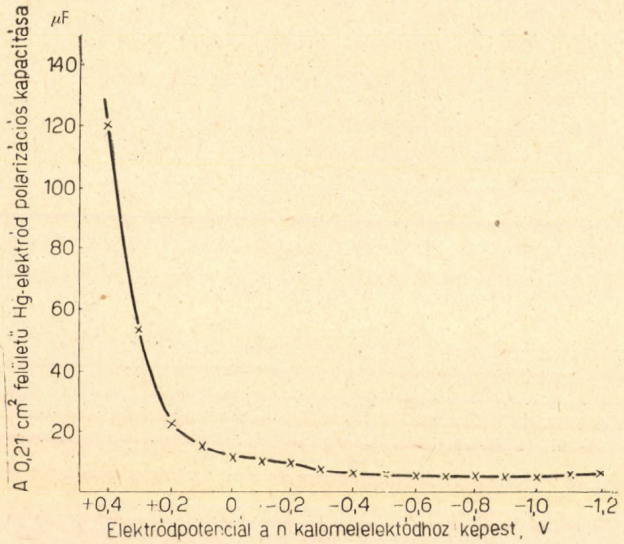
1. táblázat

Hg elektród				A)		B)	
Elektródfelület, cm²	Elektród „alappotenciálja" az n kalomel elektródhoz képest, V	A szinuszáram frekvenciája, Hz	A szinuszáram effektív áramerőssége, mA	Az kalomel elektródhoz képest észlelt potenciál a szinuszáram behatásakor, V	A szinuszáram hatására létrejött periodikus potenciálváltozások mért amplitudója, V	Az elektródpotenciál számított időbeli középértéke a n kalomel elektródhoz képest, V	A szinuszáram hatására létrejött periodikus potenciálváltozások számított amplitudója, V
0,21	+0,213	500	5	+0,187	0,21	+0,189	0,22
			10	+0,133	0,41	+0,129	0,44
			15	+0,066	0,61	+0,053	0,67
	+0,225	500	10	+0,153	0,38	+0,152	0,40
			15	+0,083	0,60	+0,065	0,64
	+0,270	50	1	+0,236	0,24	+0,229	0,25
			2	+0,126	0,62	+0,106	0,65
	+0,362	500	15	+0,350	0,13	+0,339	0,18
			20	+0,312	0,25	+0,317	0,27
			30	+0,216	0,58	+0,232	0,60

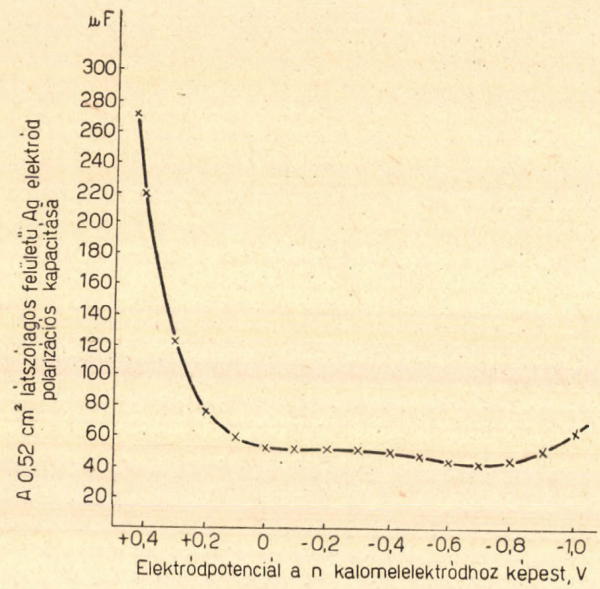
2. táblázat

Ag-elektród				A)		B)	
Elektród látszólagos felülete, cm²	Elektród „alappotenciálja" a n kalomel elektródhoz képest, V	A szinuszáram frekvenciája, Hz	A szinuszáram effektív áramerőssége, mA	A n kalomel elektródhoz képest észlelt potenciál a szinuszáram behatásakor, V	A szinuszáram hatására létrejött periodikus potenciálváltozások mért amplitudója, V	Az elektródpotenciál számított időbeli középértéke a n kalomel elektródhoz képest, V	A szinuszáram hatására létrejött periodikus potenciálváltozások számított amplitudója, V
0,52	—0,099	500	15	—0,100	0,25	—0,102	0,26
			30	—0,102	0,43	—0,108	0,52
			60	—0,116	0,67	—0,133	0,96
			100	—0,138	1,00	—0,259	1,45
	+0,260	500	30	+0,245	0,28	+0,230	0,30
			60	+0,175	0,54	+0,147	0,60
			100	+0,110	0,78	+0,010	0,93
6,75	+0,187	500	20	+0,183	0,08	+0,178	0,19
			40	+0,178	0,15	+0,153	0,40
			60	+0,175	0,17	+0,112	0,55

nak 0,1 mólos K_2SO_4-oldatban különböző elektródpotenciálokon levő polarizációs kapacitását szünetes négyszögáram segítségével *Erdey-Grúz* és *Kromrey*[4] módszere szerint, idézett közleményeimben[1,2] ismertetett berendezéssel. A mérési eredményeket a 2. és 3. ábra tartalmazza. Az ábrákban a pozitív és negatív áramlökésekből számított kapacitások középértékét tüntettem fel.



2. ábra



3. ábra

Az eredmények kiértékelése

Az 1. és 2. táblázat adatai a 2. és 3. ábrával összevetve arra mutatnak, hogy az elektródok potenciáljának szinuszáram hatására negatív irányba bekövetkező eltolódását a polarizációs kapacitásnak az elektródpotenciállal való változása okozza, amely adott potenciál környezetében általában nem szimmetrikus: negatívabb potenciálok felé a kapacitás csökken, a pozitívabb potenciálok irányában pedig nő. Ennek következtében a szinuszáram hatására bekövetkező periodikus potenciálváltozások az alappotenciáltól negatív irányba nagyobbak, mint pozitív irányba. A csővoltmérőn tehát, melyen a rákapcsolt műszer tehetetlensége folytán az elektródpotenciál időbeli középértékét észleljük, a leolvasott elektródpotenciál negatív irányba tolódik el.

A polarizációs kapacitásnak mint az elektródpotenciál függvényének ismeretében számításokat végezhetünk arra vonatkozólag, hogyan tolja el adott erősségű szinuszáram az elektródpotenciál időbeli középértékét.

Az elektróddal a szinuszáram által $t = 0$-tól t időpontig közölt Q_t töltést integrálással kaphatjuk meg:

$$Q_t = \int_0^t i_m \sin t \, dt$$

ahol i_m az áramerősség maximális értéke. A fenti töltés hatására az elektródpotenciál az E_0 alappotenciálról E_t értékre tolódik el, és a potenciál megváltozásával együtt megváltozik az elektród polarizációs kapacitása $C = C(E)$ is. Az elektród közepes $C_{c,t}$ kapacitását a $t = 0$-tól t-ig terjedő időintervallumban, illetve E_0-tól E_t-ig terjedő potenciálintervallumban integrálással nyerhetjük:

$$C_{0,t} = \frac{\int_{E_0}^{E_t} C(E)\, dE}{E_t - E_0}$$

Ezek alapján a t időpontban fennálló elektródpotenciál:

$$E_t = \frac{Q_t}{C_{0,t}} = \frac{\int_0^t i_m \sin t \, dt}{\frac{\int_{E_0}^{E_t} C(E)\, dE}{E_t - E_0}}$$

E_t értékeit különböző t időpontokra kiszámítva és a nyert E_t értékek időbeli középértékét véve a feltevés helyessége esetén megkapjuk a váltóáram hatására kialakult elektródpotenciálnak a csővoltmérőn észlelt értékét. A feladat ilyen megoldása azonban nehézkes, mert nem ismerjük a $C(E)$ függvény analitikus alakját. Közelítően azonban egyszerűbben is megoldható a feladat.

Ha t_1-től t_2-ig terjedő időintervallum kicsi, akkor az intervallum közepes időpontjában az áramerősség

$i_m \sin\left(t_1 + \frac{t_2 - t_1}{2}\right)$, az intervallum alatt az elektróddal közölt töltés közelítő értéke pedig

$$i_m \sin\left(t_1 + \frac{t_2 - t_1}{2}\right) \cdot (t_2 - t_1)$$

Az így kapott töltést osztva a t_1 időpontnak megfelelő E_{t_1} elektródpotenciálhoz tartozó $C_{E_{t_1}}$ polarizációs kapacitással, megkapjuk a t_1-től t_2-ig terjedő időszak alatti elektródpotenciál-változás közelítő értékét $\Delta E_{t_1, t_2}$-t.

[4] *T. Erdey-Grúz* és *G. G. Kromrey*: Z. phys. Chem., *A. 186.* 248. 1940.

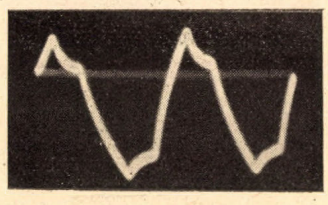
$$\Delta E_{t_1,\,t_2} \cong \frac{i_m \sin\left(t_1 + \frac{t_2 - t_1}{2}\right) \cdot (t_2 - t_1)}{C_{E_{t_1}}}$$

A különböző t_1 időpontokhoz tartozó $\Delta E_{t_1, t_2}$ értékeket grafikusan ábrázolva megkapjuk az elektródpotenciál időbeli periodikus változását közelítő pontossággal leíró görbét, amelyből az elektródpotenciál periodikus változásának amplitudója, valamint grafikus integrálással az elektródpotenciál időbeli középértéke meghatározható.

Az ily módon nyert értékeket az 1. és 2. táblázat B) oszlopai tartalmazzák higany, illetve ezüst elektródokra. A 6,75 cm² látszólagos felületű ezüst elektród polarizációs kapacitását a 0,52 cm² látszólagos felületű elektródon mért kapacitásokból számítottam ki oly módon, hogy az elektródok polarizációs kapacitását arányosnak vettem látszólagos felületükkel. A számításoknál az időintervallumokat a τ periódusidő 24-ed részére korlátoztam, azaz $t_2 - t_1 = \frac{\tau}{24}$ volt.

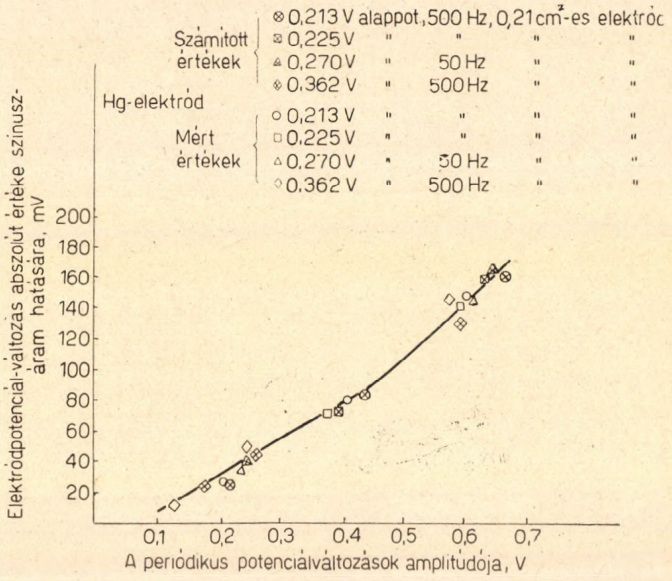
Az adatokból láthatjuk, hogy az elektródpotenciálok időbeli középértéke a számítás szerint is annál negatívabb értékre tolódik el, minél nagyobb a szinuszáram erőssége, illetve az elektródpotenciál periodikus ingadozásának számított értéke. Az A) és B) oszlopok összehasonlításakor azonban kitűnik, hogy az egyes áramerősségeknél az elektródpotenciál és az amplitudó számított és mért értékei között jelentős eltérés van. A számított amplitudók minden esetben nagyobbak, mint a mért amplitudók.

Ezen eltérés magyarázatát abban kereshetjük, hogy idézett közleményeimben[1,2] ismertetett feltevés alapján a kettősréteg külső fegyverzetének áramlökés hatására való áttöltődése időben lejátszódó folyamat, az áttöltődés sebessége annál nagyobb, minél nagyobb a kettősréteg külső fegyverzetében felhalmozott töltésmennyiség elmaradása a megfelelő egyensúlyi töltéstől. Így a 4. ábrán láthatóan

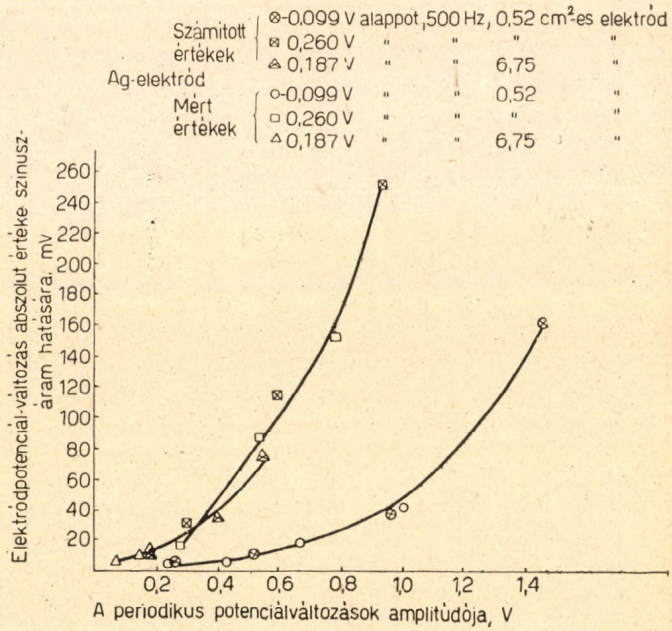


4. ábra

a higany elektródnak állandó intenzitású áramlökéseket szolgáltató szünetes négyszögáram hatására bekövetkező potenciálváltozásait leíró oszcillogramon a töltési időszakok végén a potenciálváltozás lassabb, mint a töltés megindulásának pillanatában, mert itt nagyobb a külső fegyverzet töltésének az egyensúlyi állapottól való elmaradása. Az ábrán láthatóan az elektród a töltési időszakok végén nagyobb kapacitásként szerepel, mint a töltési időszakok elején. (Az idő az ábrán balról jobbra halad.) Mivel a polarizációs kapacitást *Erdey-Grúz* és *Kromrey* módszere szerint a töltési időszakok elején észlelt potenciálváltozásokból határoztam meg, érthető, hogy a 2. és 3. ábrában közölt kapacitásértékek kisebbek, mint az elektródnak nagyobb amplitudójú potenciálváltozásai esetén az áramlökések közben elért egyes elektródpotenciálokhoz tartozó valódi kapacitásértékek, vagyis az ábrákban feltüntetett kapacitásokkal számított amplitudók nagyobbak, mint a valóságos mért amplitudók. Ezüst elektródokon is a 4. ábrához hasonló jellegű oszcillogramokat kaptam, így a fenti meggondolás itt is érvényesnek látszik.



5. ábra



6. ábra

Az említett hiba kiküszöbölésére az 5. és 6. ábrán az elektródpotenciál szinuszáram hatására észlelt és számított változásainak abszolút értékét nem mint a szinuszáram erősségének, hanem mint a periódikus elektródpotenciál-változások mért és

számított amplitudóinak függvényét tüntettem fel higany és ezüst elektródok esetén. Az ábrák szerint az elektródpotenciál-változásoknak az egyes alappotenciálokon mért és számított értékei jó közelítéssel azonos görbén feküsznek, tekintetbe véve a számítás közelítő voltát is. Ez a körülmény tehát alátámasztja azt, hogy az elektródpotenciál időbeli középértéke váltóáram hatására a C (E) függvény aszimmetrikus alakja miatt tolódik el.

Összefoglalás

0,1 mólos KNO_3-oldatba merülő higany elektród és 0,1 mólos K_2SO_4-oldatba merülő ezüst elektród potenciálja szinuszáram hatására időbeli középértékben negatív irányba tolódik el. Az elektródpotenciál eltolódását az elektródok polarizációs kapacitásának az elektródpotenciállal való változása okozza, amely a vizsgált potenciálok körül nem szimmetrikus. Ennek következtében az elektródnak szinuszáram hatására bekövetkező periodikus potenciálváltozásai negatív irányba nagyobbak, mint pozitív irányba. A potenciáleltolódás mért és a polarizációs kapacitás változása alapján számított értékei kielégítően megegyeznek egymással.

Elektrodenpotentialänderung auf Einfluss von Wechselstrom. *J. Dévay*

Der zeitliche Mittelwert des Potentials einer in 0,1 M KNO_3-Lösung tauchenden Quecksilberelektrode und einer in 0,1 M K_2SO_4-Lösung tauchenden Silberelektrode wird auf Einfluss von Sinusstrom in negativer Richtung verschoben. Die Verschiebung wird durch die Änderung der Polarisationskapazität mit dem Elektrodenpotential verursacht, da die Änderung der Polarisationskapazität in der Umgebung der untersuchten Potentiale nicht symmetrisch ist. Infolge dessen sind die periodischen Potentialänderungen der Elektrode auf Einfluss des Sinusstroms in negativer Richtung grösser, als in positiver Richtung. Die Übereinstimmung der gemessenen und der auf Grund der Änderung der Polarisationskapazität berechneten Werte der Potentialverschiebung ist befriedigend.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. VIII. 1.

Alumíniumalkoholátok vizsgálata

Alumíniumklóralkoholátok, valamint alumíniumklóralkoholátok sósavas komplexének előállítása és termikus bontása

TOKÁR GÉZA és SIMONYI ISTVÁN

Előző dolgozatunkban[1] beszámoltunk alumíniumhalogénalkoholátokkal a Meerwein—Ponndorf—Verley redukciónál végzett kísérleteink egy részéről. Ismertettük az alumíniumhalogénalkoholátok előállításának egy módját.

Megállapítottuk, hogy az alumíniumizopropilátképzésnél a reakció megindulásának elősegítésére az oldathoz adott széntetraklorid a folyamat közben parciálisan reduktív dehalogéneződik és az abszolút körülmények között keletkező sósav hatására alumíniumklórizopropilát képződik. A reakcióhoz elegendő mennyiségű széntetrakloridot adva, elérhető volt, hogy reakciótermékként tiszta alumíniumklórizopropilátot kapunk. A széntetraklorid helyett bromoformot vagy jodoformot alkalmazva a megfelelő bróm-, illetve jódizopropilát képződött.

A fenti módszert tovább tanulmányozva azt találtuk, hogy alumíniumklóralkoholátok előállítására nem minden esetben alkalmazható. Az alkoholát-képzésnél adagolt széntetraklorid egyes esetekben olyan hevessé teszi a reakciót, hogy az nem tartható kézben (pl.: normál alumíniumklórpropilát készítésénél). A sósavnak az egyes alkoholokban való rossz oldhatósága miatt különösen magas hőmérsékleten csak részben keletkezik alumíniumklóralkoholát (a keletkezett sósav ilyen esetekben eltávozik a reakcióközegből, pl.: alumíniumbenzilát készítésénél).

Általánosan használható módszert keresve azt találtuk, hogy alumíniumklóralkoholátok készíthetők egyszerűen oly módon, hogy az eddig ismert módszerek valamelyikével elkészítjük a megfelelő alumíniumalkoholátot, majd számított mennyiségű száraz sósavgázt vezetünk a reakciókeverékbe. Ilyenkor az alumíniumalkoholát egyik alkoxidcsoportja klóratommal cserélődik ki (I). Ily módon a különböző alumíniumklóralkoholátok elkészíthetők.

Érdekesnek láttuk megvizsgálni, hogy ha 1 mól alumíniumalkoholáthoz nem 1, hanem 2 mól sósavat adunk, alumíniumdiklóralkoholátot kapunk-e?

A kísérletek azt mutatták, hogy ebben az esetben nem alumíniumdiklóralkoholát, hanem $AlCl(OR)_2 \cdot HCl$ (II) összetételű komplex keletkezik. A komplexvegyületet legtöbb esetben sikerült kristályos formában előállítanunk.

$$Al(OR)_3 + HCl \longrightarrow \underset{\text{I}}{AlCl(OR)_2} + HOR$$

$$AlCl(OR)_2 + HCl \longrightarrow \underset{\text{II}}{AlCl(OR)_2 \cdot HCl}$$

$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9,\ C_6H_5,\ C_6H_5CH_2$

[1] *Gál Gy., Tokár G., Simonyi I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 268. 1956.

A sósavat nagy feleslegben alkalmazva változatlanul a két mól sósav hatására keletkező komplexet kaptuk meg. Legtöbb esetben a reakciókeverék nem is veszi fel a további sósavat, csak átbuborékol a rendszeren. A komplexvegyületek száraz helyen változás nélkül eltarthatók.

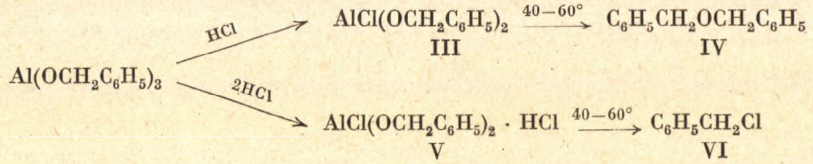
Kristályos vegyület alakjában előállítottuk az alumíniumklórmetilát, -etilát, -izopropilát, -tercier-izobutilát, -fenolát, -benzilát sósavas komplexét. A normál-alumíniumklórpropilát sósavas komplexe oldószerekben igen jól oldódik, s így kristályosan nem tudtuk előállítani.

A komplex vegyületeket vizsgálva azt találtuk, hogy már enyhe melegítés hatására bomlást szenvednek. Először alumíniumklórizopropilát sósavas komplexszel végeztünk vizsgálatokat.

Ha az alumíniumklórbenzilát benzilalkoholos keverékét 40—60 C°-ra melegítettük, az oldatba ment, majd hirtelen fehér kocsonyás tömeggé állt össze. Az anyagot megvizsgálva azt találtuk, hogy az alumíniumklórbenzilátból 40—60 C°-on dibenzil-éter (IV) keletkezett.

Ha az alumíniumbenziláthoz 2 mól sósavat adtunk, megkaptuk az alumíniumklórbenzilát sósavas komplexét (V).

Az alumíniumklórbenzilát komplex benzilalkoholos keverékét 40—60 C°-ra melegítve, az anyag itt is hasonlóan az alumíniumklórbenzilátnál tapasztaltakhoz, kocsonyás tömeggé állt össze. A képződött anyagot megvizsgálva azt benzilkloridnak (VI) találtuk.



Az anyagot száraz desztillációnak alávetve azt találtuk, hogy már 80 C°-on sósavgáz fejlődése mellett folyadék desztillált át. A ledesztillált anyagot megvizsgálva, azt fő tömegében izopropil-kloridnak és izopropilalkoholnak találtuk. Kisebb mennyiségben diizopropilétert is tartalmazott a párlat. Alumíniumklórizopropiláttal is elvégezve a száraz desztillációt, 140 C°-nál kezdődött a bomlás és 200 C°-ig emelve a hőmérsékletet, a desztillátum ebben az esetben is tartalmazott izopropil-kloridot és diizopropil-étert, de sokkal kisebb mennyiségben, mint a sósavas komplex esetében. A desztillátum fő tömege izopropilalkohol volt.

Megvizsgáltuk az etil-, normál- és izopropil-, valamint a tercier-butilalkohol alumíniumklór-alkoholát sósavas komplexét. Azt találtuk, hogy minden esetben a bomlás már 60—80 C°-on megindult és bomlástermékként alkilhalogenidet, kevés dialkilétert és alkoholt kaptunk.

Aromás oxivegyületeket vizsgálva kísérleteket végeztünk alumíniumfenoláttal és -benziláttal. Ha fenol és alumíniumfólia keverékét higanyklorid és széntetraklorid jelenlétében 100 C°-on melegítettük, narancssárga ömledék keletkezett. Az alumínium oldódásakor a széntetrakloridból reduktív dehalogénezéssel képződött sósav hatására csak kis mennyiségben keletkezett alumíniumklórfenolát, mert a sósav eltávozott a reakcióelegyből.

Ha az ily módon készített alumíniumfenolátba 1 mól sósavat vezettünk, alumíniumklórfenolát keletkezett. Két mól sósav hatására az alifás alumíniumklóralkoholáthoz hasonlóan itt is az alumíniumklórfenolát sósavas komplexét kaptuk meg.

Az alumíniumklórfenolát sósavas komplexet desztilláló készülékben 290 C°-ig melegítve, sósavfejlődés mellett csak fenol desztillált át.

Benzilalkoholból alumíniumbenzilátot készítve (széntetraklorid jelenlétében itt is csak kis mennyiségű alumíniumklórbenzilát keletkezett), majd 1 mól sósavgázt belevezetve megkaptuk a kristályos alumíniumklórbenzilátot (III).

Ha az alumíniumbenzilátnál a sósavbevezetésnél hűtésről nem gondoskodtunk, a reakcióelegy felmelegedett és a fenti reakciók azonnal lejátszódtak.

A komplexek vizsgálatát tovább folytatjuk.

Kísérleti rész

Alifás alumíniumklóralkoholátok előállítása

Szobahőfokon 1 mól alumíniumalkoholátot elkevertünk 800 ml alkohollal (minden esetben az alumíniumalkoholáttal azonos alkoholt használtunk), és állandó keverés mellett 1 mól száraz sósavgázt vezettünk bele. Gázbevezetés után szobahőfokon 1/2 órát kevertük, majd a kivált alumínium-halogénalkoholát kristályokat leszűrtük. A nucsson vízmentes alkohollal kimostuk, parafint és kénsavat tartalmazó exszikkátorban szárítottuk.

Az előállított alumíniumklóralkoholátokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Alumíniumklórfenolát előállítása

Egy visszacsepegő hűtővel ellátott lombikba 5,4 g alumíniumfóliát, 0,2 g higanykloridot, 100 g fenolt és 30 ml széntetrakloridot tettünk. A keveréket 100 C°-os fürdőben az alumínium oldódásáig melegítettük. Narancsvörös szirupot kaptunk, mely alumíniumfenolát mellett 8—10% alumíniumklórfenolátot is tartalmazott. Állandó keverés mellett szobahőfokon 6,6 g száraz sósavgázt vezettünk bele, majd 50 ml éterrel elkevertük, 48 órai állás után a kivált alumíniumklórfenolátot lenuccsoltuk, éterrel mostuk. Vákuumexszikkátorban szobahőfokon szárítottuk.

Nyeredék 30 g.

Alumíniumklóralkoholát sósavas komplex készítése

Hasonló módon jártunk el, mint az alumíniumklóralkoholát készítésénél, azzal a különbséggel, hogy 2 mól sósavgázt vezettünk a reakcióelegybe.

Kristályosan előállítottuk az alumíniumklórmetilát, -etilát, -izopropilát, -tercier-butilát, -fenolát és -benzilát sósavas komplexét. Ezek adatait a 2. táblázat mutatja.

Az alumínium-normál-klórpropilát sósavas komplexe mézsűrű alkoholos oldatot ad, melyből bepárlással sem lehet kikristályosítani, mert elbomlik.

Alumíniumklórfenolát sósavas komplex

Hasonló módon jártunk el, mint az alumíniumklórfenolát esetében, azzal a különbséggel, hogy 14 g sósavgázt vezettünk a reakciókeverékbe. 48 órai állás után nuccsoltuk, éterrel mostuk. Szobahőfokon vákuumexszikkátorban szárítottuk.

Nyeredék: 31,4 g.

Alifás alumíniumklóralkoholátok sósavas komplexének termikus bontása

Olajfürdővel ellátott csiszolt desztilláló készülékbe 0,5 mól alumíniumhalogénalkoholát sósavas komplexet mértünk be, a hőmérsékletet úgy az anyagban, mint a távozó páráknál mérve lassú melegítés mellett desztilláltuk oly módon, hogy a lombikba szerelt saválló acélkeverővel az anyagot időnként kézzel megkevertük.

A desztillátumot sós jéggel hűtött szedőbe fogtuk fel. Az olajfürdő hőmérsékletét lassan 250 C°-ig emeltük. A kapott desztillátumot frakcionált desztillálásnak vetettük alá. A különböző frakciókkal végeztük el az analitikai vizsgálatokat.

1. táblázat

Vegyület neve	Képlet	Molekulasúly	Nyeredék %	Cl %, számított	Cl %, talált	Al %, számított	Al %, talált	Oldhatóság		
								alkohol	benzol	kloroform
Alumíniumklórmetilát	$ClAl(OCH_3)_2$	124,49	60*	28,41	28,01	21,68	21,00	gyengén +	+	+
Alumíniumklóretilát	$ClAl(OC_2H_5)_2$	152,53	65*	23,13	23,05	17,7	17,52	gyengén +	+	+
n-Alumíniumklórpropilát	$ClAl(OC_3H_7)_2$	180,60	70—75	19,63	19,5	14,93	14,38	gyengén +	+	+
i-Alumíniumklórpropilát	$ClAl(i—OC_3H_7)_2$	180,60	70—75	19,63	20,01	14,93	14,7	gyengén +	+	+
t-Alumíniumklórbutilát	$ClAl(terc—OC_4H_9)_2$	208,59	60	17,01	17,20	19,90	12,20	gyengén +	+	+
Alumíniumklórfenolát	$ClAl(OC_6H_5)_2$	248,53	60,5	14,2	14,0	10,8	10,9	**	+	+
Alumíniumklórbenzilát	$ClAl(OCH_2C_6H_5)_2$	286,56	81	12,3	12,0	9,4	9,2	gyengén		

* Az oldószer kétharmadát ledesztilláltuk, majd hűtve kristályosodott ki az anyag.
** Alifás alkoholban hidegen elegyítve alifás alumíniumklóralkoholát és fenol keletkezett.

2. táblázat

Vegyület neve	Képlet	Molekulasúly	Nyeredék %	Cl %, számított	Cl %, talált	Al %, számított	Al %, talált	Oldhatóság	
								benzol	kloroform
n-Alumíniumklórmetilát sósavas komplex	$ClAl(OCH_3)_2 \cdot HCl$	160,95	53*	44,1	43,9	16,78	16,4	+	+
Alumíniumklóretilát sósavas komplex	$ClAl(OC_2H_5)_2 \cdot HCl$	188,98	70	37,52	37,40	14,28	14,05	+	+
Alumíniumklórizopropilát sósavas komplex	$ClAl(OC_3H_7)_2 \cdot HCl$	217,05	65—70	32,68	32,45	12,43	12,27	+	+
Alumíniumklór-tercier-butilát sósavas komplex	$ClAl(terc.\text{-}OC_4H_9)_2 \times \times HCl$	245,05	75	28,94	28,7	11,02	10,78	+	+
Alumíniumklórfenolát sósavas komplex	$ClAl(OC_6H_5)_2 \cdot HCl$	284,98	55	25,7	25,1	9,48	9,1	+	+
Alumíniumklórbenzilát sósavas komplex**	$ClAl(OCH_2C_6H_5)_2 \times \times HCl$	313,03	52	25,2	24,8	9,6	9,3	+	+

* Az oldószer kétharmad része ledesztillálva jegelve kristályosodott ki.
** Jól oldódik benzilalkoholban.

Alumíniumklórnormálpropilát sósavas komplex bontása

Mivel az anyag alkoholban jól oldódik, nem kristályos anyagból indultunk ki, hanem alkoholos oldatból. Először az alkohol desztillált le, majd a hőmérséklet visszaesett és az ezután átdesztilláló párlatot külön felfogva frakcionáltuk.

A desztillátum 50%-a normál-propilklorid volt.
Analízis : C_3H_7Cl
Számított : Cl : 45,15%
Talált: Cl : 44,92%
Fs. : 0,882/15 C°
Fp.: 46 C°

A desztillátum 9%-a dipropiléter : $C_6H_{14}O$
Analízis :
Fs.: 0,742/20 C°
Fp.: 91 C°

A desztillátum 32%-a propilalkohol volt.
Analízis :
F s.: 0,800/20 C°
Fp.: 97 C°

Alumíniumklórizopropilát sósavas komplex bontása

A desztillátum 56%-a izopropilklorid : i-C_3H_7Cl
Analízis :
Számított : Cl : 45,15%
Talált : Cl : 44,2%
Fs.: 0,852/15 C°
Fp.: 36 C°

8% diizopropiléter : i-$C_6H_{14}O$
Fs.: 0,722/20 C°
Fp.: 69°

28% izopropilalkohol : i-C_3H_7OH
Analízis :
Fs.: 8,790/20 C°
Fp.: 82 C°

Alumíniumklórtercierbutilát sósavas komplex bontása

A desztillátum 61%-a : tercier-butilklorid : terc.-C_4H_9Cl
Számított : Cl : 38,31%
Talált : Cl : 38,10%
Fs.: 0,845/15 C°
Fp.: 50 C°

28% tercier-butilalkohol : terc.-C_4H_9OH
Analízis :
Fs.: 0,779/20 C°
Fp.: 81 C°

A desztillálást elvégeztük alumíniumklóretilát sósavas komplexszel is, de az alacsony forrpontok miatt kvantitatív kiértékelést nem végeztünk.

Alumíniumklórbenzilát készítése és átalakítása dibenziléterré

Egy visszacsepegő hűtővel ellátott lombikban 13,5 g alumíniumfóliát, 0,5 g higanykloridot, 2 ml széntetrakloridot és 250 ml benzilalkoholt tettünk. 100 C°-on az alumínium teljes oldódásáig melegítettük. Ezután állandó keverés mellett szobahőfokon 17,8 g száraz sósavgázt vezettünk bele. Az alumíniumklórbenzilát kristályosan kiválott. Nuccsoltuk, benzinnel mostuk és exszikkátorban szobahőfokon szárítottuk. Nyeredék : 116 g.

Jól oldódik benzolban, rosszul benzilalkoholban és benzinben.

Ha a keveréket vagy a kipreparált alumíniumklórbenzilátot 40—60 C°-ra melegítettük, pár perc múlva kocsonyás tömeggé állt össze. 500 ml 20%-os kénsavval oldódásig kevergettük a savas-vizes részt a benzilalkoholos résztől elválasztva vízzel kimostuk, vízmentes nátriumszulfáttal szárítottuk, majd frakcionáltuk. A fenti reakciókeverék esetében :

Nyeredék : 60 g dibenziléter
Fs.: 1,0355/20 C°
Fp.: 295—297 C°

10,1 g benzilklorid
Fs.: 1,1/20 C°
Fp.: 179 C°
Számított : Cl : 28%
Talált : Cl : 27,8%

Alumíniumklórbenzilát sósavas komplex készítése és átalakítása benzilkloriddá

Hasonló módon jártunk el, mint az alumíniumklórbenzilát előállításánál, azzal a különbséggel, hogy 35,5 g száraz sósavgázt vezettünk a reakciókeverékbe.

500 ml benzinnel 8 órát kevergetve a kiválott kristályokat nuccsoltuk, benzinnel és kevés éterrel mostuk, exszikkátorban szobahőfokon szárítottuk. Nyeredék : 81,5 g.

A reakciókeveréket a benzines kikeverés előtt, vagy a kristályos alumíniumklórbenzilát sósavas komplexe 40—60 C°-ra melegítve pár perc múlva kocsonyás tömeggé állt össze.

500 ml 20%-os kénsavval elkevertük, a savas-vizes résztől a benzilalkoholos részt elválasztottuk, vízmentes nátriumszulfáttal szárítottuk, frakcionáltuk.

A fenti reakciókeverék esetében :

Nyeredék : 88 g benzilklorid
Fs.: 1,09/20 C°
Fp.: 179 C°
Számított : Cl : 28%
Talált : Cl : 27,9%

15 g dibenziléter
Fs.: 1,0351/20 C°
Fp.: 295—297 C°

Összefoglalás

A szerzők azt találták, hogy alumíniumalkoholátok alkoholos oldatába sósavgázt vezetve 1 mól alumíniumalkoholáthoz 1 mól sósav esetében alumíniumklóralkoholátokat, 2 mól sósav esetében az alumíniumklóralkoholátok sósavas komplexét kapták. Az alumíniumklóralkoholátokat s ezek sósavas komplexét sikerült kristályos formában előállítani.

A komplexvegyületek hő hatására (40 C°-tól) bomlást szenvednek, alkilhalogenid, dialkiléter és alkohol keletkezése közben.

Előállították az alumíniumklórfenolátot és benzilátot, valamint ezek sósavas komplexeit. Azt találták, hogy az alumíniumklórbenzilátból 40—60 C°-on jó nyeredékkel dibenziléter, az alumíniumklórbenzilát sósavas komplexéből benzilklorid keletkezik.

Die Untersuchung von Aluminiumalkoholaten.
G. Tokár und *I. Simonyi*

Die Verfasser erfanden, dass wenn man Salzsäuregas in die Alkohollösung der Aluminiumalkoholaten führt, so erhält man zu 1 Mol Alumi-

niumalkoholat im Falle 1 Mol Salzsäure Aluminiumchloralkoholate ; im Falle 2 Mol Salzsäure erhält man das salzsaure Komplex der Aluminiumchloralkoholaten. Es gelang die Aluminiumchloralkohoholate und deren salzsaures Komplex in Kristallform zu erzeugen.

Die Komplexverbindungen erleiden auf Wärmeeinwirkung (von 40° C) eine Zersetzung nebst Entstehen von Alkilhalogenid, Dialkiläther und Alkohol.

Verfasser haben das Aluminiumchlorphenolat und -Benzylat hergestellt, wie auch das salzsaure Komplex derselben. Sie haben gefunden dass aus dem Aluminiumchlorbenzylat bei 40—60° C Temperatur mit guter Ausbeute Dibenzyläther und aus dem salzsauren Komplex des Aluminiumchlorbenzylats Benzylchlorid entsteht.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Laboratóriuma.

Érkezett : 1956. VIII. 1.

N,O-Diacilvegyületek szelektív O-dezacilezése

GÁL GYÖRGY és KRASZNAI ISTVÁNNÉ

Az alumíniumalkoxidok hatásosan katalizálják karbonsavészterek alkoholízisét[1, 2]. Ketoésztereket *Meerwein* szerint redukálva redukciós termékként ezért a megfelelő oxisav-izopropilészterét kapjuk[3]. Az átészteresedés folyamán az észter alkohol komponensének megfelelő alumíniumalkoxid keletkezik[4].

$$3\,R{-}COOR' + Al(OC_3H_7\text{-}i) \longrightarrow 3\,R{-}COOC_3H_7\text{-}i + Al(OR')_3$$

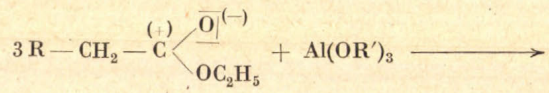
Az N-acil, valamint az acetál- és éter-kötés alumíniumalkoxid hatására csak erélyes körülmények között kismértékben vagy egyáltalán nem szenved változást. Az alumíniumalkoxidok e tulajdonsága lehetőséget nyújtott N,O-diacilvegyületek szelektív O-dezacilezésére kizárva annak lehetőségét, hogy a reakció körülményei között az acilaminocsoport alkoholízist szenvedjen[5].

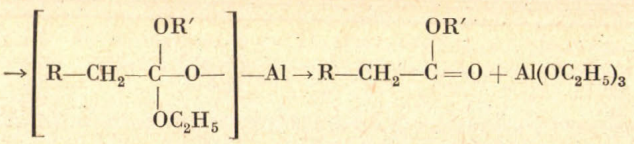
Az átészteresedés viszonylag enyhe körülmények között lejátszódik. Ecetsav, benzoesav, p-toluolszulfonsav észterei könnyen átészterezhetők. A nitrobenzoesavészterek viszont a legtöbb esetben nem észtereződtek át és hosszú reakcióidő eltelte után is csak minimális mérvű volt a dezacileződés. Az 1-p-nitrofenil-2-acetamino-etanol-p-nitrobenzoát 10 órás, alumíniumizopropilát-oldattal való forralás után is, 80%-ban változatlanul volt a reakcióelegyből izolálható.

Az átészteresedés absz. izopropilalkoholos, benzolos, diklóretános oldatban 70—80 C° körüli hőmérsékleten 1—3 óra alatt lejátszódik. A fenilacetát alumíniumizopropilát, illetve alumíniumklórizopropilát reakcióját benzolos oldatban tanulmányoztuk. A benzol az átészteresedés folyamán keletkező izopropilacetáttal nem képez azeotrop elegyet, s így lehetőségünk volt, azonos körülmények között elvégzett átészteresedési folyamatok sebességének összehasonlítására. A reakcióelegyből az időegységben ledesztillált benzol—izopropilacetát keverékben meghatároztuk az egyes komponensek arányát törésmutató, illetve elszappanosítási szám alapján.

A sztöchiometrikusnál nagyobb mennyiségben alkalmazott alumíniumizopropilát esetében, a reakcióelegyhez adott 20—30% $Cl \cdot Al(OC_3H_7 - i)_2$ az átészteresedés sebességét növelte. Az alumíniumklórizopropilát mennyiségét 60% fölé emelve, vagy a csupán sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazott alumíniumizopropilát 20—30%-át klóralkoholáttal helyettesítve, az átészteresedés sebessége nem nő, illetve a keletkezett és kidesztillálható izopropilacetát mennyisége az elméleti érték alatt marad, jeléül annak, hogy az átészteresedéssel párhuzamosan olyan folyamatok is megindultak, melyek az alumíniumalkoholát, illetve halogénalkoholát bomlását idézték elő.

Az alumíniumhalogénalkoholát által katalizált Meerwein-redukciónál észlelt folyamatok[7, 10] analógok az átészteresedés folyamán megfigyelt eme jelenségekkel s így valószínűleg az átészteresedés mechanizmusát legjobban az a formulázási mód fejezi ki, mely közbenső lépésként a koordinációs komplex képződését tételezi fel[6].

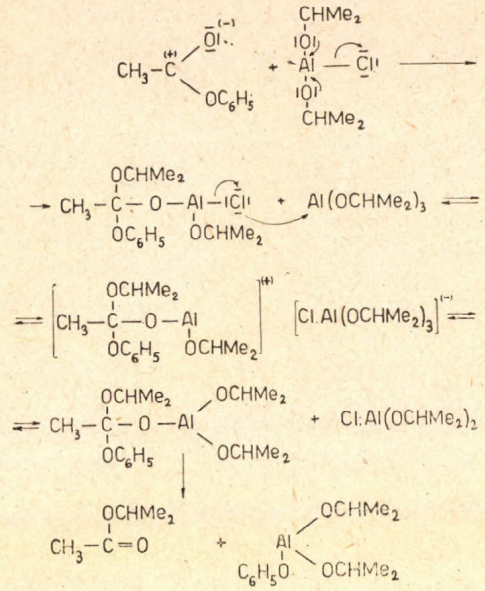




Alumíniumklórizopropilát jelenlétében az átészteresedés sebessége nagyobb, mert a Cl-atom $-I_s$ effektusa nagymértékben elősegíti az Al és az észter karbonil-csoportjának O atomja közötti koordinációs kötés létrejöttét.

[1] *Fehlandt, Adkins :* J. Amer. Chem. Soc., *57.* 193. 1935.
[2] *Hatch, Adkins:* J. Amer. Chem. Soc., *59.* 1694. 1937.
[3] *Schenk :* J. prakt. Chem., (2) *134.* 215. 1932.
[4] *R. H. Baker :* J. Amer. Chem. Soc., *60.* 2673. 1938.
[5] *K. W. Rosenmund, F. Zymalkowski, E. Güssow :* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., *286/58.* 324. 1953.
[6] *J. Klosa :* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., *287/59.* 129. 1954.
[7] *Gál Gy., Tokár G., Simonyi I. :* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 268. 1955.
[10] *Gál Gy. és Krasznainé :* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 183. 1957.

Fenilacetát esetében :



magyarázzák[10]. *Tokár* és *Simonyi* alumíniumhalogénalkoholátok „sósavas komplexének" termikus bontásával alkilhalogenideket izolált[11].

E helyen csak röviden összefoglalva, az alumíniumhalogénalkoholátok bomlása három irányban haladhat, analóg módon a bórsavészter halogénszármazékainak bomlásával[12]; alkilkloridot eredményező bomlás, eliminációs reakció folytán olefinképződés és diszproporcionálódás.

Az alumíniumklórizopropilát és fenilacetát reakciójánál tehát nem keletkezik egyértelműen difenoxialumíniumklorid, hanem az átészteréződéssel egyidejűleg megindul az alumíniumklórizopropilát bomlása.

Az alumíniumklórizopropilát benzolos oldatát több órán át melegítve a fenti bomlástermékek nem mutathatók ki. Fenilacetát jelenlétében a bomlás már néhány perces melegítés hatására bekövetkezik. Az alumíniumklórizopropilát bomlását az átészteréződés folyamán keletkező difenoxialumíniumklorid diszproporcionálódása következtében keletkező $AlCl_3$ indítja meg. Az $AlCl_3$ mint erős elektrofil reaktáns elősegíti, illetve lehetővé teszi az alumíniumklórizopropilát-molekulában az Al — Cl-kötés heterolízisét, mely bevezető lépése a bomlási folyamatnak.

1. $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2 + 2\ C_6H_5O \cdot COCH_3 \longrightarrow Cl \cdot Al(OC_6H_5)_2 + 2\ CH_3COOC_3H_7\text{-}i$
2. $2\ Cl \cdot Al(OC_6H_5)_2 \rightleftarrows Al(OC_6H_5)_3 + C_6H_5O \cdot AlCl_2$
3. $2\ C_6H_5O \cdot AlCl_2 \rightleftarrows AlCl_3 + Cl \cdot Al(OC_6H_5)_2$
4. $3\ Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2 \longrightarrow Al_2O_3 + Al(OC_3H_7)_3 + 3\ C_3H_7Cl\text{-}i$
5. $3\ Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2 \longrightarrow Al_2O_3 + Al(OC_3H_7)_3 + 3\ HCl + 3\ CH_3 \cdot CH{=}CH_2$*

E folyamatok — feles alumíniumizopropilát hiányában — az alumíniumklórizopropilát, illetve az átészteréződés folyamán keletkezett „új" alumíniumhalogénalkoholát bomlásával indulnak meg. A bomlás iránya az alumíniumhalogénalkoholát szerkezetétől függően több irányú lehet. A bomlást befolyásoló tényezők az alumíniumhalogénalkoholát relatív termostabilitása és a molekula felépítésében részt vevő R-gyökök térszerkezet és elektronkonfigurációja.

Fenilacetátot alumíniumklórizopropiláttal benzolos oldatban reagáltatva, a ledesztillált benzol izopropilacetát-tartalma csökkent és összmennyisége jelentősen az elméleti érték alatt maradt. Izopropilacetáton kívül reakciótermékként izopropilklorid, propén, kis mennyiségű sósav keletkezett. Az illékony részek ledesztillálása után visszamaradt reakcióterméket vízzel megbontva, fenolt, változatlan kiindulási anyagot (fenilacetát) és kis mennyiségű o-oxiacetofenont tudtunk izolálni, illetve kimutatni. Valószínűleg a fenti okokra vezethető vissza, hogy miért nem ért el kedvező eredményeket *K. W. Rosenmund*[8] fenolglikozidok új szintézisével kapcsolatos vizsgálatai során savanyú alumíniumalkoholátklorid[9] használata esetén.

A fenti, bomlás következtében keletkező reakciótermékek megjelenését az alumíniumhalogénalkoholátok stabilitásával kapcsolatos vizsgálataink

A 3. egyenlet értelmében keletkező $AlCl_3$ hatására a fenilacetát, a reakció körülményei között kismérvű Fries-átrendeződést szenvedett és a reakciótermékek között oxiacetofenon is kimutatható volt.

Feleslegben alkalmazott (4—6-szoros sztöchiometrikus mennyiség) alumíniumizopropilát mellett az alumíniumklórizopropilát bomlása nem volt megfigyelhető, és az utóbbi 10—20% (összes alumíniumizopropilátra számolva) az átészteréződés sebességét növelte.

Kísérleti rész

Általános módszer N,O-*diacilvegyületek* O-*dezacilezésére*

0,1 mól diacilvegyületet 60—100 ml absz. benzolban, izopropilalkoholban, diklóretánban, kloroformban vagy a fenti oldószerek keverékében oldottuk, a dezacilezendő vegyület oldhatósági viszonyaitól függően. Az oldathoz 0,1—0,15 mól alumíniumizopropilát 60 ml benzolos oldatát és 20 ml 1 mólos $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ benzolos oldatát adtuk[13]. 1—3 órai visszafolyás melletti forralás után az oldószert csökkentett nyomáson ledesz-

* A keletkezett sósav mennyisége kevesebb mint az 5. egyenlet szerint számított érték, mert az a 4. és 5. egyenletek szerint képződő alumíniumizopropiláttal reagálva újból alumíniumklórizopropiláttá alakul.

[8] *K. W. Rosenmund, E. Güssw :* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., *287/59.* 38. 1954.

[9] *H. Ulich, W. Nespital :* Z. physik. Chem., *A. 165.* 294. 1933.

[10] *Tokár G.* és *Simonyi I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 100. 1957.

[11] *M. F. Lappert :* J. Chem. Soc., 1768. 1956.

[12] *Gál Gy., Földesi M., Krasznainé :* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 5. 1957.

tiáltuk és a száraz maradékot 3—5-ször 50—60 ml 90%-os alkohollal 30—30 percig forraltuk. A szűrt és egyesített alkoholos oldatokat csökkentett nyomáson bepároltuk és a maradékot a vegyület sajátságainak megfelelően tisztítottuk.

Metil-(4-tozilamino-fenil)-karbinol

5,4 g (0,2 mól) alumíniumból készített alumíniumizopropilát, alumíniumklórizopropilát oldatához (400 ml izopropilalkohol)[14] 28,9 g (0,1 mól) p-toluolszulfonilaminoacetofenont adtunk. A reakcióelegyet 5 órai visszafolyás melletti forralás után csökkentett nyomáson szárazra pároltuk, majd 3 × 300 ml 90%-os alkohollal 30—30 percig forraltuk. Az egyesített alkoholos oldat bepárlása után visszamaradt terméket (27,8 g) benzol—petroléter keverékéből kristályosítottuk. Nyeredék 22,1 g. Op. 112 C°

Analízis: $C_{15}H_{17}O_3NS$ (291,36)
Számított: N: 4,81%, S: 11,00%
Talált: N: 4,67%, S: 10,92%

1. táblázat

N és O *alifás kötésben*

Dezacilezendő vegyület	Oldószer	Reakció-idő	Kapott termék, op.-ja, nyeredék
N-Benzoil-β-acetoxi--β-feniletilamin op.: 113°[14]	Benzol+ izopropil-alkohol 1 : 1	25'	β-Benzamino-α--fenil-etilalkohol op.: 143 C°[15] 83%
2-Benzamino-1--fenil-propanol-(1)--benzoát (N,O-dibenzoil-dl--norpszeudoefedrin) op.: 168°[16]	Benzol+ izopropil-alkohol 2 : 1	35'	2-Benzamino-1-fenil-propanol-(1) (N-benzoil-dl-norpszeudoefedrin) op.: 128 C°[17] 78%

2. táblázat

N és O *aromás kötésben*

Dezacilezendő vegyület	Oldószer	Reakció-idő	Kapott termék, op.-ja, nyeredék
(3-Acetamino-fenil)--acetát op.: 101°	Benzol+ izopropil-alkohol 2 : 1	25'	3-Acetaminofenol op.: 149°[18] 92%
(3-Benzamino--fenil)-benzoát op.: 153°	,,	30'	3-Benzaminofenol op.: 179°[18] 98%
(4-Acetamino-fenil)--acetát op.: 151°	,,	25'	4-Acetaminofenol op.: 168°[18] 93%
(4-Benzamino-fenil)-benzoát op.: 235°	,,	40'	4-Benzaminofenol op.: 215°[18] 95%
(4-Benzaminofenil)--acetát op.: 171°	,,	35'	4-Benzaminofenol op.: 217° 96%

3. táblázat

N *aromás*, O *alifás kötésben*

Dezacilezendő vegyület	Oldószer	Reakció-idő	Kapott termék, op.-ja, nyeredék
(2-Acetamino-benzil)-acetát op.: 95°[19]	Benzol	25'	2-Acetamino-benzil-alkohol op.: 116°[19] 78%
(2-Acetamino--benzil)-benzoát op.: 110°[19]	Kloroform+ izopropil-alkohol 1 : 1	30'	2-Acetamino--benzil-alkohol op.: 116°[19] 83%
(2-Benzamino--benzil-)benzoát op.: 132°[19]	Izopropil-alkohol	35'	2-Benzamino--benzil-alkohol op.: 95°[19] 75%
(2-Benzamino--benzil)-acetát op.: 115°[19]	Benzol+ izopropil-alkohol 2 : 1	25'	2-Benzamino--benzil-alkohol op.: 95° 78%
[Metil-(4-tozil--amino-fenil)--karbin]-tozilát op.: 117°	,,	35'	Metil-(tozilamino--fenil)-karbinol op.: 112° 93%

[Metil-(4-tozilamino-fenil)-karbin]-tozilát

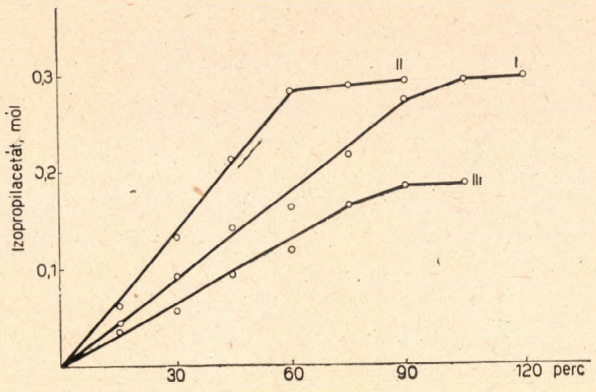
14,55 g (0,05 mól) metil-(4-tozilamino-fenil)-karbinolt 35 ml piridinben oldottunk, hozzáadtunk hűtés közben 10,48 g (0,055 mól) tozilkloridot. Az oldatot 50 órai szobahőfokon való állás után jeges vízre öntöttük. Az olajosan kivált termék rövid idő alatt átdermedt, leszűrtük és 5%-os hideg sósavval, majd vízzel piridinmentesre mostuk. Levegőn szárítottuk. Nyeredék: 17,5 g. Petroléterből háromszor átkristályosítva op.: 117 C°.

Analízis: $C_{22}H_{23}O_5NS_2$ (445,54)
Számított: N: 3,14%, S: 14,39%
Talált: N: 3,22%, S: 14,10%

Fenilacetát reakciója alumíniumizopropiláttal

20,4 g (0,1 mól) frissen készült alumíniumizopropilátot (fp.: 134°/5 mm, op.: 118°) oldottunk 250 ml absz. benzolban. A teljesen tiszta (nem opalizáló!) oldathoz 40,8 g (0,3 mól) fenilacetátot adtunk (fp.: 195—195,5 C°). 20 cm-es Widmer-kolonnán keresztül 20 ml/15' sebességgel desztilláltuk a benzolt és az átészteresedés folyamán keletkezett izopropilacetátot. Az egyes frakciók törésmutatóját meghatározva számítottuk a desztillátumban levő észter mennyiségét. A benzol és izopropilacetát teljes ledesztillálása után visszamaradt alumíniumfenoxid rövid állás után fehér kristálytömeggé dermedt[20, 21, 22, 23, 8]. Nyeredék 30,7 g (100%).

[14] *Mannich, Thiele :* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., *253.* 187. 1921.
[15] *Read, Reid :* J. Chem. Soc., 1489. 1928.
[16] *Kanao :* J. pharm. Soc. Japan, *48.* 145. 1075.
[17] *Nagai, Kanao :* Ann., *470.* 175.
[18] Beilstein Handbuch, Band XIII.
[19] *Raiford, Clark :* J. Amer. Chem. Soc., *48.* 488. 1926.
[20] *Witkop :* Ann., *554*, 83 (1943)
[21] *Tavel :* Sc. D. Thesis Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich, 1946. 54—59. old.
[22] *Cook :* J. Amer. Chem. Soc., *28.* 608. 1906.
[23] *Fuchs, Reichstein :* Helv. Chim. Acta, *26.* 523. 1943.



1. ábra

I. 0,3 mól fenilacetát ; 0,1 mól $Al(OC_3H_7\text{-}i)_3$
II. 0,3 mól fenilacetát ; 0,1 mól $Al(OC_3H_7\text{-}i)_3$ + 0,015 mól $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$
III. 0,3 mól fenilacetát ; 0,15 mól $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$

Fenilacetát reakciója alumíniumklórizopropiláttal

a) 150 ml 1 mólos alumíniumklórizopropilát [0,15 mól $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$] benzolos oldatához 40,8 g (0,3 mól) fenilacetátot és 100 ml benzolt adtunk. 20 cm-es Widmer-kolonnán keresztül a fentiekben megadott módon desztilláltuk le a benzolkeveréket. Az izopropilacetát-tartalmat elszappanosítással határoztuk meg, mert a desztillátum izopropilklorid-tartalma miatt a törésmutató alapján való meghatározás nem vezetett célhoz. (Az izopropilklorid hidrolízisénél keletkező Cl-t a számításoknál figyelembe vettük.)

b) *Izopropilklorid meghatározása.* Az a)-ban leírt kísérletet megismételtük avval a különbséggel, hogy a desztillátumot nem bontottuk frakciókra. Összesen ledesztillált 258 ml elegyet 60 cm-es Widmer-kolonnán keresztül — melyet ultratermosztáttal temperált deflegmátorral láttunk el — frakcionáltunk. A 33—60 C° között átmenő párlatot félmikro feltéten keresztül háromszor frakcionáltuk, felfogva a 35—36 C° közötti párlatot, melynek mennyisége 2,8 g volt. $n^{20} = 1{,}3805$.

c) *Olefin-képződés.* A várható kis mennyiségű olefin meghatározása céljából a kísérletet 0,5 mól alumíniumklórizopropilátból kiindulva végeztük. A szedő lombik csonkjához lemért nátronmeszes csövet, majd ehhez 2 db. 30—30 ml-es gázmosópalackot (üvegszűrő betéttel) kapcsoltunk. A gázmosópalackba 5 ml bróm 15 ml kloroformos oldatát töltöttük. A mosópalackon keresztül igen enyhe szívást adtunk a készülékre. A desztilláció befejezte után a bomlásnál keletkezett HCl mennyisége 0,52 g volt (a nátronmeszes cső súlyszaporulata).

A gázmosópalackokban levő oldatokat egyesítettük, a kloroformot és a brómfelesleget csökkentett nyomáson ledesztilláltuk, és a maradékot éterbe felvéve 5%-os $NaHSO_3$ vizes oldattal, majd vízzel kimostuk. Szárítás és az éter ledesztillálása után visszamaradt anyagot desztilláltuk. Nyeredék : 1,2 g dibrómpropán, fp. : 141—142 C°.

d) Az a) kísérletnél, az oldószer ledesztillálása után visszamaradt, sötét színű viszkózus olajat 300 ml vízzel elkevertük, és az elegyet vízgőzdesztilláltuk. A desztillátumot benzollal kiráztuk, majd a benzolos részből a savanyú jellegű vegyületeket 10%-os vizes lúggal ismételten kivontuk. A lúgos oldat megsavanyításával benzolba vettük fel e termékeket. A benzolos oldatokat szárítás után bepárolva 8,5 g fenilacetátot, illetve a savanyú frakcióból 10,3 g fenolt és 0,8 g o-oxiacetofenon-dinitrofenilhidrazont kaptunk.

Összefoglalás

Az alumíniumizopropilát által katalizált átészteresedési reakció sebességét növelni lehet, ha a legalább 3—4-szeres sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazott alumíniumizopropilát 20—30%-át alumíniumklórizopropiláttal helyettesítjük.

N,O-Diacil-vegyületek alumíniumizopropilát—alumíniumklórizopropilát keverékével, absz. izopropilalkoholos vagy benzolos oldatban forralva szelektíven O-dezacilezhetők az N-acil-kötés felszakadásának veszélye nélkül. A szelektív O-dezacilezés alifás és aromás sorba tartozó vegyületeknél egyaránt jó nyeredékkel valósítható meg. O-acetil, -benzoil, -tozil vegyületek könnyen átészteresednek, a 4-nitrobenzoil-észterek viszont csak igen kis mértékben reagálnak.

Alumíniumklórizopropilátot reagáltatva karbonsavészterekkel, az átészteresedési folyamat mellett az alumíniumklórizopropilát, illetve az átészteresedés folyamán keletkezett új alumíniumhalogénalkoholát, szerkezetétől függően több irányban lejátszódó bomlást szenved.

Die selektive O-Desacylierung von N,O-Diacylverbindungen. *Gy. Gál* und *E. Krasznai*

Die Geschwindigkeit der mit Aluminiumisopropylat katalysierten Umesterungsreaktion kann erhöht werden, wenn man 20—30% des in wenigstens drei-vierfacher stöchiometrischer Quantität angewandten Aluminiumisopropylates mit Aluminiumchlorisopropylat substituiert.

N,O-Diacylverbindungen mit dem Gemisch von Aluminiumisopropylat, Aluminiumchlorisopropylat können in einer Lösung von abs. Benzol—Isopropanol erwärmt, selektive O-desacyliert werden, ohne die Gefahr zu laufen, dass sich die N-Acyl-Bindung abspalten würde. Die selektive O-Desacylierung kann bei in die aliphatische und aromatische Reihe gehörenden Verbindungen gleicherweise mit guter Ausbeute realisiert werden. O-acetyl, -benzoyl, -tosyl Verbindungen umesterisieren sich leicht, 4-Nitrobenzoylesters reagierten demgegenüber nur in ganz kleinem Ausmasse.

Wenn man Aluminiumchlorisopropylat mit Carbonsäureesters reagiert, erleidet das Aluminiumchlorisopropylat im Verlaufe des Umesterungs-Prozesses, bzw. das im Verlaufe der Umesterung entstandene Aluminiumhalogenalkoholat — von seiner Struktur abhängend — mehrseitigen Zerfall.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Kutató Laboratóriuma.

Érkezett : 1956. VIII. 23.

Kalcium-ionok meghatározása lángfotometriás titrálással

ERDEY LÁSZLÓ és SVEHLA GYULA

A spektroszkópiás és lángfotometriás gyakorlatból régóta ismeretes, hogy az alkáliföldfémek lángemisszióját számos anion jelenléte befolyásolja. Különösen nagymértékű a foszfát-ionoknak a kalcium lángemissziójára mutatott befolyása. A tapasztalat szerint foszfát-ionok jelenlétében a kalcium lángemissziója alig mutatkozik; emiatt kalcium-ionok lángfotometriás meghatározása foszfátok jelenlétében általában nem végezhető el.

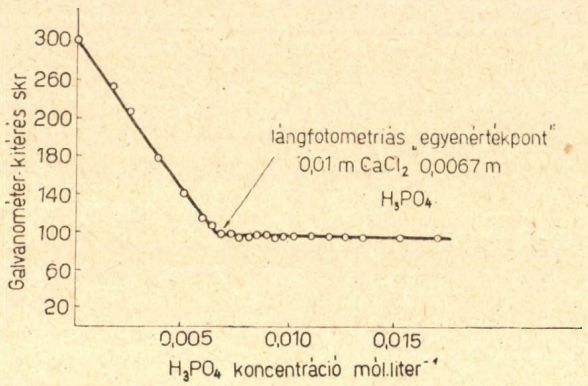
Foszfát-ionoknak a kalcium lángemissziójára való befolyását számos kutató tanulmányozta. *Török T.*[8] e zavaró hatást észlelte és felhasználta kalcium közvetlen titrimetriás meghatározására. E célból a vizsgálandó oldatot porcelántégelybe vitte, az oldatban megfelelő módon H_2-, illetve CO_2-gázt fejlesztett, az oldat fölé Bunsen-égő lángját helyezte el, és az oldatot — megfelelő csatlakozással ellátott bürettából — $(NH_4)_2HPO_4$-mérőoldattal titrálta. A lángot spektroszkóppal vizsgálta és addig titrált, míg a kiválasztott Ca-vonal a színképből eltűnt. A titrálás eléggé pontosnak mutatkozott, de a vizsgálandó oldat térfogata és koncentrációja eléggé szűk határok között változtatható a meghatározás hibájának megnövekedése nélkül. Ugyanezt a módszert Sr és Ba meghatározására, valamint Mg közvetett meghatározására is ajánlotta.

A lángfotometriás eljárások elterjedésével a foszfát zavaró hatását egyre többen észlelték [1–7, 9]. A kutatók célja elsősorban az volt, hogy e zavaró hatást valamilyen módon kiküszöböljék. *Fieldes* és munkatársai,[5] *Köhnlein* és *Lücke*,[6] valamint *Cooley*[3] a foszfát-ionok teljes eltávolítását javasolják kalcium-ionok lángfotometriás meghatározása során, míg *Leyton*[7] fölös foszfát adagolását ajánlja, amikor a kalcium lángemissziója ugyan erősen lecsökken, de az emisszió mértéke jól definiált módon növekedik a kalcium-koncentráció növekedésével.

Alábbi munkánkban kalcium meghatározására ezt a zavaró hatást használjuk ki oly módon, hogy a meghatározandó oldatot foszforsav mérőoldattal titráljuk, s az oldat lángemisszióját Zeiss-féle lángfotométeren, egy általunk ajánlott, módosított porlasztó alkalmazásával, titrálás közben időnként megmérjük. Az észlelésekből titrálási görbét rajzolunk, amelynek töréspontjából a fogyott mérőoldat térfogatát megállapítjuk, s az eredményt a térfogatos elemzéseknél szokásos módon kiszámítjuk.

A zavaró hatás kvantitatív vizsgálata.

Adott mennyiségű kalciumot tartalmazó oldatok lángfotometriás vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy egyre nagyobb mennyiségű foszfát adagolására a lángfotométer mérőműszerének kitérése az adagolt foszfát mennyiségével lineárisan csökken egy kritikus foszfátmennyiségig; további foszfát adagolásának hatására a mérőműszer kitérésében változás nem mutatkozott. Ilyen kísérletsorozatunk eredményét mutatja az 1. ábra. A görbe felvétele céljából olyan oldatsorozatot készítettünk, melynek mindegyikében 0,01 mól · liter^{-1} koncentrációjú $CaCl_2$ mellett különböző, ismert mennyiségű H_3PO_4 volt jelen. Az oldatokat Zeiss-féle lángfotométeren (0,4 atm levegőtúlnyomás, 95 mm acetiléntúlnyomás, 30-as fényrekeszállás) fotometráltuk.



1. ábra

0,01 mól/l koncentrációjú $CaCl_2$-oldat lángfotometrálása

Hasonló görbék nyerhetők más koncentrációjú oldatokkal is. A görbe vízszintes részének magassága (azonos kezdeti galvanométerkitérés esetén) a kalcium-koncentrációval arányos. Ugyanilyen görbéket közölt *Chen* és *Toribara*,[2] *Baker* és *Johnson*,[1] *Leyton*,[7] továbbá *Dippel*, *Bricker* és *Furman*[4].

Elvi szempontból fontos a Ca^{2+} és PO_4^{3-} „lángfotometriás egyenértékpontjának" pontos meghatározása (l. 1. ábrát). Számos kísérletsorozatunkból az adódik, hogy a foszfát-ionok emissziócsökkentő hatása nem növekedik tovább, ha a Ca^{2+} : : PO_4^{3-} mólarány eléri a 1,5-et ($CaO : P_2O_5$ súlyarány 1,19). Ez a mólarány megfelel a $Ca_3(PO_4)_2$ összetételnek, vagyis feltehető, hogy a foszfát-ionok emissziócsökkentő hatása a nehezen gerjeszthető $Ca_3(PO_4)_2$ keletkezésére vezethető vissza. Hasonló következtetésre jut *Leyton*[7]. *Köhlein* és *Lücke*[6] az egyenértékpontnak megfelelő $CaO : P_2O_5$ súlyarányt 1,23-nak, *Chen* és *Toribara*[2] 0,62-nak, *Baker* és *Johnson*[1] 0,79-nak ($Ca_2P_2O_7$ képződés) találta.

[1] *G. L. Baker* és *L. H. Johnson:* Anal. Chem., *26.* 465. 1954.

[2] *P. S. Chen* és *T. X. Toribara:* Anal. Chem., *25.* 1642. 1953.

[3] *M. L. Cooley:* Cereal. Chem., *30.* 39. 1953.

[4] *W. A. Dippel, C. E. Bricker* és *N. H. Furman:* Anal. Chem., *26.* 553. 1954.

[5] *M. Fieldes, P. J. T. King, J. P. Richardson* és *L. D. Swindale:* Soil. Sci., *72.* 219. 1951.

[6] *J. Köhnlein* és *K. E. Lücke:* Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk., *57.* 114. 1952.

[7] *L. Leyton:* Analyst, *79.* 497. 1954.

[8] *Török T.:* Z. anal. Chem., *119.* 120. 1940.

[9] *P. W. West, P. Folse* és *D. Montgomery:* Anal. Chem., *22.* 667. 1950.

Felhasznált reagensek

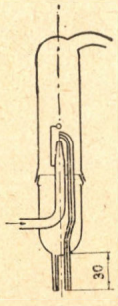
$CaCl_2$-oldat. $CaCl_2$ törzsoldatunkat vegytiszta $CaCO_3$-ból készítettük, melynek számított mennyiségét híg HCl-ban oldottuk, az oldatot szárazra pároltuk és desztillált vízzel megfelelő mértékben hígítottuk. Az oldat hatóértékét oxalátos leválasztás, szűrés és mosás után $KMnO_4$-os titrálással ellenőriztük. A H_3PO_4 törzsoldatot konc. H_3PO_4-ból hígítással készítettük, és az oldat hatóértékét acidimetriás titrálással határoztuk meg. A titráláshoz legcélszerűbb 0,067 m (7,7 ml konc. H_3PO_4 1 literre hígítva) illetve ennél tízszer hígabb oldatot használni.

Lángfotométer

Meghatározásainkhoz a Zeiss-féle lángfotométert a megfelelő Ca-szűrővel használtuk. A levegőnyomást 0,4 atm, az acetilénnyomást 80—90 víz-mm túlnyomásra állítottuk be. A fényrekesz állását úgy szabályoztuk, hogy a titrálandó oldat porlasztásakor adódó kitérés 950—1000 skálarész közé essék. Ilyen nagy kitérés mellett a leolvasás ugyan meglehetősen bizonytalan, de ez a hiba a titrálás eredményében nem jelentkezik.

Porlasztó

Titrálásaink céljára a Zeiss-féle lángfotométer porlasztóját kissé átalakítottuk (2. ábra). Az átalakítás célja az volt, hogy a titrálás során az elporlasztott folyadék mennyiségén túlmenően ne legyen további oldatveszteségünk. E célból az oldat visszacsöpögésére szolgáló csőcsonkot a porlasztó legalján helyeztük el oly módon, hogy a visszacsöpögő oldat visszajusson a vizsgálandó oldatba. A szívócsövet és a visszacsöpögésre szolgáló csövet egyaránt kapillárisból készítettük ; mindkettő hossza kb. 30 mm. A visszacsöpögő cső kapillárisából az ott maradt oldatot a porlasztáshoz felhasznált levegő teljesen kifújja. A porlasztó további részei azonosak az eredeti Zeiss-féle porlasztóéval. (Mivel egy ilyen porlasztó mérethelyes elkészítése üvegtechnikailag nehéz feladat, célszerű az elkészült porlasztóra vonatkozóan a legkedvezőbb levegő, illetve acetiléntúlnyomást a Zeiss-féle lángfotométernél szokásos módon meghatározni, és további munkáknál ezekkel a nyomásokkal dolgozni.) A porlasztó tisztítását két Petri-csészével végezzük el ; egyikbe a szívócsövet, másikba a visszacsöpögő csövet süllyesztjük ; előbbibe desztillált vizet öntünk, mely az utóbbiba folyik vissza.



2. ábra

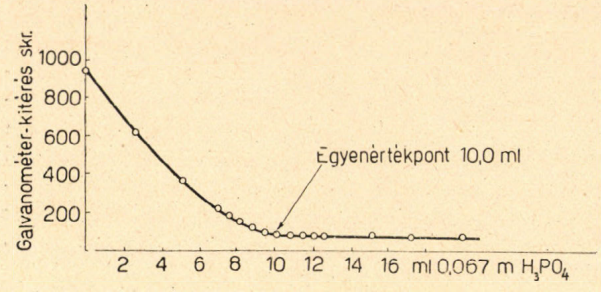
Titrálás

A vizsgálandó oldat ismert mennyiségét (célszerűen 10,00 ml-ét) Petri-csészébe vagy kis hengerpohárba pipettázzuk. A lángfotométer porlasztója mögé ismert hatóértékű H_3PO_4-oldatot tartalmazó bürettát helyezünk úgy, hogy kifolyócsöve a Petri-csésze fölé érjen. Így kényelmesen titrálhatunk lángfotometrálás közben anélkül, hogy a vizsgálandó oldatot tartalmazó edényt helyéről el kellene mozgatnunk. A lángfotométer gázainak megindítása és begyújtása, a Ca-szűrő beiktatása (továbbá a fotocella esetleges fárasztása) után a vizsgálandó oldat kis részét elporlasztjuk ; a fényrekesz állását úgy szabályozzuk, hogy a galvanométer kitérése 950—1000 osztályrész közé essék. (Amennyiben igen híg, pl. 0,001 mólos oldatot titrálunk, teljesen nyitott fényrekesszel dolgozunk ; a galvanométer kitérése ilyenkor kb. 500—600 osztályrész.) A galvanométer mutatója ilyen nagy kitérés mellett meglehetősen mozog, a leolvasást úgy végezzük, hogy a porlasztás stacionárius voltának elérése után az észlelt minimális és maximális kitérés középértékét vesszük. Az itt elkövetett leolvasási hiba nem jelentkezik a titrálás eredményében. Ezután a porlasztást a porlasztó asztalka lenyomásával megszüntetjük, megvárjuk, míg a porlasztóból az oldat tökéletesen kifúvódik. Az oldathoz a bürettából 1—2 ml mérőoldatot engedünk, az oldatot kis üvegbottal megkeverjük, majd ismét porlasztjuk, a galvanométer kitérését ismét leolvassuk és feljegyezzük. A titrálást ilyen módon folytatjuk. A galvanométer kitérése az adagolt mérőoldat hatására mind kisebbé válik, s egyúttal a leolvasás bizonytalansága is csökken. A végpont elérése után a műszer kitérése közel állandónak mutatkozik. A végpont közelében célszerű a mérőoldatot kisebb térfogatrészletekben adagolni, hogy az egyenértékpontot pontosan meg tudjuk határozni. A módszer finomítható azzal, hogy két titrálást végzünk, az első, tájékoztató titrálás után a várható végpont környezetében apró részletekben titrálunk. A titrálást a végponton túl, nagyobb oldatrészletek adagolásával 5—10 ml-ig folytatjuk, hogy a titrálási görbe megrajzolását ezáltal könnyítsük.

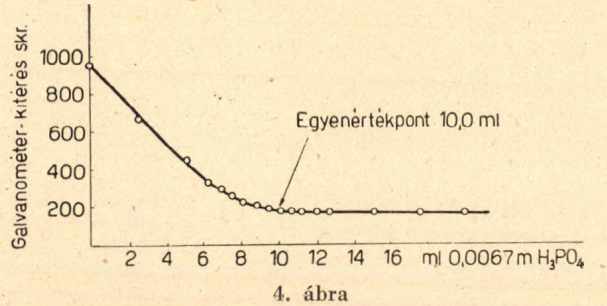
Az eredmény kiszámolása

Gyakorlottabb egyén a feljegyzett méréseredményekből közvetlenül megállapíthatja a fogyott mérőoldat térfogatát. Célszerűbb azonban a mérési eredményekből titrálási görbét szerkeszteni és az egyenértékpontnak megfelelő mérőoldat-fogyást grafikusan megállapítani. E célból a galvanométerkitéréseket a fogyott mérőoldat térfogatának függvényében ábrázoljuk. Az így nyert görbe töréspontjának megfelelő mérőoldat-fogyásból számítjuk ki a titrálás eredményét. A 3. ábrán egy 0,1 mólos koncentrációjú oldat titrálásának görbéjét tüntettük fel. Az ábrán látható az egyénértékpont meghatározásának módja is. Hasonló jellegű görbék nyerhetők 0,01 m és 0,001 m oldatok titrálása esetén (4., illetve 5. ábra).

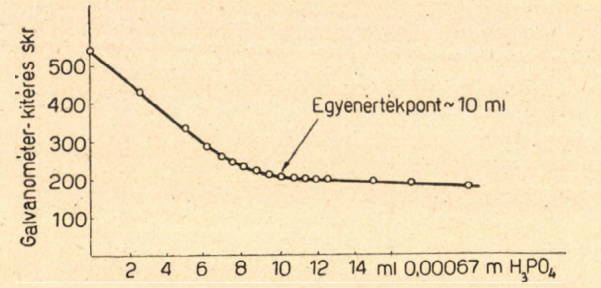
Híg oldatok titrálása esetén a görbe töréspontjának megtalálása nehezebb, mert az oldat hígulása



3. ábra
0,1 m $CaCl_2$-oldat titrálása 0,067 m H_3PO_4-val



4. ábra
0,01 m $CaCl_2$-oldat titrálása 0,0067 m H_3PO_4-val

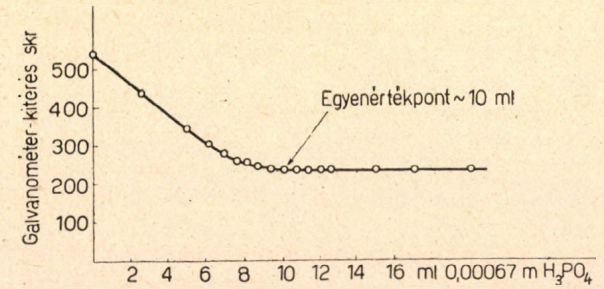


5. ábra
0,001 m $CaCl_2$-oldat titrálása 0,00067 m H_3PO_4-val

miatt a galvanométer-kitérések az egyenértékpont után is csökkennek. Célszerű ilyenkor az egyenértékpont utáni egyenes iránytangensének segítségével (m) az egyes pontokat a kezdeti térfogatra extrapolálni. Ha v ml fogyásnál G skr. galvanométer-kitérést észlelünk, a kezdeti térfogatra számított G^0 galvanométer-kitérést a következő összefüggésből számíthatjuk ki :

$$G^0 = G - m \cdot v$$

Az 5. ábrán feltüntetett görbe pontjait kezdeti térfogatra átszámolva a 6. ábrán látható görbét kapjuk (itt $m = -3$ skr./ml).



6. ábra
0,001 m $CaCl_2$-oldat titrálása 0,00067 m H_3PO_4-val

A fogyott mérőoldat térfogatából az eredmény a térfogatos analízisben szokásos módon számolható ki. 1 ml 0,067 m H_3PO_4 4,0 mg Ca^{2+}-ot, 1 ml 0,1 m H_3PO_4 6,0 mg Ca^{2+}-ot mér.

A titrálás pontossága

A titrálások igen szépen reprodukálhatók. 6—6 párhuzamos titrálást végezve különböző koncentrációknál, az 1. táblázatban feltüntetett eredményeket kaptuk :

1. táblázat

A titrált oldat koncentrációja (mól · liter^{-1})

Szám	0,1	0,01	0,001
	Fogyott H_3PO_4, ml		
1	8,0	7,5	8,0
2	7,8	7,8	7,5
3	7,5	8,0	7,5
4	8,4	7,5	8,0
5	8,2	7,6	7,5
6	8,0	8,0	7,5
Átlag	8,0	7,7	7,6

A számított fogyás mindhárom esetben 7,9 ml.

Ismeretlen oldatok titrálásánál a 2. táblázatban feltüntetett eredményeket kaptuk :

2. táblázat

Szám	Számított	Talált	Δ %
	0,0067 m H_3PO_4, ml		
1	7,0	7,0	0
2	11,8	12,0	+1,6
3	4,0	4,0	0
4	10,0	10,1	+1,0
5	10,6	10,7	+1,0
6	14,0	14,3	+2,1
7	15,0	15,0	0
8	5,0	5,1	+2,0

További munkánk során kísérleteket végeztünk kalcium-ionoknak kénsav- és alumíniumkloridmérőoldattal való lángfotometriás titrálására. Kénsavval eléggé jó eredményeket kaptunk, e módszer azonban kevésbé pontos, mint a foszforsavas titrálás. Alumíniumkloriddal elfogadható eredményeket nem kaptunk.

Összefoglalás

Eljárást dolgoztunk ki kalcium-ionok térfogatos meghatározására. A vizsgálandó oldatot foszforsav mérőoldattal titráljuk. Az oldatot időnként Zeiss-féle lángfotométer lángjába porlasztjuk és fotometráljuk. Az aeroszol előállítására egy módosított porlasztót használunk. A kapott mérési adatokból titrálási görbét szerkesztünk, s az eredményt ennek töréspontjából állapítjuk meg. Az eredmények

reprodukálhatók. Foszfát-ionoknak a kalcium lángemissziójára való hatását $Ca_3(PO_4)_2$ képződéssel magyarázzuk.

Die Bestimmung von Ca-Ionen mit flammenphotometrischer Titrierung. *L. Erdey* und *Gy. Svehla*

Die Verfasser haben eine massanalytische Methode zur Bestimmung der Calcium-Ionen ausgearbeitet. Die zu bestimmende Lösung wird mit einer Phosphorsäure-Masslösung titriert. Man photometriert von Zeit zu Zeit die Flamme der zu bestimmenden Lösung in dem Zeiss-Flammenphotometer. Die Herstellung der Aerosole erfolgte durch einen modifizierten Zerstäuber. Mit Hilfe der einzelnen Versuchsdaten zeichnet man eine Titrationskurve, aus deren Brechpunkt der Äquivalentpunkt ermittelt wird. Die Ergebnisse sind reproduzierbar. Die Emissionserniedrigung von Calcium in Anwesenheit von Phosphaten wird durch Bildung von $Ca_3(PO_4)_2$ erklärt.

Budapest, Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1956. VII. 13.

Alumíniumhalogénalkoholátok stabilitása

GÁL GYÖRGY és KRASZNAI ISTVÁNNÉ

Az alumíniumhalogénalkoholátokat számos oxovegyület Meerwein-redukciójánál sikeresen alkalmaztuk katalizátorként. A katalizátor a redukció sebességét gyorsította, s ezáltal lehetővé vált rövidebb idő alatt vagy alacsonyabb hőmérsékleten a redukciót elvégezni; számos esetben a redukció körülményeinek ilyen változtatása a keletkezett karbinol mennyiségének növekedésében jelentkezett[1–5].

Már első kísérleteinknél azt tapasztaltuk, hogy a katalizátorként alkalmazott $Hlg \cdot Al(OR)_2$ mennyiségének növelésével a redukció sebessége is arányosan növekszik. Ez a megállapítás azonban csak akkor érvényes, ha a $Hlg \cdot Al(OR)_2$ mennyisége az $Al(OR)_3$ mennyiségéhez viszonyítva 0—35% között van. 35%-nál nagyobb mennyiségű $Hlg \cdot Al(OR)_2$ alkalmazásával a redukció sebessége gyakorlatilag nem változik, viszont ugyanakkor több esetben a kinyerhető karbinol mennyisége csökken. Tovább növelve az $Hlg \cdot Al(OR)_2$ arányát, 70% fölötti értéknél a redukciósebesség is csökken, illetve redukálószerként $Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$-ot alkalmazva a redukciónál keletkezett aceton értéke az elméleti mennyiség alatt marad, s a reakcióelegyből halogéntartalmú vegyületeket és kis mennyiségben telítetlen vegyületeket lehet izolálni.

E jelenségek felderítésével kapcsolatos kutatásainkban igen nagy segítséget jelentett *Brindley, Gerrard* és *Lappert*[6, 7, 8, 9] az alumíniumhalogénalkoholáttal analóg szerkezetű bórsavészter halogénszármazékaival kapcsolatos vizsgálatai.

Az alumíniumhalogénalkoholátok a halogénboronátokhoz hasonlóan, az alkalmazott reakciókörülményektől és az alumíniumhalogénalkoholát felépítésében részt vevő R-gyök szerkezetétől függően hő hatására több irányú bomlást szenvednek.

Az alumíniumhalogénalkoholátok termikus bomlás termékei között alkilhalogenideket, olefin szénhidrogéneket, alkoholokat és étereket tudtunk kimutatni, illetve izolálni.

1. $3\,Cl \cdot Al(OR)_2 \longrightarrow Al_2O_3 + Al(OR)_3 + 3\,RCl$
2. $3\,Cl \cdot Al(OR)_2 \longrightarrow Al_2O_3 + Al(OR)_3 + 3\,\text{olefin} + 3\,HCl$
3. $2\,Cl \cdot Al(OR)_2 \rightleftarrows Al(OR)_3 + Cl_2 \cdot AlOR$

   $2\,Cl_2 \cdot AlOR \rightleftarrows AlCl_3 + Cl \cdot Al(OR)_2$

A bomlás egyenletek analógok a bórszármazékok bomlását kifejező egyenletekkel. A lényeges különbség az, hogy a 2. egyenlet szerint keletkező HCl nem ekvivalens a keletkezett olefin mennyiségével, hanem annál jóval kevesebb, mert az az 1. és 2. egyenlet értelmében keletkező alumíniumalkoholáttal reagál. Bórsaveszterek HCl-val ilyen irányú átalakulást nem szenvednek.

4. $Al(OR)_3 + HCl \longrightarrow Cl \cdot Al(OR)_2 + ROH$

A reakcióelegyben kis mennyiségű éter is kimutatható, valószínűleg a reakció közben képződött alkoholból az Al_2O_3 dehidratáló hatására keletkezik.

A 3. reakció reverzibilis és főleg olyan vegyületeknél jelentkezik a bomlásnak ez az iránya, melyeknél az R-gyök primer és a szénlánc egyenes. Ez a bomlási folyamat jellemző a diariloxi-alumíniumkloridokra.

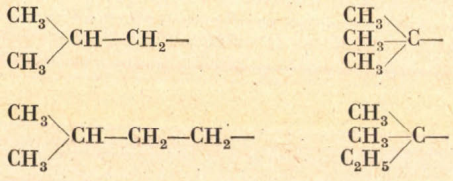
Az alumíniumhalogénalkoholátok viszonylag stabilis vegyületek. Legtöbbjük 80—100 C°-ra hevíthető (benzolos vagy toluolos oldatban) huzamosabb időn keresztül a bomlás veszélye nélkül.

[1] *Gál Gy., Tokár G., Simonyi I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 268. 1955.
[2] *Gál Gy., Simonyi G. Tokár I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 362. 1955.
[3] *Simonyi I., Tokár G., Gál Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 367. 1955.
[4] *Gál Gy., Krasznainé:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 155. 1956.
[5] *Gál Gy., Krasznainé:* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 1957.
[6] *W. Gerard, M. F. Lappert* J. Chem. Soc. 3084. 1955.
[7] *P. B. Brindley, W. Gerard, M. F. Lappert* J. Chem. Soc. 824. 1956.
[8] *P. B. Brindley, W. Gerard, M. F. Lappert* J. Chem. Soc. 1540. 1956.
[9] *M. F. Lappert* J. Chem. Soc. 1768. 1956.

A hő hatására bekövetkező bomlás általában 150—200 C° között indul meg. Az alumíniumhalogénalkoholátok bomlását befolyásoló tényezők megegyeznek a halogénbórsavészterek bomlását befolyásoló tényezőkkel.

Legalacsonyabb hőmérsékleten megindul a bomlás olyan modelleknél, melyeknél az R-gyök tercier. Szekunder alkoxi-csoportok esetén a stabilitás nő a lánc hosszúságával. Az alumíniumklórizopropilát és az alumíniumklór-szek.-butilát kevésbé stabilis vegyületek, mint pl. a heptanol-2 és a heptanol-4 azonos származékai. Legnagyobb stabilitást a hosszú, primer n-szénlácú alumíniumhalogenidek mutatnak. Alumíniumklór-n-oktilát és az alumíniumklór-hexadecilát 130—150 C°-ra hevíthető több órán keresztül, anélkül, hogy a bomlás bekövetkezne.

Alumíniumklór-diizobutilát és -diizoamilát termikus bontásánál Wagner — Meerwein típusú átrendezés következtében tercier butilklorid, illetve tercier amilklorid képződik.

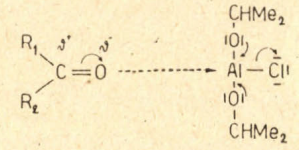


Kis mennyiségű Lewis-sav jelenlétében (0,05—0,1%) az alumíniumhalogénalkoholátok bomlása már szobahőfokon, illetve 20—50 C° közötti hőmérsékleten lejátszódik. Lewis-bázisok stabilizáló hatást fejtenek ki.

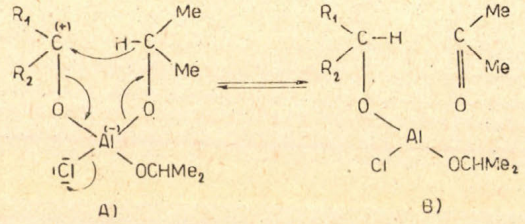
Az alumíniumhalogénalkoholátok és a megfelelő bór-analógok stabilitását és bomlását befolyásoló tényezők azonossága megengedi, hogy a bomlási folyamat mechanizmusát is azonosnak tételezzük fel. Az alkilhalogenid képződéséhez vezető bomlási folyamatot (I) az Al—Cl-kötés heterolízisének lehetősége szabja meg. A heterolízis két faktortól, az R-gyök által képviselt +I effektustól és a rendszerben jelenlevő másik reaktáns (alumíniumalkoholát, Lewis-sav) elektrofil sajátságainak erősségétől függ.

Az alumíniumhalogénalkoholátok stabilitásával és koordinációs-reakcióival[10] kapcsolatban észleltek alapján az alumíniumhalogénalkoholát szerepét a redukciós folyamatban valószínűleg az alábbiak szerint formulázhatjuk. Ezt alátámasztja az a korábbi megfigyelés is, mely szerint, ha olyan oxo-vegyületet vetünk alá Meerwein-redukciónak, mely a redukciónál alkalmazott oldószerben rosszul oldódik, míg a reakció folyamán képződő alumíniumkomplex vegyülete jól, azt tapasztaltuk, hogy tisztán alumíniumizopropilátot használva redukálószerként, változás (oldat képződése, Al-komplex keletkezése) huzamos ideig nem következik be, míg $Cl \cdot Al(OR)_2$ jelenlétében percek alatt oldat keletkezik, jeléül az alumíniumkomplex képződésének. E jelenség legjobban akkor észlelhető ha az alumíniumklórizopropilát mennyisége 1/3 mól, (oxo-vegyületre számítva) az alumíniumizopropilát mennyisége pedig ennek háromszorosa.

Az alumíniumhalogénalkoholát katalizálta Meerwein-redukció mechanizmusának első lépése az oxo-vegyület O-atomja és az alumíniumklórizopropilát Al-atomja közötti koordinációs kötés létrejötte.



A komplex képződését nagymértékben segíti elő a Cl-atom $-I_s$ effektusa. A komplexet a Jackman-Mills szemiciklikus formával jelölve :

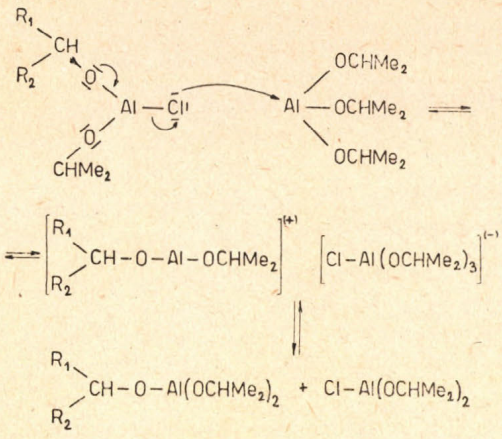


Míg a Meerwein-redukció bevezető fázisában az alumíniumhalogénalkoholát sebességnövelő hatást fejt ki, a folyamat második lépésében (A → B) hatása ellentétessé válik s csökkenti a reakciósebességet azáltal, hogy a Cl-atom $-I_s$ effektusa következtében a C = O kötés kialakulásához szükséges elektronátmenetet fékezi és ezáltal stabilizálni igyekszik az A) formát. A $Cl \cdot Al(OR)_2$ viszonylagos mennyiségének növelésével, azonos kísérleti körülmények között a redukció folyamán keletkezett aceton mennyisége csökken[10].

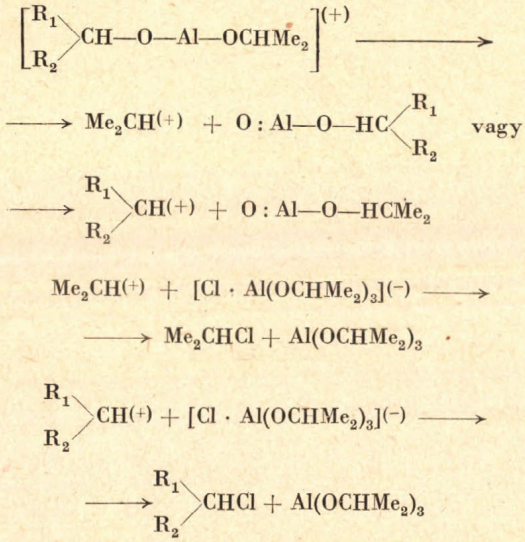
Megfelelően magasabb hőmérsékleten, a halogéntartalmú komplexben a H^--ion átmenettel párhuzamosan megtörténik az aceton ledobásával az új vegyes dialkoxialumíniumhalogenid kialakulása. Az új „vegyes" alumíniumhalogénalkoholátban az Al-Cl-kötés polaritása nagyobb mérvűvé válik azáltal, ha az $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-$-csoport szerkezeténél fogva nagyobb +I effektust fejt ki, mint az eredeti izopropoxi-csoport, s így bekövetkezhet az Al—Cl-kötés heterolízise és a B) vegyület bomlása.

A nem kívánt bomlási folyamatot teljes mértékben vissza lehet szorítani azáltal, hogy a redukciós elegyhez az alumíniumhalogénalkoholátnál nagyobb mennyiségű alumíniumalkoholátot adunk. Ez utóbbi jelenléte elősegíti és már alacsony hőmérsékleten — tehát olyan körülmények között, mikor a B) forma még teljesen stabilis — lehetővé teszi az Al—Cl-kötés heterolízisét $[ClAl(OR)_3]^-$ képződése közben, mely ionviszonyban van a + töltésű dialkoxialumínium kationnal. A stabilizálódási folyamat eddigi vizsgálataink szerint[10] minden valószínűség szerint a katalizátorként alkalmazott alumíniumhalogénalkoholát visszaalakulásával és új vegyes alumíniumalkoholát képződésével zárul.

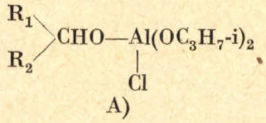
[10] *Gál Gy.* és *Krasznainé :* Alumíniumhalogénalkoholátok koordinációs reakciói. (Előkészületben.)



Ha az alumíniumizopropilát mennyisége a redukciós elegyben kevesebb mint a katalizátorként alkalmazott alumíniumklórizopropilát mennyisége, akkor már a redukció körülményei között — 50—70 C°-on — bomlástermékként alkilhalogenidek mutathatók ki.



A bomlási folyamatok uralkodóvá válnak, ha redukálószerként tisztán alumíniumklórizopropilátot használunk. Ilyen esetben a redukció folyamán keletkezett aceton értéke jelentősen az elméleti érték alatt marad.



A)

komplex képződésével egyidejűleg megindul ennek (alumíniumizopropilát nincs jelen!) a 3. egyenlet szerinti bomlása, mely folyamat reakciótermékként $AlCl_3$-ot eredményezve megindítja a még reakcióba nem lépett alumíniumklórizopropilát 1—2. egyenlet szerinti bomlását, jelentős mennyiségű izopropilkloridot és propént eredményezve.

Az alumíniumhalogénalkoholát katalizálta Meerwein-redukciónál természetesen számolni kell a reakcióút olyan irányával is, mikor bevezető lépésként szerepel az Al—Cl-kötés heterolízise [A) komplexnél]. Ez az út különösen már alacsony hőmérsékleten is bomlást szenvedő alumíniumhalogénalkoholátok használata esetén valószínű, pl. a termolabilis ditercier-butoxi-alumíniumklorid által katalizált Oppenauer-oxidációnál.

Kísérleti rész

Az *alumíniumalkoholátok* előállítását *Baker*[11] szerint alumíniumizopropilátból és a megfelelő alkohol ecetsavas észteréből átészterezéssel készítettük. Az átészterződés benzolos oldatban vagy oldószer nélkül minden esetben jó nyeredékkel ment végbe. Az alumíniumalkoholátokról a reakció folyamán képződött izopropilacetátot barometrikus nyomáson történő lassú desztillációval (1—1,5 óra), és a 10% feleslegben alkalmazott ecetsavas észtert száraz N_2-áramban 0,1 mm-es vákuumban távolítottuk el.

1. táblázat

40,8 g $Al(OC_3H_7)_3$ = 0,2 mól

Észter, 0,22 mól	$Al(OR)_3$; R=	Nyeredék, g	%
n-Butilacetát fp.: 125° 25,5 g	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	47,9	97,5
szek.-Butilacetát fp.: 112° 22,5 g	$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CH$—	48,0	98,0
Izobutilacetát fp.: 117° 22,5 g	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$—	47,7	97,0
terc.-Butilacetát fp.: 98° 22,5 g	$(CH_3)_3 \cdot C$—	47,5	96,5
Izoamilacetát fp.: 142° 28,6 g	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	56,0	97,5
Metil-n-amilcarbinacetát fp.: 170—1° 34,8 g	$CH_3 \cdot (C_5H_{11}$—n) $\cdot CH$—	73,0	98,0
Di-n-propil-carbinacetát fp.: 171—2° 34,8 g	$(C_3H_7$—n$)_2 \cdot CH$—	73,0	98,0
n-Oktilacetát fp.: 212° 37,9 g	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2$—	80,2	97,0
n-Hexadecil-acetát fp.: 184°/5 mm 62,9 g	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2$—	150,0	100,0

Az alumíniumklóralkoholátok előállítását az alumíniumklórizopropilát előállításával analóg módon végeztük[5]. A megfelelő alumíniumalkoholát 1 mólos benzolos oldatába hűtés közben (+5°) szá-

[11] *R. H. Baker:* J. Amer. Chem. Soc., *60.* 2673. 1938.

mított mennyiségű száraz HCl-gázt vezettünk. Az oldószert és a reakció folyamán képződött alkoholt csökkentett nyomáson N_2-áramban ledesztilláltuk.

$$Al(OR)_3 + HCl = Cl \cdot Al(OR)_2 + ROH$$

A szilárd kristályos maradékot (heptil-, oktil-, hexadecil-, halogénalkoholátok parafinszerűek) minden további tisztítás nélkül használtuk fel a stabilitási vizsgálatok elvégzésére.

0,1 mól $Al(OR)_3$ 100 ml absz. benzolos oldatába 3,60 g (elm. 99%) száraz HCl-gázt vezettünk.

Alumíniumhalogénalkoholátok stabilitása

A 2. táblázatban foglalt alumíniumhalogénalkoholátok olvadásponttal nem jól jellemezhető vegyületek. Valamennyien 150—200 C° körüli hőmérsékleten alkilklorid, olefin szénhidrogén és sósav fejlődése közben elbomlanak. A bomláspont nagymértékben függ attól, hogy mennyi idő alatt melegítjük fel a bomlási hőmérsékletre a vizsgált anyagot.

2. táblázat

R =	$Al(OR)_3$ g	$Cl \cdot Al(OR)_2$ g	Számított		Talált	
			Cl	Al	Cl	Al
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	20,4	17,9	19,63	14,94	19,51	15,05
$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2$—	24,6	19,9	17,01	12,93	16,88	13,05
$CH_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CH$—	24,6	20,2	17,01	12,93	16,70	12,90
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$—	24,6	20,0	17,01	12,93	16,90	13,10
$(CH_3)_3 \cdot C$—	24,6	elbomlott	—	—	—	—
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	28,8	22,8	14,99	11,40	14,80	11,62
$CH_3 \cdot (C_5H_{11}\text{-n}) \cdot CH$—	37,2	28,7	12,12	9,22	11,95	9,40
$(C_3H_7\text{-n})_2 \cdot CH$—	37,2	28,4	12,12	9,22	12,00	9,38
$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2$—	41,4*	31,5	11,06	8,41	11,03	8,50
$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2$—	75,0*	**	—	—	—	—

* 0,5 moláris oldatban készítettük az alumíniumhalogénalkoholátot.

** Sósav-bevezetésre zselészerűen megdermedt anyagról sem a benzol, sem a cetilalkohol ledesztillálását nem tudtuk megvalósítani. A reakcióelegyet 150 C°-ra melegítve (bombacső), 2 óra alatt bomlástermékek nem keletkeztek.

3. táblázat

$Cl \cdot Al(OR)_2$ R =	Bomlási hőmérséklet C°	RCl	Olefin CH	Lewis-sav
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	150—180	n-propil	propén	—
$(CH_3)_2 \cdot CH$—	170—200	i-propil-	propén	—
$(CH_3)_2 \cdot CH$—	70—90	i-propil	propén	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2$—	70—80	n-butil-	butén-1+butén-2	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot C_2H_5) \cdot CH$—	200—230	szek.-butil	butén-2+butén-1	—
	80—100			0,1% $AlCl_3$
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2$	80—100	terc.-butil	i-butén	0,1% $FeCl_3$
$(CH_3)_3 \cdot C$—	40—50	terc.-butil	—	—
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	90—110	terc.-amil-	—	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot (C_5H_{11}\text{-n}) \cdot CH$—	100—120	heptil- (izomer keverékek)	—	0,1% $AlCl_3$
$(C_3H_7\text{-n})_2 \cdot CH$—	100—120	heptil- (izomer keverékek)	—	0,1% $FeCl_3$
$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2$—	110—140	n-oktil	—	0,1% $FeCl_3$

Alumíniumklorizopropilát bomlása

Általános módszer

20 ml-es csiszolt gömblombikot 5 cm-es Widmer-feltéten keresztül leszálló hűtővel kötöttünk össze ; szedőnek 10 ml-es gömblombikot használtunk. A hűtő vége és a szedőlombik közé vákuumcsonkkal ellátott csiszolt idomdarabot iktattunk, melyet nátronmésszel megtöltött csővel (HCl megkötésére), majd ezt 50 ml-es gázmosóval kötöttünk össze. A gázmosóba 4 ml Br_2-nak 20 ml kloroformos oldatát töltöttük (olefin szénhidrogén megkötése).

A 20 ml-es gömblombikba bemértünk 10,830 g (0,06 mól) kristályos alumíniumklórizopropilátot, a szedőlombikot —10°-ra hűtöttük le. (Valamennyi összekötés normál csiszolatos. A készüléknek tökéletesen kell zárni.) Az alumíniumklórizopropilátot ezután olajfürdőben felmelegítettük kb. 170°-ra (olajfürdő hőmérséklete 200 C°). A teljes elbomlás időtartama ezen a hőmérsékleten 1 óra volt.

0,1% vízmentes $AlCl_3$ vagy $FeCl_3$ jelenlétében a bomlás már 60—90 C° közötti hőmérsékleten megtörténik.

Hasonlóképpen végeztük a többi alumíniumhalogénalkoholát termikus bontását. A heptil- és oktil-származékokat visszafolyás melletti hevítéssel bontottuk és a bomlás befejezte után a keletkezett termékeket csökkentett nyomáson desztilláltuk le, mélyhűtött szedőt használva (—50 C°).

A kloroformos oldatot csökkentett nyomáson bepárolva, a maradékot éterbe vettük fel, melyet $NaHSO_3$ híg vizes oldatával kimostunk, majd a szárítás és az éter ledesztillálása után visszamaradt anyagot forrpont és törésmutató alapján identifikáltuk.

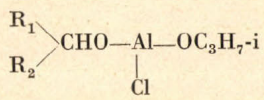
A szedőben összegyűlt anyagkeverék főleg alkilhalogenid, kis mennyiségű az R-gyöknek megfelelő alkoholt és étert is tartalmaz. Az alkilhalogenidet frakcionált desztillációval választottuk szét és szintén forrpont, illetve törésmutató alapján azonosítottuk.

A bomlás folyamán képződött alkilklorid mennyisége (1., 4. egyenletek szerint) 70—85% között, az olefin szénhidrogén mennyisége (2. egyenlet szerint) csupán 3—8% között változott. A vizsgált vegyületek közül kivételt képezett az alumíniumklórizopropilát, melynek bomlásakor 55% izopropilklorid és 28% propén keletkezett.

Összefoglalás

Az alumíniumklóralkoholátok termolabilis vegyületek. A felépítésükben részt vevő R-gyök szerkezetétől függően különböző hőmérsékleten elbomlanak. A bomlás iránya kvalitatíve azonos az analóg szerkezetű bórsavészter halogénszármazékainak hő hatására bekövetkező átalakulásaival[6, 7, 8, 9]. A bomlástermékek közül legnagyobb mennyiségben alkilklorid képződik, emellett az R-gyöknek megfelelő olefin szénhidrogén, alkohol és éter is keletkezik.

A Meerwein-redukció sebessége alumíniumklórizopropilát jelenlétében nő mindaddig, míg a $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ mennyisége a rendszerben levő $Al(OC_3H_7)_3$ mennyiségéhez viszonyítva nem haladja meg a 35%-ot. A reakciósebesség gyakorlatilag nem változik, ha a halogénszármazék relatív mennyisége 35—70% között változik. Ennél nagyobb mennyiségű $Cl \cdot Al(OC_3H_7)_2$ jelenlétében már más irányú reakciók is megfigyelhetők, olyan kísérleti körülmények között is, mikor a $Cl \cdot Al \cdot (OC_3H_7\text{-}i)_2$ még stabilis. A reakció folyamán (oxo-vegyület jelenlétében) képződött

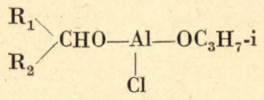


kevésbé termostabilis „vegyes" alumíniumklóralkoholát indítja meg a bomlási folyamatot.

Die Stabilität von Aluminiumhalogenalkoholaten. *Gy. Gál* und *E. Krasznai*

Die Aluminiumchloralkoholate sind thermolabile Verbindungen. Von der Struktur der in ihrem Aufbau teilnehmenden R-Radikal hängend zerfallen sie bei verschiedenen Temperaturen. Die Richtung des Zerfalls ist qualitativ identisch mit der auf Wärmeeinfluss erfolgenden Umänderungen der Borsäureester-Halogenabkömmlingen analoger Strukturen[6, 7, 8, 9]. Aus den Zerfallsprodukten entsteht nebenbei noch das der R-Radikal entsprechende Olefin Kohlenwasserstoff, Alkohol und Äther.

Die Geschwindigkeit der Meerwein-Reduktion wächst in der Gegenwart von Chlorisopropylat solange, bis die Menge des $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ verglichen zu dem im System vorhandenen $Al(OC_3H_7\text{-}i)_3$ das 35% nicht überschreitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich praktisch nicht, wenn sich die relative Menge des Halogenabkömmlings zwischen 35—70% wechselt. In der Gegenwart grösserer Menge von $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ sind auch schon anderweitige Reaktionen zu beobachten, auch zwischen solchen Versuchsumständen, wo $Cl \cdot Al(OC_3H_7\text{-}i)_2$ noch stabil ist. Das im Verlauf der Reaktion (in der Gegenwart von Oxo-Verbindungen) entstandene



weniger thermostabile »gemischte« Aluminiumchloralkoholat setzt den Zerfallsprozess in Gang.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Kutató Laboratóriuma.

Érkezett : 1956. VIII. 25.

Kis mennyiségű bárium lángfotometriás meghatározása báriumszulfát-tartalmú anyagban

PUNGOR ERNŐ és ZAPP ERIKA

A kőzetek vizsgálata során egyes esetekben felmerülhet a mintában található barittartalom mennyiségi elemzése. Konkrét feladat kapcsán mi is foglalkoztunk szilikátalapú ásvány barittartalmának meghatározásával. Az adott esetben a barit mennyisége általában kicsiny volt, s így súly szerint végzendő meghatározása nem biztatott kielégítő eredménnyel. Mivel a bárium lángfotometriásan könnyen mérhető, felmerült a lángfotométerrel történő meghatározás lehetősége. Megfelelő módon végzett feltárás után a báriumot legcélszerűbben molekulaspektruma segítségével, a 870 mμ környékére eső sávrendszert használva mérhetjük[1].

A lángfotometriás vizsgálathoz előkészített oldat az anionok közül lehetőleg csak kloridot tartalmazzon. A kationokat illetően az a megkötés, hogy a báriumon kívül jelenlevő többi alkáliföldfém koncentrációja a vizsgálatra kerülő oldatban 10^{-3} m/l érték alatt, vagy akörül legyen és az alkálifém koncentrációja se haladja meg a 0,1 m/l értéket. Külön vizsgálat tárgyát képezik azok a fémek (pl. az alumínium), melyek amfoter sajátságuknál fogva a lángban a báriummal nehezen disszociáló sót alkotnak, s így egyes anionokkal megegyező hatást mutatva, az emissziót csökkentik. Ezek jelenléte nem kívánatos, de ha a feltárt anyag tartalmazza őket, úgy a későbbiekben részletezendő eljárással zavaró hatásuk kiküszöbölhető.

Analitikai feladatunkat tehát baritot tartalmazó szilikát esetében abban foglalhatjuk össze, hogy a báriumszulfátot úgy kell feltárnunk, hogy a lángfotometriás méréshez felhasznált oldat csak kloridiont tartalmazzon és egyik kation koncentrációja se lépje túl az előbb említett határértéket.

A kitűzött feladatot nem oldhatjuk meg a báriumszulfát feltárására általánosan alkalmazott nátriumkarbonátos ömlesztéssel. Ebben az esetben ugyanis igen nagy mennyiségű nátriumot viszünk az oldatba, s ez a bárium meghatározását körülményessé (számításos eljárás alkalmazása[1]), sőt a kisebb báriumkoncentrációk esetében lehetetlenné teszi. A báriumszulfát feltárására az előbb említett ok miatt új eljárást dolgoztunk ki. Ez abból a megfigyelésből eredt, hogy a barittartalmú szilikátok oxálsav és jódhidrogén jelenlétében végzett fluorhidrogénes feltárása alkalmával a lángfotométer báriumot jelzett. További vizsgálatainkhoz frissen lecsapott báriumszulfátot használtunk. Amikor ezt oxálsav és jódhidrogén jelenlétében fluorhidrogénnel kezeltük, lángfotometriásan bárium nem volt észlelhető, viszont ha ugyanilyen összetételű elegyhez sziliciumdioxidot is adtunk, a feltárás megtörtént. Amennyiben a felsorolt reagensek közül a jódhidrogént hagytuk el, lángfotometriásan bárium ismét nem volt megfigyelhető. Az oxálsavat a feltárás befejeztével is hozzáadhatjuk a vizsgálandó anyaghoz, a bárium emissziója ez esetben is jelentkezik. (Ilyenkor azonban az eredmény pontatlan.)

Az előbb vázolt megfigyelésekből arra következtettünk, hogy a báriumszulfát a fluorhidrogénből és sziliciumdioxidból keletkező hidrogénszilikofluoriddal egyensúlyi reakcióban cserebomlásba lép. A képződő kénsavat a jódhidrogén kénessavvá redukálja, a savanyú közegben a kénessav elbomlik, s így a báriumszulfát és a hidrogénszilikofluorid között beálló egyensúly eltolódik, míg végülis a báriumszulfát kvantitatíve báriumszilikofluoriddá alakul át. (A báriumszilikofluorid vízben rosszul oldódik.) A képződött báriumszilikofluoridot olyan vegyületté kell átalakítani, mely sósavban oldható és a már említett zavaró anionokat nem tartalmazza. Erre a célra használtuk feltárásaink folyamán az oxálsavat, melynek jelenlétében a báriumszilikofluorid báriumoxaláttá, majd megfelelő magas hőmérsékleten báriumkarbonáttá alakul.

A feltárás folyamatát a következő reakcióegyenletekkel érzékeltethetjük.

$$SiO_2 + 6\,HF = H_2SiF_6 + 2\,H_2O \qquad 1.$$

$$BaSO_4 + H_2SiF_6 = BaSiF_6 + H_2SO_4 \qquad 2.$$

$$H_2SO_4 + 2\,HJ = 2\,H_2O + SO_2 + J_2 \qquad 3.$$

$$BaSiF_6 + H_2C_2O_4 = BaC_2O_4 + H_2SiF_6 \qquad 4.$$

$$BaC_2O_4 = BaCO_3 + CO \qquad 5.$$

A feltárás közben bekövetkező reakciólépések igazolása

Mielőtt a báriumszulfát kvantitatív feltárására gyűjtött tapasztalatainkat ismertetjük, azokkal a kísérletekkel foglalkozunk, amelyekkel az előbbiekben vázolt reakciókat (1—5.) kívánjuk igazolni.

Vizsgálatainkat két csoportba osztottuk. Az első méréssorozatban a pro analysi vegyszerekből frissen készített báriumszulfátot sziliciumdioxid, jódhidrogén és fluorhidrogén jelenlétében vízfürdőn platinatálban bepároltuk. Ezután homokfürdőn kb. fél órán át 200 C°-on tartottuk és az exszikkátorban lehűtött platinaedényt tartalmával együtt mértük. Feltevésünk szerint ekkor a báriumszulfátnak báriumszilikofluoriddá kellett átalakulnia. A mérés után az anyagot vörös izzáson kihevítettük. Az irodalmi adatok alapján[2] a hevítés folyamán a báriumszilikofluoridból a sziliciumtetrafluorid eltávozik, s báriumfluorid marad

[1] *Pungor E.* és *Hegedűs A.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 308. 1955.

[2] *Berzelius* és *Truchot*: Compt. rend., *98.* 821. 1884.

vissza. Exszikkátorban történt lehűtés után a kapott terméket újból megmértük. Végül kénsavas lefüstölést végeztünk, mikoris az eredetileg lemért báriumszulfát súlyát kellett visszakapnunk.

A második méréssorozatban a báriumszulfát feltárását oxálsav jelenlétében végeztük el sziliciumdioxiddal, fluorhidrogénnel és jódhidrogénnel, ugyancsak platina edényben. A feltárás után az anyagot a vörös izzás hőmérsékletén izzítottuk, ekkor ennek báriumkarbonáttá kellett átalakulnia. Vizsgálataink eredményét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

$BaSO_4$ bemérés mg	Vizsgálat módja	$BaSiF_6$		BaF_2		$BaCO_3$		$BaSO_4$	
		számított, mg	talált, mg	számított, mg	talált, mg	számított, mg	talált, mg	számított, mg	talált, mg
20,3	I.	24,3	24,7	15,3	17,2	17,2	17,9		
21,5	II.	25,7	28,8	16,2	18,7	18,2	19,4		
31,4	II.	37,6	38,0	23,6	24,4	26,6	25,0		
27,1	I.	32,5	33,0	20,4	22,4			27,1	27,3
25,7	II.	30,9	30,9	19,3	20,4			25,7	24,6
24,4	II.	29,2	30,1	18,2	19,6			24,4	23,6
22,1*	I.	26,5	28,3	16,6	19,6				
20,3*	II.	24,4	25,9	15,2	17,3				
22,5	III.					19,0	19,1		
22,5	III.					19,0	19,0		

I. Hidrogénszilikofluorid és jódhidrogén jelenlétében feltárva, majd oxálsavval, illetve kénsavval átalakítva.

II. Sziliciumdioxid, fluorhidrogén és jódhidrogén jelenlétében feltárva, majd oxálsavval, illetve kénsavval átalakítva.

III. Oxálsav, sziliciumdioxid, fluorhidrogén és jódhidrogén jelenlétében feltárva.

* A mintákat jodid-ionra megvizsgáltuk.

A táblázatban feltüntetjük a bemérés alapján számított és mért báriumszilikofluorid, báriumfluorid és báriumkarbonát, valamint a visszamért báriumszulfát mennyiségeket.

Amint a táblázatból látható, a számított és mért értékek között a báriumszilikofluorid és báriumfluorid esetében kisebb-nagyobb eltérés található. Ezek okának kiderítése céljából megvizsgáltuk, hogy a feltárás után kapott anyag a szilikofluorid és fluorid mellett tartalmaz-e még egyéb aniont is. Az alkalmazott nagy mennyiségű jódhidrogén miatt ugyanis felmerült az a gondolat, hogy a képződött termék báriumszilikofluorid, illetve báriumfluorid mellett báriumjodidot is tartalmaz. Annak eldöntésére, hogy az anyagban jodid található-e, a feltárás után kapott anyagot a *Schulek* által módosított[3] Winkler-féle jodidmeghatározás szerint[4] elemeztük, s megállapítottuk, hogy a vizsgált két mintában báriumjodid is található. A jodid-ion mennyiségét az 1. táblázat csillaggal megjelölt adatainál a feltüntetés sorrendjében $1{,}25 \cdot 10^{-5}$, illetve $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ ionsúlynyinak találtuk. Ha feltesszük, hogy az utóbbi két mintában a jodid mellett csak szilikofluorid, illetve fluorid anion volt, a bemért báriumszulfát mennyiségéből kiszámítható a báriumjodid-tartalmú báriumszilikofluorid és báriumfluorid várható értéke. Az így kapott elméleti érték, mint azt a 2. táblázat mutatja, a mérés eredményét megközelíti.

2. táblázat

$BaSO_4$ bemérés, mg	$BaSiF_6 + BaJ_2$		$BaF_2 + BaJ_2$	
	számított, mg	talált, mg	számított, mg	talált, mg
22,1	27,2	28,3	18,0	19,6
20,3	25,3	25,9	16,8	17,3

Amennyiben a báriumszulfát feltárását oxálsav jelenlétében végezzük, majd a platinatégelyt a vörös izzás hőmérsékletén kiizzítjuk, a visszamaradó anyag súlya egyezik azzal az értékkel, amelyet a báriumkarbonát képződése folytán várunk.

A fenti eredményekből kitűnik, hogy a feltárás folyamatára az 1.—5. egyenletben megadott reakciómenet elfogadható. Az egyes részfolyamatok kinetikájával egy következő dolgozatban kívánunk foglalkozni. Már most megemlítjük azonban, hogy eddigi eredményeink alapján a feltárás mechanizmusának leglassúbb és egyben legnehezebb része a felszabaduló kénsav redukciója.

Ezt a megállapításunkat bizonyítják azok a kísérletek, amelyeket barit modellanyaggal végeztünk. A baritot finoman elporítottuk, s a feltárást a szokásosnál valamivel kevesebb jódhidrogén jelenlétében végeztük. A feltárt anyagból az ismert módon készült oldatot és a felhasznált baritból készült szuszpenziót mikroszkóp alatt megvizsgáltuk. Lángfotometriás méréseink szerint a feltárás nem volt teljes, ezt egyébként az is alátámasztotta, hogy az oldat szemmelláthatóan tartalmazott báriumszulfát szuszpenziót. A mikroszkóp alatt az eredeti baritrészecskék szakadozott határfelületet mutattak, a feltárás után kapott oldat mikroszkópos vizsgálata pedig a báriumszulfátra jellemző morfológia[5] kialakulását jelezte. A barit feltárása tehát megtörtént, azonban oldás alkalmával a báriumszulfát a jelenlevő kénsav hatására újra kivált.

Schulek professzor* megfigyelései szerint a kénsav jódhidrogénnel történő redukciója nehezen tehető kvantitatívvá. A kvantitatív jelleg előfeltétele, hogy a redukálandó szulfát mennyisége csekély legyen. A feltárásoknál tehát ügyelnünk kell arra, hogy a báriumszulfát mennyisége ne haladja meg azt a határt, amelyet a jódhidrogénes redukció megkíván. Tapasztalataink szerint a még feltárható báriumszulfát mennyisége 0,1 millimól körül mozog.

[3] *Schulek E.* Anal. Chim. Acta, *2.* 74. 1948.

[4] Die chemische Analyse, B. XXIX. Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, F. Enke Stuttgart. 1931. 69. old.

[5] *E. Schulek, E. Pungor* és *F. Guba :* Anal. Chim. Acta, *10.* 506. 1954.

* *Schulek Elemér* egyetemi tanár szóbeli közlése alapján.

Az eljárás leírása

Alkalmazott kémszerek :

kb. 40%-os hidrogénfluorid p. a.
kb. 70%-os hidrogénjodid p. a.
oxálsav p. a.
sziliciumdioxid (többszöri sósavas forralással tisztítva)
kb. 20%-os sósav p. a.

0,01—0,02 g báriumszulfátot tartalmazó anyagot analitikai pontossággal platinatálba mérünk, majd 0,05 g sziliciumdioxidot, 3 ml jódhidrogént és 3 ml fluorhidrogént, valamint 0,5 g oxálsavat adunk hozzá. Az így kapott keveréket vízfürdőn, jól húzó fülkében szárazra pároljuk, majd a jódhidrogénből még egy, a fluorhidrogénből még két alkalommal 3—3 ml-t adunk hozzá. Az ismételten szárazra párolt anyagot homokfürdőn fél órán át 200—300 C°-on tartjuk. Ezután kb. 20%-os sósavban a platinatál tartalmát melegítés közben oldatba visszük. A kapott oldat báriumtartalmát Beckman-lángfotométerrel 870 mμ-on határozhatjuk meg.

A kalibráló görbe lineáris, ha ködkamranélküli készülékkel dolgozunk. A mérésre legalkalmasabb báriumkoncentráció 10^{-4}—10^{-2} m/l között mozog.

Az általunk használt Beckman-lángfotométer működési adatai a következők :

Rés 0,1—0,5 mm-ig az emisszió nagyságától függően.
Hidrogénnyomás 0,21 attu.
Oxigénnyomás 1,61 attu.

A frissen lecsapott báriumszulfáttal végzett elemzéseink közül néhányat a 3. táblázatban foglaltunk

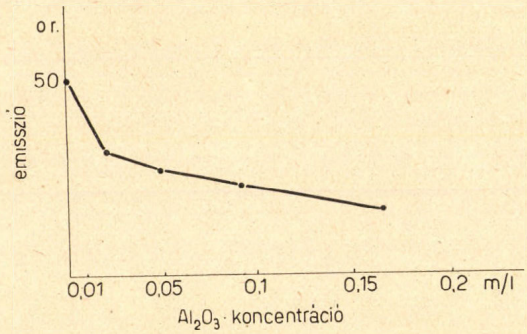
3. táblázat

Bemért $BaSO_4$, mg	Lángfotométeres mérésből számított $BaSO_4$, mg	Δ%
16,6	16,2	—2,4
22,5	22,3	—0,9
20,2	20,1	—0,5
11,7	11,7	0
19,0	19,3	+1,6
11,9	11,8	—0,9
12,7	12,5	—1,6
13,4	13,2	—1,5
14,7	14,0	—4,7
15,8	16,4	+3,8

össze. A táblázat adatai alapján a középérték közepes hibája 0,75%, az egyes mérések közepes hibája pedig 2,25%.

Hibalehetőségek és kiküszöbölésük

Már a bevezetésben említettük, hogy egyes anionok és néhány amfoter elem a bárium lángfotometriás meghatározásának eredményét meghamisíthatja. A természetben előforduló barittartalmú szilikátminták sok esetben alumíniumsókat tartalmaznak. Az alumínium a lángban báriumaluminátot képez, s emiatt a bárium emissziója lecsökken. Ha a standardként használt báriumklorid-oldat nem tartalmaz alumíniumot, az alumíniumtartalmú oldat báriumemissziójából számított báriumkoncentráció sokkal alacsonyabbnak adódik, mint a valódi érték. Ezt bizonyítják az 1. ábrán feltüntetett mérések eredményei, melyekből kitűnik, hogy a bárium emissziója, alumínium jelenlétében tekintélyes változást szenved.



1. ábra

Ha a vizsgálandó anyag ismeretlen mennyiségű alumíniumot tartalmaz, akkor mind a vizsgálandó oldathoz, mind a standard oldathoz olyan nagy mennyiségű alumíniumot adunk, hogy a vizsgálandó anyag alumíniumtartalmának számottevő változása se okozzon a lángfotometriás méréshez felhasznált oldatban gyakorlatilag alumíniumkoncentráció változást.

A feltáráshoz használt anyagok közül a jódhidrogén okozhat mérési hibát, mivel mint erről több esetben meggyőződtünk (l. 4. táblázatot, ahol

4. táblázat

$BaCl_2$ konc., ml	Hozzáadott 70%-os HJ, ml	Emisszió
10^{-3}	0	99,0
	5	72,5
	10	59,0

a jódhidrogén mennyiségének növekedésével az emisszió csökken), kis mennyiségben foszforsavat tartalmazhat. A foszforsav a bárium emisszióját szintén jelentős mértékben csökkenti,[6] s így a feltárás folyamán adagolt jódhidrogén-mennyiséggel arányosan több-kevesebb foszforsav kerül a vizsgálandó oldatba. Minthogy a foszforsavnak már igen kis mennyisége is komoly zavarást okoz, kerülnünk kell a foszforsav-tartalmú jódhidrogén használatát.

Feltárásaink során több esetben nem állt rendelkezésre foszforsavmentes jódhidrogén, és így az ebből adódó hibát ki kellett küszöbölnünk. Ennek két útját jelöljük meg. Eljárhatunk oly módon, hogy a feltárandó anyaggal párhuzamosan báriumklorid-oldatot kezelünk vele azonosan. Ez esetben a jódhidrogénnel bevitt foszforsav mennyisége a standardként használható báriumkloridnál és feltárt báriumszulfátnál azonos. Helyes értéket

[6] *Pungor E.* és *Hegedűs A.* Megjelenés alatt.

ily módon csak akkor kaphatunk, ha a báriumklorid és a feltárt báriumszulfát báriumtartalma kb. azonos. Mivel ismeretlen anyagnál ez a követelmény nehezen valósítható meg, a foszforsav zavaró hatásának kiküszöbölésére célszerűbbnek tartjuk a következő eljárást.

A vizsgálandó és a standard oldathoz egyaránt nagy mennyiségű alumíniumkloridot teszünk, mely a foszforsavat megköti, s ha ez utóbbi mennyisége az alumínium koncentrációjához viszonyítva elenyészően kicsiny, akkor a méréseredményekből a báriumkoncentrációk meghatározhatók.

Barittartalmú szilikátásványok feltárása

Az előbbiekben közölt feltárási és meghatározási módszerrel többszáz barittartalmú szilikátot vizsgáltunk. Eredményeinkből néhányat az 5. táblázatban tüntetünk fel. Mivel a feltáráshoz használt jódhidrogén a táblázatban felsorolt esetekben foszforsavat tartalmazott, s a minták legtöbbjében alumíniumot is találtunk, a lángfotometriás mérést úgy hajtottuk végre, hogy a vizsgálandó oldathoz $2 \cdot 10^{-2}$ m/l koncentrációban alumíniumot adtunk. Azonos alumínium mennyiséget tartalmazott a standard báriumklorid-oldat is.

5. táblázat

A minta száma	Bemérés, mg	Ba-tartalom a bemért anyag %-ában	Középérték %	Δ%
1	33,6 32,2	0,5 0,3	0,4	
2	206,1 108,1	3,9 3,7	3,8	±2,6
3	40,2 31,6	11,0 12,0	11,5	±4,5
4	41,4 22,6	14,2 13,9	14,05	±1,1
5	47,5 31,9	15,8 15,4	15,6	±1,3
6	55,8 15,3	19,0 18,2	18,6	±2,1
7	23,2 19,6	23,6 24,5	24,05	±2,3
8	41,0 12,6	24,2 25,0	24,6	±1,6
9	41,0 14,7	25,8 25,5	25,65	±0,6
10	95,6 22,7	26,0 26,0	26,0	0
11	38,8 15,3	28,0 29,0	28,5	±1,8
12	21,0 12,9	31,5 30,6	31,05	±1,4
13	25,3 20,3	35,5 36,9	36,2	±1,9

A táblázatból leolvasható, hogy az egyes mérések szórása általában a ± 3%-ot nem haladja meg, s az adatokból számítva az egyes mérések közepes hibája 2,1%, s a középérték közepes hibája 0,43%. Kivételt képeznek azok a mérések, amelyeknél a báriumszulfát-tartalom 1% alatt van, ebben az esetben a relatív hiba nagyobb. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a kapott érték közel fekszik ahhoz a határhoz, amelynél a báriumszulfát 10 cg anyag bemérése esetén még a fenti előírás alapján elemezhető. Ilyen bemérés esetében ugyanis a mérés alsó határa kb. 0,1% báriumszulfát-tartalom.

Köszönetet mondunk *Trompler Jenő* kutatónak és *Konkoly Thege Ilona* tanársegédnek fáradságos munkájukért, a kb. 400 szilikátalapú kőzetminta feltárásáért, amellyel értékes segítséget nyújtottak.

Összefoglalás

A szerzők eljárást dolgoztak ki a báriumszulfát feltárására. Ezt hidrogénszilikofluoriddal végzik, a képződött kénsavat jódhidrogénnel redukálják, majd a báriumot a feltárás befejeztével oxálsav jelenlétében báriumkarbonáttá alakítják. A báriumkarbonát sósavas oldása után a báriumot lángfotometriásan mérik.

Flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen Barium im bariumsulfathaltigen Material. *E. Pungor* und *E. É. Zapp*

Verfassser haben ein Verfahren zum Aufschluss des Bariumsulfats ausgearbeitet. Der Aufschluss wird mit Hilfe von Kieselfluorwasserstoffsäure durchgeführt und die entstehende Schwefelsäure mit Jodwasserstoff reduziert, sodann das Barium nach Beendigung des Aufschlussprozesses in Gegenwart von Oxalsäure in Bariumcarbonat verwandelt. Nach der Lösung des Bariumcarbonats mit Salzsäure wurde das Barium flammenphotometrisch gemessen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.
Érkezett: 1956. IX. 16.

Rézkomplexek katalizáló hatása a glikokoll bomlásának sebességére

NYILASI JÁNOS

A különböző mennyiségű rézzel előállított glikokoll komplexek dezaminálódásának tanulmányozása[1] arra a megállapításra vezetett, hogy az ammónia-felszabadulás sebessége jelentékenyen függ az elegyek oxigénnel való érintkezésének mértékétől, valamint a glikokoll : réz aránytól. A dezaminálódás sebessége — ha levegő átbuborékoltatással gondoskodunk elegendő mennyiségű oxigénről — a fémtartalom csökkenésével maximum görbe szerint változik, s a maximum ott mutatkozik, ahol 1 mól glikokollra $^1/_{30}$ atomsúlynyi réz jut. Ilyen összetétel esetén a glikokoll a rezet normál lúgos közegben, 100 C°-on is huzamosabb ideig komplex alakban oldatban tudja tartani, s feltehetően éppen a komplex kialakulásának van szerepe a dezaminálódás mechanizmusa szempontjából.

E megelőző tapasztalatok nyomán érdemesnek tartottam megvizsgálni azt, hogy az alább felsorolt idegen komplexképzők jelenléte milyen mértékben befolyásolja a glikokoll ammónia-felszabadulással kapcsolatos bomlását. A használt anyagok valamennyien *pro anal.*, illetőleg *purissimum* minőségűek voltak.

Két- és többértékű alkoholok : etilénglikol, propándiol-(1,3), butándiol-(1,4), glicerin, mezoeritrit.

Dikarbonsavak : oxálsav, malonsav, borostyánkősav.

Oxikarbonsavak : DL-almasav, DL-borkősav, citromsav.

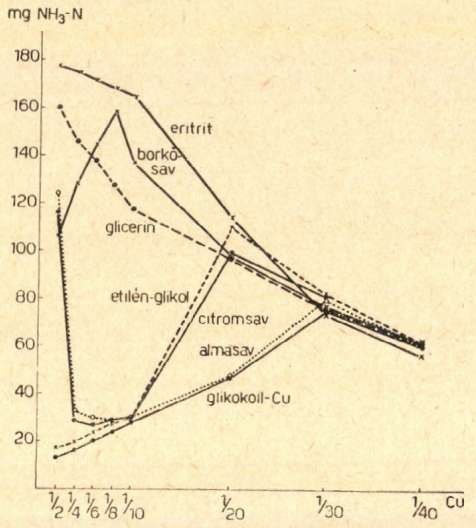
Szénhidrátok : D-glukóz, (aszkorbinsav), szacharóz, maltóz.

Kétértékű fenolok : pirokatechin, rezorcin, hidrokinon.

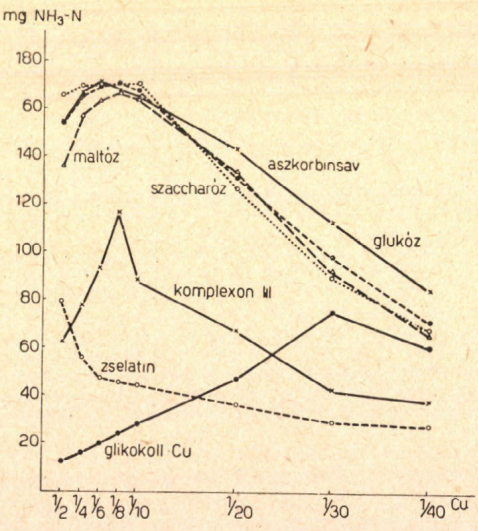
Hidroxil-csoport tartalmú aromás karbonsavak ; szalicilsav, protokatechusav, DL-mandulasav.

Egyéb vegyületek : etiléndiamin-tetraecetsavas dinátrium (komplexon III), zselatin (Gelita Gold).

A tanulmányozott elegyek glikokollra nézve minden esetben 1%-osak, szabad NaOH-ra pedig 1 normálok voltak. A fémtartalmat olyannak választottam, hogy 1 mól glikokollra 1/2, 1/4, 1/6, 1/8, 1/10, 1/20, 1/30, illetve 1/40 atomsúlynyi réz jusson. A különböző komplexképzőkből pedig annyit vettem, hogy atomsúlynyi rézre mólnyi anyag essék. A zselatin-tartalmú elegyek esetében a *Lieben* és *Jesserer*[2] által megadott 119,2 mg Cu/1 g fehérje arányt tartottam szem előtt. A komplex oldatok elkészítésénél a sorrend az volt, hogy 100 ml-es jenai Kjeldahl-lombikokban előbb a glikokoll és a kérdéses komplexképző oldatát elegyítettem, azután a számított mennyiségű $CuSO_4$-oldatot és végül a NaOH-ot. Az egyes próbák végső térfogata 50 ml volt. A lombikokat az előző dolgozatban[1] leírt feltéttel láttam el, s 100 C°-os vízfürdőbe helyeztem. A levegő átszívatás (kb. 20 l/óra) közben felszabadult ammóniát n/70 H_2SO_4-ban fogtam fel, s a sav feleslegét időnként visszatitráltam. Az ilyen módon kapott ammónia-nitrogén mennyiségeket 1 g glikokollra vonatkoztatva a mellékelt táblázatokban tüntettem fel. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért a 3 órás időpontoknak megfelelő adatokat az 1—3. ábrákon grafikusan is ábrázoltam. A zselatin alkalmazásával kapcsolatosan megemlítem, hogy külön méréssorozat segítségével meghatároztam a glikokollt nem tartalmazó, egyébként azonban ugyanolyan összetételű biuretkomplexekből felszabaduló ammónia-nitrogén mennyiségeket is. Az így nyert értékeket természetesen levontam a gli-



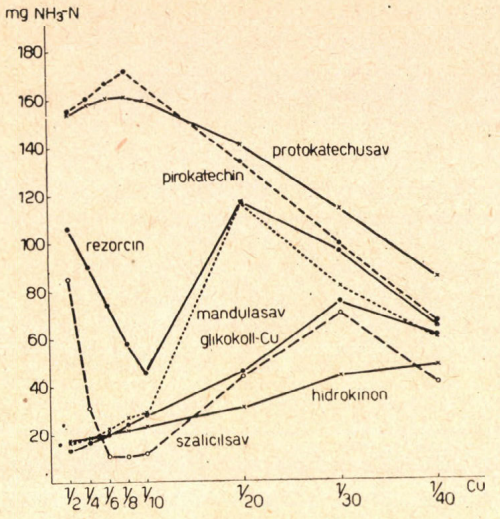
1. ábra



2. ábra

[1] *Nyilasi J.* és *Vargha E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 339, 1956.

[2] *F. Lieben, H. Jesserer:* Biochem. Z., *292.* 403. 1937.



3. ábra

kokoll katalitikus dezaminálódására vonatkozó kísérleteknél kapott nitrogén-tartalmakból. A táblázatokból, illetve a grafikonok adataiból általánosságban az alábbi következtetések vonhatók le :

Az alkalmazott vegyületek egy része, éspedig a dikarbonsavak, az 1,3-propándiol, valamint az 1,4-butándiol a glikokoll-réz komplex dezaminálódása szempontjából gyakorlatilag teljesen hatástalanok. A hidrokinon esetében kifejezett inhibitor hatás figyelhető meg az ammónia-felszabadulás szempontjából. Ugyanez tapasztalható kisebb rézkoncentrációknál a zselatin-biuretkomplexnél, a komplexon-III-nál és részben a szalicilsavnál is. Az egyéb vizsgált anyagoknál különböző mérvű katalitikus hatás mutatkozik. Ha erre vonatkozóan az ábrák görbéinek lefutását kísérjük figyelemmel, általánosságban három esetet különböztethetünk meg:

1. A dezaminálódás mértéke a fémtartalom csökkenésével maximum-görbe szerint változik. Ez

1. táblázat

Cu	Óra	Komplexképző nélkül	Etilénglikol	Propándiol	Butándiol	Glicerin	Eritrit	Oxálsav	Malonsav
		mg N							
1/2	1	2,6	3,6	2,9	3,7	27,4	80,2	4,1	3,8
	2	7,0	10,1	8,3	6,9	84,3	154,6	8,5	9,0
	3	12,5	17,3	13,0	12,8	160,0	177,8	16,3	15,4
	4	21,0	25,2	20,6	19,3	178,2	181,6	20,4	23,2
	5	28,5	34,0	29,5	28,1	182,2	183,1	28,5	29,3
1/4	1	4,9	6,0	5,1	4,6	29,8	84,5	6,7	7,9
	2	9,8	14,1	9,4	8,9	85,2	131,2	10,3	14,1
	3	17,0	19,7	19,2	18,6	146,1	174,7	17,8	19,4
	4	25,1	31,1	26,8	24,8	168,5	180,8	26,0	27,8
	5	33,2	36,2	31,4	34,7	180,6	181,7	34,4	35,6
1/6	1	6,0	8,0	7,3	6,8	26,5	69,5	8,1	8,4
	2	11,8	17,1	12,7	12,3	82,6	138,0	13,2	16,0
	3	20,0	23,2	21,9	20,4	137,0	171,5	20,8	23,2
	4	28,4	36,0	28,0	27,5	164,7	177,3	28,1	32,3
	5	36,6	39,5	35,2	36,8	179,6	180,9	35,8	40,4
1/8	1	9,0	8,8	8,4	7,9	25,9	60,4	10,1	8,6
	2	15,2	18,2	14,6	15,1	84,3	123,7	16,9	17,5
	3	23,5	27,1	25,0	24,7	127,4	168,6	26,0	26,4
	4	32,0	35,9	31,7	30,9	159,0	177,9	34,1	34,4
	5	39,9	42,2	36,0	38,4	177,3	180,8	41,5	43,3
1/10	1	10,0	9,2	9,3	10,2	24,7	54,5	10,5	9,6
	2	18,3	17,6	17,6	19,0	73,9	116,8	18,6	17,7
	3	27,7	30,1	26,8	27,4	117,6	164,6	23,9	25,8
	4	36,1	35,9	35,0	37,3	154,1	176,9	35,0	35,6
	5	43,3	47,0	44,2	42,1	175,0	181,3	45,3	46,8
1/20	1	10,6	14,1	9,8	10,7	19,8	36,4	12,0	13,1
	2	20,0	48,7	18,7	21,2	66,5	79,8	20,5	26,4
	3	46,3	110,2	44,3	45,8	96,7	114,5	42,1	43,8
	4	52,3	138,7	50,1	51,4	130,8	153,7	50,5	54,2
	5	80,0	169,3	77,9	82,3	161,4	178,0	75,3	73,7
1/30	1	19,8	16,4	18,2	20,1	21,2	20,6	15,7	13,8
	2	44,2	48,1	41,7	43,0	48,7	42,5	39,8	36,7
	3	75,0	82,8	75,6	78,6	76,3	73,8	62,9	64,9
	4	108,1	110,5	104,1	102,3	108,7	105,9	97,1	96,8
	5	140,0	141,6	138,4	145,0	138,8	137,8	129,3	130,7
1/40	1	18,1	14,5	19,6	17,9	19,0	18,4	14,7	16,0
	2	40,0	36,8	42,5	41,3	37,3	39,5	38,4	37,5
	3	59,1	62,4	60,8	58,5	61,5	55,9	57,2	53,9
	4	77,9	86,1	79,8	76,4	86,4	79,1	78,4	80,4
	5	112,0	124,6	110,2	108,7	113,0	108,3	103,8	101,8

2. táblázat

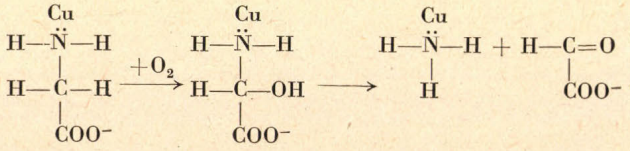
Cu	Óra	Borostyánkősav	Almasav	Borkősav	Citromsav	Aszkorbinsav	Glukóz	Szaccharóz	Maltóz
		mg N							
1/2	1	3,9	30,8	29,9	35,7	48,7	58,8	110,7	38,5
	2	8,7	70,2	73,8	84,0	112,6	124,0	139,6	89,6
	3	14,3	124,7	106,7	116,2	154,2	154,2	165,4	136,0
	4	22,1	164,5	132,1	150,8	171,7	160,9	173,8	141,2
	5	33,6	166,1	151,2	166,4	173,9	166,7	175,0	142,3
1/4	1	5,8	15,7	40,1	9,3	52,3	68,3	108,4	42,5
	2	12,3	24,3	95,4	17,6	119,6	141,0	142,8	98,2
	3	19,0	32,5	128,4	28,5	166,0	165,2	169,3	157,4
	4	26,4	49,8	166,5	34,2	170,8	168,8	172,4	158,3
	5	34,1	68,2	176,9	40,6	174,6	170,1	176,8	159,6
1/6	1	7,9	14,6	42,9	10,1	69,1	80,2	114,3	67,7
	2	14,7	21,9	105,9	17,4	128,7	144,8	150,9	103,8
	3	21,4	30,0	144,7	26,3	170,4	169,4	170,0	163,0
	4	29,8	48,8	180,1	30,8	174,8	170,6	174,8	164,6
	5	38,3	64,1	185,0	38,7	176,0	171,4	177,4	165,2
1/8	1	10,5	9,6	53,3	9,7	64,7	90,3	110,6	60,8
	2	17,8	17,9	113,3	18,9	129,8	146,2	152,3	110,4
	3	25,9	28,1	158,6	29,0	167,5	170,6	170,5	166,1
	4	33,8	35,7	185,2	34,1	174,9	171,9	175,8	166,9
	5	41,0	41,3	186,4	39,4	178,2	173,8	179,3	167,4
1/10	1	10,2	9,2	39,0	10,2	68,9	84,2	92,4	59,4
	2	19,1	18,5	89,6	24,5	130,3	130,6	140,0	98,6
	3	24,5	29,8	137,2	30,1	165,0	167,8	170,1	164,9
	4	36,2	37,1	170,1	35,9	175,3	171,5	176,9	167,8
	5	45,4	43,0	184,0	43,0	179,4	174,0	180,2	168,0
1/20	1	11,7	10,3	27,5	28,9	54,2	73,4	86,3	54,8
	2	24,5	21,2	68,4	61,5	98,6	119,8	108,7	100,3
	3	42,8	48,0	98,0	99,4	143,4	130,7	126,6	134,0
	4	53,6	57,6	113,8	120,7	176,7	154,3	156,1	163,7
	5	76,9	70,2	162,4	164,5	180,0	170,1	182,3	172,3
1/30	1	16,4	20,5	17,9	29,6	38,7	38,4	42,1	48,6
	2	46,8	40,9	46,7	51,0	70,5	63,5	68,2	69,8
	3	83,9	80,4	77,8	81,7	112,1	98,0	89,4	92,0
	4	102,5	108,5	107,4	110,8	142,8	126,7	120,0	118,9
	5	138,8	140,1	140,3	150,1	170,3	159,5	152,1	146,1
1/40	1	15,4	17,8	15,2	19,6	28,6	22,7	31,9	32,4
	2	36,8	40,3	34,6	38,8	56,1	45,6	42,5	43,5
	3	55,4	60,1	62,2	61,2	84,0	70,6	67,6	65,3
	4	79,1	81,5	81,0	84,8	111,9	98,2	89,5	92,8
	5	105,0	110,4	108,5	116,3	136,2	124,8	117,0	106,0

látszik az etilénglikol, borkősav, D-glukóz, aszkorbinsav, szaccharóz, maltóz, pirokatechin, protokatechusav, mandulasav és komplexon III esetén.

2. Az ammónia-nitrogén értékeket feltüntető görbe maximumot és minimumot mutat a következő komplexképzőknél : almasav, citromsav, rezorcin és szalicilsav.

3. A vizsgált rézkoncentrációk esetén a görbéken sem maximum, sem minimum rész nem figyelhető meg, a fémtartalom csökkenésével a felszabaduló ammónia-nitrogén mennyisége egyre kisebbé válik. Ez látható a glicerinnél, eritritnél és a zselatinnál.

Az a jelenség, hogy szerves szubsztrátumok autoxidációja könnyen oxidálódó anyagok jelenlétében meggyorsul, az irodalomból már régebb óta ismeretes[3]. Egységes elmélet azonban ennek magyarázatára nem alakult ki. Arra nézve, hogy az itt szóban forgó anyagok jelenléte hogyan segítheti elő a glikokoll ammóniafejlődéssel kapcsolatos bomlását, utalnom kell mindenekelőtt a glikokoll-rézkomplex dezaminálódásának mechanizmusára vonatkozó korábbi feltevésre[1]. Eszerint a glikokoll amino-nitrogénjének a fémhez való kapcsolódásakor fellépő elektroneltolódás folytán lazul a nitrogén—szén kötés, amit az oxigénbeépülés még tovább fokoz olyannyira, hogy a molekula felbomlik :



Az a tény, hogy a glikokoll : réz arány változtatásával az ammónia-felszabadulás sebessége maximum-görbe szerint változik, s a maximum helye

[3] *W. Langenbeck :* Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. Springer, Berlin, 1935. *Csűrös Z. :* Magy. Kém. Folyóirat, *59*, 83, 1953.

3. táblázat

Cu	Óra	Pirokatechin	Rezorcin	Hidrokinon	Szalicilsav	Protokatechusav	Mandulasav	Komplexon III	Zselatin
		mg N							
	1	84,4	40,9	8,3	24,7	103,9	4,8	17,1	18,9
	2	146,9	78,3	12,8	52,3	151,3	9,2	17,0	40,1
1/2	3	155,2	106,2	17,6	85,2	153,7	16,3	62,6	79,8
	4	157,0	124,6	21,2	102,8	155,8	21,8	92,3	136,4
	5	158,4	142,1	26,0	129,0	159,0	30,7	115,1	177,5
	1	90,7	38,7	9,7	19,5	82,8	5,9	18,6	16,3
	2	135,0	61,5	14,1	24,3	137,2	9,8	44,3	37,8
1/4	3	160,3	90,1	19,0	31,4	158,1	18,7	77,4	55,4
	4	164,1	109,7	24,3	42,7	158,7	26,9	106,0	94,2
	5	165,0	125,3	28,4	55,8	160,4	34,2	134,0	146,7
	1	98,3	32,5	11,5	5,3	96,9	8,2	24,0	21,4
	2	142,7	57,3	19,0	8,4	149,7	11,5	62,7	30,7
1/6	3	167,0	74,6	21,3	10,7	161,0	22,6	93,6	47,9
	4	169,1	81,9	26,7	14,6	160,9	29,8	131,2	78,0
	5	170,2	99,7	30,4	16,5	161,5	37,1	160,9	116,2
	1	99,6	28,8	13,5	6,1	82,0	12,3	26,7	12,5
	2	139,7	33,4	19,8	8,3	139,6	16,9	69,6	19,9
1/8	3	171,9	58,0	21,6	10,8	161,8	27,0	116,1	45,8
	4	173,2	64,9	29,0	12,9	161,5	34,7	153,9	71,7
	5	174,0	78,1	32,5	16,2	163,2	40,5	179,9	106,9
	1	86,1	21,5	15,1	8,4	76,7	14,0	15,2	9,3
	2	125,7	33,6	17,0	9,8	133,5	18,9	47,0	31,1
1/10	3	164,5	46,1	23,4	12,0	160,0	28,8	88,2	44,4
	4	170,8	50,8	29,5	19,8	161,9	37,5	123,9	65,6
	5	178,9	65,3	35,8	26,5	164,6	44,9	153,7	100,3
	1	82,5	64,7	17,3	15,7	56,0	24,5	14,2	8,7
	2	114,3	98,3	24,8	26,2	100,4	48,7	36,9	19,5
1/20	3	133,8	117,2	31,5	44,1	140,6	117,2	67,3	36,2
	4	159,6	136,5	41,3	59,5	151,3	155,4	86,3	52,5
	5	175,5	165,0	50,5	78,3	169,8	167,6	120,0	76,1
	1	50,4	54,8	18,9	19,5	81,8	21,5	11,4	6,3
	2	72,5	70,3	29,1	36,9	92,5	42,3	24,6	14,5
1/30	3	99,3	96,4	43,6	70,0	114,1	81,0	43,1	29,0
	4	121,6	123,8	60,7	94,5	144,6	113,8	61,3	44,3
	5	157,2	140,6	79,4	127,1	163,2	140,1	84,8	61,8
	1	34,2	31,9	18,2	17,1	63,2	19,6	10,3	6,8
	2	41,8	44,5	31,6	28,9	71,5	38,1	19,9	13,9
1/40	3	66,0	64,3	48,1	45,7	84,9	59,2	37,8	27,3
	4	90,9	87,6	62,2	72,4	106,7	81,2	56,8	41,8
	5	127,1	114,2	85,9	91,3	131,0	99,8	84,2	58,3

ott van, ahol 1 mól glikokollra 1/30 atomsúlynyi réz jut, arra mutat, hogy ilyen körülmények között legkedvezőbb a komplexképződés a dezaminálódás szempontjából. Ha idegen komplexképzőket is alkalmazunk, a maximum helye a nagyobb fémtartalom (általában 1/8) felé tolódik el, s jelentékenyen több ammónia is fejlődik. Ennek okát *Pfeiffer*, *Offermann* és *Werner*[4] régebbi, valamint *Metzler*, *Ikawa*, *Olivard*, *Longenecker* és *Snell*[5] újabb megfigyeléseit is figyelembe véve abban lehet keresni, hogy ilyen körülmények között megvan a lehetősége az ún. vegyes komplexek kialakulásának. A centrális rézatomhoz, tehát a glikokollon kívül más ligandumok — jelen esetben főleg hidroxiltartalmú vegyületek — is kapcsolódhatnak. E különböző ligandumok egyrészt elektronvonzó hatásuk, másrészt a fématomra gyakorolt eltérő mértékű polarizációs hatásuk révén befolyásolhatják a kérdéses C—N kötés erősségét, aminek a dezaminálódás sebessége szempontjából lényeges szerepe van.

A vegyes komplexeknek — mint a katalitikus reakció szempontjából átmeneti termékeknek — viselkedése természetesen elsősorban függ a különböző ligandumok kémiai természetétől, továbbá azok térbeli elhelyezkedésétől, a belső szféra szerkezetétől. Megfigyelhető ez mindenekelőtt a kétértékű alkoholok, illetve fenolok alkalmazásánál. Amíg pl. a vicinális szerkezetű etilénglikol esetében

[4] *P. Pfeiffer, W. Offermann, H. Werner:* J. Pract. Chem., *159.* 313. 1941.

[5] *D. E. Metzler, E. E. Snell:* J. Amer. Chem. Soc., *74.* 979. 1952.

D. E. Metzler, J. B. Longenecker, E. E. Snell: J. Amer. Chem. Soc., *76.* 639. 1954.

D. E. Metzler, J. Olivard, E. E. Snell: J. Amer. Chem. Soc., *76.* 644. 1954.

D. E. Metzler, M. Ikawa, E. E. Snell: J. Amer. Chem. Soc., *76.* 648. 1954.

M. Ikawa, E. E. Snell: J. Amer. Chem. Soc., *76.* 653. 4900. 1954.

ben mutatkozik katalitikus hatás, addig a diszjunkt glikoloknál (1,3-propándiol, 1,4-butándiol) ilyen nem tapasztalható. Jellemző különbség mutatkozik a pirokatechin, rezorcin és hidrokinon esetében is, ahol a pirokatechinnél figyelhető meg legnagyobb mérvű katalízis, tehát annál a vegyületnél, amelynél a hidroxil-csoportok szomszédos szénatomokon helyezkednek el.

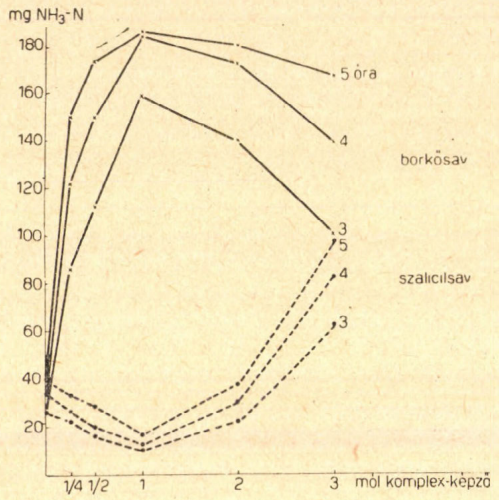
A hidroxil-csoportok számának növekedtével (glicerin, eritrit, szénhidrátok) elsősorban a nagyobb fémtartalmú, s ezzel együtt több idegen komplexképzőt is tartalmazó elegyek esetén nő a katalitikus hatás. Ezeknél a vegyületeknél már viszonylag rövid reakcióidő után jelentős mennyiségű ammónia szabadul fel. Amint azonban a táblázat adataiból látható, a redukáló tulajdonságú maltóz katalitikus hatása különösen az első két órában jóval alatta marad a nem redukáló szacharóznak. A szénhidrátokkal kapcsolatosan szerzett tapasztalatok nyomán felmerülhet annak lehetősége is, hogy e katalízissel összefüggő komplexképződésre vezethető vissza, — legalábbis részben — az a zavaró hatás, amelyet aminok és aminosavak jelenlétében *Folin* és *Wu* szerint történő cukormeghatározásoknál *Sheppard* és *Everett*[6] említ. *Bíró*[7] vizsgálatai szerint például a glikokoll jelenléte 12,5%-kal növeli a glukóz redukáló képességét. Ennek oka az elmondottak alapján az lehet, hogy a glikokoll a glukóz, illetőleg a jelenlevő tartarát katalitikus hatására bomlást szenved. A dezaminálódás során — mint láttuk, — átmenetileg glioxilsav is keletkezik, amely redukáló tulajdonsága révén nagyobb fokú Cu_2O-képződéshez vezethet.

Szembetűnő hasonlatosság mutatkozik az egy hidroxil-csoportot tartalmazó oxikarbonsavak (almasav, citromsav), továbbá az egy fenolos hidroxilt tartalmazó arilkarbonsav, a szalicilsav katalitikus hatása között. Mindhárom komplexképző esetén a dezaminálódás mértékét a fémtartalom függvényében ábrázoló görbe minimumot és maximumot mutat azonos helyeken. Ezzel szemben az ugyancsak egy hidroxil-csoportot tartalmazó arilezett alifás karbonsavnál, a mandulasavnál a minimum-rész teljesen hiányzik, a maximum helye azonban az előbbiekkel egybe esik. Minimumot és maximumot mutató görbe szerinti változás figyelhető meg a rezorcin alkalmazásánál is, aminek oka talán e kétértékű fenol savas jellegében, s az OH-csoportok helyzetében rejlik.

E katalitikus reakciók behatóbb értelmezése az eddigi kísérleti adatok alapján egyenlőre még nem lehetséges. Nagymértékben nehezíti a kérdés tisztázását sok esetben az a körülmény, hogy az alkalmazott komplexképzők (pl. szénhidrátok, fenolok) a lúgos közegben igen változatos termékek keletkezése közben alakulnak át, illetve bomlanak el. Említésre méltó, hogy azon komplexképzőknél (glukóz, szacharóz, maltóz, pirokatechin, protokatechusav), amelyeknél már az első órában nagyfokú katalitikus hatás mutatkozik, az ammóniafejlődés 3—4 óránál gyakorlatilag megáll, bár a várható ammónia-mennyiség teljesen még nem szabadult fel. Ennek oka esetleg az lehet, hogy a reakció során gátló hatású bomlástermékek keletkeznek. Gondolni lehet azonban *Traube*, *Schönewald* és *Lange*[8] régebbi megfigyelései nyomán arra is, hogy ilyen körülmények között megvan a lehetősége az ammónia nitritté történő oxidációjának.

A dezaminálódás sebességét feltüntető görbék sajátos lefutásából arra lehet következtetni, hogy a glikokoll és az egyéb komplexképzők között fennálló sztöchiometriai viszonyoknak a legtöbb esetben jelentős szerepe van a katalitikus reakció szempontjából. Különösen kitűnik ez a borkősav és a komplexon III esetében, melyeknél meglehetősen éles maximumok tapasztalhatók ugyanannál a fémkoncentrációnál (1/8).

A sztöchiometriai arányok jelentőségét alátámasztják azok a kísérletek is, melyeknél az eddigiekkel megegyező körülmények között, adott rézkoncentráció (1/8) mellett csupán a komplexképzők (borkősav, szalicilsav) mennyiségét változtattam. Az erre vonatkozó adatokat a 4. ábra mutatja. Mint innen látható, a reakciósebességi görbék a borkősav esetén maximumot, a szalicilsavnál pedig minimumot mutatnak, ha az atomsúlynyi réz : mólsúlynyi komplexképző arány áll fenn.



4. ábra

A komplexképződésnek a vegyes komplexek kialakulásán kívül más vonatkozásban is lehet jelentősége. Ha ugyanis viszonylag sok fémet tartalmazó elegyhez a glikokollon kívül olyan vegyületet is adunk, amely a rézzel az adott körülmények között eléggé stabilis komplexet képez, ennek hatására a dezaminálódás szempontjából kedvezően változik meg a glikokoll : réz arány, a reakciósebességi maximum a nagyobb fémtartalom felé tolódik el. Jól látható ez a zselatin példáján. Itt az első órákban katalitikus hatásról még nem beszélhetünk,

[6] *F. Sheppard, M. R. Everett:* J. Biol. Chem., *109.* 82. 1935.

[7] *Bíró Gy.:* Doktori értekezés, Budapest, 1939.

[8] *W. Traube:* Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., *43.* 763. 1910; *44.* 3141. 1911.
W. Traube, A. Schönewald: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., *39.* 178. 1906.
W. Traube, W. Lange: Berd. Deutsch. Chem. Ges., *58.* 2773. 1925.

inkább maximum-eltolódásról. Később azonban, ahogy egyre jobban előrehalad a biuretkomplex lúgos hidrolízise, s a rezet a bomlástermékek mind kisebb mértékben és mennyiségben kötik meg, a katalitikus hatás fokozódik.

A különböző rézkomplexeknek a glikokoll oxidatív dezaminálódására gyakorolt katalitikus hatásával kapcsolatosan utalok még *Beck*[9] vizsgálataira is. *Beck* perkuprimetriás mérései során szerzett tapasztalatok nyomán azt állítja, hogy egyes polioxi-vegyületeknek (borkősav, citromsav stb.) mint komplexképzőknek jelenlétében oxigén hatására a réz részben III-értékűvé alakul, s az így keletkezett komplexek katalitikus oxidálószerként viselkedhetnek. E feltevés igazolása, ugyanúgy, mint a jelen dolgozatokban közölt megfigyelések behatóbb értelmezése, további kísérleti munkát igényel. Ezeknek a munkáknak elvégzése, — tekintettel a réz oxidatív folyamatokat szabályozó enzimrendszerekkel (oxidázok) kapcsolatos aktivátor szerepére[10] valamint a különböző transz- és dezaminálódási folyamatok[11] jelentőségére — úgy vélem nem lesz érdektelen.

[9] *G. Beck:* Mikrochemie, *38.* 152. 1951.

[10] *C. R. Dawson, M. F. Malette:* Advances in protein Chemistry II. A. P. New-York, 1945. 179—248. old.
A. E. Martell, M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds. P. H. New-York, 1953. 336—432. old.
G. Wolff, S. Fallab, H. Erlenmeyer: Experientia, *10.* 190. 1954; *11.* 440. 1955.

[11] *F. Haurowitz:* Progress in Biochemistry. Basel, 1950. 139—167. old.
J. Baddiley: Nature, *170.* 711. 1952.
M. L. Anson, J. T. Edsall: Advances in Protein Chemistry III. A. P. New-York, 1947. 2—52. old.; IX. 1954. 2—120. old.

Köszönetemet fejezem ki *Rátkai Erzsébet*nek a kísérleti munka terén nyújtott értékes segítségéért.

Összefoglalás

Különböző vegyületek katalizáló hatását tanulmányoztam a glikokoll-rézkomplexek normál lúgos közegben, 100 C°-on bekövetkező dezaminálódásának sebességére. A vizsgált, főleg hidroxilcsoport-tartalmú vegyületek nagy része jelentékeny mértékben elősegítette a glikokoll ammónia-fejlődéssel kapcsolatos bomlását. A katalitikus hatás értelmezésére különböző ligandumokat tartalmazó vegyes komplexeknek, mint átmeneti termékeknek kialakulását tételezem fel.

Katalytische Wirkung von Kupferkomplexen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Glykokolls. *J. Nyilasi*

Es wurde die katalytische Wirkung verschiedener Verbindungen auf die Geschwindigkeit der bei 100° C im 1 n alkalischen Medium eintretende Desamination der Kupfer-Glykokoll-Komplexe untersucht.

Diese, hauptsächlich Hydroxyl-Gruppe enthaltende Verbindungen beschleunigten im wesentlichen Masse die mit Ammoniak-Entwicklung verbundene Aufspaltung des Glykokolls.

Zur Deutung der katalytischen Wirkung wurden verschiedene Liganden enthaltende Mischkomplexe, als Übergangsprodukte angenommen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Intézete.

Érkezett: 1956. IX. 20.

Adatok natív anyarozsalkaloidok ultraibolya spektrofotometriás meghatározásához

BAYER JENŐ

Anyarozsalkaloidok analitikai meghatározására leggyakrabban a van Urk—Smith-féle kolorimetriás módszert[1] használják. Más kolorimetriás eljárással csak elvétve találkozunk[2]. A vízmentes közegben történő titrálás nagyobb pontossága miatt kedveltebb,[3] de kevésbé specifikus. A 9—10 helyzetben telítetlen alkaloidok szűrt uv. fényben erős kék színnel fluoreszkálnak.[4] Kvantitatív meghatározásukra vagy a fluoreszcenciafény intenzitásának,[5] vagy a gerjesztő uv. fény abszorpciójának a mérése [6—11] alkalmas.

Anyarozsalkaloidok uv. abszorpciós spektrumát először *Brustier*[6] vette fel ergotininre, majd *Harmsma*[7] és *van Itallie*[8] használták kvantitatív mérésre. A további vizsgálatok alapján azt tapasztalták,[9—11] hogy a kémiailag különböző szerkezetű alkaloidok is ugyanazon hullámhossznál mutatnak abszorpciós maximumot és minimumot, de a speci-

[1] *H. W. van Urk:* Pharm. Weekblad, *66.* 473. 1929.
M. I. Smith: U. S. Pub. Health. Repts., *45.* 1466. 1930.

[2] *E. Graf, E. Neuhoff:* Arzneim. Forsch., *4.* 399. 1954.

[3] *Gyenes I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *56.* 383. 1950.
Gyenes I. és *Szász K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 356. 1955.

[4] *A. Stoll, A. Hofmann:* Helv. Chim. Acta, *26.* 2070. 1943.

[5] *Gyenes I.* és *Szász K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 393. 1955.

[6] *V. Brustier:* Bull. soc. chim. franc., *39.* 1538. 1926.

[7] *A. Harmsma:* Pharm. Weekblad, *65.* 1114. 1928.

[8] *L. van Itallie:* Bull. Fed. Int. Pharm., *1928.* 237.
L. van Itallie, A. Harmsma: Schweiz. Apoth. Ztg., *66.* 420. 1928.

[9] *F. Wokes, H. Crocker:* Quart. J. Pharm. Pharmacol., *4.* 423. 1931.

[10] *N. L. Allport, S. K. Crews:* Quart. J. Pharm. Pharmacol., *8.* 447. 1935.

[11] *F. Schlemmer:* Arch. Pharm., *270.* 15. 29. 1932.; *274.* 16. 1936.

fikus extinkció értéke anyagonként változik. *Uskert*[12] a hidrált alkaloidok uv. spektrumát vette fel és ezen az alapon határozta meg a hidrált és hidrálatlan alkaloidtartalmat egymás mellett. *Stoll*[13] a hidrált alkaloidok spektrumgörbéjét az általa izolált lumialkaloidok spektrumával hasonlította össze és a kettő hasonlónak mutatkozott.

Mivel az összes natív alkaloid 315—318 mμ között mutat elnyelési maximumot, a hidrált alkaloidok pedig 270 mμ körül, feltételezhető, hogy a közös lizergsav, illetve dihidrolizergsav rész felelős az abszorpcióért, — mint a kolorimetriás módszereknél a szín létrejöttéért is. Ez viszont lehetőséget nyújt egy közös, lizergsavra felvett kalibrációs görbe használatára.

Méréseinket „Optika Milano CF4" típusú spektrofotométeren végeztük, 1 cm-es kvarc küvettában. A táblázatok extinkció-adatai 3—3 leolvasás középértéke. Az egyes leolvasások közötti átlagos eltérés ±0,005 extinkcióértéken belül van.

A natív anyarozsalkaloidok 1%-os borkősavban 317 mμ-nál mutatnak abszorpciós maximumot (1. táblázat). Az extinkció kismértékben függ a használt borkősav koncentrációjától is (2. táblázat), de egy megadott koncentrációjú oldat 260—360 mμ között nem mutat extinkcióváltozást. A borkősavas oldatok koncentráció—extinkció változását azzal lehet kiküszöbölni, hogy a mérésnél mindig ugyanabból a borkősavas oldatból alkalmazunk vakpróbát és erre állítjuk be a készülék nullpontját.

1. táblázat

15,52 γ ergometrin/ml, 44,08 γ ergotamin/ml és 51,37 γ ergotoxin/ml koncentrációjú oldatok extinkciói a maximum környékén 1%-os borkősavban

λ, mμ	ε_1	ε_2	ε_3
314	0,318	0,520	0,606
315	0,330	0,528	0,616
316	0,342	0,547	0,637
317	0,350	0,556	0,648
318	0,339	0,542	0,640
319	0,320	0,530	0,629

2. táblázat

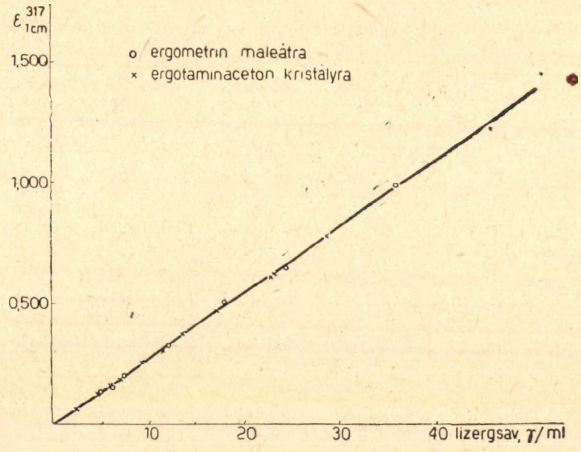
Borkősav koncentráció- és extinkcióváltozása 317 mμ-nál

Konc., %	Extinkció
1,00	0,000
1,23	0,004
1,46	0,007
1,80	0,013
2,00	0,014

[12] *Uskert A.* és *Berki R.-né:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 285. 1955.

[13] *A. Stoll, W. Schlientz:* Helv. Chim. Acta, *38.* 585. 1955.

A kalibrációs görbét konc. H_2SO_4 felett szárított és perklórsavval 99,9%-osnak talált ergometrinmaleátra, illetve 90,2% alkaloidtartalmú ergotaminaceton-kristályra vettük fel.* Ergometrinmaleátból kb. 0,01—0,02%-os oldatot készítettünk 1%-os borkősavval és ebből különböző tömény-ségű törzsoldatokat hígítottunk. Az oldatok extinkcióit 317 mμ-nál határoztuk meg. A bemérésből kiszámítottuk a hígított oldatok milliliterenkénti lizergsav-tartalmát és ábrázoltuk az extinkció—koncentráció függvényt (3. táblázat és 1. ábra).



1. ábra

3. táblázat

Kalibrációs görbe felvétele ergometrinmaleátra

Lizergsav, γ/ml	$\varepsilon_{1\text{ cm}}^{317\ m\mu}$
4,84	0,137
6,04	0,154
7,20	0,200
12,08	0,326
17,99	0,505
24,16	0,650
35,98	0,990

4. táblázat

Kalibrációs görbe felvétele ergotaminaceton-kristályra

Lizergsav, γ/ml	$\varepsilon_{1\text{ cm}}^{317\ m\mu}$
2,26	0,062
4,53	0,126
5,71	0,159
6,79	0,186
9,06	0,256
11,42	0,300
13,59	0,373
17,13	0,468
22,65	0,610
22,84	0,626
28,55	0,780
45,68	1,220

Ergotaminaceton-kristályból kb. 0,06—0,07%-os kloroformos oldatot készítettünk és ennek különböző térfogatait 25 ml vegytiszta, peroxidmentes éterrel hígítva 15 + 10 + 10 + 5 ml 1%-os borkősavval kiráztuk 50 ml-es normállombikba. Az étert vízfürdőn elpárologtattuk és a lombikot lehűlés után borkősavval jelig töltöttük. Meghatározva az oldatok extinkcióit és kiszámítva azok milliliterenkénti lizergsav-tartalmát, felvettük a megfelelő pontokat az előző ábrán (4. táblázat és 1. ábra).

* A készítmények tisztaságát papírkromatográfiás eljárással ellenőriztük.

A két különböző alkaloidra felvett, de a közös lizergsavra átszámított görbe fedi egymást. A kalibrációs egyenes iránytangensére $m = 0{,}02735$ értéket kaptunk, illetve a lizergsav specifikus extinkciójára

$$E^{1\%}_{1\ cm}\ (317\ m\mu) = 273\ 5$$

A módszer reprodukálhatóságának eldöntésére néhány kísérletet végeztünk.

Ergotoxinbenzol-kristály alkaloidtartalmára p-toluolszulfonsavas titrálással 84,0%-ot, perklórsavas titrálással 84,2%-ot mértünk.** Uv. spektrofotometriás meghatározására a kalibrációs görbe felvételénél alkalmazott kirázásos módszert használtunk. (Molekulasúly : 585,5 ; 5. táblázat.)

5. táblázat

Sz.	Bemért ergotoxin-benzol-kristály, γ/ml	$\varepsilon^{317}_{1\ cm}$	Talált ergotoxin, γ/ml	%	Eltérés a középértéktől
1	40,60	0,450	35,90	88,4	—0,6
2	44,00	0,478	38,13	86,7	—2,3
3	47,00	0,526	41,97	89,3	+0,3
4	47,00	0,527	42,04	89,5	+0,5
5	60,00	0,682	54,41	90,6	+1,6
			ké.	89,0	±1,6

Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±1,4%.

Merck-féle ergokrisztinetilacetát bázistartalmát — melyet p-toluolszulfonsavval 91,2%-nak találtunk** — az ergotoxinbenzol kristályhoz hasonló módon határoztuk meg (Molekulasúly : 609,7 ; 6. táblázat.)

6. táblázat

Sz.	Bemért ergokrisztin-etilacetát, γ/ml	$\varepsilon^{317}_{1\ cm}$	Talált ergokrisztin, γ/ml	%	Eltérés a középértéktől
1	11,78	0,129	10,72	91,0	—0,9
2	19,03	0,207	17,20	90,4	—1,5
3	29,51	0,332	27,58	93,5	+1,6
4	48,01	0,531	44,12	91,9	±0,0
5	61,08	0,680	56,49	92,5	+0,6
			ké. :	91,9	±0,9

Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±1,2%.

Ergometrinmaleát-tartalom meghatározására a kalibrációs görbe felvételénél használt másik módszert, a hígításos módszert alkalmaztuk. Erre a mintára vízmentes közegben perklórsavval 98,8%-ot kaptunk** (7. táblázat).

Az előzőhöz hasonló metódussal vizsgáltunk egy Brit. Pharm. 1953-nak megfelelő[14] ergotamintartarát mintát, amely hatóanyagtartalmára perklórsavval 98,9%-ot, a bázis kloroformba való átrázása után p-toluolszulfonsavval 99,2%-ot, míg a savkomponens alapján káliummetoxiddal 98,1%-ot találtunk** (8. táblázat).

7. táblázat

Sz.	Bemért ergometrin-maleát, γ/ml	$\varepsilon^{317}_{1\ cm}$	Talált ergometrin-maleát, γ/ml	%	Eltérés a középértéktől
1	8,89	0,138	8,30	93,4	—4,8
2	14,81	0,244	14,68	99,1	+0,9
3	19,88	0,316	19,01	95,6	—2,6
4	29,60	0,501	30,14	101,8	+3,6
5	39,76	0,670	40,31	101,4	+3,2
			ké.:	98,2	±3,0

Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±3,5%.

8. táblázat

Sz.	Bemért ergotamin-tartarát, γ/ml	$\varepsilon^{317}_{1\ cm}$	Talált ergotamin-tartarát, γ/ml	%	Eltérés a középértéktől
1	8,16	0,086	7,70	94,3	—4,0
2	10,88	0,120	10,74	98,7	+0,4
3	27,20	0,301	26,94	99,0	+0,7
4	27,20	0,310	27,75	102,0	+3,7
5	40,79	0,445	39,83	97,6	—0,7
			ké.	98,3	±1,9

Egyes meghatározás valószínű hibahatára ±2,8%.

Összehasonlítás céljából meghatároztuk néhány borkősavas alkaloidoldat alkaloidtartalmát a Vállalatunknál használatos kolorimetriás[15] és az ultraibolya abszorpciós módszerrel (9. és 10. táblázat).

9. táblázat

Sz.	Bemért ergometrin-maleát, S/ml	Uv. abszporciós módszer		Kolorimetriás módszer	
		Talált ergometrin-maleát, γ/ml	Eltérés a beméréstől, %	Talált ergometrin-malzát, γ/ml	Eltérés a beméréstől, %
1	8,73	8,30	—4,9	8,89	+1,8
2	14,55	14,68	+0,9	12,40	—14,8
3	19,52	19,61	+0,5	20,36	+4,3
4	19,52	19,01	—2,6	18,21	—6,7
5	29,07	30,14	+3,7	27,49	—5,4
6	39,05	40,31	+3,2	41,93	+7,4
			±2,6%		±6,7%

Stoll[13] és *Uskert*[12] tapasztalata szerint vizes közegben való állás során az alkaloidoldatok elnyelési maximumánál mért extinkciók a lumialkaloidok képződése közben csökkennek. Erre vonatkozó kísérleteket nem végeztünk, de az oldatok elkészí-

** 5—5 paralel meghatározás középértékei.

[14] *J. Bayer, T. Kováts, Rusvay J.-né :* Acta Pharm. Hung., *26.* 32. 1956.

[15] *E. Schulek, G. Vastagh :* Dansk Tids. Farm., *13.* 101. 1939.

10. táblázat

Sz.	Bemért ergotamin bázis, γ/ml	Uv. abszorpciós módszer		Kolorimetriás módszer	
		Talált ergotamin bázis, γ/ml	Eltérés a beméréstől, %	Talált ergotamin bázis, γ/ml	Eltérés a beméréstől, %
1	12,08	12,60	+4,3	12,57	+4,0
2	24,16	23,78	—1,6	27,05	+12,0
3	36,24	37,10	+2,4	33,90	—6,5
4	48,52	49,63	+1,3	51,31	+7,2
5	60,40	61,83	+2,4	57,31	—5,1
6	97,02	96,72	—0,3	99,95	+3,0
			±2,0%		±6,3%

tése után néhány órán belül meghatároztuk azok abszorpcióját.

Összefoglalás

Natív anyarozsalkaloidok kristályvegyületeinek és sóinak alkaloidtartalmát határoztuk meg 1%-os vizes-borkősavas oldatban uv. abszorpciós spektrofotométerrel. Tekintettel arra, hogy minden natív alkaloid közös alkotórésze, a lizergsav (vagy izomerje) felelős az abszorpcióért, lehetőségünk volt egy lizergsavra felvett kalibrációs görbe használatára. A lizergsav-koncentráció növekedésével egyenes arányban nő az oldat extinkciója 317 mμ-nál 2—50 γ lizergsav/ml intervallumban. A lizergsav specifikus extinkciójára 273,5-et találtunk. Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy minden natív alkaloidkészítmény átvihető közvetlenül vagy közvetve az 1%-os vizes borkősavba és analitikailag mérhető.

Beiträge zur photometrischen Bestimmung von nativen Mutterkornalkaloiden im u. v. Licht. *J. Bayer*

Wir bestimmten den Alkaloidgehalt der Kristallverbindungen und Salze der nativen Mutterkornalkaloide in 1% wässeriger Weinsäure mit uv. Absorptionsphotometer. Als spezifischen Extinctionswert für Lysergsäure fanden wir 273,5. Die Reproduzierbarkeit der Methode schwankt zwischen 1—4%.

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár Analitikai Laboratórium.

Érkezett: 1956. IX. 26.

Helyesbítés

Szolcsányi Pál »**A fluidizált ágyak elméletéhez**« című, a Magyar Kémiai Folyóirat 63. évf. 1. számában megjelent előzetes közleményében a 38. oldalon az (5) képlet helyesen:

$$\frac{v_0}{v_e} = 1 - (1 - \varepsilon)^{2/3}$$

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: 335—782
Készült 1100 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Budapest — 42254/57 — Felelős vezető: Bernát György

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam. 1957. augusztus

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegyipari Műveletek Könyvtára

Tanulmányok a kevert savval való nitrálás területén I.

Nitrokeményítő; nitrálás időtartama; degradáció

KUNZ ALFONS és TÓTH ISTVÁN

A kereskedelemben kapható ún. príma búzakeményítő por alakban szárítva, illetve egy-két százalék víztartalommal minden különös előkezelés nélkül folytonos üzemben kevert savval nitrálható a szabadalmazott magyar eljárás szerint[1]. A nitrálás aránylag rövid idő alatt végbemegy és jó kitermeléssel nyerhető a kívánt minőségű nitrokeményítő.

A keményítő nitrálása elég bonyolult reakciófolyamat, mert nemcsak eszterifikálás, hanem duzzadás, esetleg oldódás, diffúzió, csomóképződés, degradálódás, oxidáció stb. is fellép vagy felléphet egymás mellett, illetve egymás után. A főreakciót, vagyis az eszterifikálást tehát erősen befolyásolják és zavarják a nem kívánatos mellékjelenségek és mellékreakciók. Ennek tulajdonítható az a tény, hogy a keményítő kevert savval való eszterifikálásának reakcióidejét, illetve sebességét mindeddig nem határozták meg pontosan, illetve erre nézve csak kevés adatot találunk az irodalomban[2].

A keményítő salétromsavval való eszterifikálását a zavaró mellékjelenségek kizárásával kívántuk tanulmányozni. Ezt a feltételt az alábbiakban ismertetett kísérleti körülmények betartásával sikerült megvalósítani.

A keményítőnek salétromsavval való eszterifikálása exoterm reakció, lefolyását az idő függvényében kalorimetrikus módszerrel vizsgáltuk.

Olyan egyszerű berendezést választottunk, amelynek segítségével, az önkényesen megválasztott kísérleti körülmények között, a célnak megfelelő pontossággal, gyorsan lehetett dolgozni, és így rövid idő alatt nagyszámú kísérletet végrehajtani.

A készülékek leírása

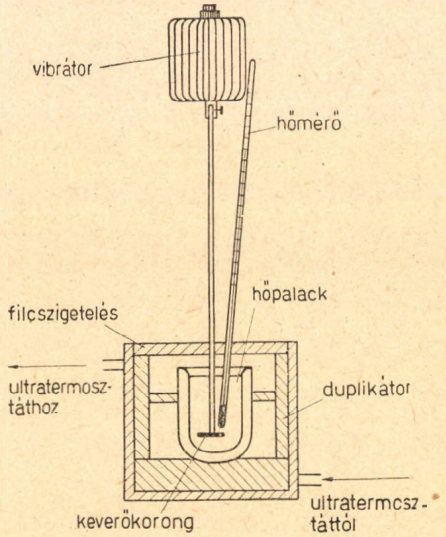
Kétféle készüléket használtunk. Egy nagyobb 300 ml és egy kisebb 100 ml hasznos térfogatú Orion hőpalack (Dewar-edény) a főalkatrésze a két berendezésnek. A hőpalackok méretei a következők: a 100 ml-es belső átmérője 5,9 cm, mélysége 10,6 cm, a 300 ml-es belső átmérője 7,6 cm, mélysége pedig 15,8 cm.

A hőpalackok külső nemezszigeteléssel ellátott vörösréz lemezből készült duplikátorokban foglalnak helyet. A duplikátorok méretei a következők: a 100 ml-es belső átmérője 11 cm, magassága 17,5 cm, a 300 ml-es belső átmérő 11 cm, a magasság pedig 35 cm. A mellékelt ábra sematikusan szemlélteti a 100 ml-es készülék összeállítását.

A 300 ml-es hőalackot négy tubusos üvegkupak fedi. A 100 ml-es hőpalackot három üvegcsőbetétes nyílással ellátott parafinozott parafadugó zárja el. A kupak, illetve a parafadugó felett nemezszigetelést alkalmazunk.

A keverő svájci gyártmányú vibrátor; adatai a következők: A. G. für Chemie-Apparatebau, Zürich. Volt 220. Per. 50. Type El, Watt 40.

Méretei a 300 ml-es készülékben: üvegboton levő üvegkorong átmérője 4,5 cm, vastagsága 0,5 cm, felfelé szűkülő 5 konikus lyukkal; lyukátmérő: 1,3/0,5 cm. A 100 ml-es készülékben: üvegboton levő üvegkorong átmérője 3 cm, vastagsága 0,4 cm, felfelé szűkülő 5 konikus lyukkal, lyukátmérő: 1/0,36 cm.



1. ábra

A 300 ml-es készülékben az üvegkupak egyik nyílásán keresztül üvegcsőben elektromos kalorifer foglal helyet a reakciótérben. Az elektromos kalorifert oly módon készítjük, hogy egy líra-alakban megnyújtott, lehetőleg vékonyfalú üvegcsőben vékony fémspirált helyezünk el. Az áram hozzávezetés a kalorifer felszálló két ágában vörösréz dróton történik. A jó hőátadás biztosítására az üvegcsövet parafinolajjal

[1] Eljárás keményítő nitrálására. Magyar szabadalom, 118 102 szám. Megjelent 1938. május 16.-án.

[2] *G. Centola:* Gazetta Chimica Italiana, *66.* 8. 1936.

töltjük meg. Az elektromos energiát Watt-számlálón át adagoljuk. A 100 ml-es készülékben helyszűke miatt nem alkalmazunk kalorifert.

Mindkét készülékben a hőfokot 0,1 C°-os beosztással ellátott hőmérővel mérjük. A higanyos hőmérőn 10 C° beosztás 4,12 cm-nek felel meg.

A kísérletekhez a kereskedelemben kapható elsőrendű por alakú búzakeményítőt alacsony hőfokon (kb. 60 C°) vákuumban két órán át szárítottuk, azután porcelán golyósmalomban félóráig porítottuk és végül százas dinszitán átszitáltuk. Az így előkészített nagyobb mennyiségű egységes keményítővel végeztük a meghatározásokat. Az előkészített keményítő nedvességtartalma 4,5% volt; hamutartalma 0,36% száraz anyagra vonatkoztatva. A kevert savak előállításához technikai minőségű savakat használtunk: 98%-os füstölgő salétromsavat és 96%-os technikai konc. kénsavat. A vízmentes, illetve vízszegény kevert savakat 20%-os oleum segítségével állítottuk elő.

A módszer leírása

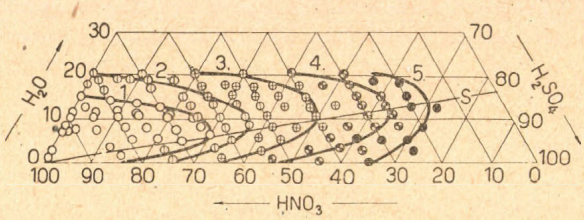
Az ismertetett 100 ml-es berendezésben nagyszámú kísérletet végeztünk a következő önkényesen megválasztott kísérleti körülmények között:

A nitrálás kezdeti hőfokát 0 C°-nak választottuk. Ennek megfelelően 100 ml kevert savat valamivel 0 C° alá hűtve elhelyeztünk a hőpalackban. A nitrálandó keményítőből kb. 1 g mennyiséget 5 ml széntetrakloridban szuszpendálva jeges vízben 0 C°-ra hűtve egy fiolában készenléthe helyeztünk. Ezután megindítottuk a vibrátort, amelynek keverő korongja a hőpalack fenekétől számítva kb. egyharmad magasságban foglalt helyet. A keverés intenzitását a vibrátor amplitudójának beállításával szabályoztuk oly módon, hogy biztos, gyors keverés mellett a felesleges energiabevitelt, illetve hőfokemelkedést elkerültük. A jól beállított vibrátor egyenletes működése a kísérletek elő- és utóperiódusában a hőfok-görbe azonos iránytangensén felismerhető. A 100 ml-es berendezésben a helyesen beállított vibrátor percenként 0,08 C° hőemelkedést okoz. Ultratermosztát segítségével a készüléket a kívánt nitrálási hőfokon tartva a keverés következtében előálló hőfokemelkedést az idő függvényében feljegyeztük. A nitrálandó széntetrakloridban szuszpendált keményítőt a hőpalack fedelén levő nyíláson keresztül akkor öntöttük be a kevert savba, amikor az a 0 C°-ot éppen elérte. Ezután a hőfokemelkedést az idő függvényében jegyeztük, mindaddig míg e hőfokemelkedés a keverésnek megfelelő stacionárius állapotot el nem érte. A hőfok görbéjét, a reakcióidőt, valamint a reakció, illetve a reakciók következtében keletkezett hőfokemelkedést kiértékeltük.

A reakcióidő kiértékelésénél a beadagolás, az elkeverés és a hőmérő késlekedésének együttes idejét a mért összidőből levonva határoztuk meg a reakcióidőt. A berendezés késlekedését megállapíthatjuk hidratációshő-méréssel. A hidratációt ugyanis gyakorlatilag pillanatreakciónak tekinthetjük, és így az itt mért idő egyenlő a berendezés késlekedésének az idejével.

Nagyszámú nitrálási kísérletet végeztünk 0 C°-on a gyakorlatilag számba jöhető különböző összetételű kevert savakkal. A reakcióidők a kevert sav háromszög-diagramban feltüntetve könnyen felismerhető szabályszerűség képét mutatják. Az azonos reakcióidők területeit nagyjából párhuzamos görbeseregek határolják. Ezt szemlélteti a 2. ábra.

A reakcióidő általában csökken a salétromsavtartalom emelkedésével a kevert savban, ezenkívül a víztartalom is befolyásolja a reakcióidőt. Azonos



2. ábra

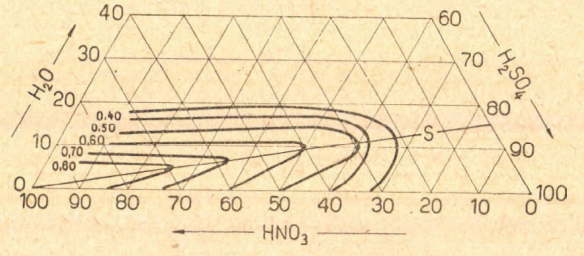
Azonos reakcióidők görbéi

Jelmagyarázat: S = Saposnikov-féle vonal

1. 0 — 0,3 perc reakcióidő
2. 0,3— 1,2 perc reakcióidő
3. 1,2— 2,8 perc reakcióidő
4. 2,8— 6,0 perc reakcióidő
5. 6,0—11,0 perc reakcióidő

salétromsav-tartalom mellett a vízmentes sav lassabban nitrál, mint az emelkedő víztartalmú kevert savak, egy bizonyos optimális víztartalomig, azontúl ismét nő a nitrálási idő.

A nitrálási időnek ez a szabályszerű képe nagyon emlékeztet a salétromsav-aktivitásoknak feltűnően hasonló szabályszerű képéhez. Ha ugyanis az azonos nagyságú salétromsav-aktivitások görbéit ábrázoljuk a kevert sav háromszög-diagramjában,[3] azt látjuk, hogy a reakciósebesség és a salétromsav-aktivitás egymással összefüggő, illetve nagyjából egybevágó jelenségek. Figyelemre méltó azonban az a körülmény, hogy az általunk meghatározott reakcióidők görbéi a Saposnikov-féle vonal felett valamivel magasabban fekszenek, mint a megfelelő salétromsav-aktivitási görbék. Továbbá lehetségesnek tartjuk, hogy a vízmentes, illetve vízszegény kevert savakkal való nitrálásnál fellépő hosszabb reakcióidő a kevert savban levő kénsav denitráló képességével is összefüggésben áll. Ennek kivizsgálására további kísérleteket vettünk tervbe, amelyeknek eredményeiről később fogunk beszámolni.



3. ábra

Kevert savban a salétromsav-aktivitások görbéi

F. D. Miles „Celulose nitrate" című monográfiájának 75. oldalán szereplő adatok alapján

Jelmagyarázat: S = Saposnikov-féle vonal

0,40—0,80-ig: salétromsavaktivitás-értékek: 0 C°-on a kevert savban levő salétromsav-tenzió viszonya a tiszta salétromsav tenziójához

Tovább elemezve a kísérletek eredményeit, azt látjuk, hogy a háromszög-diagramban egy elég tekintélyes területen az adott kísérleti körülmények között a nitrálási idő az általunk használt berendezéssel, gyakorlatilag már nem mérhető. Ezen a

[3] *F. D. Miles:* Cellulose nitrate, 75. 1955.
Vandoni: Mém. des Services Chim. de l'État, *31.* 87. 1944.

1. táblázat

Kísérlet száma	Nitrált keményítő mennyisége, g	Nitrálósav (kb. 172 g) összetétele, %			Kitermelt nitrokeményítő		Hőfok-emelkedés Δt, C°	Reakció-elegy fajhője	Össz-reakció és hő kal/g	Hidrációhő, kal/g	Össz reakcióhő és hidratációs hő különbsége, kal/g	Reakció-idő, sec
		HNO_3	H_2SO_4	H_2O	mennyisége, g	N-tart., %						
1	0,93	34,54	65,66	—0,20	1,40	10,05	1,32	0,375	171,44	79,12	92,32	8
2	0,93	44,43	55,57	0,0	1,57	12,77	1,36	0,384	179,54	105,4	74,14	5
3	0,93	54,30	45,50	0,2	1,66	12,82	1,35	0,396	180,5	103,9	76,6	3
4	0,93	64,17	35,36	0,47	1,60	12,89	1,30	0,4067	167,4	99,9	67,5	1,5
5	0,93	74,02	25,41	0,57	1,60	12,89	1,36	0,419	187,0	99,6	87,4	0,5
6	0,93	83,88	15,18	0,94	1,61	12,80	0,74	0,44	101,6	98,34	3,26	0,0
7	0,93	98,65	0,0	1,35	1,66	13,19	0,33	0,471	43,91	96,98	—53,07	0,0
8	0,93	25,0	72,5	2,5	1,42	11,8	1,90	0,384	234,61	97,91	136,70	7,5
9	0,93	35,0	62,5	2,5	1,45	11,88	1,66	0,396	222,9	96,20	126,7	6,0
10	0,93	45,0	52,5	2,5	1,50	12,44	1,63	0,41	222,9	98,55	124,35	2,5
11	0,93	55,0	42,5	2,5	1,45	12,79	1,62	0,425	225,4	98,5	126,9	1,5
12	0,93	65,0	32,5	2,5	1,58	12,88	1,23	0,438	173,9	96,2	77,0	1,0
13	0,93	75,0	22,5	2,5	1,34	12,74	0,90	0,453	127,1	90,1	37,0	0,5
14	0,93	85,0	12,5	2,5	1,39	12,77	0,80	0,465	113,95	87,56	26,39	0,0
15	0,93	97,5	0,0	2,5	1,40	12.99	0,33	0,472	43,92	85,4	—42,48	0,0
16	0,93	25,0	7,0	5,0	1,30	11,15	1,47	0,412	200,8	85,7	115,1	9,5
17	0,93	34,5	60,70	4,71	1,47	12,12	1,32	0,412	182,1	92,1	90	8,3
18	0,93	39,26	55,88	4,86	1,42	12,63	1,32	0,427	183,4	91,6	91,8	4,7
19	0,93	54,23	40,47	5,30	1,51	12,40	1,34	0,443	189,7	90,69	90,01	2,5
20	0,93	64,51	29,87	5,62	1,66	12,95	1,15	0,454	163,9	94,24	69,66	0,1
21	0,93	73,86	20,23	5,91	1,67	12,68	0,91	0,464	130,06	86,0	44,06	0,0
22	0,93	93,51	0,0	6,49	1,66	12,71	0,32	0,48	42,7	82,15	—39,45	0,0
23	0,93	25,0	67,5	7,5	1,40	11,15	1,61	0,422	223,4	81,9	141,5	5,5
24	0,93	35,0	57,5	7,5	1,30	12,95	1,66	0,434	237,0	94,77	142,23	3,5
25	0,93	45,0	47,5	7,5	1,50	13,0	1,59	0,445	226,9	91,8	135,1	1,5
26	0,93	55,0	37,5	7,5	1,55	13,10	1,46	0,459	201,9	88,0	113,9	0,5
27	0,93	65,0	27,5	7,5	1,57	12,96	1,39	0,4705	203,9	82,37	120,63	0,0
28	0,93	75,0	17,5	7,5	1,57	12,43	0,99	0,481	144,9	72,68	72,22	0,0
29	0,93	85,0	7,5	7,5	1,52	—	0,78	0,495	114,9	—	—	0,0
30	0,93	92,5	0,0	7,5	1,49	12,10	0,20	0,498	29,2	66,66	37,46	0,0
31	0,93	25,0	65,0	10,0	1,35	12,14	1,41	0,439	197,7	104,7	93,0	5,0
32	0,93	30,0	60,0	10,0	1,45	13,10	1,44	0,44	203,5	119,3	84,2	4,0
33	0,93	40,0	50,0	10,0	1,50	12,81	1,44	0,451	206,6	109,5	97,1	2,0
34	0,93	51,97	38,55	9,48	1,66	12,92	1,36	0,465	197,6	107,2	90,40	1,5
35	0,93	56,67	33,60	9,73	1,63	12,78	1,21	0,47	178,9	104,3	74,6	1,0
36	0,93	61,10	28,9	10,0	1,68	12,9	1,20	0,475	177,4	103,2	74,2	0,5
37	0,93	65,41	24,26	10,33	1,61	12,39	1,29	0,478	190,2	97,96	92,24	0,5
38	0,93	69,76	19,59	10,65	1,66	12,33	1,08	0,48	158,1	97,64	60,46	0,0
39	0,93	75,23	14,0	10,77	1,62	12,50	0,86	0,49	126,0	90	36,6	0,0
40	0,93	79,66	9,33	11,01	1,60	12,30	0,76	0,496	111,9	88,5	23,4	0,0
41	0,93	84,08	4,66	11,26	1,63	12,40	0,66	0,501	96,6	94,64	1,96	0,0
42	0,93	88,56	0,0	11,44	1,60	11,39	0,42	0,506	57,6	72,2	—15,6	0,0
43	0,93	30,0	55,0	15,0	1,50	12,30	1,52	0,457	219,7	94,5	125,2	3,5
44	0,93	35,0	50,0	15,0	1,37	11,84	1,41	0,466	205,4	99,0	106,4	2,8
45	0,93	45,0	40,0	15,0	1,56	11,66	1,23	0,484	182,4	89,4	93,0	2,6
46	0,92	55,0	30,0	15,0	1,49	11,52	1,18	0,5	177,9	86,0	91,9	1,2
47	0,93	65,0	20,0	15,0	1,45	10,50	0,9	0,5175	137,1	70,0	67,1	1,0
48	0,93	40,0	40,0	20,0	1,25	8,74	1,02	0,5075	171,7	44,11	127,29	4,0

Megjegyzés: A készülék hőkapacitása 70 kal.

területen tehát gyakorlatilag pillanatszerű a nitrálás.

Ez az eredmény újszerűnek mondható és csakis a kedvező kísérleti körülményeknek tulajdonítható, hogy sikerült elérni. A keményítő messzemenő diszperziója, amely részben a gondos porítás és szitálás, részben a széntetrakloridban való szuszpenzió révén biztosítható, lehetővé teszi a nitrálást a zavaró mellékjelenségek kikapcsolásával. A széntetrakloridnak tisztán csak fizikai szerepe van a nitrálás folyamán. A széntetraklorid helyett ugyanis megfelelő szemcsenagyságú saválló homokot vagy üvegport is használtunk a keményítő diszpergálására és a gyors elkeverés biztosítására. Akár széntetrakloridot, akár homokot vagy üvegport használtunk a kísérleteknél, egyébként azonos körülmények mellett, a mért reakcióidő mindig ugyanaz volt a kísérleti hibahatáron belül.

Számos esetben nitrálás után a nitrált terméket elkülönítettük és meghatároztuk mennyiségét, továbbá N-tartalmát. Az a körülmény, hogy a berendezés gyorsan szétszerelhető, lehetővé tette a termék elkülönítését közvetlenül a nitrálás után. Minden ilyen esetben azonos módon a reakcióelegyet tiszta desztillált vízből készült 300 g jégre és 600 ml vízre öntöttük vékony sugárban erős keverés közben. A kivált terméket üvegszűrőn, desztillált vízzel savmentesre mostuk, majd mozsárban híg ammóniás víz (0,5%-os) alatt elporítottuk és ismét üvegszűrőn desztillált vízzel kimostuk. Az így nyert termék vákuumban alacsony hőfokon (40—50 C°) állandó súlyig bomlás nélkül szárítható, és azután jégszekrényben huzamos időn át veszély nélkül tárolható.

Az idő függvényében felvett hőfok-görbéből a hőfokemelkedést is meghatározhatjuk. Elvileg a hőfokemelkedés nagyságából kiszámíthatjuk a reakcióhőt, ha ismerjük a készülék vízértékét, a reakcióelegy fajhőjét, a hidratációs hőt, amely a nitrálás következtében felszabadult reakcióvíz következtében keletkezett, továbbá a széntetraklorid oldási hőjét, s végül a salétromsav és a keletkezett nitrokeményítő között fellépő adszorpciós hőt. Ha feltételezhetjük, hogy a molekula-lebomlás következtében fellépő hő, valamint az oxidáció elhanyagolható, akkor az összes tényezők figyelembevételével, illetve kísérleti úton történt meghatározásával a reakcióhő kiszámítása lehetséges.

A mellékelt táblázatban foglalt adatok csak tájékoztató jellegűek és megítélésünk szerint nem alkalmasak az eszterifikálás reakcióhőjének kiszámítására már azért sem, mert a széntetraklorid oldási hőjét és a salétromsav adszorpciós hőjét nem határoztuk meg rendszeresen, és ezek nem is szerepelnek a táblázatban.

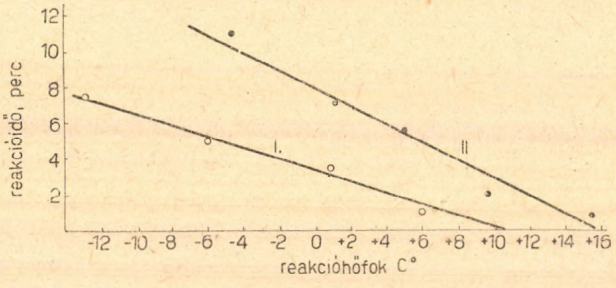
Az eszterifikálás reakcióhőjének meghatározásához további kísérleteket vettünk tervbe. Ezeknek a kísérleteknek az eredményeiről később fogunk beszámolni.

A táblázat adataiból mindenesetre annyi máris kiolvasható, hogy az eszterifikálás aránylag nem nagy hőfejlődéssel járó reakció. Tiszta salétromsav esetében a hidratációs hő levonása után a globális reakcióhő negatív értéket vesz fel. Ez a széntetrakloridnak salétromsavban való elég tekintélyes endoterm oldási hőjének a következménye.

Ezek után szükségesnek tartottuk a reakcióidőt a hőfok függvényében is megvizsgálni. Ezen célból kiválasztottunk két kevert savat, amelyek közül az egyik 0 C°-on kb. 3 perc, a másik kb. 7 perc alatt nitrál a 100 ml-es készülékben az ismert kísérleti körülmények között. Az alábbi táblázat és diagram magában foglalja, illetőleg szemlélteti a kísérletek eredményeit. A reakcióidő görbéje a hőfok függvényében, mint látható, mindkét kevert sav esetében egyenesnek vehető. A II. számú sav szobahőfokon már egy gyors, ún. „rapid" nitrálásra alkalmas sav. Ebből látható, hogy a szobahőfokon a háromszög-diagramnak tekintélyes területe tartozik a „rapid" nitrálás körébe.

2. táblázat

Kísérlet száma	Kevert sav összetétele, %			Kevert sav jele	Reakció	
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O		hőfoka, C°	ideje, perc
1	35	57,5	7,5	I.	—13	7,5
2					—6	5
3					+0,6	3,5
4					+6,0	1
5					+14,0	0
6					+22,0	0
7	33,44	60,75	5,81	II.	—4,6	11
8					+0,9	7
9					+5,0	5,5
10					+9,5	1,8
11					+15,7	0,8



4. ábra
Reakcióidő görbéje a hőfok függvényében a 2. táblázatban foglalt adatok alapján

Az a körülmény, hogy az eszterifikálás folyamatát sikerült élesen elkülöníteni a zavaró mellékjelenségektől, megadja a lehetőségét annak, hogy a molekula-degradációt is tisztán tanulmányozhassuk. Egy, a célunknak megfelelő kevertsav-összetételt választva a hőfok és az idő függvényében végeztük a nitrálásokat és mértük a kipreparált termékek viszkozitását.

A nyert értékeket koordináta-rendszerben ábrázolva, az abszcisszán a nitrálási időt percekben, az ordinátán a fajlagos viszkozitásokat cp-okban fel-

tüntetve olyan görbéket nyerünk, amelyek rövid darabon egyenesnek vehetők és meghosszabbítva a nulla időn túl szemmel láthatóan közel egy pontban metszik egymást. Ha ezt a pontot az ordinátatengelyre vetítjük, egy maximális viszkozitásértéket nyerünk, amely valószínűleg a degradációmentes eredeti keményítőmolekula származékának felel meg.

Ennek a feltevésnek az igazolására 0 C°-on vízmentes foszforsav—foszforpentoxid—salétromsav nitráló savval nitráltuk meg a keményítőt, és meghatároztuk a nyert termék viszkozitását. A kísérletek azt bizonyították, hogy a nyert viszkozitásértékek gyakorlatilag függetlenek a nitrálási időtől (vízszintes egyenes) és megfelelnek az előbb feltételezett maximális viszkozitásnak.

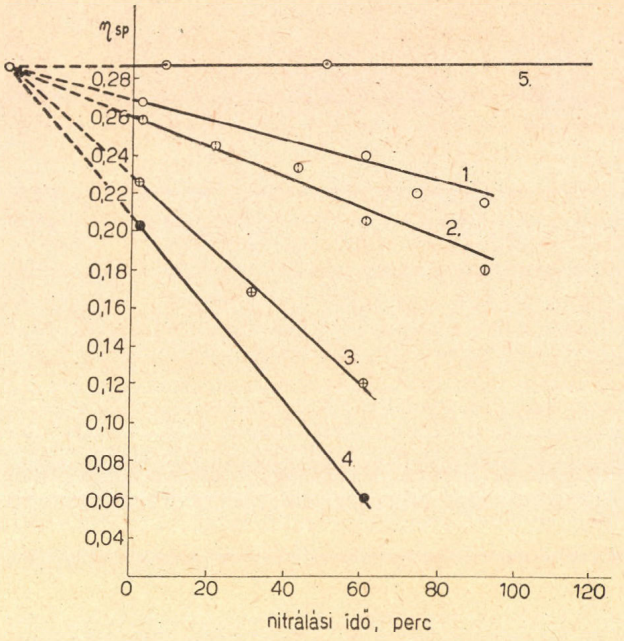
Ezeknek az eredményeknek az alapján világosan láthatjuk a kevert savval való nitrálás közben fellépő degradáció jelenségét. Három különböző reakció egymás után megy végbe. A még nitrálatlan keményítő rendkívül gyorsan hidrolizál, illetve a nitrálatlan keményítő degradációja a három reakció közül a leggyorsabb lefolyású reakció. Ezután következik a reakciósebesség szempontjából a második reakció: az eszterifikálás. Ez szintén igen gyors, de a nitrálatlan keményítő degradációjához képest viszonylag mégis csak lassúbb reakció. A harmadik reakció, a nitrált termék degradációja, lassú folyamat az előző két reakcióhoz képest, és a hőfok függvényében a hőfok csökkenésével erősen csökkenő tendenciát mutat.

3. táblázat

Kísérlet száma	Nitráló sav összetétele, %			Nitrálás		Nyert termék viszkozitása η_{sp}*, cp
	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	hőfoka, C°	idő-tartama, perc	
1	65	27,5	7,5	0	2	0,266
2	65	27,5	7,5	0	61	0,240
3	65	27,5	7,5	0	76	0,220
4	65	27,5	7,5	0	91	0,215
5	65	27,5	7,5	15	2	0,26
6	65	27,5	7,5	15	21	0,245
7	65	27,5	7,5	15	42	0,235
8	65	27,5	7,5	15	61	0,205
9	65	27,5	7,5	15	91	0,180
10	65	27,5	7,5	30	2	0,225
11	65	27,5	7,5	30	31	0,170
12	65	27,5	7,5	30	61	0,120
13	65	27,5	7,5	30	121	0,08
14	65	27,5	7,5	35	2	0,21
15	65	27,5	7,5	35	61	0,06
	HNO_3	H_3PO_4	P_2O_5[4]			
16	64	26	10	0	7	0,2836
17	64	26	10	0	30	0,2836

* 0,3 g/100 ml. absz. etilacetát, 20 C°-on.

[4] *W. J. Alexander* és *R. L. Mitchel*: Anal. Chemistry, 1949.



5. ábra

A fajlagos viszkozitás változása a nitrálási idő függvényében a 3. táblázat adatai alapján

Jelmagyarázat:

1. 0°-on végzett kísérletek, kevert savval
2. +15°-on „ „ „ „
3. +30°-on „ „ „ „
4. +35°-on „ „ „ „
5. 0°-on „ „ *W. J. Alexander* és *R. L. Mitchel* szerint készült nitráló savval, valamint az ideális metszéspont helye

Összefoglalás

A keményítő nitrálása kedvező kísérleti körülmények között, azaz igen erélyes keverés és messzemenő diszperzió, valamint megfelelő hőfok betartása mellett gyakorlatilag pillanatszerűen, illetve igen gyorsan lejátszódó reakció. Az azonos hőfokon kalorimetrikus úton meghatározott azonos értékű reakcióidőnek a kevert sav háromszög-diagramban felvett görbéi hasonló jellegűek, mint a kevert savban levő azonos salétromsav-aktivitásoknak megfelelő értékek görbéi ugyancsak a kevert sav háromszög-diagramban ábrázolva. A kevert savban levő salétromsav aktivitása és a nitrálás reakciósebessége között ezek szerint az egyenes összefüggés feltételezhető.

Adott kevert sav esetében a reakcióidő görbéje a hőfok függvényében egyenesnek vehető; hőfok és reakcióidő tehát egymással közel lineáris összefüggésben állnak.

Végül a kevert savval való nitrálás esetén a keményítő-molekula degradációja a nitrokeményítő viszkozitásának az idő függvényében történő változásából következtetve, rendkívül gyors reakció mindaddig, míg a keményítő még nitrálatlan; ezzel szemben a már nitrált termék csak lassan degradálódik és a degradáció mértéke a hőfok csökkenésével erősen esik.

Untersuchungen über die Nitrierung mit Mischsäure. *A. Kunz* und *I. Tóth*

Die Nitrierung der Stärke ist, unter günstigen Versuchsverhältnissen d. h. bei Innehaltung sehr energischer Mischung und weitgehender Dispersion, sowie entsprechender Temperatur, eine sich praktisch momentan bzw. sehr rasch abspielende Reaktion. Die bei gleicher Temperatur auf kalorimetrischem Wege bestimmten Kurven der gleichwertigen Reaktionszeiten im Mischsäure-Dreieckdiagramm sind im Charakter ähnlich den Kurven der gleichwertigen Salpetersäure-Aktivitäten ebenfalls in Mischsäure-Dreieckdiagramm dargestellt. Ein direkter Zusammenhang zwischen Salpetersäure-Aktivität und Reaktionszeit ist dementsprechend annehmbar.

Die Kurve der Reaktionszeit als Temperaturfunktion im Falle einer Mischsäure kann als Gerade betrachtet werden; der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionszeit ist dementsprechend nahezu linear.

Endlich im Falle der Nitrierung mit Mischsäure ist der Abbau des Stärkemoleküls auf Grund der Viskositätsänderungen während der Nitrierzeit eine ausserordentlich rasche Reaktion solange die Stärke noch unnitriert vorliegt; hingegen ist der Abbau des schon nitrierten Produktes verhältnissmässig langsam und wird mit fallender Temperatur stark verzögert.

Budapesti Műszaki Egyetem, Ipari Szerves Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1956. IX. 20.

Alkáliföldfémek lángfotométeres meghatározása fémek jelenlétében

ÁDÁM JÁNOS és ETTRE LÁSZLÓNÉ

Az elektroncsövek katódjául alkalmazott ún. „oxidkatód" alkáliföldfémek (Ba, Sr, Ca) oxidjait tartalmazza. Az oxidkatódok alkáliföldfémtartalmának lángfotométeres analízisekor a meghatározás folyamán oldatba kerülő más fémek a mérésre zavaró hatást fejtenek ki. Ezek a fémek kétféle úton juthatnak az oldatba: egyrészt az alkáliföldfémoxidokat hordozó fém oldódása következtében, másrészt pedig úgy, hogy az alkáliföldfémoxidokhoz egyes esetekben adott ún. „aktivátorok" a Ba-Sr-Ca oldásakor szintén feloldódnak. Az oxidkatódok sorozatelemzésénél felmerült kérdések szükségessé tették tehát, hogy vizsgálat alá vegyük az elektroncsőipar katódelemzési problémáinál számításba jövő fémeket és módszert dolgozzunk ki az alkáliföldfémek mennyiségi meghatározására az egyes jelenlevő zavaró fémionok mellett.

Az alkáliföldfémek lángfotométeres meghatározásával igen nagyszámú külföldi és hazai közlemény foglalkozik[4, 6, 9–15, 18, 19, 21, 22, 25, 27, 28, 29], a Ba, Sr, és Ca más fémek melletti kvantitatív meghatározására vonatkozóan azonban csak kevés irodalmi utalást találhatunk[5, 16, 20, 24, 26, 29, 30].

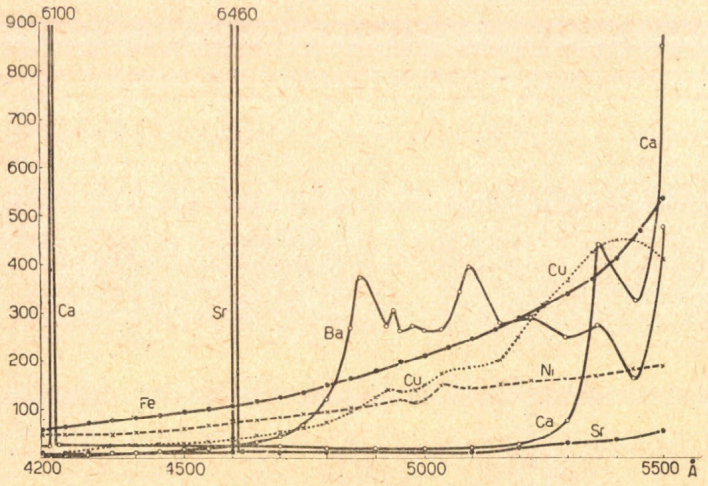
A lángfotométeres meghatározásokat egyszerű, nagy érzékenységű lángfotométerrel végeztük[21, 23]. A Ba-ot a 4870 Å, a Sr-ot a 4607 Å, a Ca-ot pedig a 4226 Å hullámhosszon mértük. Az egyes komponensek meghatározásánál az érzékenység a következő

[1] *I. M. Kolthoff, V. A. Starger, B. Moskovitz:* J. Amer. Chem. Soc., *56.* 812. 1934.
[2] *R. L. Mitchell, I. N. Robertson:* J. Soc. Chem. Ind., *55.* 269. 1936.
[3] *L. Huldt:* Arkiv för Matematik, Astronomi och Physik, *33A.* 5. 1947.
[4] *A. L. Conrad, W. C. Johnson:* Anal. Chem., *22.* 153. 1950.
[5] *R. E. Mosher, E. J. Bird, A. J. Boyle:* Anal. Chem., *22.* 715. 1950.
[6] *P. T. Gilbert, R. C. Haves, A. D. Beckman:* Anal. Chem., *22.* 772. 1950.
[7] *J. Vuorinen, O. Mäkitie:* Suomen Kemist, *3.* 7. 1951.
[8] *H. E. Freytag:* Z. anal. Chem., *136.* 161. 1952.
[9] *O. N. Hinsvark, S. H. Wittwer, A. M. Sell:* Anal. Chem., *25.* 320. 1953.
[10] *Hegedüs A., Millner T., Pungor E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *59.* 304. 1953.
[11] *H. Kick:* Z. Pflanzenernährung Düng. Bodenkunde, *60.* 163. 1953.; *67.* 53. 1954.
[12] *D. F. Kuemmel, H. L. Karl:* Anal. Chem., *26.* 386. 1954.
[13] *J. A. Brabson, W. D. Wilhide:* Anal. Chem., *26.* 1060. 1954.
[14] *P. S. Chen, T. Y. Toribara:* Anal. Chem., *26.* 1967. 1954.
[15] *B. L. Vallee:* Nature, *174.* 1050. 1954.
[16] *W. Schuhknecht, H. Schinkel:* Z. anal. Chem., *143.* 321. 1954.
[17] *O. Gjems D. Lydersen:* Z. Pflanzenernährung Düng. Bodenkunde, *64.* 36. 1954.
[18] *T. J. Choow, T. G. Thompson:* Anal. Chem., *27.* 18. 910. 1955.
[19] *J. J. Diamond:* Anal. Chem., *27.* 913. 1955.
[20] *J. Spector:* Anal. Chem., *27.* 1452. 1955.
[21] *Gergely Gy., Váradi F. P.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 182. 1955.; Acta Phys. Hung., *5.* 51. 1955.
[22] *Ádám J., Ettre Lászlóné, Gergely Gy., Váradi F. P.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 223. 1956.
[23] *Ádám J., Ettre Lászlóné, Gergely Gy., Váradi F. P.:* Alkáliföldfém- (Ba, Sr, Ca) oxidok párolgásának vizsgálata lángfotométerrel. Előadás a II. Magyar Vegyészkongresszuson 1955. november 19.-én. Megjelenik a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya Közleményeiben.
[24] *Norman Roy:* Anal. Chem., *28.* 34. 1956.
[25] *B. L. Vallee, M. Margoshes:* Anal. Chem., *28.* 175. 180, 1066. 1956.
[26] *G. W. Standen, C. B. Tennant:* Anal. Chem., *28.* 858. 1956.
[27] *Ádám J., Ettre Lászlóné, Gergely Gy., Váradi F. P.:* Spectrochim. Acta, megjelenés alatt.
[28] *Tj. Hollander, A. J. Borgers, C. T. J. Alkemade:* Appl. sci. Res., *B 5.* 409. 1956.
[29] *M. Whisman, B. H. Eccleston:* Anal. Chem., *27.* 1861. 1955.
[30] *L. J. Edgcombe, D. R. Hewett:* Analyst, *79.* 755. 1954.

volt : Ba-ra 0,6 μg/ml, Sr-ra 0,2 μg/ml, Ca-ra pedig 0,09 μg/ml. Vizsgálatainknál a Fe, Cu, Ni, Zr és Al zavaró hatását tanulmányoztuk. A meghatározásokat mind a zavaró, mind a földalkálifémek esetében nitrát-sókkal végeztük, miután az oxidkatódok elemzése is nitrátokkal történik. A nitrátsókból olyan oldatokat készítettünk, melyek koncentrációja az illető fémre nézve 500—2000 μg/ml volt. Ezekből a törzsoldatokból a kívánt koncentrációjú oldatokat megfelelő hígítások segítségével nyertük. Az oxidkatódok analízisénél a Ba-Sr-Ca koncentrációja általában 10—60 μg/ml, így jelen vizsgálatainknál szintén ezen tartományon belül végeztük a meghatározásokat.

I. A zavaró fémeket két csoportra oszthatjuk. Az első csoportba azok tartoznak, amelyek saját lángemisszióval rendelkeznek. Az általunk vizsgált fémek közül ide a Cu, Fe és a Ni sorolható. Ezek emissziós spektrumát az illető fémre számított 100 μg/ml koncentrációjú oldatban 4200—5500 Å hullámhossztartományban vettük fel (1. ábra). Mint látható, mindegyik fémnek a spektrumon végighúzódó sávja van. A földalkáli fémek emisszió-mérésénél tehát nemcsak a vizsgált fém emisszióját mérjük, hanem ehhez hozzáadódik az oldatban jelenlevő zavaró fém emissziója is.

A Ba, Sr és Ca-nak Ni, Cu és Fe melletti lángfotométeres vizsgálatánál a következőket tapasztaltuk :



1. ábra
Fémek emissziós spektruma (Ba, Sr, Ca, Fe, Cu és Ni)

Az 1. ábrából látható, hogy a fenti fémeknek a Ba sávján számottevő emissziójuk van. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a Ba és a zavaró fémek emissziója összetevődik (1. táblázat). Ennek megfelelően tehát a Ni, Cu és Fe a Ba-ra tekintélyes növelő hatást fejt ki.

A zavaró fémeknek a Sr és Ca vonalán is van emissziójuk, ez azonban — mint ahogy a spektrumból látható — az illető alkáliföldfém emissziójához viszonyítva elenyészően kevés (azonos koncentrációviszonyok esetén 2%). A fémek zavarása ebben az esetben mérési hibánkkal (±3%) azonos nagyságrendű, így tehát vizsgálataink szerint fenti fémek — egy kivételes esettől eltekintve — a Sr-ra és a Ca-ra nem gyakorolnak mérhető zavaró hatást.

1. táblázat

Bemért			Számított		Mért	
Ba mV	Fe mV	Ni mV	Ba+Fe mV	Ba+Ni mV	Ba+Fe mV	Ba+Ni mV
	39		90		90	
	19		70		65	
	73		124		124	
	9		60		53	
51		28		79		80
		12		63		59
		61		112		118
		5		56		53
	36		59		59	
	19		42		39	
	73		96		109	
	9		32		29	
23		28		51		51
		12		35		35
		61		84		90
		5		28		31
	36		44		53	
	19		27		26	
	86		94		93	
	9		17		17	
8		26		34		35
		13		21		22
		60		68		68
		6		14		14

A táblázat adatai műszer-kitérést jelentenek mV-ban.

Egy esetben azonban meglepő anomáliát tapasztaltunk : a Fe — bár saját lángemisszióval rendelkezik — a Sr-ra mégis csökkentő hatást fejt ki. Ennek oka valószínűleg a lángban lejátszódó folyamatok kinetikájában keresendő, azért ez a jelenség lángkinetikai szempontból jelentőséggel bírhat.

Az említett zavaró effektusok kiküszöbölésére az alábbi módszereket alkalmaztuk, illetve dolgoztuk ki :

a) *A* Ba-*nak* Ni, Cu *és* Fe *melletti meghatározására* alkalmaztuk az emissziók additivitásán alapuló korrekciós számítást, melyet *Freytag*[8] írt le először. A módszer szerint két hullámhosszon kell az emissziót meghatározni. Az egyik emisszió-mérés jelen esetben a Ba hullámhosszán, azaz 4870 Å-on történt, a másik pedig a zavaró fém spektrumából kiválasztott hullámhosszon, ahol az alkáliföldfémek emissziója a legkisebb és a zavaró fém még jól mérhető emissziót ad. Megállapítottuk, hogy a Cu esetén 5360 Å, a Ni és a Fe esetében pedig 4500 Å hullámhossznál legkedvezőbb a mérés (1. ábra). A korrekciós számításnál felhasználtuk azt a megállapítást, hogy a koncentráció—emisszió összefüggés az általunk vizsgált koncentráció és hullámhossz tartományban minden fém esetén közel line-

áris. Ezek alapján a korrekciós számítás menete pl. Ni-nek a Ba-ra gyakorolt zavarása esetén a következő :

A Ba 4870 Å hullámhosszán lemérjük a Ba + Ni emisszióját, ezt az értéket nevezzük I_1-nek. Utána megmérjük ugyanennek az oldatnak az emisszióját 4500 Å-ön, ez az érték I_2. Ezek ismeretében a következő egyenletek segítségével számítható ki az oldatban levő Ba koncentrációja.

$$I_1 = I_{Ba(4870)} + I_{Ni(4870)}$$

$$I_2 = I_{Ba(4500)} + I_{Ni(4500}$$

továbbá

$$I_1 = A_1 \cdot C_{Ba} + B_1 \cdot C_{Ni}$$

$$I_2 = A_2 \cdot C_{Ba} + B_2 \cdot C_{Ni}$$

ahol C_{Ba} és C_{Ni} a Ba illetve Ni koncentrációját jelenti, az A_1, A_2, B_1, B_2 konstansok pedig a lángfotométer kalibrációs görbéjéből ismertek.

A 2. és 3. táblázatban méréseink közül példaképpen néhányat bemutatunk a Ba-ra gyakorolt zavaró hatás korrekcióba vételéről. A táblázatok a nem korrigált Ba μg értékeket, az eredeti Ba értékhez képest elkövetett százalékos hibát, valamint a korrigált értékeket és az elkövetett százalékos hibát különböző Ba-, Cu-, illetve Ni-koncentráció esetén tüntetik fel. A táblázat adatai azt bizonyítják, hogy a korrekciós számítást jó eredménnyel lehet alkalmazni. Látható, hogy míg a korrigálatlan Ba értékek a bemért Ba értékekhez képest 100-as nagyságrendű %-os hibát mutatnak, addig a korrigált értékek általában ±4%-on belül visszaadják az eredeti értékeket.

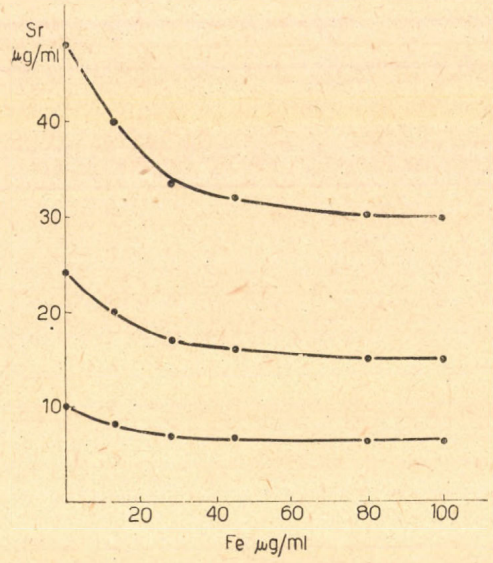
b) Az előzőkben már említettük, hogy a Fe a Sr-ra csökkentő hatást fejt ki. Ez a következő megfigyelések alapján vehető korrekcióba. Megállapítottuk, hogy a bemért és a Fe által csökkentett Sr emissziójának aránya adott Fe-koncentráció mellett különböző Sr-koncentráció esetén konstans, tehát független a Sr koncentrációjától (2. ábra). Ezt az arányt a Fe-koncentráció függvényében ábrázolva telítési jellegű görbét kaptunk (3. ábra).

2. táblázat

Bemért Ba, μg	Cu μg	Ba korrekció nélkül, μg	Hiba %	Ba korrekcióval, μg	Hiba %
8,3	49	22	165	8,6	+3,6
	24,5	15,4	85	8,5	+2,4
	12,2	11	33	8,3	0
19,6	49	33	68	19	—3,1
	24,5	24	23	18,9	—3,6
	12,2	21,5	9,7	19	—3,1
41,7	49	51	22,4	41	—1,7
	24,5	45	8	41,5	—0,5
	12,2	42	1	41	—1,7
77,6	49	89	14,7	79,5	+2,4
	24,5	83	7	80	+3,1
	12,2	77,6	0	77,6	0

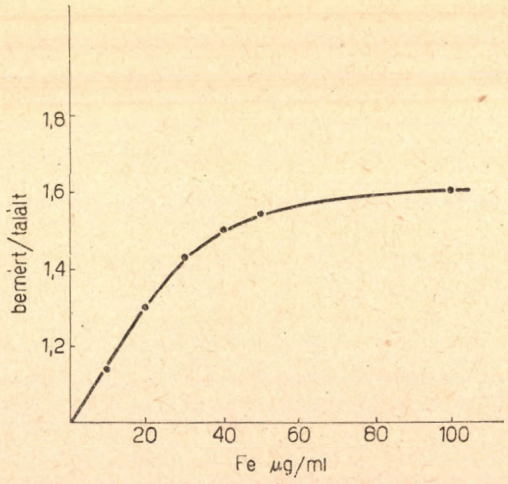
3. táblázat

Bemért Ba, μg	Ni μg	Ba korrekció nélkül, μg	Hiba %	Ba korrekcióval, μg	Hiba %
8,3	65	32,5	290	8,6	+3,6
	32	20	141	8,4	+1,2
	16	13,2	59	8,5	+2,4
19,6	65	38,4	96	19	—3,2
	32	29,2	49	19	—3,2
	16	24	22	19	—3,2
41,7	65	62	49	42	+0,7
	32	53	27	42	+0,7
	16	49	17,5	41	—1,7
77,6	65	99	27,6	75,5	—2,7
	32	88	13,4	76,6	—1,3
	16	82,4	6,2	75,5	—2,7



2. ábra

A vas Sr-ra gyakorolt emissziócsökkentő hatása a Fe- és Sr-koncentráció függvényében



3. ábra

A Fe emissziócsökkentő hatását korrigáló görbe

A Fe-koncentráció a 4500 Å-ön mért emisszióból kielégítő módon meghatározható és így a görbéből a Fe által okozott csökkentési arány leolvasható. Például: egy 100 μg/ml koncentrációjú Fe-oldatban a Sr-emisszió csökkenése kb. 40%, a korrigált érték pedig csak 2,5%-kal tér el az eredeti értéktől.

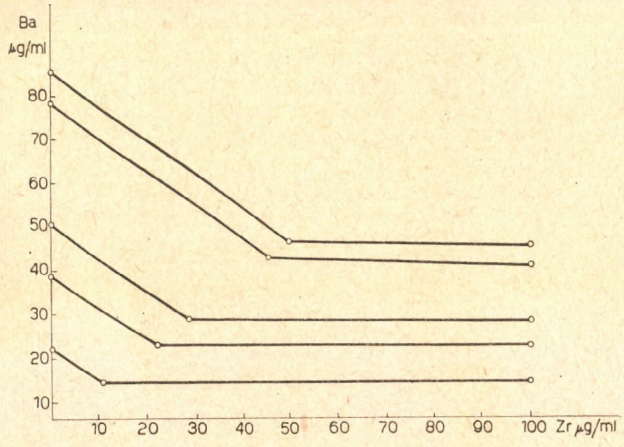
c) Megemlítjük, hogy a Fe a Ca emisszióját is csekély mértékben csökkenti,[5, 13, 24, 26, 30] ez a csökkentő hatás a vizsgált koncentrációtartományon belül azonban elhanyagolhatóan kicsiny.

d) A Ba—Sr—Ca egymás melletti analízisénél az előbbiekben ismertetett korrekciókat alkalmaztuk. Vizsgálataink azt mutatták, hogy ezek segítségével a három fém az említett hibahatárokon belül egymás mellett is kvantitatíve meghatározható.

II. A második csoportba azok a zavaró fémek tartoznak, melyeknek a vizsgált tartományban nincs lángemissziójuk. Ezek a fémek a földalkálifémek emisszióját koncentrációjuk függvényében csökkentik. Ebbe a csoportba sorolhatók a Zr és Al. Vizsgálatainkn során a Zr-nal foglalkoztunk behatóbban, mive egyrészt katódelemzési szempontból (különösen fénycsőkatódoknál) ennek nagyobb a jelentősége, másrészt mivel irodalmi adatokat erre vonatkozólag nem találtunk.

Megvizsgáltuk a Ba, Sr és Ca emissziójának változását, a Zr-koncentráció függvényében és az eredményeket grafikusan ábrázoltuk.

a) A Ba és Sr esetén hasonló jellegű görbét kaptunk, ezért ezek közül csak a Ba-görbéket mutatjuk be (4. ábra). A különböző koncentrációjú Ba-görbék párhuzamosan haladnak és lefutásukra az jellemző, hogy alacsony Zr-koncentrációnál meredek lineáris szakaszt mutatnak, majd töréspont után közel vízszintes egyenesbe mennek át. A görbék vizsgálata azt mutatta, hogy a nulla Zr-koncentrációhoz tartozó Ba emissziója és az ezen görbe töréspontjához tartozó Zr-koncentráció aránya mindegyik görbe esetében állandó. Ebből következik, hogy a megfelelő emissziók aránya is állandó, Ba esetében 1,9, Sr esetében 3,65 értéknek adódik. A görbékből kitűnik továbbá, hogy a töréspont után Zr hozzáadásával nem csökken többé az oldatnak a Ba hullámhosszán mért emissziója. A görbék lefutásának törvényszerűségei módot nyújtanak arra, hogy a következőkben ismertetett módszer alapján a Zr által okozott emissziócsökkenést korrekcióba vegyük.



4. ábra

A Zr Ba-ra gyakorolt emissziócsökkentő hatása a Zr- és Ba-koncentráció függvényében

Az ismeretlen Ba- és Zr-tartalmú oldat egy részéből meghatározzuk az oldat emisszióját. Az oldat másik részéhez olyan töménységű Zr-oldatot adunk, hogy a nyert oldat Zr-koncentrációja legalább 50 μg/ml legyen, azaz az oldat emissziója a vízszintes szakaszra essen. Megmérve az így kapott oldat emisszióját, a Ba eredeti koncentrációját — a hígítás figyelembevételével — úgy kapjuk meg, hogy az utóbbi értéket a konstans aránnyal megszorozzuk. A Zr-koncentráció pedig úgy adódik, ha a Ba ily módon meghatározott valódi emisszióját levonjuk a vizsgálandó oldat emisszióját. Ez az érték a Zr által okozott emissziócsökkenés, melynek ismeretében a Zr-koncentráció a görbéből leolvasható.

Ha a vizsgálandó és a Zr hozzáadása után kapott oldat emissziója — figyelembe véve a Zr hozzáadása során fellépő hígulást — azonosnak adódik, ez azt jelenti, hogy a Zr már nem okoz emissziócsökkenést, azaz a vizsgálandó oldat emissziója a vízszintes szakaszon van. Ebben az esetben a Zr-koncentráció megfelelő töménységű Ba-oldat hozzáadásával határozható meg.

A fentieket képletbe foglalva

$$I_{Ba} = I'_{Ba} \cdot n \cdot 1{,}9$$

ahol I'_{Ba} a Zr által okozott Ba emisszióját, n a Zr-oldat hozzáadásával fellépő hígítás mértékét, I_{Ba} a Ba valódi mennyiségének megfelelő emissziót jelenti.

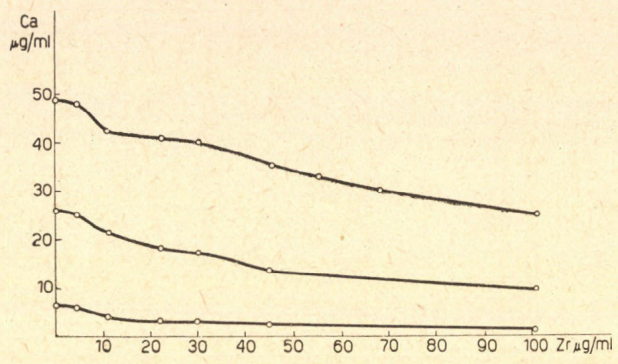
A 4. táblázatban méréseink közül néhány példát mutatunk be. Látható, hogy a Ba esetében pontosabb a meghatározás, a bemért Ba-ot ±4%-os hibával kapjuk vissza, a Zr számításánál elkövetett hiba ±5%.

4. táblázat

Bemért Zr, μg	Bemért Ba, μg	Ba korrekció nélkül μg	Hiba %	Ba korrekcióval, μg	Hiba %	Visszakapott Zr μg
22	83,5	53,6	—36	81,4	—2,5	21
22	49,5	33	—33,3	49,8	+0,6	22,7
11	36	30	—16,7	34,5	—3,9	10,6

Bemért Zr, μg	Bemért Sr, μg	Sr korrekció nélkül μg	Hiba %	Sr korrekcióval, μg	Hiba %	Visszakapott Zr μg
30	47	22	—53	45	—4,2	25
22	47	29	—38	44	—6,4	17
11	23,5	15,5	—34	25	+6,4	13,5

b) A Ca—Zr görbét az 5. ábra mutatja. Látható hogy a görbe lefutása nem azonos a Ba—Sr görbék lefutásával, nincs határozott töréspont és így a fenti számítás nem alkalmazható.

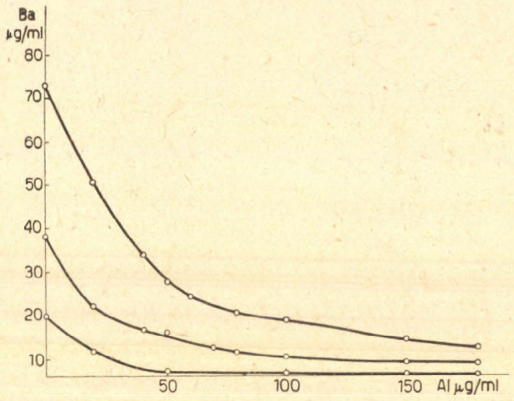


5. ábra
A Zr Ca-ra gyakorolt emissziócsökkentő hatása a Zr- és Ca-koncentráció függvényében

c) A három fém Zr melletti meghatározásánál a Ba-ra és Sr-ra sikerrel alkalmaztuk korrekciós számításunkat, a Zr-koncentráció ismeretében pedig a Ca—Zr görbéből (5. ábra) a Ca értékét is le lehet olvasni.

A Zr-nal kapcsolatos vizsgálataink során tehát sikerült a vizsgált koncentrációtartományon belül mind a földalkálifém, mind a zavaró fém koncentrációját kvantitatív meghatározni. A görbék lefutása, továbbá az emissziók arányának állandósága azt a feltevés teszi valószínűvé, hogy a Zr a földalkálifémekkel fémkomplexet képez. Így a meredek szakaszon feltehetően a feleslegben levő Ba és a képződött komplex együttes emisszióját mérjük, a töréspont után pedig már csak a fémkomplex emisszióját, amely a továbbiakban független a Zr-koncentrációtól.

A lángemissziót csökkentő fémek közül katódelemzési szempontból még az Al bír jelentőséggel. A lángfotométeres meghatározások irodalmában számos közlemény található az Al-mal kapcsolatos vizsgálatokról,[1–3, 5, 7, 11, 15–17, 20, 24, 25] ezért e kérdéssel csak a Zr-nal való összehasonlítás céljából foglalkoztunk. Megállapítottuk, hogy az Al a földalkálifémekre Zr-tól eltérő jellegű emissziócsökkentő hatást fejt ki (6. ábra).



6. ábra
Az Al által a Ba-ra kifejtett emissziócsökkentő hatás az Al- és Ba-koncentráció függvényében

The flame-photometric determination of Ba, Sr and Ca in the presence of metals. *J. Ádám* and *K. Ettre*

The flame-photometric analysis of Ba, Sr and Ca was developed in the presence of Cu, Ni, Fe and Zr. The interference effects of these metals were eliminated by a correction method. A new method is given for the indirect flame-photometric determination of Zr. The correction calculus and the accuracy of the method are discussed.

Budapest, Távközlési Kutató Intézet.
Érkezett: 1956. X. 5.

Szalicilaldehid, szalicilsav és szalicilsavészterek fluoreszcenciás meghatározása

SIMONYI ISTVÁN és TOKÁR GÉZA

Előző dolgozatunkban[1] beszámoltunk azon észlelésünkről, hogy az orto-hidroxiacetofenon és propiofenon alumíniumklórizopropilát hatására fluoreszkáló fémkomplexet képez. A fluoreszcencia segítségével eljárást dolgoztunk ki a fenti vegyületek kvantitatív meghatározására.

A módszer alkalmasnak látszott arra, hogy az aromás magon térközelben (orto) hidroxil- és karbonil-csoportot tartalmazó egyéb vegyületeknél is felhasználjuk.

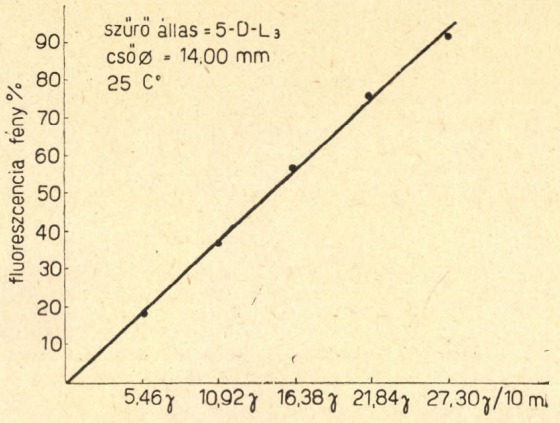
Vizsgálatokat végeztünk és azt találtuk, hogy alumíniumklórizopropilát hatására a szalicilaldehid is zöld színben fluoreszkál.

Analízis:
Forrpont: 195 C°, irodalmi: 196,5 C°
Fajsúly: 1,1660, irodalmi: 1,1669, 98,5%-os

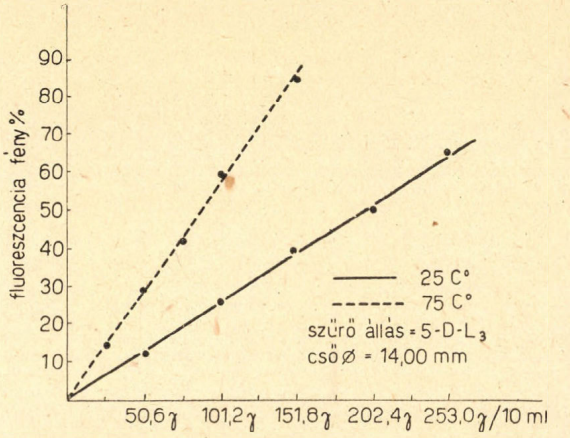
Benzolos közegben 0,5—2,7 γ/ml koncentrációhatárok között a fluoreszcenciafény erőssége arányos volt a koncentrációval (1. ábra).

A maximális fényintenzitás a reagens hozzáadása után 5 perc múlva mutatkozott és több órás állás után is változatlan maradt. Hasonló eredményeket kaptunk, ha a méréseket abszolút etilalkoholos

[1] *Simonyi I., Tokár G.:* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 11. 1957.



1. ábra



2. ábra

közegben végeztük. A fluoreszcenciafény erőssége szalicilaldehid → orto-hidroxiacetofenon → orto-hidroxipropiofenon irányban a molekulasúly emelkedésével növekedett.

Egyes szerzők vizsgálatai szerint[2] a szalicilaldehid származékai (szalicilaldoxim, szalicilaldazin szalicilaldehidfenilhidrazon stb.) vizes közegben fémsók hatására fluoreszkálnak fémkomplexek keletkezése közben.

Szalicilaldoxim vizsgálatánál alumíniumklórizopropilát hatására kékesibolya fluoreszcencia mutatkozott, mely azonban olyan kismérvű volt, hogy azt valamilyen szennyeződés okozhatta. Ha a vizsgálatokhoz használt „pro anal." szalicilaldoximot benzinnel többször kimostuk, a fluoreszcencia csökkent ugyan, de állás után ismét elérte az indulási értéket. A szennyeződés szalicilaldehid nem lehetett, mert az zöld színben fluoreszkál.

A vizsgálatokat kiterjesztettük a szalicilsav és származékainak meghatározására is.

Szalicilsav a reagens hatására benzolos közegben jellemző ibolyaszínben fluoreszkált, mely nagy hígításokban kék színű lett.

Analízis:
Op: 158 C°, irodalmi: 158 C°
sav alapján 100,1%-os gyógyászati tisztaságú

A koncentrációs görbe megállapításánál azt találtuk, hogy benzolos közegben a fluoreszcencia nem volt arányos a koncentrációval. Hosszabb állás után ibolyaszínű csapadék kiválása volt észlelhető. Abszolút etilalkoholt alkalmazva oldószerül a fluoreszcencia 5—25 γ/ml hígításoknál arányos volt a koncentrációval (2. ábra).

A fluoreszcenciafény intenzitása szobahőfokon 15 perc, 70—75 C°-on 60 perc után érte el a maximumot és 2—3 óráig változatlan volt. A 75 C°-on mért értékek kb. 100%-kal magasabbak voltak a szobahőfokon kapott értékeknél (2. ábra). Az abszolút etilalkohol víztartalma befolyásolta a méréseket, 0,5—0,6%-nál nagyobb vízmennyiség esetében a fluoreszcenciafény fokozatos csökkenését észleltük. (Víz hatására az alumíniumklórizopropilát, illetőleg a keletkezett fémkomplex elbomlik.)

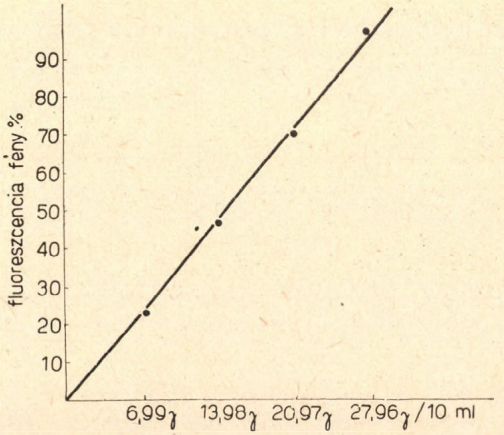
[2] *Holzbecher:* Chem. listy, *49.* 684. 1955.

Acetilszalicilsav a reagens hatására nem fluoreszkált. (A fémkomplex képződéséhez szükséges hidroxil-csoport itt észteres formában van jelen.) Így módszerünk segítségével lehetőség nyílott szabad szalicilsav-nyomok meghatározására is acetilszalicilsav mellett. Ebben az esetben a vizsgálandó anyagot hidegen reagáltattuk a reagenssel. Az alumíniumklórizopropilát hatására melegen az acetil-csoport észter formában lehasad, miközben szalicilsav, illetőleg ennek fluoreszkáló fémkomplexe keletkezik, ezért a reagenssel elegyített oldatot melegíteni nem szabad[3,4].

A szalicilsavészterek — a szalicilsavhoz hasonlóan — a reagenssel erős ibolyaszínben fluoreszkáltak. A kvantitatív méréseket metilszaliciláttal végeztük el.

Analízis:
Forrpont: 220 C°, irodalmi: 223 C°
Fajsúly: 1,180, irodalmi: 1,1840
Metilszaliciláttartalom: 99,8%, gyógyászati tisztaságú

Abszolút etilalkoholos oldatban 0,60—3,0 γ/ml koncentrációknál a fluoreszcenciafény intenzitása arányos volt a koncentrációval. A fluoreszcencia a reagens hozzáadása után 15 perc múlva érte el a maximumot, s ezután már nem változott. Melegítéssel azonos eredményeket kaptunk (3. ábra).

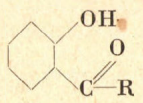


3. ábra

[3] *K. W. Rosemund, F. Zymalkovski* und *E. Güssow:* Archiv der Pharmacie, 286/58. *325.* 1953.

[4] *Gál Gy.* és *Krasznainé:* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 176. 1957.

A szalicilsavamid ugyancsak fluoreszkált alumíniumklórizopropilát hatására. A fluoreszcenciafény erőssége különböző körülmények mellett sem volt arányos a koncentrációval, s ezért kvantitatív mérések elvégzésére nem alkalmas.



I

Az I típusú vegyületeknél ha az R alkilcsoport, a fluoreszcencia csak alumíniumklórizopropilát hatására lépett fel. Szalicilsav és származékai alumíniumizopropilát hatására is fluoreszkálnak. Azonban itt is előnyösebb alumíniumklórizopropilátot alkalmazni, mert az nedvesség hatására kevésbé érzékeny. Alumíniumizopropilátból víznyomok esetében is alumíniumhidroxid válik ki, az oldat opálos lesz, s ez a méréseket zavarja. Nyílt szénláncon térközelben levő hidroxil- és karbonil-csoportok jelenlétében fluoreszcencia nem jelentkezett.

A vizsgálandó anyagokkal üres kísérleteket is végeztünk. Egyes esetekben egészen minimális fluoreszcenciát észleltünk, melynek értékét az eredményekből levontuk.

A méréseket a Pulfrich-fotométerhez tartozó fluoriméter segítségével végeztük el D fluoreszcenciastandard és L_3 szűrő segítségével. Az oldatokat 14,00 mm átmérőjű üvegcsőbe töltve vizsgáltuk. A hőmérséklet változása 25—35 C° között, az eredményeket nem befolyásolta.

A reakció specifikusnak mondható. Segítségével az ismertetett származékok izomerek és más vegyületek mellett kimutathatók, illetve meghatározhatók. A komplexek további vizsgálata folyamatban van.

Az eljárás valószínű hibahatára $\pm 3\%$.

Kísérleti rész

Szükséges kémszerek:

Alumíniumklórizopropilát 3,5%-os abszolút etilalkoholos oldata (alumíniumklórizopropilát előállítása[5]).

Abszolút etilalkohol.

A meghatározás kivitelezése

A szalicilaldehidből 5—15 γ, szalicilsavból 100—150 γ, metilszalicilátból 5—10 γ anyagot mértünk be az abszolút etilalkoholos törzsoldatból száraz 20 ml-es beosztással ellátott kémcsőbe. Hozzáadtunk 1 ml alkoholos alumíniumklórizopropilátoldatot és a térfogatot abszolút etilalkohollal 10 ml-re egészítettük ki. Szalicilaldehidnél 5 perc, szalicilsavnál szobahőfokon 15 perc, 70—75 C°-on 60 perc és metilszalicilátnál 15 perc állás után a folyadékot átöntöttük 14,00 mm átmérőjű üvegcsőbe. A fluoreszcenciát a Pulfrich-fotométerhez tartozó fluoriméteren 5—D—L_3 szűrőállás mellett olvastuk le.

Fluoreszcenciafény	19,0% =	5,46 γ	szalicilaldehid
	12,8% =	50,6 γ	szalicilsav (25 C°)
	14,5% =	25,3 γ	szalicilsav (75 C°)
	23,6% =	6,99 γ	metilszalicilát

Üres kísérletként 1 ml reagens oldatot 10 ml-re hígítva az oldószerrel, illetőleg a bemért vizsgálati törzsoldat alikvot részét ugyancsak 10 ml-re hígítva az esetleges vakértéket leolvastuk és a vizsgálatoknál nyert értékekből levontuk.

Összefoglalás

A szerzők módszert ismertetnek szalicilaldehid, szalicilsav és szalicilsavészterek kvantitatív meghatározására.

Az eljárás alapját az képezi, hogy a fenti vegyületek alumíniumklórizopropiláttal fluoreszkáló fémkomplexeket képeznek. A fluoreszcencia erőssége arányos a koncentrációval.

A módszer lehetőséget ad szalicilsav-nyomok mérésére acetilszalicilsav mellett.

Die Bestimmung des Salicylaldehydes, der Salicylsäure und Salicylsäureester mittels Fluoreszenz. *I. Simonyi* und *G. Tokár*

Verfasser berichten über ein Verfahren für quantitative Bestimmung des Salicylaldehydes, der Salicylsäure und Salicylsäureester.

Die Basis des Verfahrens bildet, dass obige Verbindungen mit Aluminiumchlorisopropylat fluoreszierende Metallkomplexe bilden. Die Stärke der Fluoreszenz ist mit der Konzentration proportional.

Das Verfahren gibt eine Möglichkeit zur Bestimmung von Salicylsäurespuren im Beisein von Salicylsäure.

Budapest, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Kutató Laboratóriuma.

Érkezett: 1956. X. 12.

[5] *Gál Gy., Simonyi I., Tokár G.:* Magy. Kém. Folyóirat, *61.* 268. 1955.

Kicserélődési reakciók vizsgálata S^{35} radioaktív kénizotoppal I.

Adatok a poliszulfidok kénatomjainak kicserélődési reakciójához

KŐRÖS ENDRE, MAROS LÁSZLÓ, FEHÉR ISTVÁN és SCHULEK ELEMÉR

A kén és a poliszulfidok hidrolízisének felismerése és e téren elért eredményeink[1] kapcsán jutottunk arra a gondolatra, hogy szükséges a poliszulfid-kén és a szulfid-kén — már korábban többek által vizsgált — kicserélődési reakcióját megismételni. *Voge* és *Libby*[2] ammóniumszulfidból és radiokénből több órán át tartó 90°-os melegítéssel állítottak elő poliszulfidot, melyet savval bontottak meg. A kénhidrogént kiforralták és ólomszulfid alakjában leválasztották. Az így nyert csapadéknak és a savanyításkor leváló kénnek az aktivitását külön-külön megállapították és teljes kicserélődést tapasztaltak. *Haissinsky* és *Peschansky*[3] vizsgálataihoz nátriumpoliszulfidot állított elő, leforrasztott bombacsőben nátriumszulfidból és kénből 100 óra hosszat tartó 92°-on történő melegítéssel. A bontást és a termékek izolálását ők is a fenti módon végezték és megállapították, hogy a kicserélődés teljes. Megjegyezték azonban, hogy a savanyításkor kiváló elemi kén katalizálhatja a kicserélődést, amely a poliszulfidlánc belsejében esetleg végbe sem megy. Ezt más irányú kicserélődési reakciónál kapott eredményekből, analógia alapján tételezték fel. *Gurjanova, Szirkin* és *Kuzina*[4] e feltevés tarthatatlanságát meggyőzően bebizonyították.

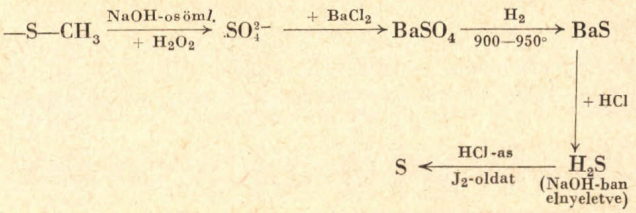
Korábbi vizsgálataink azt mutatták, hogy a poliszulfid-kén melegítés hatására kénhidrogénre és tioszulfátra hidrolizál, tehát a hosszú ideig tartó hevítéssel előállított poliszulfidokkal végzett kicserélődési vizsgálatok nem biztos, hogy a folyamatról helyes képet adnak. A hidrolízis folytán ugyanis a jelzett poliszulfid-kénből többek között kénhidrogén is keletkezik, s így kicserélődés nélkül is átalakul a poliszulfid-kén egy része szulfid-kénné. Kis hibát okozhat az is, hogy a savanyításkor leváló kén — a kénhidrogén kiűzése és a kén tömörítése miatt szükséges — forralás hatására hidrolizál, és ilyen módon is keletkezik — a kicserélődéstől eltekintve — aktív kénhidrogén.

Ezen meggondolások tették szükségessé, hogy — oxigénmentes közegben — hosszas melegítés nélkül állítsunk elő poliszulfidot és a szulfid-ként a poliszulfid-kéntől ne savas megbontással izoláljuk. Ezáltal egyben *Haissinsky* feltevését — melyben a kiváló kénnek kicserélődést katalizáló szerepet tulajdonít, — felül tudtuk vizsgálni. A poliszulfid-oldat előállítást egy erre a célra szerkesztett, — az alábbiakban ismertetendő — mikrokészülékben végeztük el. Ugyanitt alakítottuk át a poliszulfid-ként káliumcianiddal rodaniddá és hajtottuk ki kénhidrogén alakjában a szulfidot bórsavas oldatból forralással.

Mielőtt a kísérleti rész leírására rátérnénk, röviden ismertetjük a jelzett elemi kén előállítását és az önelnyelési faktor meghatározását.

Jelzett elemi kén előállítása kénben jelzett metioninból

Az előállítás menetét csak vázlatosan közöljük:



A kivált ként vízfürdőn lantánnitrát-oldat hozzáadásával koaguláltattuk, szűrtük, mostuk, szárítottuk és benzolból átkristályosítottuk. Az így nyert ként használtuk fel kicserélődési vizsgálatainkhoz. — Az előállítást előzőleg inaktív anyaggal többször elvégeztük. Súly szerinti méréssel és aktivitásméréssel megállapítottuk, hogy a báriumszulfát lépésig 98—99%-os, az elemi kénig pedig 92—95%-os kitermelést értünk el.

Az S^{35} β-sugárzásának önelnyelése báriumszulfátban

A kicserélődési reakcióknál a komponensek szétválasztása után a különböző kötésben levő ként mindig báriumszulfáttá kívántuk átalakítani.

Az S^{35} kis energiájú β-sugárzása ($E_{max.} = 169$ keV) a báriumszulfátban jelentékeny mértékben elnyelődik, ezért aktivitások egyértelmű megállapítása céljából szükséges volt az önelnyelési görbe felvétele.

E célból azonos térfogatú (aktivitású) jelzett szulfát-oldatokhoz hordozónak még annyi szulfátot adtunk, hogy a kapott báriumszulfát súlya 10—70 mg között legyen. A mért aktivitások logaritmusát a báriumszulfát mennyiségének függvényében ábrázoltuk (1. ábra) és lineárisan extrapoláltuk végtelen vékony báriumszulfát rétegvastagságra. Az önelnyelésből származó aktivitáscsökkenést ehhez viszonyítva számítottuk ki (2. ábra). Az önelnyelési koefficiens, bár a berendezéstől és a csapadék morfológiájától is függ, megközelíti *Hendrichs*[5] adatát.

A kicserélődési rekciók gyakorlati kivitele

A kicserélődési reakciókat a 3. ábrán feltüntetett készülékben végeztük el.

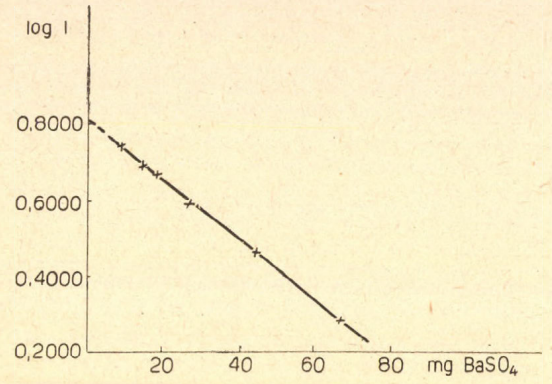
[1] *Schulek E., Kőrös E.* és *Maros L.*: Acta Chim. Hung., *10.* 291. 1956.

[2] *H. H. Voge* és *W. F. Libby*: J. Amer. Chem. Soc., *59.* 2474. 1937.
H. H. Voge: J. Amer. Chem. Soc., *61.* 1032. 1939.

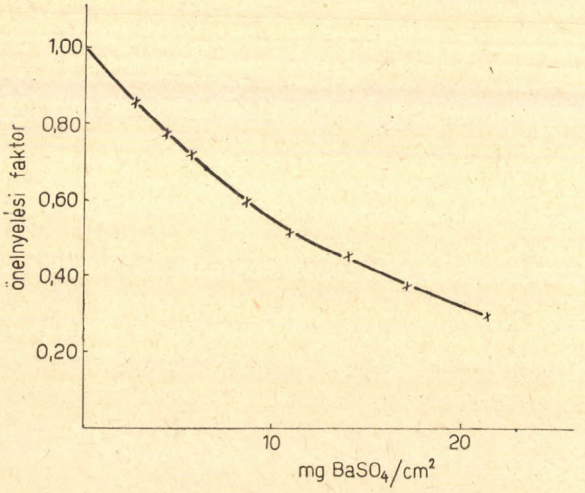
[3] *M. M. Haissinsky* és *D. Peschansky*: J. Chim. Phys., *47.* 191. 1950.

[4] *E. N. Gurjanova, J. K. Szirkin* és *L. S. Kuzina*: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *86.* 107. 1952.

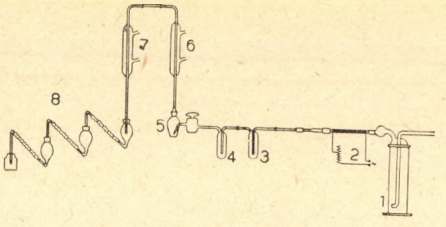
[5] *A. Hendrichs*: J. Phys. Chem., *47.* 469. 1943.



1. ábra



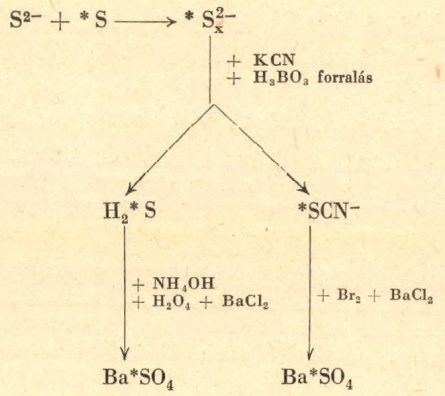
2. ábra



3. ábra

Az üvegszűrős gázmosóba (1) kb. 50 ml 5% nátronlúgot, 10% nátriumditionitet és 5% pirogallolt tartalmazó oldatot öntöttünk, kb. 200 mm hosszú és 10 mm belső átmérőjű kvarccsőbe (2) pedig 2 Pt lemezből csavart dugó közé kb. 10 cm hosszúságban 15% $MnCO_3 \cdot 2\ H_2O$-t tartalmazó üvegdarát szórtunk és a csövet ellenállásdrót segítségével kb. 250°-ra hevítettük[6]. A kvarccső után két gázmosót kapcsoltunk, melyek közül az egyikbe (3) 8 ml telített bórsav-oldatot, a másikba (4) pedig 5 ml 1%-os káliumcianid-oldatot mértünk. A gázmosókat normálcsiszolatos hüvelyek kötötték össze. A mosók ugyancsak csiszolattal csatlakoztak a kb. 30 ml űrtartalmú tojás alakú reaktorlombikhoz (5), melybe annak fenekéig érő kétfuratú üvegcsappal ellátott kapilláris volt forrasztva. A reaktorlombik nyakába visszafolyó hűtő volt csiszolva (6), melyhez egy hasonló nagyságú visszafolyó hűtő illeszkedett (7). Ennek alsó végére ugyancsak normálcsiszolatokkal a 3. ábrán feltüntetett módon, három tízgolyós cső (8) csatlakozott. A tízgolyós csövekbe ammóniumhidroxidot és hidrogénperoxidot tartalmazó oldatot öntöttünk. A készüléket 30 perces N_2-gázáram keresztülvezetésével levegőtlenítettük, majd rövid szárral ellátott kis üvegedénykét, melybe kb. 40—50 mg $Na_2S \cdot 9\ H_2O$-t és kb. 3—4 mg jelzett ként mértünk, 0,2 ml alkoholt és 1 ml vizet a reaktorlombikba juttattunk. Néhány perc alatt enyhe melegítés hatására a jelzett kén poliszulfid képződése közben feloldódott. Ezután a 4, majd a 3 mosó átbillentésével a káliumcianid- és a bórsav-oldatokat juttattuk a reaktorlombikba. A reakcióelegyet 1 órán át forraltuk, mialatt a szulfid-kén kénhidrogén alakjában a tízgolyós csövekbe jutott. A tízgolyós csövek tartalmát egyesítettük és infravörös lámpával melegítve az oldatot, a hidrogénperoxid feleslegét elbontottuk, majd a kénhidrogénből keletkezett szulfátot báriumkloriddal lecsaptuk. A reaktorlombikban visszamaradt rodanidot is — brómos oxidáció után — báriumszulfáttá alakítottuk.

Az áttekinthetőség kedvéért az egész folyamatot vázlatosan is közöljük:



A báriumszulfát csapadékokat perforált réztányéron, *Fehér* és *Fejes* által leírt[7] szűrővel szűrtük le.

A kész preparátumokat megfelelő nagyságú lyukakkal ellátott plexi lapon tároltuk és a beszennyeződés elkerülése végett egy másik plexi lappal fedtük le.

Az aktivitásméréseket egyikünk *(Fehér I.)** által szerkesztett áramoltatós G.-M. számlálócsővel** végeztük el és az önelnyeletésből adódó korrekciót figyelembe véve, az eredményeket az 1. táblázatban állítottuk össze. (A kén 87,1 napos felezési ideje folytán bomlási korrekciót nem kellett alkalmaznunk.) A táblázat adataiból látható, hogy a poliszulfidok kénatomjai teljesen kicserélődnek.

[6] *Schulek E.* és *Pungor E.*: Mikrochim. Acta, 1116. 1956.

[7] *Fehér I.* és *Fejes P.*: KFKI Közlemények, *3.* 98. 1955.

* A készülék részletes leírása *Fehér I.* szakdolgozatában található.

** A számlálócső 9,3%-os abszolút hatásfokkal számlált. A fajlagos aktivitásra vonatkozó kimutatási határt közelítőleg 0,005 μC/g $BaSO_4$-nak találtuk.

1. táblázat

Sorszám	Keletkezett $BaSO_4$, mg		Aktivitás, imp./perc		Aktivitás, $BaSO_4$ mg		A, %	A poliszulfid-előállítás	
	S_x-ból	S^{2-}-ból	S_x-ban	S^{2-}-ban	S_x-ban	S^{2-}-ban		időtartama, perc	módja
I.	18,4	26,4	722	1017	39,2	38,2	2,5	1	melegítés
II.	45,8	36,4	733	633	16,9	17,4	2,8	3	melegítés
III.	32,5	28,2	1292	1186	39,7	42,0	5,5	45	melegítés nélkül
IV.	16,9	43,0	523	973	30,9	28,6	7,4	60	melegítés nélkül

A kicserélődés mechanizmusának felderítése céljából *szilárd fázisban* is elvégeztük a kicserélődési reakciót.

A kísérletet, mely csak előkísérletnek tekinthető, a 3. ábrán feltüntetett készülékben végeztük el. A reaktorlombikban jelzett elemi ként vízmentes toluolban oldottuk fel, majd a kénoldathoz oxigénmentes közegben gondosan vízmentesített nátriumszulfidot adtunk. A nátriumszulfid nem oldódik toluolban, de azért elég gyorsan képződik — a toluolban szintén oldhatatlan — nátriumpoliszulfid. A reakció befejezése után a toluolos kénoldatot dekantáltuk és a nátriumpoliszulfidot toluolos dekantálással mostuk, majd a visszafolyó hűtőket (6) és a tízgolyós csöveket (7) a reaktorlombikhoz kapcsoltuk. A 4 mosó átbillentésével a benne levő tömény foszforsavat a reaktorlombikba juttattuk és a képződött kénhidrogént N_2-gázárammal a tízgolyós csövekben levő — ammóniumhidroxid — hidrogénperoxidos — elnyeletó oldatba hajtottuk át, majd a képződött szulfátot báriumszulfát alakjában izoláltuk. A csapadékban jelentős aktivitást találtunk. A kicserélődés tehát még szilárd fázisban is végbemegy.

Kiegészítő kicserélődési vizsgálatok

A fent leírt kísérletből látható, hogy a reakció során bizonyos ideig a szulfid-kén és a rodanid-kén az oldatban egymás mellett vannak jelen, azonkívül a szulfid-kén elég könnyen oxidálódik tioszulfáttá a rendszerbe esetleg bejutó oxigén hatására. Ezért szükségesnek véltük megvizsgálni, hogy történik-e kicserélődés a rodanid-kén és a szulfid-kén, valamint a rodanid-kén és a tioszulfátkenek között.

a) *A szulfid-kén és a rodanid-kén közötti kicserélődés vizsgálata*

Jelzett elemi kén káliumcianidban való oldásával kénben jelzett rodanidot állítottunk elő. E rodanid-oldathoz a 3. ábrán feltüntetett készülék lombikjában nátriumszulfidot adtunk és a reakcióelegyet N_2-gázáramban 15 percig hidegen állni hagytuk. Ezután bórsav-oldatot juttatva a rendszerbe, az oldatot 1 órán át forraltuk, és az eltávozó kénhidrogént — a főkísérletben leírt módon — fogtuk fel és alakítottuk báriumszulfáttá. A rodanidot is mint báriumszulfátot izoláltuk. Az aktivitásmérésekből az adódott, hogy kicserélődés egyáltalán nem jön létre. (Megjegyezzük, hogy *Heisig* és *Holt*[8] kissé más körülmények között e kicserélődést már vizsgálták és a miénkkel azonos eredményt kaptak.)

b) *A rodanid-kén és a tioszulfát-kenek közötti kicserélődés vizsgálata*

A fent leírt módon kapott kénben jelzett rodanid-oldathoz nátriumtioszulfátot adtunk és N_2-gázáramban 1 órán át forraltuk. Ezután az oldat egyik alikvot részében brómos oxidáció után mindkét komponenst báriumszulfáttá alakítottuk, az oldat másik részletében pedig $[Ni/en/_3]Cl_2$-oldattal a tioszulfátot választottuk le $[Ni/en/_3]S_2O_3$ alakban,[9] majd a két csapadék aktivitását mértük. Aktivitást csak a báriumszulfátban találtunk. A rodanid-kén és a tioszulfát-kenek között tehát nincs kicserélődés.

Az eredmények értékelése

A kicserélődési vizsgálatok eredménye azt mutatta, hogy a poliszulfid-kén és a szulfid-kén mind vizes oldatban, mind szilárd fázisban kicserélődik, helyesebben mondva a képződött poliszulfidokban a kénatomok teljesen egyenértékűekké válnak. Különböző kémiai reakciók (sósavas bontás vagy káliumcianidos reakció) során tehát fennáll a statisztikus valószínűsége annak, hogy a poliszulfidok kénatomjai közül bármelyik a —II oxidációs számú szulfid-kénné, vagy zérus oxidációs számú elemi kénné váljon[10].

Ez a felfogás természetesen azt vonja maga után, hogy a poliszulfidok szerkezeti felépítésével próbáljuk megmagyarázni a teljes kicserélődés tényét. A poliszulfidok szerkezeti problémáira még más helyen részletesen visszatérünk.

Köszönetet mondunk az Országos Atomenergia Bizottság Izotop Alkalmazási Szakbizottságának, hogy a vizsgálatainkhoz szükséges kénizotopot rendelkezésünkre bocsátotta.

Összefoglalás

A poliszulfidok és a kén hidrolízisénél kapott eredmények alapján kritikailag tárgyaltuk a más szerzők által elvégzett poliszulfid-kén—szulfid-kén kicserélődési reakciót. Kísérleteinknél a poliszulfidok savval való megbontása helyett a cianidos-bórsavas reakciót használtuk. A komponenseket báriumszulfát alakban izoláltuk. Az aktivitásmérések teljes kicserélődést mutattak. A kicserélődés még szilárd fázisban is végbemegy.

Leírtuk a kénben jelzett metioninból való elemi kén előállításának módját.

A rodanid-kén és a szulfid-kén, valamint a rodanid-kén és a tioszulfát-kenek közötti kicserélődést is vizsgáltuk. Egyik esetben sem észleltünk kicserélődést.

[8] *G. B. Heisig* és *R. Holt*: J. Amer. Chem. Soc., *74*. 1597. 1952.

[9] *G. Spacu* és *P. Spacu*: Z. anal. Chem., *89*. 192. 1932.

[10] *Schulek E.* és *Kőrös E.*: Magy. Kém. Folyóirat, *61*. 321. 1955.

Study of exchange reaction with radiosulphur I. Data on the exchange of sulphur atoms in polysulphides. *E. Kőrös, L. Maros, I. Fehér,* and *E. Schulek*

Earlier exchange studies in polysulphides were critically dealt and a new way was suggested to separate sulphide and polysulphide sulphur. The components were converted to bariumsulphate; the activity was measured with a GM low counter. In every run total exchange was found even in solid phase too. The preparation of elementary sulphur from S^{35} labelled methionin was worked out.

The exhange of sulphur atoms between sulphide and thiocyanate and between thiocyanate and thiosulphate was also examined and no exchange was found.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1956. X. 8.

Földgázok hélium- és hidrogéntartalmának meghatározása elúciós kromatográfiával

TÓTH JÓZSEF és GRÁF LÁSZLÓ

Földgázok héliumtartalmát rendszeresen legelőször 1907-ben *Cady* és *McFarland* határozta meg megbízhatóan. Eljárásuk lényege *Dewar* azon megfigyelésén alapult, amely szerint a hélium, neon és a hidrogén a többi gázoktól eltérően cseppfolyós levegővel hűtött aktív szénen nem adszorbeálódik teljesen. A hélium meghatározásának ez az elve már azért is említésre méltó, mert egyrészt a korszerű eljárások is alkalmazzák, másrészt lényegileg *Cady* és *McFarland* eljárása szerint határozta meg *Czakó*[1, 2] az erdélyi és más európai gázok héliumtartalmát. A magyarországi földgázok héliumtartalmával *Szelényi* és *Csajághy*[3] foglalkozott még és 1941-ben megjelent munkájukban az akkor ismert fontosabb hazai gázoknak Paneth-féle[4, 5] módszerrel meghatározott héliumtartalmát közlik. *Paneth* és munkatársainak a módszere a nemesgázokat felfedező *Rayleigh* és *Ramsay* eljárásából fejlődött ki és azzal jellemezhető, hogy a nemesgázoknak a többi gáztól való elkülönítése kémiai úton — elsősorban izzó fémkalciummal — történik.

Szelényi és *Csajághy* közleménye óta új olaj- és gázmezőket tártak fel és nemcsak a jelentős mértékben gyarapodott földgázkincsünk ad újra aktualitást a hélium meghatározásának, hanem az a körülmény is, hogy a földgázban levő hélium és hidrogén a szénhidrogének keletkezése, migrálása és kitermelése szempontjából mind fontosabb szerephez jut.

A földgázok héliumtartalma — a legvalószínűbb feltevés szerint — a kőzetek radioaktivitásának következménye. *Chlopin* és munkatársai[6, 7] miután a hélium megbízható meghatározására alkalmas McLeod-manométeres eljárást dolgoztak ki, kiterjedt vizsgálatokkal megállapították, hogy a héliumot mint radioaktív bomlástermeket tartalmazó kőzet, könnyebben adja le a héliumot metántartalmú környezetben, mint vákuumban. A hélium tehát nemcsak a szénhidrogének keletkezése, hanem migrálása közben is bejuthat a földgázba, mert a földgáz szinte „extrahálja" a kőzetet. A földgáz héliumtartalmából tehát egyrészt keletkezésének korára, másrészt migrálásának útvonalára következtethetünk. Újabban sikerrel alkalmazzák a gázba mesterségesen kevert héliumot a kőolajtermelés fokozása céljából visszanyomott gáz nyomozására is[8, 9].

A visszanyomott gáz útjának nyomozására a hidrogén is alkalmas. A földgázok hidrogéntartalma sokáig vitatott kérdés volt. Bebizonyosodott, hogy különösen az amerikai földgázokban nagyobb mennyiségben kimutatott hidrogén[2] a meghatározására használt frakcionált égetés hibáiból adódott. A legújabb tömegspektrométeres gázelemzésekből kitűnt, hogy azok a kutatók is tévedtek, akik a hidrogén jelenlétét a földgázban tagadták, mert a vizsgált gázok legnagyobb része kis mennyiségben (0,004—0,05%) tartalmazott hidrogént[10], amit azonban kis koncentrációja miatt csak tömegspektrométerrel lehetett biztosan kimutatni. A hélium és általában a nemesgázok elemzésének metodikája egyrészt a műszertechnika fejlődése következtében, másrészt a különböző tudományos és gyakorlati igényeknek megfelelően különböző irányban fejlődött és nagyon változatos képet nyújt.

A nemesgázok elválasztására a kémiai reakcióknak aktív szenes adszorpcióval való kombinálása vált be legjobban és a levegőben, földgázban vagy különböző kőzetekben levő nemesgázok teljes elemzésére *Cady* és *Paneth* iskolája egyaránt használja az izzásra felmelegített fémkalciumot és a cseppfolyós levegővel hűtött aktív szenet[11, 12].

[1] *Czakó I.:* Z. Anorg. Chem., *82.* 249. 1913.
[2] *C. Engler, H. Höfer:* Das Erdöl IV. Leipzig, 1916. 314. old.
[3] *Szelényi T.* és *Csajághy G.:* Magyar Földtani Int. Évkönyve, *35.* (4) 53. 1941.
[4] *F. A. Paneth, H. Gehlen, K. Peters:* Z. anorg. Chem., *175.* 383. 1928.
[5] *F. A. Paneth, K. Peters:* Phys. Chem., *134.* 353. 1928.
[6] *V. A. Chlopin:* C. R. Acad. Sci. U. S. S. R., 1934. III. 125.
[7] *V. A. Chlopin, A. Lukasuk:* Ber., *58.* 2392. 1925.
[8] *E. M. Frost:* Bur. Mines, Rep. Invest. No. 3897. 1946.
[9] *E. M. Frost:* Petroleum Eng. Ref. Ann., *18.* (10) 170. 1947.
[10] *Hantington:* Natural gas and natural gasoline. New York, 1950. 36. old.
[11] *G. H. Cady, H. P. Cady:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *17.* 760. 1945.
[12] *F. A. Paneth:* Endeavour, *12.* 45. 1955.

A különböző földgázok nemesgáztartalmának tüzetesebb vizsgálatával[11–13] bebizonyosodott, hogy a földgázban a hélium mellett a többi nemesgáz mennyisége lényegesen kisebb, mint a levegőben, sőt a neon legtöbbször olyan kis koncentrációban van jelen, hogy a hélium mellett még spektroszkópikusan sem mutatható ki. Gyakorlati sőt legtöbbször tudományos célra is megfelel, ha a földgázokban a nemesgázok közül csak a héliumot határozzák meg és ezáltal a vizsgálat metodikája egyszerűsödik. A hélium gyors meghatározására kidolgozott módszerek legnagyobb része[14–16] cseppfolyós levegővel hűtött aktív szenet használ és a nem adszorbeálódó hélium tisztaságát spektroszkópikusan, mennyiségét pedig manometrikusan határozza meg. Egyszerűsítésekkel sikerült a gyakorlati célokra gyors és pontos módszereket kidolgozni, de ennek ellenére még mindig komoly hátrányt jelent a készülék költségessége, vákuumtechnikai kényessége és körülményessége, végül pedig a cseppfolyós levegő szükségessége.

Ezeknek a hátrányoknak tulajdonítható, hogy a héliummeghatározás az egyszerűsítések ellenére még mindig speciális és kényes gázanalitikai munkának tekinthető, amelyre csak erre a célra berendezett laboratóriumok vállalkozhatnak.

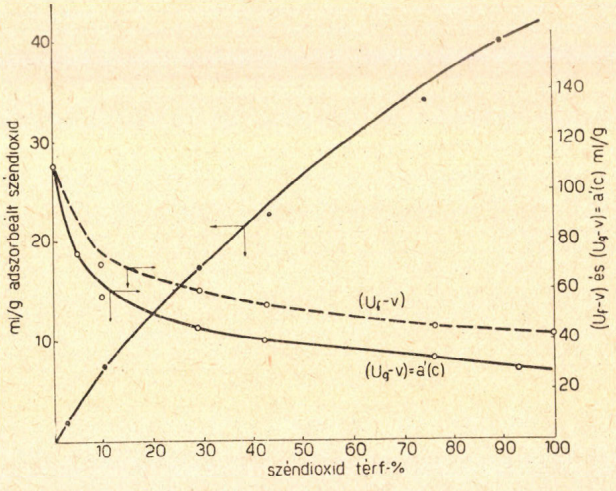
Legutóbb *Janák*[17] és munkatársa dolgozott ki módszert kismennyiségű hélium és hidrogén meghatározására. Módszerében egyesítette a mélyhűtéses adszorpció útján való dúsítást a gázkromatográfiával. Készülékében cseppfolyós levegővel hűtött aktív szenet használ, melyről 20—23 l földgáz adszorpciója után Töpler-szivattyúval leszívja a nem adszorbeálódó héliumot, neont és nitrogént. E gázkeverékből a héliumot és neont a már korábban általa kidolgozott széndioxid-eluciós metodikával[18] határozza meg. A hidrogén meghatározásánál az adszorpciót és leszívatást —80—100 C°-on végzi s a hidrogén mennyiségét égetéssel állapítja meg. E módszernek igen nagy előnye, hogy nem szükséges vákuum alkalmazása. Hátrányként említhetjük meg, hogy egy földgáz elemzéshez nagy mennyiségű gáz szükséges (20 liter), továbbá, ha a gáz hélium mellett kevés hidrogént is tartalmaz, az elemzés igen hosszadalmas.

A hazai földgázok héliumtartalmának a meghatározása mellett a hidrogén meghatározásának az ad aktualitást, hogy a visszanyomott földgáz nyomozására hazai viszonyok között hidrogén (esetleg szénmonoxid) látszik legalkalmasabb indifferens gáznak. A He és H_2 elválasztását és meghatározását az eluciós kromatográfia elve alapján kíséreltük megvalósítani és ilyen alapon sikerült olyan megoldást találni, amellyel a két gáz cseppfolyós levegő és vákuum nélkül egyszerű készülékkel határozható meg.

[13] *F. A. Paneth*: The Science of Petr. 1938 1511.
[14] *Fr. E. E. German, K. A. Gagos, C. A. Neilson*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *6*. 215. 1934.
[15] *E. M. Frost*: Bur. Mines, Rep. Invest., No. 3899. 1946. Jun.
[16] *J. J. Glogoczowszky*: Prace Glownego Inst. Naftowego. 1951. 8.
[17] *J. Janák* és *K. Tesarik*: Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 20. 1955.
[18] *J. Janák*: Chem. listy, *47*. 828. 1348. 1953.

A metodika ismertetése előtt néhány elvi, az eluciós gázkromatográfia e speciális esetével kapcsolatos kérdést kívánunk tisztázni. Korábbi közleményünkben[19] kimutattuk, hogy inert eluens alkalmazása esetén az adszorptívum eluciós kromatogramja kiszámítható a frontális kromatográfiával meghatározott izotermából: az adszorpciós izoterma v holttérfogattal korrigált differenciálgörbéjének inverz függvénye azonos az eluciós kromatogram leszálló ágával, mely — függetlenül az adszorptívum koncentrációjától — mindig azonos. Ha a hélium és hidrogén eluciós kromatográfiával történő meghatározásánál akár széndioxidot, akár levegőt használunk eluensként, a vivő gáz nem tekinthető az adszorpció szempontjából közömbösnek. Kérdés, hogy ilyen esetben hogy folyik le az elució és milyen lesz a kromatogram. Tekintsük azt az esetet, amikor az eluens gáz igen jól adszorbeálódik (pl. széndioxid), a meghatározandó komponens pedig egyáltalán nem, vagy csak igen kismértékben (pl. hélium, nitrogén és hidrogén szobahőmérsékleten). Ekkor pl. a hélium kromatogramját a következő módon állapíthatjuk meg:

A széndioxid frontális kromatográfiával meghatározott izotermájának ismeretében kiszámítjuk annak differenciálgörbéjét és U_f függvényét[19], majd felrajzoljuk ezek inverz függvényeit (l. 1. és 2. ábrát).

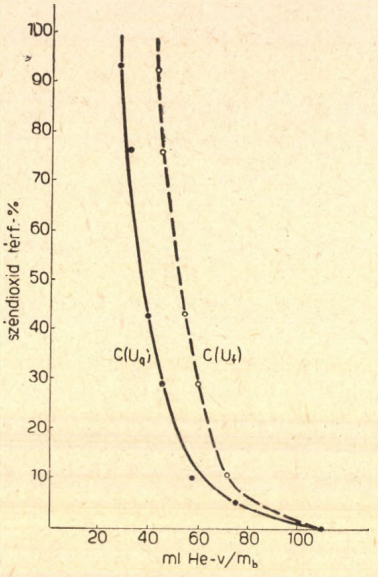


1. ábra

Széndioxid frontális kromatográfiával meghatározott izotermája 25 C°-on, Nuxit—AL szénen, az izoterma differenciálgörbéje és U_f függvénye

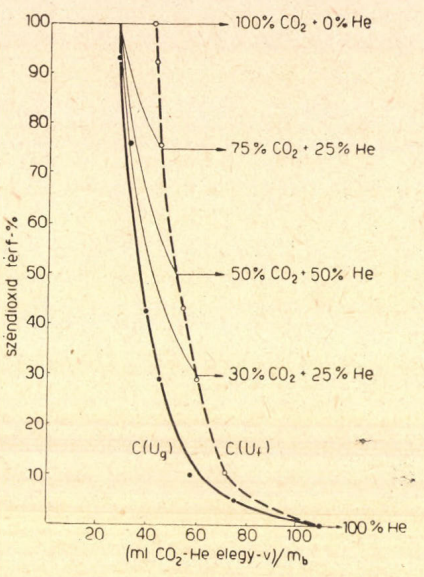
Fentiek szerint a differenciálgörbe inverze megadja a különböző koncentrációjú széndioxid eluciós kromatogramjainak leszálló ágát, ha hélium eluenssel adott m_b mennyiségű adszorbensről eluálunk úgy, hogy a széndioxid több adszorbensen nem megy keresztül. Tegyük fel, hogy m_b 100% koncentrációjú széndioxiddal van adszorpciós egyensúlyban és az eluciót nem tiszta héliummal, hanem különböző koncentrációjú hélium—széndioxid elegygyel végezzük. Ez esetben a leszálló ág eltér a differenciálgörbe inverz függvényétől (l. 3. ábrát).

[19] *Tóth J.* és *Gráf L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *63*. 71. 1957.



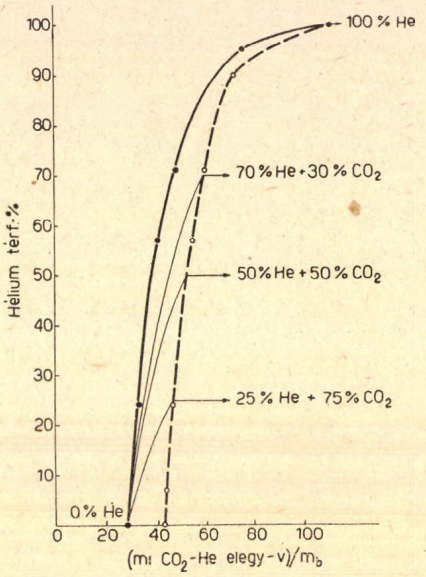
2. ábra

A széndioxid-izoterma differenciál és U_f függvényének inverz ábrázolása



3. ábra

Széndioxid elucios kromatogramja különböző koncentrációjú CO_2—He elegy eluens alkalmazása esetén



4. ábra

He-kromatogramok, ha az adszorbensről tiszta CO_2-ot különböző koncentrációjú He—CO_2 eleggyel eluáljuk

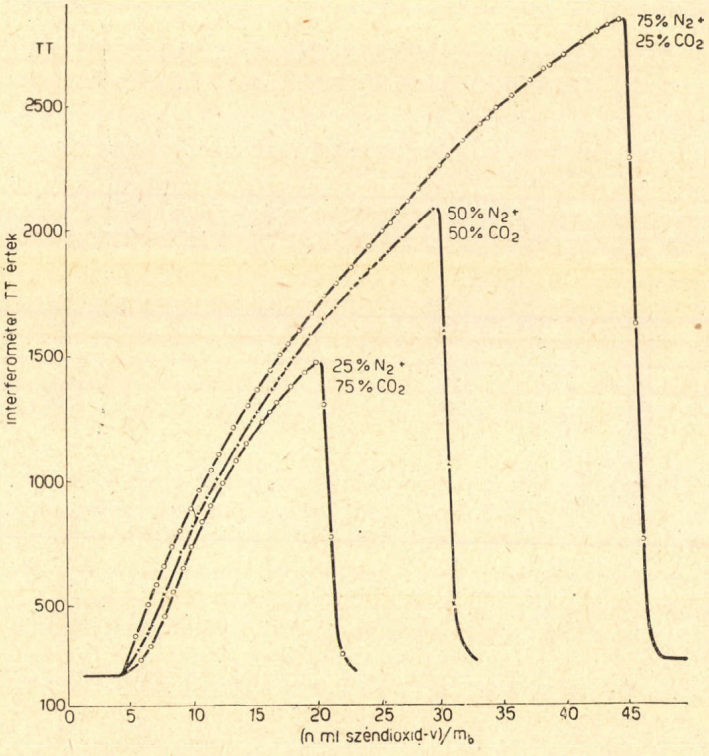
A leszálló ágak az inverz U_f függvény ama $U_f(c)$ értékénél végződnek, melynél a megfelelő összetételű CO_2—He eleggyel a CO_2 frontális áttörését észlelnénk tiszta (He-mal egyensúlyban levő) adszorbensen. Ha a 3. ábrán a He-koncentrációt választjuk függő változónak, vagyis ha az adszorbensről lejövő gázelegyben a He-koncentráció eloszlására vagyunk kíváncsiak, akkor a He-kromatogramokat a 3. ábra alapján könnyen fölrajzolhatjuk (l. 4. ábrát).

A gondolatmenet folytatása kedvéért képzeletben osszuk két részre az adszorbenst. Legyen az adszorbens összes mennyisége m_A, az egyik része m_b, a másik része m_a. Tehát

$$m_b + m_a = m_A$$

m_b adszorbens mennyiség valamilyen adott összetételű CO_2—He eleggyel, m_a pedig tiszta (elvileg 100%-os) széndioxiddal legyen egyensúlyban. Kezdjünk eluálni m_b felől tiszta széndioxiddal. Ennek hatására m_b-ről CO_2—He elegy távozik m_a-ra az adott konstans koncentrációval mindaddig, míg m_b is tiszta CO_2-dal lesz egyensúlyban. Így végeredményben az történik, amit fent tárgyaltunk: a széndioxid eluens hatására előrehaladó CO_2—He elegy eluálja az m_a-n levő széndioxidot. Az adszorbensről távozó gázban a He-koncentráció eloszlása (a He-kromatogram) tehát hasonló lesz a 4. ábrán vázolthoz, azzal a különbséggel, hogy amikor a tiszta eluens frontja az adszorbens végéhez ér, a He-koncentráció hirtelen (elvileg merőlegesen az abszcisszára) 0-ra csökken.

Az eluensnél kisebb adszorpciós energiájú gázok ilyen típusú kromatogramját kísérletileg is igazoltuk: az adszorbens első részét (m_b = 8,71 g aktív szén) különböző koncentrációjú N_2—CO_2 eleggyel telítettük, majd tiszta széndioxiddal telített (m_a = = 9,67 g) aktív szénen keresztül széndioxiddal eluáltunk. Az adszorbensről távozó gázban a nitrogén koncentrációját interferométerrel mértük. Az eredményeket az 5. ábrán tüntettük fel.



5. ábra

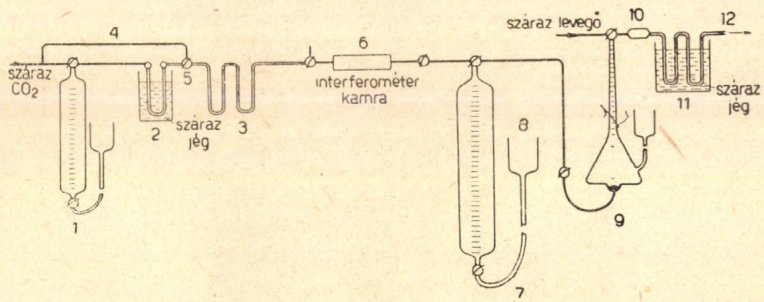
Nitrogén interferométerrel mért elucios kromatogramjai

A fenti fejtegetések és kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy az eluensnél kisebb adszorpciós energiájú gázok kromatogramjainak felszálló ágai nem azonosak, felülről (az ordináta felé) konvex elnyúlt emelkedés után meredeken, annál hamarabb hajlanak az abszcisszatengely felé, minél kisebb a koncentráció az eredeti gázban. Kis

koncentrációk esetén a konvex emelkedés diffúzió miatt konkávvá válhat. A kromatogram kezdetének helyét — ha a diffúzió és a deszorpció nem pillanatszerű kialakulását elhanyagoljuk — az *eluens* izotermájának 100% koncentrációjú helyén vett differenciálhányadosa szabja meg. Ha az eluálandó gáz is adszorbeálódik az abszorbensen, (de gyengébben mint az eluens) akkor az eluens-gázelegy-izoterma — szintén 100%-os koncentrációjú helyén vett — differenciálhányadosa mérvadó a kromatogram kezdeti pontjára, mely — egyébként azonos körülmények között — feltétlenül nagyobb, mint a tiszta izoterma esetén. E tények alapján kvalitatíve két — az eluensnél kisebb adszorpciós energiájú — gáz elválaszthatóságának kritériumait is megfogalmazhatjuk. Minél kisebb a gyengébben adszorbeálódó gáz koncentrációja és minél nagyobb a másik gáz adszorpciós energiája, annál jobb elválasztást lehet elérni. A fentiek szerint az elválasztás lehetőségét az *eluens* adszorpciós viszonyai is befolyásolják, mint ezt kísérletileg ki is mutattuk (l. alább).

Kísérleti rész

A He és H_2 elemzéséhez használt készülékünk vázlatos rajzát a 6. ábrán tüntettük fel.



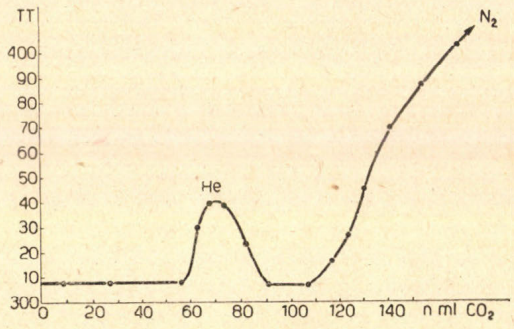
6. ábra

A He és H_2 eluciós-kromatográfiás meghatározására alkalmas készülék vázlatos rajza

A He meghatározására alkalmas adszorpciós kolonna két részből áll. *2* 7 mm átmérőjű, 70 cm hosszú, *3* ugyanolyan átmérőjű, összesen 240 cm hosszú, 0,75 mm szemcsenagyságú Nuxit—AL szénnel töltött kolonnák. Az elemzés kezdete előtt az egész rendszert *9* 50 ml-es azotométerig széndioxiddal átöblítjük, majd *2* kolonnát száraz jéggel —60—70 C°-ra lehűtjük. A hűtés következtében *1* 500—1000 ml-es bürettában elhelyezett vizsgálandó gázból — a szénhidrogéntartalomtól függően — 700—200 ml a hűtött kolonnán adszorbeálódik. Ez idő alatt a CO_2 *4* kerülő vezetéken *5* csap megfelelő állítása mellett *3* kolonnán változatlanul áramlik az interferométer felé. Ha *2* kolonnán az adszorpció befejeződött, a kerülő vezetéket kikapcsoljuk, *2* kolonna hűtését fenntartva megkezdjük széndioxiddal az eluciót *2*, *3* kolonnákon keresztül. A kolonnáról távozó gáz koncentrációját interferométerrel mérjük. Az interferométerről távozó gáz mennyiségét 7 1 literes bürettában állandóan mérjük. Ha a vizsgálandó földgáz nitrogéntartalma nem nagyobb 25%-nál, akkor a He elúció alkalmával tökéletesen elválik a nitrogéntől, s a kromatogram területe vagy csúcsmagassága alapján kvantitatív kiértékelést lehet végezni. A He-kromatogram felvétele után azonnal megszakítjuk az eluciót, a széndioxidot *4* kerülővezeték segítségével *3* kolonnán áramoltatjuk, miközben 2 kolonnát hasonlóval kicseréljük. A friss töltésű kolonna CO_2-dal való telítése után a következő elemzést azonnal el lehet kezdeni. A 7. ábrán a Hahót—Ederics-i gázmező egyik kútjának vizsgálati eredményét és a He-kromatogramot tüntettük fel.

A He-kromatogram területe és a He mennyisége közötti összefüggést 10 cm-es interferométerkamra használata mellett külön megállapítottuk és a 8. ábrán közöljük. Méréseink szerint a kalibráció, s általában az interferometrikusan indikált kromatogram-területek 0,50—0,80 ml/sec intervallumban függetlenek az áramlási sebességtől.

Az interferométer összehasonlító kamráját széndioxidos eluciókor természetesen CO_2-dal, az alábbiakban leírt levegős elúció esetén pedig levegővel töltöttük fel. E helyen megjegyezzük, hogy a kromatogram észleléséhez—különösen levegő elúciónál — interferométer helyett megfelelő érzékenységű katarométer (hővezetőképességet mérő kamra)

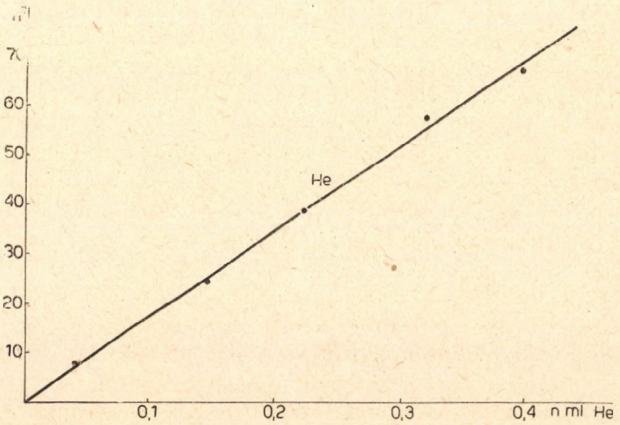


7. ábra

HE-41. gázának He-kromatogramja

A vizsgálathoz bemért gáz; 406,0 n ml; N_2-tartalom: 13 térf.-%, He-tartalom a kromatogram alapján: 0,0074 térf.-%

is alkalmazható, sőt mivel a katarométerek általában kisebb holttérfogatúak, mint az interferométe-



8. ábra

He mennyisége és a kromatogram területe közötti összefüggés CO_2-os elúció esetén

rek, elegyedéssel kevésbé torzított kromatogramot adnak, ami a gázkromatográfiában való nagyobb elterjedésüknek egyik oka érzékenységük és olcsóságuk mellett.

A kromatogram interferométerrel megállapított területe vagy csúcsmagassága alapján kimért kalibrációs egyenes segítségével az elemzés a leírt módon néhány perc alatt elvégezhető. Ha a vizsgálandó gáz 25%-nál több nitrogént tartalmaz, akkor a He nem válik el tökéletesen a nitrogéntől. Mesterséges gázkeverékkel végzett vizsgálataink szerint azonban a kolonnáról távozó gázelegy (CO_2—He—N_2) első 300 ml-e — függetlenül a nitrogéntartalomtól — teljes mennyiségben tartalmazza a He-ot. Ez esetben a *7* bürettában felfogott kb. 300 ml gázelegyet *8* nívóedény segítségével *9* 50%-os KOH-dal töltött azotométerbe visszük, ahol a CO_2 elnyelődik.

A nitrogéntartalomtól függően megmaradó 1—5 ml gázelegyet (He—N_2) *10* szárítón keresztül *11* 120 cm hosszú, 7 cm átmérőjű, 0,75 mm szemcsenagyságú Nuxit—AL szénnel töltött kolonnába öblítjük, melyen széndioxidos vagy még célszerűbben levegős elucióval a He mennyisége a kromatogram alapján meghatározható. Az elemzés ideje ebben az esetben 15 perc.

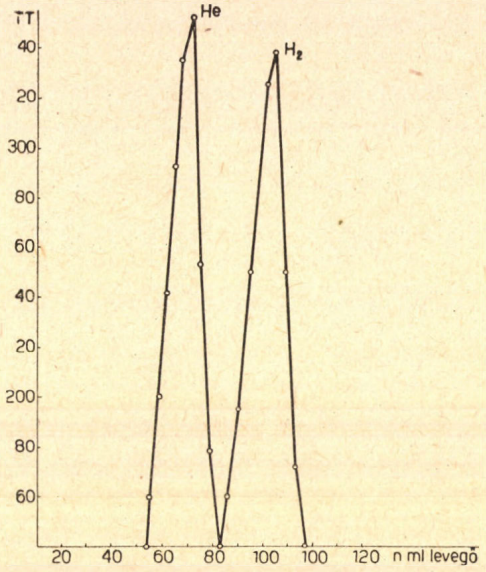
Ha a vizsgálandó gázban a He mennyisége igen kicsi (0,005%-nál kisebb), akkor a hűtés segítségével történő bemérést és ezt követő CO_2-os eluciót kétszer-háromszor megismételve az azotométerben összegyűjtött gázelegy (5—10 ml) már tartalmaz annyi He-ot, hogy azt levegővel eluálva olyan kromatogramot kapjunk, amely alapján a kiértékelésnek már nincs akadálya.

Megjegyezzük, hogy *3* kolonna hosszabbításával emelhető a nitrogéntartalomnak az a határa, mely alatt a He egyetlen (széndioxidos) elucióval meghatározható. Természetesen igen hosszú kolonnát, nagy ellenállása miatt nem célszerű választani. Az általunk választott *3* kolonnahosszat azért találtuk alkalmasnak, mert a dunántúli olaj- és gázmezők eddig ismert és vizsgálatra kerülő gázainak nitrogéntartalma nem haladja meg a 25%-ot.

A H_2 meghatározása lényegileg a He-hoz hasonlóan történik, sőt a H_2 He mellett is meghatározható az alábbiak figyelembevételével.

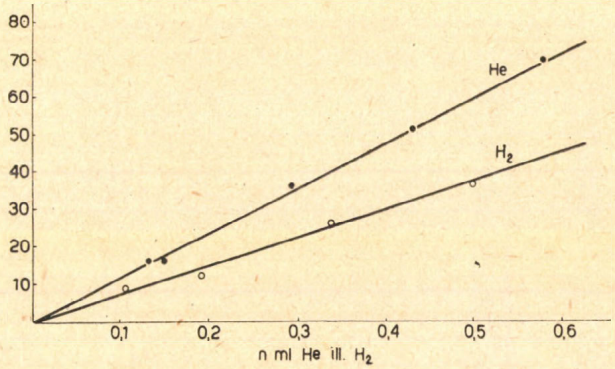
A H_2 nagyobb adszorpcióképessége miatt 2—3% nitrogéntartalomig választható el a N_2-től egyetlen elucióval. Méréseink szerint azonban az adszorbensről távozó gáz első 900 ml-e a nitrogéntartalomtól függetlenül a He-on kívül az összes H_2-t is tartalmazza. Így a CO_2 *9* azotométerben való elnyelése után a megmaradó gáz (10—30 ml) He—H_2—N_2 keveréke. E keverékben a He és H_2 elválasztása és meghatározása száraz jéggel —70 C°-ra hűtött *11* kolonnán *levegő* elucióval történik. A hűtött *11* kolonna fent közölt méretei mellett tökéletes elválasztást biztosít (l. 9. ábrát).

A kvantitatív kiértékelés a kromatogramokból a kalibrációs egyenesek segítségével történik. Ebből a célból külön méréssorozattal állapítottuk meg a He és H_2 mennyisége és a kromatogram területe közötti összefüggést 10 cm-es interferométerkamra alkalmazásával (l. 10. ábrát).



9. ábra

He—H_2 elválasztása eluciós kromatográfiával
Adszorbens: Nuxit—AL aktív szén; hőmérséklet: —70 C°
Kolonna hossza 120 cm; átmérő: 7 mm; eluens: száraz levegő
A vizsgálathoz bemért gázkeverék mennyisége 5,00 ml



10. ábra

He és H_2 mennyisége és a kromatogram-görbék területe közötti összefüggés levegő elució esetén

Megjegyezzük, hogy széndioxidos eluálással a He és H_2 — levegő elucióval azonos körülmények között — nem válik el. Ennek magyarázata az elméleti részben vázoltak alapján az, hogy a CO_2 viszonylag nagy adszorpciós energiája folytán —70 C°-on telíti az aktív szenet (a széndioxid-izoterma differenciálhányadosa 100% koncentrációnál zérus), s ezért a He és H_2 adszorpció nélkül, a holttérfogatnak megfelelő széndioxid-mennyiség áthaladása után együtt távoznak az adszorbensről. Így mutatkozik meg az eluens minőségének — mint az elválaszthatóság egyik tényezőjének — a szerepe, amelyre már utaltunk.

A magyarországi gázoknak a leírt módszer szerint meghatározott He-tartalmáról egy külön dolgozatban kívánunk beszámolni.

Összefoglalás

Rövid elméleti áttekintést adunk a gázkromatogramok kialakulásáról arra az esetre vonatkozóan, ha az eluens adszorpciós energiája nagyobb, mint a meghatározandó komponenseké.

Eluciós gázkromatográfiás eljárást írtunk le a földgázban levő He és H_2 külön-külön egymás melletti meghatározására. Az elemzés néhány perc alatt elvégezhető, ha a minta nitrogéntartalma nem nagyobb 25%-nál és a He vagy H_2 koncentrációja 1—0,001% közé esik. Más összetételű minta elemzése is elvégezhető, de némileg hosszabb időt kíván (15—30 perc).

Helium- und Wasserstoff-Bestimmung in Erdgas mittels Gaschromatographie. *J. Tóth* und *L. Gráf*

Es wurde eine kurze Übersicht gegeben über die Formen der Chromatogramme falls die Adsorptionsenergie des eluierenden Gases grösser ist als die der zu bestimmenden Komponenten.

Die beschriebene gaschromatographische Methode ist geeignet für die Bestimmung des Heliums und des Wasserstoffs nebeneinander in Erdgas. Die Gasanalyse ist binnen einigen Minuten durchführbahr, wenn der Stickstoffgehalt des Erdgases unter 25% ist und die Konzentration des Heliums und Wasserstoffs zwischen 1—0,001% fällt. Wenn die Zusammentsetzung des Gases von den angegebenen Grenzwerten abweicht, dauert die Analyse wegen wiederholter Elution etwas länger (ungefähr 15—30 Minuten).

Nagykanizsa, Kőolajbányászati Tröszt.

Érkezett: 1956. X. 2,

Kationok hatása platina anódok polarizációs potenciáljára, illetve az oxigéntúlfeszültségre

ERDEY-GRÚZ TIBOR és SAFARIK IMRE

Az elektrolitikus oxigénfejlődés, illetve az anódos oxidációs folyamatok elméletileg és gyakorlatilag egyaránt fontosak, mégis mechanizmusuk nincs még kellőképpen tisztázva. Ennek folytán az oxigéntúlfeszültség létrejöttéről sincs még minden tekintetben kielégítő képünk, ellentétben a hidrogéntúlfeszültséggel, melynek elmélete részletesen ki van dolgozva. E hiányosságok főoka az átmenetileg képződött anyagok (pl. OH-gyök) sokféle átalakulási lehetőségén kívül az, hogy a fejlődő oxigén a más vonatkozásban indifferens (pl. Pt) elektródok felületi atomjaihoz is kapcsolódik, s a képződött adszorpciós rétegek, illetve felületi vegyületek változatos módon befolyásolhatják az anódfolyamatot.

Az oxigéntúlfeszültség tanulmányozóinak egy része (*Foerster*[1], *Bowden*,[2] *Izgarüsev* és munkatársai[3] stb.) úgy véli, hogy az oxigénfejlődés másodlagos folyamat, amely az anódfelületen képződött oxidok bomlásával kapcsolatos. Más kutatók viszont (*Glasstone* és *Hickling*[4], *Klemenc*[5], *Weiss*[6], *Volcskova* és *Kraszilscsikov*[7], *Bockris*[8], *Beck* és *Moulton*[9], valamint mások) az anódfolyamat kinetikájának részletesebb elemzése alapján keresik a sebességmeghatározó lépést, és igyekeznek tisztázni az egész folyamat mechanizmusát. Bár az utóbbi években sok részletkérdés tisztázódott, még sincs átfogó kvantitatív képünk az oxigéntúlfeszültségről, amely számot adna arról, hogy különböző körülmények között milyen a folyamat mechanizmusa.

Az eddigi vizsgálatok alapján aligha lehet kétséges, hogy az elektrolitikus oxigénfejlődés mechanizmusa — különösen a sebességmeghatározó lépés természete — a kísérleti körülményektől (az elektród anyagától, az oldat összetételétől, az elektród potenciáljától, az áramsűrűségtől stb.) függően különböző. Ezért az oxigénleválasztás kinetikájának további tisztázására behatóan kell tanulmányozni a különböző tényezők hatását az oxigén túlfeszültségére.

Az oxigéntúlfeszültség, mint ismeretes, fontos tényezője számos anódfolyamat energiaszükségletének, s egyes folyamatok hatásfokát alighanem nagyobb mértékben befolyásolja, mint általában feltételezik. Ismeretes pl., hogy a perszulfátok, illetve H_2O_2 elektrolitikus előállításának hatásfokát megnöveli fémkationok jelenléte az oldatban[10]. E jelenséget *Izgarüsev* és *Petrova*[11] a fémkationoknak a HSO_4^--ion hidratációjára gyakorolt hatásával igyekezett magyarázni. Úgy véljük azonban, hogy e jelenség (és a többi hasonlóak) magyarázatánál nem hagyható figyelmen kívül az oxigéntúlfeszültség

[1] *F. Foerster*: Z. Elektrochemie, *13*. 414. 1907.; Z. phys. Chem., *69*. 236. 1909.

[2] *F. P. Bowden*: Proc. Roy. Soc., *126*. 107. 1929.

[3] *L.* pl. legutóbb *H. A. Изгарышев* и *E. A. Ефимов*: Журн. Физ. Химии, *30*. 1807. 1956.

[4] *S. Glasstone* and *A. Hickling*: Chem. Rev., *25*. 407. 1939.

[5] *A. Klemenc*: Z. phys. Chem., *A 185*. 1. 1939.

[6] *J. Weiss*: Trans. Faraday Soc., *31*. 668. 966. 1011. 1547. 1935.

[7] *Л. М. Волчкова* и *А. И. Крашльщиков*: Журн. Физ. Химии, *23*. 441. 1949.

[8] *J. O'M. Bockris*: J. Chem. Phys., *24*. 817. 1956.

[9] *T. R. Beck* and *R. W. Moulton*: J. Electrochem. Soc., *103*. 247. 1956.

[10] *N. Izgarüsev* und *S. Berkmann*: Z. Elektrochem., *28*. 40. 1922.

[11] *H. A. Изгарышев* и *A. A. Петрова*: Журн. Физ. Химии, *24*. 881 1950.

esetleges változása. Ha ugyanis a fémkationok növelik az oxigénleválás túlfeszültségét, akkor az elektromos áram nagyobb része terelődik a pervegyületek képződése irányába, ennek tehát növekszik a hatásfoka. Ez természetesen nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy e kationok a pervegyületek képződésének mechanizmusára közvetlenül is hatással legyenek.

Az anódfolyamatok mechanizmusának további megvilágítására megvizsgáltuk a Li^+-, Na^+-, K^+-, NH_4^+-, Mg^{2+}-, Zn^{2+}-, Al^{3+}-ionok hatását sima Pt elektród polarizációs potenciáljára kénsavoldatban. Kísérleteinket egyrészt olyan (1—2 n kénsav) oldatokban végeztük, melyekben aránylag nagy áramsűrűséggel folyó elektrolízis hatására sem képződik az anódon perszulfát, másrészt viszont a perszulfátképződés szempontjából igen kedvező (9 n) koncentrációjú oldatokkal dolgoztunk. Néhány tájékoztató kísérletet végeztünk Ni anóddal is, továbbá foszforsavoldatban.

A kísérleti módszer

Az anód polarizációs potenciálját mint az áramsűrűség függvényét a szokásos módszerrel határoztuk meg. A kis (0,1 cm^2), sima felületű Pt-drót anód üvegcsövön át volt összekapcsolva az ugyanazon elektrolitoldatba merülő nagy felületű katóddal. Az anód potenciálját (az áram megszakítása nélkül) Luggin-féle kapilláris útján 0,1 n kalomel elektróddal szemben mértük, mely üvegcsappal elzárható vékony üvegcsövön át volt az anóddal kapcsolatban. Az anód 20,0 C°-on közvetlenül mért polarizációs potenciálját normál hidrogénelektródra átszámítva adjuk meg.

Mivel friss elektródfelületen a polarizációs potenciál állandó áramsűrűség mellett számottevően változik az időben (nyilván felületi oxidok kialakulása következtében), az anódot a méréssorozat megkezdése előtt egy óra hosszat 0,1 A/cm^2 erősségű árammal polarizáltuk. Ezáltal aránylag jól definiált felületi oxidréteg alakul ki a platinán. Az így kezelt anódok polarizációs potenciálja a kísérlet tartama alatt állandó áramsűrűség mellett nem változott számottevően az időben, s mintegy centivoltra reprodukálható[12].

Kísérleteinkhez gondosan tisztított vegytiszta anyagokat használtunk. A platina elektródot tömény salétromsavval tisztítottuk, a nikkel elektródot platina elektród sima nikkelezésével állítottuk elő.

A kísérleti eredmények

A vizsgált körülmények között kísérleteink szerint az anód polarizációs potenciálja (φ volt n hidrogénelektróddal szemben) valamennyi oldatban közelítőleg lineárisan változik az áramsűrűség (i A/cm^2) logaritmusával, ha az áramsűrűség nem nagyobb 10^{-2}—10^{-1} A/cm^2 értéknél :

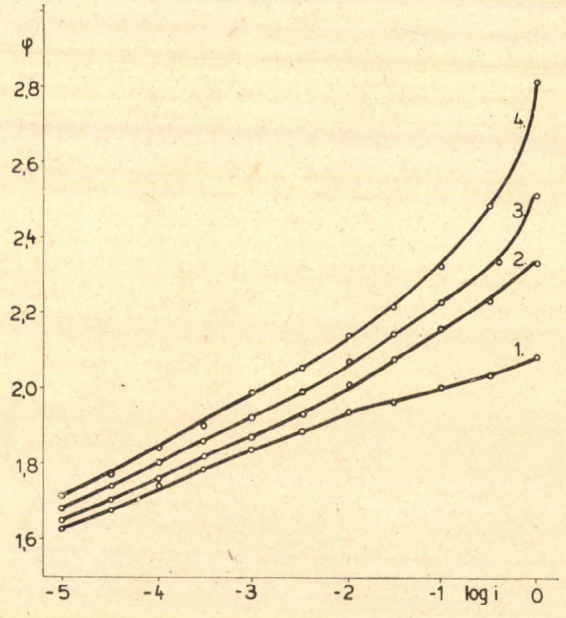
$$\varphi = A + b \log i \qquad (1)$$

hol A és b függetlenek az áramsűrűségtől. A polarizációs potenciál értéke, valamint az egyenes

$$b = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \log i} \qquad (2)$$

iránytangense függ a kénsav koncentrációjától, valamint idegen kationok jelenlététől.

Tiszta kénsavoldatban (l. ábra és 1. táblázat) φ, valamint b értéke növekszik a koncentráció növekedtével, kielégítő megegyezésben *Izgarüsev* és *Efimov*[13] legújabb vizsgálataival.



1. ábra

1. 2 n H_2SO_4 $b_1 = 0{,}104$
2. 5 n H_2SO_4 $b_2 = 0{,}113$
3. 7 n H_2SO_4 $b_3 = 0{,}124$
4. 9 n H_2SO_4 $b_4 = 0{,}136$

Ha az áramsűrűség nagyobb, mint 10^{-2}—10^{-1} A/cm^2, a polarizációs potenciál változása nagyobb mértékű, mint ami az (1) összefüggésnek megfelel. Ez alól a vizsgált oldatok közül csak a 2 n koncentrációjú képez kivételt, melyben nagyobb áramsűrűségeknél φ a lineáris összefüggésnél kevésbé változik.

*Kationok hatásá*nak tanulmányozására az anód polarizációs potenciálját olyan oldatokban mértük, melyek kénsavon kívül litium-, nátrium-, kálium-, ammónium-, magnézium-, cink-, illetve alumíniumszulfátot is tartalmaztak. A szulfátion- (illetve összelektrolit-) koncentráció netaláni hatásának kiküszöbölésére a 2 n tiszta kénsavoldatban mért értékeket olyan sótartalmú oldatokban mért polarizációs potenciálokkal hasonlítottuk össze, melyek kénsavra és sóra egyaránt 1—1 n koncentrációjúak voltak. A töményebb oldatokban viszont a 9 n tiszta kénsavoldatban mért φ értékeket olyan só-

[12] A Pt-felület oxidációjának az oxigéntúlfeszültségre gyakorolt hatására vonatkozó tapasztalataink megegyeznek *E. A. Ефимов* és *H. A. Изгарышев* (Журн. Физ. Химии, *30*. 1606. 1956.) kísérleteink lezárása után megjelent eredményeivel.

[13] *H. A. Изгарышев* и *E. A. Ефимов :* Журн. Физ. Химии, *30*. 1807. 1956.

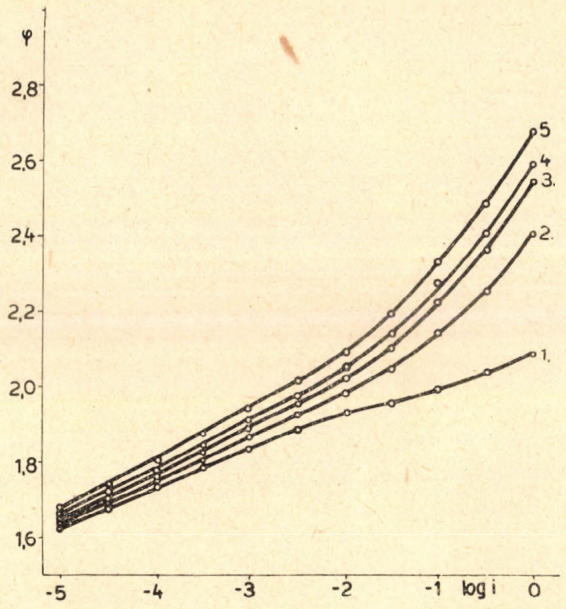
oldatokéval hasonlítottuk össze, melyek 9 n kénsavon kívül 1 n koncentrációban tartalmazták a megfelelő sót.

1. táblázat

A polarizációs potenciál és b változása a koncentrációval tiszta kénsavoldatban

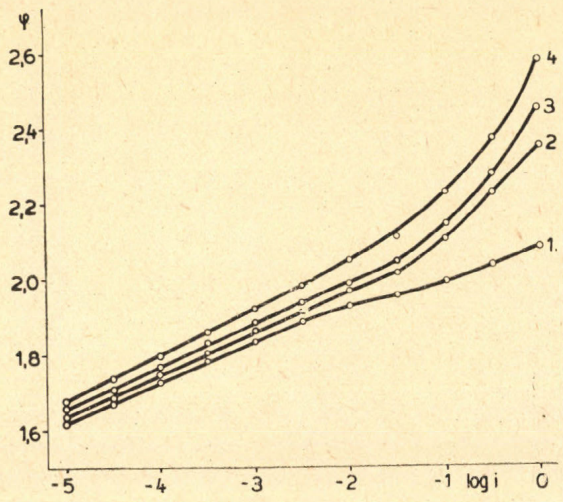
H_2SO_4 koncentrációja, n	φ, Volt A/cm² áramsűrűségnél				b
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	
2	1,62	1,73	1,83	1,93	0,104
5	1,65	1,76	1,87	2,01	0,113
7	1,68	1,80	1,92	2,07	0,124
9	1,71	1,84	1,98	2,14	0,136

Az 1 + 1 n oldatokban (2. és 3. ábra) fémkationok jelenlétében pozitívabb az anód polarizációs potenciálja, mint tiszta kénsavoldatban azonos



2. ábra

1. 2 n H_2SO_4 $b_1 = 0,106$
2. 1 n H_2SO_4 + 1 n Li_2SO_4 $b_2 = 0,118$
3. 1 n H_2SO_4 + 1 n Na_2SO_4 $b_3 = 0,125$
4. 1 n H_2SO_4 + 1 n $(NH_4)_2SO_4$ $b_4 = 0,128$
5. 1 n H_2SO_4 + 1 n K_2SO_4 $b_5 = 0,135$



3. ábra

1. 2 n H_2SO_4 $b_1 = 0,106$
2. 1 n H_2SO_4 + 1 n $MgSO_4$ $b_2 = 0,108$
3. 1 n H_2SO_4 + 1 n $ZnSO_4$ $b_3 = 0,112$
4. 1 n H_2SO_4 + 1 n $Al_2(SO_4)_3$ $b_4 = 0,123$

áramsűrűségnél. Az ionok polarizációs potenciált növelő hatásának sorrendje:

$$K^+ > Al^{3+} > NH_4^+ > Zn^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Li^+$$

A polarizációs potenciál változása a tiszta kénsavoldatban észlelthez képest a lineáris részen 0,07—0,02 volt (1. 2. táblázatot), nagy áramsűrűségeknél azonban 0,6 voltig nő. Az (1) egyenlet *b* koefficiense (ami az adott körülmények között a Tafel-féle egyenlet *b* koefficiensének felel meg) nagyjában annál nagyobb (vagyis a polarizációs görbe lineáris része annál meredekebb), minél nagyobb a polarizációt növelő hatás. 10^{-2}—10^{-1} A/cm² áramsűrűségtől fémkationok jelenlétében a polarizációs potenciál lényegesen nagyobb mértékben növekszik az áramsűrűséggel, mint tiszta kénsavban.

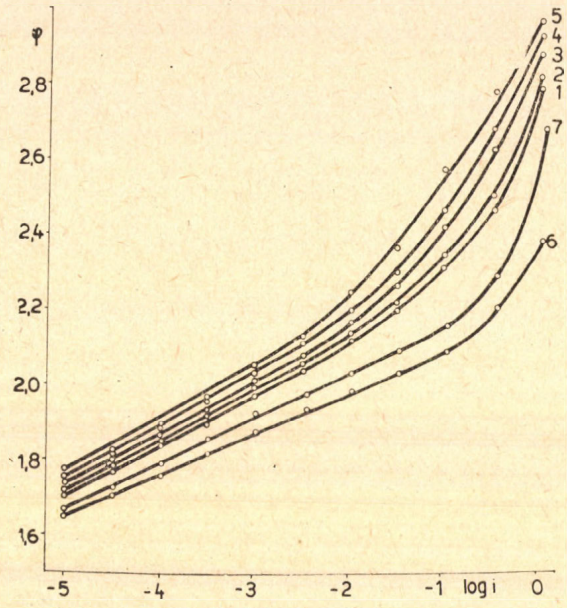
A 9 + 1 n oldatokban a fémkationok hasonlóan, de valamivel kisebb mértékben növelik a polarizációs potenciált, mint a hígabb oldatokban (l. 4. és 5. ábrát, valamint a 2. táblázatot). *b* értéke a töményebb oldatokban nagyobb, mint a hígabbakban, a fémkationok hatására bekövetkező növekedése

2. táblázat

Kationok polarizációt növelő hatásának és rádiuszának sorrendje

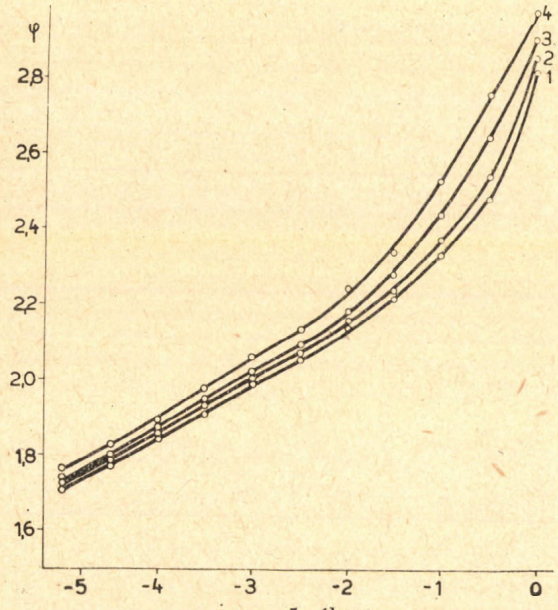
(A polarizáció-különbségek $i = 10^{-4}$ A/cm² áramsűrűségre vonatkoznak)

1 n H_2SO_4 + 1 n sóoldatban	$\Delta\varphi$ tiszta 2 n H_2SO_4-oldathoz viszonyítva, volt	b	9 n H_2SO_4 + 1 n szulfát-oldatban	$\Delta\varphi$ tiszta 9 n H_2SO_4 oldathoz viszonyítva, volt	b	Tiszta 1 n szulfát-oldatban	$\Delta\varphi$ tiszta 1 n H_2SO_4-oldathoz viszonyítva, volt	b	Ion	Rádiusz, Å
K^+	0,073	0,135	K^+	0,060	0,147	K^+	0,030	0,139	NH_4^+	1,43
Al^{3+}	0,068	0,123	Al^{3+}	0,055	0,151	Al^{3+}	0,020	0,147	K^+	1,33
NH_4^+	0,048	0,128	NH_4^+	0,047	0,147	NH_4^+	0,000	0,127	Na^+	0,95
Zn^{2+}	0,046	0,112	Zn^{2+}	0,030	0,140	Zn^{2+}	—0,020	0,138	Zn^{2+}	0,74
Na^+	0,028	0,125	Na^+	0,030	0,148	Na^+	—0,020	0,123	Mg^{2+}	0,65
Mg^{2+}	0,022	0,108	Mg^{2+}	0,015	0,139	Mg^{2+}	—0,045	0,133	Li^+	0,60
Li^+	0,018	0,118	Li^+	0,015	0,143	Li^+	—0,040	0,119	Al^{3+}	0,50
Tiszta sav	—	0,106	Tiszta sav	—	0,141					



4. ábra

1. 9 n H_2SO_4 $b_1 = 0{,}141$
2. 9 n $H_2SO_4 + 1$ n Li_2SO_4 $b_2 = 0{,}143$
3. 9 n $H_2SO_4 + 1$ n Na_2SO_4 $b_3 = 0{,}148$
4. 9 n $H_2SO_4 + 1$ n $(NH_4)_2SO_4$ $b_4 = 0{,}147$
5. 9 n $H_2SO_4 + 1$ n K_2SO_4 $b_5 = 0{,}147$
6. 2 n H_3PO_4 $b_6 = 0{,}115$
7. 1 n $H_3PO_4 + 1$ n KH_2PO_4 $b_7 = 0{,}125$

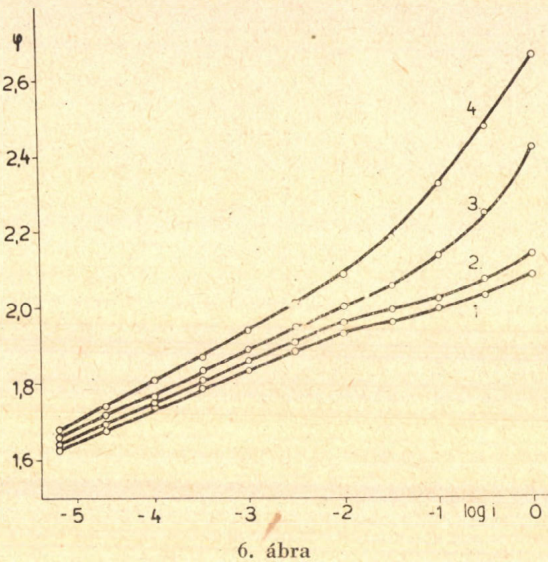


5. ábra

1. 9 n H_2SO_4 $b_1 = 0{,}140$
2. 9 n $H_2SO_4 + 1$ n $MgSO_4$ $b_2 = 0{,}139$
3. 9 n $H_2SO_4 + 1$ n $ZnSO_4$ $b_3 = 0{,}140$
4. 9 n $H_2SO_4 + 1$ n $Al_2(SO_4)_3$ $b_4 = 0{,}151$

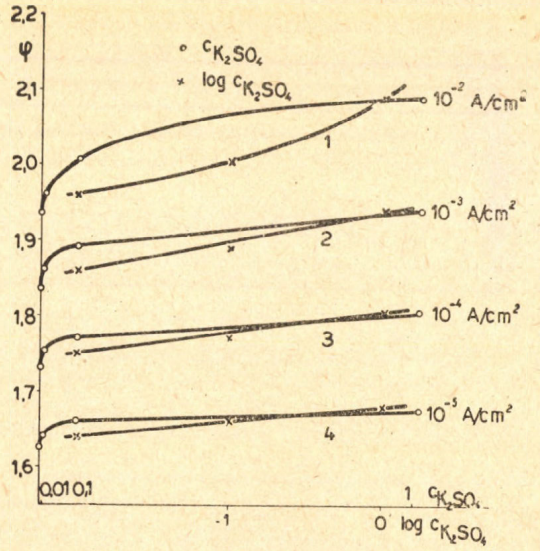
viszont kisebb. Mintegy 10^{-2} A/cm² áramsűrűségtől kezdve φ ezekben az oldatokban is a lineáris összefüggésnek megfelelően nagyobb mértékben nő, de a kationok hatása e területen lényegesen kisebb, mint a hígabb oldatokban (pl. a K^+-ionok 1 A/cm² áramsűrűségnél csak 0,2 volttal növelik φ értékét, a hígabb oldatokban észlelhető 0,6 volttal szemben).

Első tájékozódásként megvizsgáltuk a K^+-ionok koncentrációjának hatását az anód polarizációs potenciáljaira. A 6. ábrából látható, hogy a koncentráció növekedtével pozitívabbá válik az azonos áramsűrűségen mért anódpotenciál, s ezzel párhuzamosan növekszik b értéke is. Úgy látszik (7. ábra), hogy az anód polarizációs potenciálja (azonos, de 10^{-2} A/cm²-nél kisebb áramsűrűségen) lineárisan növekszik a fémion-koncentráció logaritmusával, s a $\frac{\Delta\varphi}{\Delta \log c_{K^+}}$ hányados értéke annál nagyobb, minél nagyobb az áramsűrűség. A kationok koncent-



6. ábra

1. 2 n H_2SO_4 $b_1 = 0{,}104$
2. 1 n $H_2SO_4 + 0{,}01$ n K_2SO_4 $b_2 = 0{,}106$
3. 1 n $H_2SO_4 + 0{,}1$ n K_2SO_4 $b_3 = 0{,}116$
4. 1 n $H_2SO_4 + 1$ n K_2SO_4 $b_4 = 0{,}132$



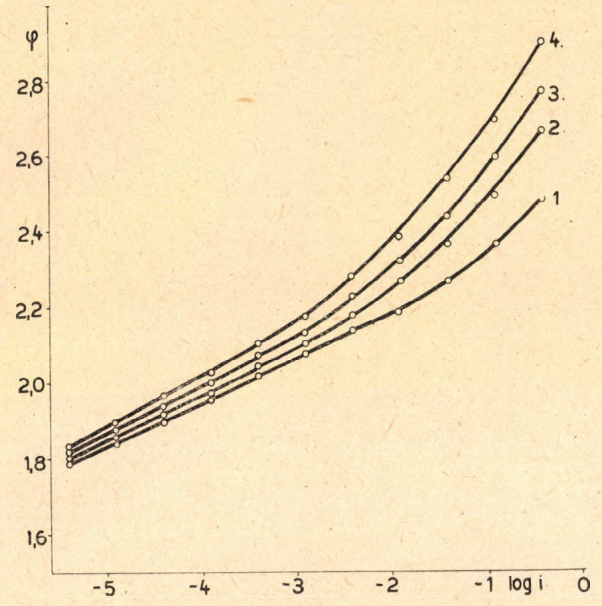
7. ábra

1 n $H_2SO_4 + c$ n K_2SO_4

2. $\frac{\Delta\varphi}{\Delta \log c} = 0{,}040$
3. $\frac{\Delta\varphi}{\Delta \log c} = 0{,}027$
4. $\frac{\Delta\varphi}{\Delta \log c} = \frac{0{,}040}{2} = 0{,}020$

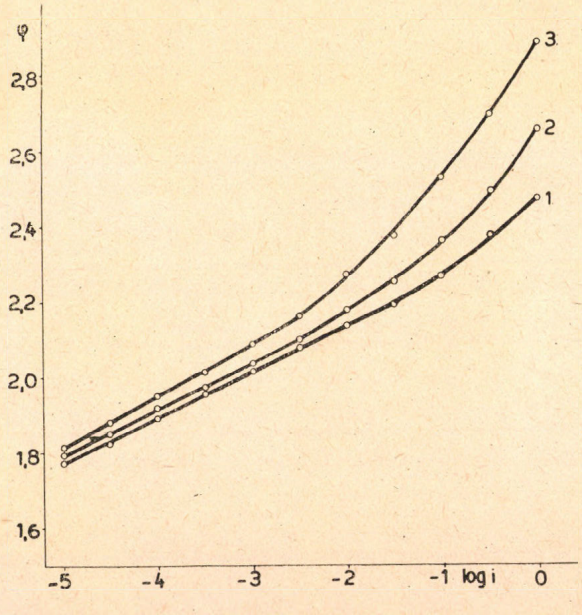
rációjának hatását azonban behatóbban kell még tanulmányozni.

Megvizsgáltuk a polarizációs görbét a tanulmányozott fémkationok tiszta (kénsavmentes) szulfátjainak 1 n oldataiban is. A 8. és 9. ábrából kitűnik, hogy kis áramsűrűségeknél savmentes oldatokban is lineáris a féllogaritmikus polarizációs görbe, s b értéke az egy vegyértékű kationok jelenlétében a kísérleti hibák határain belül azonos a kénsavas oldatban mért értékkel (l. 2. táblázatot).



8. ábra

1. 1 n Li_2SO_4 $b_1 = 0{,}119$
2. 1 n Na_2SO_4 $b_2 = 0{,}123$
3. 1 n $(NH_4)_2SO_4$ $b_3 = 0{,}127$
4. 1 n K_2SO_4 $b_4 = 0{,}139$

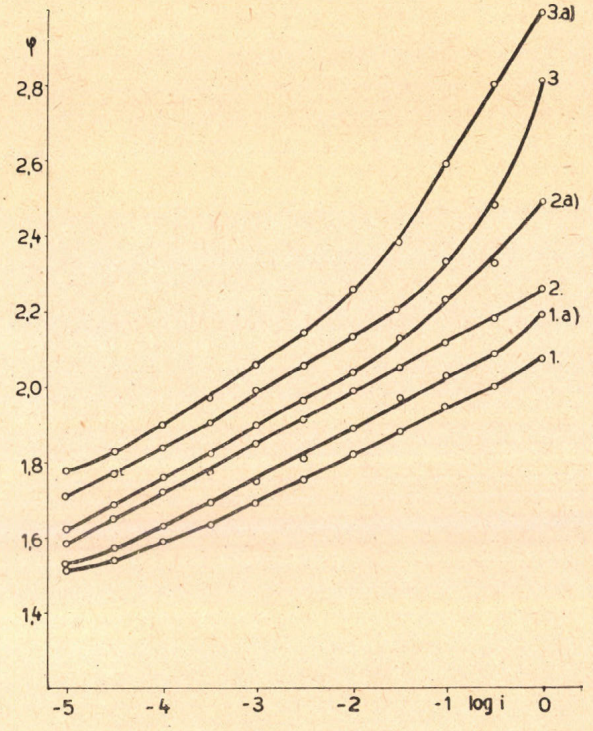


9. ábra

1. 1 n $MgSO_4$ $b_1 = 0{,}133$
2. 1 n $ZnSO_4$ $b_2 = 0{,}138$
3. 1 n $Al_1(SO_4)_3$ $b_3 = 0{,}147$

A többértékű kationok tiszta sóoldatában azonban b lényegesen nagyobb, mint 1 n kénsav jelenlétében, közelítőleg akkora, mint a fémkation 9 n koncentrációjú kénsavas oldatában.

Tájékoztató kísérleteket végeztünk arra vonatkozóan is, hogy a kationok polarizációt növelő hatását a sima platina elektród felületi sajátságai szabják-e meg. Ezért megmértük a polarizációs görbét platinázott platina, valamint nikkel elektródon tiszta 9 n H_2SO_4-oldatban és 1 n K_2SO_4 jelenlétében. A 10. ábrán összefoglalt eredményekből



10. ábra

1.	9 n H_2SO_4	platinázott Pt elektród	$b_1 = 0{,}135$
1. a)	9 n H_2SO_4 + 1 n K_2SO_4		$b_{1/a} = 0{,}132$
2.	9 n H_2SO_4	Ni elektród	$b_2 = 0{,}141$
2. a)	9 n H_2SO_4 + 1 n K_2SO_4		$b_{2/a} = 0{,}137$
3.	9 n H_2SO_4	sima Pt elektród	$b_3 = 0{,}105$
3. a)	9 n H_2SO_4 + 1 n K_2SO_4		$b_{3/a} = 0{,}089$

látható, a K^+-ionok nikkel elektródon is növelik a polarizációs potenciált. A féllogaritmikus polarizációs görbe nikkel elektródon is közelítőleg egyenes kis áramsűrűségeknél, s a b együttható értéke (tiszta savban $b = 0{,}137$, K^+-ion jelenlétében $b = 0{,}141$) alig tér el a sima platina elektródnak megfelelő értéktől. A polarizációs potenciál természetesen nikkel elektródon kisebb, mint platinán, annak az ismert ténynek megfelelően, hogy az oxigénleválás túlfeszültsége nikkelen kisebb, mint platinán.

A K^+-ionok anódpolarizációt növelő hatása platinázott platina elektródon is fellép (l. 10. ábrát). Mivel a platinázott elektród áramsűrűségét csak a látszólagos felület nagysága alapján számíthattuk, nem lehet eldönteni, hogy a polarizációs potenciál csökkenése pusztán a valódi felület megnövekedésére vezethető-e vissza, vagy a felület minőségének megváltozása is hatással van. Tény azonban,

hogy a K^+-ionok platinázott felületen is növelik a polarizációt. A $\varphi \sim b \log i$ függvény azonban kis áramsűrűségeknél is észrevehetően eltér az egyenestől, amiben valószínűleg szerepet játszik az elektród körüli rétegek diffúziós viszonyainak bonyolódottabbá válása a felület szivacsossága folytán.

A K^+-ion anódpolarizációt növelő hatása nincs szulfátionok jelenlétéhez kötve. K^+-ionok jelenlétében foszforsavoldatban is megnő a polarizációs potenciál (4. ábra 6. és 7. görbe) a tiszta savban észlelhető értékhez képest. A polarizációs potenciál egyébként foszforsavoldatban közel ugyanakkora, mint kénsavoldatban (vö. 2. és 4. ábrát), b értéke azonban tiszta foszforsavban valamivel nagyobb ($b = 0{,}115$), mint ugyanolyan normalitású kénsavban.

Az eredmények diszkussziója

A polarizációs görbék alakja arra mutat, hogy a vizsgált körülmények között az anódfolyamat reakciómechanizmusa a polarizáció növekedtével megváltozik. Az (1) polarizációs görbe — kis áramsűrűségeknél észlelhető — lineáris része a vízmolekulákból bekövetkező oxigénfejlődésnek felel meg, a

$$2\,H_2O - 4\,e \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ \qquad (3)$$

bruttó folyamat értelmében. A sebességmeghatározó lépés feltehetően az elektronátmenet az elektród felületére adszorbeált vízmolekulákról az elektródra:

$$H_2O - e \longrightarrow OH + H^+ \qquad (4)$$

Az igen reakcióképes hidroxil-gyökök gyorsan tovább reagálnak — esetleg az elektród felületi oxidjának közreműködésével — oxigénfejlődés közben.*

Nagyobb áramsűrűségeknél, mintegy $\varphi = 1{,}9$—$2{,}0$ volt anódpotenciáltól kezdve, a polarizációs görbe meredekebbé válik. Ez arra mutat, hogy az eddigi reakciómechanizmus már nem képes az adott áramsűrűségnek megfelelő reakciósebességet biztosítani, s nagyobb aktiválási energiát igénylő reakcióút is megnyílik, amit a potenciál emelkedése tesz lehetővé. Külön meg kell vizsgálni, hogy az új út szintén oxigénfejlődéshez vagy más végtermékekhez vezet-e. A töményebb kénsavoldatokban ezen az úton perszulfát-ionok képződnek. A hígabb oldatokban e kérdés még tisztázásra szorul.

A reakciómechanizmusnak az áramsűrűség, illetve anódpotenciál növekedése folytán bekövetkező megváltozásában szerepe van annak, hogy a pozitív töltésű elektródfelületen a víz molekuláin kívül szulfát-, illetve hidroszulfát-ionok is adszorbeálódnak. Az anódos polarizáció növekedtével, vagyis az elektródpotenciál pozitívabbá válásával, a negatív töltésű szulfát-, illetve hidroszulfátionok adszorpciója rohamosan növekszik, mint a dipólus természetű vízmolekuláké. Ennek következtében a szulfát-ionok az anódos polarizáció növekedtével mindjobban kiszorítják a vízmolekulákat az elektródfelületről, s a kísérleti körülményektől függő elektródpotenciálon a vízmolekulák felületi koncentrációja már nem elégséges arra, hogy a (4) reakció a megfelelő áramsűrűség fenntartásához szükséges sebességgel menjen végbe. Az elektronátmenetnek az adott áramsűrűség által megkívánt sebessége az elektródon csak úgy biztosítható, ha a vízmolekulákból való oxigénfejlődés mellett új elektródfolyamat is megindul. Ilyen folyamat megfelelő körülmények között — *Frumkin* és munkatársai[14], valamint *Efimov* és *Izgarüsev*[15] és mások vizsgálatai alapján — az anionok közvetlen elektronátadása:

$$SO_4^{2-} - e = SO_4^- \qquad (5)$$

vagy

$$HSO_4^- - e = H^+ + SO_4^- \qquad (6)$$

és

$$SO_4^- + SO_4^- = S_2O_8^{2-} \qquad (7)$$

Az anionok oxidációja nagyobb aktiválási energiát igényel, mint a vízmolekulák elbontása, vagyis adott áramsűrűség fenntartásához pozitívabb elektródpotenciál szükséges. Ilyen körülmények között az anód polarizációs potenciálja a lineáris összefüggésnek megfelelőnél rohamosabban növekszik.

A mondottak közvetlenül is igazolhatók: 2 n tiszta kénsavoldatot 1 A/cm² erősségű árammal elektrolizálva, az anódoldat huzamosabb elektrolízis után sem választ ki KJ-oldatból jódot, jeléül annak, hogy nincsenek az oldatban pervegyületek. Ugyancsak nem válik ki jód 9 n kénsavoldatban, ha az elektrolízis a polarizációs görbe egyenes részének megfelelő körülmények között történik. Ha viszont 9 n kénsavoldatban az elektrolízis olyan körülmények között történik, melyek között a polarizációs potenciál pozitívabb a lineáris összefüggésnek megfelelő értéknél, ekkor a fenti módon kimutatható pervegyületek jelenléte.

Az anód polarizációs potenciálja adott áramsűrűségnél annál pozitívabb, minél nagyobb a kénsav koncentrációja, vagyis minél kisebb a víz relatív mennyisége, ami megfelel annak, hogy a vízmolekulákból indult ki az anódfolyamat. Kis áramsűrűségeknél a polarizációs potenciál közelítőleg lineárisan növekszik a kénsav koncentrációjával, nagyobb áramsűrűségeknél a potenciál növekedése rohamosabb (l. 11. ábrát).

Ha az oxigénfejlődés sebességmeghatározó (tehát leglassúbb) lépése az elektronátadás (4) szerint, akkor az elektródfolyamatok kinetikájának

* A hidroxil-gyökök által megindított reakciók mechanizmusa többféle lehet. Pl.:

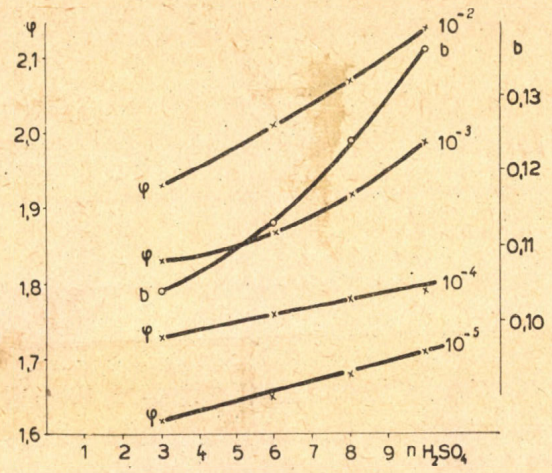
I.
$OH + OH = H_2O_2$
$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$
$HO_2 + OH = H_2O + O_2$

II.
$OH + OH = H_2O + O$
$O + O = O_2$

III.
$2\,OH + MeO = MeO_2 + H_2O$
$2\,MeO_2 = 2\,MeO + O_2$

(MeO az elektródon képződő felületi oxid)

[14] *А. Н. Фрумкин, Р. И. Агранович, М. А. Тер*ович и *В. Н. Васильев*: Доклади А. Н. СССР, *102*. 981. 1955.
[15] *Е. А. Ефимов* и *Н. А. Изгарышев*: Доклади А. Н. СССР, *106*. 1039. 1956.



11. ábra

elmélete értelmében[16] a folyamat sebessége, vagyis az áramsűrűség az anódon

$$i = k\ c\ e^{\frac{\beta F(\varphi - \psi_1)}{RT}} \qquad (8)$$

hol k, állandó, c az oldat azon alkatrészének koncentrációja az elektród felületén, amely az elektront közvetlenül átadja, φ az elektród potenciálja az oldat belsejéhez viszonyítva, ψ_1 a potenciálesés az elektródfelületen kialakuló kettősréteg diffúz részében* (vagyis $\varphi - \psi_1$ a potenciálesés az elektródfelületen közvetlenül adszorbeált rétegben), β pedig az elektronátmenettel kapcsolatos aktiválási energiának a potenciállal való összefüggését megszabó tényező ($0 < \beta < 1$)**. Fenti egyenletből az anód polarizációs potenciálja:

$$\varphi = a - \frac{RT}{\beta F} \ln c + \psi_1 + \frac{RT}{\beta F} \ln i \qquad (9)$$

a c-től, ψ_1-től és i-től független tagot a-val jelölve.

φ tulajdonképpen az elektródfém potenciálja az oldat belsejével szemben; mivel azonban csak φ ***változásai*** érdekelnek, az itt tárgyalt kérdések szempontjából a normál hidrogénelektróddal szemben mért anódpotenciált helyettesítjük φ helyébe. Tizes alapú logaritmusra áttérve szobahőmérsékleten

$$\varphi = a - \frac{0{,}058}{\beta} \log c + \psi_1 + \frac{0{,}058}{\beta} \log i \qquad (10)$$

[16] *T. Erdey-Grúz* und *M. Volmer*: Z. phys. Chem., *150*. 203. 1930., *157*. 165. 1931.

T. Erdey-Grúz und *H. Wick*: Z. phys. Chem., *162*. 63. 1932.

A. N. Frumkin, Z. phys. Chem., *164*. 121. 1933.

Összefoglalva l. pl. *А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа* и *Б. Н. Кабанов*: Кинетика электродных процессов, Москва, 1952.

* ψ_1 *Stern* elmélete értelmében az elektródfelülettől átlag egy molekula-rádiusz távolságban levő réteg potenciálja az oldat belsejéhez képest. Ha nem hatnak specifikus adszorpciós erők, ψ_1 a vegyértéken kívül csak az elektrolit összkoncentrációjától függ.

** A lassú elektródfolyamatok kinetikája értelmében a sebességmeghatározó elektrokémiai stádium aktiválási energiája (w) és az elektródpotenciál között következő az összefüggés: $\Delta w = -\beta F \Delta(\varphi - \psi_1)$. β értékét a kettősréteg energetikai szerkezete vagyis lényegében az szabja meg, hogy az elektronátmenet előtti és utáni állapot potenciális energiájának görbéje milyen alakú. Ha e két potenciálgörbe a metszéspontjuk közelében szimmetrikus, akkor $\beta = 0{,}5$.

Az anód polarizációs görbéjének hajlása

$$b = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \log i} = \frac{2{,}30\ RT}{\beta F} = \frac{0{,}058}{\beta} \qquad (11)$$

Ha az elektronátmenet előtti és utáni állapot potenciális energiájának görbéje (az energia az elektródfelülettől való távolság függvényeként) metszéspontjuk közelében azonos hajlású (vagyis a kettősréteg ebből a szempontból energetikusan szimmetrikus), akkor $\beta = 0{,}5$ és $b = 0{,}116$. A felületi réteg energetikai megváltozása, jellegétől függően, β értékét csökkenti vagy növeli.

A polarizációs potenciálnak a sebességmeghatározó folyamatban aktív anyag koncentrációjától való függése szempontjából figyelembe kell venni, hogy c ezen anyag koncentrációja az elektród felületén, vagyis az adszorpciós rétegben. Minthogy ionok, illetve dipólusok adszorpciójáról és kiszorításáról van szó, a felületi koncentráció nemcsak ezen anyag oldatbeli koncentrációjától függ, hanem az elektródpotenciáltól, ill. a kettősréteg szerkezetétől is.

Tiszta kénsavoldatban a koncentráció növekedtével az anód azonos áramsűrűségeknél mért polarizációs potenciáljával párhuzamosan b értéke is növekszik (l. 2. táblázatot), a 2 n tiszta kénsavoldatban észlelt $b = 0{,}104$ értéktől 9 n kénsavoldatnak megfelelő $b = 0{,}136$-ra. Ez arra mutat, hogy a víz felületi koncentrációjának csökkenésével az adszorbeált anionok hatására (ami pl. a vízmolekulák deformációjával és egymással való kapcsolatuk megváltozásával is jár) megváltozik a kettősréteg energetikai szerkezete, s ezzel kapcsolatban $\beta = 0{,}50$-ról $\beta = 0{,}43$-ra csökken.

A fémkationokat tartalmazó oldatokkal végzett kísérleteinkben a polarizációs potenciál változása közel azonos a túlfeszültség változásával, mert e kísérleteink körülményei között az oxigénfejlődés reverzibilis potenciálja nem változik számottevően az egymással összehasonlított oldatokban.

A fémkationok polarizációt növelő hatásának okát főleg a kettősréteg oldatban levő fegyverzete szerkezetének megváltozásában kell keresni. A K^+-ionok polarizációt növelő hatása egyaránt fellép sima és platinázott platina, valamint nikkel elektródon (l. 10. ábrát), noha az oxigénfejlődés túlfeszültsége a nikkelen kicsi, a platinán viszont aránylag nagy. Ez arra mutat, hogy a kationok hatásának oka nem a fémfelületben, hanem az oldatban keresendő.

Ni és platinázott Pt elektródon a K^+-ionok valamivel nagyobb mértékben növelik a polarizációt, mint sima platinán. További kísérleteknek kell tisztázni, hogy ez az elektródfelület természetének hatása-e, vagy annak következménye, hogy az első két elektródon azonos áramsűrűségnél lényegesen kisebb az anódpotenciál. A polarizációs potenciál különbsége hatással lehet ugyanis a fémkationoknak a kettősréteg szerkezetét megváltoztató befolyásaira.

A túlfeszültség növekedését a fémkationok hatására nem okozhatja (10) szerint a ψ_1-potenciál olyan változása, mely — *Stern* elmélete[17] értelmében —

[17] *O. Stern*: Z. Elektrochem., *30*. 508. 1924.

csupán az elektrolit összkoncentrációjának változásától származik. A 2 n oldatokban végzett kísérleteinkben ugyanis az elektrolit összkoncentrációja azonos volt, s a vizsgált kationok az elektródokon specifikusan nem adszorbeálódnak. A töményebb oldatokban (a kettősréteg diffúz részének összeszűkülése folytán) viszont ψ_1 kicsi, s esetleges változásának nem lehet számottevő hatása.

Az észlelt változást tehát a kettősréteg energetikai szerkezetének más jellegű megváltozásában kell keresni. Ezt bizonyítja, hogy a túlfeszültségnek a fémkationok okozta növekedésével együtt a b koefficiens is növekszik, 2 n oldatban a tiszta kénsavnak megfelelő $b = 0{,}103$ értékről a K_2SO_4-tartalmú oldatnak megfelelő $b = 0{,}135$ értékre. Ez (11) értelmében azt jelenti, hogy a kettősréteg energetikai szerkezetétől függő β értéke $\beta = 0{,}56$-ról $\beta = 0{,}43$-ra csökken. Tiszta sóoldatokban a csökkenés még nagyobb, $Al_2(SO_4)_3$-oldatban $b = 0{,}147$ értéknek megfelelően $\beta = 0{,}39$. A 9 n oldatokban β változása kisebb: a tiszta kénsavnak megfelelő $\beta = 0{,}41$ értékről K^+-, illetve Al^{3+}-ionok jelenlétében $\beta = 0{,}39$-re csökken. Mindez azt bizonyítja, hogy a fémkationok megváltoztatják az anódfelületen kialakuló kettősréteg energetikai szerkezetét az elektronátadás aktiválási energiája szempontjából. Ez természetesen maga után vonhatja ψ_1 megváltozását is.

A fémkationoknak a polarizációt növelő hatásából arra kell tehát következtetni, hogy beépülnek a kettősrétegbe és megváltoztatják annak szerkezetét. Kísérleteink körülményei között az anódpotenciál aránylag nagy, s az elektródnak jelentős pozitív felületi töltése van. Ez valószínűtlenné teszi, hogy a fémkationok az elektródfelülettel közvetlenül érintkező rétegben adszorbeálódjanak, ami csak olyan nagy kémiai adszorpciós erők hatására történhetne, amilyenre semmi adat sem mutat.

A fémkationok — úgy véljük — az anionok közvetítésével épülnek be a kettősrétegbe, melyek közvetlenül az elektródfelületen adszorbeálódtak. E kationok tehát nagyrészt a felülettől számított második vagy távolabbi rétegben, vagyis a kettősréteg diffúz részében foglalnak helyet. Hatásuk feltehetően főleg abban áll, hogy erősebben adszorbeálódnak az elektródfelületen adszorbeálódott szulfát-, illetve hidroszulfát-ionokon, mint a hidroxonium-ionok (ezt valószínűsíti a szulfátoknak a kénsavhoz viszonyítva kisebb oldhatósága is). A fémkationok jelenléte (illetve a hidroxoniumionok egy részének a fémkationokkal való helyettesítése) megváltoztatja az adszorbeált vízmolekulák kapcsolatát a többi vízmolekulákkal (vagyis megbolygatja a víz szerkezetét az elektródfelület közelében) és előbbiek elektronjaira gyakorolt vonzás folytán megnehezíti az elektronok átmenetét a vízmolekulákból a fémre (amit az adott körülmények között az oxigénleválás sebességmeghatározó lépésének tartunk.) Ezáltal a kation természetétől függő mértékben megnő az elektronátmenet aktiválási energiája.

A fémkationok polarizációt növelő hatása nem vezethető vissza csupán elektromos töltésükre, mert megmutatkozik akkor is, ha kénsavoldatban a hidroxonium-ionoknak mintegy felét alkálifémionokkal helyettesítjük, miáltal az ionok koncentrációja nem változik számottevően.* Hogy az iontöltés közvetlen nem az egyedüli domináló tényező, az kitűnik a K^+- és Al^{3+}-ionok közel egyenlő nagy hatásából.

Azonos vegyértékű és hasonló felépítésű ionokat összehasonlítva, a polarizációt növelő hatás annál nagyobb, minél nagyobb az ion sugara (l. 2. táblázatot). Ezt arra vezethetjük vissza, hogy a kationok annál inkább nehezítik a felületen elbomlott vízmolekuláknak pótlását, illetve az elektródfolyamat termékeinek eldiffundálását, minél nagyobb a térfogatuk. A kis Al^{3+}-ion aránylag nagy hatását valószínűleg a többi vizsgált ionokhoz viszonyítva igen erős elektromos erőtere magyarázza. Ez a kérdés azonban még további tisztázásra szorul.

A különböző fémkationok hatásának viszonylagos nagysága, semleges sóoldatokban nem tér el számottevően a savanyú oldatokban észlelt hatástól. A hidrogénion-koncentráció igen nagy változása tehát nem befolyásolja lényegesen a vizsgált jelenség jellegét.

A fémkationoknak az elektrolitikus oxigénleválás kinetikájára gyakorolt hatása nincs szulfátionok jelenlétéhez kötve, mert K^+-ionok foszforsavoldatokban is növelik a polarizációs potenciált. Ez, valamint a jelenség függetlensége az elektród anyagától, szintén arra mutat, hogy a polarizáció növekedése a fémkationoknak az adszorbeált vízmolekulákra kifejtett deformáló és a víz szerkezetét fellazító hatásával áll összefüggésben.

A fémkationoknak az elektrolitikus oxigénleválás polarizációját növelő hatására vonatkozó eddigi vizsgálataink még nem elégségesek e jelenség okainak egyértelmű felderítésére. Különösen nincs még tisztázva a hígabb oldatokban nagyobb áramsűrűségnél bekövetkező jelentékeny polarizációnövekedés oka. További vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy e jelenséget is felhasználhassuk az oxigénleválás bonyolódott reakciómechanizmusának kvantitatív tisztázására.

Összefoglalás

1. Kénsavoldatba merülő Pt elektródot anódosan polarizálva kis áramsűrűséggel a polarizációs potenciál (φ) lineárisan növekszik az áramsűrűség (i) logaritmusával: $\varphi = A + b \log i$. Az anód körüli elektrolitban perszulfát, illetve peroxid huzamos elektrolízis után sem mutatható ki. E területen a vízből való oxigénleválás az elektródfolyamat, melynek sebességmeghatározó lépése feltehetően:

$$H_2O - e = H^+ + OH$$

Az áramsűrűséget 10^{-2}—10^{-1} A/cm² fölé növelve (mintegy $\varepsilon_H = +2{,}0$ volt anódpotenciálnál), a polarizációs potenciál rohamosan növekszik, meg-

* Némi változást okoz a HSO_4^--ion disszociációfokának változása. Ennek azonban már csak azért sem lehet döntő jelentősége az itt tárgyalt jelenségek szempontjából, mert a pozitív töltésű fémfelületre túlnyomórészt a kettős töltésű SO_4^{2-}-ionok adszorbeálódnak (legalábbis a hígabb oldatokban).

változik a reakció lefolyása, a töményebb oldatokban fokozatosan megindul a perszulfátképződés.

2. Az anód polarizációs potenciálja 2 n és ennél töményebb tiszta kénsavoldatban kis áramsűrűségnél közelítően lineárisan növekszik a koncentrációval. A polarizációs potenciál növekedtével párhuzamosan $b = 0{,}104$-ről (2 n oldat) $b = 0{,}136$ értékre nő 9 n kénsavoldatban.

3. Kénsavoldatban különböző fémek szulfátjait oldva, pozitívabbá válik az anód polarizációs potenciálja (azonos áramsűrűségnél összehasonlítva) akkor is, ha az elektrolit összkoncentrációja változatlan, és akkor is, ha a kénsav koncentrációja változatlan. A vizsgált fémkationok sorrendje a polarizációt növelő hatás szempontjából:

$$K^+ > Al^{3+} > NH^{+4} > Zn^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > Li^+$$

A polarizációs potenciál növekedtével b értéke is növekszik, 2 n oldatban 0,104-ről 0,135-re. 9 n kénsavoldatban a fémkationok hatása hasonló.

4. A vizsgált fémek tiszta sóoldataiban a polarizációs potenciál hasonlóan változik a kation minőségétől függően, mint kénsav jelenlétében.

5. A K^+-ionok polarizációt növelő hatása sima és platinázott Pt, valamint Ni elektródon azonos jellegű.

6. A polarizációt növelő hatás (állandó kis áramerősségnél mérve) közelítőleg lineárisan változik a K^+-koncentráció logaritmusával.

7. A polarizációs potenciál fémkationok által előidézett növekedésének magyarázatára feltételezzük, hogy e fémkationokat azok a SO_4^{2-}-, illetve HSO_4^--ionok adszorbeálják a kettősréteg diffúz részében, melyek közvetlenül az elektródfelületen vannak adszorbeálva. Az ily módon kötött fémkationok megváltoztatják az elektródfelületen adszorbeált vízmolekulák kapcsolatát a többi vízmolekulákkal és úgy deformálják azokat, hogy a vízmolekulákról az elektródra való elektronátmenet aktiválási energiája megnő. Ennek következtében meglassul az elektródfolyamat, illetve adott sebesség (áramsűrűség) fenntartásához nagyobb polarizációs potenciál szükséges.

The effect of cations on the polarisation potential of Pt-anodes and on the oxygen-overpotential. *T. Erdey-Grúz* and *I. Safarik*

The mechanism of the processes at the Pt-anode in H_2SO_4-solutions of different concentrations was invetigated by studying the effects of Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} ions on the polarisation potential. It was found, that the presence of metallic ions in the H_2SO_4-solutions resulted in increased polarisation at the Pt-anode and in increased slope of the Tafel-lines. The same effect of K^+-ions was observed at platinised Pt- and Ni-electrodes. The effect on the anodic polarisation was directly proportional (at constant current density) to the logarithm of the K^+ concentration. The behaviour of the cations was explained with adsorption in the diffuse part of the double layer increasing the activation energy of the electrolytic oxygen evolution.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. XI. 15.

Adatok a cianokomplexképző fémek brómcián át történő meghatározásához

SCHULEK ELEMÉR, KŐRÖS ENDRE és KÉTHELYI JÓZSEF

A brómcián át történő jodometriás eljárás néhány fémion mikromeghatározására is jól alkalmazható. A *Schulek*[1, 2] által kidolgozott ezüst- és higanymeghatározás azon alapszik, hogy e két ion nagyon stabil cianokomplexet képez ($p_{K\,[Hg(CN)_4]^{2-}} = 40{,}5$; $p_{K\,[Ag(CN)_2]^-} = 20{,}9$), és így a fölöslegben adott cianidot formaldehiddel meg lehet kötni anélkül, hogy a cianokomplexet akárcsak részben is megbontanánk. A komplexek brómozás hatására megbomlanak és az illető fém bromidja mellett képződő brómcián jodometriásan mérhető.

Higany esetében *Schulek* és *Stasiák*[2] csak az egyes gyógyszerkészítményekben előforduló higany-(II)cianid meghatározásánál használták a brómcianidos módszert. A közelmúltban azonban *Szász*, *Bányai* és *Élő*[3] az ezüst meghatározásánál alkalmazott gondolatmenetet a higanyra is kiterjesztették, és számos gyógyszerként használt szervetlen higanyvegyület higanytartalmát tudták meghatározni jó eredménnyel.

A fenti két fémionon kívül még egyéb cianokomplexképző kationok is ismeretesek. Felmerült tehát a gondolat, hogy vajon milyen feltételek mellett lehetne más kationok brómcián át történő meghatározását elvégezni és a komplexstabilitásokban levő különbségeket esetleg a fémionok egymás melletti meghatározására felhasználni. Előnyösnek látszott ez annál is inkább, mert e módszerrel a kedvező egyenértéksúly miatt nagyon kis mennyiségű fémion is mérhető.

E célból behatóan megvizsgáltuk a cink, kadmium, réz és nikkel ciánkomplexeinek viselkedését.

A fémionok brómcián át történő meghatározásának egyik előfeltétele, hogy a képződött ciánkomplex ne legyen reverzibilis, mert különben a cianidfelesleg elvételekor a fémcianokomplexet is

[1] *Schulek E.*: Mikrochem. Sonderband Emich-Festschrift, 260. *1930.*

[2] *Schulek E.* és *Stasiák A.*: Arch. Pharm., *226.* 638. 1928.

[3] *Szász Gy.*, *Bányai V.* és *Élő Gy.*: Acta Pharm. Hung., *25.* 145. 1955.

megbontjuk. Fontos továbbá az is, hogy a fémion különböző ligandumszámmal képződő cianokomplexei közül az egyik különösen nagy stabilitású legyen, hogy a lebontáskor mindig egy meghatározott összetételű vegyület álljon elő.*

A cianidfelesleg elvételére formaldehidet, illetve bórsavas kiforralást használtunk. A cianokomplex esetleges megbomlása után szabaddá váló fémiont a Flaschka[4]-féle komplexometriás mikrotitrálással határoztuk meg. A fémionhoz kötött cianidot brómciános módszerrel mértük.

I. A kadmium- és cinkcianid-komplexek vizsgálata

A kadmium- és cinkion cianiddal reverzibilis komplexet képez, és így várható, hogy ezek a komplexek formaldehiddel kezelve, illetve bórsavval forralva lebomlanak. A vizsgálatok ezt a feltevést valóban meg is erősítették, mert a kadmium- és cinkcianid-komplexek mind a formaldehides kezelésnél, mind pedig a bórsavas forralásnál teljesen lebomlanak.

Mindkét lebontás után mértük a komplexben nem kötött fémion, valamint a fémhez kötött cianid mennyiségét. A cianokomplexben nem kötött fémion meghatározása azon alapszik, hogy a kadmium- és cink-ion cianiddal stabilabb komplexet képez, mint a komplexon III-mal. A stabilitási kitevők a következők:

$$pK_{[ZnY]^{2-}} = 16{,}50\,; \quad pK_{[Zn(CN)_4]^{2-}} = 20{,}6^{**}$$
$$pK_{[CdY]^{2-}} = 16{,}46\,; \quad pK_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 19{,}4^{**}$$

A stabilitási kitevők közötti különbség nem nagymérvű, úgy hogy alacsonyabb p_H-n ($p_H = 8-9$, ahol a $CN^- + H^+ \rightleftarrows HCN$ ($p_{K\,HCN} = 9{,}2$) reakció a felső nyíl irányában kezd eltolódni és nem nagy cianidfelesleg esetén számolnunk kell a

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows [ZnY]^{2-} + 2\,HCN + 2\,CN^-$$

reakcióval is. Ez a folyamat, mely különösen komplexonfelesleg esetén számottevő mértékben megy végbe, az általunk használt kísérleti körülmények között nem lép fel, és így a komplexonos titrálás csak a szabad fémiont fogja mérni. Említésre méltó, hogy a formaldehides lebontásnál a komplexonos titrálás vége felé az oldathoz még kell formaldehidet adni, mivel a

$$CN^- + HCHO + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} CN \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + OH^-$$

reakció egyensúlyra vezet.***

A fémhez kötött cianid meghatározását brómcián keresztül jodometriásan végeztük el.

* Pl. az ezüst esetében a viszonyok a következők:

$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-$ $\quad pK_2 = 20{,}9$

$[Ag(CN)_2] + CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_3]^{2-}$ $\quad pK_{2-3} = 1$

$[Ag(CN)_3]^{2-} + CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_4]^{3-}$ $\quad pK_{3-4} = 0$

A stabilitási kitevőkből látható, hogy a lebontás dicianokomplexet fog eredményezni.

** Megjegyezzük, hogy a stabilitási kitevők a

$$Me^{2+} + 4\,CN^- \rightleftarrows [Me(CN)_4]^{2-}$$

bruttó folyamatra vonatkoznak, valójában azonban az alábbi egyensúlyok is fennállnak:

$Me(CN)_4^{2-} \rightleftarrows [Me(CN)_3]^- + CN^-$

$Me(CN)_3 \rightleftarrows [Me(CN)_2] + CN^-$

[4] *H. Flaschka:* Mikrochem., *39.* 38. 1952.

Az eljárás leírása

1. *Formaldehides lebontás*

a) A fémion mérése

A kb. 0,005 m kadmium-, illetve cink-ionos oldat 5 ml-éhez 1 ml 1%-os káliumcianid-oldatot****, majd 1 ml tompító oldatot adtunk. Ezután 3 ml 3%-os formaldehidet öntöttünk a reakcióelegyhez, vízzel 20 ml-re egészítettük ki és eriokromfekete T indikátor jelenlétében a cianokomplexből szabaddá vált fémiont megtitráltuk.

A mérési eredményeket az 1. és 2. táblázatban állítottuk össze.

1. táblázat

Lemért Zn^{2+}, µg	A formaldehides lebontás után kapott Zn^{2+}, µg	Δ %	A bórsavas lebontás után kapott Zn^{2+}, µg	Δ %
1950	1948	—0,10	1950	0
(5,00 ml	1949	—0,05	1947	—0,15
kb. 0,005 m	1946	—0,21	1952	+0,10
Zn^{2+}-oldat)	1948	—0,10	1948	—0,10

2. táblázat

Lemért Cd^{2+}, µg	A formaldehides lebontás után kapott Cd^{2+}, µg	Δ %	A bórsavas lebontás után kapott Cd^{2+}, µg	Δ %
3440	3437	—0,09	3430	—0,29
(5,00 ml	3432	—0,23	3424	—0,47
kb. 0,005 m	3435	—0,14	3432	—0,23
Cd^{2+}-oldat)	3436	—0,12	3426	—0,41

A kadmium titrálásánál a végpont nehezen volt észlelhető.

*** A reakció teljessé tétele céljából *Schulek*[5] magnéziumszulfátot ad az oldathoz és az alábbi egyenletet írja fel:

$$CN^- + HCHO \rightleftarrows \begin{matrix} CN \\ | \\ CH_2O^- \end{matrix}$$

$$2\begin{matrix} CN \\ | \\ CH_2O^- \end{matrix} + Mg^{2+} + 6\,H_2O = 2\begin{matrix} COO^- \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \underline{Mg(OH)_2} + 2\,NH_4^+$$

Mutschin[6] szerint ez az elképzelés helytelen és a kiváló csapadék nem magnéziumhidroxid.

A kérdés eldöntése céljából a kivált csapadékot kiszűrtük, megelemeztük és azt találtuk, hogy a csapadék valóban magnéziumhidroxidból áll, az oldat pedig ammóniumionokat tartalmaz. A reakció közben a magnéziumhidroxid kiválásakor bekövetkező p_H-csökkenést p_H-méréssel is ki tudtuk mutatni. (1 ml 2%-os káliumcianidot és 1 ml 3%-os formaldehidet tartalmazó 40 ml oldat p_H-ja 11,7 volt; 1 ml 20%-os magnéziumszulfát hozzáöntése után az azonnali p_H-mérés 11,7-et, a 10 perc utáni pedig már csak 10,2-es p_H-t adott, és ez az érték még további csökkenést mutatott.)

Ez a kiegészítő vizsgálat nagy segítséget nyújtott nekünk a továbbiakban, mert ezen eredmény alapján sikerült a brómciános méréseknél a formaldehides lebontás esetén a reakciót teljessé tenni. (Egyéb kísérletek, melyek a reakció teljessé tételét célozták — bórax, nátriumhidroxid, ammóniumklorid — nem jártak sikerrel.)

**** Az alkalmazott káliumcianid-mennyiség a tetracianokomplex képzéshez szükséges mennyiségnek kb. a kétszerese.

[5] *Schulek E.:* Ber., *58.* 732. 1925.

[6] *A. Mutschin:* Z. anal. Chem., *99.* 335. 1934.

b) A cianid mérése

A kb. 0,005 m kadmium-, illetve cink-ionos oldat 5 ml-éhez 1 ml 1%-os káliumcianid-oldatot, 1 ml 20%-os magnéziumszulfátot, 1 ml 3%-os formaldehidet és a fémhidroxidok kiválásának megakadályozására, 1 ml 10%-os ammóniumhidroxidot adtunk. Az oldatot 15 percre félretettük, majd 5 ml 20%-os foszforsavval megsavanyítottuk, brómoztuk, a bróm feleslegét 5%-os fenol-oldattal megkötöttük, majd káliumjodidot adva az oldatba, a kivált jódot 0,01 n tioszulfáttal megtitráltuk.

A mérések azt mutatták, hogy a cianokomplexek teljesen megbomlanak és jódkiválás nem, vagy csak egész kis mértékben (0,1—0,2 ml 0,01 n tioszulfát-fogyás) észlelhető.

2. *Bórsavas lebontás*

a) A fémion mérése

A kb. 0,005 m kadmium-, illetve cink-ionos oldat 5,00 ml-éhez 1 ml 1%-os káliumcianidot, 0,2 g bórsavat és 15—20 ml vizet adtunk. Az oldatot az elpárolgó vizet időnként pótolva, 15 percig forraltuk, lehűtöttük, majd 1 ml tompító oldatot és eriokromfekete T indikátort adva hozzá, a kadmium-, illetve cink-iont megtitráltunk [A kadmium esetében több bórsav (0,5 g) és hosszabb ideig (30 perc) tartó forralás volt szükséges a teljes lebontáshoz.]

A titrálások eredményeit az 1. és 2. táblázatban állítottuk össze.

b) A cianid mérése

A kb. 0,005 m kadmium-, illetve cink-ionos oldat 5,00 ml-éhez 1 ml 1%-os káliumcianidot, 0,5 bórsavat és 25—30 ml vizet adtunk. Az oldatot 15 percig forraltuk, az elpárolgó vizet időnként pótolva, és lehűtés után az 1. b) alatt leírt módon, brómciánon át jodometriásan határoztuk meg a bórsav hatására le nem bomlott cianokomplex cianid komponensét.

A mérések eredményéből az tűnt ki, hogy a bórsav teljesen lebontja a cianokomplexeket, ha a $p_H = 7$. Jódkiválást tehát nem észlelünk.

II. A nikkel cianokomplexének vizsgálata

A nikkel-ion a cianid-ionnal nagyon stabil — az irreverzibilis komplexek közé sorolható — komplexet képez. A komplex stabilitási kitevője $p_{K\,Ni(CN)_4^{2-}} = 15{,}3$. Négynél alacsonyabb cianid ligandumszámú komplex azonban éppen az irreverzibilitásnál fogva nem jön számításba.

A nikkelcianokomplexek esetében is elvégeztük a formaldehides és a bórsavas lebontást. Eltérőleg a cink- és kadmium-cianokomplexektől, a nikkelcianokomplex formaldehid hatására nem bomlik le és a nikkelhez kötött 4 cianid brómciánon át mérhető. Bórsav hatására ($p_H \leq 5$) azonban a nikkelcianokomplex is elbomlik és a szabaddá váló nikkel-ion murexid indikátor mellett komplexometriásan megtitrálható.

A $[Ni(CN)_4]^{2-}$-ion cianid-tartalmának meghatározását nem lehet minden további nélkül elvégezni. A

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4\,Br_2 = Ni^{2+} + 4\,BrCN + 4\,Br^-$$

reakció ugyanis nem megy olyan simán végbe, mint pl. az $Ag(CN)^{2-}$ és bróm közötti:

$$[Ag(CN)^2]^- + 2\,Br_2 = AgBr + 2\,BrCN + Br^-$$

Ennek oka abban rejlik, hogy míg az utóbbi esetben az oldhatatlan AgBr képződése elősegíti a reakciót, az előbbi esetben a képződött nikkelionokat semmi sem köti meg és így a reakció sebessége csak a $[Ni(CN)_4]^{2-}$ savi bomlásának mértékétől függ. Mivel ez a bomlás elég lassú, az oldat sósavval való savanyítása után még kb. egy órát kell várni, hogy a

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4\,H^+ = Ni^{2+} + 4HCN$$

reakció teljesen végbemenjen és csak ezután szabad a reakcióelegyet megbrómozni. Amennyiben ezt a hosszú várakozást el akarjuk kerülni, úgy desztilláló készülékben végezzük el a savanyítást. A hidrogéncianidot jéggel hűtött nátriumhidroxidba desztilláljuk át és a desztillátumban határozzuk meg a cianidot. Eljárhatunk azonban még egy harmadik módon is. A nikkel-cianokomplex ezüst-ionnal ugyanis az alábbi módon reagál:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2\,Ag^+ = Ni^{2+} + 2\,[Ag(CN)^2]^-$$

s az ezüsthöz kötött cianid pedig minden nehézség nélkül meghatározható.

Az eljárás leírása

1. *Formaldehides lebontás*

a) A fémion mérése

A vizsgálatokat a cink-, kadmiumnál az 1. a) alatt leírtak szerint 0,005 m nikkel-ionos oldat 5,00 ml-ével végeztük el. Komplexon III-ból a fogyás 0 ml volt, tehát a lebontás nem eredményezett nikkel(II)-ionokat.

b) A cianid mérése

A kb. 0,005 m nikkel-ionos oldat 2,00 ml-éhez 10 ml vizet, 1 ml 1%-os káliumcianidot, 1 ml 20%-os magnéziumszulfátot, 1 ml 3%-os formaldehidet adtunk hozzá. Az oldatot 15 percig állni hagytuk, majd 2 ml 20%-os sósavval megsavanyítottuk. A savanyú oldatot egy órán át állni hagytuk, azután megbrómoztuk, a bróm feleslegét 5%-os fenollal megkötöttük és káliumjodid hozzáadása után a kivált jódot 0,01 n nátriumtioszulfáttal megtitráltuk.

Az eredményeket a 3. táblázat megfelelő oszlopaiban állítottuk össze.

3. táblázat

Lemért Ni^{2+}, μg	A bórsavas bontás után kapott Ni^{2+}, μg	Δ %	A formaldehides bontás után a cianid alapján kapott Ni^{2+}, μg	Δ %
1450	1447	—0,21	—	—
(5,00 ml	1452	+0,14	—	—
kb. 0,005 m	1446	—0,28	—	—
Ni^{2+}-oldat)	1449	—0,07	—	—
580	—	—	562	—3,10
(2,00 ml	—	—	570	—1,72
kb. 0,005 m	—	—	568	—2,07
Ni^{2+}-oldat)	—	—	575	—0,86

2. *Bórsavas lebontás*

a) A fémion mérése

A kb. 0,005 mólos nikkel-ionos oldat 5,00 ml-éhez 1 ml 1%-os káliumcianidot, 20 ml vizet és ½ g bórsavat adtunk. Az oldatot az elpárolgó vizet időnként pótolva, 15 percig forraltuk, lehűtöttük, majd 1 ml 10%-os ammóniumhidroxidot és murexid indikátort adva hozzá, a nikkel-iont megtitráltuk.

A titrálások eredményeit a 3. táblázat megfelelő oszlopaiban állítottuk össze.

a) A cianid mérése

A kb. 0,005 m nikkel-ionos oldat 5,00 ml-éhez 1 ml 1%-os káliumcianidot, 20 ml vizet és ½ g bórsavat adtunk. 15 percig tartó forralás után (az elpárolgó vizet időnként pótoltuk) a cinknél a 2. b) alatt leírtak szerint, brómcián át történő jodometriás cianidmeghatározást végeztünk.

A mérések azt mutatták, hogy a bórsav teljesen lebontja a cianokomplexet, ha a $p_H \leqq 5$.

III. A réz cianokomplexének vizsgálata

A réz(II)-ion cianid-ionnal nagyon stabil réz(I)-cianokomplexet képez. Egyes szerzők a tetra-, mások a diciano-réz(I)-komplex* keletkezését tételezik fel és már ezért is érdemes volt vizsgálat tárgyává tenni, hogy az általunk alkalmazott behatások milyen mérvű lebontást eredményeznek.

A vizsgálatokból az adódott, hogy bórsavas forralással a réz(I)-cianokomplex nem bomlik le teljesen, pontosan meghatározott Cu^+/CN^- arányt azonban ez a módszer nem eredményezett. (Egyes esetekben nagyobb térfogatban végezve a forralást, a Cu^+/CN^- arány 1 : 2-nek adódott. Sajnos a mérések nem nagyon reprodukálhatók.) Az eredmények kiértékelhetetlensége miatt ezzel a lebontással részletesebben nem foglalkoztunk. A formaldehides lebontás hatására a kísérleti körülmények szigorú betartása mellett réz(I)-dicianokomplex keletkezik és a réz meghatározása —a hozzákötött két cianid mérésén keresztül — néhány százalék pontossággal elvégezhető. A vizsgálatok azt mutatták, hogy jobb eredményeket kapunk, ha a brómozás után keletkező réz(II)-iont maszkírozzuk és csak a brómcián-ból — jodid hatására — kivált jódot mérjük. A réz(II)-ion maszkírozása komplexon III-mal már $p_H = 3$-nál is elvégezhető, ugyanis a réz(II)-komplexonát komplex látszólagos stabilitási kitevője :

$$\log K'_{CuY,H} = \log K_{CuY} - \log \alpha_H = 18{,}8 - 10{,}3 = 8{,}5$$

Ez az érték már elegendő nagy ahhoz, hogy a réz(II)-ion—jodid reakció ne mehessen végbe.

Megkíséreltük a néhány százalékos hibát 1% alá csökkenteni. A kísérleti körülményeket (formaldehid mennyiség, lebontás utáni várakozási idő, a réz(II)-ion előzetes redukciója stb.) tág határok között változtattuk, azonban jobb eredményt nem értünk el.

Az eljárás leírása

A kb. 0,005 m réz(II)-ionos oldat 5,00 ml-éhez 1 ml 1%-os káliumcianidot, 1 ml 20%-os magnéziumszulfátot, 20 ml vizet és 1 ml 3%-os formaldehidet adtunk. Az oldatot forrásig melegítettük, majd ecetsavval való átsavanyítás után megbrómoztuk ; a bróm feleslegét 5%-os fenollal vettük el. Ezután 0,1 g szilárd komplexon III-t és káliumjodidot szórtunk az oldatba és a kivált jódot 0,01 n nátriumtioszulfát-oldattal megtitráltuk. Az eredményeket a 4. táblázatban állítottuk össze.

4. táblázat

Lemért Cu^{2+}, µg	A cianid-tartalom alapján kapott Cu^{2+}, µg	Δ %
640 (2,00 ml kb. 0,005 m Cu^{2+}-oldat)	638	—0,31
	621	—2,97
	633	—1,09
	637	—0,47
	614	—4,06
	638	—0,31
	631	—1,41
	638	—0,31
	630	—1,56
1600 (5,00 ml kb. 0,05 m Cu^{2+}-oldat)	1576	—1,50
	1635	+2,19
	1626	+1,63
	1608	+0,50
	1589	—0,69
	1648	+3,00
	1626	+1,63
	1598	—0,13
	1654	+3,38
	1626	+1,63

Összefoglalás

Vizsgálat tárgyává tettük, hogy a kadmium-, cink-, nikkel- és rézcianokomplexek bórsavas forralással, illetve formaldehides lebontással szemben mennyire ellenállók, mert az ezüst és a higany mikromeghatározására ajánlott — brómcián át történő — jodometriás módszert egyéb cianokomplexképző fémekre is ki kívántuk terjeszteni.

Az eredmények azt mutatták, hogy bórsavas forralásnál a kadmium-, cink- és nikkelcianokomplexek teljesen lebomlanak, míg a réz(I)-cianokomplex csak részben bomlik le, és lebomlásának mértéke a kísérleti körülményektől nagyon függ. A lebontás nem eredményez pontos összetételű réz(I)-cianokomplexet. A formaldehid a kadmium- és cinkkomplexet teljesen, a nikkelkomplexet $[Ni(CN)_4]^{2-}$-ig, a rézkomplexet pedig $[Cu(CN)_2]^-$-ig bontja le. A fémhez kötött cianid mérésével a réz, illetve a nikkel néhány százalékos pontossággal meghatározható.

Data on the determination of some cyanocomplex forming metals. *E. Schulek, E. Kőrös* and *J. Kéthelyi*

Authors studied the applicability of the bromocyanogen method — suggested earlier by *Schulek* — for the estimation of zinc, cadmium, nickel and copper.

It was found that under suitable conditions the determination of copper and nickel might be carried out only with a deviation of 1—2 per cent.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett : 1956. X. 8.

* A réz (I)-dicianokomplex stabilitási kitevője :

$$pK_{[Cu(CN)_2]^-} = 16{,}0$$

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam. 1957 szeptember

Salétromossav hatása tirozinra

PÉTER FERENC és VARSÁNYI GYÖRGY

Ha 1 mólos vagy 0,1 mólos sósavas közegben tirozinra hidegen salétromossav hat, sárga színeződés lép fel. Ha az oldatot hosszabb ideig állni hagyjuk, melegítjük vagy lúgosítjuk, e szín narancson keresztül fokozatosan vörösbe megy át. Ha a vörös színű oldatot lehűtjük vagy visszasavanyítjuk, a szín változatlan marad.

Több kutató foglalkozott annak vizsgálatával, milyen reakciónak tulajdonítható e színeződés, illetve mi megy végbe tirozinon salétromossav hatására. A probléma különösen azért érdekes, mert a tirozin számos fehérjének alkotórésze és e színreakciók a fehérjéken is megfigyelhetők.

A szakirodalomban sok vizsgálat található, mely fenolokon és fenolszármazékokon salétromossav hatására végbemenő átalakulásokkal foglalkozik. E vizsgálatokból az tűnik ki, hogy elsődlegesen nitrozo-vegyület keletkezik, mely azután diazonium-vegyületté alakulhat át.

Ezt először *Hepp*[1] mutatta ki 1877-ben. Fenol-p-szulfonsavat vizsgált és azt találta, hogy fölös salétromossav jelenlétében a fenolos hidroxil-csoporthoz orto-helyzetben diazonium-csoport keletkezik. *Nyeszmejanov* és *Joffe*[2] 1941-ben arról számolnak be, hogy NO hatására nitrozofenolból, 3-nitrozokarbazolból, valamint éteres oldatban dialkilanilinek és monoalkilanilinek C-nitrozo-bázisaiból szintén diazonium-vegyület keletkezik. Diazonium-vegyület képződését bizonyították 1940-ben *Rogyionov* és *Matvejev*[3] is, olyan tercier aminokon, melyeken a nitrogén-atomhoz kapcsolódó csoportok közül csak az egyik áll egynél több C-atomból és para-helyzetük szabad.

A nitrozo-csoport átalakulása diazonium-vegyületté nem általános érvényű reakció. *Nyeszmejanov* és *Joffe*[2] kimutatták, hogy a reakció elmarad nitrozorezorcin, 1-nitrozo-2-naftolát, nitrozo-fenolátok és nitrozo-dialkilanilinek sói esetében.

Tirozinon először *Morel* és *Sisley*[4] állapították meg 1927-ben diazonium-csoport fellépését. Feltételezésük bizonyítékául annyit közölnek, hogy ha salétromossavval kezelt tirozint alkalikus β-naftol-oldattal hoznak össze, vörös színű oldatot kapnak, melyből savanyításra vörös színű csapadék válik ki. Ezt azo-vegyületnek tartják, azonosításával azonban nem foglalkoztak. 1938-ban jóval kiterjedtebb vizsgálataikban *Philphot* és *Small*[5] is tirozin diazonium-vegyületének létrejöttéről írnak. A diazonium-vegyületet nem izolálták, azonban különböző kapcsoló komponensekkel reagáltatva vörös színű oldatokat kaptak, amit azo-vegyületek képződésével magyaráztak. Megfigyelték továbbá, hogy ha alkálikus közegben a salétromossavval kezelt tirozint megvilágítják, vörös színeződés lép fel, amit azzal magyaráznak, hogy a tirozin diazonium-vegyületének egy része elbomlik, és a keletkezett bomlástermékkel a bomlatlan diazonium-vegyület azo-vegyületté kapcsol.

Célul tűztük ki, hogy a reakció mechanizmusának további tanulmányozására *Morel* és *Sisley*[4], illetve *Philphot* és *Small*[5] kémiai bizonyítási módszereit polarográfos és ultraibolya abszorpciós vizsgálatokkal egészítjük ki.

Kísérleti rész

1. *Polarográfos vizsgálatok*

a) Salétromossav vizsgálata

Salétromossavval kezelt tirozin polarográfos vizsgálatában számítani kellett arra, hogy az oldat szabad salétromossavat is fog tartalmazni. Ezért szükségesnek látszott megvizsgálni a salétromossav polarográfos magatartását, hogy esetleges zavaró hatását figyelembe vehessük.

Salétromossav polarográfiájával újabban *Riccoboni* és munkatársai[6] foglalkoztak. Megállapították, hogy a salétromossav savas közegben katódos hullámot ad, mely a jelenlevő nitrogénmonoxidnak tulajdonítható. Vizsgálták a salétromossav lépcső alakulását 0,001 mól/l koncentrációjú sósavoldatban, káliumklorid vezető elektrolit jelen-

[1] *R. Hepp:* Ber. dtsch. chem. Ges., *10.* 1654. 1877.
[2] *A. N. Nyeszmejanov* és *Sz. T. Joffe:* Chem. Abs., *35.* 5869. (2) 1941.
[3] *V. M. Rogyionov* és *V. K. Matvejev:* Chem. Abs., *34.* 92. 1334. 1940.
[4] *A. Morel* és *P. Sisley:* Bull. Soc. Chim. France, *41.* 1217. 1927.
[5] *J. L. Philphot* és *P. A. Small:* Biochem. J., *32.* 534., 542. 1938.
[6] *L. Riccoboni, P. Lanza* és *P. Favoro:* Mem. Reale Accad. naz. Linzei, Cl. Sci. fisische, mat. natur., 1950 S VIII Vol. III. Sez. II.

létében, és azt találták, hogy a salétromossav, koncentrációjától függően, két, illetve három lépcsőt ad.

Mivel a tirozin salétromossavas kezelésekor az oldat p_H-ja változik és mivel az irodalomban a salétromossav p_H-függvényére vonatkozó vizsgálatok nem ismeretesek, meg kellett állapítanunk, hogyan alakulnak a salétromossav lépcsők a p_H függvényében. A vizsgálatokhoz 0,2 mól/l nátrium-nitrit-oldatot használtunk, melyet nitrogénnel levegőtlenítettünk. Ez oldat 2 ml-ét hozzáfolyattuk ugyancsak levegőtlenített 1 mól/l-es, 0,1 mól/l-es és 0,01 mól/l-es sósavoldat 38 ml-éhez. Az azonos salétromossav-koncetrációjú (0,01 mól/l), de különböző savasságú oldatokban készített felvételeken látható, hogy a salétromossav 1 n sósavoldatban három, 0,1 és 0,01 n oldatban két-két lépcsőt ad. A p_H további növelésével a polarogramok mind értékelhetetlenebbé válnak és 4—5 p_H fölött lépcső már nem alakul ki.

1. táblázat

HCl-oldat koncentrációja, n	$\varepsilon_{1/2}$ volt		
	1. lépcső	2. lépcső	3. lépcső
1	0,000	—0,555	—0,926
0,1	0,074	—0,520	—
0,01	0,111	—0,185	—

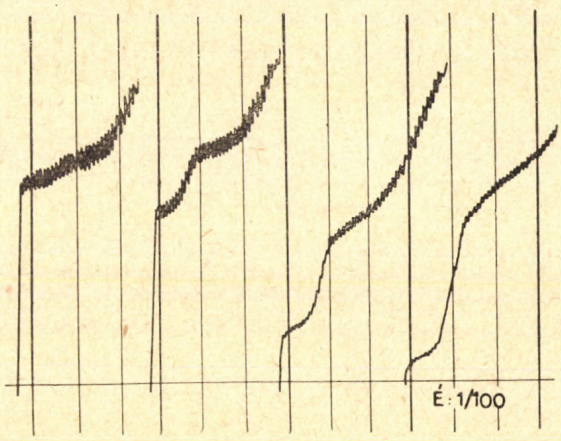
Mivel számítani lehetett arra, hogy a p_H-tól függően széles potenciáltartományban (l. 1. táblázatot) elhelyezkedő salétromossav lépcsők jelenléte a tirozinból keletkező nitrozo- vagy diazoniumvegyület felismerését nehezíteni fogja vagy esetleg lehetetlenné teszi, szükségesnek látszott megvizsgálni, hogyan lehet a salétromossavat eltávolítani.

Salétromossav bontására mindenekelőtt megpróbáltuk nitrogén huzamosabb átbuborékoltatását. Azt találtuk, hogy ez úton ugyan fokozatosan csökkenthető a salétromossav lépcsője, azonban a teljes salétromossav-mentesítés igen hosszú időt (szobahőmérsékleten, közepes nitrogén átvezetési sebesség esetén is órákat) vett igénybe. Ezért megvizsgáltuk, milyen sebességgel megy végbe a salétromossav eltávolítása karbamiddal, mely ismert salétromossav bontó reagens. Salétromossav eltávolítása karbamiddal is eléggé lassú. Ha azonban intenzív gázáramlással gondoskodunk az oldat állandó keveréséről, kb. 30 perc alatt gyakorlatilag salétromossav-mentesítés érhető el. Természetesen az oldat ilyen esetben karbamid-felesleget tartalmaz, ami azonban a savas tartományban végzett vizsgálatokat nem zavarta, mivel a karbamid csak 12 p_H felett válik aktívvá, amikor távoli negatív potenciálzónában ad lépcsőt.

b) Salétromossavval kezelt tirozin vizsgálata

A salétromossavval kezelt tirozin vizsgálatához 0,02 mólnyi tirozint oldottunk 1 liter 0,5 mól/l koncentrációjú sósavoldatban. Ez oldat 10 ml-éhez hozzáöntöttünk 10 ml 0,04 mól/l-es nátrium-nitrit-oldatot. A hidegen tartott oldatban az idő függvényében készített felvételeken a salétromossav lépcsője mellett más lépcsőt nem találtunk, ami egyrészt a tirozin inaktivitására, másrészt átalakulás hiányára mutatott.

Amint a színtelen oldatot melegíteni kezdtük, a kezdeti salétromossav lépcső mellett fokozatosan kialakult egy második lépcső, miközben a salétromossav hulláma mind kisebb lett (1. ábra).



1. ábra

Tirozin reakciója salétromossavval 40 C°-on az idő függvényében (polarogramok)

Amint a salétromossav hulláma eredeti magasságának kb. $^1/_{10}$-ére csökkent, karbamidot vittünk az oldatba. Rövidebb nitrogén átvezetés után a salétromossav lépcső teljesen eltűnt, a második lépcső azonban változatlanul megmaradt. E lépcső $\varepsilon_{1/2}$-je 24 C°-on 0,5 mól/l-es sósav oldatban — 0,113 volt.

Mivel a salétromossavat és tirozint tartalmazó oldat nemcsak melegítésre, hanem lúgosításra is gyorsan színesedik, vizsgáltuk, hogyan alakul a salétromossav hatására létrejövő lépcső a p_H függvényében. A savas törzsoldat alikvot részleteit pufferoldatokba vittük és ez oldatokat polarografáltuk. A törzsoldat salétromossav-feleslegének eltávolítására ebben az esetben nem használtunk karbamidot, mert ennek lépcsője alkálikus tartományban zavarhatna. Ezért a törzsoldatból a salétromossavat nitrogénnel hajtottuk ki, amit addig vezettünk át az oldaton, míg a salétromossav lépcsője többé nem volt látható. A savas közegben kialakult lépcső növekvő p_H-val mind negatívabb potenciálra tolódott.

Mivel a tirozinon kialakuló csoport minőségét a salétromossav koncentrációja is befolyásolhatja, megvizsgáltuk a salétromossav növekvő mennyiségének hatását. A HNO_2-koncentráció a 0,001 mól/l-es tirozin-oldatban 0,01—0,001 mól/l között változott. Reakció közben felvételeket nem készítettünk, csak 24 órás várakozás után. A különböző salétromossav-koncentrációjú oldatokban kapott polarogramok között lényeges eltérést nem tapasztaltunk.

c) A tirozinon végbement változás vizsgálata

Hogy a tirozinon végbement változás mibenlétét felderítsük, a salétromossav hatására keletkezett lépcsőket azonosítani kellett. Mivel nitrozo- vagy diazonium-csoport jelenlétére számítottunk, az azonosítást nitrozo-, illetve diazoniumvegyületekkel kezdtük.

Nitrozo-vegyületként α-nitrozo-β-naftolt vizsgáltunk. Az irodalommal[7] egyezésben azt találtuk, hogy e vegyület egy lépcsőt ad, mely a p_H növekedésével negatívabb potenciálra tolódik.

Diazonium-vegyületként p-klór-anilint vizsgáltunk. Azt találtuk, hogy a diazonium-csoport két lépcsőt ad. Míg az első a p_H változtatására helyét nem változtatja, a második 1—7 p_H között fokozatosan negatívabb potenciálra tolódik, majd 6—8 p_H felett mindkettő eltűnik és savanyításkor nem jön vissza.

Ha a nitrozo-, illetve diazonium-csoportok lépcsőit összehasonlítjuk a salétromossavval kezelt tirozin lépcsőivel, azt találjuk, hogy e lépcsők nem azonosíthatók sem a nitrozo, sem a diazonium lépcsőkkel. A nitrozo lépcsők ugyanis erősen savas közegben (1m/l-es és 0,1 m/l-es HCl-oldatban) ugyanúgy, mint a salétromossav NO lépcsője — jellemző módon — alapáram nélkül, telített kalomel elektródhoz viszonyítva a nulla potenciálon kezdődnek. A tirozin-oldatban kapott lépcsők ezzel szemben erősen savas közegben nem tolódnak a nulla potenciálig. A diazonium-csoport ellen pedig az szól, hogy a tirozin lépcsők alkálikus közegben is megmaradtak, ahol pedig a diazoniumcsoport már elbomlik, illetve inaktívvá válik.

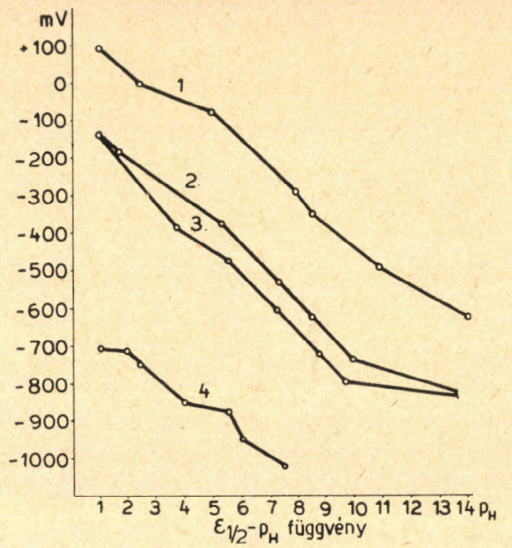
Mivel a salétromossavval kezelt tirozinon tehát sem nitrozo-, sem diazonium-csoport nem mutatható ki, felvetődött annak a lehetősége, hogy a salétromossav hatására keletkező lépcső azo-kötés jelenlétének következménye. Ezért megvizsgáltuk szulfanilsavból és β-naftolból készített Orange II azo-színezék polarográfos magatartását. Azt tapasztaltuk, hogy az azo-kötés a teljes p_H-tartományban jól értékelhető lépcsőt ad.

Ha a salétromsavval kezelt tirozinon kapott lépcsőket a nitrozo-, diazonium- és azo-vegyületek hullámaival $\varepsilon_{1/2}$—p_H diagramban összehasonlítjuk, azt találjuk, hogy a tirozinon kapott lépcsőnek és az azo-csoport hullámának a vizsgált p_H-tartományban nagyjából azonos a féllépcső-potenciálja (2. ábra).

Mivel több nitrozo-, diazonium- és azo-vegyületen végzett további kísérleteinkből kitűnt, hogy az $\varepsilon_{1/2}$—p_H diagramok alapján e három vegyülettípus határozottan megkülönböztethető, megállapíthatjuk, hogy a tirozinon kapott lépcső azocsoport jelenlétének következménye.

2. *Ultraibolya abszorpciós vizsgálatok*

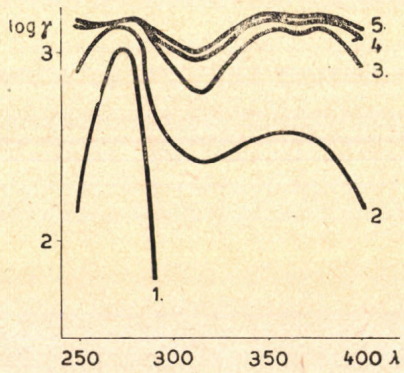
A tirozin abszorpciós maximuma 275 mμ-nál található. A fényelnyelés az aromás gyöknek tulajdonítható, mert ugyanazon a helyen található például a p-krezol abszorpciós maximuma. Salétromossav hozzáadására ez a maximum emelkedni kezd, majd emellett fellép egy másik széles sávrendszer is 360 mμ-nál. Nagy savfölösleg esetén (tízszeres mennyiség) ennek a maximumnak az erőssége eléri a 275 mμ-nál levőét (3. ábra).



2. ábra

$\varepsilon_{1/2}$ —p_H diagram

1. Nitrozo lépcső (α-nitrozo-β-naftol; 2. HNO_2-val kezelt tirozin lépcső; 3. azo lépcső (Orange II); 4. diazonium lépcső (p-klóranilin)



3. ábra

Tirozin reakciója salétromossavval a HNO_2-koncentráció függvényében (abszorpciós spektrumok)

1. 0,01 n tirozin + 0,005 n HNO_2
2. 0,01 n tirozin + 0,01 n HNO_2
3. 0,01 n tirozin + 0,05 n HNO_2
4. 0,01 n tirozin + 0,1 n HNO_2
5. 0,01 n tirozin + 0,5 n HNO_2

A 275 mμ-os maximum emelkedése nem magyarázható nitrozo-tirozin keletkezésével, mert az aromás nitrozo-vegyületek spektruma egészen más karakterű. Így a p-nitrozo-N, N-dimetilanilinnak a közeli ultraibolyában 350 mμ-os maximumnál van széles elnyelési sávrendszere, 260 mμ-nál pedig éppen minimumot találunk. A nitrozo-tirozin és a p-nitrozo-N, N-dimetilanilin abban különbözik spektroszkópiai szempontból egymástól, hogy

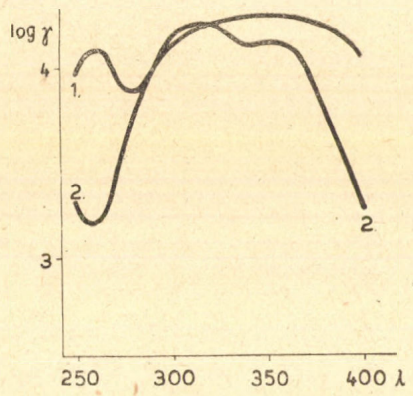
[7] *I. M. Kolthoff* és *A. J. Langer*: J. Amer. Chem. Soc., *62*. 3172. 1940.

a nitrozo-csoport előbbin orto-, utóbbin parahelyzetben van, a másik auxokromhoz viszonyítva, melyek egyébként egymáshoz hasonló természetűek [—OH, illetve —N $(C_2H_5)_2$]. Ha az első- és másodrendű szubsztituenst vegyesen tartalmazó diszubsztituált benzolok spektrumait tekintjük, megállapítható, hogy legkisebb hullámhossznál a paradiszubsztituált származéknak található az abszorpciós maximuma és ez általában nagyon széles szokott lenni a másik két izomerhez képest. A nitrozotirozin spektrumától tehát azt várhatjuk, hogy 350 mμ-nál nagyobb hullámhossznál ad intenzív és a para-származéknál élesebb maximumot. Mindenesetre a spektrumban nem dominálhat egy 275 mμ-nál levő maximum.

A reakció elején változatlan hullámhosszal bekövetkező intenzitásnövekedés csak spektroszkópiailag inaktív, illetve igen gyenge auxokrom beépülésével magyarázható. Ilyen gyenge auxokrom lehet a diazonium-csoport, mivel a nitrogének kötetlen elektronpárja nincs konjugációban az aromás maggal. Ezt a tényt a különböző aromás diazonium-vegyületek spektruma egybehangzóan támasztja alá[8].

A reakció előrehaladt stádiumában a változatlan erősségű 275 mμ-nál levő sávrendszer mellett 360 mμ-nál kialakuló maximum megegyező sajátságokat mutat az azo-vegyületek spektrumával.

A 4. ábrán a nagy salétromossav-felesleggel kezelt tirozin spektruma mellett az o-metoxiazobenzol[9] és a p-nitrozo-N,N-dimetilanilin spektruma látható.



4. ábra
Azo- és nitrozo-vegyület abszorpciós spektruma
1. o-Metoxiazobenzol, 2. p-nitrozo-N, N-dimetilanilin

Az abszorpciós spektrumok vizsgálatából kitűnik, hogy a HNO_2 koncentrációja befolyásolja a reakció sebességét. Kisebb HNO_2-koncentráció esetén az azo-vegyület csak nagyon lassan keletkezik, több HNO_2 jelenlétében azonban meggyorsul a reakció. Ez a jelenség részben azzal is magyarázható, hogy savfölösleg hatására a diazonium-vegyület hidrátburka gyöngül és ez megkönnyíti a diazonium-tirozin reakcióját a reagálatlan tirozinnal.

[8] *C. L. Harberts, P. M. Heertjes, L. J., van der Hielst, I. H. Waterman:* Bull. Soc. Chim. France, *3.* 643. 1936.
[9] *P. Ramart-Lucas* és *M. Martynoff:* Bull. Soc. Chim. France, *14.* 986. 1947.

Felhasznált anyagok és kísérleti berendezés

A vizsgálathoz Merck p. a. tirozint használtunk. A salétromossavat — jodometriásan ellenőrzött — 99%-os p. a. nátriumnitritből szabadítottuk fel. A 3. ábrán bemutatott $\varepsilon_{\frac{1}{2}} - p_H$ adatokat Britton—Robinson-pufferekben kaptuk. Heyrovský-féle V. 301 gyártási számú polarográfon dolgoztunk 3,2 csepegési idejű Leybold-kapillárissal, 24 C°-on. Összehasonlító elektródként telített kalomel elektródot használtunk. A spektroszkópiai vizsgálatokat Zeiss Qu 18. spektroszkóppal végeztük.

Összefoglalás

Vizsgáltuk, milyen változás megy végbe tirozinon sósavas közegben salétromossav hatására. A salétromossavval kezelt tirozin polarográfos lépcsőjét és ultraibolya abszorpciós spektrumát összehasonlítottuk nitrozo-, diazonium- és azovegyületek lépcsőjével és spektrumával. Megállapítottuk, hogy tirozinon salétromossav hatására azo-kötés lép fel. Mivel nitrozo lépcsőt egyáltalán nem sikerült kimutatni, viszont diazonium lépcső a tirozin átalakulásainak közbeeső fázisában megfigyelhető volt, a végbemenő reakcióról az alábbi elképzelés alakult ki: Salétromossav hatására tirozinon diazonium-csoport keletkezik, feltehetően nitrozo-csoporton keresztül. A keletkező diazoniumvegyület az át nem alakult tirozinnal, illetve a melegítés és a lúgosítás hatására részben elbomlott diazonium-vegyületből keletkező oxi- (dioxi-) tirozinnal azo-vegyületté kapcsol.

Köszönetet mondunk *Csűrös Zoltán* akadémikusnak a munka iránt tanúsított érdeklődéséért és a felmerült problémák megoldásához nyújtott segítségéért és *Telkes Ferencné* technikusnak a polarográfos vizsgálatok elvégzéséért.

Die Wirkung der salpetrigen Säure auf Tyrosin.

F. Péter und *Gy. Varsányi*

Verfasser untersuchten die, an Tyrosin in salzsaurem Medium auf Einwirkung salpetriger Säure sich vollziehenden Umwandlungen. Sie verglichen die polarographische Stufe und das U. V.-Spektrum des mit salpetriger Säure behandelten Tyrosins mit der Stufe und dem Spektrum von Nitroso-, Diazonium- und Azoverbindungen. Sie stellten fest, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure am Tyrosin Azo-Bindung entsteht. Da eine Nitroso-Stufe überhaupt nicht nachweisbar war, dagegen die Diazonium-Stufe in einer Phase der Umwandlung des Tyrosins beobachtet werden konnte, liess sich folgende Hypothese über den Reaktionsverlauf aufstellen: auf Einwirkung salpetrigen Säure entsteht am Tyrosin, wahrscheinlich über die Nitrosogruppe, die Diazoniumgruppe. Die entstandene Diazoniumverbindung kuppelt mit dem unveränderten Tyrosin, bzw. mit der Oxy- (Dioxy-) Tyrosin, welches durch teilweise Zersetzung der Diazoniumverbindung infolge Erwärmung und Alkalisierung entstanden ist, zu einer Azoverbindung.

Budapest, Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. X. 15.

Váltóáram hatása az oxigéntúlfeszültségre platina anódon kénsavoldatban I.

ERDEY-GRÚZ TIBOR és SAFARIK IMRE

Az elektrolitikus oxigén-leválasztás bonyolult mechanizmusának tanulmányozásával kapcsolatban fontos az egyes részfolyamatok sebességi viszonyainak felderítése. E célra felhasználható az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáramnak az anód polarizációs potenciáljára, illetve az oxigéntúlfeszültségre kifejtett hatása.

Az oxigéntúlfeszültségnek, illetve Pt anód polarizációs potenciáljának váltóáram hatására bekövetkező változásáról aránylag kevés ismeretes, és az eddigi vizsgálatok nem teszik lehetővé egységes kép kialakítását. *Grube*[1] szerint a szuperponált váltóáram (melynek frekvenciájára nem volt tekintettel) csökkenti a Pt anód polarizációját, amit a Pt felületén képződött oxidoknak a váltóáram katódos fázisa hatására bekövetkező redukciójára vezet vissza. Ez csökkenti az oxigénleváláshoz szükséges energiát, vagyis adott áramsűrűségnél (az anódfolyamat adott sebességénél) csökkenti a túlfeszültséget. *Glasstone* és *Reinolds*[2] azt tapasztalták, hogy 10^6 Hz frekvenciájú váltóáram hatására megnő az anódon a határáram, de e jelenséget nem sikerült egyértelműen magyarázniok. *Ersler*[3] a váltóáramnak a koncentrációs polarizációt csökkentő hatását vizsgálta. *Altmann* és *Bush*[4] a depolarizáló hatást a Pt oldódására vezették vissza, amit a váltóáram azáltal tesz lehetővé, hogy redukálja az egyenáram hatására az elektródfelületen képződött oldhatatlan oxidokat. *Rius* és *Llopis*[5] azt találták, hogy váltóáram megnöveli az anódosan polarizált Pt elektród korrózióját, s e hatás annál kisebb, minél nagyobb a frekvencia.

A váltóárammal végzett vizsgálatokból kitűnik, hogy hatása az oxigén leválási potenciáljára bonyolódott és sok tényezőtől függ. Az anódfolyamatok reakciómechanizmusának ezen oldalról való megvilágítása céljából hasznosnak véljük a polarizált anódra szuperponált váltóáram hatásának rendszeres tanulmányozását. E közleményünkben azt vizsgáljuk, hogy miként változik a Pt anód potenciálja, illetve polarizációs görbéje (a polarizációs potenciál mint az áramsűrűség logaritmusának függvénye) kénsavoldatban, szuperponált váltóáram frekvenciájának (ν) függvényeként 50—20 000 Hz intervallumban. A vizsgálatokat egyrészt 2 n kénsavoldatban végeztük, melyben perszulfát képződése nagy áramsűrűségnél sem következik be, másrészt 9 n kénsavoldatot vizsgáltunk, mely igen kedvező a perszulfát anódos képződése szempontjából.

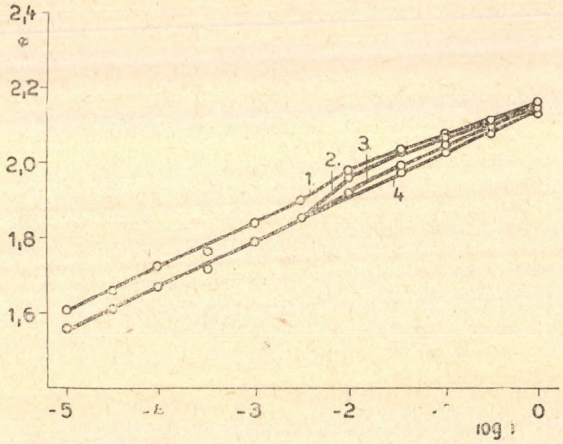
[1] *G. Grube:* Z. Elektrochemie, *24.* 237. 1918.
[2] *S. Glasstone* and *D. Reinolds:* Trans. Faraday Soc., *29.* 399. 1933.
[3] *Б. В. Ершлер:* Журн. Физ. Химии, *22.* 683. 1948.
[4] *S. Altmann* and *R. H. Bush:* Trans. Faraday Soc., *45.* 720. 1949.
[5] *A. Rius* and *J. Llopis:* Chem. Abstr., *49.* 8006. 1955.

A kísérleti módszer

A kísérleteket a már ismertetett berendezésben[6] végeztük, azzal az eltéréssel, hogy az anód és a katód között akkumulátorok szolgáltatta egyenáramon kívül váltóáramot is vezettünk. Utóbbit változtatható frekvenciájú elektroncsöves generátor szolgáltatta 5 volt feszültséggel. A kísérleteket 25 C°-on végeztük. Az elektródot a kísérletek előtt 1 órán át 0,1 A/cm² árammal anódosan polarizáltuk. Ilyen körülmények között a polarizációs potenciál értékei mintegy centivoltra reprodukálhatók voltak.

A kísérleti eredmények és diszkussziójuk

Kísérleteink körülményei között a Pt anód polarizációs potenciálja kénsavoldatokban kis frekvenciájú váltóáram hatására csökken, majd a frekvencia növekedtével újra nő (1. az ábrákat).



1. ábra

2 n H_2SO_4

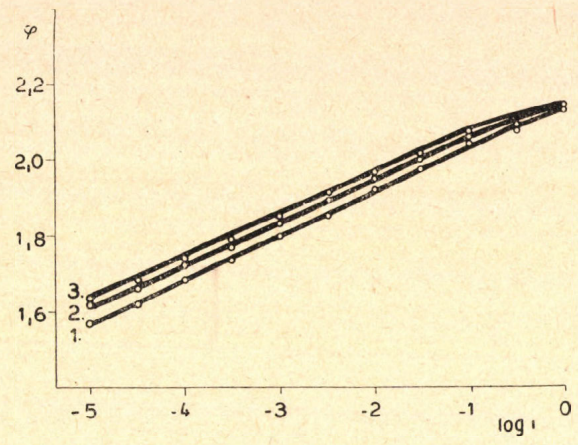
1.	— Hz	$b_1 = 0{,}106$
2.	50 Hz	$b_2 = 0{,}118$
3.	200 Hz	$b_3 = 0{,}118$
4.	500 Hz	$b_4 = 0{,}118$

A polarizációs potenciál (φ volt, normál hidrogén elektródra vonatkoztatva) kis áramsűrűségeknél (kevés kivételtől eltekintve) ilyen körülmények között is (hasonlóan mint tiszta egyenáram esetén) közelítőleg lineárisan változik az áramsűrűség (i A/cm²) logaritmusával:

$$\varphi = A + b \log i \qquad (1)$$

hol A és b az áramsűrűségtől független (l. 1.—4. ábrát).

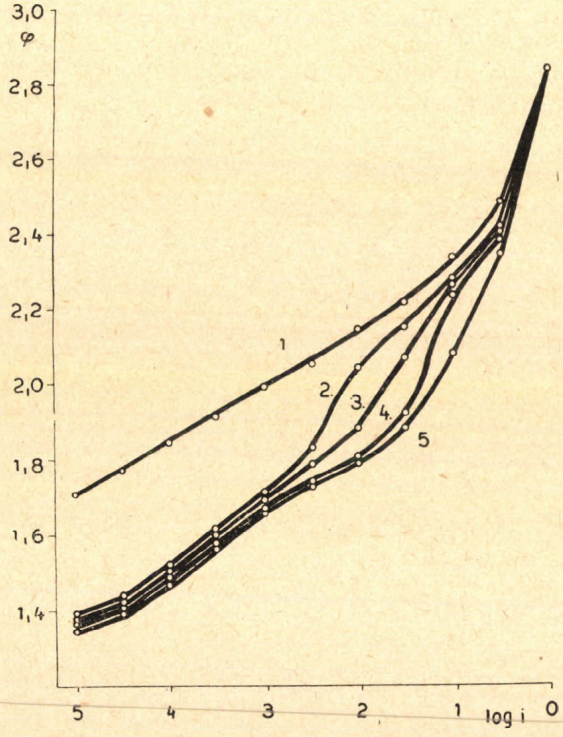
[6] *Erdey-Grúz T.* és *Safarik I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 221. 1957.



2. ábra

2 n H_2SO_4

1. 1 000 Hz $b_1 = 0{,}117$
2. 2 000 Hz $b_2 = 0{,}114$
3. 10 000 Hz $b_3 = 0{,}110$



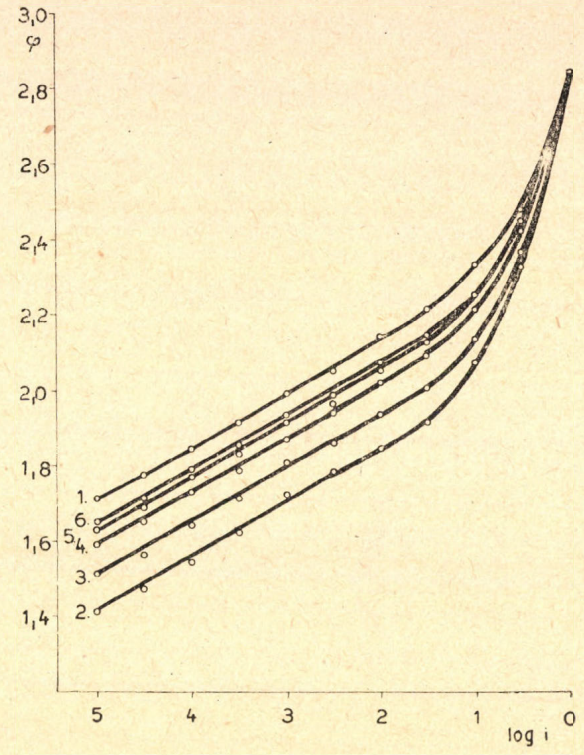
3. ábra

9 n H_2SO_4

1. — Hz $b_1 = 0{,}145$
2. 50 Hz $b_2 = 0{,}182$
3. 200 Hz $b_3 = 0{,}184$
4. 500 Hz $b_4 = 0{,}173$
5. 1000 Hz $b_5 = 0{,}190$

Mivel állandó kénsavkoncentrációjú oldatban az oxigén elektród reverzibilis potenciálja állandó, ilyen körülmények között a *túlfeszültség* is (1) összefüggés értelmében változik.

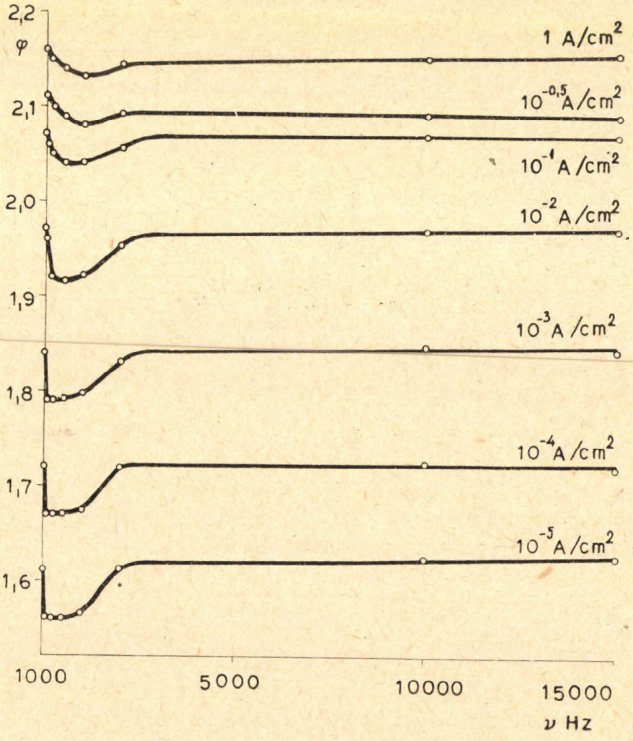
A polarizációs potenciál csökkenésének mértéke lényegesen függ a szuperponált váltóáram frekvenciájától, az egyenáram sűrűségétől és az oldat koncentrációjától.



4. ábra

9 n H_2SO_4

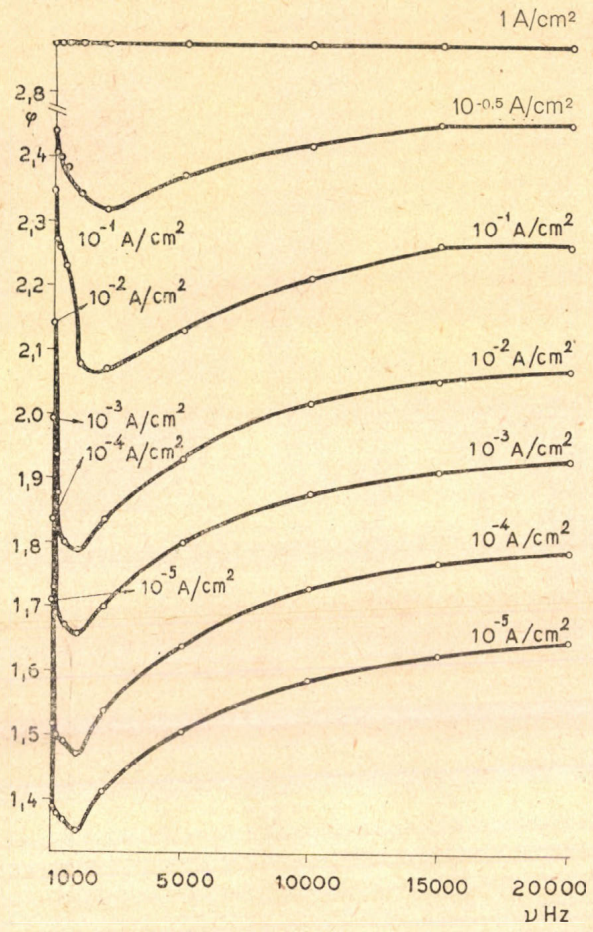
1. — Hz $b_1 = 0{,}145$
2. 2 000 Hz $b_2 = 0{,}148$
3. 5 000 Hz $b_3 = 0{,}143$
4. 10 000 Hz $b_4 = 0{,}145$
5. 15 000 Hz $b_5 = 0{,}144$
6. 20 000 Hz $b_6 = 0{,}144$



5. ábra

2 n H_2SO_4

A frekvencia növekedtével a depolarizáció 500 és 2000 Hz táján 2 n és 9 n oldatban egyaránt maximumot (a polarizációs potenciál minimumot) mutat (l. 5. és 6. ábrát), amiből arra kell következtetni, hogy az elektródfolyamatnak a váltóáram által befolyásolt stádiuma 10^{-2}—10^{-3} sec nagyságrendű ideig tartó hatással gyorsítható meg leginkább. Ennél rövidebb ideig tartó hatások mind kevésbé képesek e stádiumot befolyásolni. Az ebben sebességmeghatározó részfolyamat az adott körülmények között tehát átlag ilyen nagyságrendű időt igényel.



6. ábra
9 n H_2SO_4

2 n kénsavoldatban (1., 2. és 5. ábra) kis (10^{-5}—10^{-3} A/cm²) áramsűrűségeknél 50 Hz frekvenciájú váltóáram hatására mintegy 0,05 volttal csökken a polarizációs potenciál. Kb. 1000 Hz-ig közelítőleg ezen az értéken marad, majd újra nő, s 2000 Hz táján eléri a tiszta egyenáramnak megfelelő értéket (l. az 1. táblázatot). Nagyobb áramsűrűségeknél (mintegy 10^{-2} A/cm²-től kezdve) a váltóáram hatása csökken, főleg kis frekvenciáknál, s a csökkentő hatásnak 1000 Hz-nél valamivel élesebb, de kisebb maximuma alakul ki. 1 A/cm² áramsűrűségnél a csökkenés már csak 0,03 volt. A frekvenciától való függés módja arra mutat, hogy 10^{-3}—10^{-2} A/cm² között új folyamat szerepe kezdődik, ami abból is szembetűnő (l. 1. ábrát), hogy az 50 Hz-nek megfelelő polarizációs görbe ennél az áramsűrűségnél az egyenestől felfelé hajlik, és csaknem eléri a tiszta egyenáramnak megfelelő polarizációs görbét.

1. táblázat

A váltóáram okozta maximális depolarizáció ($\Delta\varphi_{max}$) különböző áramsűrűségeknél

i A/cm²	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	$10^{-0,5}$	1
$\Delta\varphi_{max}$ volt, 2 n oldatban	0,05	0,05	0,05	0,06	0,03	0,03	0,03
$\Delta\varphi_{max}$ volt, 9 n oldatban	0,34	0,36	0,32	0,35	0,27	0,16	0,00

A polarizációs görbék lineáris részéből számított b értékeket a váltóáram csak kevéssé növeli (l. 2. táblázatot).

9 n kénsavoldatban a szuperponált váltóáram lényegesen nagyobb mértékben csökkenti az anódpotenciált, mint hígabb oldatban (l. 3., 4. és 6. ábrát, valamint az 1. táblázatot). E depolarizáló hatás kis áramsűrűségeknél (10^{-2} A/cm²-ig) 1000 Hz-nél a legnagyobb (mintegy 0,35 volt), nagyobb áramsűrűségeknél csökken a hatás, s maximuma 2000 Hz-re tolódik el. 1 A/cm² áramsűrűségnél a szuperponált váltóáramnak már nincsen hatása a polarizációs potenciálra. A polarizációs potenciál minimuma (vagyis a depolarizáló hatás maximuma) után a frekvencia növekedtével csak fokozatosan növekszik a polarizációs potenciál, s kis áramsűrűségeknél 20 000 Hz frekvenciájú váltóáram hatása sem éri el a tiszta egyenáramnak megfelelő értéket.

Feltűnő, hogy kis áramsűrűségeknél a polarizációs potenciál már 50 Hz frekvenciájú váltóáram hatására is nagymértékben csökken, nagyobb áramsűrűségeknél azonban 50 Hz frekvenciájú váltóáramnak kisebb a hatása, s a depolarizáció 1000—2000 Hz frekvenciánál válik maximálissá.

2000—20 000 Hz frekvenciáig a polarizációs görbék 9 n kénsavoldatban is lineárisak, s a b koefficiens értéke nem tér el számottevően a tiszta egyenárammal való polarizációnak megfelelő értéktől (l. a 4. ábrát és a 2. táblázatot). Kisebb frekvenciáknál azonban (l. a 3. ábrát) a polarizációs görbék csak aránylag szűk intervallumban lineárisak, és a legkisebb vizsgált áramsűrűségeknél felfelé hajlanak. Ez arra vall, hogy a kis (50—100 Hz) frekvenciák olyan folyamatokat is érintenek, melyekben a nagyobb frekvenciák nem okoznak vál-

2. táblázat

b változása váltóáram hatására

Frekvencia	0	50	200	500	1000	2000	10000	20000
b 2 n oldatban	0,106	0,118	0,118	0,118	0,117	0,124	0,110	
b 9 n oldatban	0,145	0,182	0,184	0,173	0,190	0,148	0,145	0,14

tozást. A polarizációs görbék lineáris részéből számított b értékek lényegesen nagyobbak, mint tiszta egyenáram esetén.

A depolarizáló hatás csökkenése 9 n oldatban annál az áramsűrűségnél kezdődik, amelynél a $\varphi = A + b \log i$ polarizációs görbe eltér az egyenestől. Kimutatható,[6] hogy itt indul meg a perszulfátképződés számottevő mértékben az anódon, s e folyamat az áramsűrűség növekedtével mindinkább dominálóvá válik. A polarizációs görbe lineáris részének megfelelő körülmények között a hígabb és töményebb oldatban egyaránt az oxigénleválás a domináló elektródfolyamat.

Ezek alapján feltehető, hogy a váltóáram az oxigénleválás polarizációját csökkenti, vagyis e folyamatot gyorsítja meg, a perszulfátképződésre azonban nincs számottevő hatása.

Az elektrolitikus oxigénfejlődés reakciókinetikája nincsen még kellőképpen felderítve, annyi azonban valószínű, hogy savanyú oldatban a sebességmeghatározó lépés egy elektron átmenete vízmolekuláról az anódra (lásd[6]):

$$H_2O - e \longrightarrow H^+ + OH \qquad (2)$$

mely folyamatot az OH-gyök további gyors átalakulása követ. Tény, hogy friss Pt felületen az oxigéntúlfeszültség kisebb, mint olyan felületen, melyen már adszorbeálódott oxigén, illetve kialakult a felületi oxidokból álló réteg. Utóbbin tehát a sebességmeghatározó lépés aktiválási energiája nagyobb, mint a tiszta fémfelületen. Nincs azonban még kielégítően tisztázva, hogy az oxigénfejlődésben közvetlenül részt vesznek-e valamilyen módon az anódon képződött felületi oxidok a következő sematikus összefüggés értelmében:

$$\begin{aligned} MeO + 2\,OH &\rightarrow MeO_2 + H_2O \\ 2\,MeO_2 &\longrightarrow 2\,MeO + O_2 \end{aligned} \qquad (3)$$

(Me az elektród fémjét jelenti), vagy pedig a felületi oxidok közvetlen részvétele nélkül megy végbe a további átalakulás, sematikusan[7] pl:

$$\begin{aligned} OH + OH &\rightarrow H_2O_2 \\ H_2O_2 + OH &\rightarrow H_2O + HO_2 \\ HO_2 + OH &\rightarrow H_2O + O_2 \end{aligned} \qquad (4)$$

vagy pl.

$$\begin{aligned} OH + OH &\rightarrow H_2O + O \\ O + O &\rightarrow O_2 \end{aligned} \qquad (5)$$

Az igen reakcióképes szabad OH-gyökök átlagos élettartama sok nagyságrenddel kisebb 10^{-3} sec-nál. Nem feltételezhető tehát, hogy a hidroxilgyökök homogén reakcióját 10^3 Hz frekvenciájú váltóáram számottevően befolyásolja. Ennek következtében a váltóáram depolarizáló hatásában aligha játszhat szerepet a (4) vagy (5) folyamat.

Arra lehetne gondolni, hogy a váltóáram az elektródfolyamatban részt vevő vízmolekulák orientációjára van hatással, s az elektronátadás számára kedvező orientáció elősegítésével gyorsítja meg a (2) folyamatot. Hidrodinamikai számításokból[8] azonban kitűnik, hogy a vízmolekuláknak az erőtér irányába való beállása hozzávetőleg 10^{-13} sec nagyságrendű időt igényel. Ha figyelembe vesszük is, hogy az anódfelületen adszorbeált molekulák elfordulását az adszorpciós erők bizonyos mértékig gátolják, e hatás legfeljebb egy-két tizeshatvánnyal növelheti meg a vízmolekulák elfordulásához szükséges időt. Nem feltételezhető tehát, hogy a váltóáram depolarizáló hatásának 10^{-2}—10^{-3} Hz frekvenciánál tapasztalt maximuma a vízmolekulák orientációjára gyakorolt hatás következménye.

A váltóáram depolarizációs hatásában kísérleteink körülményei között nem lehet domináló szerepe a diffúziós folyamatoknak sem, már csak azért sem, mert ezekkel nem magyarázható a depolarizáció maximumának az észlelt módon való kialakulása.

Mindez arra mutat, hogy a váltóáram a felületi oxidok képződésére, illetve elbomlására gyakorolt hatása útján okozza a depolarizációt.

A felületi oxidokra gyakorolt hatás többféle lehet. A katódos fázis pl. deformálhatja vagy alacsonyabb oxiddá (illetve fémmé) redukálhatja az anódos polarizáció folytán keletkezett (magasabb) oxidot, ami megkönnyíti, illetve meggyorsítja az oxigén leválását. A váltóáram anódos fázisa visszaállítani törekszik az eredeti állapotot. A polarizációnak kis frekvenciák területén mutatkozó minimumából arra lehet következtetni, hogy az anódos fázis által okozott változás lassúbb, mint a katódos fázis által okozott. Ez arra mutat, hogy a változás nem pusztán deformáció (mert ez igen gyors folyamat), hanem kémiai átalakulással kell járnia. Az észlelt jelenségek ilyen értelmű magyarázatára feltételeznünk kell, hogy ebben az intervallumban a felületi oxidok redukciója gyorsabban megy végbe, mint az oxidáció. A minimumnak megfelelő frekvenciáig az anódos fázis időtartama alatt csak egy része oxidálódik a katódos fázis ideje alatt képződött alacsonyabb oxidnak (vagy szabad fémnek), utóbbi ennek folytán időbeli átlagban nagyobb viszonylagos mennyiségben van jelen, mint amennyi a tiszta egyenáram által létrehozott állapotnak felel meg. Ebben az intervallumban a frekvencia növekedtével még csak az anódos fázis oxidációs hatása csökken számottevően. A frekvencia további növekedtével a redukció mértéke is mindinkább elmarad, mert ebben az intervallumban már a redukció sebességének korlátolt volta is akadályozza a katódos fázis teljes hatásának érvényesülését. Az elektród felületének állapota tehát időbeli átlagban mindinkább megközelíti, majd gyakorlatilag eléri a váltóáram nélküli anódos polarizációnak megfelelő állapotot.

9 n kénsavoldatban attól az áramsűrűségtől, illetve anódpotenciáltól kezdve, melyen számottevő mértékben megindul a perszulfátképződés, a váltó-

[7] Az elektrolitikus oxigénfejlődés néhány elképzelhető mechanizmusának részletes tárgyalását l. *J. O'M. Bockris*: Chem. Phys., *24*. 817. 1956.

[8] L. pl. *A. Gierer* und *K. Wirtz*: Ann. Phys. (6) *6*. 271. 1949.

B. E. Conway, *J. O'M. Bockris* and *H. Linton*: J. Chem. Phys., *24*. 844. 1956.

áram depolarizáló hatása csökken, majd megszűnik. Ebből arra lehet következtetni, hogy a perszulfátképződés mechanizmusában nincs sebességmeghatározó szerepe annak az anyagnak (nézetünk szerint a felületi oxidoknak), melynek állapotát a váltóáram megváltoztatja.

A váltóáram depolarizáló hatása 9 n kénsavoldatban a fentieken kívül is több tekintetben eltér a 2 n oldatban fellépőtől. A töményebb oldatban kis áramsűrűségeknél és kis frekvenciák hatására fellépő depolarizációnak aránylag igen nagy és éles maximuma van 100 Hz frekvenciánál (l. a 6. ábrát és az 1. táblázatot). A depolarizáció már 50 Hz frekvenciánál is mintegy 0,30 volt, s a frekvencia növekedtével már csak kevéssé, mintegy 0,05 volttal) nő tovább. Az áramsűrűség növekedtével a maximum (illetve a polarizáció-minimum) nagysága gyakorlatilag változatlan mindaddig, míg meg nem indul a perszulfátképződés. Az ennek megfelelő áramsűrűségtől kezdve az 50 frekvenciájú áram kevésbé csökkenti (pl. 10^{-1} A/cm²-nél 0,04 volttal) a polarizációt, de e hatás 50—100 Hz intervallumban jelentősen nő (pl. 10^{-1} A/cm²-nél 0,23 volttal). 2 n oldatban a depolarizáció maximuma kis áramsűrűségeknél is kicsi (0,05 volt, l. az 5. ábrát és az 1. táblázatot). A maximum után a depolarizáció rohamosan csökken, és az anódpotenciál már 2000 Hz körül eléri a váltóáram nélkül észlelt értéket. A depolarizáció maximuma a nagyobb áramsűrűségeknél valamivel laposabbá válik és kissé nagyobb frekvenciák felé tolódik el, de a vizsgált legnagyobb áramsűrűségeknél is megmarad. Ez nyilván azzal függ össze, hogy ezekben az oldatokban nem következik be perszulfátképződés, hanem végig az oxigénleválás marad a domináló folyamat. Az észlelt jelenségek részletes magyarázata azonban további kísérleteket igényel.

A depolarizációs hatás maximumának megfelelő frekvenciák környékén a polarizációs görbe b koefficiense megnő a tiszta egyenárammal észlelt értékhez képest (l. 2. táblázatot). A növekedés különösen 9 n oldatban jelentékeny.

Az elektródfolyamatok kinetikájának elmélete értelmében b értéke attól függ, hogy milyen a kettősréteg energetikai szerkezete a sebességmeghatározó folyamat aktiválási energiája szempontjából[9]. b megváltozásából az elmélet értelmében arra lehet következtetni, hogy megváltozott a sebességmeghatározó lépésben részt vevő molekulák adszorpciója a felületen. Mivel feltevésünk értelmében a polarizáció csökkenését váltóáram hatására a felület átlagos oxidációs állapotának megváltozása okozza, érthető, hogy ezzel kapcsolatban megváltoznak az adszorpciós viszonyok is. További tisztázásra szorul, hogy a depolarizáló hatás 9 n oldatban miért áll fenn — bár csökkent mértékben — olyan frekvenciáknál is, melyeknél b értéke gyakorlatilag ugyanakkora, mint tiszta egyenárammal való polarizáció esetén. Meg kell azonban jegyezni, hogy ez nincs ellentmondásban fenti magyarázattal, mert b értékét az energiafüggvény szimmetriaviszonyai szabják meg, nem pedig az aktiválási energia nagysága, ami a túlfeszültség nagysága szempontjából döntő.

Az a tény, hogy töményebb kénsavoldatban a váltóáram depolarizáló hatása kis áramsűrűségeknél lényegesen nagyobb, mint hígabb oldatban — noha ilyen körülmények között mindkettőben az oxigénleválás az elektródfolyamat — talán azzal magyarázható, hogy töményebb oldatban az elektródfelületnek lényegesen nagyobb részén vannak szulfát-, illetve hidroszulfát-ionok adszorbeálva, mint a hígabban. Ennek következtében kisebb rész jut a vízmolekuláknak. A kis áramsűrűségeknek megfelelő potenciálokon a szulfát-, illetve hidroszulfát-ionok nem vesznek részt az elektródfolyamatban, s ezáltal az anódfelületnek aránylag nagy hányadát mintegy passziválják, minek következtében az elektródfolyamatot fenntartó vízmolekulák fedte helyeken lényegesen megnő a valódi áramsűrűség. Az is lehet, hogy az adszorbeált anionok deformáló hatására könnyebbé válik a mellettük levő, vízmolekulákat adszorbeáló, felületi oxidok redukciója (illetve nehezebbé válik oxidációjuk), s ezáltal növekszik a depolarizáló hatás. Ezeket a kérdéseket, valamint az észlelt jelenségeket magyarázó többi feltevéseket további vizsgálatoknak kell tisztázni.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk Pt anód polarizációs potenciáljának (φ volt normál hidrogén elektróddal szemben) változását az egyenáramra szuperponált váltóáram hatására 2 n és 9 n kénsavoldatban. A váltóáram a körülményektől függő depolarizációs hatást fejt ki, melynek nagysága a frekvenciától (ν Hz), az egyenáramú polarizáció áramsűrűségétől (i A/cm²) és a kénsav koncentrációjától függ.

A $\varphi = A + b \log i$ polarizációs görbék kis áramsűrűségeknél, az oxigénleválásnak megfelelő intervallumban, kevés kivételtől eltekintve lineárisak (l.—4. ábra). b értékét 2 n oldatban a szuperponált váltóáram kissé megnöveli. 9 n oldatban 50—1000 Hz frekvenciájú váltóáram hatására b jelentősen megnő a tiszta egyenáramnak megfelelő értékhez képest, nagyobb frekvenciájú áram azonban nem változtatja meg számottevően b értékét (l. 2. táblázatot).

2 n kénsavoldatban kis frekvenciájú váltóáram mintegy 0,05 volttal csökkenti a polarizációt (5. ábra, 1. táblázat), melynek 500—1000 Hz táján minimuma (a depolarizációnak maximuma) van. A frekvencia további növelése csökkenti a depolarizációt, és 2000 Hz táján a polarizáció eléri a tiszta egyenáramnak megfelelő értéket. Nagyobb áramsűrűségeknél a polarizáció minimuma kisebbé válik, de megmarad.

9 n kénsavoldatban kis áramsűrűségeknél (melyeknél az oxigénleválás a domináló elektródfolyamat) kis frekvenciájú szuperponált váltóáram jelentősen (mintegy 0,35 volttal, l. a 6. ábrát és az 1. táblázatot) csökkenti az anód polarizációját. A depolarizációs hatásnak 1000 Hz körül maxi-

[9] V. ö. pl. *А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов:* Кинетика электродных процессов. Москва, 1952. 161—171. old., mely fejtegetések ugyan a hidrogénfejlődésre vonatkoznak, de értelemszerűen alkalmazhatók oxigénfejlődésre is.

muma (a depolarizációnak minimuma) van, nagyobb frekvenciáknál ismét nő a polarizáció. A depolarizáció maximumának megfelelő polarizációcsökkenés független az áramsűrűségtől abban az intervallumban, melyben az oxigénleválás a dominánó elektródfolyamat. Amint az anódpotenciál, illetve az áramsűrűség növekedtével fokozatosan előtérbe lép a perszulfátképződés az anódon, a szuperponált váltóáram depolarizációs hatása csökken. 1 A/cm² áramsűrűségnél a váltóáramnak már nincsen depolarizáló hatása.

Az észlelt jelenségek alapján megállapítható, hogy a szuperponált váltóáram az oxigénleválás túlfeszültségét csökkenti, vagyis e folyamatot gyorsítja, a perszulfátképződésre viszont hatástalan. Feltehető, hogy a váltóáram a Pt felületi oxidjainak periodikus redukciója és oxidációja révén hat, s az oxidáció lassabban megy végbe, mint a redukció. Ezért kis frekvenciáknál az oxidáció mértéke elmarad a redukcióétól. Nagyobb frekvenciáknál azonban mindkét folyamat korlátolt sebessége folytán csökken a váltóáram depolarizáló hatása. A töményebb oldatokban fellépő nagy depolarizáló hatás talán azzal hozható összefüggésbe, hogy ezekben az elektródfelületen nagyobb mértékben adszorbeálódnak szulfát-, illetve hidroszulfát-ionok, mint hígabb oldatokban, s ezáltal a felületnek csak kisebb része marad az oxigénleváláshoz szükséges vízmolekulák számára.

A kísérletek arra mutatnak, hogy a perszulfátképződésben a Pt felületi oxidjainak nincs sebességmeghatározó szerepe.

The effect of alternating current on the oxygen-overpotential at Pt anode in H_2SO_4 solution I. *T. Erdey-Grúz* and *I. Safarik*

The effects of superimposition of alternating current with the frequency from 50 cycles up to 20 000 cycles on the polarisation of a smooth Pt anode in H_2SO_4 solutions were investigated. The superimposition of alternating current caused depolarisation ; the magnitude of its effect depended on the frequency, direct current density and on the concentration of H_2SO_4 solutions. As a function of the frequency, the potential of the Pt anode (at constant direct current density) passed through a minimum. Explanations of these observations are given by assuming the periodic oxidation and reduction of the surface oxides on the Pt electrode.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

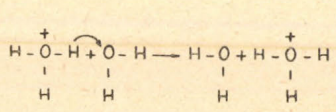
Érkezett: 1956. XI. 28.

A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról I.

Sósav, káliumhidroxid és káliumklorid vezetőképessége, valamint viszkozitása metanol—víz elegyekben 5 és 25 C°-on

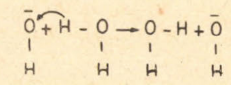
ERDEY-GRÚZ TIBOR, KUGLER ELVIRA és REICH ANTÓNIA

Az ionok mozgékonysága vizes oldatban 25 C°-on általában mintegy 30 és 80 vezetőképességi egység között van. A „hidrogén"- és hidroxilion mozgékonysága azonban lényegesen nagyobb : 350, illetve 198. Ha feltennők, hogy ezen ionok vándorlása közelítőleg a hidrodinamika törvényei szerint, mint gömbök folyadékban való nagy súrlódású mozgása megy végbe — ami a többi ionokra közelítőleg helytálló — akkor *Stokes* törvénye alapján számítva az ion-rádiusznak $r_{H^+} = 0{,}2$ Å, illetve $r_{OH^-} = 0{,}4$ Å nagyságúnak kellene lenni. Ez irreálisan kicsi érték, mert a többi ionok sugara vizes oldatban a Stokes-törvény alapján számítva 3—5 Å, ami a hidratáció figyelembevételével összhangban van a más úton meghatározott értékekkel. Mivel a „hidrogénion" (vagyis a proton) vízben valójában hidroxoniumion, H_3O^+, illetve $(H_2O)_nH^+$, alakjában van jelen, a „hidrogénion" sugara ugyanolyan kevéssé térhet el lényegesen a többi kis ionétól, mint a hidroxilioné. A „hidrogénion" és hidroxilion anomálisan nagy vezetőképessége (illetve ezzel arányos mozgékonysága) — egyéb sajátságai[1] mellett — tehát azt bizonyítja, hogy a „hidrogén"- és hidroxilionok az elektromos erőtér hatására bekövetkező — s közelítőleg a hidrodinamika törvényeinek megfelelő — vándorlásukon kívül más úton is továbbítják az elektromosságot. E külön vezetés jelenlegi ismereteink szerint azáltal jön létre, hogy a hidroxoniumionról az egyik proton átmegy a szomszédos vízmolekulák egyikére, amit vázlatosan a következő bruttó egyenlettel tüntethetünk fel :



(1)

Hasonló protonátmenetek jönnek létre más hidroxil-tartalmú oldószerekben alkoxonium- (ROH_2^+) ionok közvetítésével. A hidroxilionok áramvezetésével kapcsolatban viszont a vízmolekulákról megy át egy proton a hidroxilionra :



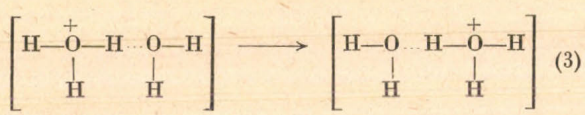
(2)

E protonátmenetek folyamatosan ismétlődnek az erőtér irányában, miáltal a töltés-elmozdulás lénye-

[1] A hidrogénion vezetőképessége (mozgékonysága) különleges sajátságainak összeállítását l. pl. *A. Gierer* und *K. Wirtz* : Ann. Phys., (6) *6*. 257. 1949.

gesen nagyobb sebességgel megy végbe, mintha az ionok csupán hidrodinamikai vándorlással változtatnák helyüket. A protonátmenet az ionokról az oldószermolekulákra, illetve az oldószermolekulákról az ionokra tehát megnöveli a kísérletileg mérhető vezetőképességet, illetve látszólagos ionmozgékonyságot. (1) és (2) természetesen csak a bruttó folyamatot jelképezi, valójában a protonátmenet több lépésben, különféle utakon mehet végbe, s abban az oldószer szerkezeti sajátságai is szerepet játszanak.

Az anomális vezetőképesség mechanizmusára a fenti alapelven több elméletet állítottak fel,[2] de egyik sem ad minden vonatkozásban egyértelmű magyarázatot a jelenségekre. Az eddig ismert tényekkel elég jó összhangban van, de részleteiben nem egyértelmű *Gierer* és *Wirtz*[3] elmélete, mely szerint a protonátmenet nem különálló molekulák és ionok között történik, hanem hidrogénhíd által összekötött vízmolekulákból álló komplexumokon belül megy végbe oly módon, hogy a komplexumba beépült hidroxoniumion egyik protonjának kovalens kötése hidrogénhíddá alakul, s a proton az eredetileg hidrogénhíddal hozzákapcsolt vízmolekulát alakítja hidroxoniumionná:



(3)

A szomszédos vízmolekulák között folytonosan keletkeznek hidrogénhidak (asszociátumokat hozva létre), és folytonosan fel is bomlanak. Az asszociátumok keletkezésében és felbomlásában a H_3O^+-ionok ugyanúgy vesznek részt, mint a H_2O-molekulák. Elektromos erőtér e folyamatra irányítólag hat. A komplexumokhoz az erőtér irányában az egyik oldalon több H_3O^+-ion csatlakozik, a másik oldalon több H_3O^+ válik le róla, mint más irányban. Ha ez a mechanizmus felel meg a valóságnak, akkor vagy a hidrogénhidak képződése vagy a proton átmenete a hídon a sebességmeghatározó folyamat. *Gierer* és *Wirtz* elmélete azonban nem ad módot e két lehetőség közötti döntésre.

A protonátmenet mechanizmusát a hidrogén-, illetve hidroxilionok vezetőképességével kapcsolatban újabban *Conway*, *Bockris* és *Linton*[4] vonták beható elméleti vizsgálat alá. Kiszámítva több lehetséges mechanizmusnak megfelelő sebességet, arra az eredményre jutottak, hogy a belső szolvátburkokban levő oldószermolekuláknak (mint dipólusoknak) az az elfordulása a sebességmeghatározó, ami a folyamatos protonátmenet lehetővé tételéhez szükséges. (Protonátmenet után ugyanis a szomszédos vízmolekulának kedvezőtlen az orientációja, s csak megfelelő elfordulás után jut a következő protonátmenetet lehetővé tevő helyzetbe.) Az oldószermolekulák ezen elfordulásának sebességéhez képest maga a protonátmenet a szomszédos oldószermolekulákat összekapcsoló hidrogénhíd mentén gyors folyamat. Bár ez az elmélet sok kérdést tisztáz, az eddigi kísérleti adatok nem elégségesek helyességének egyértelmű megállapításához.

Az anomális vezetőképesség elméletei értelmében a protonátmenetekkel kapcsolatban csak átmenetileg képződnek H_3O^+-ionok. Felmerül tehát a kérdés, hogy ezeknek a hidrodinamikai vándorlása az elektromos erőtér hatására mennyiben járul hozzá a vezetőképességhez. A protonátmenet mintegy 10^{-14} sec időt igényel, a H_3O^+-ionok átlagos élettartama viszont mintegy 10^{-11}—10^{-12} sec nagyságrendű[3, 4], ahhoz pedig, hogy egy nyugvó H_3O^+-ion a térerősségnek megfelelő sebességre tegyen szert, hidrodinamikai számítások alapján 10^{-14} sec nagyságrendű idő elégséges[3]. A proton tehát az időnek túlnyomó részét (mintegy 99%-át) egy-egy vízmolekulához kapcsolva tölti, az átmenet az időnek csak igen kis részét veszi igénybe, s a H_3O^+-ionok számottevő relaxáció nélkül vesznek részt az elektromosság vezetésében. A kísérletileg meghatározott vezetőképesség (illetve látszólagos mozgékonyság) tehát két részből tevődik össze: A H_3O^+-ionok hidrodinamikai vándorlásából és a protonátmenetek okozta töltés-elmozdulásból adódó értékből. Különféle tulajdonságok alapján ítélve a H_3O^+-ion hidrodinamikai mozgékonysága nem nagyon tér el a K^+-ionétól, a OH^--ioné pedig a Cl^--ionétól. Ha tehát a „hidrogén"-, illetve hidroxilion kísérletileg meghatározott moláris vezetőképességéből (illetve látszólagos mozgékonyságából) levonjuk a K^+-, illetve Cl^--ionét azonos körülmények között, akkor közelítőleg megkapjuk a protonátmenet okozta vezetőképesség nagyságát. A különböző oldatokban mért adatok összehasonlításánál figyelembe kell venni a viszkozitás változását is.

A „hidrogén"- és hidroxilionok vándorlási mechanizmusa vizes és nem-vizes oldatok vezetőképessége, valamint diffúziója szempontjából egyaránt fontos, a rendelkezésre álló kísérleti adatok azonban nem elégségesek a kérdés egyértelmű tisztázására.

Mivel úgy véljük, hogy folyadékelegyekben oldott savak és bázisok vezetőképességi viszonyainak rendszeres vizsgálata elősegíti a protonátmenet útján való vezetés mechanizmusának tisztázását, kísérleti vizsgálatokat kezdtünk arra vonatkozóan, miként alakul ki a vizes oldatokban észlelhető vezetőképesség, illetve mozgékonyság, ha savak, illetve bázisok nem-vizes oldatához növekvő arányban vizet adunk. Idevonatkozó vizsgálataink első eredményeiről alábbiakban számolunk be, metanolos oldatokban végzett kísérleteink alapján.

[2] *E. Hückel*: Z. Elektrochemie, *34*. 546. 1929.
G. Wannier: Ann. Phys., (5) *24*. 545. 569. 1935.
J. D. Bernal and *R. H. Fowler*: J. Chem. Phys., *1*. 515. 1933.
J. Huggins: J. Phys. Chem., *40*. 723. 1936.
A. E. Stearn and *H. Eyring*: J. Chem. Phys., *5*. 112. 1937.
P. Wulff und *H. Hartmann*: Z. Elektrochemie, *47*. 858. 1941.
E. Darmois et *D. Sutra*: J. phys. radium, *2*. 577. 1950.

[3] *A. Gierer* und *K. Wirtz*: Ann. Phys., (6) *6*. 257. 1949.

[4] *B. E. Conway*, *J. O'M. Bockris* and *H. Linton*: J. Chem. Phys., *24*. 834. 1956.

Metanolos sósavoldatok vezetőképességével többen foglalkoztak,[5] és megállapították hogy a vezetőképességnek a víztartalom függvényeként kevés vizet tartalmazó oldatokban minimuma van. A minimumot azonban az egyes kutatók eltérő vízkoncentrációjú oldatokban találták. Nem állanak továbbá elég széleskörű összehasonlítható kísérleti adatok rendelkezésre HCl-, KOH- és KCl-oldatok vezetőképességének, valamint viszkozitásának az oldószer víztartalmával és a hőmérséklettel való változására. Ezért összehasonlítható körülmények között megvizsgáltuk 0,01 n HCl-, KOH- és KCl-oldatok vezetőképességét és viszkozitását különböző víztartalmú metanolban oldva 5 és 25 C°-on.

A kísérleti módszer

A vezetőképességet a föld-kapacitás és kóbor áramok kiküszöbölésére gondosan árnyékolt váltóáramú Wheatstone-híddal mértük, melynek dekád-, illetve hídág-ellenállásai önindukció- és kapacitásmentesen voltak tekercselve. Az áramkör induktanciáját, illetve kapacitását kondenzátorsorozattal kompenzáltuk. Áramforrásként változtatható frekvenciájú elektroncsöves generátort, nullaműszerként katódsugár-oszcilloszkópot használtunk. A méréseket 1200 Hz frekvenciájú váltóárammal végeztük. Kísérletileg megállapítottuk azonban, hogy a vizsgált oldatok vezetőképessége 20—2000 Hz intervallumban nem függ a frekvenciától. A vizsgált oldatok ellenállásától függően három különböző (0,129, 2,150 és 9,279 cm^{-1}) kapacitású vezetőképességi edényben végeztük a méréseket.

A hőmérsékletszabályozást higanyos kontakt hőmérővel vezéreltük, melyet *Moser* és *Zmanczynski*[6] módszerével állandóan gyengén ráztunk, ami számottevően finomítja a szabályozást. Termosztát-folyadékként *Jones* és *Josephs*[7] ajánlatára transzformátor-olajat használtunk.

A viszkozitást ultratermosztáttal temperált Höppler-féle preciziós viszkoziméterben mértük. A kísérleteket 25 $\pm$ 0,02 és 5 $\pm$0,05 C° hőmérsékleten végeztük. A vezetőképesség-mérések pontossága mintegy $\pm$0,06—$\pm$0,1%, a viszkozitásméréseké $\pm$0,1% volt.

A felhasznált anyagok: A vezetőképességi víz előállítására desztillált vizet jenai üvegkészülékben lúgos $KMnO_4$-ról újra desztilláltunk[8]. A mérésekhez 1,2—1,8 · 10^{-6} ohm^{-1} cm^{-1} fajlagos vezetőképességű vizet használtunk.

A metanolt *Lund* és *Bjerrum*[9] módszerével Mg-mal és J_2-dal tisztítottuk. A végső desztillátum mintegy 0,02% vizet tartalmazott. Ezt az oldószert a levegő-nedvesség kizárásával tartottuk el.

HCl: a pro anal. minőségű készítményt desztillációval tisztítottuk tovább.

KOH: a pro anal. minőségű készítményt közvetlenül használtuk.

KCl: a pro anal. minőségű készítményben jelenlevő bromid-nyomok eltávolítására a só vizes oldatába Cl_2-gázt vezettünk, majd kikristályosítás, szűrés és mosás után 600 C°-on szárítottuk, és vákuumexszikkátorban tartottuk el.

A HCl- és KOH-oldatokat a metanollal való reakció megelőzésére jéggel hűtve eltartott tömény alkoholos, illetve vizes oldatból hígítással készítettük. A KCl-oldatok közvetlen beméréssel készültek.

Az oldatok víztartalmát, mintegy 10% víztartalomig, Karl—Fischer-reagenssel[10] mértük. A nagyobb víztartalmú oldatokat súlyra beméréssel állítottuk elő.

A kísérleti eredmények

A vezetőképesség. HCl, KOH és KCl 0,01 n koncentrációjú metanolos oldatainak moláris vezetőképessége (Λ) víz hozzáadására 5 és 25 C°-on egyaránt csökken, majd a víztartalom növekedtével újra növekszik (1. ábra). A vezetőképesség minimumának azonban HCl-oldatokban más a jellege, mint KOH-, illetve KCl-oldatokban. A HCl-oldatok vezetőképességének elég éles minimuma aránylag kis víztartalomnál van (1. táblázat), melynek tájan a viszkozitás monoton változik a víztartalommal (vö. 4. ábrával). A KOH- és KCl-oldatok vezetőképességének minimuma viszont lényegesen nagyobb víztartalomnál van, melynek közelében a viszkozitás minimumot mutat, tehát nyilván ezzel is összefüggésben van. A hőmérséklet emelkedése valamennyi oldat vezetőképességének minimumát kisebb víztartalom felé tolja el.

A KOH-oldatok vezetőképessége tiszta metanolos oldatoktól kezdve mintegy 25 mól-százalék víztartalomig párhuzamosan változik a KCl-oldatokéval, a víztartalom további növekedtével a KOH-oldatok vezetőképessége lényegesen nagyobb mértékben növekszik. A különbség 25 C°-on nagyobb, mint 5 C°-on.

Az oldatok víztartalmának növekedtével a hőmérséklet hatása is növekszik a vezetőképességre, azonban a vezetőképesség relatív hőmérsékleti koefficiensének $\left(\frac{1}{\Lambda}\frac{\Delta\Lambda}{\Delta T}\right)$ értékének 80 mól-százalék víztartalom tájan maximuma van (1. táblázat, 3. ábra), mely közel van a viszkozitás hőmérsékleti koefficiense maximumának helyéhez.

[5] Metanolos sósavoldatok vezetőképességét tanulmányozták:
H. Goldschmidt und *P. Dahll:* Z. phys. Chem., *108.* 121. 1924.
P. Walden, H. Ulich und *F. Laun:* Z. phys. Chem., *114.* 275. 1925.
H. Goldschmidt und *P. Dahll:* Z. phys. Chem., *114.* 1. 1925.
I. Thomas und *E. Marum:* Z. phys. Chem., *143.* 191. 1929.

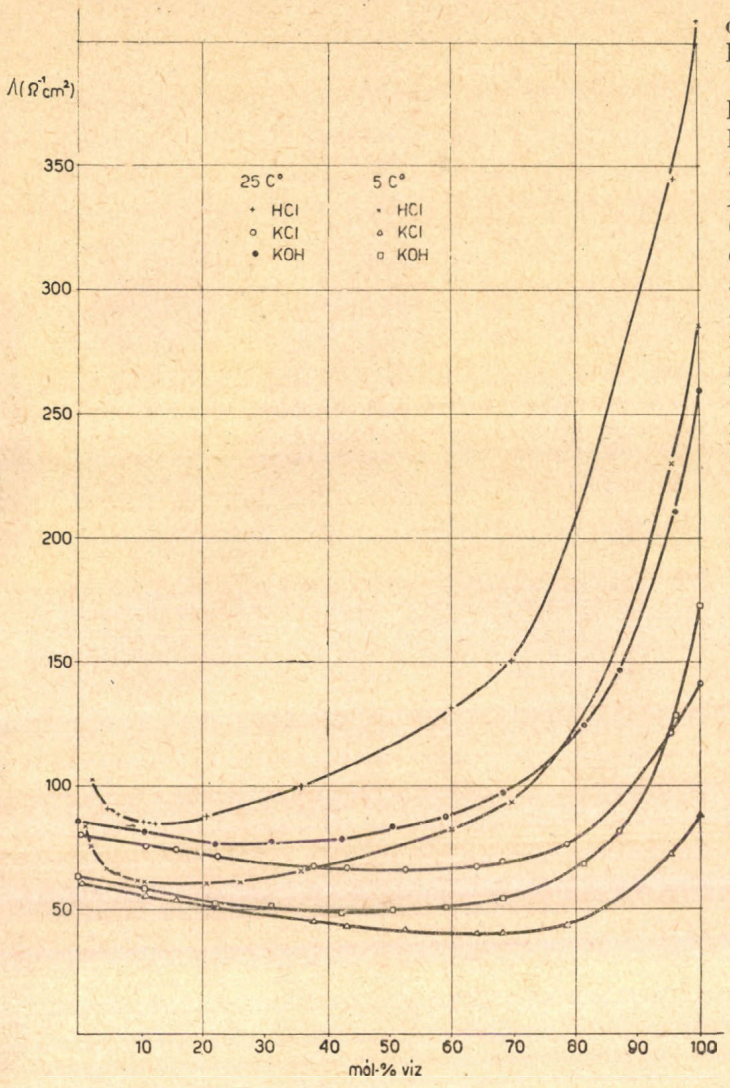
[6] *Moser* und *Zmanczynski:* Phys. Z., *40.* 222. 1939.

[7] *G. Jones* and *A. C. Josephs:* J. Amer. Chem. Soc., *45.* 2246. 1928.

[8] *C. A. Kraus* and *W. B. Dexter:* J. Amer. Chem. Soc., *44.* 2468. 1922.

[9] *H. Lund* und *J. Bjerrum:* Ber., *64.* 210. 1931.

[10] *Mitshell-Smith:* Aquametry, New York, Interscience, 1948.



1. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata vezetőképességének változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on

1. táblázat

Λ, η, $\Lambda\eta$, valamint hőmérsékleti koefficienseik maximumának, illetve minimumának megfelelő oldatok víztartalma mól-%-ban

	t C°	Λ min %	$\frac{1}{\Lambda}\frac{\Delta\Lambda}{\Delta T}$ %	η max %	$\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\Lambda}{\Delta T}$ %	$\Lambda\eta$ max %	$\Lambda\eta$ min %	$\frac{1}{\Lambda\eta}\frac{\Delta(\Lambda\eta)}{\Delta T}$ %
HCl	5	20	76	80	87	91	6	90
	25	12		75		93	6	
KOH	5	46	81	80	87	97		87
	25	34		75		96		
KCl	5	64	84	80	87	90		60
	25	54		75		90		

A hőmérsékleti koefficiens a közepes víztartalmú oldatokban nagyjából lineárisan változik a víz koncentrációjával. 2 mól-százaléknál kisebb és mintegy 85 mól-százaléknál nagyobb víztartalmú oldatokban a hőmérsékleti koefficiens meredekebben csökken.

A HCl, illetve KOH és KCl vezetőképességének különbségét (amit a rövidség kedvéért a következőkben *extravezetőképességnek*, Λ_e, nevezünk), mint a a víztartalom függvényét a 2. ábra tünteti fel. Λ_e egyrészt a hidroxonium-, illetve alkoxonium-ion (H_3O^+, illetve $CH_3OH_2^+$) és a K^+, illetve a OH^-- és a Cl^--ion hidrodinamikai mozgékonyságának aránylag kis különbségéből származik, másrészt a protonátmenet útján történő vezetési mechanizmustól ered. A „hidrogénion" extravezetőképességének ($\Lambda_{e,\,H^+}$) 11 mól-százalék víztartalmú oldatban minimuma van, s a metanol, illetve víztartalom növekedtével egyaránt rohamosan növekszik. A hidroxilion extravezetőképessége ($\Lambda_{e,\,OH^-}$) mintegy 25 mól-százalék víztartalomig gyakorlatilag állandó, a víztartalom további növekedtével növekszik, de nem oly rohamosan, mint $\Lambda_{e,\,H^+}$.

A „hidrogénion" extravezetőképességének hőmérsékleti koefficiense (3. ábra) — a nagy víztartalmú és nagy metanoltartalmú oldatoktól eltekintve — nagyobb, mint az egész vezetőképességé, s mintegy 15—80 mól-százalék intervallumban közelítőleg független a víztartalomtól. A hidroxilion extravezetőképességének hőmérsékleti koefficiense még nagyobb, mint a „hidrogénioné", s 30 mól-százalék víztartalmú oldatoktól kezdődően* növekszik (3. ábra), majd maximumon megy át. A hőmérsékleti koefficiens csökkenése kb. ugyanolyan víztartalmú oldatokban következik be, mint a hidrogénioné. Mindkét extravezetőképesség hőmérsékleti koefficiensével kapcsolatban meg kell azonban jegyeznünk, hogy értékük csak hozzávetőleges és több tényező által befolyásolt. Egyrészt ugyanis csak két, egymástól meglehetősen távoli hőmérsékletnek megfelelő értékből vannak számítva, melyek között a folyadékban szerkezeti átalakulások is bekövetkezhetnek, másrészt a 0,01 m oldatok vezetőképességére a mozgékonyságon kívül kismértékben a disszociáció foka is hatással van, és a hőmérséklettel ez is változik.

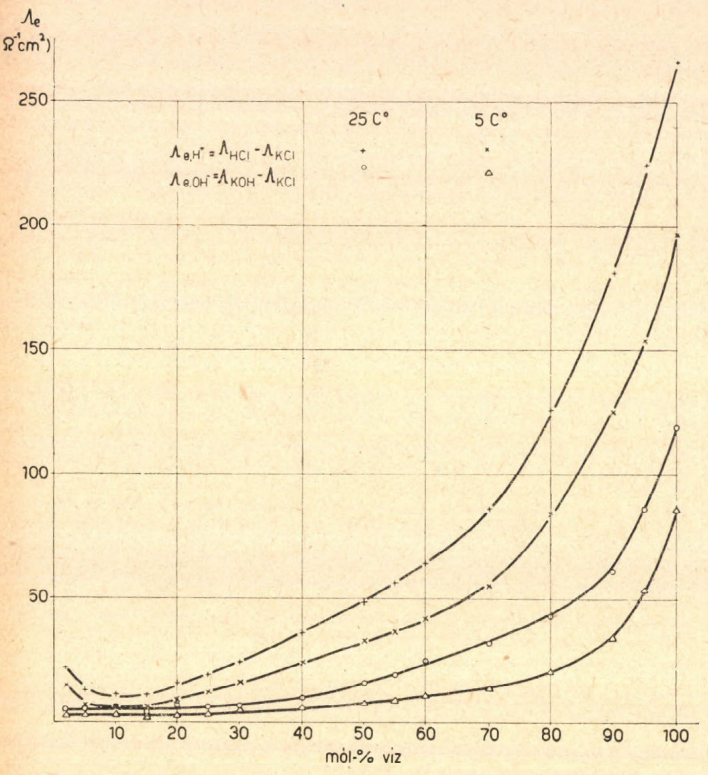
A vezetőképességnek a hőmérséklettel való változásából — a fentiek szerinti közelítéssel — kiszámítható az ionvándorlás aktiválási energiája (E_Λ) is. A

$$\Lambda = A\, e^{-\frac{E_\Lambda}{RT}} \qquad (4)$$

(hol A a hőmérséklettől független állandó) kifejezésből számított aktiválási energiákat a 6. ábra tünteti fel. Mindhárom vizsgált elektrolit vezetőképességének aktiválási energiája növekszik a víztartalommal, s 75—85 mól-százaléknál maximumon megy át.

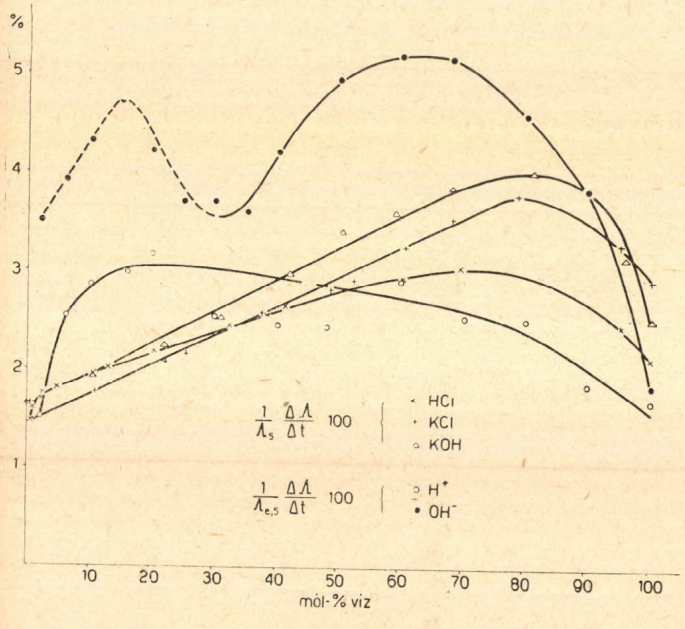
A „hidrogénion" extravezetőképességének aktiválási energiája tiszta vízben, illetve tiszta metanolban a legkisebb, a második komponens hozzáadásával növekszik, majd széles intervallumban közelítőleg független a víztartalomtól. A 15 mól-

* Töményebb metanolos oldatokban az OH^--ion gyakorlatilag teljesen hidrodinamikai vándorlással vezeti az áramot, ennek folytán a $\Lambda_{e,\,OH^-} = \Lambda_{KOH} - \Lambda_{KCl}$ különbségből nem lehet következtetni a protonátmenet folyamatára.



2. ábra

H^+- és OH^--ion extravezetőképességének változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldatában



3. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata vezetőképessége és a H^+- és OH^--ion extravezetőképessége hőmérsékleti koefficiensének változása a víztartalommal

százalék víztartalmú oldatok táján mutatkozó maximum realitása kétes, illetve aligha van kapcsolatban a protonátmenettel, mert ezekben az oldatokban a „hidrogénion" dominálólag hidrodinamikus vándorlás útján vezet. Hasonló oknál fogva nincs jelentősége a OH^--ionok aktiválási energiájának 25—30 mól-százaléknál kisebb víztartalmú oldatokban. Nagyobb víztartalmú oldatokban a OH^--ion extravezetőképességének aktiválási energiája — az extravezetőképesség rohamos növekedésének megfelelő vízkoncentráció táján — maximumon megy át. Ez arra mutat, hogy a protonátmenet útján való vezetés kialakulásának területén a sebességmeghatározó lépésnek különösen nagy az aktiválási energiája.

A viszkozitás. 0,01 n HCl-, KOH- és KCl-oldatok viszkozitása nem tér el észrevehetően egymástól, s a víztartalom függvényeként maximumon megy át (4. ábra), mely 5 C°-on lényegesen magasabb, mint 25 C°-on. A viszkozitás relatív hőmérsékleti koefficiense $\left(\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta T}\right)$ széles intervallumban közelítőleg lineárisan nő a víztartalommal, s maximuma van kb. ugyanannál a víztartalomnál, mint magának a viszkozitásnak (5. ábra, 1. táblázat).

A viszkozitás aktiválási energiája (E_η) a

$$\eta = B\, e^{\frac{E_\eta}{RT}} \qquad (5)$$

(B állandó) kifejezésből számítva szintén növekszik a víztartalommal mintegy 85 mól-százalékig, azon túl ismét csökken (6. ábra).

Az eredmények diszkussziója

A HCl-oldatok vezetőképességének minimuma a metanolos oldatok víztartalmának függvényeként a protonátmenettől származó vezetéssel kapcsolatos, mint arra már korábban is rámutattak[11]. Tiszta vízben a H_3O^+-ionok hidrodinamikus vándorlásához hozzájárul a protonátmenet az (1) sematikus bruttóegyenlet szerint. Noha a folyamat mechanizmusa még vitatott, bizonyára ez okozza, hogy a „hidrogénion" vezetőképessége sokkal nagyobb, mint a hidrodinamikai szempontból hozzá hasonló K^+- vagy Na^+-ioné. Tiszta metanolban a $CH_3OH_2^+$-ionok hidrodinamikus vándorlásához a

$$CH_3OH_2^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_3OH + CH_3OH_2^+ \qquad (6)$$

sematikus bruttóegyenlet szerinti protonátmenet járul hozzá. Ennek folytán metanolban is nagyobb a „hidrogénion" vezetőképessége, illetve mozgékonysága, mint a kb. ugyanolyan nagyságú többi kationoké, bár a különbség kisebb mint vízben. Ezen eltérésben — egyéb tényezők mellett — szerepe van annak, hogy a $CH_3OH_2^+$-ionban csak két átmenetre alkalmas proton van, a H_3O^+-ionban ellenben három, ami metanolban csökkenti a protonátmenet valószínűségét a vízhez viszonyítva.

Ha a metanolos HCl-oldathoz vizet adunk, akkor megváltozik a vezetés mechanizmusa. Függetlenül attól a még nem egyértelműen tisztázott kérdéstől, hogy a protonátmenettel kapcsolatos mely részfolyamat a sebességmeghatározó, kétség-

[11] L. pl. [4] alatt idézett munkát.

telen, hogy a víznek nagyobb a protonaffinitása, mint a metanolnak. A

$$H_3O^+ + CH_3OH \rightleftarrows H_2O + CH_3OH_2^+ \qquad (7)$$

folyamat egyensúlyi állandója[12] $K = 0{,}23$, minek következtében az oldott sav protonjainak túlnyomó része már kis víztartalmú elegyekben is H_3O^+-ionok alakjában van jelen. A víztartalom növekedtével tehát a $CH_3OH_2^+$-ionok koncentrációja rohamosan csökken, és a (6) átmenet a $CH_3OH_2^+$-ionok kis koncentrációja következtében már aránylag kis víztartalomnál igen ritkává, az általa okozott vezetőképesség pedig kicsivé válik. Ilyen körülmények között a $CH_3OH_2^+$-ionok gyakorlatilag nem regenerálódhatnak, mert a

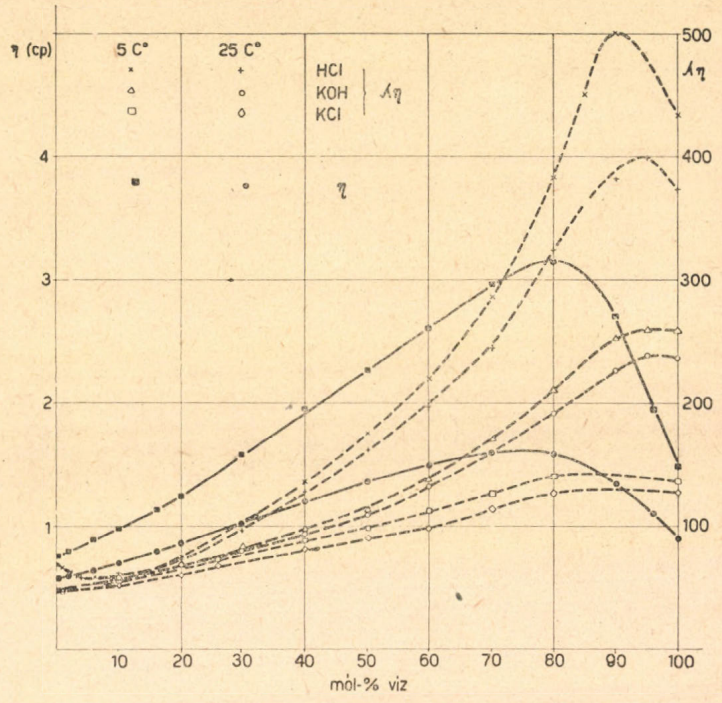
$$H_3O^+ + CH_3OH \longrightarrow H_2O + CH_3OH_2^+ \qquad (8)$$

folyamat energetikai okoknál fogva nem mehet végbe számottevő mértékben. Az (1) folyamat viszont a víz kis koncentrációja folytán csak ritkán következhet be. A protonátmenet okozta a vezetés tehát ilyen körülmények között kicsivé válik, s a „hidrogénionok" mozgékonyságában a H_3O^+-ionok hidrodinamikai vándorlása dominál. Mivel a H_3O^+-ionok hidrodinamikai mozgékonysága nem nagyon különbözik a hasonló nagyságú K^+-ionokétól, ilyen körülmények között a HCl vezetőképessége alig nagyobb, mint a KCl-é. Ez az állapot felel meg a vezetőképesség lapos minimumának 12, illetve 20 mól-százalék víztartalom táján (l. 1. ábrát). A HCl és KCl vezetőképessége között itt is megmaradó kis különbség (l. 2. ábrát) nyilván a H_3O^+- és a K^+-ionok hidrodinamikai sajátságainak eltérésétől származik, amihez az aránylag ritka protonátmenetek is hozzájárulhatnak.

A vezetőképesség minimumának megfelelő állapothoz képest növelve a víztartalmat, növekszik a H_3O^+-ionok és a H_2O-molekulák (vagy ezekből képződött komplexumok) találkozásának valószínűsége az oldatban, vagyis megnő a protonátmenetre alkalmas helyzetek gyakorisága, ezáltal folytonosan nő a protonátadás szerepe az elektromosság vezetésében. — A metanoltartalmat növelve a minimumnak megfelelő állapothoz képest, a $CH_3OH_2^+$ koncentrációja növekszik, gyakoribbá válnak a (6) folyamat számára kedvező találkozások az oldatban, s ennek folytán növekszik a vezetőképesség.

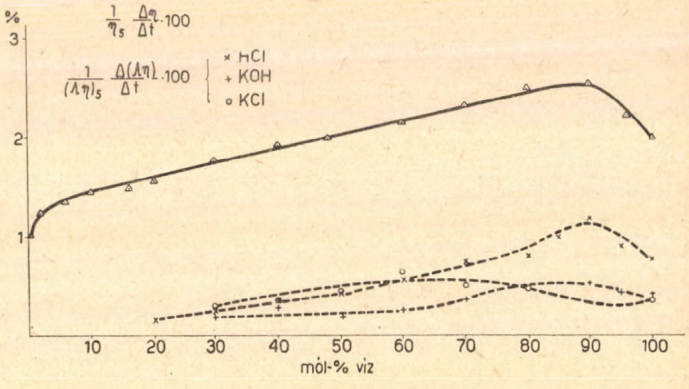
A KOH vezetőképessége tiszta metanolos oldatoktól kezdve mintegy 25 mól-százalék víztartalmú oldatokig párhuzamosan változik a KCl-oldatokéval, ami azt bizonyítja, hogy ilyen körülmények között a OH^--ionok vezetőképességében a hidrodinamikai vándorlás dominál. Nagyobb víztartalmú oldatokban fokozatosan gyakoribbá válik az OH^--ionok és H_2O-molekulák (illetve komplexumaik) olyan helyzete, mely lehetővé teszi a protonátmenet bekapcsolódását a vezetésbe a (2) sematikus bruttóegyenlet szerint. Ennek folytán a OH^- vezető-

[12] *E. Wicke, M. Eigen* und *Ackermann:* Z. phys. Chem., *1.* 342. 1954.



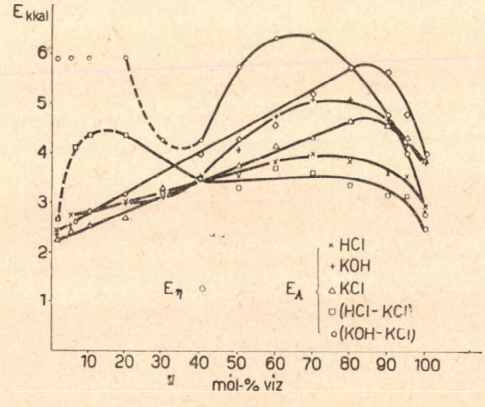
4. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata viszkozitásának (kihúzott görbék) és a $\Lambda\eta$ szorzatnak (szaggatott görbék) változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on



5. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata viszkozitásának (kihúzott görbe) és a $\Lambda\eta$ szorzatnak (szaggatott görbe) hőmérsékleti koefficiense a víztartalom függvényében



6. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldatának 5 és 25 C°-on mért vezetőképességéből és viszkozitásából számított aktiválási energiák változása a víztartalommal

képessége lényegesen megnő a Cl^--ionokéhoz képest, vagyis megnő az extravezetőképesség (l. 2. ábrát).

A HCl- és KCl-oldatok vezetőképességének a víztartalommal való változásában a protonátmenetre alkalmas helyzetek gyakoriságának és természetének változása mellett nagy szerepe van a viszkozitás változásának is. Az ionok hidrodinamikai vándorlására közelítőleg érvényes *Stokes* törvénye: a mozgékonyság fordítva arányos $6\pi\eta r$ szorzattal (hol r a vándorló ion sugara). Ebből az következik, hogy a $\Lambda\eta$ szorzatnak e klasszikus felfogás értelmében állandónak kellene maradni a körülmények változtával (ha r állandó), ami tudvalevően sok esetben kísérletileg helytállónak bizonyult (Walden-szabály).

Tiszta metanolos HCl-oldatokból kiindulva kísérleteink szerint (l. 4. ábrát) a $\Lambda\eta$ szorzat víz hozzáadására csökken, majd 7 mól-% víztartalom táján lapos minimumon áthaladva növekszik, s nagy víztartalmú oldatokban meglehetősen éles maximumon átmenve ismét csökken. A minimumig $\Lambda\eta$ független a hőmérséklettől a vizsgált intervallumban, a minimumom túl 5 C°-on nagyobb az értéke s a maximum is élesebb (de valamivel kisebb víztartalomnál van), mint 25 C°-on.

Tiszta és kevés víztartalmú metanolos KOH-oldatokban $\Lambda\eta$ közelítőleg ugyanakkora, mint KCl-oldatokban, független a hőmérséklettől, s mintegy 10 mól-%-ig a víztartalommal is csak kevéssé változik. A víztartalom növekedtével a KOH-oldatokban $\Lambda\eta$ nagyobb mértékben növekszik, mint KCl-oldatokban, s mintegy 96 mól%-nál lapos maximumon megy át. Mindezen oldatokban 5 C°-on $\Lambda\eta$ nagyobb mint 25 C°-on,

A $\Lambda\eta$ szorzat változásainak értelmezésére rá kell mutatni, hogy kísérleteink körülményei között a Stokes-törvény egyszerű alkalmazásával ellentétben több oknál fogva nem várható e szorzat állandósága. Egyrészt ugyanis az ionok elektromos erőtere megbontja az oldószerben kialakult rövidtávú rendezettséget, s ezáltal az ionok közvetlen közelében csökkenti a viszkozitást. Az ionoktól távolabb e hatás lényegesen kisebb. Másrészt az oldószer és a hőmérséklet változásával megváltozik a szolvatáció mértéke és természete, ami megváltoztatja a vándorló ionok sugarát. Mivel az ionok mozgékonyságát jelentősen befolyásolja a közvetlen közelükben levő oldószerréteg állapota, az ionoknak az oldószer szerkezetét megbontó hatása folytán nagyobb mértékben nőhet meg a mozgékonyság, mint az oldat makroszkopikus viszkozitása alapján várható.

Az ionoknak az oldószermolekulák rendezettségét csökkentő hatására némi következtetés vonható $\Lambda\eta$ változásából a hőmérséklettel. A viszkozitás csökkenését a hőmérséklet emelkedésével ugyanis azokban a folyadékokban, melyekben rövidtávú belső rendezettség van, részben e rendezettség csökkenése okozza. Minél kisebb e rendezettség, annál kisebb a viszkozitás hőmérsékleti koefficiense összehasonlítható körülmények között. Ha tehát az ionok — meglazítván a folyadék szerkezeti elemeit — csökkentik e rendezettséget közvetlen közelükben, akkor a hőmérsékletemelkedés hatására létrejövő csökkenés már csak kisebb lehet, mint az ionok által nem befolyásolt állapotban, mint arra *Gurney*[12] rámutatott. Ebből a szempontból vizsgálva kísérleteink eredményeit (l. 4. ábrát) megállapíthatjuk, hogy mintegy 12 mól-% víztartalomig $\Lambda\eta$ független a hőmérséklettől, vagyis ezen intervallumban az ionoknak a folyadék szerkezetét lazító hatása nem mutatkozik a hőmérsékleti koefficiens értékében*. Feltehető ezek alapján, hogy az ionok erőterének a metanol szerkezetére nincsen a fentiek értelmében megnyilvánuló hatása. $\Lambda\eta$ változása a hőmérséklettel ezek szerint az ionok erőterének vízre (és nem metanolra) kifejtett hatásával függ össze. Minél nagyobb (mintegy 90 mól-%-ig) az oldószer víztartalma, annál nagyobb a hőmérséklet hatása (5 ábra), ami nyilván a víz fokozatosan kialakuló szerkezeti elemeire vezethető vissza.

Az a tény, hogy $\Lambda\eta$ a számottevő mennyiségű vizet tartalmazó KCl-oldatokban kisebb 25 C°-on, mint 5 C°-on, arra enged következtetni, hogy a mozgékonyság növekedése a hőmérsékletemelkedés hatására kisebb arányú, mint a viszkozitás csökkenése. Feltehető, hogy ez — legalább részben — az ionoknak a víz szerkezetét megbontó s az ionmozgékonyság hőmérsékleti koefficiensét csökkentő — fent érintett — hatásától származik. KOH- és különösen HCl-oldatokban azonban a hőmérséklet hatása $\Lambda\eta$ értékére lényegesen nagyobb, mint KCl-oldatokéra — főleg nagy víztartalmú oldatokban —, ami arra utal, hogy e jelenségben szerepe van a protonátmenet útján való vezetésnek is, amire alább még visszatérünk.

A $\Lambda\eta$ szorzatot fentieken kívül az ionokat közvetlenül körülvevő és velük vándorló oldószerburok változása is befolyásolja. Bár e szolvátburoknak nincsen jól definiált mérete (az ionok erőterének az oldószer dipólus-molekuláira kifejtett hatása az ion középpontjától számított távolság négyzetével arányosan csökken, nem várható tehát éles határ), az oldószer összetételének, illetve hőmérsékletének változtával mégis változik a „szolvatált ion" sugara. Ez, *Stokes* törvénye értelmében, hatással van a $\Lambda\eta$ szorzatra. Várható volna, hogy adott oldószerben a hőmérséklet növekedtével a szolvatáció csökken, tehát a mozgékonyság (vezetőképesség) nagyobb mértékben nő, mint amilyen mértékben a viszkozitás csökken. Kísérleteink szerint azonban $\Lambda\eta$ csökken a hőmérséklet emelkedésével, vagyis a hőmérséklet fenti értelmű hatását a szolvatációra egyéb tényezők elfedik.

Az ionokkal együttmozgó szolvátburok állandó hőmérsékleten is változik az oldószer összetételével. Mivel az OH-gyök dipólusmomentuma a víz- és a metanolmolekulában alig különbözik egymástól ($\mu_{H_2O} = 1{,}85 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{CH_3OH} = 1{,}68 \cdot 10^{-18}$ cgs egység), és az ionok erőterének az oldószer molekuláira gyakorolt hatása főleg a OH-gyökre összpontosul, feltehető hogy az ionok vonzó hatása a metanolmolekulákra közel ugyanakkora, mint a

[12] Vö. *R. W. Gurney*: Ionic Processes in Solution, McGraw Hill Publ. Comp., London, 1953. 71. old.

* Az a feltevés, hogy a szolvatáció változása a hőmérséklet emelkedésének hatására éppen kompenzálná a viszkozitás változását az ionok közvetlen közelében, nem látszik valószínűnek.

vízmolekulákra. A metanolmolekulák azonban nagyobbak lévén a vízmolekuláknál, az ionokkal vándorló szolvátburok mérete nő a metanoltartalommal, ami $\Lambda\eta$ csökkenése irányában hat.

HCl- és KOH-oldatokban $\Lambda\eta$ változása a víztartalommal — a szolvatáció fokán és az ionoknak a vízszerkezetre kifejtett hatásán kívül — a vezetőképességnek a protonátmenettől származó részével is kapcsolatban áll, sőt nagyobb víztartalmú oldatokban ez utóbbi hatás dominál.

A viszkozitás hatása a protonátmenet okozta vezetőképességre a folyamat mechanizmusától, illetve attól függ, hogy mely részfolyamat a sebességmeghatározó. Ha — mint *Conway*, *Bockris* és *Linton*[4] vélik — az oldószermolekuláknak az ionokról a víz-, illetve metanolmolekulákra átugró protont követő elfordulása a sebességmeghatározó, akkor a protonátmenettől származó mozgékonyság (u_p) fordítottan arányos a viszkozitással, és annál kisebb, minél nagyobb az oldószermolekulák mérete:

$$u_p \sim \frac{1}{\eta\, a\, b^2} \qquad (9)$$

hol a és b az oldószermolekulák hossz-, illetve keresztméretét jellemző számok.

Mindezek alapján $\Lambda\eta$ változását a víztartalom változtával a következő módon értelmezhetjük: A HCl-oldatban észlelhető minimumnak megfelelő helyen $\Lambda\eta$ alig nagyobb, mint KCl-oldatban, mert itt a „hidrogénionok" vezetőképességét lényegében a H_3O^+-ionok hidrodinamikai vándorlása okozza. A víztartalom növekedtével $\Lambda\eta$ növekszik, nemcsak abszolút értékben, hanem a KCl-oldatokéhoz képest is. Ez a növekedés a szolvátburok méretének változásán kívül, (ami a KCl-oldatokban észlelhető változásokért felelős) a protonátmenet mechanizmusában bekövetkező átalakulás folyománya. Mivel a protonátmenet útján vándorló „hidrogénion" környezetében a víztartalom növekedtével a metanolmolekulákat mind nagyobb mértékben helyettesítik a kisebb vízmolekulák, melyek elfordulása könnyebben megy végbe, $\Lambda\eta$ növekedése nincs ellentétben *Conway*, *Bockris* és *Linton* elméletével. Kvantitatív összehasonlítás azonban egyelőre nem lehetséges, mivel a molekulák elfordulásával kapcsolatos potenciálisenergia-változások metanol jelenlétében még nem ismeretesek. — A 90 mól-% víztartalomnál mutatkozó maximum nyilván ugyanazon okokra vezethető vissza, mint a viszkozitás, illetve hőmérsékleti koefficiense, illetve a vezetőképesség hőmérsékleti koefficiensének maximuma: feltehetően a metanolnak vízzel alkotott laza asszociációs vegyületének keletkezésére. Erre mutat az is, hogy a maximumok alacsonyabb hőmérsékleten nagyobbak, mint magasabb hőmérsékleten, ami megfelel az asszociációfok csökkenésének a hőmérséklet emelkedésével. — A metanoltartalom növekedtével mind több szabad metanol van az elegyben, s ennek folytán az asszociátum sajátságai mindinkább háttérbe szorulnak.

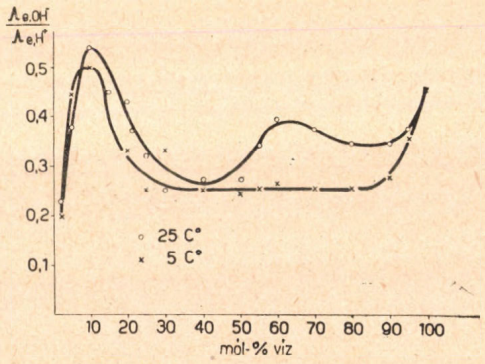
A $\Lambda\eta$ szorzat növekedése HCl-oldatban a minimumtól balra, a $CH_3OH_2^+$-ionok útján való protonátmenet gyakoribbá válásának következménye.

KOH-oldatokban $\Lambda\eta$ nem mutat minimumot, hanem kevés vizet tartalmazó oldószerelegyekben alig tér el a KCl-oldatoknak megfelelő értékektől. Mintegy 20 mól-% víztartalomtól kezdődően azonban nagyobb mértékben növekszik, de nem éri el a HCl-oldatokban észlelhető értéket. Ez megegyezésben van azzal, hogy tiszta metanolban és kevés vizet tartalmazó elegyekben a OH^--ion csupán hidrodinamikai vándorlás útján vezeti az elektromosságot, a protonátmenet csak nagyobb víztartalmú oldatokban kezd hatékonnyá válni. Kis metanoltartalmú oldószerelegyekben KOH-oldatokban is maximumon megy át $\Lambda\eta$, ez azonban igen lapos és valamivel kisebb metanoltartalomnál van, mint HCl-oldatokban.

A HCl- és KOH-oldatok ezen eltérő sajátságainak okaiba némi betekintést ad *Conway*, *Bockris* és *Linton*[4] elmélete. Eszerint a „hidrogénionok" és hidroxilionok protonátmenet útján való áramvezetésében egyaránt a környező oldószermolekuláknak a következő átmenet számára kedvező elfordulása a sebességmeghatározó. A $H_3O^+ - H_2O$ esetben az elfordulást előidéző erő egyrészt az ionnak az oldószer dipólus-molekuláira kifejtett hatása, másrészt az előző protonátmenet folytán egymással szembekerült két OH-kötés taszítása. Az elméleti számítások szerint tiszta vízben ez utóbbiból adódik az elfordulást előidéző összes erő $^3/_4$ része. Az OH^--ionnal kapcsolatos protonátmenetnél viszont nem kerül szembe két OH-kötés, az elfordulást előidéző erő tehát csak a OH^--ionoknak az oldószer dipólus-molekuláira gyakorolt hatása. Mivel az elmélet szerint vízben a mozgékonyságok a hatóerők négyzetgyökével arányosak, várható hogy az OH^--ion protonátmenettől származó mozgékonysága $\sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2}$-szerese a „hidrogénion"-énak.

Ebből a szempontból vizsgálva a $\Lambda\eta$ szorzat változását, arra a következtetésre kell jutnunk, hogy a HCl-oldatokban fellépő éles maximum főleg az OH-kötések szemben-állásával kapcsolatos erőtől származik, a KOH-oldatokban észlelhető lapos maximum pedig az ion — dipólus hatásra vezethető vissza.

Ha elfogadjuk azt a nézetet, hogy a „hidrogénion" és hidroxilion protonátmenet okozta mozgékonyságának nagyságviszonya a fentiek értelmében



7. ábra

A H^+- és OH^--ion extravezetőképessége viszonyának változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on HCl és KOH különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldatában

attól függ, hogy milyen viszonyban van a szemben álló OH kötések taszítóereje az ionoknak az oldószer-dipólusokra kifejtett erejével, akkor a mozgékonyságok változásából következtethetünk ezen erők változására. Mivel a „hidrogénion" protonátmenet okozta vezetőképességét közelítőleg a $\Lambda_{HCl} - \Lambda_{KCl}$ különbség, a hidroxilionét a $\Lambda_{KOH} - \Lambda_{KCl}$ különbség adja meg, e két erő viszonyáról a $\frac{\Lambda_{KOH} - \Lambda_{KCl}}{\Lambda_{HCl} - \Lambda_{KCl}}$ hányados tájékoztat, melynek függését az oldószer összetételétől a 7. ábra mutatja. Tiszta vízben e hányados 25 C°-on 0,44, közelítő megegyezésben *Conway*, *Bockris* és *Linton* elméleti számításaival. 5 C°-on e hányados csak valamivel kisebb: 0,42. A metanoltartalom függvényeként az extravezetőképességek fenti viszonya két minimumon (egy élesebben 86 mól-% és egy laposabban 30—40 mól-% víztartalomnál és két maximumon (65—70 és 10 mól-% víztartalomnál) látszik átmenni. Meg kell azonban jegyezni, hogy a kis víztartalmú oldatokra vonatkozó hányados értéke nemcsak kísérletileg bizonytalan (mivel nagy számok kis különbségéből vannak számítva), hanem elvileg sem irányadó. Kis víztartalmú oldatokban ugyanis a OH^--ionokkal kapcsolatban nem jön létre számottevő mértékben protonátmenet útján való vezetés, s ezért a szóban levő hányados nem ad betekintést az erőviszonyokba. — Az extravezetőképességek hányadosának alakulásából nagy víztartalmú oldatokban arra lehet következtetni, hogy az ionoknak az oldószer dipólusaira gyakorolt hatása az OH-ionok egymásra kifejtett hatásához viszonyítva csökken a metanol hozzáadására, s a 86 mól-% táján észlelhető minimum a metanol és víz között létrejövő asszociátum rovására írható.

Kísérleteink fent tárgyalt eredményei nem állanak ellentétben *Conway*, *Bockris* és *Linton* elméletével, azonban még nem elégségesek a protonátmenet mechanizmusának — különösen pedig a sebességmeghatározó lépés természetének — tisztázására. Folyamatban levő további kísérleteinkkel, más alkoholok vízzel való elegyeiben uralkodó viszonyokon kívül, nem ionizáló oldószereknek vízzel alkotott elegyeiben kívánjuk vizsgálni a protonátmenet útján való vezetés kialakulását, továbbá közelebbről tanulmányozzuk a hőmérséklet hatását, figyelemmel a víz szerkezetének hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező átalakulására.

Összefoglalás

Metanol—víz elegyekben oldott 0,01 n HCl-oldatok moláris vezetőképességének mint a víztartalom függvényének minimuma 5 C°-on 20 mól-%, 25 C°-on 12 mól-% víztartalmú oldatban (1. ábra). van. E minimális vezetőképesség gyakorlatilag a H_3O^+-ionok hidrodinamikai vándorlásának felel meg. A metanoltartalom növekedtével a $CH_3OH_2^+$-, a víztartalom növekedtével a H_3O^+-ionok útján való protonátmenet növeli a vezetőképességet. A KOH- és KCl-oldatokban 40—60 mól-% víztartalomnál van a vezetőképességnek lapos minimuma, ami a viszkozitás maximumával van összefüggésben.

A OH^--ionok mintegy 25 mól-% víztartalomig hidrodinamikai vándorlással vezetik az áramot, a víztartalom további növekedésével fokozatosan előtérbe lép a protonátmenet.

A vezetőképesség hőmérsékleti koefficiense mindhárom vizsgált elektrolit oldatában növekszik a víztartalommal 80—90 mól-%-ig (3. ábra), azon túl csökken.

A „hidrogénion" és hidroxilion extravezetőképességének (vagyis a $\Lambda_{e,\,H^+} = \Lambda_{HCl} - \Lambda_{KCl}$, illetve $\Lambda_{e,\,OH^-} = \Lambda_{KOH} - \Lambda_{KCl}$ különbségnek) a hőmérsékleti koefficiense (3. ábra) általában nagyobb, mint a teljes vezetőképességé. Előbbi mintegy 10—80 mól-% vízkoncentráció-intervallumban kevéssé függ a víztartalomtól, ennél kisebb és nagyobb víztartalommal csökken. A hidroxilion extravezetőképességének hőmérsékleti koefficiense mintegy 75 mól-% víztartalmú oldatban mutat maximumot.

Metanol—víz elegyekben 0,01 n HCl-, KOH- és KCl-oldatok viszkozitása 5 és 25 C°-on közelítőleg egyenlő egymással (4. ábra). A viszkozitás hőmérsékleti koefficiense széles intervallumban közelítőleg lineárisan változik a víztartalommal (5. ábra), kis víz-, illetve metanoltartalmú oldatokban azonban rohamosan csökken.

A vezetőképesség aktiválási energiájának hozzávetőleges értéke (6. ábra) a tiszta metanolnak megfelelő mintegy 2,3 Kkal./mól értékről egyenletesen nő HCl-oldatban 4,6-ig KOH-oldatban 5,1-ig, KCl-oldatban 4,6-ig, mely értékeket 75—85 mól-% víztartalomnál érik el, majd újra csökken az aktiválási energia. Hasonlóan változik a viszkozitás aktiválási energiája 2,2—5,8 Kkal./mól értékig 85 mól-% víztartalmú oldatokban, majd újra csökken. — A „hidrogénion" extravezetőképességének aktiválási energiája 30—80 mól-% víztartalomig közelítőleg független a víztartalomtól, azon túl csökken. A hidroxilion extravezetőképességének aktiválási energiája nagyobb, s 65 mól-% víztartalomnál maximuma van (mintegy 6,4 Kkal./mól)

A $\Lambda\eta$ szorzatnak HCl-oldatban mintegy 6 mól-% víztartalomnál minimuma s 92 mól-%-nál maximuma van. KOH- és KCl-oldatokban $\Lambda\eta$ általában monoton változik a víztartalommal, csupán nagy víztartalomnál mutatkozik igen lapos maximum (4. ábra). A hőmérséklet, 5 és 25 C° között, mintegy 15 mól-% víztartalomig gyakorlatilag nincs hatással $\Lambda\eta$ értékére, a víztartalom további növekedtével az 5 C°-nak megfelelő érték fokozatosan nagyobbá válik a 25 C°-on mérthez képest (4. ábra). A különbség főleg HCl-oldatokban nagy.

A kísérletek arra engednek következtetni, hogy az ionok elektromos erőtere a vizsgált oldatokban a metanol szerkezetére nincsen a vizsgált szempontból számottevő hatással, a víz szerkezetét fellazító hatás viszont annál nagyobb, minél nagyobb a víztartalom.

A „hidrogénion" és hidroxilion extravezetőképességének hányadosából arra lehet következtetni, hogy tiszta vizes oldatokhoz metanolt adva, az ionoknak az oldószer dipólus-molekuláira gyakorolt hatása csökken a szembenálló OH-kötések egymásra kifejtett taszító hatásához képest.

Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen I. Leitfähigkeit von Salzsäure, Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid und deren Viskosität in Methanol-Wassergemischen bei 5° und 25° C. *T. Erdey-Grúz, E. Kugler* und *A. Reich*

Die molaren Leitfähigkeiten der 0,01 n HCl^- Lösungen in Methanol-Wassergemischen weisen in Abhängigkeit vom Wassergehalt ein Minimum auf. Dieses Minimum liegt bei einer Temperatur von 5° C bei einem Wassergehalt von 20 Mol%, bei einer Temperatur von 25° C bei einem Wassergehalt von 12 Mol%. (Siehe Abb. 1.) Diese minimale Leitfähigkeit entspricht praktisch der hydrodynamischen Wanderung der Hydroxoniumionen. Bei einer Zunahme des Methanolgehaltes wird die Leitfähigkeit durch den Protonenübergang von den $CH_3OH_2^+$-Ionen, bei der Zunahme des Wassergehaltes durch den Protonenübergang von den H_3O^+-Ionen erhöht. Bei KOH- und KCl-Lösungen liegt das flache Minimum der Leitfähigkeit bei einem Wassergehalt von etwa 40—60 Mol%, dieses steht mit dem Maximum der Viskosität im Zusammenhang.

Die OH^--Ionen leiten den Strom bis zu einem Wassergehalt von etwa 25 Mol% durch hydrodynamische Wanderung, wobei bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes der Protonenübergang graduell in den Vordergrund tritt.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nimmt in den Lösungen aller drei untersuchten Elektrolyte mit dem Wassergehalt bis zu etwa 80—90 Mol% zu (siehe Abb. 3), darüber hinaus jedoch ab.

Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeiten des „Wasserstoffions" und Hydroxylions (d. h. der Differenzen von $\Lambda_{e,H^+} = \Lambda_{HCl} - \Lambda_{KCl}$ bzw. $\Lambda_{e,OH^-} = \Lambda_{KOH} - \Lambda_{KCl}$) liegt im allgemeinen höher als der der totalen Leitfähigkeit (siehe Abb. 3). In dem Intervall von etwa 10—80% Wassergehalt ist ersterer von den Wassergehalt annähernd unabhängig, während er bei niedrigeren oder höheren Wassergehalten abnimmt. Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions weist bei einem Wassergehalt von etwa 75 Mol% ein Maximum auf.

Die Viskositäten der 0,01 n Lösungen von HCl, KOH und KCl in Methanol-Wassergemischen sind bei Temperaturen von 5° und 25° C einander annähernd gleich (siehe Abb. 4). Der Temperaturkoeffizient der Viskosität ändert sich mit dem Wassergehalt in einem breiten Intervall annähernd linear (siehe Abb. 5), während er in Lösungen geringen Wasser- bzw. Methanolgehaltes rapid abnimmt.

Der approximative Wert der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit (siehe Abb. 6) nimmt von dem, dem reinen Methanol entsprechenden Wert von 2,3 kcal/Mol gleichmässig zu und zwar in den HCl-Lösungen bis zu 4,6, in KOH-Lösungen bis zu 5,1 und in KCl-Lösungen bis zu 4,6 kcal/Mol. Diese Werte werden bei einem Wassergehalt von etwa 75—85 Mol% erreicht, während über diesem Wassergehalt die Aktivierungsenergie wieder abnimmt. In einer ähnlichen Weise ändert sich die Aktivierungsenergie der Viskosität von 2,2 bis zu einem Werte von 5,8 kcal/Mol in 85 Mol% wassergehaltigen Lösungen, um darüber hinaus wieder abzunehmen. Die Aktivierungesenergie der Extraleitfähigkeit des „Wasserstoffions" ist in einem Intervall von 30—80 Mol% Wassergehalt von diesem annähernd unabhängig, während sie darüber hinaus abnimmt. Die Aktivierungsenergie der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions ist grösser, und weist bei einem Wassergehalt von 65 Mol% ein Maximum auf (ungefähr 6,4 kcal/Mol).

Das Produkt $\Lambda\eta$ weist in HCl-Lösungen bei einem Wassergehalt von 6 Mol% ein Minimum und bei einem Wassergehalt von 92 Mol% ein Maximum auf. In den KOH- und KCl-Lösungen ändert sich das Produkt $\Lambda\eta$ in allgemeinen monoton mit dem Wassergehalt, und erst bei einem hohen Wassergehalt kann ein äusserst flaches Maximum beobachtet werden (siehe Abb. 4). Bis zu einem Wassergehalt von etwa 15 Mol% und in einem Temperaturintervall von 5°—25° C wird der Wert des Produktes $\Lambda\eta$ von der Temperatur praktisch nicht beeinflusst, während bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes der dem 5° C entsprechende Wert im Vergleich mit dem bei 25° C gemessenen Wert graduell zunimmt. (Siehe Abb. 4.) Die Differenz zeigt besonders in den HCl-Lösungen hohe Werte.

Die Versuche zeugen dafür, dass das elektrische Kraftfeld der Ionen in den untersuchten Lösungen auf die Struktur des Methanols keinen wesentlichen Einfluss ausübt, während die, die Struktur des Wassers auflockernde Wirkung um so stärker wird, je höher der Wassergehalt ist.

Aus dem Quotienten der Extraleitfähigkeiten des »Wasserstoffions« und Hydroxylions kann gefolgert werden, dass beim Versetzen der reinen wässerigen Lösungen mit Methanol die Wirkung der Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, im Vergleich mit der Stosswirkung der einander gegenüberstehenden OH-Bindungen, abnimmt.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1957. I. 10.

Az ezüstoxalát termikus bomlása

SZABÓ ZOLTÁN és BÍRÓNÉ SUGÁR EDIT

Az ezüstoxalát termikus bomlása már számos vizsgálat tárgya volt. Indokolja ezt az érdeklődést az a körülmény, hogy ez a bomlás rendkívül változatos módon, a külső körülmények által igen sokféleképpen befolyásolható reakciókban zajlik le. Ezzel magyarázható, hogy annak ellenére, hogy a reakciónak csak két végterméke van, a színezüst és a széndioxid, tehát feltehetően a közbeeső elemi lépcsők száma sem lehet nagy, mégis a bomlás mechanizmusa, méginkább a kemizmusa mind a mai napig nincs egyértelműen megállapítva.

Számos kutató vizsgálatai közül csak *MacDonald*[1] eredményeit emeljük ki, aki a reakciónak néhány alapvető jellegzetességét állapította meg. Ő rámutatott a lecsapás körülményeinek és a feleslegben alkalmazott ionnak a befolyására, a diszperzitásfok jelentőségére, továbbá a környezet hatására. *MacDonald* megvizsgálta a sugárzás befolyását is és ezeket a vizsgálatokat újabban tovább fejlesztették *Finch*, *Jacobs* és *Tompkins*[2] kutatásai.

A kísérleti eredményeket különböző sebességi egyenletekkel kísérelték meg approximálni és ebből a folyamat mechanizmusára következtetéseket levonni. Így pl. a *Garner*[3] által javasolt $\log p = k\,t +$ + konst., illetve a $\log (\mathrm{d}p/\mathrm{d}t) = k\,t +$ konst. egyenleteket használták fel, amelyek azonban lényegileg a Szemjonov-féle[4], az elágazó láncreakciók sebességére vonatkozó egyenletnek a $w = a\,e^{\varphi t}$-nek a változatai. Az ugyancsak *Garner*[5] által számos esetben helyesnek talált $p = a\,t^m$ egyenlet — bár szemléletes geometriai elképzelés alapján van levezetve —, tulajdonképpen a fenti egyenleteknek egy-egy szakaszára érvényes approximációt jelent. Lényegesebb a *Prout* és *Tompkins*[6] által bevezetett módosítás : $\log p/(p_f - p) = k\,t +$ + konst., amelynél a végső nyomás bevezetésével a függvény exponenciális növekedésének határt szabnak. Ez egyenes következménye annak, hogy a kiindulási anyag állandóan fogy. Mindezeknek az egyenleteknek a levezetése azonban mechanisztikus feltételek alapján történt, amennyiben a reakció tovaterjedésének okát a felhalmozódott bomlási termékek miatt fellépett feszültségekben látták. Kétségtelen, hogy *Prout* és *Tompkins* gondolata lényeges szerepet játszhat a szilárd fázisban lezajló folyamatok kialakulásánál, de a reakció mechanizmusának, még kevésbé kemizmusának teljes leírására nem elegendő. A folyamatokat meglehetősen uniformizálják és nem vetnek számot a különböző kondicionálási lehetőségek által mutatott befolyásokkal.

Abból a tényből kiindulva, hogy az ilyen szilárd fázisban lefolyó degenerált robbanás jellegű folyamatok kinetikus görbéje sok hasonlóságot mutat a degenerált gázrobbanások kinetikus jellegzetességeivel, megkíséreltük az ezüstoxalát termikus bomlásának kinetikájánál is a négylépcsős mechanizmus módszerét alkalmazni[7].

A négylépcsős mechanizmus alapján végzett kinetikai analízisnél az összetett kémiai reakciók elemi folyamatait a start, a láncfolytatás, a láncelágazás és a láncletörés kategóriába osztjuk be és mindenik kategóriából csak egy elemi folyamatot, mint sebességmeghatározó lépcsőt, veszünk figyelembe. Ezáltal a folyamat differenciálegyenlete annyira leegyszerűsödik, hogy az numerikusan mindig integrálható. Reméltük még, — hogy a további kondicionált kísérletek adatait is figyelembe véve — a folyamat kemizmusára is közelebbi felvilágosítást kapunk.

Kísérleti vizsgálatainkat a következő szempontok alapján rendeztük be. A vizsgálatokhoz lehetőleg egységes anyagot kell készíteni. A négylépcsős mechanizmus homogén reakciókra érvényes, itt legalább azt akartuk elérni, hogy a rendszerünk homodiszperz legyen. A láncreakció kemizmusának felderítéséhez a befagyasztott és újra folyamatba hozott kísérletek adják sokszor a legértékesebb felvilágosításokat. Ilyen befagyasztásokat végeztünk a kinetikus görbének mind a felszálló, mind a leszálló ágán. A reakció körülményei a jelenlevő gázok kondicionáló hatása ugyancsak az aktív köztitermék természetéről ad felvilágosítást. Részletes vizsgálatnak vetettük alá tehát ezt a befolyásolási lehetőséget is. Végül kísérleteinket a kiindulási anyag és a reakciótermék mikroszkópi és elektronmikroszkópi vizsgálatával egészítettük ki.

Kísérleti anyagok előkészítése. Mivel az előző irodalmi adatok szerint az ezüstoxalát elkészítésének döntő befolyása van a folyamat lezajlására, ezért a lehető legnagyobb gondot fordítottunk arra, hogy a kísérleti anyag elkészítése a lehető legjobban ellenőrzött és azonos körülmények között történjék. Bár a szemcsenagyság nem befolyásolja elsődlegesen a kinetikát, mégis igyekeztünk lehetőleg homodiszperz terméket előállítani, mert azt reméltük, hogy ebben az esetben lesz az adszorbeált vagy okkludált idegen anyagtartalom is a legkisebb. Igyekeztünk továbbá elkerülni a reagáló anyagok időleges és relatív feleslegét is, hogy az ezüstoxalát bomlásának kinetikáját lehetőleg ezek zavaró hatásaitól függetlenül tanulmányozhassuk. Ezt a két célt legkönnyebben és egyidejűleg az *Andreasen* szerint végzett lecsapással értük el. A kiindulási oldatokat az ammóniumoxalátot és az ezüstnitrátot egyenlő

[1] *J. Y. MacDonald* : J. Chem. Soc. (London), 832. 1936. ; J. Chem. Soc. (London), 273. 1937.
J. Y. MacDonald and *C. N. Hinshelwood* : J. Chem. Soc. (London), 2764. 1925.

[2] *A. Finch, P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins* : J. Chem. Soc. (London), 2053. 1954.

[3] *W. E. Garner* : J. Chem. Soc. (London), 1393. 1933.

[4] *N. Szemjonov* : Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford, 1935.

[5] *W. E. Garner* : Trans. Faraday Soc., *50*. 254. 1954.

[6] *E. G. Prout, F. C. Tompkins* : Trans. Faraday Soc., *40*. 488. 1944.

[7] *Z. G. Szabó* : Z. Elektrochem., *59*. 1038. 1955.

koncentrációra állítottuk be és egy-egy Andreasen-féle bürettába töltve egyenlő kifolyási sebességgel engedtük őket össze úgy, hogy a két folyadéksugár még a levegőben találkozzék. A csapadékos folyadékot KPG keverővel élénk mozgásban tartott desztillált vízben fogtuk fel.

Így minden időpillanatban egyenértékű anyagok hatottak egymásra. A leválasztás alatt a laboratóriumban gyenge vörös világítást létesítettünk, olyan intenzitással, amennyi a preparatív munkához feltétlenül szükséges volt. A már leválasztott anyagot még 10 percig kevertük, majd sötét helyen 24 órán át állni hagytuk. A folyadék tisztáját leöntve, a csapadékot G 3-as jenai üvegszűrőn szűrtük, 10—12-szer kétszer desztillált vízzel átmostuk, majd 20 percig levegőt szívattunk át rajta. Ezután a szűrőt foszforpentoxiddal töltött vákuumexszikkátorban helyeztük el. Az exszikkátort leszívattuk és az anyagot továbbra is sötét helyen tároltuk. A nedvességtartalom fokozatosan csökkent, és kb. 5 hónap volt szükséges ahhoz, hogy a kísérleti anyagunk olyan mértékben kiszáradjon, amellyel mérhető sebességű és reprodukálható mérések végezhetők.

Ilyen módszerrel 0,6 és 0,2 n koncentrációjú oldatokból választottunk le ezüstoxalátot. Készítettünk olyan preparátumokat is, amelyeknél az előbbi koncentrációk mellett az egyik vagy másik reagens a lecsapás pillanatában meghatározott feleslegben volt.

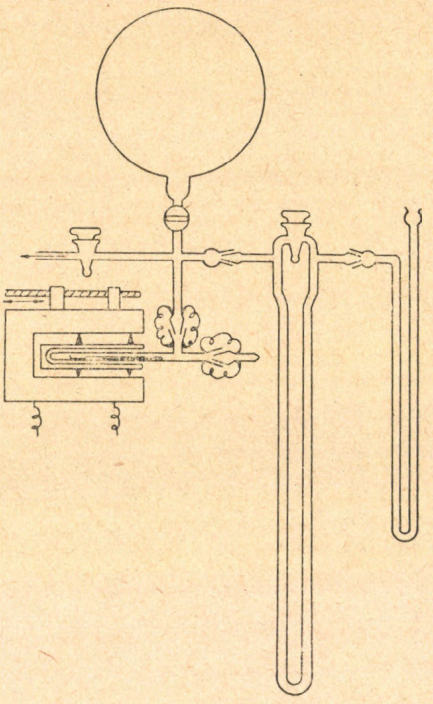
A kísérleti anyagok egy részénél a kezdeti gócok számát megvilágítással úgy növeltük meg, hogy az *Andreasen* szerinti leválasztás közben a két folyadéksugár találkozási helyét és az üvegkádban levő csapadékos oldatot felülről 500 wattos kvarclámpával 3 percen át megvilágítottuk. A csapadékrészecskéket tehát már keletkezésük pillanatában is érte besugárzás. Az anyag további kezelése szokásos módon gyenge vörös világítás mellett történt.

A készülék leírása

A reakcióteret egy vízszintes jenai üvegcső képezte, amelyre elektromos fűtésű henger alakú kemencét lehetett sínen rágördíteni. A reakciócső normál csiszolattal három ágú, ugyancsak csiszolatokkal ellátott csőrészhez csatlakozott, mely a berendezés többi részével való kapcsolatot biztosította (1. ábra).

Az egyik elágazás a készülék leszívatását szolgálta, kapcsolatban volt egy McLeod-manométeren át olajszivattyúval és Hg diffúziós pumpával. A másik elágazás az apiezon olajjal töltött, felül csappal ellátott differenciálmanométerrel s egy utána kapcsolt higannyal töltött U-manométerrel volt összekötve. A harmadik ágat a kondicionáló gázt tartalmazó lombikkal lehetett összekapcsolni.

A reakcióedényben uralkodó hőmérsékletet a cső falához erősített higanyos hőmérőn olvastuk le. A hőmérséklet állandósítása és a cső rögzítése érdekében a reakcióedényt nem közvetlenül az elektromos kályha meglehetősen tág légterében helyeztük el, hanem egy pontos furatokkal ellátott, kb. 1 cm falvastagságú alumíniumblokkba toltuk, melynek alkotóján kiképzett tüskék biztosították



1. ábra
A készülék rajza

a kályha vascsövében történő koncentrikus elhelyezkedést. A blokk nagy hőkapacitása és jó hővezetőképessége a reakcióedény állandó és egyenletes hőmérsékletét biztosította.

Kísérleti eljárás

Kis ezüst csónakba 100—200 mg ezüstoxalátot mértünk, a reakciócső elejére helyeztük, a normálcsiszolat beillesztésével a rendszert lezártuk és 10^{-4} Hg-mm vákuumra leszívattuk, majd a csónakot a fűtött térbe toltuk. Ettől a pillanattól kezdve stopperral mértük az időt, a differenciálmanométerrel pedig a hő hatására felszabaduló széndioxid nyomásának növekedését. A kísérlet befejezésekor a manométer csapját kinyitottuk és a végső nyomást — amiből a reakciótér ismerete esetén a keletkezett gázmennyiség kiszámítható — a higanyos U-manométeren olvastuk le.

Kondicionáló gázok jelenlétében végrehajtott kísérleteknél a rendszert előbb kétszer-háromszor átöblítettük a kérdéses gázzal, s csak azután állítottuk be a kívánt nyomást.

Az anyag a körülményektől függően vagy felrobbant, s ekkor sárga, szürke vagy lilás árnyalatú kolloid ezüstréteget hozott létre a reakciócső falán vagy lassú bomlást szenvedett. Az első esetben rövid lappangási idő után a reakciósebességi függvény görbéje exponenciálisan emelkedett a robbanás bekövetkezéséig. A második esetben ugyancsak bizonyos lappangási idő után exponenciális emelkedést, inflexiót, majd maximumot mutatva a görbe lényegesen enyhébb lejtésű ágban szállt le, mint amilyen a felemelkedés volt. A teljes reakciót tehát robbanásnál célszerűen két, a lassú bomlásnál három szakaszra oszthatjuk: a lappangási időre („time lag"), amely alatt nyomás-

növekedés nem észlelhető, indukciós periódusra, amely alatt a sebességi függvény görbéjének a robbanásig vagy sebességmaximumig exponenciálisan emelkedő szakaszát értjük és a lassú bomlásoknál a monoton csökkenő reakciósebesség szakaszára.

Kísérletek a robbanási és a nem-stacionárius lassú tartományban

Az ezüstoxalát bomlási folyamatát és ezzel kapcsolatban az indukciós periódus hosszát, a kinetikus görbe meredekségét — mint már említettük — számos körülmény befolyásolja. Az általunk vagy a korábbi szerzők által vizsgált tényezőket az alábbi pontokban foglalhatjuk össze :

1. A preparátum elkészítésének módja,
2. az összetevők koncentrációja,
3. az összetevők aránya,
4. besugárzás hatása,
5. nedvességtartalom,
6. az anyag eloszlása (tömöttsége) a kísérlet alatt,
7. a vizsgált anyag mennyisége,
8. a vizsgált anyag kora,
9. a reakciótermék jelenléte,
10. a reakcióedény anyaga,
11. a higanygőzök és kénvegyületek jelenléte,
12. a reakció hőmérséklete,
13. a reakció megszakítása és újra folytatása,
14. a kondicionáló gázok jelenléte.

1. A preparátumkészítés módjáról és jelentőségéről már a korábbi fejezetben beszéltünk. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy ha nincsenek jelen idegen gázok, akkor — mint *McDonald*[1] megállapította — a nagy kristályok teljesen hasonló kinetikus görbéket adnak, mint a kicsik. Ebből az következik, hogy nincs lényeges különbség a nagy kristályok belső felülete és a mikrokristályok külső felülete között. Levegő jelenlétében valami hatás észrevehető volt a nagy kristálynál, mert azon csatornákon át, amelyeken keresztül a bomlásban levő anyagból a CO_2 távozott, az O_2 is be tudott hatolni. Ez a probléma mikrokristályoknál is fennáll.

2. A reagensek koncentrációjának hatását 0,6 és 0,2 n oldatokból készült preparátumokon vizsgáltuk, amelyeket 175 C° hőmérsékleten 200 Hg-mm nyomású oxigén-atmoszférában bontottunk el*.

1. táblázat

A lecsapó oldatok koncentrációjának hatása a sebességre

n	t, C°	Iránytangens	Ké. :
0,6	175	1,05	
		1,08	
		1,14	1,15
		1,13	
		1,19	
		1,32	
0,2	175	1,42	
		1,74	
		1,83	1,65
		1,70	
		1,57	

Az eredmények a $\log p - t$ összefüggés alapján nyert iránytangensek értékeiben hasonlíthatók össze.

Amint a táblázatból látható, a hígabb oldatból készült anyag bomlása gyorsabb, mint a töményebb oldatokból készítetté.

3. Az általunk felhasznált lecsapási eljárásnál az összetevők arányának befolyását számszerűen illusztrálja az alábbi táblázat.

2. táblázat

Az ionkoncentráció-arányok hatása az indukciós periódus hosszára

n	Ionkoncentráció-viszony, Ag : O	Ind. per. , ké. :
0,6	1 : 1	3′ 44″
0,6	1 : 1,5	2′ 50″
0,6	1,5 : 1	12′ 40″
0,2	1 : 1	3′ 9″
0,2	1 : 1,5	2′ 52″
0,2	1,5 : 1	13′ 11″

Ezek az adatok is megerősítik az irodalmi utalásokban már megállapított tényt, hogy az ezüstfelesleg — ami egyúttal nitrátfelesleg is — lassítja, míg az oxalátfelesleg megnöveli a reakció sebességét.

Megjegyzendő, hogy $AgNO_3$-felesleg esetén a hatásért a NO_3^--ion felelős, ami úgy bizonyítható, hogy a lecsapás $NaNO_3$ jelenlétében történik $AgNO_3$-felesleg helyett. Még nagyobb mértékű a szulfát-ion stabilizáló hatása, amit azzal értelmezhetünk, hogy erről még nehezebben szakítható le az elektron és az ütközés vele eredménytelen marad.

4. A besugárzott preparátumok az eddigi tapasztalatoknak megfelelően — szemben a meg nem világított anyaggal — lényegesen rövidebb lappangási időt mutattak. Besugárzás hatására az aktív centrumok száma jelentősen megnövekedett, amelyekből kiindult reakcióláncok jellemző paraméterei azonban már nem sokkal különböznek a normális kísérletek gyorsulását meghatározó tényezőktől.

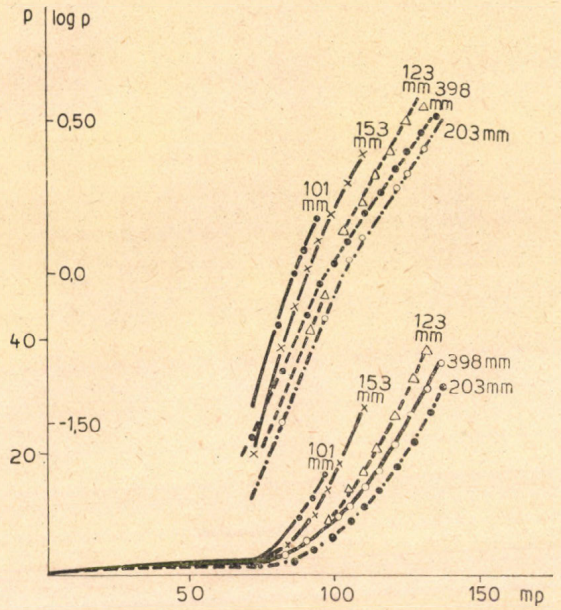
3. táblázat

Megvilágítás hatása a reakció jellemző adataira

Súly, g	„Time lag" mp	Ind. per., mp	Összidő, mp	tgα	
0,1430	100	22	122	3,00	
0,1128	60	49	109	2,00	Megvilágítatlan
0,1046	60	39	99	2,40	anyag
0,1004	75	29	104	2,00	
0,1119	75	63	138	2,00	
0,1533	60	26	86	3,22	
0,1301	40	36	76	2,60	Megvilágított
0,1298	45	45	90	2,00	anyag
0,1206	40	63	103	2,00	
0,1015	30	58	88	1,60	

* Ezeket a kísérleteket *Nagy József* egyetemi tanársegéd végezte el.

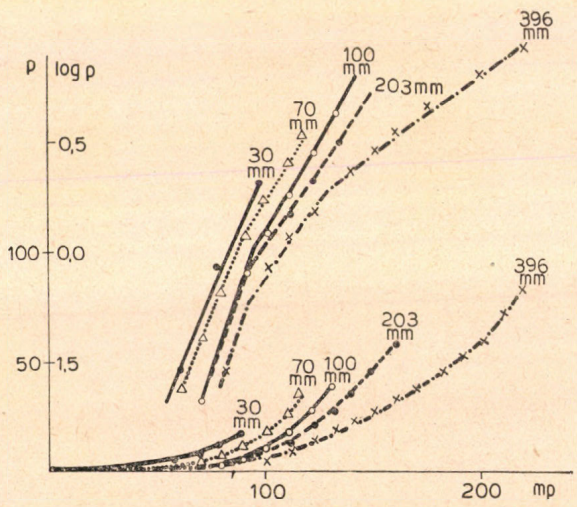
A 3. táblázat mutatja a „time lag", az indukciós periódus, valamint a teljes reakció időtartamát másodpercekben különböző súlyú be nem sugárzott és besugárzott anyagokra vonatkozóan. Egyúttal az utolsó rovatban a log p — idő egyenes hajlásszögét is feltüntettük, amely nem változott észrevehető mértékben.



2. ábra

Kísérletek besugárzatlan anyaggal, oxigén-atmoszférában

Ha kísérleteinket nem vákuumban, hanem kisebb nyomású oxigén-atmoszférában végeztük és a kísérleti adatokat log p — idő koordinátarendszerben ábrázoltuk, az egyenesek egy bizonyos oxigén-nyomás mellett törést mutattak. A besugárzott anyagoknál egyébként azonos körülmények között a töréspont már kisebb oxigén-koncentráció mellett bekövetkezik. Nagyobb oxigén-nyomás mellett pedig két töréspont is megállapítható (2. és 3. ábra).



3. ábra

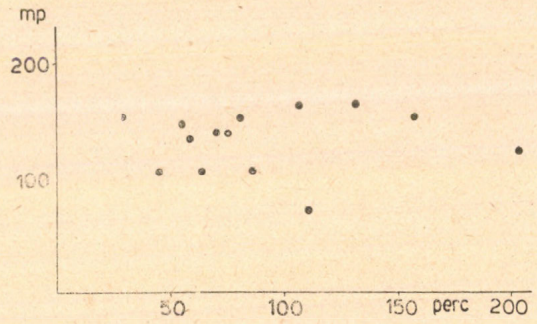
Kísérletek besugárzott anyaggal, oxigén-atmoszférában

5. A készítmény nedvességtartalma természetesen lényegesen befolyásolja a bomlás kimenetelét. Ugyanis, ha az ezüstoxalátot készítése után nem hagytuk legalább 5—6 hónapig állni a foszforpentoxidot tartalmazó exszikkátorban, akkor a mérési eredményeink reprodukálhatatlanok voltak, és az egyébként alacsonyabb hőmérsékleten (144°) már robbanó minták még 170 C° körüli hőmérsékleten is meglehetősen stabilisaknak mutatkoztak.

A nedvességtartalom befolyásával kapcsolatban merülhet fel a következő probléma:

A minta lemérése alatt bekövetkező nedvesedés gyakorol-e valami hatást a folyamatra, vagy sem?

A 7—8 hónapig már evakuált és foszforpentoxidot tartalmazó exszikkátorban tartott anyagunkat teljesen száraznak tekintettük, és ezt kondicionáltuk úgy, hogy különböző időtartamokra olyan exszikkátorba helyeztük át, amelybe kristályos kalciumkloridot tettünk. Az így előkészített anyagot vákuumban 180 C°-on elrobbantottuk és így észleltük a robbanás bekövetkezéséig eltelt időt, az indukciós periódust. A folyós kalciumklorid tenziójában különböző ideig (maximálisan mintegy 15 óráig) kondicionált anyag indukciós periódusa 130 mp körül mintegy $\pm$ 35 mp-nyi ingadozással rendszertelenül alakult ki (4. ábra).



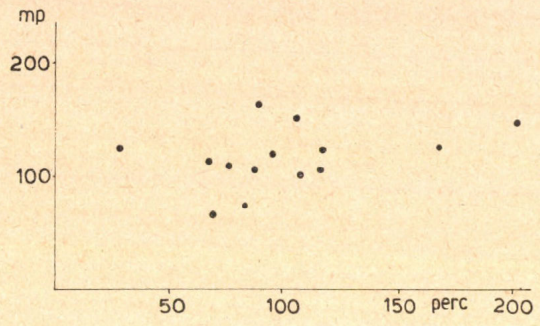
4. ábra

Kristályos $CaCl_2$ fölött előkészített minták indukciós periódusának változása a kondicionálás idejével szemben ábrázolva

Az eredeti száraz anyag közepes indukciós periódusa 127 mp volt. Miután az eltérés a kísérleti hibák határán belül esett, ezért a következő nedvességkondicionálást 18 Hg-mm vízgőztenziójú térben folytattuk le (5. ábra). A kondicionálás hatása nem mutatkozott egyértelműnek. Annyi azonban ezekből a kísérletekből is megállapítható volt, hogy a minta lemérése alatt bekövetkező esetleges vízgőzadszorpció nem befolyásolhatja a kísérlet eredményét.

6. Bár az ezüstoxalát termikus bomlására vonatkozó előző vizsgálatokból inkább az a következtetés vonható le, hogy a bomlás az egyes kristályokon önállóan folyik le, és nem terjed át egyik kristályról a másikra, tehát az anyag eloszlatása a csónakban (tömöttsége) nem befolyásolja lényegesen a folyamat lezajlását, mégis, tekintve, hogy más szilárd anyagok termikus bomlásánál ennek a tényezőnek is fontos szerep jutott, ha másban nem is, az önmelegedés mértékében, célszerűnek látszott ezt a hatást is közelebbről meg-

vizsgálni. Mikrokristályos anyagunkat az egyik mérési sorozatban lazábban, a másikban összenyomva helyeztük el az ezüst csónakban. A kísérleti



5. ábra
18 Hg-mm vízgőztenziójú térben történő előkészítés idejének az indukciós periódusra gyakorolt hatása

eredmények szerint, amelyeket 180 C°-on vákuumban (kezdeti nyomás 10^{-4} Hg-mm) 200 mg-nyi anyagmennyiségek elbontásával nyertünk, (4. táblázat) az anyagnak ilyen kismértékű összenyomása nem idéz elő lényeges változást az eloszlásban és így az indukciós periódus hosszában sem. Ez az eredmény mindenestre biztosított bennünket afelől, hogy ilyen nehezen ellenőrizhető befolyásokra, paraméterekre, a kísérleteink beállításánál nem kell tekintettel lennünk.

4. táblázat

Az anyag tömöttségének hatása az indukciós periódus hosszára

Összenyomott anyag		Laza anyag	
Kísérlet száma	Ind. periódus, mp	Kísérlet száma	Ind. periódus, mp
60.	140	63.	139
62.	108	64.	150
65.	132	66.	113
58.	135		
	ké.: 129		ké.: 134

7. Érdekes azonban az, hogy a robbanás számára kedvező körülmények között sem robban fel a próba egy bizonyos anyagmennyiség alatt. Szemléletesen bizonyítja ezen anyagminimum létezését a következő táblázat, amely a robbanásig eltelt időket mutatja különböző hőmérsékleten és különböző anyagmennyiség esetén feltüntetve. Látható, hogy egy küszöbérték felett viszont a robbanás bekövetkezése és a robbanásig eltelt idő tartama független a bemért anyag mennyiségétől. Ezt a észlelésünket megerősítik *Charriton* és *Andreev*[8] kísérleti adatai is, amelyek azt bizonyítják, hogy a robbanóanyagok mennyisége a lappangási időt nem befolyásolja.

8. Néhány kísérletben megvizsgáltuk azt, hogy az anyagunk a tárolás folyamán — az öt hónapig tartó szárítástól eltekintve — szenved-e további változást vagy sem. Azt találtuk, hogy a minták néhány hónapig viszonylag jól reprodukálható kísérleti eredményeket adnak, de kb. 1 évi állás után a kinetikus görbéken sajátos eltolódások figyelhetők meg. A log $p - t$ egyenesek iránytangensei a hőmérséklettel szemben ábrázolva egyenes mellett szórnak. Néhány hét mulva ugyanazzal az anyaggal ugyanolyan körülmények között egy másik, magasabban fekvő egyenes köré gyűlnek a pontok. A jelenség okát kideríteni nem sikerült, mindenesetre azonban az ilyen régi készítményeket a vizsgálatokból kivontuk.

9. Néhány kísérletben megvizsgáltuk azt, hogy a robbanási maradék hozzákeverése mennyiben befolyásolja a reakció lezajlását. A maradékot, ami

5. táblázat

Az indukciós periódus függése az anyag mennyiségétől különböző hőmérsékleteken

mg	152°	155°	160°	165°	170°
	mp				
10	—	—	—	—	—
20	—	—	179	135	135
30	—	328	178	94	
40	—				120
50	—	303	178	97	
60	375				101
70	366		174		118
80		235		125	102
90	319		179		102
100				102	112
110	332				117
120		265	179		
130					
140	359			112	
150		242	174		100

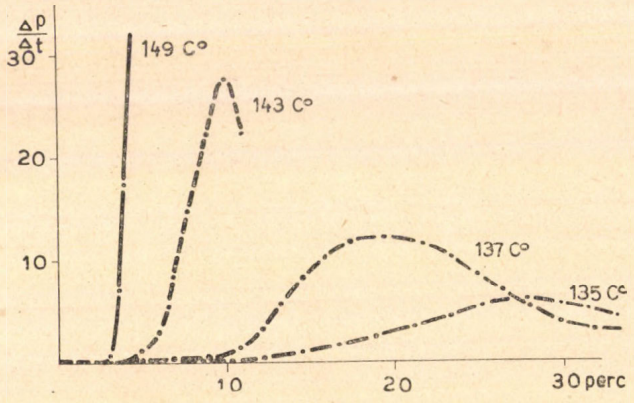
mikroszkópiai vizsgálat szerint rendkívül finom eloszlású fémezüstnek bizonyult, 1 : 1 arányban kevertük a kiindulási anyaghoz. A kísérletek azt mutatták, hogy a bomlás egyenletesebb, amennyiben az egyes mérési pontok jobban megközelítik a matematikai összefüggés által megkívánt függvényt. Az indukciós periódus valamivel hosszabb volt az átlagos értéknél. Természetes, hogy még az ilyen finom eloszlású fémezüst bekeverése sem növelte meg az aktív centrumok számát, mert csírának csak a rácspontokban keletkező ezüst atomok tekinthetők. A reakció befolyásolását annak tulajdoníthatjuk, hogy az ezüst jó hővezetőképessége folytán hozzájárult az anyag egyenletes felmelegedéséhez, viszont éppen ezen az alapon meggátolta a helyi túlhevüléseket és ezzel az esetleg korábban bekövetkező robbanást. Ebben a kísérletsorozatban 156—181,5 C° hőmérsékleti intervallumban — tehát a robbanási határ felett — végeztük a méréseket.

[8] *Charriton, Andreev, N. Szemjonov:* Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford, 1935.

10. Párhuzamos méréseket végeztünk üvegből és ezüstből készült csónakokban annak tisztázására, hogy az edény anyaga mennyiben befolyásolja a reakció kimenetelét. A mérések eltérést csak annyiban mutattak, hogy az üveg csónak— nagyobb hőkapacitása folytán — a reakciótérben erősebb hőmérsékletingadozást váltott ki. Ezért ennek alkalmazásával rövidesen felhagytunk.

11. Már fentebb említettük *McDonald* észleléseit, hogy a reakciótérbe jutott higanygőzök az ezüstoxalát bomlását katalizálják. *E. Sheppard* és *W. Wanselow*[9] az ezüstszulfid hatását vizsgálták tekintettel arra, hogy ez finom eloszlásban éppen úgy szenzibilizálni képes az ezüsthaloidokat, mint maga a színezüst. Ezüstoxalátban ezüstszulfid magokat hoztak létre és azt találták, hogy az utóbbi diszperzitásfokától függően az indukciós periódus lényegesen megrövidül. A hatást azzal magyarázták, hogy az ezüstszulfid hatékony akceptora a keletkező széndioxidnak.

12. Az ezüstoxalát bomlásának sebessége a hőmérséklettel igen erősen növekszik. Maga az indukciós periódus annál rövidebb, minél magasabb a kísérleti hőmérséklet. Általában 143° körül lehet kijelölni azt a pontot, amely fölött a bomlás robbanásszerű, alatta pedig degenerált explózió alakul ki (6. ábra).



6. ábra
A bomlási sebesség változása a hőmérséklettel

A reakciósebesség hőmérsékletfüggéséből kiszámítható aktiválási energia értékek a különböző szerzőknél, sőt igen gyakran még ugyanannál a szerzőnél is a különböző hőmérséklettartományokban meglehetősen nagy eltéréseket mutatnak. Ezek az eltérések annak tulajdoníthatók, hogy az aktiválási energia kiszámítására szolgáló kísérleti adatok — tehát az Arrhenius-egyenletbe behelyettesített log k értékek — nem azonos jellegűek. Egy másik degenerált explóziószerű folyamatnak, a szénhidrogének oxidációjának vizsgálatánál kísérletileg is bebizonyítást nyert ez az elméletileg is teljességgel indokolható különbség. Míg a log p—t, vagy a vele egyenértékű log (dp/dt)—t függvények hajlásszögéből nyert állandók, tulajdonképpen a Szemjonov-féle φ elágazási faktort jelentik és ezért ennek hőmérsékleti koefficiensét elsősorban a letörési és elágazási reakciók aktiválási energiái szabják meg, addig a log (indukciós periódus) — $1/T$ összefüggés értéke már magában foglalja a startreakció aktiválási energiáját is és tekintettel arra, hogy tapasztalat szerint ez meglehetősen nagy érték, lényegesen befolyásolhatja az előbbi összefüggésben nyert aktiválási energia nagyságát. A reakció hőmérsékleti befolyásolásának mértékéül, más szóval az aktiválási energiák kiszámításánál tehát mindig meg kell állapítanunk, hogy milyen alapokon történik a számolás. A log (dp/dt)—t (log φ — t) összefüggés alapján a robbanáshoz szükséges hőmérséklet fölött, 146 és 179 C° között végzett kísérletek felhasználásával számolva, az aktiválási energiára 24,5 Kkal.-t kaptunk.

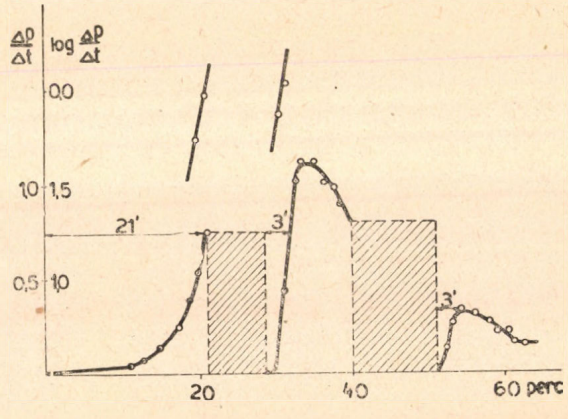
A sebességmaximumig eltelt idő és $1/T$ közötti összefüggésből viszont 23,4 Kkal.-t nyertünk.

Ha 140 C° alatt a dp/dt — t görbék maximumának (w_{max}) logaritmusát $1/T$-vel szemben ábrázoltuk, a nyert egyenesből 37,9 Kkal. energiaértékhez jutottunk.

Mindezek az értékek az eddig már más szerzők által megállapított aktiválási energia értékek köré esnek.

13. A láncreakció mechanizmusának, de továbbmenőleg kemizmusának felderítésénél is igen értékes felvilágosításokat szolgáltatnak a folyamat megszakításánál fellépő jelenségek (7. ábra).

Kísérleteinkben a bomlásban levő anyagot különböző időpontokban, de lehetőleg a bomlási periódus előrehaladottabb szakaszában, a reakcióedény hideg terébe húztuk ki, majd az előirányzott befagyasztási idő után a próbát elektromágnessel újra az előző hőmérsékletű reakciótérbe toltuk vissza. Gyorsulási periódusban végrehajtott befagyasztás esetén a felmelegedéshez szükséges 2—3 percnyi időtartam után a reakció ugyanazzal a sebességgel folytatódott, mint amilyennél a befagyasztás történt. A leszálló ágban bekövetkezett befagyasztás után az újra felmelegített minta bomlási sebessége lényegesen kisebb volt. A görbe ezután észlelt szakaszából arra kellett következtetnünk, hogy a reakció, — illetve a láncvivő köztitermék megsemmisülése — a befagyasztás alatt is változatlanul továbbfolyik, míg a felszálló ágban történt befagyasztásnál az aktív centrumok száma



7. ábra
A reakció befagyasztásának hatása a sebességi görbe fel- és leszálló ágán

[9] *S. E. Sheppard, W. Wanselow:* J. Amer. Chem. Soc., *52.* 3468. 1930.

gyakorlatilag változatlan marad mindaddig, amíg újabb hőhatás éri az anyagot. Tekintettel arra, hogy a felszálló ágban a start- és az elágazási reakciók dominálnak, a leszálló ágban pedig a letörési reakció, kísérleteinkből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az előzőek befagyaszthatók, az utóbbi nem. Ez a körülmény nyomatékosan mutat rá arra, hogy a szilárd fázisban lefolyó reakciók gyorsulási és lassulási periódusa lényegesen eltérő miliőt jelent a reagáló anyag számára és ezt a kinetikai diszkussziónál figyelembe kell venni. A reakciók megszakításának általunk végrehajtott módja azt is mutatja, hogy az aktív termék nemcsak a befagyasztást viseli el, hanem a felszálló ágban nincs rá hatással a jelenlevő bomlási termék, a széndioxid sem. Természetes, hogy ezek az eredmények csak az igen hatásos dezaktivátor oxigén távollétében érhetők el.

14. A kondicionáló gázoknak a folyamatra gyakorolt hatását különböző nyomásokon vizsgáltuk meg, egyrészt az indukciós periódus hosszára vonatkozóan, másrészt a maximális sebesség értékét illetően. Amint az alábbi táblázatból kitűnik, a hidrogén és az argon igen nagymértékben lerövidítik az indukciós periódust, oxigén jelenlétében pedig

6. táblázat

Az indukciós periódus hosszának változása kondicionáló gázok hatására 137 C°-on

H_2	119 mm	126″
H_2	48,5 „	213″
Ar	84,5 „	662″
Ar	140,5 „	750″
Vákuum		1400″
CO_2	49,5 mm	2505″
CO_2	48,5 „	2605″
CO_2	211,5 „	2700″
CO_2+O_2 jelenlétében nincs maximum		
O_2 „	„	„

maximum egyáltalában nem alakul ki. A kondicionáló gázoknak a sebességmaximumra való hatása a következő összeállításból látható:

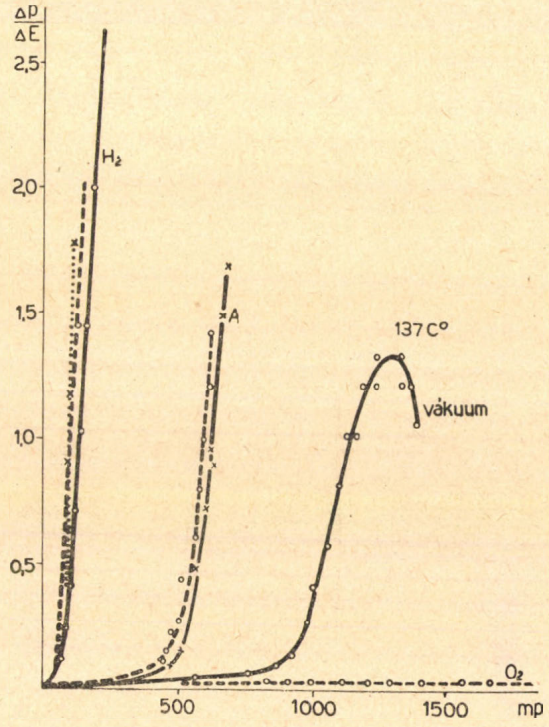
7. táblázat

Gázok hatása a sebességmaximumokra

1. Vákuumban	0,58	mm/mp
2. 9,5 mm levegő	0,58	„
3. 17,5 „ „	0,33	„
4. 37,5 „ „	0,21	„
5. 1,9 mm O_2	0,37	mm/mp
6. 7,7 „ O_2	0,18	„
7. 2 mm N_2	0,43	mm/mp
8. 19,7 „ N_2	0,45	„

Ezek az eredmények összhangban vannak azzal, hogy oxigén jelenlétében teljesen elmarad a reakció autokatalitikus gyorsulása és csak igen alacsony — csaknem állandó — bomlási sebesség figyelhető meg. Ez kétségtelenül azzal van összefüggésben, hogy az ezüstoxalát bomlása összetett folyamat, és az oxigén a gyorsuláshoz vezető lépcsőket — más szóval ezen lépcsőkhöz vezető aktív centrumokat — kapcsolja ki a folyamatból. Ezt a felfogást teljes mértékben alátámasztotta a vákuumban végrehajtott bomlás matematikai approximációja, amelynél a primer folyamat sebességére kapott érték kitűnően egyezett az O_2 jelenlétében kísérletileg meghatározott sebességgel.

Érdekes és rendkívül tanulságos a hidrogén és argon hatásának összevetése a vákuumban mért folyamatokkal. Az a tény, hogy a hidrogén lényegesen nagyobb mértékben gyorsít, mint az argon, arra mutat, hogy a gyorsulás kialakulásában az önmelegedésnek nem lehet lényeges szerepe, hiszen a hidrogén a nagy vezetőképességével az esetleges helyi felmelegedéseket kiegyenlítené. Viszont az argon hővezetőképessége nem sokban tér el a nitrogéntől és mégis gyorsulást idéz elő. Mind-



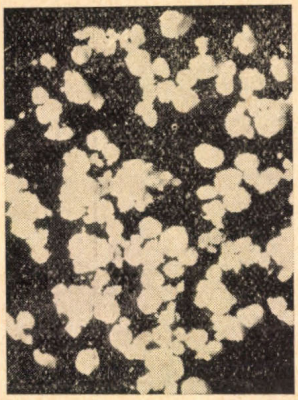
8. ábra

Néhány gáz hatása az anyag bomlásának sebességére, illetve az indukciós periódus hosszára

ezek alapján inkább az az elgondolás látszik helyesnek, hogy ezek a gázok az elbomló anyag csatornáiba behatolva, kiöblítik onnan a bomlástermék széndioxidot, és ezáltal annak a makroszkopikusan meg nem figyelhető akadályozó hatását megszüntetik.

Kutatásainkat kiegészítettük a kísérleti anyag, a bomló anyag és a bomlási maradék analitikai-kémiai, mikroszkópos és elektronmikroszkópos vizsgálatával.

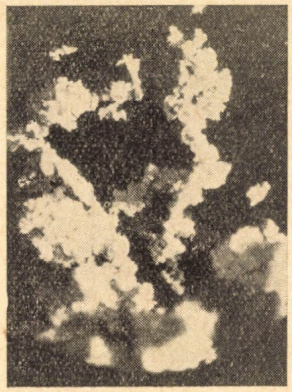
A 140 C°-ra felfűtött kályhából 1—1,5 percenként visszahúztuk az anyagot szobahőmérsékletű térbe, majd tovább folytattuk a termikus bomlasztást. Az ezüstoxalát először halvány lilás, majd barnás színeződést mutatott, később egyre sötétedett, aztán szürkévé változott és végül teljesen



9. ábra
Az eredeti anyag mikroszkópi képe 1600-szoros nagyításban



10. ábra
A bomlástermék mikroszkópi képe 1600-szoros nagyításban



11. ábra
A robbanási maradék mikroszkópi képe 1600-szoros nagyításban



12. ábra
Az ezüstoxalát elektronmikroszkópi felvétele

kifehéredett. Az egyes állapotokban az analitikai vizsgálat a 8. táblázatban feltüntetett eredményeket szolgáltatta.

8. táblázat

A bomló anyag kvalitatív vizsgálata

Anyag	Konc. H_2SO_4	Konc. NH_4OH	10% H_2SO_4	$KMnO_4$
Eredeti $Ag_2C_2O_4$	melegen oldódik	oldódik min. kolloid marad	melegítésre részben old.	fogyaszt
Világos barna	„	Ag marad	„	„
Sötét barna	„	„ „	„	„
Szürke	„	„ „	„	„
Fehér	„	nem old.	nem old.	nem fogyaszt

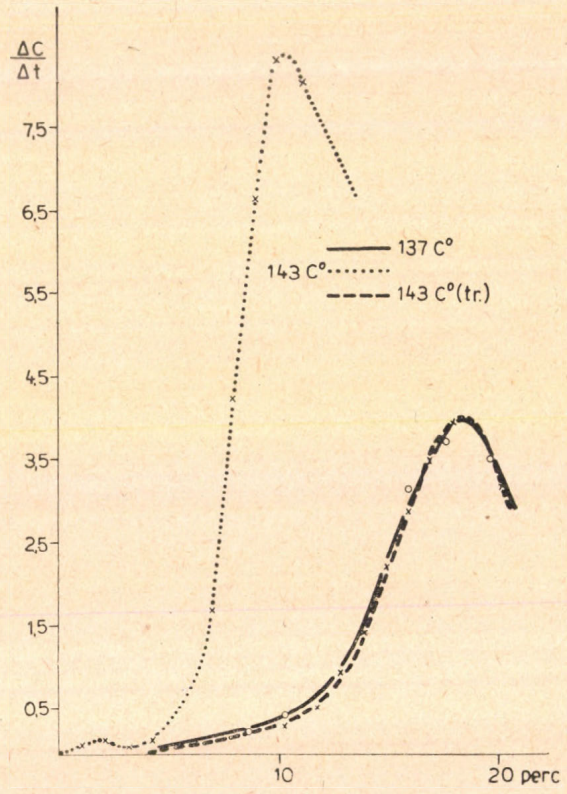
Az analízis eredményei egyértelműen mutatják az ezüstté való átalakulást, a színváltozást pedig a kolloidális méretekben bekövetkező változásoknak tulajdoníthatjuk.

Olyan próbáknál, amelyeket 30 percig tartó bomlásnak tettünk ki, kvantitatív meghatározásokat is végeztünk, de ezüstoxidot mérhető mennyiségben nem tudtunk kimutatni.

Megvizsgáltuk a reakcióban keletkező gázt is szénmonoxidra úgy, hogy a reakciótérhez kapcsolt és evakuált csapos lombikba palládiumkloridos papírt tettünk, és az előirányzott mértékű bomlás után a fejlődött gázt a lombikba beengedtük. A papíron szürkülés nem volt megállapítható, ami tekintve a próba érzékenységét, kimutatható mennyiségű szénmonoxid jelenlétét teljesen kizárja.

A kiindulási anyagot, a bomlásterméket és a robbanási maradékot mintegy 1600-szoros nagyításban megvizsgáltuk mikroszkóp alatt. A preparátum mind a három esetben ugyanazt a rosszul értékelhető képet mutatta. Tehát ez a nagyítás kevésnek bizonyult az esetleges különbségek észleléséhez. Figyelembe kell vennünk azt is, — amit más esetekben más szerzők is megállapítottak — hogy a bomlási termék az eredeti anyaggal pszeudomorf, és így külsőleg változás nem észlelhető.

Az elektronmikroszkópiai vizsgálatok* kiterjedtek különböző korú bomlatlan és bomlott anyag morfológiai vizsgálatára. A nyert felvétel alapján a részecskék nagyságeloszlása is meghatározható



13. ábra
143 C°-on végzett kísérlet sebességi görbéjének transzformálása a 137 C°-on végzett kísérlet sebességi görbéjére

* Ezeket a vizsgálatokat a M. Tud. Akadémia Méréstechnikai és Műszerügyi Intézetének Elektronmikroszkópiai laboratóriumában *Guba Ferenc* osztályvezető és *Sugár Irén* tudományos munkatárs végezték el. Fáradságos és lelkiismeretes munkájukért ez úton is köszönetünket fejezzük ki.

volt. A vizsgálandó anyag vizes szuszpenzióban került formvar hordozó hártyára, és az elektronmikroszkópiai felvételek fényárnyékolás nélkül történtek. A kapott képek 30—50 000-szeres nagyításban egyöntetűen ugyanazt a kristályos képet mutatták. Az anyag nagymértékben egységesnek bizonyult, csak egy-egy felvételen lehetett a kristályok között más jellegű igen finom eloszlású anyagot megfigyelni. Ez utóbbi részecskék átlagos nagysága 100—200 Å volt. A vizsgált részecskéken jól megállapítható a monoklin szerkezet, a kristályélek aránya, valamint a legnagyobb és legkisebb oldalak által bezárt szög, s mindezek jó egyezésben vannak az irodalmi értékkel. A mérési adatokból egy meglehetősen homodiszperz rendszer fennállása állapítható meg, amelyben különlegesen kitüntetett igen kicsiny vagy igen nagy részecskék nem fordulnak elő. Ez a megállapítás közvetlenül alátámasztja *McDonald*[1] feltevését, hogy a bomlás minden részecskén egyforma valószínűséggel indul meg és a reakciónak egyik kristályról a másikra való átterjedésével nem szükséges számolni. Az elektronmikroszkópos felvételekkel egyidejűleg felvett elektrondiffrakciós felvételek vonalai összehasonlítva a formvar hártyára vákuumban termikusan felpárologtatott ezüst rétegről készült elektrondiffrakciós felvétellel, meggyőzően mutatják, hogy a kísérleti anyag színezüstöt a mérési hibahatáron kívül nem tartalmazott.

Kísérleti eredmények tárgyalása

a) *A kinetikus görbe matematikai approximációja*

A kinetikus görbék alapján, melyeket az ezüstoxalát különböző körülmények között végrehajtott termikus bomlásakor nyertek, *MacDonald* három folyamatot vett fel, amelyek különböző elemi reakciókból tevődnek össze. Ezeket az elemi folyamatokat azonban közelebbről nem jellemezte.

A bomlási mechanizmus egységességére utal, hogy a görbék affin transzformálhatók voltak. (13. ábra).

A négylépcsős mechanizmus alapján a kinetikus görbék matematikai approximációját a következő módon oldottuk meg:

Az aktív láncvivők (n) és az átalakulási termék (c) koncentrációja a következő differenciálegyenletekkel írható le:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 c + k_3 cn - k_4 n$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_1' c + k_2 c n$$

ahol k_1, k_1', k_2, k_3, k_4 az egyes reakciólépcsők sebességi állandói.

Az első egyenletet k_2/c_0^2-tel, a másodikat $1/c_0^2$-tel megszorozva nyerjük:

$$\frac{d\left(k_2 \frac{n}{c_0}\right)}{d(c_0 t)} = \frac{k_1 k_2}{c_0} \frac{c}{c_0} + k_3 \frac{c}{c_0} k_2 \frac{n}{c_0} - \frac{k_4}{c_0} \frac{k_2 n}{c_0}$$

$$-\frac{d\left(\frac{c}{c_0}\right)}{d(c_0 t)} = \frac{k_1'}{c_0} \frac{c}{c_0} + \frac{c}{c_0}\left(k_2 \frac{n}{c_0}\right)$$

Az első egyenletet 10^8-nal, a másodikat 10^4-nel megszorozzuk a numerikus számolás megkönnyítése végett.

$$\frac{d\left(10^4 k_2 \frac{n}{c_0}\right)}{d(10^{-4} c_0 t)} = \frac{k_1 k_2}{c_0} 10^8 \frac{c}{c_0} + k_3 10^4 \frac{c}{c_0}\left(10^4 k_2 \frac{n}{c_0}\right) - 10^4 \frac{k_4}{c_0}\left(10^4 \frac{k_2 n}{c_0}\right)$$

$$-\frac{d\left(\frac{c}{c_0}\right)}{d(10^{-4} c_0 t)} = 10^4 \frac{k_1'}{c_0} \frac{c}{c_0} + \frac{c}{c_0}\left(10^4 k_2 \frac{n}{c_0}\right)$$

Alkalmazzuk az alábbi rövidítéseket

$$y = 10^4 \cdot k_2 \frac{n}{c_0}; \qquad x = \frac{c}{c_0}; \qquad \tau = 10^{-4} c_0 t$$

akkor a következő differenciálegyenlethez jutunk:

$$\frac{dy}{d\tau} = 10^8 \frac{k_1 k_2}{c_0} x + 10^4 k_3 x y - 10^4 \frac{k_4}{c_0} y$$

$$-\frac{dx}{d\tau} = 10^4 \frac{k_1'}{c_0} x + x y$$

Helyettesítés után

$$\varkappa_1 = \frac{10^8 k_1 k_2}{c_0}; \qquad \varkappa_3 = 10^4 k_3;$$

$$\varkappa_4 = \frac{10^4 k_4}{c_0}; \qquad \varkappa_1' = 10^4 \frac{k_1'}{c_0}$$

a következő egyszerű, numerikus számításhoz is alkalmas egyenlethez jutunk:

$$\frac{dy}{d\tau} = \varkappa_1 x + \varkappa_3 x y - \varkappa_4 y$$

$$-\frac{dx}{d\tau} = \varkappa_1' x + x y$$

Ezen egyenletekben a konstansok értékét próbálgatással megállapítva

$$k_1' = 4{,}68 \cdot 10^{-4}; \quad k_1 k_2 = 5{,}86 \cdot 10^{-7}; \quad k_3 = 1{,}41 \cdot 10^{-2}; \quad k_4 = 1{,}38$$

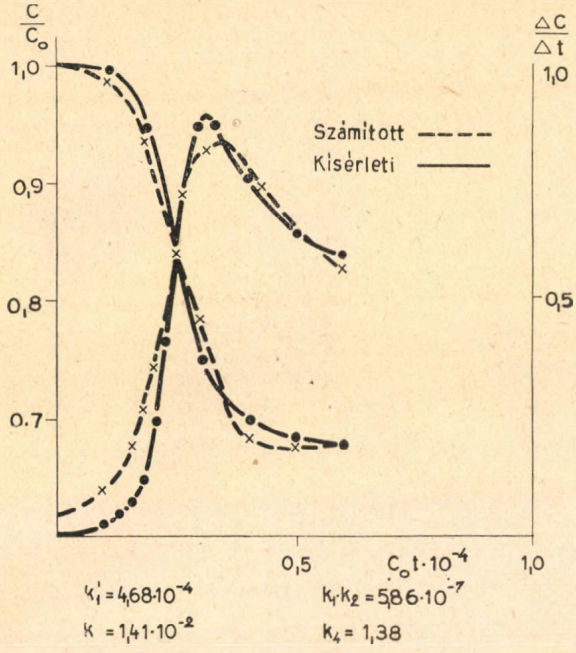
Minthogy az egyes kristályszemcsék térfogata a bomlás folyamán lényegében változatlan marad, a c/c_0 viszonyt a teljes anyaghányad is megadja. Ezen megfontolás alapján pl. egy olyan kísérletnél, ahol a felhasznált anyag $c_0 = 117{,}2$ mg $Ag_2(COO)_2$ volt, a kinetikus görbe az alábbi módon számítható ki.

9. táblázat

Egy kinetikus görbe kísérleti és számított adatai

$10^{-4} \cdot 117{,}2 \cdot t$	$\frac{c}{c_0}$ kísérleti	$\frac{c}{c_0}$ számított
0,100	—	0,9906
0,105	0,9985	—
0,199	0,9437	—
0,200	—	0,9357
0,300	—	0,7908
0,310	0,7169	—
0,400	—	0,7082
0,410	0,6979	—
0,450	—	0,6972
0,457	0,6903	—
0,500	—	0,6918
0,509	0,6839	—
0,550	—	0,6897
0,556	0,6796	—

A számított értékeknek a kísérletileg mért sebességi adatokkal való megegyezése az ábrából még jobban szembetünő és ebből arra következtethetünk, hogy az ezüstoxalát termikus bomlása a láncreakciók általános törvényszerűségeinek megfelelően játszódik le és az approximációnk során nyert sebességi állandók fizikai értelemmel rendelkeznek.



14. ábra
A kísérleti és a négylépcsős mechanizmussal számolt adatok grafikus összehasonlítása

A láncreakciók egyes elemi lépcsőit aktív centrumok kapcsolják össze, amelyek kedvező esetekben elágazásokhoz is vezethetnek. A láncvivők vagy meghatározott minőségű anyagi részecskék vagy energiában gazdag „forró" atomok vagy gyökök, tehát anyagi és energialáncok alakulnak ki, de feltételezhető, hogy az utóbbiak a szilárd fázisban lefolyó reakcióknál lényegesen nagyobb szerepet töltenek be, mint a gázreakcióknál.

Az a tény, hogy az őrlés nem befolyásolja az ezüstoxalát bomlását, arra enged következtetni, hogy a preparátum olyan finom homodiszperz rendszer, hogy azon már az őrlés sem változtat és a reakció minden egyes részecskén azonos valószínűséggel indul el[10]. A részecskék nagysága lényegileg megegyezik a „meleg foltok" létrejöttéhez szükséges dimenzióval[11]. Ezek után felmerül a kérdés, hogy mik az egyes elemi folyamatok és melyek az aktív láncvivő anyagok.

b) *Elemi reakciók kérdése*

Az ezüstoxalát termikus bomlásánál a következő elemi folyamatok jöhetnek számításba.

1. Az oxalát-ionok leadják elektronjaikat az COO—COO molekula elektronaffinitásának megfelelő energia felvétele után.

2. A töltéseit elvesztett oxalát-ion C—C kötése az oxigének nagy elektronszívó hatása folytán oly mértékben meggyengül, hogy szétszakad.

3. Az ezüst-ionok felveszik a leadott elektronokat s közben tetemes mennyiségű ionizációs energia szabadul fel.

4. Az ezüst atomok előbb molekulákká egyesülnek, ekkor felszabadul az Ag_2-molekula disszociációs energiája,

5. majd ezek az ezüst fémrácsába épülnek be, amikor a megfelelő rácsenergia szabadul fel.

Az egyes elemi lépcsők tehát így formulázhatók:

1. $C_2O_4^{2-} = C_2O_4 + 2e$ (?)
2. $C_2O_4 = 2\ CO_2$ (?)
3. $Ag^+ + e = Ag$ — 7,2 eV
4. $Ag + Ag = Ag_2$ — 1,8 eV
5. $Ag_2 \longrightarrow Ag$ (s) — 2,9 eV

Az elágazások onnan származnak, hogy az energiaegyenleg exoterm.

Az első három folyamat kézenfekvő, ezek azonban önmagukban nem elegendőek a mechanizmus jellegzetességeinek értelmezésére. A negyedik folyamat szerepét a kondicionáló gázok, elsősorban az oxigén hatása emeli ki. Az atomos eloszlású ezüst közvetlenül reagál az oxigénnel, és ezáltal a lánc nemcsak nem tud elágazni, hanem még le is törik. Vákuumban vagy semleges gázban a 4. reakció exoterm reakcióhői új aktiválásokat tesznek lehetővé. A bomlás azon stádiumában, amikor már jelentékeny mennyiségű fémezüst van jelen, az ezüst-atomok közvetlenül is beépülnek a fémrácsba (5.), amikor az általuk képviselt energia disszipálódik. Ez a folyamat analógja a falon letörő láncreakció aktív centruma megsemmisülésének.

c) *Általános kép a szilárd fázisban lefolyó reakciókról*

Kísérleteink alapján, kiegészítve más szerzőknek és más anyagokon tett megfigyeléseivel a folyamat lezajlására vonatkozóan a következő kép áll előttünk. A szilárd fázisban autokatalitikusan lefolyó bomlások láncmechanizmusban mennek végbe, a láncokat azonban a szilárd fázisban érvényesülő erőhatások szabályozzák. Ezek az erőhatások részben elősegítik az anyagok bomlását. Erre mutat az, hogy bizonyos anyagok — mint pl. az ammóniumperklorát — gőzállapotban nem, csak szilárd fázisban szenvednek bomlást[12]. A folyamatot anyagi láncvivők viszik tovább, bár energialánc is kialakulhat. A láncvivők a különböző anyagoknál különbözők. Így kation vagy anion láncok jöhetnek létre. Bizonyítja ezt a különböző kondicionáló gázok és adszorbeált ionok hatása egyik vagy másik esetben. Az ezüstoxalátnál pl. a nitrát-ion lassít[1], az ammóniumperklorátnál gyorsít[12].

A bomlott anyagból felépülő rács fontos szerepet tölt be a sebesség kialakulásában, amennyiben növekvő mértékben akadályozza a lánc tovaterjedését, sőt azt még tetemes mennyiségű kezdeti anyag jelenlétében is meg tudja akadályozni. A végtermék tehát csak in statu nascendi katalizál és hatásossága pl. kondicionálással befolyásolható,

[10] *J. Y. MacDonald*: J. Chem. Soc. (London), 1837. 1936.
[11] *F. P. Bowden, K. Singh*: Proc. Roy. Soc., *A 227*. 22. 1954; Nature, *172*. 378. 1953.
[12] *L. L. Bircumshaw, B. H. Newman*: Proc. Roy. Soc., *A 227*. 115. 228. 1954.

amikor a pl. a befagyasztás alatt az anyagot különböző gázok és gőzök hatásának tesszük ki[13]. Az aggregálódás tehát ellene dolgozik a lánc tovaterjedésének és az elágazásának is. Az aggregálódás folyadékok jelenlétében lefolytatott bomlásnál igen nagymértékben visszaszorítható, de ezzel a láncok kifejlődése is igen nagymértékben befolyásolódik. A szilárd termék ebben az esetben igen finom eloszlású. Az aggregálódás befolyásáról kialakított kép mellett bizonyít *Garner*[5] megállapítása is, aki bomlás közben mérte a báriumazidnál az elektromos vezetőképességet. Abban a pillanatban, amikor a sebességi egyenlet érvényessége megszűnt, több nagyságrenddel nőtt meg a vezetőképesség.

Összefoglalóan állíthatjuk, hogy sikerült :

1. kvantitatív kiértékelést lehetővé tevő reprodukálható kísérleteket végeznünk,

2. ezeknek kinetikus görbéit egységes mechanizmus alapján matematikailag approximálni,

3. bizonyítékokat szerezni a kemizmusra vonatkozóan, tehát az anyagi láncvivők minőségére és az elágazásoknál mutatott szerepükre vonatkozóan,

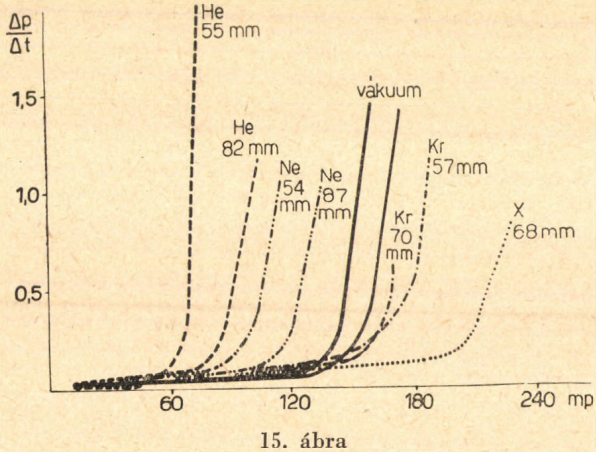
4. számszerű adatokat nyerni a kristályhibás szilárd anyagokban lefolyó reakciók ismeretéhez,

5. a robbanáshoz vezető folyamatokat meghatározó paramétereket tisztázni.

Megjegyzés

A Deutsche Bunsen Gesellschaft 1956. május 12-én Freiburgban tartott kongresszusán az ezüstoxalát bomlásáról szóló előadáshoz *K. Hauffe* professzor azon észrevételt fűzte, hogy a kondicionáló gázok hatása azok ionizációs potenciáljától függ.

A kérdés tisztázása érdekében további kísérleteket végeztünk különböző nemesgázok jelenlétében és a következő eredményeket nyertük :



15. ábra

Nemesgázok hatása az ezüstoxalát bomlási sebességére

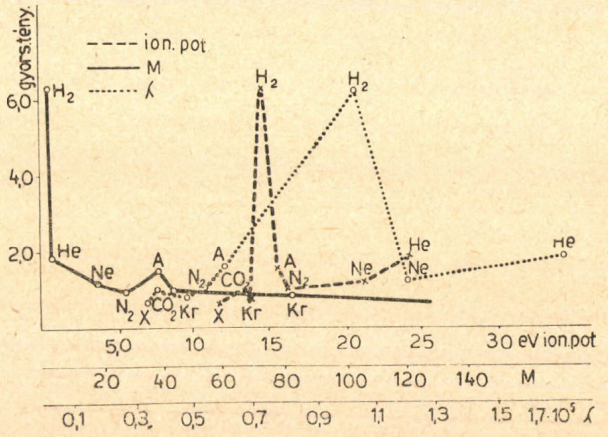
Összehasonlítás céljából a vákuumban történő bomlásnál észlelt indukciós periódus időtartamát osztottuk az egyes gázok jelenlétében megfigyelt indukciós periódus idejével, s a nyert hányadost gyorsítási tényezőnek neveztük el. Az alábbi táblázatban a kérdéses gázoknak még más jellemző adatait is feltüntettük.

10. táblázat

A kondicionáló gázok adatai

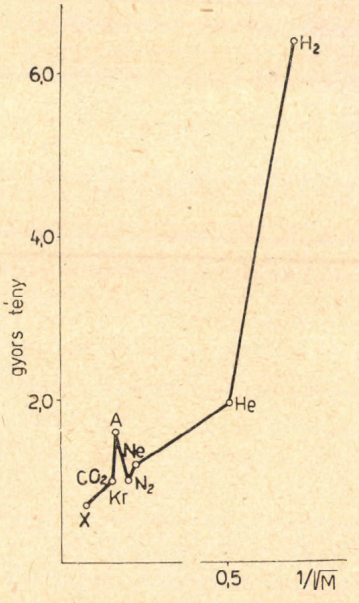
Gáz	Mólsúly	$1/\sqrt{M}$	Hővezető-képesség, λ 293 C°-on	Ionizációs potenciál, eV	Gyorsítási tényező
Vákuum					
H_2	2,016	0,704	$1{,}116 \cdot 10^5$	15,427	6,35
He	4,003	0,499	$1{,}753 \cdot 10^5$	24,58	1,92
Ne	20,183	0,222	$1{,}238 \cdot 10^5$	21,559	1,24
N_2	28,016	0,189	$0{,}592 \cdot 10^5$	16,50	1,00
A	39,944	0,158	$0{,}622 \cdot 10^5$	15,755	1,66
CO_2	44,010	0,151	$0{,}389 \cdot 10^5$	13,73	1,00
Kr	83,086	0,109	$0{,}478 \cdot 10^5$	13,996	0,86
X	131,3	0,087	$0{,}345 \cdot 10^5$	12,127	0,67

A szemléletesség kedvéért ezen adatokat grafikusan is ábrázoltuk, és így az alábbi összefüggések állapíthatók meg :



16. ábra

A gyorsítási tényező az egyes gázok ionizációs potenciáljával, molekulasúlyával és hővezetőképességével szemben ábrázolva



17. ábra

A gyorsítási tényezőnek a molekulasúly négyzetgyökének reciprokával szemben történő ábrázolása

[13] *L. L. Bircumshaw, J. Edwards :* J. Chem. Soc. (London), 1800. 1950.

[14] *W. E. Garner, L. W. Reeves :* Trans. Faraday Soc., *51.* 694. 1955.

Minthogy a gyorsító hatás lefutása leginkább a molekulasúllyal látszik együtt változni, továbbra is azon — korábban már taglalt — álláspontunkat kell fenntartanunk, hogy a gázok a molekuláris sebességükkel arányos öblítő szerepet játszanak, azaz a keletkező gáztermékét távolítják el a bomló anyag réseiből.

Kinetik der thermischen Zersetzung von Silberoxalat. *Z. G. Szabó* und *E. Bíró—Sugár*

Die thermische Zersetzung von möglichst reinen und homodispersen Silberoxalatspreparaten wurde unter den verschiedensten Versuchsbedingungen und bei Anwesenheit verschiedener Gase untersucht. Die kinetischen Kurven wurden auf Grund des Prinzips des „Vierstufen-Mechanismus" angenähert und manche Folgerungen betreffend des Mechanismus der Reaktion gezogen. Demnach ist die Zersetzung eine verzweigende Kettenreaktion, die hauptsächlich durch stoffliche Kettenträger fortgepflanzt wird.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1957. I. 22.

Keményítőfilmek kopásállósága

(Előzetes közlemény)

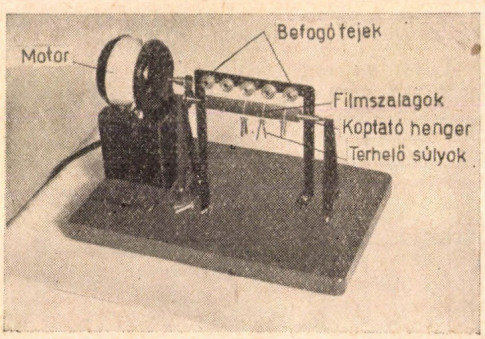
RAMASZÉDER KÁROLY

A Magyar Kémiai Folyóirat 1956. márciusi számában beszámoltunk azokról a vizsgálati eredményekről, amelyeket a mechanikusan diszpergált keményítőoldatokkal foglalkozva kaptunk. Tanulmányunkban ismertettük az ipari felhasználás szempontjából legfontosabb keményítőféleségek szemcsenagyságát natív és feltárt állapotban. Meghatároztuk a kiöntött és beszárított keményítőoldatokból készült keményítőfilmek szakítószilárdságát, valamint a különböző koncentrációjú keményítőoldatok ülepedési sebességét.

Ez alkalommal a keményítőfilmek kopással szembeni ellenállásával kapcsolatos vizsgálataink eredményéről kívánunk rövid összefoglalást adni.

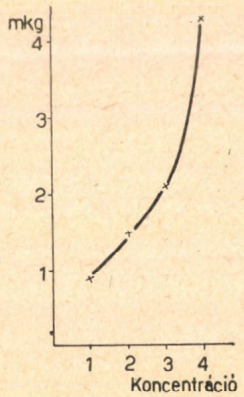
Vizsgálatainkat a következő módon végeztük:

Burgonyakeményítőből vízzel 2, 3, 4 és 5%-os koncentrációjú főzeteket készítettünk, feltáró anyagok (lebontó anyagok) hozzáadása nélkül. A kész oldatokból 30 ml-t pipettázva olyan üveglapra csorgattuk, amelyre előzőleg vékony PVC lapot simán ráterítettünk. (A PVC lap használata azért



1. ábra

szükséges, hogy az üveglapról a film könnyen, töredezés nélkül eltávolítható legyen.) Az üveglapok mérete 190 × 240 mm volt. A keményítőoldatot azután az üveglapon lehetőleg egyenletesen üvegbottal, elsimítottuk majd 48 órán keresztül szobahőmérsékleten száradni hagytuk. Ilyenformán difformált xerogélt kaptunk, amely a koptatási vizsgálatok céljára alkalmasnak bizonyult.



2. ábra

A filmeket az üveglapról óvatosan lefejtettük és vékony papírlap közé téve egy milliméteres csíkokra vágtuk fel éles borotvapenge segítségével. Az így előkészített vizsgálati anyagot 24 órára exszikkátorba helyeztük, ahol a relatív légnedvesség 65% volt.

A filmszalagokat az exszikkátorból kivéve, több helyen mikrométerrel megmértük. Az azonos vastagságúakat különválasztottuk és az 1. ábrán látható filmkoptató gépünkkel teljes elkopásig koptattuk. Gépünkön a koptatófelület egy 600 ford./perc sebességgel forgó 20 mm átmérőjű acélhenger volt. A terhelő csipeszek súlya minden esetben 700 mg volt.

Az 1. táblázat 100—100 film koptatási vizsgálata alapján kapott eredményeket tartalmazza.

A táblázat értékeinek felhasználásával készült diagram (2. ábra) azt mutatja, hogy a koncentráció növekedése és a filmek kopásállósága között nincs lineáris összefüggés. A kérdés végleges tisztázása

szükségessé teszi a vizsgálatok kiterjesztését szélesebb koncentrációintervallumra.

Vizsgálataink során meghatároztuk még a keményítőfilmek súrlódási tényezőjét vason, $\mu = 0{,}24$. Mértük a keményítőfilmek fajsúlyát is: fs. = 1,59.

1. táblázat

Sorszám	Koncentráció, %	A film elkoptatásához szükséges munka mkg-ban	Megnevezés
1.	2	0,906	Burgonya-keményítőfilm
2.	3	1,522	
3.	4	2,103	
4.	5	4,260	

Die Abnutzungsbeständigkeit von Stärkefilmen. (Vorläufige Mitteilung) *K. Ramaszéder*

Verf. untersuchte die Abnutzungsbeständigkeit von Stärkefilmen, die er durch Eintrocknen von verschieden konzentrierten und verschiedenartigen Stärkelösungen erhielt. Zu diesem Zwecke hat er ein Instrument angefertigt, mit dessen Hilfe er die Filme bis zu ihrer völligen Abnutzung untersuchte. Die zur Abnutzung nötige Arbeit wurde in mkg bestimmt. Er bestimmte den Reibungsfaktor des Stärkefilmes in Bezug auf Eisen, ausserdem das spezifische Gewicht der Stärkefilme.

Budapest, Hazai Fésűsfonó és Szövőgyár Laboratóriuma.

Érkezett: 1957. IV. 30.

Adatok a bromatometriás mérésekhez

(Előzetes közlemény)

SZEKERES LÁSZLÓ, N. SUGÁR ERZSÉBET és F. PAPP ÉVA

A bromatometriás méréseknél a végpont jelzésére többnyire festék indikátorok (metilnarancs, metilvörös, indigókarmin, p-etoxikrizoidin stb.) használatosak. *Győry*[1] dolgozatában az arzén(III)- és antimon(III)-vegyületek meghatározásánál metilnarancs indikátort javasolt. A festék indikátorok többnyire nem reverzibilisek; a végpontban keletkező bróm viszonylag lassan oxidálja e termékeket színtelen vegyületekké. Ezért a bromatometriás méréseknél a végpont elérése előtt már csak igen lassan titrálhatunk, s gyakran nagyobb hőmérséklet is kívánatos,[2] pl. 60 C° az antimon(III)-vegyületek meghatározásánál.

E hátrányok kiküszöbölésére ajánlotta *Winkler*[3] reverzibilis indikátorul a jóddal festett széntetrakloridot, azonban a két fázisban történő titrálás hátrányai közismertek. Más esetekben pl. az ón(II)-vegyületek bromatometriás mérésénél káliumjodidos keményítőoldatot használnak indikátorul[2].

A szerzők azt találták, hogy a jódkeményítő reverzibilis indikátorként elég általánosan használható a káliumbromátos titrálásoknál. A jódkeményítő működése kizárólag a p_H függvénye, és alkalmas reakciókörülmények között még az sem szükséges, hogy pl. az antimon(III)-vegyületeket tartalmazó vizsgálandó oldat 60 C°-ra melegíttessék, mert megfelelő sósavkoncentráció esetén mind az arzén(III)-, mind az antimon(III)-vegyületek egy csepp lúgos jódoldat és 2—3 csepp keményítőoldat jelenlétében káliumbromát mérőoldattal egyszerűen titrálhatók szobahőmérsékleten. A 0,1 n koncentrációban végzett méréseknél az indikátorhiba elhanyagolható, míg 0,01 n koncentrációban az indikátorhibát — mint a festék indikátorok használatánál is — korrekcióba kell venni.

A titrálás folyamán az oldat kék színű, s a végpontban JBr keletkezése miatt — átmenet nélkül — elszíntelenedik. Az arzén(III)- és az antimon(III)-vegyületek káliumbromátos titrálásánál a vizsgálandó oldat sósavkoncentrációját kb. 7%-osra kell megválasztani.

A jódkeményítő indikátor használatát a bromatometria más területeire is kiterjesztjük, s az ilyen irányú munkálatainkról a közeljövőben beszámolunk.

Quelques données au dosage bromatometrique. (Communication préliminaire) *L. Szekeres, E. N. Sugár* et *E. F. Papp*

Au dosage bromatometrique des composés arsénieux et des composés antimonieux s'emploie bien comme indicateur réversible de l'iodure d'amidon. La concentration de HCl était de 3 à 7 pour 100.

Pendant la titration le liquide se colore en bleu. Le terme de la réaction est marqué par décoloration à cause de la formation de JBr.

Budapest, Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék.

Érkezett, 1957. V. 4.

[1] *Győry I.*: Z. analyt. Chem., *32*. 415. 1893.

[2] *Erdey L.*: Bevezetés a kémiai analízisbe. II. Budapest, 1947. 156—159. old.

[3] *L. Winkler*: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Bromometrische Bestimmung der Arzentrioxidlösung. Stuttgart, 1931. 66. old.

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: 335—782
Készült 1050 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Budapest — 42751/57 — Felelős vezető: Bernát György

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

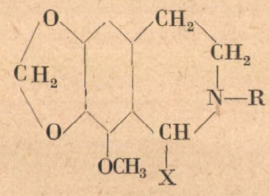
63. évfolyam. 1957. október

MTA Szerves Vegyészeti Intézetének Könyvtára

Egy új izokinolin-gyűrűzárási reakció I.*

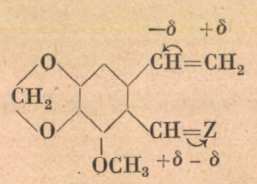
BEKE DÉNES, HARSÁNYI KÁMÁN és KORBONITS DEZSŐ

A kotarninból (I a) Hofmann-féle kimerítő metilezéssel nyerhető kotarnon (II a) két reakcióképes gyökcsoportot: egy formilcsoportot és egy vinil-oldalláncot tartalmaz, amelyek az aromás gyűrű π-elektronszekszteltjének közvetítésével konjugált rendszert alkotnak; a kotarnon tehát az akrolein vinilogjának tekinthető. Jóllehet nukleofil reagensekkel szemben elsősorban a formilcsoport reakciója várható, nem hagyható figyelmen kívül a vinilcsoport β-szénatomjának elektrofil jellege sem. Kotarnin-analogonok előállítása céljából megvizsgáltuk a kotarnon viselkedését különböző aminokkal szemben; e dolgozatban csak a kotarnon és anilin között lejátszódó reakcióval kívánunk foglalkozni.



I

R = CH_3,	X = OH	(a)
C_6H_5,	OH	(b)
C_6H_5,	H	(c)
C_6H_5,	OC_2H_5	(d)
CH_3,	OC_2H_5	(e)
C_6H_5,	CN	(f)

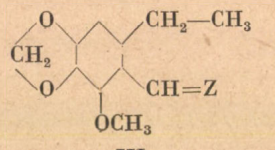


II Z = O (a)
NC_6H_5 (b)

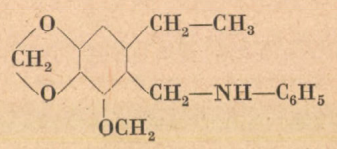
A kísérletekhez felhasznált kotarnont — amint erről az 1953. szeptemberében tartott Debreceni Szerves Kémiai Konferencián beszámoltunk[1] — *Roser*[2] előiratától eltérően kotarninnak alkálilúg jelenlétében történő metilezése és a keletkezett IV. r. ammóniumsónak lúggal való melegítése útján állítottuk elő; ily módon sikerült a termelést megkétszereznünk. A metilezést dimetilszulfáttal végezve, a IV. r. ammóniumvegyületet el sem különítettük.*

A kotarnont alkoholos KOH-oldatban anilinnal reakcióba hozva, a kísérleti körülményektől függően vagy 90 C°-os olvadáspontú, narancssárga kristályokat, vagy 121 C°-on bomlás közben olvadó, fehér kristályos anyagot sikerült elkülönítenünk; KOH helyett piridint használva, minden körülmények között a 90 C°-on olvadó anyag keletkezett.

A 90 C°-on olvadó, narancssárga kristályok elemzési adatai jól egyeznek az eddig le nem írt kotarnonanilnak (II b) megfelelő értékekkel; a vegyület katalitikus hidrogénezéskor 2 mól H_2-t vesz fel és a hidrogénezés terméke azonos a dihidrokotarnon (III a) aniljának (III b) katalitikus redukciójánál nyert, helyettesített benzil-fenilaminnal (IV); mindez egyértelműen bizonyítja a 90 C°-on olvadó vegyület kotarnonanil voltát.



III



IV

Z = O (a)
NC_6H_5 (b)

A 121 C°-on olvadó anyag elemzési adatai és kémiai viselkedése arra mutatnak, hogy keletkezésekor az alkohol nemcsak mint oldószer szerepelt, hanem maga is részt vett a reakcióban.

Az elemzési adatok alapján megállapított molekula képlete: $C_{19}H_{21}O_4N$ jó megegyezést mutat az eddig le nem írt 1-etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarninéval (I d); katalitikus hidrogénezéskor 1 mól H_2 felvétele közben 94 C°-on olvadó vegyületet szolgáltat, amelynek elemzési adatai mind szabad állapotban, mind brómhidrogénsavas sója alakjában kitűnően megegyeznek az eddig ismeretlen N-fenil-nor-hidrokotarnin, illetve annak brómhidrogénsavas sója számított értékeivel. Az anilin és kotarnon reak-

* E dolgozat *Harsányi K.* kandidátusi disszertációjának része.

[1] *Beke D., Harsányi K., Martos I.-né, Pongor G.* és *Szántay Cs.:* Vegyipari Kutatóintézetek Közleményei, IV. 28. 1954.

[2] *W. Roser:* Ann., 249. 159. 1888.

*A közelmúltban *W. J. Gensler* és munkatársai is közölték (J. Amer. Chem. Soc., *78.* 1713. 1956.) a kotarnon ily módon történő előállítását.

cióját etilalkohol helyett metil- vagy n-propil-alkoholban végezve 114—115, illetve 99—100 C°-nál olvadó vegyületekhez jutottunk, amelyeknek elemzési értékei jól egyeznek az 1-metoxi-, illetve 1-n-propoxi--2-fenil-nor-hidrokotarninéival; katalitikus hidrogénezéskor ugyanaz a 94 C°-on olvadó vegyület keletkezik belőlük, mint a 121 C°-on olvadó anyagból. Megvizsgáltuk az ismert[3] 1-etoxi-hidrokotarnin (I e) viselkedését katalitikus hidrogénezéssel szemben; ebben az esetben is hidrogenolízis játszódott le hidrokotarnin keletkezése közben.

A 121 C°-on olvadó vegyület 1-etoxi-2-fenil--nor-hidrokotarnin voltát igazolja az is, hogy halogénhidrogénsavak hatására vízben jól oldódó IV. r. ammóniumsók nyerhetők belőle, amelyekből KCN hatására a megfelelő pszeudocianidot (I f), fölös NaOH hatására pedig magát a pszeudobázist (I b) sikerült megkapnunk; ez utóbbi etilalkohol hatására ismét a 121 C°-on olvadó vegyületté alakult vissza.

Az irodalomból ismeretes[4–6], hogy egyes pszeudobázisok éterei különböző alkoholokból átkristályosítva kicserélik alkoxi-csoportjukat az oldószerként használt alkoholéra. E jelenséget az N-fenil-norkotarnin étereinél is észleltük; a metil-, etil- és n-propiléter egymásba kölcsönösen átalakítható a megfelelő alkohollal történő, rövid ideig tartó melegítés útján. Az átéterezéssel nyert termékek azonosak voltak a különböző alkoholok jelenlétében kotarnonból és anilinből előállítottakkal.

Az 1-alkoxi-2-fenil-nor-hidrokotarninok keletkezése kotarnon és anilin különböző alkoholokban történő egymásrahatásakor emlékeztet a Pictet—Spengler-féle izokinolinszintézisre; itt is egy aldehidcsoport, egy amino-csoport és — a Pictet—Spengler-szintézistől eltérően — egy elektrofil C-atom (a vinilcsoport β-helyzetű szénatomja) vesz részt a reakcióban. Annak eldöntése, hogy közbenső termékként a Schiff-bázis, vagy pedig az aldehid-ammónia-típusú addiciós termék, illetve ennek éterei szerepelnek-e, további vizsgálataink tárgyát képezi. — A reakció — azáltal, hogy hasonló vázú orto-diszubsztituált aromás vegyület a kiindulási anyaga — *Davies*, *Kefford* és *Osborne* izokinolinszintézisével[7] is rokonságot mutat.

Kísérleti rész

Kotarnon (2-*metoxi*-6-*vinil-piperonál*, II a)

a) 23,7 g (0,1 mól) kotarnint 100 ml vízben szuszpendálunk, 14 ml = 31,8 g (0,226 mól) metiljodidot csepegtetünk hozzá, majd 15 percig vízfürdőn melegítjük; ezután további másfél órai melegítés közben 4,0 g (0,1 mól) vegytiszta NaOH 10 ml vízzel készült oldatát csepegtetjük a reakcióelegyhez. Lehűléskor 35,3 g (90%) 208—210 C°-on olvadó nyers metilkotarninjódmetilát válik ki, amelynek op.-ja átkristályosítással 218 C°-ra emelhető, kotarnon készítésére azonban közvetlenül felhasználható.

3,93 g (0,01 mól) metilkotarninjódmetilátot 20 ml 10%-os nátronlúggal 60 C°-on egy órán át melegítünk. A lehűléskor kikristályosodó nyerstermékét alkoholból való átkristályosítással tisztítjuk. Termelés: 1,63 g, (79%), 72—73 C°-on olvadó kotarnon. Irodalmi op.: 78 C°[2].

b) 2500 ml-es, keverővel, csepegtetőtölcsérrel és hőmérővel ellátott három nyakú gömblombikban 142,2 g (0,6 mól) kotarnin és 300 ml víz elegyéhez keverés közben 150 ml = 200 g (1,58 mól) dimetilszulfátot csepegtetünk olyan sebességgel, hogy az oldat hőmérséklete 25 C° fölé ne emelkedjék. A dimetilszulfát beadagolása kb. egy órát vesz igénybe; a becsepegtetés folyamán az anyag feloldódik és tiszta oldat keletkezik, melyet jeges vízzel 10 C° alatti hőmérsékletre hűtünk és kb. fél óra alatt 220 ml 20%-os nátronlúgot (kb. 1,3 mól) adagolunk hozzá. Ezt követően szobahőmérsékleten kb. egy óra alatt 600 ml 10%-os nátronlúgot csepegtetünk a reakcióelegyhez, melyet azután fokozatosan 60 C°-ra melegítünk és egy órán át ezen a hőmérsékleten tartunk. Másnap a kikristályosodott anyagot leszívatjuk és 450 ml alkoholból átkristályosítjuk. Termelés: 99,8 g (81%), 72—73 C°-on olvadó kotarnon.

Kotarnonanil (II b)

a) 4,0 g vegytiszta KOH 6 ml vízben való oldatát 75 ml etilalkohollal elegyítjük és 10,30 g (0,05 mól) kotarnont, 9,0 ml = 9,2 g (0,10 mól) anilint és további 75 ml etilalkoholt adunk hozzá. A reakciókeveréket szobahőmérsékleten 30—36 órán át állni hagyjuk, időközönként rázogatva; a kotarnon kb. négy óra alatt feloldódik. További három napi jégszekrényben való állás után 8,85 g (63%) 90 C°-on olvadó, narancssárga kristályos anyag válik ki.

Analízis: $C_{17}H_{15}O_3N$ (281,30)
Számított: C : 72,58%, H : 5,37%, N : 4,98%
Talált: C : 72,94%, H : 5,30%, N : 5,21%

b) 1,03 g (0,005 mól) kotarnont 15 ml etanolban oldunk és 0,3 ml piridint, majd 0,90 ml = 0,92 g (0,01 mól) anilint adunk hozzá. Az elegyet forrásig hevítjük és leszűrjük; néhány perces állás után kristályosodás indul meg. A reakciókeveréket éjjelen át jégszekrényben állni hagyjuk, majd leszívatjuk. Termelés: 1,2 g (85%) 89 C°-on olvadó anyag, mely metilalkoholból való kristályosítás után az a) alatti módon készülttel olvadáspontdepressziót nem ad.

Dihidrokotarnon (2-*metoxi*-6-*etil-piperonál*, III a)

10,3 g (0,05 mól) kotarnont 40 ml etilacetátban oldva csontszenes palládium jelenlétében hidrogénezünk; 1—1,5 óra alatt az oldat 1170—1220 ml hidrogént vesz fel; ezután a hidrogénfelvétel teljesen megszűnik. Az etilacetát ledesztillálása után visszamaradó anyagot 40 ml petroléterből átkristályosítjuk. Termelés: 9,02 g (87,5%) 44 C°-on olvadó termék.

[3] *M. Freund* und *P. Bamberg*: Ber., *35*. 1753. 1902.
[4] *J. Gadamer*: Arch. Pharm., *243*. 12. 1905.
[5] *H. Decker*: Ber., *33*. 1715. 1900.
[6] *A. Kaufmann* und *P. Strübin*: Ber., *44*. 680. 1911.
[7] *W. Davies*, *J. F. Kefford* and *J. L. Osborne*: J. Chem. Soc., 1939. 360.

Analízis: $C_{11}H_{12}O_4$ (208,21)
Számított: C : 63,45%, H : 5,87%
Talált: C : 63,17%, H : 5,97%

2,4-Dinitrofenilhidrazonja xilolból átkristályosítva 237 C°-on olvad.

Analízis: $C_{17}H_{16}O_7N_4$ (388,33)
Számított: C : 52,58%, H : 4,15%, N : 14,43%
Talált: C : 52,31%, H : 4,25%, N : 14,41%

Fenil-(2-metoxi-3,4-metiléndioxi-6-etil)-benzil-aminhidroklorid (IV)

a) 1,50 g (0,0053 mól) kotarnonanilt 30 ml etilacetátban oldva csontszenes palládium katalizátor jelenlétében hidrogénezünk; a felvett hidrogén mennyisége 244 ml (0,0108 mól). Az etilacetát ledesztillálása után visszamaradó olajat 4 ml butanolban oldjuk, s az oldatba száraz sósavgázt vezetünk, majd másnapig állni hagyjuk. Lehűtés után a kivált kristályokat leszívatjuk. Termelés: 1,42 g (88,4%) 167—170 C° között bomlás közben olvadó anyag.

b) 10,40 g (0,05 mól) dihidrokotarnont 4,65 ml = = 4,74 g (0,051 mól) anilinnal vízfürdőn egy órán át melegítünk, majd a keletkezett Schiff-bázist 120 ml etilacetátban oldva, csontszenes palládium katalizátor jelenlétében hidrogénezzük. A hidrogénezés két-három óra alatt befejeződik; a hidrogénfogyasztás szobahőmérsékleten 1170—1220 ml között változik. A reakciókeveréket ugyanúgy dolgozzuk fel, mint a) alatt. Termelés: 13,07 g (81,3%) 171 C°-on bomlás közben olvadó sósavas só

Analízis: $C_{17}H_{20}O_3NCl$ (321,80)
Számított: N : 4,35%
Talált: N : 4,27%

1-*Etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnin* (2-*fenil*-8-*metoxi*-1-*etoxi*-6,7-*metiléndioxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolin*, I d)

2,06 g (0,01 mól) kotarnont és 1,82 ml = 1,86 g (0,02 mól) anilint 30 ml etilalkoholban oldunk és 0,4 ml 50%-os kálilúgoldat hozzáadása után vízfürdőn két órán át forralunk. Lehűléskor megindul a kristályosodás; két napi jégszekrényben való állás után 2,30 g (70,3%) rózsaszínes árnyalatú, 116—118 C°-on olvadó termék nyerhető, melynek olvadáspontja alkoholból való átkristályosítás után 121 C°-ra emelkedik; az átkristályosítás után nyert oszlopos kristályok teljesen színtelenek. — A reakció nemcsak forralás közben, hanem szobahőmérsékleten is lejátszódik; ekkor azonban kb. egy hónapot vesz igénybe.

Analízis: $C_{19}H_{21}O_4N$ (327,37)
Számított: C : 69,70%, H : 6,47%, N : 4,28%
Talált: C : 70,08%, H : 6,50%, N : 4,45%

1-*Metoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnin* (2-*fenil*-1,8-*dimetoxi*-6,7-*metiléndioxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolin*)

Előállítható az etoxivegyület analógiájára kotarnon és anilin metanolos kálilúggal történő melegítése útján (58%-os termeléssel), vagy az etoxivegyület metilalkoholban 5 percig tartó forralásával. Op.: 114—115 C°.

Analízis: $C_{18}H_{19}O_4N$ (313,34)
Számított: C : 69,03%, H : 6,07%
Talált: C : 68,91%, H : 5,79%

1-*n-Propoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnin* (2-*fenil*-8-*metoxi*-1-*n-propoxi*-6,7-*metiléndioxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolin*)

Előállítható kotarnon és anilin n-propilalkoholos kálilúggal történő forralása útján (82%-os termeléssel), vagy az etoxivegyület n-propilalkoholban történő 5 perces forralásával (88%-os termeléssel). Op.: 99—100 C°.

Analízis: $C_{20}H_{23}O_4N$ (341,40)
Számított: C : 70,36%, H : 6,79%
Talált: C : 70,19%, H : 6,56%

N-*Fenil-nor-hidrokotarnin* (2-*fenil*-8-*metoxi*-6,7-*metiléndioxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolin*, I c)

1,50 g (0,0046) mól 1-etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnin 30 ml etilacetátban való oldatát csontszenes palládium jelenlétében katalitikus hidrogénezésnek vetjük alá; a hidrogénfelvétel normál térfogatra átszámítva 108 ml (0,0048 mól). Minthogy a termék rendkívül könnyen kristályosodik, a katalizátorról való leszűrés előtt a reakciókeveréket fel kell melegíteni. Az oldószer ledesztillálása után 1,32 g (100%) gyorsan kristályosodó olaj marad vissza, mely alkoholból való átkristályosítás után 94 C°-on olvad. — Ugyanez a vegyület keletkezik az 1-metoxi- és az 1-n-propoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnin katalitikus hidrogénezésekor is.

Analízis: $C_{17}H_{17}O_3N$ (283,32)
Számított: C : 72,06%, H : 6,05%
Talált: C : 71,83%, H : 5,95%

Brómhidrogénsavas sója 205 C°-on olvad.

Analízis: $C_{17}H_{18}O_3NBr$ (364,29)
Számított: N : 3,85%, Br : 21,94%
Talált: N : 3,92%, Br : 22,24%

Az 1-etoxihidrokotarnin azonos körülmények között végzett katalitikus hidrogénezése hidrokotarnint szolgáltatott, melyet sósavas sója alakjában azonosítottunk.

N-*Fenil-nor-kotarninbromid* (2-*fenil*-8-*metoxi*-6-7-*metiléndioxi*-3,4-*dihidroizokinoliniumbromid*)

1,00 g (0,003 mól) 1-etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnint 14 ml forró etanolban oldunk és a leszűrt oldathoz 1 ml 48%-os (0,007 mól) brómhidrogénsavat adunk. Az oldatot vákuumban bepárolva kikristályosodik a bromid. Hidegen 6 ml száraz acetonnal eldörzsölve a szennyezések kioldhatók. Termelés: 0,96 g (87%), 178—180 C°-on bomlás közben olvadó anyag.

Analízis: $C_{17}H_{16}O_3NBr$ (362,23)
Számított: C : 56,36%, H : 4,45%, N : 3,87%
Talált: C : 56,30%, H : 4,36%, N : 3,93%

N-*Fenil-nor-kotarnin-pszeudocianid* (2-*fenil*-8-*metoxi*-6,7-*metiléndioxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolin*-*karbonsav*-(1)-*nitril*, I f)

1,0 g (0,0031 mól) 1-etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnin 10 ml absz. etilacetátos oldatába száraz sósavgázt vezetünk; sárga tapadós csapadék válik ki. Az oldószert ledesztillálva és a maradékot acetonnal eldörzsölve jól szűrhető kristályos termék keletkezik. Termelés: 0,75 g (73%). Az így nyert nyers kloridból 0,514 g-ot (0,0016 mól) 3 ml vízben oldunk és 0,28 g (0,0042 mól) KCN 1 ml vízzel készült oldatát adjuk hozzá. Azonnal ragacsos termék válik ki, mely rövid ideig tartó állás után porszerűen szétesik. Termelés: 0,48 g (96%), metilalkoholból való átkristályosítás után 115—116 C°-on olvadó anyag.

Analízis: $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (308,33)
Számított: C : 70,11%, H : 5,23%, N : 9,09%
Talált: C : 70,02%, H : 5,23%, N : 8,82%

N-*Fenil-nor-kotarnin* (2-*fenil*-1-*oxi*-8-*metoxi*-6,7-*metiléndioxi*-1,2,3,4-*tetrahidroizokinolin*, I b)

0,422 g (0,0012 mól) N-fenil-nor-kotarninbromid 12 ml vízben való oldatát jéghűtés közben 1 ml 10%-os nátronlúggal elegyítjük. Krémszínű kristályos por csapódik ki. Termelés: 0,308 g (88%) 97 C°-on lágyuló, 118—120 C° körül bomlás közben olvadó anyag.

Analízis: $C_{17}H_{17}O_4N$ (299,32)
Számított: C : 68,21%, H : 5,73%
Talált: C : 67,93%, H : 5,40%

Az így nyert pszeudobázis etilalkohollal 10 percig forralva a 121 C°-on olvadó 1-etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarninná alakul át.

Köszönetet mondunk *Batta Ilona* okl. vegyésznek és *Simon Pálné* okl. vegyészmérnöknek a mikroanalízisek elvégzéséért, *Vadász György* laboránsnak a kísérletek elvégzésében nyújtott értékes segítségéért, az Alkaloida Vegyészeti Gyárnak a kísérletekhez szükséges nyersanyagok rendelkezésre bocsátásáért.

Összefoglalás

A kotarnon és anilin alkoholos lúg jelenlétében történő egymásrahatásakor a kísérleti körülményektől függően két különböző reakcióterméket sikerült elkülönítenünk; a 90 C°-on olvadó vegyület kotarnonanilnak, a 121 C°-on olvadó anyag 1-etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarninnak bizonyult. A reakciót etilalkohol helyett metilalkoholban vagy n-propilalkoholban végezve az 1-metoxi-, illetve az 1-n-propoxi-vegyület keletkezik. E vegyületek egymásba reverzibilisen átalakíthatók a megfelelő alkoholból való átkristályosítás útján; katalitikus hidrogénezéssel valamennyi N-fenil-nor-hidrokotarninná alakítható; halogénhidrogénsavak hatására IV. r. ammóniumsót szolgáltatnak, melyből káliumcianiddal az N-fenil-nor-kotarnin pszeudocianidja, nátriumhidroxiddal pedig maga a pszeudobázis állítható elő.

A szerzők az 1-alkoxi-2-fenil-nor-hidrokotarninok fenti úton történő előállítását a Pictet—Spengler-féle izokinolinszintézissel állítják szembe.

Eine neue Isochinolin-Ringschluss Reaktion I.

D. Beke, K. Harsányi und *D. Korbonits*

Bei der Einwirkung von Anilin auf Kotarnon in Gegenwart von alkoholischer Lauge gelang es Verfassern — je nach den Versuchsbedingungen — zwei verschiedene Reaktionsprodukte zu isolieren; die bei 90° C schmelzende Verbindung erwies sich als Kotarnonanil, diejenige vom Schmp. 121° C als 1-Aethoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin. Bei der Ausführung der Reaktion in Methylalkohol oder n-Propilalkohol anstatt Aethylalkohols, entsteht die entsprechende 1-Methoxy-, bzw. 1-n-Propoxy-verbindung. Diese Verbindungen können gegenseitig ineinander umgewandelt werden durch Umkrystallisieren aus dem betreffenden Alkohol; bei der katalytischen Hydrierung gehen sie in N-Phenyl-nor-hydrokotarnin über; bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren liefern sie quaternäre Ammoniumsalze, aus denen mittels KCN das Pseudocyanid des N-Phenyl-nor-kotarnins, mittels NaOH die Pseudobase selbst herstellbar ist.

Verfasser stellen die obige Entstehung der 1-Alkoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnine der Pictet—Spengler'schen Isochinolinsynthese gegenüber.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1956. VIII. 16.

Az Ag^+, Pd^{2+}, Cu^+ radiometriás titrálással való meghatározása ^{131}J indikátor felhasználásával

TÖLGYESSY GYÖRGY és SCHILLER PÁL

A csapadékos reakciókon alapuló térfogatos meghatározásoknál az egyenértékpont indikálására radioaktív elemeket is használhatunk. Ezeknél a meghatározásoknál grafikusan ábrázoljuk az oldat aktivitásának és a hozzáadott mérőoldat ml-jeinek összefüggését. A görbe töréspontja jelzi az egyenértékpontot.

A radiometriás titrálásoknál három fajta titrálási görbét kaphatunk, melyeket formájuk szerint: *L*-, *J*- és *V*-vel jelölünk. A titrálási görbe alakja attól függ, hogy a mérőoldat, a vizsgált oldat vagy mindkettő aktív állapotban vannak-e.

A radiometriás titrálást *Langer*[1, 2, 3] használta fel először Ag^+, Cl^-, Br^-, Mg^{2+}, Pb^{2+}, PO_4^{3-} meghatározására. *Langer* az egyenértékpontot a titrálási görbe két pontjából határozza meg. Az egyenértékpont eléréséhez szükséges ml-ek számát (A_0) az *L* görbe esetében a következő képlet szerint számítja ki:

$$A_0 = B_1 \frac{C_0}{C_0 - C_1}$$

ahol B_1 a mérőoldat ml-jeinek számát jelzi, melyeknek hozzáadása után az oldat aktivitása C_1-re esik; C_0 az oldat kezdeti aktivitása. Az *J* és *V* görbék esetében először a mérőoldat feleslegét (B_2) adjuk a vizsgálandó oldathoz és meghatározzuk az oldat aktivitását (C_2). A következő mérőoldat-mennyiség (b) hozzáadása után megállapítjuk újból az oldat aktivitását (C_3). Így tehát:

$$A_0 = \frac{B_2 \cdot C_3 - B_3 \cdot C_2}{C_3 - C_2}$$

hol $B_3 = B_2 + b$.

Ezt a módszert használta *T. Moeller* és *G. K. Schweitzer*[4] tóriummal végzett munkáiknál. Ezzel a módszerrel nagyon jó eredmények érhetők el és nem olyan hosszadalmas, mint a grafikus módszer, hol a görbe megszerkesztéséhez több pontra van szükségünk. A mért impulzusértékeket a mérőoldat hozzáadása miatt a titrálás közben fellépő térfogatváltozásra kell korrigálnunk. A korrekciót a nyert impulzusértékeknek a „k" korrekciós faktorral való megszorzásával nyerjük

$$k = \frac{V_0 - V_1}{V_0}$$

ahol V_0 a titrálandó oldat eredeti térfogatát (ml-ekben), V_1 a hozzáadott mérőoldat ml-jeinek a számát jelzi.

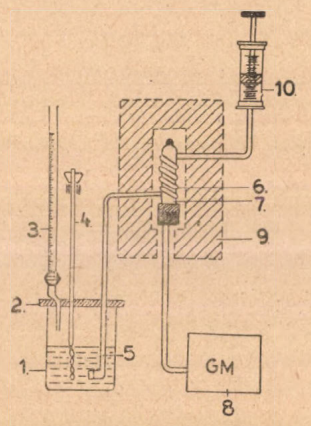
[1] *A. Langer:* J. Phys. Chem., *45.* 639. 1941.
[2] *A. Langer:* J. Chem. Phys., *10.* 321. 1942.
[3] *A. Langer:* Anal. Chem., *22.* 1288. 1950.
[4] *T. Moeller, G. K. Schweitzer:* Anal. Chem., *20.* 1201. 1948.

Mutsnaki Shinagawa, Hiroshi Matsuo és *Mitsutoshi Yoshida* a radiometriás titrálást a $(C_6H_5)_3Se \cdot BiJ_4$ szerkezetének vizsgálatánál használták fel[5].

Munkánkban az Ag^+-, Cu^+- és Pd^{2+}-ionok radiometriás meghatározásával foglalkozunk ^{131}J felhasználásával.

Kísérleti rész

Titráló berendezés (1. ábra). A titrálandó oldat 200 ml-es polimetilmetakrilát fedővel (2.) ellátott hengerpohárban (1.) van elhelyezve. A fedőben három nyílás található: a büretta (3.), keverő (4.) és az üvegszűrővel végződő üvegcső (5.) részére. Ez



1. ábra

a cső spirálalakban (6.) veszi körül a GM számlálócsövet (7.), mely a Tesla TM 791 számlálóhoz (8.) kapcsolódik. A GM számlálócsövet és az üvegspirálist ólompalást (9.) védi. Az oldatot injekciós fecskendővel (10.) szívatjuk a GM számlálócső körül csavarodó üvegcsőbe.

Az aktivitás mérésére szolgáló berendezés. A méréseknél Tesla TM 791-es nukleáris számlálót használtunk. A GM számlálócső táplálására szolgáló feszültséget 0—2500 V-ig lehet beállítani. A berendezés reduktorja 32 : 1 viszonyszámmal dolgozik.

A GM számlálócső (VÚPEF). A katód átmérője: 16 mm, hossza: 60 mm, a fal vastagsága: 0,2 mm, küszöbfeszültség: 1100 V, a munkafeszültség: 1400 V.

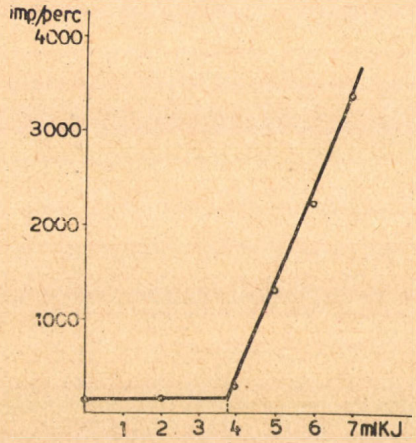
A mérőoldat: 0,1 n KJ. A mérőoldatot ^{131}J-vel jelöltük, melynek felezési ideje 8 nap. A ^{131}J γ- és β-sugarakat bocsát ki (a β-sugárzás energiája 0,6—0,32 MeV, a γ-sugárzás energiája: 0,08 MeV). A ^{131}J-oldat specifikus aktivitása: 0,842 mC/ml. A ^{131}J-oldat 1 ml-ével 200 ml 0,1 n KJ lett megjelölve.

[5] *M. Shinagawa, H. Matsuo, M. Yoshida:* Japan Analyst, *4.* 139. 1955.

Munkamenet. A vizsgálandó oldat 50 ml-ét hengerpohárba vittük és a bürettából a mérőoldat szükséges mennyiségét adtuk hozzá. Az oldat megkeverése után a keletkezett csapadékot le hagytuk ülepedni. A csapadék feletti oldatot az injekciós fecskendő segítségével a GM számlálócső körülötti spirálisba szívattuk és a nukleáris számláló segítségével megmértük az oldat aktivitását. Minden aktivitásmérést háromszor végeztünk el és kiszámítottuk az aritmetikus középértéket.

Az Ag^+ *meghatározása*

Az Ag egyik meghatározásánál nyert értékeket az 1. táblázat szemlélteti. A mért értékek alapján szerkesztett titrálási görbe a 2. ábrán látható.



2. ábra

1. táblázat

0,1 n KJ ml	Az impulzusok száma/perc			Az imp. számtani középértéke	Korrekciós faktor	A korrigált imp. száma
0	160	172	163	165	1,000	165
2	162	180	168	170	1,050	178
4	340	344	348	344	1,100	378
5	1138	1172	1170	1160	1,125	1305
6	1910	1965	1915	1930	1,150	2219
7	2915	2810	2855	2860	1,175	3360

Az egyenértékpont két érték segítségével történő kiszámítása :

$$A_0 = \frac{B_2 \cdot C_3 - B_3 \cdot C_2}{C_3 - C_2} = \frac{5 \cdot 2860 - 7 \cdot 1160}{2860 - 1160} = 3{,}63 \text{ ml}$$

$B_2 = 5$ ml

$B_3 = 7$ ml

$C_2 = 1160$ imp./perc

$C_3 = 2860$ imp./perc

Bemért Ag-mennyiség : 40 mg
Talált Ag-mennyiség : 39,16 mg
Eltérés : —2,08%

Ha a számítás alapjául a korrigált impulzusértékeket vesszük :

$$A_0 = \frac{5 \cdot 3360 - 7 \cdot 1305}{3360 - 1305} = 3{,}73 \text{ ml}$$

Talált Ag-mennyiség : 40,24 mg
Eltérés : +0,6%

A különböző koncentrációknál nyert kísérleti eredményeket a 2. táblázat szemlélteti.

2. táblázat

Bemért Ag, mg	Talált Cu, mg	Eltérés, %
40,00	40,24	+0,6
29,82	30,05	+0,77
15,30	15,48	+1,17
8,45	8,56	+1,3
4,32	4,39	+1,62

A Pd^{2+} *és* Cu^+ *meghatározása*

A Pd^{2+} és Cu^+ meghatározásánál az Ag^+ meghatározásához hasonló módon jártunk el. A kísérleti eredményeket a 3. és 4. táblázat szemlélteti.

3. táblázat

Bemért Pd, mg	Talált Pd, mg	Eltérés, %
22,35	22,48	+0,58
14,53	14,63	+0,68
9,55	9,62	+0,73
4,20	4,24	+0,9
2,35	2,38	+1,27

4. táblázat

Bemért Cu, mg	Talált Cu, mg	Eltérés, %
19,25	19,36	+0,57
13,65	13,75	+0,73
9,41	9,50	+0,95
4,42	4,47	+1,13
2,62	2,66	+1,52

A kísérleti eredmények rámutattak a térfogati korrekció fontosságára. Például Ag meghatározásánál a térfogati korrekció nélküli méréshiba —2,08% volt, a térfogati korrekció után ez a hiba +0,6%-ra csökkent.

Az egyenértékpontnak a titrálási görbe segítségével való meghatározására (melynek megszerkesztéséhez 6 értéket használtunk) kb. 40 percig tart. A meghatározás gyorsasága a keletkezett csapadék ülepedésének sebességétől és minőségétől függ. Ha az egyenértékpontot két

aktivitásérték segítségével számítjuk ki, a meghatározáshoz szükséges idő 8—10 percre csökken. Ez a módszer pontosabb eredményeket is nyújt.

Összefoglalás

Munkánkban egyszerű módon összeállítható radiometriás titráló berendezést írtunk le, melynek segítségével J^--ionokkal csapadékot adó kationokat határoztunk meg. Az egyenértékpontot vagy grafikusan vagy pedig számítással határoztuk meg. Az egyenértékpontnak számítással történő megállapításánál egy meghatározás kb. 8—10 percig tart.

Die Bestimmung von Ag^+, Pd^{2+}, Cu^+ mittels radiometrischer Titration mit Benützung ^{131}J als Indikator. *Gy. Tölgyessy* und *P. Schiller*

In der vorliegenden Arbeit wird eine einfache Messanordnung für die radiometrische Titration und die Bestimmung der mit J^- einen Niederschlag gebenden Ionen beschrieben. Der Equivalenzpunkt wird entweder auf graphischem Wege oder mathematisch ermittelt. Die mathematische Bestimmung der Equivalenz nimmt nur 8—10 Minuten in Anspruch.

Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave — ČSR.

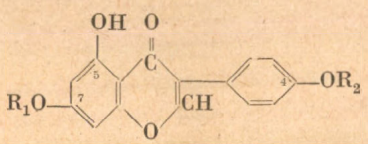
Érkezett: 1956. XI. 20.

Prunitrin szintézise

† ZEMPLÉN GÉZA és FARKAS LORÁND

Finnemore[1] 1910-ben a *Rosaceae L.* családjába tartozó szilvaféleségnek *(Prunus Serotina L.)* kérgéből alkoholos extrakcióval egy kristályos glükozidot különített el, melynek a prunitrin nevet adta.

A glükozid savas hidrolízissel prunetint és glükózt adott. *Finnemore* felismerte, hogy a prunetin demetilezésével kapott termék azonos *Perkin* és *Horsfall*[2] által a *Genista tinctoriá*ból kinyert geniszteinnel (I: $R_1 = H$, $R_2 = H$).



Az említett szerző a metoxi-csoport helyzetével kapcsolatban azonban végleges megállapításokat nem tett.

Narasimhachari N. és *Seshadri T. R.*[3] 1949-ben egy másik szilvaféleségben *(Prunus puddum L.)* kérgéből izolált egy izoflavont, a prunuszetint, melyről a további vizsgálatok során kiderült, hogy a már ismert prunetinnel azonos.

King F. E. és *Jurd L.*[4] 1952-ben megtalálta a prunetint a hüvelyesek családjába tartozó *Pterocarpus angolensis L.* gesztjében.

Szintetikusan a prunetint *Venkataraman* és munkatársai[5] genisztein-5,7-(dimetil)-éter részleges demetilezésével ($AlCl_3$), *Narasimhachari* és *Seshadri*[6] a genisztein részleges metilezésével [$(CH_3)_2SO_4$] állította elő. Ezzel bizonyítást nyert *Finnemore*[1] azon feltevése, hogy a prunetin a genisztein-7-(metil)-érerrel (II: $R_1 = CH_3O$, $R_2 = H$) azonos.

Mivel a glükozid $FeCl_3$-reakciót ad, ami az eddigi tapasztalatok szerint az 5-ös szénatomnál levő hidroxil szabadon létét jelenti, így szükségképpen a cukor a 4'-ös hidroxilnál kapcsolódik (III: $R_1 = CH_3O$, $R_2 = C_6H_{11}O_5$).

Eddig a geniszteinnek (I) két glükozidját állították elő szintetikusan: szoforikozidot[6] (IV: R_1=R, $R_2 = C_6H_{11}O_5$) és a genisztint[7] (V: $R_1 = C_6H_{11}O_5$, $R_2 = H$).

A prunitrin előállítására két út adódott. A prunetint kapcsolhatjuk a megfelelő halogén-cukorral, avagy a megfelelő geniszteinglükozidot metilezzük részlegesen.

A szoforikozid (IV) részleges metilezése a kívánt glükozidhoz vezetett (III).

A prunetin-4'-glükozid a *Finnemore* által leírt tulajdonságokat mutatta és a savas hidrolízissel előállított aglükon összes fizikai tulajdonsága a már több helyen leírt prunetin tulajdonságaival megegyezett (l. kísérleti részt). Így egyúttal a prunetin egy új előállításához is jutottunk.

Kísérleti rész

Szintetikus prunitrin [*5,4'-dioxi-7-metoxi-izoflavon-glükozid-(4')*] (III)

2 g szoforikozidot 30 ml metanolban szuszpendálunk, majd 2 g K_2CO_3 és 2 ml metiljodid hozzáadása után vízfürdőn 5 órát melegítjük. Továbbiakban az oldatot jégecettel savanyítjuk és szárazra pároljuk. 3 × 20 ml etilacetáttal extraháljuk forrón. Az etilacetátos oldathoz hozzáadunk pár csepp vizet. Először a glükozid olajosan válik ki. 3—4 nap alatt átkristályosodik. A kristályok pálcika alakúak. Az anyag alkoholos oldatban $FeCl_3$-dal vörös-bordó színeződést ad. Olvadáspontja: 130°-nál lágyul,

[1] *H. Finnemore:* Pharm. J., *31.* 604. 1910.

[2] *A. G. Perkin* and *L. H. Horsfall:* J. Chem. Soc., 1900. 1310.

[3] *N. Narasimhachari* and *T. R. Seshadri:* Proc. Indian Acad. Sci., 30 *A* 271. 1949.; Chem. Abs., 45. 7647. 1951.

[4] *F. E. King* and *L. Jurd:* J. Chem. Soc., 1952. 3211.

[5] *K. Venkataraman* és mtsai: Current Sci. (India), *18.* 404. 1949.; Chem. Abs., *46.* 500 c. 1952.

[6] *N. Narasimhachari* and *T. R. Seshadri:* Chem. Abs., *46.* 1542 d. 1952.

[7] *Bognár R.* és *Szabó V.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *4.* 383. 1954.

[8] *Zemplén G.* és *Farkas L.:* Ber., *76.* 1110. 1943.

azután zsugorodik, 160°-tól átlátszatlan ömledék, 199°-nál már üvegszerű anyag, 220—224°-nál megolvad és összefüggő meniszkusza van.

Kristályvíztartalma vákuumban szárítva 100°-on 3,6%, számított érték 1 molekula H_2O-nak megfelelően 3,9%. A kristályvízmentes anyag olvadáspontja 235—236°.

Analízis: $C_{22}H_{24}O_{11}$ (464,4)
Számított: CH_3O : 6,6%
Talált: CH_3O : 6,2%

Optikai forgatóképessége $[\alpha]_D^{20} = -15{,}4°$ piridinben kristályvíztartalmú anyagra számítva. A prunitrin olvadáspontját és forgatóképességét *Finnemore* az említett cikkében nem adta meg.

Szintetikus prunetin (*5,4'-dioxi-7-metoxi-izoflavon*) (II)

0,2645 g prunitrint 15 ml 50%-os metanollal és 40 ml 10%-os kénsavval 3 órát forraltunk. A lehűlés után kiváló aglükont leszűrtük és addig mostuk vízzel, míg a szüredék $BaCl_2$-dal csapadékot adott. Kaptunk 0,1395 g aglükont (számított: 0,1415 g). Az anyag további tisztítása 50%-os metanolból történt. A kapott termék olvadáspontja kétszeri átkristályosítás után 239—240°. Irodalmi op. 242°,[1] illetve 237—238°[4].

Alkoholos közegben $FeCl_3$-os reakciót ad. Vízben nagyon rosszul oldódik.

Analízis: $C_{16}H_{12}O_5$ (284,3)
Számított: CH_3O : 10,9%
Talált: CH_3O : 10,02%

Prunetin-diacetát (*5,4'-diacetoxi-7-metoxi-izoflavon*)

0,5 g prunetint oldunk 15—15 ml piridin és ecetsavanhidrid keverékében. Egy órát vízfürdőn melegítjük, majd vákuumban lehajtjuk az acetilező keveréket. A maradékot 10 ml kloroform és 40 ml alkohol keverékében oldottuk. Másnap hozzáadunk pár ml petrolétert, mire kristályosan vált ki az acetilezett termék. Kaptunk 0,25 g-ot. Olvadáspont 226—227°. (Irodalmi op. 224—226° korr.[1], illetve 222,5°[4].)

Analízis: $C_{20}H_{16}O_7$ (368,3)
Számított: CH_3O : 8,4%
Talált: CH_3O : 8,2%

Prunetin-4'-(metil)-éter (*7,4'-dimetoxi-5-oxi-izoflavon*)

0,5 g prunetint oldunk 15 ml metanolban. Két órán át melegítjük 0,5 g K_2CO_3 és 1 ml metiljodiddal. Lehűlés után 10%-os kénsavval savanyítjuk. Rögtön kiválik a metilezett termék. Leszívatjuk, 30 ml alkoholban oldjuk, csontszénnel derítjük és szűrjük. Kaptunk 0,3 g-ot. Olvadáspont 138—139°. (Irodalmi op. 145°,[1] illetve 144°[4].) Adja a *Finnemore* által leírt $FeCl_3$-reakciót.

Analízis: $C_{17}H_{14}O_5$ (298,3)
Számított: $(CH_3O)_2$: 20,8 %
Talált: $(CH_3O)_2$: 20,01%

Prunetin-4'-(metil-éter-5-acetát) (*7,4'-dimetoxi-5-acetoxi-izoflavon*)

0,15 g metilprunetint oldunk 5 ml piridin és 5 ml ecetsavanhidrid keverékében. ¾ órát vízfürdőn melegítjük és forrón 30 ml vízre öntjük. A kivált nyers terméket másnap leszívatjuk és 35 ml metanolból kristályosítjuk. Kaptunk 0,12 g-ot. Olvadáspont 202° (irodalmi op.: 202°[1,4]).

Analízis: $C_{19}H_{16}O_6$ (340,3)
Számított: $(CH_3O)_2$: 18,2%
Talált: $(CH_3O)_2$: 17,4%

Összefoglalás

Előállítottuk a *Prunus Serotina L.* kérgében előforduló prunitrin nevű glükozidot a genisztein-4'-glükozid részletes metilezésével. Szerkezetét 5,4'-dioxi-7-metoxi-izoflavon-glükozid-(4')-nek találtuk. A szintetikusan előállított glükozid tulajdonságai megegyeznek a *Finnemore* által megadott természetes glükozid adataival.

Synthese des Prunitrins. † *G. Zemplén* und *L. Farkas*

Wir haben das Glucosid Prunitrin, das in der Rinde der Prunus Serotina L. vorkommt, durch partielle Methylierung des Genistein-4'-glucosides dargestellt und seine Struktur als 5,4'-Dioxy-7-methoxy-isoflavon-glucosid-(4') festgestellt. Die Eigenschaften des synthetisch dargestellten Glucosides stehen in guter Übereinstimmung mit den von *Finnemore* für das natürliche Glucosid angegebenen Daten.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1957. I. 14.

Jodometriás vizsgálatok III.

Jodát és perjodát-ionok meghatározása egymás mellett

SZEKERES LÁSZLÓ

A jodát- és perjodát-ionok egymás melletti meghatározására *Müller* és *Friedberger*[1] eljárása leginkább használatos a gyakorlatban. Az idézett szerzők észlelték, hogy semleges közegben a JO_4^--ionok a J^--ionokat jóddá oxidálják, s eközben JO_3^--ionokká redukálódnak. E reakcióknál felszabaduló jódot semleges közegben As_2O_3-dal mérhetjük. Egy másik mérésnél az összes (jodát + + perjodát) iont mérjük meg jodometriásan.

Van der Meulen[2] megállapította, hogy a hipobromit-ionok hidrogénperoxiddal (és más reagensekkel is) szelektív redukálhatók jodát-ionok mellett. *Van der Meulen* által ajánlott reagenseket a hipoklorit-ionok szelektív redukciójára is felhasználtuk[3] és bebizonyosodott, hogy e reagensek a hipoklorit-ionokat jodát-ionok mellett — azok épségben hagyásával — redukálják.

Az ismertetett kísérleti tények birtokában feltételeztük, hogy a hidrogénperoxid a perjodát-ionokat is szelektíven redukálja jodát-ionok mellett. Az alább ismertetendő vizsgálataink bebizonyították, hogy nátriumhidrogénkarbonát jelenlétében a perjodát-ionok hidrogénperoxiddal jodát-ionokká redukálhatók a következő egyenlet értelmében.

$$JO_4^- + H_2O_2 = JO_3^- + H_2O + O_2$$

E reakcióegyenlet megerősítette ama felfogásunkat, hogy a perjodát-ionok az oxidációs folyamatokban először jodát-ionokká redukálódnak és egy második lépcsőben történik a jodát-ionok redukciója jodidionokká.

Az ismertetett reakció szobahőmérsékleten lassan, vízfürdő hőmérsékleten azonban rövid idő alatt lejátszódik.

Az ismertetett reakció alapján újabb lehetőség nyílott a jodát-, és perjodát-ionok meghatározására egymás mellett. Újabb módszerek kidolgozása e témakörben azért indokolt, mert az analitikai kézikönyvek[4] általában *Müller* és *Friedberger* módszerén kívül csak a perjodát-ionok redukcióját jodidionokká és AgJ alakban történő súly szerinti meghatározást ajánlják. A gravimetriás módszerek azonban általában körülményesek és a perjodát- és a jodát-ionok egymás melletti meghatározását nem, vagy csak nehézkesen oldják meg. Ismeretesek ugyan még módszerek jodát- és perjodát-ionok meghatározására 1,2-glikolok segítségével[5].

A meghatározás elve a következő: A jodát- és perjodát-ionok elegyét tartalmazó oldatot $NaHCO_3$-tal meglúgosítjuk, majd hidrogénperoxid-oldatot adunk az elegyhez és vízfürdőn a perjodát-ionok redukciójának befejezéséig, illetve a hidrogénperoxid teljes elbomlásáig melegítjük. Ennek befejezte után elegyünkben a jodát-ionokat jodometriásan meghatározzuk. Egy második méréssel a $JO_4^- + JO_3^-$-ionok együttes mennyiségét (jodometriásan) határozzuk meg.

A két mérés különbségéből a perjodát-ionok mennyisége kiszámítható.

Vizsgálatainkat 0,1—0,05 n töménységű oldatokkal végeztük, s megállapítottuk, hogy ötszörös mennyiségű perjodát-ionok mellett a jodát-ionok, illetőleg ötszörös mennyiségű jodát-ionok mellett a perjodát-ionok még teljes biztonsággal meghatározhatók.

Vizsgálataink eredményeit a mellékelt táblázatokban foglaljuk össze.

A jodát-, illetve perjodát-ionok mennyiségét a következő módon számítjuk ki: A $JO_4^- + JO_3^-$-ionok együttesen x ml tioszulfát mérőoldatot fogyasztanak. Egy másik mérésnél az elegy H_2O_2-os redukciója után az elegy y ml tioszulfát mérőoldatot fogyaszt.

$$x - y = a$$

$$4a = b$$

$$x - b = c$$

ahol b a perjodát-ionok által fogyasztott c pedig a jodát-ionok által fogyasztott mérőoldat mennyiségét jelenti.

Mint a mellékelt táblázat adatai bizonyítják, a módszer igen pontos eredményeket szolgáltat. A számításnál azonban az esetleg elkövetett kis titrálási hibák négyszeresre növekednek. Emiatt célszerű több titrálás középértékét vennünk számítás alapjául, ekkor a pozitív és negatív hibák egymást kiegyenlítik, és a meghatározás pontosságát növelik.

A fentiek alapján a jodát- és perjodát-ionok meghatározására egymás mellett a következő eljárást javasoljuk:

Kb. 10 ml 0,1 n oldattal egyenértékű jodát + perjodát-ionokat tartalmazó oldathoz KJ + HCl-ot adunk s 0,1 n $Na_2S_2O_3$-tal titráljuk.

Egy második mérésnél ugyancsak kb. 10 ml 0,1 n oldattal egyenértékű jodát + perjodát-ionokat tartalmazó oldatot vizsgálunk meg. Az oldatot 10—20 ml vízzel hígítjuk, 1—2 g $NaHCO_3$-ot és 15 ml 3%-os H_2O_2-oldatot adunk az elegyhez, majd vízfürdőn 10—15 percig melegítjük az elegyet. Ezután az elegyet lehűtjük, kb. 20 ml vízzel hígítjuk s 1 g KJ-ot, továbbá 5—10 ml konc. HCl-ot adva hozzá, 0,1 n $Na_2S_2O_3$-tal titráljuk.

1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 2,9321 mg HJO_3

illetve

1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 2,3741 mg HJO_4

Ha a vizsgálandó oldat a vizsgálandó ionokat csak kb. 0,05 n koncentrációban tartalmazza, akkor a méréshez 0,05 n $Na_2S_2O_3$ mérőoldatot használunk.

Összefoglalás

Megállapítottuk, hogy a perjodát-ionok $NaHCO_3$-os közegben H_2O_2-dal jodát-ionokká redukálhatók. E reakciót felhasználtuk a jodát- és perjodát-ionok egymás melletti meghatározására. Meg-

[1] *E. Müller, O. Friedberger:* Ber., *35.* 2655. 1902.
[2] *J. H. van der Meulen:* Chem. Weekbl., *27.* 578. 1930.
[3] *Szekeres L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 165. 249. 1954.
[4] *F. P. Treadwell:* Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. II. 10. Aufl. 570. 368. old.
H. Vogel: A Text-book of Quant. Inorganic Analysis. Longmans, Green and Co. London. 1952. 497. old.
[5] *F. Rappaport:* Microchim. Acta, *1.* 290. 1937.

1. táblázat

Sorszám	0,1 n HJO_4-oldat, ml	0,1 n KJO_3-oldat, ml	H_2O, ml	10 n HCl-oldat, ml	KJ, g	$NaHCO_3$ g	3%-os H_2O_2-oldat, ml	H_2O, ml	Konc. HCl, ml	KJ, g	0,1 n $Na_2S_2O_3$-oldat-fogyasztás, ml		
											talált		számított
I.	10	—	20	5	0,5	—	—	—	—	—	10,00	10,05	—
	5	—	15	—	—	1	10*	20	5	0,5	3,80	3,80	3,77
II.	5	5	20	5	0,5	—	—	—	—	—	10,00	10,00	10,02
	5	5	15	—	—	1	10*	30	5	0,5	8,75	8,85	8,77
III.	10	5	30	7	1	—	—	—	—	—	15,00	15,00	15,02
	10	5	15	—	—	2	10*	50	10	1	12,45	12,50	12,50
IV.	15	5	40	10	1	—	—	—	—	—	20,05	20,00	20,70
	15	5	15	—	—	2	15*	50	10	1	16,25	16,20	16,31
V.	20	5	50	10	1,5	—	—	—	—	—	24,95	25,00	25,04
	20	5	15	—	—	3	20*	50	10	1,5	20,05	20,00	20,08
VI.	25	5	60	10	2,0	—	—	—	—	—	29,95	29,95	30,06
	25	5	15	—	—	4	25*	50	12	2	23,75	23,80	23,85
VII.	5	20	60	10	2,0	—	—	—	—	—	25,00	25,00	25,02
	5	20	15	—	—	4	10*	50	12	2	23,70	23,70	23,77

* H_2O_2-adagolás után az elegyet vízfürdőn 15′-ig melegítettük.

2. táblázat

Sorszám	0,05 n HJO_4-oldat, ml	0,05 n KJO_3-oldat, ml	H_2O, ml	10 n HCl-oldat, ml	KJ, g	$NaHCO_3$, g	3%-os H_2O_2-oldat, ml	H_2O, ml	Konc. HCl, ml	KJ, g	0,05 n $Na_2S_2O_3$-oldat-fogyasztás, ml		
											talált		számított
VIII.	5	5	20	3	0,5	—	—	—	—	—	10,00	10,00	10,00
	5	5	15	—	—	1	10*	30	5	0,5	8,70	8,85	8,75
IX.	10	5	30	3	0,5	—	—	—	—	—	14,95	15,00	15,00
	10	5	15	—	—	2	10*	50	5	1	12,50	12,45	12,50
X.	15	5	40	5	1	—	—	—	—	—	20,00	20,05	20,00
	15	5	15	—	—	2	15*	50	10	1	16,10	16,15	16,25
XI.	20	5	50	5	1,5	—	—	—	—	—	25,05	25,05	25,00
	20	5	15	—	—	3	20*	50	10	1,5	19,90	19,85	20,00
XII.	25	5	60	5	1,5	—	—	—	—	—	30,05	30,00	30,00
	25	5	15	—	—	4	25*	50	12	1,5	23,65	23,60	23,75
XIII.	5	20	60	5	1,5	—	—	—	—	—	25,00	24,95	25,00
	5	20	15	—	—	4	10*	50	12	1,5	23,55	23,45	23,75

* A H_2O_2-adagolás után az elegyet vízfürdőn 15′-ig melegítettük.

határoztuk — jodometriásan — a jodát + perjodát-ionok együttes mennyiségét, majd egy második vizsgálatnál a perjodát-ionokat hidrogénperoxiddal redukáltuk s a hidrogénperoxid-felesleget melegítéssel elbontottuk, majd az elegy összes jodátion-tartalmát jodometriásan meghatároztuk. A két mérés különbségéből a perjodát-ionok mennyisége kiszámítható.

Jodometrische Untersuchungen III. Die Bestimmung der Jodat- und Perjodat-Ionen nebeneinander. *L. Szekeres*

Es wurde festgestellt, dass die Perjodat-Ionen in $NaHCO_3$-Lösung mit H_2O_2 zu Jodat-Ionen reduziert werden können. Wir verwendeten diese Reaktion zur Bestimmung der Jodat- und Perjodat-Ionen nebeneinander. Wir bestimmten — jodometrisch — die gesamte Menge der Jodat- und Perjodat-Ionen. In einem zweiten Versuch reduzierten wir die Perjodat-Ionen mit H_2O_2, zersetzten mit Erwärmen den Überschuss des H_2O_2 und bestimmten jodometrisch den gesamten Jodation-Gehalt der Lösung. Aus der Differenz der zwei Messungen kann die Menge der Perjodat-Ionen berechnet werden.

Budapest, Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1956. I. 20.

Litiumalumíniumszilikátok képződési viszonyainak vizsgálata

MOLDVAI REZSŐNÉ*

A szilikátiparok egész területén ismerünk adatokat litiumvegyületek használatáról[1–9].

Litiumalumíniumszilikátokból különleges kerámiai cikkek állíthatók elő, pl. negatív lineáris hőkiterjedésű, továbbá nagy hőmérsékletingadozásnak ellenálló termékek.

Ebből kiindulva kísérleteket kezdtünk a Li_2O—Al_2O_3—SiO_2 hármas rendszerbe tartozó kerámiai testeknek előállítására. Keveréksorozatot készítettünk Li_2CO_3 p.a., Al_2O_3 és SiO_2 nyersanyagokból.** Kidolgoztuk a masszák nyersgyártási és hőkezelési módszerét. A hőkezelésnél célunk volt a mintákat teljes tömörödésig égetni, az olvadás bekövetkezése nélkül. Az alkáli-komponens miatt a helyes kiégetés és olvadás között legtöbbször igen csekély hőmérsékletkülönbség volt (mintegy 5 C°). Meghatároztuk a kiégetett minták kémiai összetételét, néhány technológiai szempontból fontos fizikai tulajdonságát (égetési zsugorodás, lineáris hőtágulás) és elektromos adatait (dielektromos állandó, dielektromos veszteségi tényező stb.)[10].

Jelen közleményben ismertetjük a litiumalumíniumszilikát keverékek anyagszerkezeti átalakulásának vizsgálatát.

A kerámiai égetések nagy része a masszakeverékek nyersanyagai között szilárd állapotban végbemenő reakciónak tekintendő[11–14]. Az alkalmazott vizsgálati módszerek az anyagszerkezeti átalakulásokat *folyamatosan* vagy *szakaszosan* követik.

A gyártáskor végbemenő reakciók folyamatosan követhetők termikus analízisekkel. A hőmérséklet függvényében felvett termogramok rögzítik az időbeli lefolyást, a nyersanyagok anyagszerkezeti változásaival együttjáró hőtartalomváltozásokat és a súlyváltozást[15].

A röntgenanalízis segítségével az égetés hőmérsékletének növelése közben befagyasztott mintákon szakaszosan lehet követni, elsősorban a polimorf módosulatok átalakulásait. Vizsgálataink területét képező hármas rendszerben is a vegyületek polimorf anyagok voltak.

Röntgenanalitikai vizsgálatok

a) *A minták összetétele*

A kerámiai masszák összetételét az 1. táblázat mutatja. A mintákat a Li_2O—Al_2O_3—SiO_2 rendszerben *E. Smoke*[16, 17] által leírt negatív lineáris hőkiterjedésű mezőből és a környező területből választottuk. Az 1. táblázatban fel van tüntetve még a kiégetett minták kémiai összetétele, valamint a masszákból sajtolt pasztillaidomoknak (20 mm átmérőjű, 2—3 mm vastag hengeres korongok) kerámiailag helyes kiégetési hőmérsékletfoka.

* A szerző kandidátusi munkájának részlete.

** A alumíniumoxid analízise: SiO_2: 0,09%, R_2O_3: 99,70%, CaO: nyom, MgO: nyom, izzítási veszteség: 0,35%.

A sziliciumdioxid analízise: SiO_2: 99,86%, R_2O_3: 0,09%, CaO: 0,07%, MgO: 0,03%, izzítási veszteség: 0,08%.

[1] *W. von Haken:* Chemische Industrie, *8.* 101. 1956.
[2] *R. A. Hatsch:* Amer. Mineralogist, *28.* 471. 1943.
[3] Keram. Z., *5.* 127. 1953.
[4] *H. Turnauer—M. A. Murray:* Ceramic Material, 2 665 219 sz. amer. szab.
[5] Francia szab. 1 037 673. 1953.
[6] *F. Neubauer:* Sprechssal., 7. 521., 543. 1954.
[7] Ceram. Ind., *54.* (2) 71. 1950.
[8] Keram. Z., 7. 231. 1955.
[9] Amer. Ceram. Soc. Bull., *34.* (4) 1954. Hirdetések.
[10] *Moldvai R.-né:* Építőanyag, *9.* 42. 1957.
[11] *J. A. Hedwall:* Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig, 1952. F. Vieweg.
[12] *R. Kieffer—W. Hotop:* Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, 2. kiad. Berlin, 1948. Springer.
[13] *G. F. Hüttig, G. B. Schwab:* Handbuch der Katalyse, Wien, 1943. Springer.
[14] *C. Köppel:* Feuerfeste Baustoffe, Leipzig, 74. old. 1938.
[15] *E. Brandenberger:* Röntgenografische-analytische Chemie, Basel, 1945. Birkhauser.
[16] *E. J. Smoke:* J. Amer. Ceram. Soc., *34.* 87. 1951.
[17] *E. J. Smoke:* Ceramic Age, 13. 1953.

1. táblázat

A kísérletekhez összeállított masszák összetétele

Minta jele	Bemért oxid, súly-%			A kiégetett minták meghatározott összetétele, súly-%			Pasztillaidom kiégetési hőfoka, C°
	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	
L1	10,0	35,0	55,0	9,0	35,4	55,6	1350
L2	10,0	40,0	50,0	8,8	40,5	50,7	1330
L3	15,0	15,0	70,0	12,7	15,4	71,9	970
L4	2,5	32,5	65,0	2,1	32,6	65,3	1330
L5	12,5	12,5	75,0	10,6	12,8	76,6	1010
L6	17,5	32,5	50,0	14,9	33,5	51,6	1100
L7	7,5	22,5	70,0	6,7	22,7	70,6	1320
L8	10,0	30,0	60,0	10,0	30,0	60,0	1340
L9	5,0	15,0	80,0	5,0	15,0	80,0	1255
L10	10,0	25,0	65,0	9,3	25,2	65,5	1280
L11	5,0	30,0	65,0	4,9	30,0	65,1	1350
L12	15,0	30,0	55,0	11,0	31,4	57,6	1280
L13	12,5	32,5	55,0	9,8	33,5	56,7	1340
L14	7,5	37,5	55,0	4,3	38,6	57,1	1330
L15	7,5	32,5	60,0	5,7	33,1	61,2	1330
L16	7,5	17,5	75,0	6,3	17,7	76,0	1220
L17	12,5	22,5	65,0	10,2	23,6	66,7	1200
L18	7,5	27,5	65,0	6,1	27,9	66,0	1350
L19	17,5	17,5	65,0	17,1	17,6	65,3	1000
L20	15,0	20,0	65,0	12,5	20,6	66,9	1040
E-massza	11,9	40,5	47,6	10,2	41,3	48,5	1340
S-massza	8,1	27,5	64,4	5,9	28,2	65,9	1340

b) *A vizsgálati eljárás*

A röntgenvizsgálati felvételek Debye—Scherrer-féle porfelvételi módszerrel készültek, Cu-antikatódos csővel, Ni-szűrővel, háromórás időtartammal. A készülék kamraátmérője 57,4 mm.

A mintáknál kiszámított d_{hkl}-értékeket millimeter papiroson ábrázoltuk oly módon, hogy az intenzitásértékeket hét kategóriára bontva a vonalak hosszával fejeztük ki (2. táblázat). A nyersanyagokról készített röntgenfelvételek d_{hkl}-értékeit kX-egységben, az irodalmi adatokkal összehasonlítva, a 3., 4. és 5. táblázatok tüntetik fel. Debye—Scherrer felvételeiket az 1—3. ábrák mutatják. A litiumalumíniumszilikát hármas rendszer kerámiáiban várhatóan előforduló ternér vegyületeknek a szakirodalomból vett d_{hkl}-értékei a 6. és 7. táblá-

2. táblázat

Intenzitás kategóriák

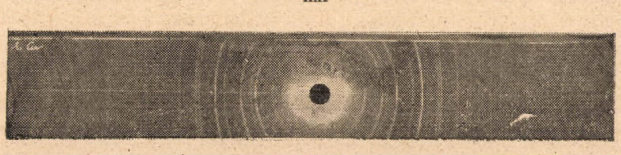
Jel	Értelmezés	mm-magasság (intenzitása)
hh	nagyon halvány	2
h	halvány	4
kh	közép halvány	6
k	közepes	8
ke	közép erős	10
e	erős	12
ee	nagyon erős	15

3. táblázat

α-Alumíniumoxid dkX értékei

Irodalmi adat*		Saját mérések		
int.	d_{hkl} kX	d_{hkl} kX	int.	mm távolsága primer sugártól
8	3,47	3,497	10	12,9
9	2,55	2,843	2	15,8
8	2,375	2,562	12	17,6
1	2,160	2,383	6	18,9
10	2,083	2,088	15	21,8
1	1,96	1,740	6	26,2
8	1,736	1,603	12	28,8
10	1,598	1,513	2	30,4
2	1,545	1,407	8	33,0
4	1,508	1,373	8	34,0
7	1,401	1,272	2	37,2
10	1,371	1,237	8	38,5
1	1,33	1,189	4	40,5
1	1,271	1,148	2	42,1
5	1,237	1,125	2	43,2
5	1,232	1,099	2	44,8
4	1,187	1,079	4	45,6
1	1,158	1,043	6	48,0
4	1,145	1,017	2	49,6
3	1,124	0,998	6	50,6
3	1,122	0,934	4	55,5
4	1,097			
1	1,080			
4	1,076			
6	1,041			
2	1,016			
6	0,998			

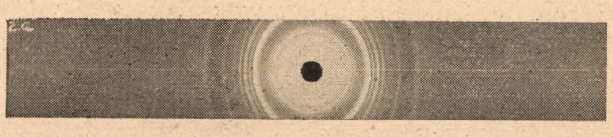
* *Grofcsik J.*: A kerámia elméleti alapjai 1956. Budapest, 233. old.



1. ábra.
Alumíniumoxid pordiagramja



2. ábra.
Kvarc pordiagramja



3. ábra.
Litiumkarbonát pordiagramja

4. táblázat
Kvarc dkX értékei

Irodalmi adat*		Saját mérések		
int.	d_{hkl} kX	d_{hkl} kX	int.	mm távolság a primer sugártól
7	4,21	4,253	12	10,6
10	3,35	3,688	2	12,1
3	2,45	3,347	15	13,5
3	2,285	2,462	8	18,3
1	2,235	2,267	8	19,9
3	2,129	2,109	6	21,6
2	1,981	1,971	6	23,1
8	1,814	1,815	12	25,1
3	1,665	1,666	8	27,6
6	1,539	1,541	10	30,0
1	1,447	1,449	4	32,1
1	1,412	1,420	2	33,0
7	1,376	1,374	12	34,1
2	1,284	1,287	4	36,9
2	1,253	1,254	4	38,0
1	1,225	1,225	2	39,0
2	1,196	1,200	6	40,0
2	1,178	1,178	6	40,8
2	1,150	1,153	4	42,0
2	1,078	1,081	6	45,5
1	1,044	1,064	2	46,5
1	1,011	1,047	4	47,4
0,5	0,961	1,034	4	48,2
0,5	0,916	1,015	2	49,5
0,5	0,897	0,989	2	51,3
0,5	0,818	0,976	2	52,2
		0,960	2	53,5

* *Grofcsik J.*: A kerámia elméleti alapjai. 1956. Budapest, 229. old.

5. táblázat
Litiumkarbonát dkX értékei

Irodalmi adat*	Saját mérések		
d_{hkl} kX	d_{hhl} kX	int.	mm távolság a primer sugártól
4,16	4,162	10	10,7
3,80	3,774	6	11,9
3,02	3,048	4	14,6
2,91	2,929	12	15,2
2,80	2,810	15	15,8
2,62	2,632	10	17,0
2,47	2,491	6	18,0
2,42	2,427	10	18,5
2,26	2,268	8	20,0
2,07	2,077	4	21,7
1,86	2,013	2	22,5
1,81	1,864	8	24,6
1,61	1,817	2	25,0
1,59	1,617	4	27,8
1,57	1,597	4	28,2
1,54	1,545	4	30,0
1,51	1,510	4	30,8
1,460	1,462	4	32,0
1,422	1,425	4	33,0
1,389	1,393	4	33,5
1,350	1,346	2	34,2
1,311	1,311	2	35,8
1,280	1,280	4	37,0
	1,262	2	37,8
	1,173	2	41,5
	1,126	4	43,1
	1,067	4	46,5
	1,011	4	49,8
	0,983	4	51,8

* *A. I. Kitajgorodszky*: Röntgenosztrukturnüj analiz melkokrisztallicseszkih i amorfnüh tel'. 1942. Moszkva, 484. old.

zatokban vannak összegyűjtve. A vizsgálatokhoz közelítőleg száz röntgenfelvétel készült.*

A kristályfázisokat meghatározva, a kiégetett mintákat sziliciumdioxid-tartalmuk alapján három csoportba lehetett osztani:

1. 50—60 SiO_2-súlyszázalékot tartalmazó kerámiákban túlnyomóan β-eukriptit;

2. 60—70 súlyszázalékú SiO_2-tartalomnál β-eukriptit és β-spodumen;

3. 70 súlyszázalék SiO_2-tartalom felett β-spodumen a litiumalumíniumszilikát kristályos fázis. Ebben a csoportban β-eukriptit nincsen.

Az olvadt állapotból befagyasztott mintákban 60—70 súlyszázalék sziliciumdioxid-tartalomnál és afelett a litiumalumíniumszilikát kristályos fázis a β-spodumen (negatív). A kiégetési hőmérséklet szerint a sziliciumdioxidnak szilikátvegyületben le nem kötött része főleg krisztobalit, néha tridimit, esetleg kvarc alakban van jelen. Tridimit-vonalak olyan minták felvételeiben vannak, ahol hőkezelés közben minimális olvadék fellépését lehet feltételezni.

Minden felvételben jól azonosítható a korund.

Az olvadás határán álló és megolvadt minták röntgenfelvételein is jól kimérhetők az interferenciavonalak. Ez a megfigyelés a rendszer nagy kristályosodási hajlamának bizonyítéka.

c) *A különböző hőmérsékleten befagyasztott mintasorozatok röntgenvizsgálata*

A LiO_2—Al_2O_3—SiO_2 hármas rendszerű, *kiégetett* kerámiák kristályszerkezetének vizsgálatát kiegészítettük az égetés alatt lejátszódó folyamatok meghatározásával. A hőmérséklet növekedésével bekövetkező anyagszerkezeti változások megfigyelésére olyan keverékösszetételeket választottunk, amelyek kiégetés után β-eukriptitet (E-massza),

* A felvételeket *Vágó Elek* készítette a Veszprémi Nehézvegyipari Kutatóintézetben; készséges segítségéért ez úton is hálás köszönetemet fejezem ki.

6. táblázat

dkX értékei[19]

α-Eukriptit		*β-Eukriptit*	
d_{hkl} *kX*	Int.	d_{hkl} *kX*	Int.
6,71	2	4,55	2
4,177	1	3,92	1
3,937	10	3,53	10
3,163	9	2,627	1
3,140	1	2,373	0,5
3,036	1	2,275	1
2,736	9	2,110	1
2,541	9	1,914	6
2,370	6	1,760	0,5
2,240	5	1,728	0,25
2,138	0,5	1,644	5
2,071	0,5	1,515	1
1,938	3	1,460	3,5
1,868	4	1,443	5
1,794	7	1,334	2
1,661	2	1,311	3
1,628	3	1,261	2
1,542	2	1,232	4
1,518	1	1,229	
1,496	3		
1,464	1		
1,370	9		
1,345	0,5		
1,318	3		
1,292	4		
1,229	1		
1,169	2		
1,147	1		
1,121	1		
1,107	0,5		
1,075	2		
1,049	1		
1,024	0,5		
1,014	1		
1,003	1		
0,989	1		

7. táblázat

dkX értékei[19]

α-Spodumen		*β-Spodumen*			
		Pozitív		Negatív	
d_{hkl} *kX*	Int.	d_{hkl} *kX*	Int.	d_{hkl} *kX*	Int.
6,14		4,60	1	4,52	2
4,75		3,96	1	3,86	1
4,40		3,46	10	3,48	10
4,24		3,156	0,2		
3,94		2,921	0,2		
3,46	5	2,604	1	2,604	1
3,34		2,322	0,2	2,328	0,5
3,26		2,254	1	2,254	1
3,06		2,080	1,5	2,083	1
2,96	8	1,932	0,2		
2,816	10	1,880	6	1,882	6
2,712		1,738	0,5	1,734	1
2,514	5	1,694	0,3	1,703	0,5
2,47		1,673	0,2		
2,38		1,628	5	1,627	4
2,30		1,540	0,3		
2,24		1,528	0,5		
2,12		1,505	1	1,501	1
2,09		1,475	0,15		
1,90		1,448	4	1,443	4
1,87		1,417	5	1,413	5
1,79		1,380	0,2		
1,71		1,348	0,2		
1,62		1,319	3	1,315	3
1,59		1,291	2,5	1,300	3
1,554		1,260	0,25		
1,541		1,240	2,5	1,242	2
1,493		1,217	4	1,219	5
1,447		1,206	2,5	1,203	3
1,381		1,182	0,25		
1,367		1,167	0,20		
1,348		1,156	0,15		
1,329		1,136	3	1,136	2
		1,126	1,5	1,125	2
		1,062	0,5	1,062	1
		1,057	2	1,057	3
		1,033	0,3	1,032	0,25
		1,015	1	1,014	2,5
		1,007	0,5	1,007	0,7

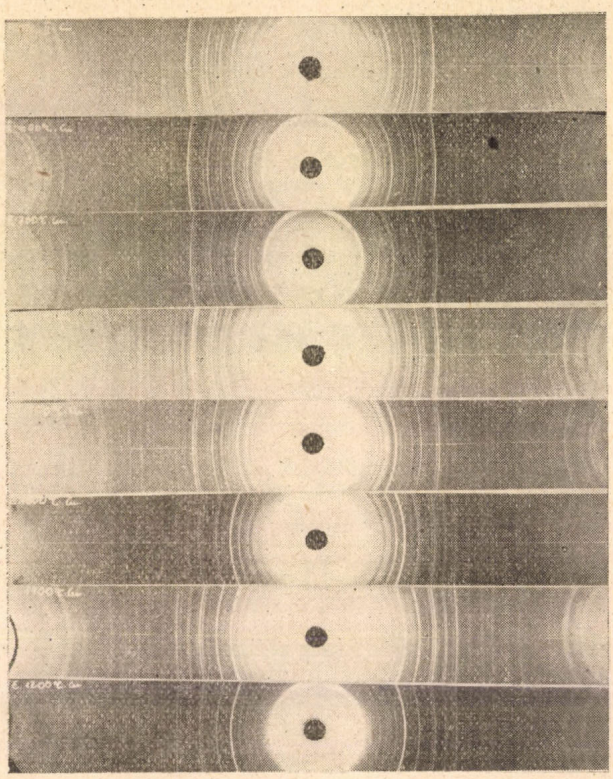
β-spodument (S-massza), illetve a két ternér vegyületet egymás mellett tartalmazták (L15- és L8-masszák). Oxidos összetételük az 1. táblázatban található.

Ennek a négy masszának egy-egy égetésénél 500—1200 C° között száz fokonként, 1200 C°-tól a kiégés hőmérsékletéig húsz fokonként egy-egy idomdarabot vettünk ki a kemencéből. Kiemelés előtt a befagyasztási hőfokon tizenöt percig tartottuk a kemencét.

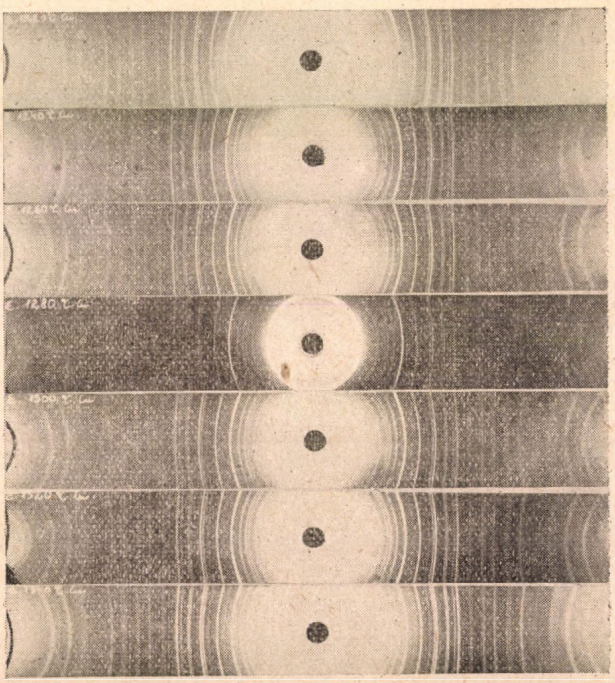
A négy mintasorozat röntgenvizsgálatának eredményei a következők:

Az *E-masszánál* 700 C°-on a litiumkarbonát interferenciavonalai eltűnnek és megjelenik az α-eukriptit. A litiumalumíniumdiszilikát polimorf átalakulási pontjának (970 C°) megfelelően 900—1000 C° között az α-eukriptitből kialakul a β-eukriptit szerkezet. Az 1320 C° felett befagyasztott darab felvételén észleltük a szilárd oldatokra jellemző interferenciavonal eltolódását. A kiégetett keverék közepes lineáris hőkiterjedési együtthatója 20—400 C°-ig $-4 \cdot 10^{-6}$ cm/cm · C°. Ez az adat egyezik *E. Smoke* közlésével,[17] hogy a hármas rendszerben észlelhető negatív lineáris hőtágulás elsősorban a β-eukriptit fázishoz kötött.

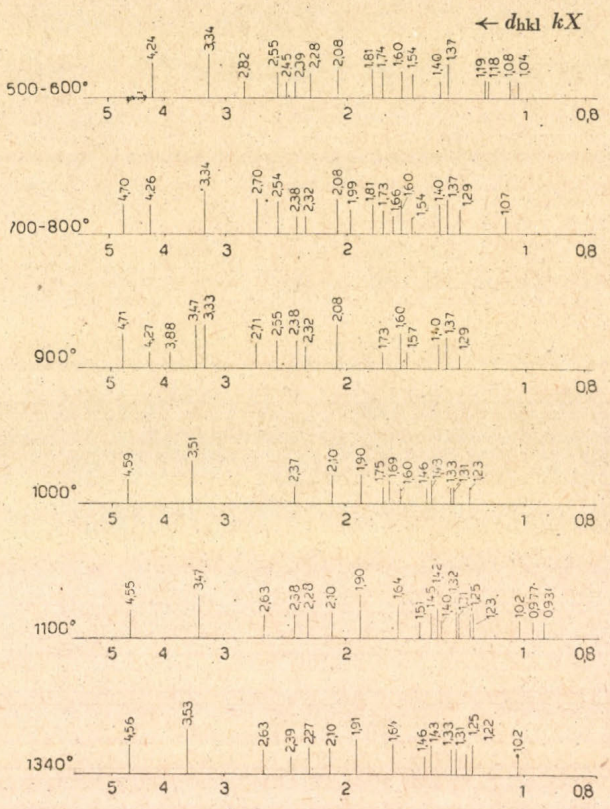
Az E-massza sorozatából a jellemzőnek bizonyult hőfokokon kivett próbák röntgenfelvételeit és d_{hkl}-értékeit a saját, hetes intenzitás-kategóriának megfelelő milliméterhosszúságban ábrázolva a 4—5. ábrák mutatják.



4. a) ábra
E-massza pordiagramjai, 500—1200 C°-ig



4. b) ábra
E-massza pordiagramjai, 1220—1340 C°-ig



5. ábra
E minta kristályszerkezetének alakulása a hőmérséklet függvényében

Az *L8-as massza* tizenöt felvételéből kitűnik, hogy a kristályátalakulások jórészben befejeződnek 1000 C°-ig, e hőmérséklet felett nincs a szerkezetben lényeges változás. A kiégett kerámiában van még a β-spodumen és β-eukriptit mellett korund és kevés krisztobalit. A kiégetett rúdidomot dilatométerrel 20—500 C°-ig mérve, az gyakorlatilag hőkiterjedés nélküli: $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ cm/cm · C°.

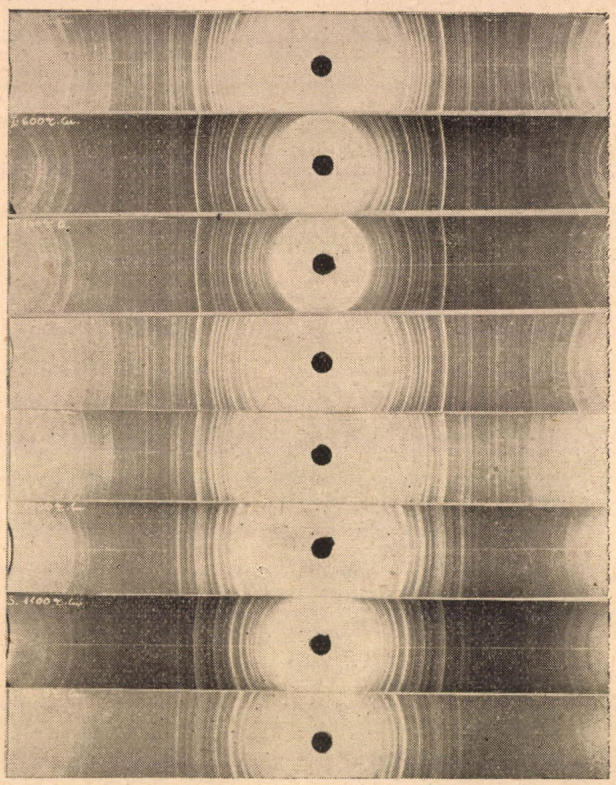
Az *L15-ös masszában* a szerkezetváltozások lassan alakulnak ki a hőmérséklet növekedésével. 800—1000 C° között csak a lényeges változások zajlanak le. 1330 C°-os hőmérsékletről származó kerámiai termékben β-spodumen, β-eukriptit, korund és krisztobalit van. A minta lineáris hőkiterjedési együtthatója kicsi: $0{,}67 \cdot 10^{-6}$ cm/cm · C°.

Az *S-massza* kiégetett darabjainak litiumtartalma csökken a beméréshez viszonyítva (l. 1. táblázatot). Kristályrendszerében a 700 C° körül megalakult α-eukriptitnek átrendeződésével 800 C° felett jelenik meg a β-spodumen. A kiégett próbában sok a tridimit, amit fokozott olvadási hajlama magyaráz meg[18].

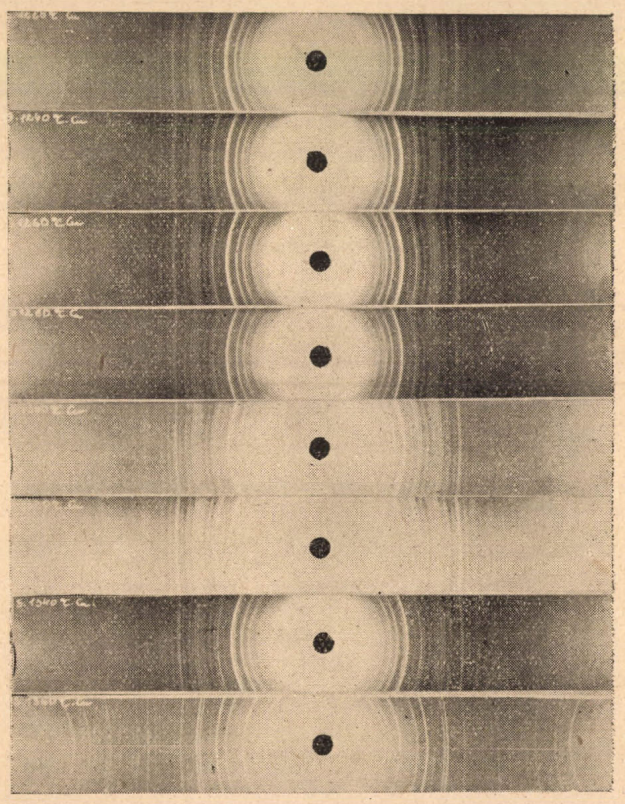
Az 1340 C°-on befagyasztott próbadarab még túlnyomóan β-spodument tartalmaz, míg a 20 C°-kal magasabb hőmérsékleten kivett, olvadni kezdő darab felvételén már egyetlen spodumen-vonal sincs, a kristályos fázis benne korund. A kerámiai termék lineáris hőtágulási együtthatója az L15-ös masszához hasonlóan kis pozitív szám: $0{,}46 \cdot 10^{-6}$

[18] *Grofcsik J.*: A kerámia elméleti alapjai. Budapest, 1956. Akadémiai Kiadó.

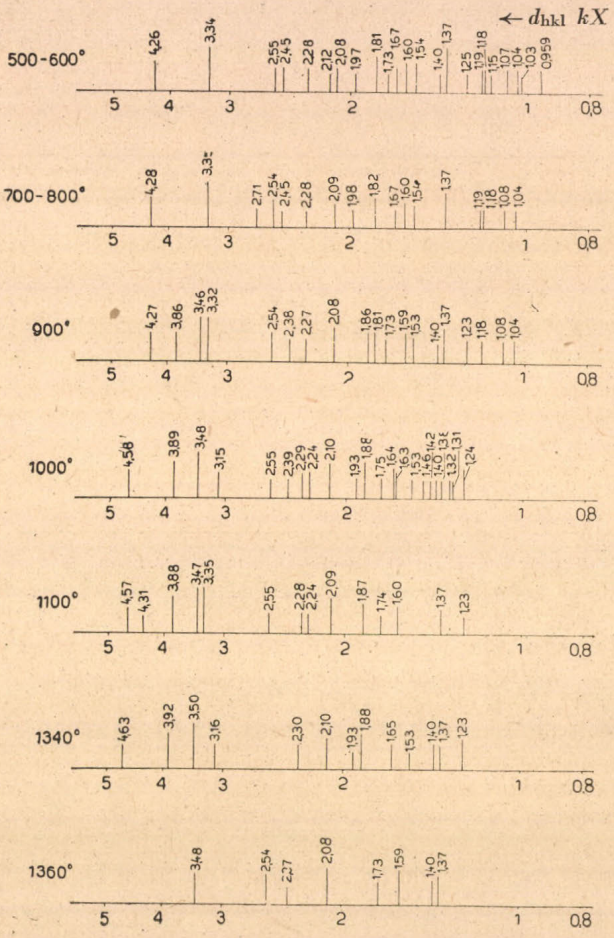
cm/cm · C°. A jellemző kristályátalakulások hőmérsékletén kivett próbadarabok röntgendiagramjait és d_{hkl}-értékeit a 6—7. ábrák mutatják.



6. a) ábra
S-massza pordiagramjai, 500—1200 C°-ig



6. b) ábra
S-massza pordiagramjai, 1220—1360 C°-ig



7. ábra
S minta kristályszerkezetének alakulása a hőmérséklet függvényében

d) *A röntgenanalitikai vizsgálatok összefoglalása*

1. A röntgenográfiai vizsgálatok igazolják, hogy a litiumalumíniumszilikát kerámiai testek kiégetése szilárd állapotban végbemenő reakciónak tekintendő. A hőkezelés időtartamát kb. 20 százalékon belül változtatva, a termék azonos kristályszövetű.

2. Az alapanyagokból kristálycsíra-reakció nélkül alakul ki a kerámiák kristályszerkezete. Az új kristályszerkezetek megjelenése 20 C°-os hőmérsékletköznél nem nagyobb határon belül észlelhető. A hőmérséklet növelése közben készült mintasorozat felvételein nem észlelhető átmenetileg jelentkező röntgenamorf állapot. Ezek a folyamatok tehát kristályreakciók.

3. A kiégetés alatt polimorf átalakulásokat figyeltünk meg, mégpedig a következő átalakulási hőmérsékletpontokat: 800 C° (β-spodumen) és 970 C° (β-eukriptit).

4. A magas hőmérsékleten, 1300 C° körül bekövetkező olvadástól megkülönböztetendő a maszszákban 700 C° körül észlelt termikus folyamat. A litiumkarbonát bomlása közben felléphet *igen kismértékű* olvadékképződés. Ez a „nedvesítő" folyamat a magyarázata egyes mintákban a tridimit vagy β-spodumen (negatív) szerkezetek megjelenésének.

A Roy-féle kutatóiskola megfigyelése szerint[19] a β-spodumen pozitív és negatív alakjainak megjelenése a hőkezelés mértékétől függ. Olvadékból kristályosodik ki a negatív, szilárd fázisban végbemenő reakció nyomán pedig a pozitív alak. Saját megfigyeléseink szerint a β-spodumen (negatív) kialakulása az említett „nedvesítő" folyamat nyomán, de az irodalmi adattól eltérően, röntgenamorf átmeneti állapot nélkül is kialakul.

5. A hármas rendszerben a sziliciumdioxid módosulatok stabilitási határai eltolódnak.

A magas hőmérsékletű kvarc interferenciavonalai egyes felvételekben 1000 C° körül is megtalálhatók (pl. S-massza). Ezt a litium-ionnak stabilizáló hatásával lehet magyarázni oly módon, hogy litium-ion jelenlétében a magas hőmérsékletű kvarc rácsa megmarad metastabilis állapotban 870 C°-nál magasabb hőmérsékleten. *Hummel* említi,[20] hogy a kis ionrádiuszú litium a kvarcrácsba beépül és a hőkezelés megszűnése után akadályozza a szerkezetátrendeződést.

Egyes felvételekben meg lehet figyelni magas hőmérsékletű krisztobalit jelenlétét. Ez egyezik *Roy* és *Osborn* adatával[21].

A kristálymódosulatok stabilitási határainak eltolódásához a befagyasztásos vizsgálati módszer is hozzájárult. A rendszer egyensúlyi állapotának kialakulását a hirtelen lehűtés gátolja és a heterogén rendszerekben metastabilis kristályalakok maradnak. Erre példa, hogy több mintában a sziliciumdioxid módosulatok *egymás mellett* vannak jelen.

Tehát a kvarc és krisztobalit szerkezetek stabilitási viszonyainak eltolódását a jelenlevő litiumion és az egyensúlyi állapot hiánya okozza.

6. A $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ hármas rendszerben kiterjedt szilárd oldat sorok ismeretesek[16, 17, 19, 20, 22].

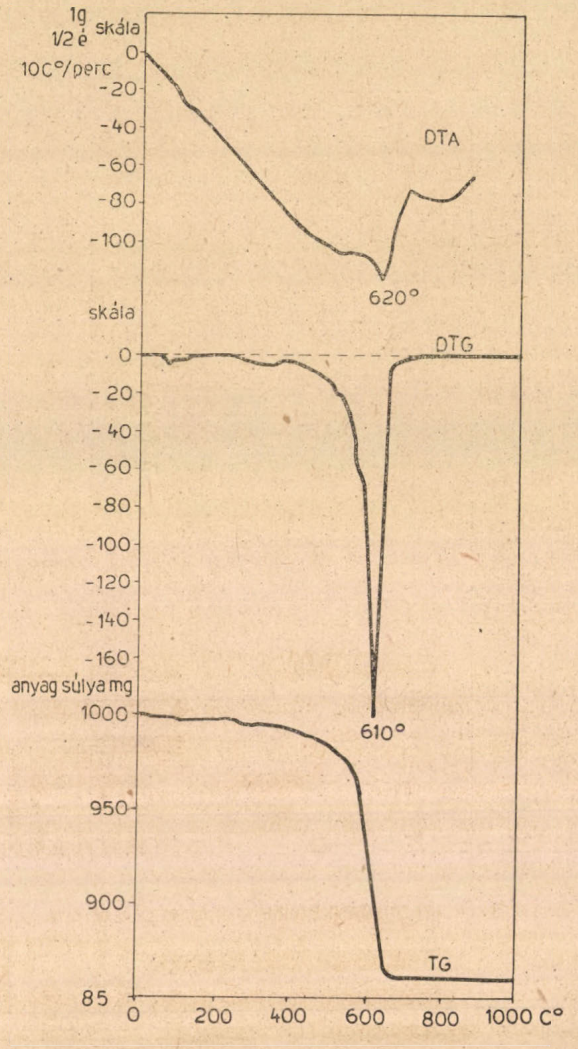
A befagyasztott mintasorozatok röntgenfelvételeiben észlelni lehet kismértékű interferenciavonal eltolódásokat a β-eukriptit és a β-spodumen fázisok között (E- és S-masszák).

7. A korund minden felvételben, bármely hőmérsékleten kimutatható.

Termogravimetrikus vizsgálatok

A szilárd állapotban végbemenő reakciók folyamatos követését termikus analízissel végeztük el[10, 13], mégpedig a röntgenvizsgálatok alapján kiválasztott négy minta (E-, S-, L15- és L8-jelűek) nyers porkeverékénél*. Elkészítettük ezeknek a masszáknak termogravimetriai (TG), differenciáltermogravimetriai (DTG) és differenciáltermoanalitikai (DTA) görbéit (8—11. ábrák).

A nyers masszaporok hőmérsékletét lassú hevítéssel (percenként 10 fok) növeltük a felvevő készülék méréshatáráig, 1000 C°-ig. A TG-görbéket 1000 mg kiindulási anyagsúlyra számítottuk át. A DTA-görbék felvételéhez 1 g anyagot mértünk be. A galvanométer félérzékenységgel (½ é) működött. A TG- és DTA-görbék felvétele két külön mintából, párhuzamosan történt. A DTA-berendezés mintatartó edénye zártabb, ezért azonos folyamatok görbeszakaszaihoz tartozó hőmérsékletértékek nem teljesen esnek egybe az egyes termogramokon. Áthidaljuk a két minta alkalmazásával adódott nehézséget, ha a TG-görbének grafikusan rögzített differenciálását is elvégezzük (DTG-görbe). A DTA-görbéhez viszonyítva a DTG-görbe szintén hamarabb jelzi a kiemelt hőmérsékletpontokat[23].



8. ábra
E-massza

Kísérleti eredmények

A négy minta görbesorozatainak jellege azonos. A *TG-görbék* tetemes súlyveszteséget jeleznek. A súlyveszteség 610 C°, illetve egyik esetben 620 C°-nál észlelhető. Ezen a hőmérsékleten megy végbe a nyerskeverék litiumkarbonát-komponensének bom-

[19] *R. Roy, D. M. Roy, E. F. Osborn:* J. Amer. Ceram. Soc., *33.* 152. 1950.

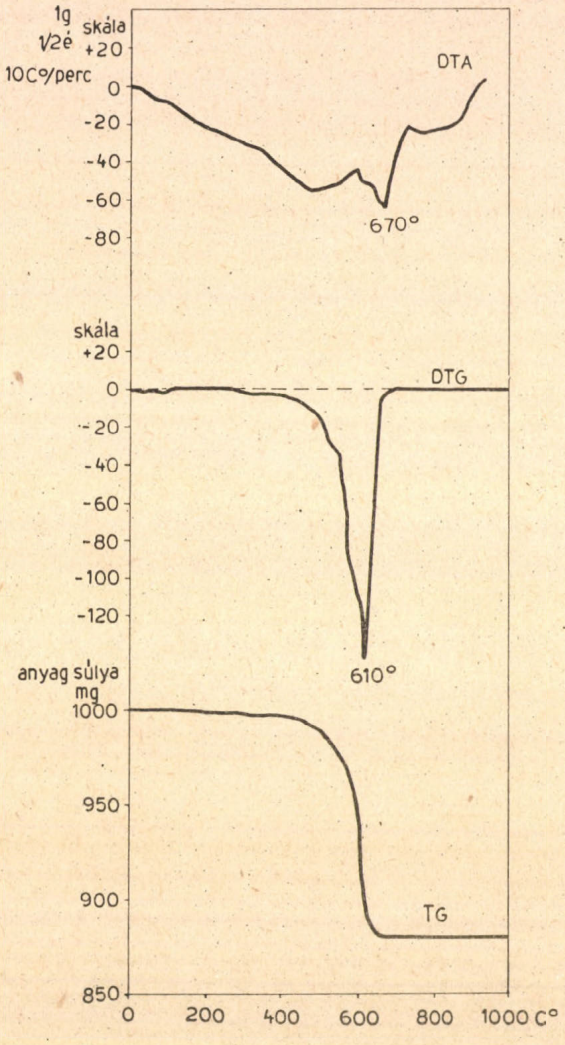
[20] *F. A. Hummel:* J. Amer. Ceram. Soc., *34.* 235. 1951.

[21] *R. Roy, E. F. Osborn:* J. Amer. Chem. Soc., *71.* 2086. 1949.

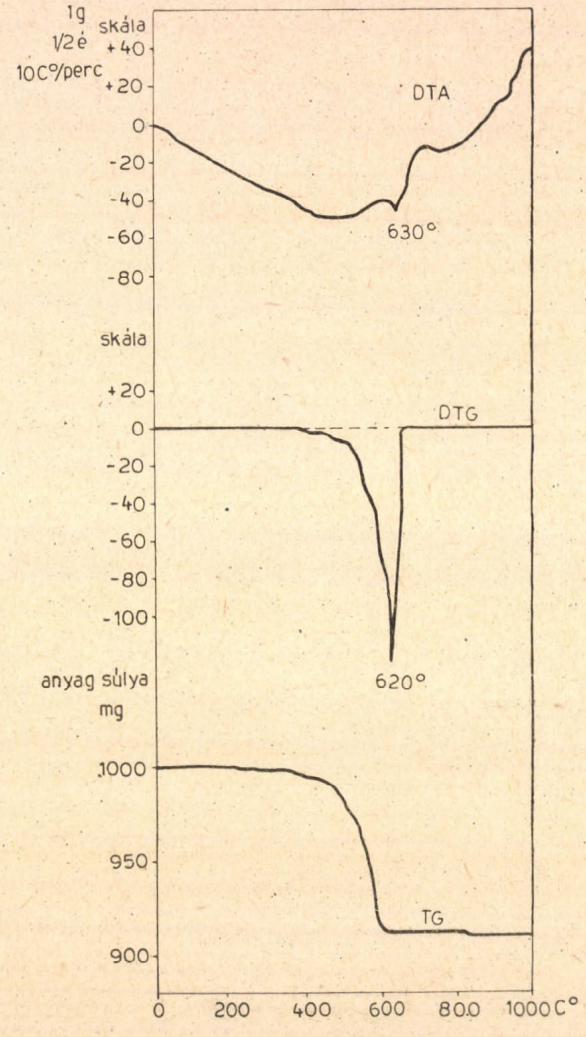
[22] *M. Krishna Murthy, F. A. Hummel:* J. Amer. Ceram. Soc., *37.* 14. 1954.

* A felvételeket a Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszékén *Paulik Ferenc* tanársegéd készítette el az általuk szerkesztett berendezésben[23]. Értékes segítségét ez úton is hálásan köszönöm.

[23] *Erdey L., Paulik F., Paulik J.:* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., *7.* 55. 1955.



9. ábra
L8-massza



10. ábra
L15-massza

lása: távozik a széndioxid. A bomlási folyamat 500—600 C° között indul meg és a súlyveszteség után a görbe ismét vízszintessé válik. A megfigyelés egyezik a röntgenanalitikai eredménnyel: 500 C°-on az eredeti nyersanyagok interferenciavonalai szerepelnek a felvételeken. Még 600 C°-on is jórészt hasonló a röntgendiagram. 700 C°-nál már a rendszer teljes változásban van.

A *DTG-görbék* súlycsökkenést jelző csúcsainak a nullavonaltól mért távolságai arányosak a távozó széndioxidnak mg-ban mért mennyiségével, kivéve az S-masszát. Az S-masszánál a diagram mutatja, hogy a karbonátrész nem mind bomlik el 610 C° körül. Egy része változatlan 800 C°-nál is. Ezen a hőmérsékleten a röntgenfelvétel is kimutat litiumkarbonát interferenciavonalakat. A termogravimetriás készülékkel a karbonát teljes felbomlását az 1000 C° ig terjedő méréshatár miatt nem lehetett követni.

A *DTA-görbék* kiegészítik és alátámasztják a fenti megállapításokat. Ezek a görbék is jeleznek 700 C°-nál szerkezetváltozást, a röntgenfelvételek adataival egyezően. Tehát a termikus analízisek diagramjai a nyerskeverék litiumkarbonát-részének bomlását mutatják be. A készülék méréshatárán belül nyert adatok igazolják a röntgenanalitikai eredményeket[15].

Köszönetemet fejezem ki *Lányi Béla* professzornak, aki a Budapesti Műszaki Egyetem Elektrokémiai Tanszékén munkahelyet adott és *Déri Márta* docensnek, aki a munka elvégzését értékes tanácsaival támogatta.

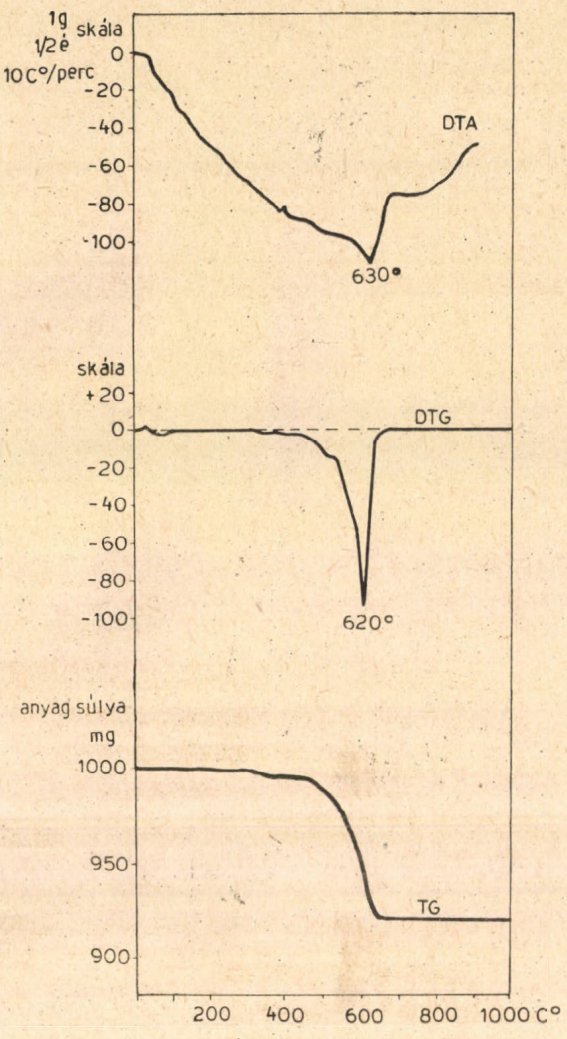
Összefoglalás

A Li_2O—Al_2O_3—SiO_2 rendszerben leírt negatív lineáris hőkiterjedésű összetétel-mezőből kiválasztott masszakeveréket zsugorodásig égetve kerámiai minták készültek. A nyersanyagok között végbemenő szilárd állapotú reakciók folytonos jellegűek, közbeiktatódott röntgenamorf állapot nélkül. Tehát a folyamatok kristályreakciók.

A rendszerben észlelt negatív lineáris hőtágulás a két ternér vegyület, elsősorban a β-eukriptit, kisebb mértékben a β-spodumen jelenlétéhez van kötve.

A kiégetett keverékek anyagszerkezetét Debye—Scherrer-diagramok, illetve termoanalitikai

[24] *Moldvai R.-né:* Építőanyag, 7. 345. 1955.



11. ábra
S-massza

felvételek alapján vizsgáltuk. A hőmérséklet növelése közben befagyasztott minták röntgenfelvételein követni lehet a kristályszerkezet kialakulását. Négy masszasorozat vizsgálatából kitűnt, hogy a nyersanyagokból felépülő új kristályszerkezet 600—700 C° között kezd kialakulni. A hőkezelés közben az összetételtől függően az először megalakuló litiumalumíniumszilikát kristályos fázis az α-eukriptit, illetve a β-spodumen. A β-eukriptit szerkezet 900 C° felett jelenik meg 60—80 súlyszázalék sziliciumdioxidot tartalmazó keverékekben. A kerámiák kristályszerkezete kialakul ugyan 1100 C°-ig, mégis egészen a kiégetés hőmérsékletéig megfigyelhetők további szerkezetalakulások.

A rendszer szilárd oldatait a röntgenfelvételek igazolták. Hőkezelés közben és kiégetés után is minden masszában van korund.

A termoanalitikai vizsgálatok a röntgenanalitikai eredményeket alátámasztották a reakciók kiindulási hőmérsékletére vonatkozólag. Jelezték a nyerskeverék litiumkarbonát-részének bomlását.

Untersuchung der Bildungsverhältnisse der Lithiumaluminiumsilikaten. *A. Moldvai*

Im System Li_2O—Al_2O_3—SiO_2 wurden Zusammensetzungen mit linearer Wärmeausdehnung festgestellt, und entsprechend zusammengesetzte Massen bis zum Sintern gebrannt. An diesen keramischen Mustern wurden die sich zwischen den Rohstoffen in festem Zustand vollziehenden Reaktionen untersucht. Die Strukturumwandlungen waren von kontinuierlichem Charakter, sie fanden in Kristallgittern statt. In keinem Falle war ein vorübergehender röntgenamorpher Zustand festzustellen. Diese Vorgänge sind also Kristallreaktionen.

Die Feinstruktur der ausgebrannten keramischen Muster wurde röntgenanalytisch, bzw. thermoanalytisch untersucht. Auf den Röntgenaufnahmen des als Funktion der Temperature eingefrorenen Musters wurde die Entwicklung der Kristallstruktur der Massenmischungen verfolgt. Es stellte sich heraus, dass die sich aus den Rohstoffen bildende neue Kristallstruktur sich bei 600 bis 700° C aufzubauen beginnt.

Während der Wärmebehandlung entwickelte sich erst eine α-Eucryptit-, bzw. β-Spodumen-Struktur, je nach der Zusammensetzung der Masse. Die β-Eucryptit-Struktur erschien oberhalb 900° C in den Mustern mit entsprechender Zusammensetzung.

Die Kristallstruktur der keramischen Muster bildet sich in grossen Zügen bis 1100° C aus, bis zur Ausbrenntemperatur (gewöhnlich 1340° C) können jedoch weitere Strukturänderungen beobachtet werden. Dies bezieht sich besonders auf die polymorphen Formen des Siliziumdioxyds.

Die thermoanalytischen Untersuchungen unterstützten die röntgenanalytischen Resultate betreffs der Ausgangstemperaturen der Reaktionen. Sie deuteten ferner die Zersetzung der Lithiumkarbonat-Fraktion der Rohmischung mit annähernder quantitativer Orientierung an.

Budapesti Műszaki Egyetem Elektrokémiai Tanszéke.
Érkezett: 1957. II. 1.

Az izonikotinsavhidrazid szintézise

HORVÁTH TIBOR, TOLDY LAJOS és VARGHA LÁSZLÓ

Az izonikotinsavhidrazid — amelynek erős antituberkulotikus hatását egyidejűleg három kutatócsoport ismerte fel[1] — szintézisének kulcsanyaga az izonikotinsav. Ennek előállítására a 4-alkilpiridinek oxidációja mutatkozik kézenfekvőnek, amelyek közül — annak könnyű oxidálhatósága miatt — figyelmünk a 4-etilpiridin felé fordult.

A 4-etilpiridin előállítását *Wibaut* és *Arens* tanulmányozták[2]. Eszerint piridin, ecetsavanhidrid, jégecet és aktivált cinkpor együttes reagáltatásával 300 g piridinből 135—155 g (33—38%) 4-etilpiridin állítható elő.

Vizsgálataink során — amelyeket még 1952 elején végeztünk — cink helyett más fémek alkalmazását tanulmányoztuk, s azt észleltük, hogy míg az alumíniumpor alkalmazása a cinknél valamivel jobb termeléssel szolgáltat 4-etilpiridint, addig aktivált vaspor, illetve vasreszelék használata esetén a termelés megkétszereződik.*

Vas alkalmazása esetén a cinknél alkalmazotthoz képest némileg eltérő kísérleti körülmények szükségesek, nevezetesen lényeges a reakció komponenseinek (vas, ecetsavanhidrid, piridin és jégecet) huzamosabb ideig tartó együttes forralása.

A különböző vasfajták tapasztalatunk szerint eltérő 4-etilpiridin termelést eredményeztek. Bár az egyes vasfajtáknak a hozamra gyakorolt hatása között lényegesen kisebb a különbség, mint a cink és általában a vas között, mégis e tekintetben 20%-os eltérések is mutatkoztak. Jóllehet a vas minősége és a vele elérhető 4-etilpiridin mennyisége közötti összefüggésre tettünk néhány megfigyelést (pl. kovácsoltvassal általában jobbak a termelések, mint öntöttvassal, továbbá a ferrum hydrogenio reductum a legkevésbé megfelelő), mégis az egyes vasfajták analitikai adatai és a velük elérhető 4-etilpiridin-nyeredék között nem sikerült pontos összefüggést találnunk. A legalkalmasabb vasfajta kiválasztása tehát tapasztalati úton történt.**

A 4-etilpiridin oxidációját izonikotinsavvá — amely káliumpermanganáttal ismeretes[2] — további két módon is elvégeztük. Egyrészt nátriumhipoklorittal káliumpermanganát és rézszulfát jelenlétében,[3] másrészt a pikolinok oxidációja kapcsán már alkalmazott kénsav—szeléndioxidos módszerrel[4]. A termelések mindkét esetben kielégítőek. A kénsav—szeléndioxidos módszer előnye, hogy a kénsav lefüstölése után visszamaradó izonikotinsavszulfát közvetlenül észteresíthető.

Az izonikotinsavetilészter ismert előállításait megvizsgálva[5] legelőnyösebbnek az ez esetben még nem alkalmazott klórszulfonsavas módszert[6] találtuk.

A hidrazid-képzést a szokásos módon végeztük. A kapott izonikotinsavhidrazid az irodalomban megadottnál[7] néhány fokkal magasabban olvadt.

Kísérleti rész*

4-Etilpiridin

a) Keverővel, visszafolyó hűtővel, hőmérővel és adagoló nyílással ellátott 2,5 l-es gömblombikban 200 g száraz piridint, 800 ml ecetsavanhidridet és 200 ml jégecetet elegyítünk, majd 100 g alumíniumport adagolunk hozzá. Ezután intenzív keverés mellett olajfürdőn 130°-ra (belső hőmérséklet) melegítjük, mire erős exoterm reakció indul meg. Amennyiben ez túl hevessé válna, úgy az olajfürdőt időnként eltávolítjuk. 3 órai forralás után a belső hőmérsékletet 115°-ra hűtjük, majd 200 ml jégecet és 107 g alumíniumpor hozzáadása után további intenzív keverés közben 4 órán át forraljuk. Ekkor az alumíniumacetát kiválása miatt tetemesen besűrűsödött elegyhez 100 ml jégecetet adunk s a forralást még 4 órán át folytatjuk. Ezután az olajfürdőt eltávolítjuk, s miután a belső hőmérséklet 100°-ra hűlt, keverés és csapvízzel való hűtés közben részletekben 600 ml vizet adunk hozzá. Ezt követőleg 40%-os nátronlúggal fenolftaleinre meglúgosítjuk és a reakcióelegyet 6 l-es lombikba átvive vízgőzdesztillációnak vetjük alá, 2 l párlatot szedünk, amelyet konyhasóval telítünk. A 4-etilpiridin elválasztása után a vizes fázist 5 × 120 ml benzollal kirázzuk és a kivonatokat az előzőleg elkülönített 4-etilpiridinhez adjuk. Az ekkor kicsapódó vizet elválasztva, a benzolos oldatot izzított káliumkarbonáton megszárítjuk. 25 cm-es

[1] *G. Domagk, W. Siefhen* és *H. A. Offe:* Z. f. Natur forschung, *7b* (8.) 1952.
E. Grunberg és *R. J. Schnitzer:* Quart. Bull. Sea View. Hosp., (8.) 1952.
Bernstein, W. A. Lott, B. A. Steinberg és *H. L. Jale:* Am. Rev. Tuberc., *65.* 392. 1952.

[2] *J. P. Wibaut, J. F. Arens:* Rec., *60.* 119. 1941. Org. Synth., 27. 38.

* Vizsgálatainkhoz elsősorban a Bányagyutacsgyár (Budapest—Nagytétény) által rendelkezésünkre bocsátott 0,3—0,06 mm szemcsenagyságú aktivált vasőrleményt használtunk.

** Utánunk e reakcióban vassal mások is hasonló eredményeket értek el. Így *Kőnig* és *Földi* közönséges vasreszelék alkalmazásával (*Földi* magánközleménye); a 9781 sz. 1952. NDK szabadalmi bejelentés szerint vasporral merkuriacetát jelenlétében; továbbá ilyen tárgyú, a termelési adatokat nem tartalmazó 2 712 019 sz. 1952. USA szabadalom is. Közleményünk beküldése után ennek tartalmát a tudományos irodalomban is publikálták (*G, Wilbert, L. Reich* and *L. E, Tenenbaum:* J. org. Chem., *22.* 694. 1957.). Az eredmények megegyeznek a mieinkkel.

[3] BIOS 766, 176; 642.459 sz. angol szabadalom.

[4] *C. F. Woodward, C. O. Badgett, J. G. Kaufmann:* Ind. Eng. Chem., *36.* 544. 1944.

[5] *R. Camps:* Arch., *240.* 345. 1902.
G. R. Clemo, E. Hoggarth: J. Chem. Soc., 41. 1941.
B. Emmert, E. Asendorf: B., 72. 1188. 1939.
M. V. Rubstov: Zs. obscs. Him., *13.* 702. 1943.
H. Gilman, H. Smith Broadbent: J. Amer. Chem. Soc., *70.* 2755. 1948.
M. Pailer, K., Schweglberger, W. Reifschneider: M., *83.* 513. 1952.

[6] *J. Erdős:* Anales de la Escuela Nacional de Ciencias Biologicas (Mexico), *4.* 387. 1947.

[7] *H. Mayer, J. Mally:* M., *33.* 400. 1912.

* Az op.-ok korrigálatlanok.

Widmer-oszlopon frakcionálva, a benzol ledesztillálása után 100—130°-on 13,5 g (I), 130—163°-on 33,4 g (II) előpárlatot szedünk, ezután pedig főpárlatként 163—170°-on 96,4 g 4-etilpiridint. Az előpárlatok további frakcionálásával még 20 g 4-etilpiridint nyertünk. Összes termelés: 116,4 g, 42,6%.

b) Az a) alatt leírt készülékben 200 g száraz piridint, 800 ml ecetsavanhidridet és 200 ml jégecetet elegyítünk, majd 180 g aktivált vasőrleményt adva hozzá, intenzív keverés közben olajfürdőn forraljuk. Már a forralás első félórájában zöld színeződés mutatkozik, s megkezdődik a rosszul oldódó vasacetát kiválása. 2 órai forralás után az olajfürdőt eltávolítjuk, s további 200 ml jégecetet, valamint 246 g vasat adunk hozzá. Újabb 8 órai forralás után az a) alatt leírt módon feldolgozva a következő párlatokat kapjuk:

I.

1. 100—130°	0,91 g
2. 130—163°	25,26 g
3. 163—170°	187,15 g
4. maradék	6,4 g

II.

I./2. frakció újra desztillálva

1. 130—163°	12,94 g
2. 163—170°	11,55 g
3. maradék	0,4 g

III.

II./1. frakció újra desztillálva

1. 130—160°	4,79 g
2. 160—163°	2,25 g
3. 163—165°	4,5 g
4. maradék	1,3 g

Összes termelés: I./3., II./2., III./3. = 203,2 g, 74,3%.

Izonikotinsav

a) 5 g 4-etilpiridint, 0,4 g szeléndioxidot és 1,52 ml vizet elegyítünk, majd rázogatás közben 48 g konc. kénsavat adunk hozzá. A lombikot leszálló hűtővel és hőmérővel látjuk el és Babo-tölcsérben hevítve a belső hőmérsékletet 260°-ra emeljük, mire gázfejlődés és desztilláció közben megindul az oxidáció. A távozó vizet felfogva, a belső hőmérsékletet kb. 1 óra alatt 280°-ig visszük fel, s itt tartjuk mindaddig, míg a gázfejlődés megszűnése, valamint az átdesztilláló víz mennyisége (kb. 8 ml) az oxidáció befejeződését jelzi (kb. 2 óra). A lehűtött maradékot 200 ml vízben oldjuk, megszűrjük, s 40%-os nátronlúggal a p_H-t 3,6-re állítjuk be. Ezután 500 ml-re feltöltve forrásig melegítjük és 5,5 g kupriacetát forró telített vizes oldatával elegyítjük. Az izonikotinsav rézsója kékeszöld kristályok alakjában válik le, amelyet néhány órai szobahőmérsékleten való állás után leszívatunk és 3 × 20 ml vízzel mosunk. A rézsó 12 órán át 120°-on szárítva veszíti el kristályvizét. Termelés 6,6 g, 92%.

Analízis: $C_{12}H_8N_2O_4Cu$ (307,54)
Számított: Cu: 20,6%
Talált: Cu: 20,3%

5 g fenti rézsót 50 ml vízben szuszpendálunk és 1,5 g nátriumhidroxid 20 ml vízben készült oldatának hozzáadása után 10 percig forraljuk. Lehűtve a kuprioxidot leszívatjuk és 3 × 10 ml vízzel mossuk. Az oldat p_H-ját 40%-os nátronlúggal 3,6-re beállítva, az izonikotinsav állás közben kikristályosodik. Termelés: 3,5 g, 87,5%. Op.: 314—315°.

b) 100 g 4-etilpiridin és 450 ml víz elegyéhez 80°-on keverés közben 20 g káliumpermanganátot, 15 g kristályos rézszulfátot és 40 g szilárd nátriumhidroxidot adunk. Ezután 80—85°-os belső hőmérsékleten kb. 2.100 g 19,3% aktív klórtartalmú nátriumhipoklorit-oldatot csepegtetünk hozzá. A nátriumhipoklorit adagolását a káliumpermanganát elreagálásának üteméhez szabjuk arra törekedve, hogy a képződött manganátot éppen feloxidáljuk. A hőmérsékletet külső hűtéssel, illetve fűtéssel szabályozzuk. Az oxidáció mintegy 2—2,5 órát vesz igénybe; ekkorra a külön etilpiridinfázis eltűnik, s az elegy gyengén pridinszagú. Még melegen leszívatva a kiszűrt fémoxidokat 3 × 50 ml forró vízzel mossuk, s lehűtés után az oldat p_H-ját konc. sósavval (kb. 200 ml) 3,6-re állítjuk be. A kivált izonikotinsavat néhány órai állás után leszívatjuk, s a szűrőn 6 × 20 ml jeges vízzel mossuk. Termelés: 79,8 g, 70%, op.: 306—310°.

Az anyalúghoz 37 g kristályvíztartalmú rézszulfát 200 ml vízben készült oldatát hozzáadva, azt p_H = 4-re állítjuk be s 50°-ra melegítjük. A kivált izonikotinsav-rézsót lehűtés után leszívatjuk, 210°-on szárítjuk. Termelés: 20,7 g, amelyből az a) alatti módon további 15,2 g, 12,3% 302—308°-on olvadó izonikotinsavat nyerünk. Összkitermelés: 95 g, 82,3%.

Izonikotinsavetilészter

a) 200 g izonikotinsavat 500 ml absz. alkohollal leöntünk, s keverés, valamint jeges vizes hűtés közben 399 g klórszulfonsavat csepegtetünk hozzá (kb. 6—8 óra). Ezután visszafolyó hűtő alatt további keverés közben 75—85°-os vízfürdőn melegítjük. 1—2 óra múlva erős sósavfejlődés közben tiszta oldat keletkezik. További 3 órát a fenti hőfokon, majd 4—5 órán át 95—100°-on keverjük. A hevítés végefelé a sósavfejlődés megszűnik. Lehűlés után az izonikotinsavetilészter szulfátjából álló kristálykiválást tartalmazó elegyet 2 kg víz és ½ kg jég elegyébe öntjük, s kb. 360 g vízmentes szóda felhasználásával fenolftaleinre meglúgosítjuk. Ezalatt a szükséghez képest további jég hozzáadásával gondoskodunk az alcsony hőmérséklet fenntartásáról. Az észtert 5 × 400 ml széntetrakloriddal extraháljuk, majd az oldószer lepárlása után 230 g, 94%, 4—5 mm-en 85—87°-on forró izonikotinsavetilésztert nyerünk.

b) 50 g 4-etilpiridin, 1 g szeléndioxid, 11 g víz és 344 g konc. kénsav elegyét leszálló hűtővel és hőmérővel ellátott lombikban Babo-tölcsérben hevítjük. A gázfejlődés és a víz desztillációja által jelzett oxidáció 275—280° belső hőmérsékleten indul meg. Amikor a gázfejlődés alábbhagy, a belső hőmérsékletet fokozatosan emeljük kb. 310°-ig, az oxidáció végefelé pedig (kb. 8 óra múlva) rövid időre 315—325°-ig. Az átdesztilláló víz 80 ml. A lehűtéskor kapott narancssszínű kristálytömeget 135 ml absz. alkohollal elegyítjük, s jeges vizes hűtés, valamint rázogatás közben 114 g klórszulfonsavat

csepegtetünk hozzá. A melegítést visszafolyó hűtő alatt 50—60 °-os vízfürdőn kezdjük. Ennek első órájában homogén oldat keletkezik. Ezután 95—100 °-os vízfürdőn további 6 órán át melegítjük. A feldolgozást az a) alatti módon végezve 58,3 g (az etilpiridinre számítva 84%) 10 mm-en 100—104 °-on forró izonikotinsavetilésztert nyerünk.

Izonikotinsavhidrazid

Visszafolyó hűtővel, keverővel, hőmérővel és csepegtető tölcsérrel ellátott 0,5 l-es lombikba 153 g 48%-os metanolos hidrazinhidrátot öntünk és 40 °-on 1 óra alatt 200 g izonikotinsavetilésztert csepegtetünk hozzá, mialatt a hidrazid kiválása már megkezdődik. Ezután 1 órán át 70 °-os vízfürdőn keverjük, majd jéggel lehűtjük. A kivált izonikotinsavhidrazidot leszívatjuk, s 3 × 40 ml jeges metanollal mossuk. Termelés: 144 g, op.: 168—170 °. Az anyalúgok feldolgozása után további 28,3 g izonikotinsavhidrazidot nyerünk. Összes termelés: 172,3 g, 95%.

Összefoglalás

Az izonikotinsavhidrazid szintézise kapcsán a 4-etilpiridin ismert, ún. cinkporos előállítását olyképpen fejlesztettük tovább, hogy cink helyett aktivált vasőrleményt alkalmaztunk. Ily módon a cinkkel elérhető termelés kétszeresét értük el. A 4-etilpiridint nátriumhipoklorittal káliumpermanganát és rézszulfát jelenlétében, továbbá konc. kénsav-szeléndioxidos módszerrel izonikotinsavvá oxidáltuk. Az izonikotinsavetilésztert klórszulfonsavas módszerrel állítottuk elő, melyből szokásos módon készítettünk hidrazidot.

Die Synthese des Isonikotinsäurehydrazids. *T. Horváth, L. Toldy* und *L. Vargha*

Anhand der Synthese des Isonikotinsäurehydrazids haben wir die bekannte, sog. Zinkpulververfahren des 4-Äthylpyridins derart weiterentwickelt, dass wir anstatt dem Zink aktiviertes Eisenmahlprodukt verwendet haben. Auf diese Weise konnten wir eine zweifache Ausbeute erzielen. In Anwesenheit von Kaliumpermanganat und Kupfersulfat haben wir das 4-Äthylpyridin mit Natriumhypochlorit, weiterhin mit der konz. Schwefelsäure—Selendioxyd Methode zu Isonikotinsäure oxidiert. Den Äthylester der Isonikotinsäure haben wir in Gegenwart von Chlorsulfonsäure hergestellt. Das Hydrazid wurde auf der gewohnten Weise bereitet.

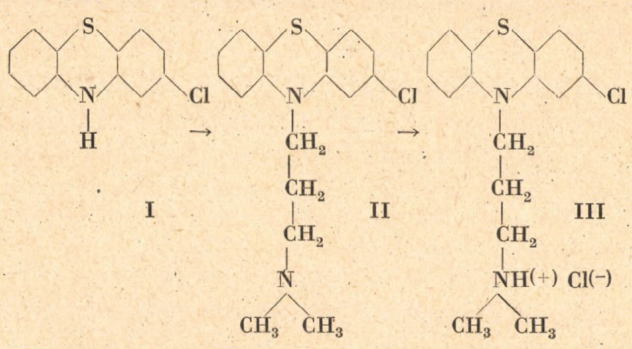
Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet.
Érkezett: 1957. II. 27.

A klórpromazin néhány új szintézise*

TOLDY LAJOS és FABRICIUS IMRE

A klórpromazin néven ismert 3-klór-10-(3′-dimetilaminopropil)-fentiazin-klórhidrátot (III) (számozás Beilstein szerint) *Charpentier* szintetizálta először. Ugyancsak ő és munkatársai ismerték fel annak gyógyászati hatását is[1, 2].

A „Largactyl", „Megaphen" stb. néven gyógyszerként használatos klórpromazinnak — illetve a megfelelő bázisnak (II) — részletes előállítását a szabadalmi irodalom ismerteti. Eszerint 3-klórfentiazint (I) nátriumamiddal xilolban forralnak, s 3-dimetilaminopropilkloridot csepegtetnek hozzá. Az így kapott klórpromazin-bázist (II) 0,8 mm-en 200—205 °-on desztilláló folyadékként írják le, amelynek klórhidrátja 177—178 °-on olvad[3].



Mindemellett a klórpromazin-bázis (II) fenti forrpontja nem tekinthető annak tisztaságára jellemző adatnak, mert máshelyütt[4] ugyanezen forrpont van megadva az 1-klór-10-(3′-dimetilaminopropil)-fentiazinra, valamint a két klórizomer keverékére is.

Mi a bázisos oldallánc kiépítését a *Charpentier* által alkalmazottól eltérő s lényegesen enyhébb kísérleti körülményeket lehetővé tevő módokon végezve II-t 57—58 °-on olvadó kristályos termékként nyertük, amelynek klórhidrátja 190—192 °-on olvad.

A vizsgálatainkhoz szükséges 3-klórfentiazin előállítására az ismertnél[5] előnyösebbnek mutatkozott a *Massie* és *Kadaba* által leírtak[6] analógiájára eljárnunk. Eszerint m-klórdifenilamint kénporral s katalitikus mennyiségű jóddal o-diklórbenzolban forralva, lehűléskor tiszta 3-klórfentiazin (I) kristályosodik ki.

I-ből három módon jutottunk II-höz.

A) módszer:

A 3-klórfentiazint *Smith* módszerének analógiájára[7] (3′-klór-fentiazinil-10′)-propionitrillé alakítot-

* Előzetes közlemény: Chemistry and Industry, 1957. 665.

[1] *P. Charpentier* et al.: C. R., 235. *59.* 1952.

[2] *M. Ph. Decourt:* C. R., 236. 1195. 1953.

[3] 296.185 sz. 1951. svájci szabadalom.

[4] 145.641 sz. 1951. svéd szabadalom.
716.207 sz. 1951. angol szabadalom.
1,075.117 sz. 1950. francia szabadalom.

[5] 1,029.987 sz. 1950. francia szabadalom,
716.205 sz. 1951. angol szabadalom.

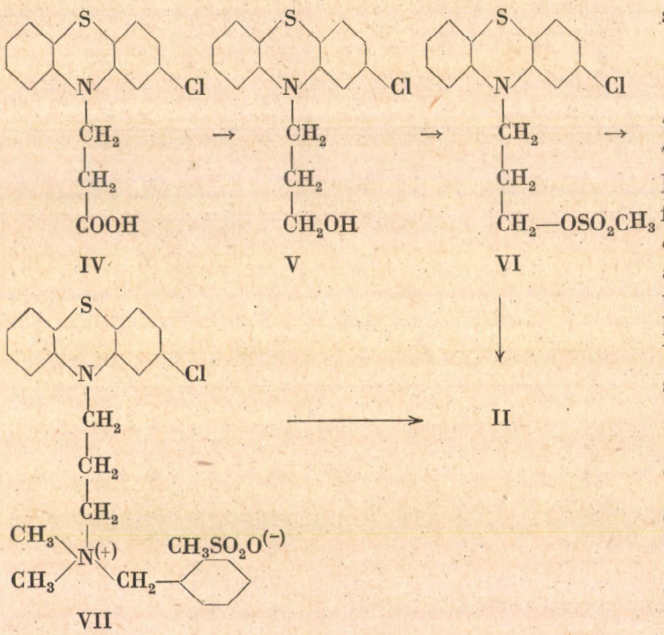
[6] *S. P. Massie, P. K. Kadaba:* J. Org. Chem., *21.* 347. 1956.

[7] *N. L. Smith:* J. of Org. Chem., *15.* 1125. 1950.

tuk[8]. Ezt a megfelelő savvá (IV) hidrolizálva[8] $LiAlH_4$-del (3'-klór-fentiazinil-10')-3-propanollá (V) redukáltuk. V-öt piridines oldatban mezilkloriddal kristályos (3'-klór-fentiazinil-10')-3-propanol-mezilészterré (VI) alakítottuk, amely dimetilbenzilaminnal reagáltatva szintén kristályos [(3'-klór-fentiazinil-10')-3-propil]-dimetil-benzil-ammóniummetánszulfonátot (VII) adott. Utóbbit híg ecetsavban palládium-csontszén jelenlétében hidrogéneztük. A feldolgozás után kapott olajos II gyorsan gyengén drapp színű kristályokká dermedt. A 42—46°-on olvadó nyerstermékből, petroléterből való többszöri átkristályosítással nyerhető az 57—58°-on olvadó fehér kristályos klórpromazin bázis.

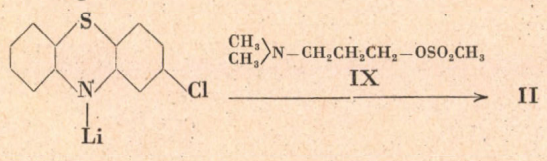
B) módszer:

Ha VI-ot közvetlenül absz. alkoholos dimetilaminnal hagyjuk szobahőmérsékleten hosszabb ideig állni, úgy a fentinél színezettebb (sötétbarna) 42—46°-on olvadó nyers II-t nyerünk, amelyből petroléterből való átkristályosítással szintén 57—58°-on olvadó fehér kristályos klórpromazin bázis kapható.



C) módszer:

Lényegileg *Gilman* és *Shirley* szerint[9] elkészítettük a 3-klórfentiazin-litium (VIII) absz. éteres oldatát, s azt jeges hűtés közben 3-dimetilaminopropanol-mezilészterrel (IX) reagáltatva ugyancsak kristályos II-t nyertünk, amely 45—48°-on olvad, és átkristályosítás után 57—58°-ón olvadó tiszta II-t szolgáltat.



[8] 1,065.615 sz. 1952. francia szabadalom.

[9] *H. Gilman, D. A. Shirley:* J. Amer. Chem. Soc., *66.* 890. 1944.

IX-et *Wendler* és *Tishler* által leírtak[10] analógiájára állítottuk elő.

Bármelyik módon előállított II-ből készült klórpromazin (III) 190—192°-on olvad.

Fentiek alapján feltételezhető, hogy az eddig leírt klórpromazin bázis[3, 4] (II) nem eléggé tiszta, s valószínűleg a kristályosodást akadályozó kísérő anyagokat tartalmazhat.

Megemlítjük még, hogy *Kiichi Fujii* 3-dimetilaminopropanoltozilésztert 3-klórfentiazinnal forró xilolban nátriumamid jelenlétében reagáltatva 2 mm-en 205—206°-on forró II-t kapott[11]. Mivel *Kiichi Fujii* nem említi, hogy kristályos klórpromazin bázist kapott volna, arra lehet következtetni, hogy ez esetben is a szabadalmi irodalomban ismertetett[3] olajos termék keletkezett.

Kísérleti rész*

3-Klórfentiazin (I)

5,6 g m-klórdifenilamint, 1,6 g kénport s egy kristályka jódot 12,5 ml o-diklórbenzolban 190°-os olajfürdőn 80 percig forralunk. A lehűlésre kivált 3-klórfentiazint leszívatjuk s absz. alkohollal mossuk. Termelés: 2 g, op.: 194—196°.

(3'-Klór-fentiazinil-10')-3-propanol (V)

30 g (3'-klór-fentiazinil-10')-3-propionsav[8] (IV) 750 ml absz. éterben készült oldatát 7 g $LiAlH_4$ 70 ml absz. éteres szuszpenziójához csepegtetjük. Ezalatt enyhe forrás észlelhető. További félórás forralás után a $LiAlH_4$ feleslegét jeges hűtés közben etilacetáttal elbontjuk, majd vizet és híg sósavat adva hozzá, összerázzuk. Az éteres fázis lepárlása után visszamaradó kristályos nyerstermékét 40 ml benzolból átkristályosítva 20 g 113—115°-on olvadó V-öt nyerünk. Benzolból való további átkristályosítás után az op. 124—125°-ra emelkedik.

Analízis: $C_{15}H_{14}ONSCl$ (291,5)
Számított: C: 61,74%, H: 4,80%, N: 4,80%, S: 10,97%, Cl: 12,17%
Talált: C: 61,89%, H: 4,95%, N: 4,98%, S: 10,93%, Cl: 12,24%

(3'-Klór-fentiazinil-10')-3-propanol-mezilészter (VI)

8 g V-öt 80 ml absz. piridinben oldunk s jeges hűtés közben 3 ml mezilkloridot csepegtetünk hozzá. Ezután további jeges hűtés közben húsz percet, majd szobahőmérsékleten 1 órát állni hagyjuk. Vízbe öntve olajos termék válik ki, amely 1—2 nap alatt sárga kristályokká dermed. Ezt leszívatjuk s vízzel mosva szobahőmérsékleten szárítjuk. Termelés: 9 g, op.: 88—90°. A nyerstermék egy mintáját tisztítás céljából kevés kloroformmal, majd benzollal mossuk; op.: 101—102°.

Analízis: $C_{16}H_{16}O_3NS_2Cl$ (369,5)
Számított: C: 51,96%, H: 4,33%, N: 3,78%, S: 17,31%, Cl: 9,60%
Talált: C: 52,05%, H: 4,42%, N: 3,95%, S: 17,42%, Cl: 9,60%

[10] *N. L. Wendler, M. Tishler:* J. Amer. Chem. Soc., *71.* 375. 1949.

[11] *Kiichi Fujii:* J. of the Pharm. Soc. of Japan, *76.* 637. 1956.

* Az olvadáspontok korrigálatlanok.

[(3′-*Klór-fentiazinil*-10′)-3-*propil*]-*dimetil-benzil-ammónium-metánszulfonát* (VII)

10 g VI-ot 40 ml száraz acetonban oldunk, s 50 ml dimetilbenzilamint adva hozzá szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Már néhány nap múlva kristálykiválás indul meg. Kétheti állás után 500 ml benzolt adunk hozzá s további három nap múlva leszívatjuk. A benzollal mosott 105—115 °-on olvadó nyersterméket etilacetáttal átmosva 118—120 °-on olvadó fehér kristályokból álló VII-et nyerünk.

Analízis: $C_{25}H_{29}O_3N_2S_2Cl$ (504,5)
Számított: C: 59,46%, H: 5,74%, N: 5,55%, S: 12,68%, Cl: 7,03%
Talált: C: 59,52%, H: 5,57%, N: 5,62%, S: 12,77%, Cl: 6,99%

3-*Dimetilaminopropanol-mezilészter* (IX)

10,5 g 3-dimetilaminopropanolt 25 ml absz. kloroformmal elegyítünk s 0— + 5 ° között 12,5 g (8,5 ml) mezilkloridot csepegtetünk hozzá. Ezután 50 ml száraz acetont adunk hozzá s jégszekrényben néhány óráig állni hagyjuk. A kivált IX-klórhidrátot leszűrjük, a szűrőn acetonnal mossuk. Termelés: 12,5 g, op.: 103—110 °. Acetonból átkristályosítva op.: 109—111 °.

Analízis: $C_6H_{16}O_3NSCl$ (217,5)
Számított: N: 6,43%, S: 14,71%, Cl: 16,31%
Talált: N: 6,75%, S: 14,59%, Cl: 16,40%

A termék néhány hónapi állás után elfolyósodás közben elbomlott.

Amennyiben a 3-dimetilaminopropanol jégbehűtött kloroformos oldatához egyszerre adjuk a mezilkloridot, úgy a kloroform felforrásával járó heves reakció következik be. Lehűlés után acetont adva hozzá azonban ugyancsak a fenti termeléssel kristályosodik ki IX klórhidrátja.

A klórhidrátból a bázist a következőképpen szabadíthatjuk fel: 21,75 g IX-klórhidrátot 50 ml vízben oldunk, s jeges hűtés közben 100 ml n nátronlúgot adunk hozzá. További 10 ml 10 n nátronlúg hozzáadása után éterrel háromszor kirázzuk. A magnéziumszulfáton szárított éteres oldatot 20 °-os vízfürdőről vákuumban bepároljuk. Ily módon színtelen olaj formájában 15 g IX-et nyerünk, amelynek alkoholos oldatban készített pikrátja 114—116 °-on olvad. IX melegítésre éterben már alig oldódó fehér pépszerű termékké alakul.

3-*Klór*-10-(3′-*dimetilaminopropil*)-*fentiazin* (II)

a) 2 g VII-et 50 ml 10%-os ecetsavban oldunk s Pd-csontszén jelenlétében szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson hidrogénezzük. A számított mennyiségű hidrogén felvétele után (kb. 1 óra) a katalizátort kiszűrjük s az oldatot 10 n nátronlúggal meglúgosítjuk. A kiváló pelyhes terméket éterrel felvesszük. A magnéziumszulfáton szárított éteres oldat bepárlása után visszamaradó szirup hamarosan kristályossá dermed, amit beoltással gyorsíthatunk. Op.: 42—46 °. Petroléterből többször átkristályosítva op.: 57—58 °. Forrpont 0,6 mm-en 210—215 °.

Analízis: $C_{17}H_{19}N_2SCl$ (318,5)
Számított: C: 64,05%, H: 5,96%, N: 8,79%, S: 10,04%, Cl: 11,14%
Talált: C: 64,17%, H: 6,03%, N: 9,07%, S: 10,30%, Cl: 11,20%

A termék klórhidrátja klórbenzolból átkristályosítva 190—192 °-on olvad.

b) 7 g VI-ot 150 ml 45%-os absz. alkoholos dimetilaminnal oldódásig rázogatunk, majd szobahőmérsékleten két hétig állni hagyjuk. Ezután vákuumban bepároljuk s a maradék olajat híg sósavban feloldjuk. Éterrel háromszor extrahálva kevés változatlan VI-ot nyerünk vissza. A III-at tartalmazó vizes fázist 10 n nátronlúggal meglúgosítjuk. A kivált II-t éterrel felvesszük, s a továbbiakban az a) alatti módon járva el 42—46 °-on olvadó nyers II-t nyerünk.

Az így kapott nyers II, amely az a) módszerrel kapottnál valamivel színezettebb (sötétbarna), petroléterből átkristályosítva szintén 57—58 °-on olvadó fehér kristályokat szolgáltat, és a fentivel mindenben megegyező sajátságú.

c) 2,2 g litium drótból s 15,3 ml n-butilbromidból absz. éterben az ismert módon butillitiumot készítünk[12]. Ehhez keverés és jéghűtés közben (+ 5 ° körüli belső hőmérsékleten) nitrogénáramban hozzáfolyatjuk 20 g 3-klórfentiazin 800 ml absz. éteres oldatát. Eközben a nedvesség távoltartásáról is gondoskodunk. Ezután a vörös oldathoz 0—5 ° között néhány perc alatt hozzácsorgatjuk 21,75 g IX-klórhidrátból készült 3-dimetilaminopropanol-mezilészter 100 ml absz. éteres oldatát. A csapadékos elegyet jeges hűtés közben további egy órát keverjük, majd lassan 500 ml vizet adunk hozzá. Szűrés után az éteres fázist 500 ml vízzel kétszer kirázzuk, majd ezt követőleg 250 ml 0,5 n sósavval. A sósavas oldatot 10 n nátronlúggal meglúgosítva narancssszínű pelyhes csapadék válik ki, amelyet éterrel felveszünk. Az éteres oldatot magnéziumszulfáton szárítjuk és bepároljuk; II vöröses-barna olaj alakjában marad vissza, amely hamarosan kristályossá dermed. Op.: 45—48 °. Petroléterből átkristályosítva szintén az a) alatt leírt anyagot nyerjük.

Összefoglalás

A 3-klór-10-(3′-dimetilaminopropil)-fentiazin (II) — amelynek klórhidrátja klórpromazin (III) néven ismeretes, s amely „Largactyl", „Megaphen" stb. néven gyógyszerként használatos — három új szintézisét valósítottuk meg. A (3′-klór-fentiazinil-10′)-3-propionsavat (IV) $LiAlH_4$-del (3′-klór-fentiazinil-10′)-3-propanollá (V) redukáltuk, majd ennek mezilészterét (VI) dimetilbenzilaminnal [(3′-klór-fentiazinil-10′)-3-propil-dimetil-benzil-ammónium-metánszulfonáttá (VII) alakítottuk. Utóbbi kvaterner vegyület hidrogenolízise 57—58 °-on olvadó klórpromazin bázist (II) eredményezett, amely eddig ily tiszta kristályos formában nem volt ismeretes. Ugyanezen eredményt kaptuk, ha a (3′-klór-fentiazinil-10′)-3-propanol-mezilésztert absz. alkoholos dimetilaminnal szobahőfokon reagáltattuk, továbbá ha 3-klórfentiazin-litiumot absz. éteres oldatban jéghűtés közben 3-dimetilaminopropanol-mezilészterrel kondenzáltuk.

[12] *H. Gilman* and al.: J. Amer. Chem. Soc., *71*. 1499. 1949

Einige neue Synthesen des Chlorpormazins. *L. Toldy* und *I. Fabricius*

Wir haben drei neue Synthesen des 3-Chlor-10-(3′-dimethyl-amino-propyl)-phenthiazins (II) — dessen Chlorhydrat als Chlorpromazin (III) bekannt und das unter der Benennung »Largactyl«, »Megaphen« usw. als Arzneimittel gebräuchlich ist — verwirklicht. Das (3′-Chlor-phenthiazinyl-10′)-3-propionsäure (IV) haben wir mit $LiAlH_4$ zu (3′-Chlorphenthiazinyl-10′)-3-propanol (V) reduziert, danach dessen Mesylester (VI) mit Dimethylbenzylamin zu [(3′Chlor-phenthiazinyl-10′)-3-propyl]-dimethylbenzyl-ammonium-metansulfonat (VII) umgewanndelt. Die Hydrogenolyse der letztgenannten quaternären Verbindung ergab die Chlorpromazin-Base (II), vom Schmp. 57—58°, welche in einer solcher reinen krissalünischen Form bisher noch nicht bekannt war. Zu demselben Produkt gelangten wir, wenn wir den Mesylester von (3′-Chlorphenthiazinyl-10′)-3-propanol mit in abs. Alkohol gelöstem Dimethylamin bei Zimmertemperatur reagieren liessen, weiterhin, wenn 3-Chlor-phenthiazin-Lithium in abs. ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit 3-Dimethyl-amino-propanol-mesylester kondensiert wurde.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet és Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár Laboratóriuma

Érkezett: 1957. III. 1.

Módosított Van Slyke-módszer

PÉTER FERENC

Alifás aminocsoportok egyik közismert gázvolumetriás meghatározási módszere a Van Slyke-eljárás,[1] amely azon alapszik, hogy az alifás aminocsoportok salétromossav hatására hidroxil-csoportokká cserélődnek ki, miközben ekvivalens mennyiségű nitrogén szabadul fel. A felszabaduló nitrogén térfogatának méréséhez az egyidejűleg fejlődő nitrogénoxidok eltávolítása szükséges. *Van Slyke* eredeti módszerében a mérés úgy történik, hogy a levegőt a készülékből sav és nitrit egymásrahatásakor keletkező nitrózus gőzökkel kiszorítják, majd a meghatározandó amint a reakciótérbe viszik. Mivel a nitrogénnel együtt nitrózus gőzök továbbra is fejlődnek, a reakció végén (általában közben is több alkalommal) a fejlődött gázokat egy Hempel-pipettába nyomják, ahol lúgos permanganát-oldat a nitrózus gőzöket elnyeli. Az alifás amino-csoport megbontásából származó nitrogént ezután gázbürettában lemérik.

Az eredeti Van Slyke-készülék kezelése eléggé nehézkes és az eredmények meglehetősen nagy szórást mutatnak. A mérési eredmények pontosságát csökkentő hibák a következőkben foglalhatók össze:

1. A levegő eltávolítása mérés előtt nem tökéletes. (A fejlődő nitrogénoxidok szorítják ki a levegőt.)
2. A Hempel-pipettában a megtisztítandó gázelegy igen kis felülettel érintkezik a mosófolyadékkal, ez hosszadalmas kezelést kíván.
3. A nitrogénoxidok elnyelődésének mértéke nem követhető, ez az elnyeletés idejének bizonytalanságát növeli.
4. A nitrogénoxidok elnyelésekor a Hempel-pipettában számottevő mennyiségben N_2 is abszorbeálódhat, amelynek mértékét e módszerrel nem lehet figyelembe venni.

Ezen hibák mellett számos kezelést nehezítő tényező is fennforgott. Pl. a nitrogénoxidok eltávolítására használt lúgos permanganát-oldat hamar kimerül, a Hempel-pipetta kezelése nehézkes és kezelési hibák elkövetésére ad alkalmat.

A vázolt hiányosságok kiküszöbölésére több módszerbeli módosítás történt.

I. *Ingram*[2] a folyadék és gáz intenzívebb érintkezésének biztosítására a berendezést rázógéppel rázza.

II. *Hussey* és *Maurer*[3] konstrukció és a mérés kivitele szempontjából új alapokra helyezte az eredeti Van Slyke-módszert. A fejlődő nitrogént és a kísérő nitrogénoxidokat inert gázzal (szárazjéggenerátorból fejlődő széndioxiddal) hajtják át krómsavas és lúgos permanganátos mosókon, amelyekben a nitrogénoxidok elnyelődnek. A nitrogént Dumas-féle nitrométerben fogják fel 50%-os KOH-oldat felett, miáltal a CO_2 elnyelődik és a nitrogén folyamatosan gyűlik a nitrométerben. A nitrogénoxidok eltávolításának ez a dinamikus módszere nagymértékben csökkenti az előzőkben jelzett hibákat és biztonságosabbá teszi a nitrogénoxidok elnyeletését. A mérések pontossága nő és a módszer mikroméretekben is alkalmazható.

III. *Kainz*[4] továbbfejlesztette *Hussey* és *Maurer* módszerét azáltal, hogy a pontosságot legjobban befolyásoló CO_2-ot nem palackból, hanem Kipp-készülékből vette. Egyéb apróbb módosítást is végzett, így $KBrO_3$-ot használ mosófolyadéknak, oximok képződését KJ-dal küszöböli ki stb. Módszerének pontossága 0,2—0,5%, hátránya, hogy nagy előkészítő munkát igényel és a mérések ideje is nagyobb.

Kísérleti rész

Jelen közleményben leírt módosított Van Slyke-módszer a nitrogénoxidok eltávolítását dinamikusan végzi. A módszer előnye *Kainz* módszerével szemben az, hogy a mérések különleges előkészítést nem

[1] *D. D. Van Slyke:* J. Biol. Chem., *9.* 185. 1911.

[2] *G. Ingram:* Chem. and Ind., 1527. 1954. No 50.

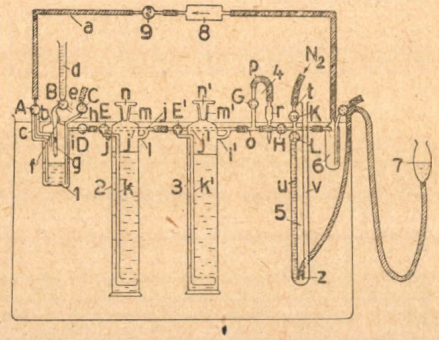
[3] *A. S. Hussey* and *J. E. Maurer:* Analytic. Chem., *24.* 1642. 1952.

[4] *G. Kainz:* Microchim. Acta, *4.* 349. 1953.

igényelnek, a meghatározások gyorsabbak és analitikai elemzéseken kívül kinetikai vizsgálatokra is alkalmasak.

A módszer elve a következő: A berendezésben adott térfogatú inert gázt cirkuláltatunk. A cirkuláció folyamán a reakcióban felszabaduló N_2 a kísérő nitrogénoxidokkal együtt a mosófolyadékokon halad át és a nitrogénoxidoktól megtisztulva, a kiindulási térfogat növekedését okozza. A körfolyamatba iktatott gázbüretta segítségével a fejlődő nitrogén térfogata, mint a kiindulási és végtérfogat különbsége olvasható le. A cirkuláltatás, tehát a gázáram sokszori átvezetése a mosófolyadékokon biztosítja a nitrogénoxidok tökéletes és folyamatos eltávolítását. A módszer különleges előnye szálas anyag vizsgálatakor, hogy lehetővé teszi a fejlődött N_2 folyamatos kihajtását a reakcióelegyből, amire ilyen esetben a szálas anyagon történő gázadszorpcióból eredő hibalehetőség elhárítása miatt van nagy szükség. A cirkuláltatást állandó, ugyanakkor szabályozható szállítóteljesítményű membránszivattyú végzi.

A készülék részei és összeszerelési módja az 1. ábrán látható.



1. ábra

A készülék leírása

Reakcióedény (1)

A membránszivattyúból *a* üvegcsövön érkező gáz *A* csapon keresztül *b* vagy *c* csövön át jut be a reakcióedénybe. *b* csövön bevezetve a gáz nem buborékol át a reakcióelegyen. *c* kihúzott végű cső viszont a reakcióedény *(1)* aljáig ér, hogy az átbuborékoltatott gáz minél jobb keverést biztosítson.

A reakcióelegy folyékony komponensei *d* büretából *B* csapon át ereszthetők be a reakcióedénybe. A felesleg eltávolítására, valamint a büretta öblíthetőségének biztosítására *B* csapból *e* leeresztő csonk nyílik. A büretta *f* csiszolattal kapcsolódik a reakcióedényhez. E csiszolaton át lehet a reakcióedénybe helyezni szálas anyagokat is, ha ezek vizsgálatát végezzük. A büretta csiszolt dugója *g* nyúlvánnyal folytatódik, amelynek alja perforálva van, hogy a beeresztett reagens kifolyhasson. A nyúlvány szárán levő nyílások a buborékoltatáskor bejutó gázok megszorulását akadályozzák meg. A *g* nyúlványra szálas anyagok vizsgálatakor van szükség annak megakadályozására, hogy az anyag a salétromossavas oldatból a buborékoltatás hatására kiemelkedhessen.

A *b* vagy *c* csövön érkező gázok *i* csövön távozhatnak és kerülnek a nitrogénoxid elnyelő mosókba *(2, 3)*. A közbeiktatott *D* csap megakadályozza, hogy esetleges nyomáskülönbség hatására az elnyelő folyadék a reakcióedénybe nyomulhasson.

A reakcióedény kiürítésére és átöblítésére beforrasztott *h* cső szolgál, amelyen keresztül *C* csap megnyitásával a reakcióedény vákuum alá helyezhető. A *h* cső a reakcióedény alján levő kis mélyedésig ér, hogy vákuummal a mosóvíz maradékát is ki lehessen szívatni.

Mosók (2 és 3)

A reakcióedényből *(1)* *i* csövön át érkező gázok a vasszulfátos mosó *(2)* *j* csövébe jutva *E* hármascsapon haladnak át. A csap megfelelő állításával szabályozhatjuk, hogy a cirkuláló gáztömeg áthaladjon-e az elnyelő folyadékon vagy nem. Ha itt nem akarunk elnyeletést, a gáz tovább megy *j* csövön a permanganátos mosóba *(3)*. Ha mossuk a gázt, úgy *k* csövön át a mosó aljára vezetjük, ahol a cső elosztó rózsában végződik, ami biztosítja a gáz kellő diszpergálódását. A mosott gáz *l* elvezető csövön távozhat a mosó tetején. Az *l* cső is *j*-be torkollik, így a gáz ezen keresztül jut a permanganátos mosóba.

A mosóedénybe a mosófolyadékot *m* csiszolattal ellátott nyíláson át bocsáthatjuk. Ezen át történhet az oldat kimerülése esetén a kiürítés és átöblítés is vákuumra kapcsolt üvegcső bevezetésével. Az *m* csiszolattal ellátott nyílást a berendezés működése alatt *n* csiszolatos dugó zárja.

A vasszulfátos mosó *(2)* és a lúgos permanganátos mosó *(3)* szerkezete megegyezik. (A mosó részei: *E'*, *j'*, *k'*, *l'*, *m'*, *n'*.)

Gázkiereszto (4)

Csappal ellátott *T* csőből és gumicsővel hozzácsatlakoztatott hasas üvegcsőből áll. Ez szolgál N_2-es öblítéskor a távozó N_2 elvezetésére. A berendezés működése közben a gázok *o* csövön át haladnak gázbüretta *(5)* felé. Levegőtlenítéskor *G* csap kinyitásával *p* csövön át a levegő, később a tiszta N_2 a gumicsövön át *r* hasas üvegcsőbe jut, amelynek vége folyadékba merül, így folyadékzárként szolgál. A hasas kiképzés esetleges visszaszívás megakadályozására szolgál.

Gázbüretta (5)

Az *o* csövön át érkező gázok a büretta *s* csövén át haladnak tovább. A közbeiktatott *t* keresztelágazás két célt szolgál. Egyrészt *L* csapon át a teljes berendezés gáztérfogata kapcsolatban van *u* gázbürettával, másrészt itt vezethető le *K* csapon át a levegőtlenítéshez szükséges N_2. A büretta-leolvasás megkönnyítésére, a gázbüretta is termosztátba van merítve. Az *u* osztott bürettához *v* osztatlan üvegcső csatlakozik vele párhuzamosan. A két cső átmérője azonos, így a nívóedény *(7)* távolabbi elhelyezése ellenére a gáztérfogatot *u* bürettában teljes pontossággal lehet leolvasni. A büretta a nívóedénnyel *z* csonkon át gumicsővel csatlakozik.

A *H* csap biztosítja, hogy *t* csövön át történő N_2-bevezetés esetén (levegőtlenítés), a cirkuláció tovább is az eredeti irány szerint történjen, mert ellennyomás esetén a mosók tartalma a gázbevezető csöveken visszafelé nyomódhatna. N_2-bevezetéskor a *H* csapot zárva tartjuk, a gázbürettában pedig a folyadéknívót *L* csapig emeljük.

Biztosító edény (6)

5 ml-es cseppfogó, amely arra szolgál, hogy ha helytelen kezelés miatt a gázbürettából (5) a záró folyadék *L* csapon át *s* csőbe jutna, ne kerüljön a folyadék a membránszivattyúba (8), mert ott sótartalmánál fogva eltömődést okozhat.

Nívóedény (7)

A nívóedény, amely a záró folyadék zömét tartalmazza, a termosztáton kívül van elhelyezve. A bürettához vezető gumicsőnek buborékmentesnek kell lenni, mert a nívómutató berendezés (*5 u* és *v*, 7) csak így működik megfelelően.

Membránszivattyú (8)

220 V-os, 50-es periódusú árammal működtetett gumiszelepes membránszivattyú, amelyben az elektromágnes okozta rezgésállandóságot a periódusszám állandósága szabja meg.

Szabályozó csap (9)

A berendezés valamely keresztmetszetén másodpercenként áthaladó (cirkuláló) gáz mennyiségét szabályozza. Segítségével a buborékoltatás mértékét esetenként a vizsgálandó anyag tulajdonságai folytán megszabott optimális értékre állíthatjuk be. Erre különösen kinetikai jellegű mérések esetén van szükség, mivel a reakció sebességére ilyenkor a fejlődő N_2 deszorpciója, valamint az elnyelendő nitrogénoxidok abszorpciója is kihat, ezt viszont a reakcióelegy és a mosófolyadékok keverésének intenzitása befolyásolja. A szabályozás a csaptestre csiszolt keskenyedő bevágással történik. A keresztmetszet szűkítésével az áthaladó gázmennyiség finoman szabályozható.

Termosztát (10)

Az egész berendezés összeszerelt állapotban termosztáló vízfürdőbe merül. A termosztáló edény 70 × 40 × 25 cm méretű üvegkád, amely lehetővé teszi, hogy a berendezést működése közben ellenőrizzük és a gázbürettát könnyen leolvassuk. Nagy pontosságú mérések vagy sorozatmérések végrehajtásához a termosztáló edény kalorifer, kontakt hőmérő, ellenőrző hőmérő és keverő beépítésével termosztáttá alakítható.

Megjegyzések: A berendezés egyes alkatrészeit, a nitrogénoxidok gumira gyakorolt káros hatása miatt, PVC csövek kötik össze. Célszerű az összeszerelt berendezés csatlakozásait gázáteresztés meggátlására vákuumlakkal bevonni. A vízbe merülő, a berendezés részeinek rögzítésére szolgáló fémtárgyakat a korróziótól vízálló lakkal védhetjük.

Szükséges anyagok

1. *Reagensek*

a) *Nátriumnitrit-oldat.* Az eredeti Van Slyke-módszer nagy feleslegben alkalmazta a nitritet, mivel a levegő kiszorítása miatt nitrózus gőzökre volt szükség. Az itt leírt módszernél nitrit-fölösleg csak a reakció biztonságos végbemenetele érdekében szükséges. Analitikai jellegű meghatározásokhoz a meghatározandó —NH_2-csoportot tartalmazó vegyület elméleti nitrit-fogyasztásánál 50%-kal több nitritet alkalmazunk. Lassan reagáló vegyületek esetén (pl. gyapjú stb.) a felesleget több részletben, a reakció közben is adagolhatjuk a reakcióelegyhez. Kinetikai vizsgálatoknál változó mennyiségű és koncentrációjú nitrit-oldattal dolgozunk, mivel a nitrit-oldat koncentrációja vagy mennyisége függvényében is végzünk vizsgálatokat. A nitrit-oldatot célszerű általában 20%-os töménységben alkalmazni, így beszívatása kis vákuumot igényel (l. később). A kívánt HNO_2-koncentrációt a reakcióelegyben a sav megfelelő hígításával kell beállítani.

b) *Savoldat.* A nátriumnitritből a salétromossav felszabadításához a nitrittel ekvivalens mennyiségű sav szükséges. Sav szükséges az aminok sókká alakításához is. Aminok, aminosavak meghatározásához sósavat használhatunk. Gyapjú, selyem stb. vizsgálatánál sósav helyett 12%-os ecetsavval dolgozunk, hogy a polipeptid-láncok hidrolízisét lehetőleg minimálisra csökkentsük. Az elméletileg számított savmennyiségnél célszerű 10%-kal többet alkalmazni. Nagyobb savfelesleg kerülendő, mert a salétromossavat gyorsan elbontja.

2. *Nitrogénoxid-elnyelető oldatok*

a) Vasszulfátos mosófolyadék: 25 g $FeSO_4$, 200 ml 0,1 n HCl-ban oldva.

b) Lúgos permanganátos mosófolyadék: 10 g $KMnO_4$ és 5 g NaOH 200 ml desztillált vízben oldva.

A vasszulfátos mosó (5) alkalmazása a permanganátos mosó kímélése szempontjából célszerű. Előnye, hogy színével jelzi a nitrogénoxidok elnyelésének mértékét (frissen zöld, kimerülve barna).

3. *Záró folyadék a gázbürettához*

Nátriumszulfáttal telített víz, 1%-os H_2SO_4-tartalommal, metilénkékkel enyhén színezve.

A készülék kezelése

A módosított Van Slyke-készülék alkalmas:

1. Vízben (savban) oldható aminok, aminosavak stb., primer aminonitrogén-tartalmának meghatározására.

2. Vízben (savban) nem oldható szálas anyagok (gyapjú, selyem stb.) szabad primer amino-csoportjainak meghatározására.

A berendezés kezelése némileg módosul a vizsgálandó anyag fenti felosztása szerint. A készülékben végrehajtott vizsgálat lehet:

A) Analitikai jellegű; csak a kezdeti és a reakció után beálló végtérfogat pontos leolvasása a cél.

B) Kinetikai jellegű; a térfogatváltozás időbeli lefolyását is észleljük.

A berendezés kezelése a vizsgált anyagtól, a vizsgálat jellegétől, kinetikai vizsgálatoknál ezen kívül a lejátszódó reakció sebességétől is függ. A mérés-kiviteli különbségek főleg a nitrogénoxidok eltávolításának módjában jelentkeznek. A legegyszerűbb a kezelés a vízben (savban) oldható aminok, aminosavak analitikai jellegű meghatározása esetén (*A*—1 módszer). A Van Slyke-berendezések eddigi típusai erre a vizsgálatra voltak alkalmasak. E kezelés kevés módosítással hasonló szálas anyagok szabad aminocsoportjainak analitikai meghatározásához (*A*—2 módszer). Erősen módosított a be-

rendezés kezelése kinetikai jellegű vizsgálatoknál és itt is különbözik egymástól, ha vízben (savban) oldható aminok, aminosavak stb. (*K*—1 módszer), vagy szálas anyagok (*K*—2 módszer) meghatározásáról van szó.

Bármilyen meghatározást is végzünk, a berendezést inert gázzal, célszerűen az amúgy is jelenlevő N_2-nel kell megtölteni. A levegő eltávolítására azért van szükség, mert levegő (O_2) jelenléte esetén a reakció folyamán fejlődő nitrogénmonoxid elnyelődés előtt NO_2-dá oxidálódik és az oxigénfogyasztás meghamisítja az eredményeket. A készülék konstrukciója olyan, hogy vízben (savban) oldható vegyületek vizsgálatánál nem szükséges minden mérés előtt levegőtleníteni (N_2-nel öblíteni). A reagensek bejuttatása, a reakcióedény kiürítése és öblítése elvégezhető ugyanis anélkül, hogy levegő (O_2) jutna a berendezésbe. Ez különösen sorozatmérések végrehajtásakor előnyös. Szálas anyagok bevitelénél levegő bejutását nem lehet elhárítani, így ilyenkor a levegőtlenítés feltétlenül elvégzendő.

Kezelési módszerek

A—1 módszer: A mérés megkezdése előtt a reakcióedény *(1)* üres, a *(2, 3)* mosók töltve vannak és a gázbüretta *(5)* a zárt csapig a záró folyadékkal töltve van. (A gázbüretta feltöltését a membránszivattyúval végezhetjük, amikor is *L* csap nyitva, *H* és *K* csapok zárva vannak és a szivattyút bekapcsoljuk.)

a) *Levegőtlenítés: B, C, L* csapok zárva, a többi csapok a cirkuláció biztosítására nyitva vannak, *E* és *F* csapok ⊣ állásban. Bekapcsoljuk a szivattyút és *K* csapon át N_2-palackból redukáló szelepen és lúgos permanganátos mosón keresztül N_2 gázt vezetünk a rendszerbe. *K* kinyitásával egyidőben *H* csapot zárjuk, miáltal a cirkuláció megszakad és a gázok *G* csapon keresztül a folyadékzáron át a levegőbe távoznak. A levegőtlenítés 5 perc alatt tökéletesen végbemegy. Levegőtlenítés után *K* csapot elzárjuk, *H* csapot kinyitjuk és a szivattyút kikapcsoljuk, majd *E* és *F* csapokat ⊥ állásba hozzuk.

b) *Reagensek bevitele.* Először bevisszük savban oldva a meghatározandó amint, majd a vizes nitrit-oldatot. A reagensek bevitele a reakcióedénybe *d* bürettából *B* csapon át történik. A legcélszerűbb beviteli mód, ha *A* és *D* csapok elzárása után a reakcióedényben *C* csap megnyitásával vákuumot létesítünk és *C* csap elzárása után *B* csap óvatos nyitásával adagoljuk be a méréshez szükséges reagenseket. A nitrit bevitele után *D* csapot azonnal kinyitjuk, hogy a nyomáskülönbség *G* csapon át kiegyenlítődjön, majd a *G* csap lezárása, a büretta *L* csapjának kinyitása, valamint az *A* csapnak a hosszabb bevezető cső (*C*) felé történő megnyitása után a szivattyút bekapcsoljuk. Ügyelni kell, hogy a nitrit bevitele és a membránszivattyú bekapcsolása közt eltelt idő lehetőleg minimális legyen (10—20″), mert huzamosabb idő elteltével a buborékoltatás megindítása nélkül is N_2 fejlődik, amit akkor már nem mérhetünk le. Ügyelni kell ezenkívül, hogy a reagensek bevitelekor a bürettában mindig egy kicsivel több oldat legyen, mint amennyit be akarunk vinni a reakcióedénybe, hogy a bürettában maradó reagens, mint folyadékzár, megakadályozza levegőnek a reakcióedénybe jutását. A felesleget később *e* oldalcsövön elvezetjük.

c) *A mérés kivitele.* Gyorsan reagáló aminosavak esetén célszerű a mérést úgy kivitelezni, hogy nem vezetjük át mosókon a fejlődő gázokat, hanem addig cirkuláltatunk, amíg gyakorlatilag nem fejlődik több gáz. Ezt a gázbüretta záró folyadékának mozgásából állapíthatjuk meg. A záró folyadék nívója egy ideig csökken, majd állandó értékre áll be. Ezután *E* és *F* csapok ⊣ állása mellett a nitrogénoxidok elnyeletésére néhány percig cirkuláltatunk, amíg a bürettában levő gáz térfogatcsökkenése megszűnik. A mérés kezdetén leolvasott nívóértéket levonjuk a nitrogénoxidok teljes elnyeletése után kapott nívóértékből és a különbség adja a bevitt anyagmennyiségből fejlődő N_2 térfogatát ml-ekben. A gázbürettában térfogatot csak akkor olvasunk le, amikor a folyadéknívó *u* és *v* szárban egyenlő.

d) *Előkészítés új méréshez.* Ha sorozatméréseket végzünk és el akarjuk kerülni az ismételt légtelenítést, a reakcióedényt úgy ürítjük ki, hogy *A, B* és *D* csapok elzárása után *d* bürettába mosóvizet engedünk, majd *C* csapot megnyitva, a reakcióedényre vákuumot bocsátunk. *B* csap megnyitása után a kiürítendő reakcióelegy *h* csövön át távozik, míg a mosóvíz beáramlik. A bürettába folyamatosan töltve mosóvizet, kellő átöblítés után *B* csapot elzárjuk, *E* és *F* csapot ⊤ állásba hozzuk és *D* csapot megnyitva a maradék mosóvizet is kiszívatjuk. Eközben a gázbürettában is a folyadéknívó *L* csapig emelkedik, amelyet ekkor lezárunk. A készülékben létesült vákuumot kevés N_2 beeresztésével, valamint nyomáskiegyenlítéssel megszüntetjük. Sorozatmérés esetén a következő mérést b) fázissal kezdjük.

A—2 módszer. Lassan reagáló aminok (pl. metilamin stb.), valamint az ugyancsak lassan reagáló szálas anyagok aminonitrogén-tartalmának meghatározása esetén csepp-áthordás megakadályozása miatt csak időszakosan buborékoltatunk *c* bevezető csövön át, a reakcióelegy keverése és az esetlegesen elnyelődött N_2 kihajtása céljából. A meghatározás idejének nagy részében *b* bevezető csövön jön be a cirkuláló gáz a reakcióedénybe és az oldat felett halad. A meghatározás egész ideje alatt viszont az *E* és *F* csapok ⊣ helyzetben vannak, tehát a nitrogénoxidokat folyamatosan nyeletjük el.

Szálas anyagok szabad aminonitrogén-tartalmának meghatározása esetén a szálas anyag bevitele miatt a mérésenkénti N_2 öblítés (levegőtlenítés) nem küszöbölhető ki. A vizsgálandó szálas anyag és a reagensek bevitelét ilyenkor célszerű úgy kivitelezni, hogy *f* csiszolat megnyitása után, csipesszel a csiszolatos nyíláson át a reakcióedénybe helyezzük a bemért szálas anyagot, ráöntjük a meghatározáshoz szükséges vizes nitrit-oldatot, majd *f* csiszolat gondos elzárása után a már leírt módszer szerint levegőtlenítjük a berendezést. Ilyen esetben célszerű a cirkulációt úgy végezni, hogy a N_2 a nitrit-oldaton átbuborékoljon (*c* csövön keresztül), hogy a szálas anyag szálai közé szorult levegőbuborékokat is eltávolíthassuk a rendszerből. Levegőtlenítés után *A* csap elzárása és a membrán-

szivattyú megindítása során létesített kis vákuummal a reakcióedénybe szívjuk a *d* bürettában elhelyezett, a salétromossav felszabadításához szükséges jégecet-mennyiséget, amelynek beeresztését *B* csappal szabályozhatjuk. A meghatározás egyéb részletei azonosak az *A—1* módszernél részletesen leírt műveletekkel.

K—1 módszer. Kezelés szempontjából a folyamatos kinetikai jellegű meghatározások abban térnek el az analitikai jellegű meghatározásoktól, (ahol csak a kezdeti és végtérfogatok pontos leolvasása a cél) hogy a mérés folyamán állandó reakciókörülményeket kell biztosítanunk. Tehát nem történhet változtatás pl. a buborékoltatás sebessége, az elnyeletés változtatása tekintetében stb. Egyes igen gyorsan reagáló aminosavak kinetikai vizsgálatát a hirtelen N_2-fejlődés miatt nem is lehet kellő pontossággal elvégezni. Kis sebességgel reagáló aminok, aminosavak kinetikai vizsgálatakor célszerű úgy eljárni, hogy a reakcióedényen a vizsgálat alatt nem buborékoltatunk át (a cirkuláció a *b* csövön át történik), viszont a nitrogénoxidok elnyeletesét folyamatosan végezzük, vagyis *E* és *F* csapok a meghatározás egész ideje alatt ⊣ állásban vannak. Ilyen módon az 5 gázbürettában 7 nívóedény segítségével időben folyamatosan olvashatjuk le a N_2-fejlődés által előidézett térfogatnövekedést. (Ez esetben viszont fennáll a reakcióelegyben a N_2-nel való túltelítettség veszélye.)

K—2 módszer. Lassan reagáló aminok, valamint főleg az ugyancsak lassan reagáló szálas anyagok dezaminálásának kinetikai vizsgálata esetén a vizsgálati módszer akkor tér el a *K—1* módszertől, ha a reakcióidő olyan nagy, hogy a mosón való folyamatos átbuborékoltatás az esetleges cseppáthordások miatt már nem ajánlatos. Ilyen esetben a kinetikai vizsgálatokhoz szükséges időfüggvényeket egyetlen folyamatos méréssel nem tudjuk felvenni. Ezért a teljes reakcióidőt több szakaszra osztjuk és az egyes szakaszoknál mindig újonnan indítjuk meg a reakciót. Szálas anyag vizsgálata esetén a szubsztrátum és a reagensek bejuttatása, valamint a levegőtlenítés az *A—2* módszer szerint történik.

A mérések kiértékelése

Ha a vizsgált anyag %-os N_2-tartalmának vagy a vizsgált anyag koncentrációjának a megállapítása a vizsgálat célja, a fejlődött N_2 térfogatát (ml) súlyra (g-ra) kell átszámítani a vizsgálat alatt mért hőmérséklet és barométerállás segítségével. Az átszámításhoz azonban közvetlenül a mért térfogatváltozás nem használható, hanem annak értékét módosítani kell a rendszerben levő összfolyadékmennyiség által abszorbeált N_2 térfogatával. Mivel méréseink szerint ennek mennyisége gyakorlatilag csak a jelenlevő összfolyadék térfogatától függ, a mérés alatt abszorbeálódott N_2 térfogatát úgy számíthatjuk ki, hogy az összfolyadék-térfogatot 100 ml-ekben szorozzuk a 100 ml folyadék által, az adott buborékoltatási sebesség mellett 1 óra alatt elnyelt N_2 térfogatával és a tényleges buborékoltatási idővel (órákban).

Összefoglalás

Primer amino-csoportok kvantitatív meghatározására, természetes és mesterséges fehérjeszálak szabad aminonitrogén-tartalmának meghatározására, valamint az említett anyagok dezaminálásának kinetikus vizsgálatára dinamikus gázvolumetriás eljárást dolgoztunk ki, amelyhez megfelelő készüléket szerkesztettünk. Az eljárás kísérleti körülményeit tekintve, az eredeti Van Slyke-eljáráshoz hasonló, módszerében viszont eltérő, dinamikus jellegű, és tartalmazza az eredeti Van Slyke-módszer újabb továbbfejlesztésének előnyeit is. Az eljárás bevezetése a Van Slyke-módszerben és továbbfejlesztéseiben felmerülő hibalehetőségek kiküszöbölését célozza, valamint azt, hogy a kísérletek egyszerűen, kevesebb előkészülettel, gyorsan kivihetők legyenek. A berendezés konstrukció szempontjából univerzális jellegű, vagyis a legkülönbözőbb aminonitrogén-tartalmú vegyületek analitikai és kinetikai jellegű vizsgálatára alkalmas és sorozatméréseket is lehetővé tesz.

Modifiziertes Van Slyke Verfahren. *F. Péter*

Verfasser arbeiteten ein dynamisches gazvolumetrisches Verfahren aus zur quantitativen Bestimmung pimärer Aminogruppen, zur Bestimmung des freien Aminostickstoffgehaltes natürlicher und künstlicher Eiweissfasern so wie zur kinetischen Untersuchung der Desaminierung genannter Stoffe. Sie konstruierten einen hierzu geeigneten Apparat. Die Versuchsbedingungen des Verfahrens gleichen denen des ursprünglichen Van Slyke Verfahrens, die Methodik ist jedoch abweichend. Sie hat dynamischen Charakter und Besitzt die Vorteile des später modifizierten Van Slyke Verfahrens. Das Verfahren eliminiert die Fehlerquellen des ursprünglichen und des modifizierten Van Slyke Verfahrens und ermöglicht eine einfachere und raschere Ausführung der Versuche wie auch geringere Vorbereitungsarbeit. Die Entwicklung ist universell anwendbar, d. h. sie ist zur analytischen und kinetischen Untersuchung verschiedenster aminostickstoffhaltigen Substanzen geeignet und ermöglicht auch Serienmessungen.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszéke.

Érkezett: 1957. III. 7.

Az ozmiumtetroxid mint a ferricianidos oxidációk általános katalizátora

(Előzetes közlemény)

SOLYMOSI FRIGYES

Lúgos közegben történő oxidimetriás analízisek-nél mindinkább előtérbe kerül a ferricianid alkalmazása. Széleskörű elterjedését gátolja azonban, hogy oxidációs reakciói még nagy lúgkoncentrációnál és nagyobb (70—80 C°) hőmérsékleten is meglehetősen lassúak, és így legtöbb esetben a meghatározás csak hosszadalmas visszaméréssel oldható meg, vagy el sem végezhető. A közelmúltban a ferricianid reakcióinak vizsgálatánál azt találtuk, hogy megfelelő körülmények között, ozmiumtetroxid jelenlétében a ferricianid—arzenit és az egyébként rendkívül lassú ferricianid—szelenit reakció is pillanatszerűvé válik. Ezen katalízis segítségével sikerült kidolgoznunk egy gyors ferricianid-mérést arzenittel[1] és szelenit-meghatározást ferricianiddal[2].

Az ozmiumtetroxidnak az említett két esetben való sikeres felhasználása után részletesen megvizsgáltuk az ozmiumtetroxid hatását a ferricianid egyéb redoxi reakcióinál is. Kísérleteink szerint megállapítható :

1. Az ozmiumtetroxid katalizálja a tallium(I), antimon(III), króm(III), ón(II), vanádium(IV), ólom(II), arzén(III), szelén(IV), tellur(IV), cérium-(III) hidrazin, hidroxilamin, szulfid, szulfit, tioszulfát[3], tetrationát, hidroszulfit, rodanid, hipofoszfit, foszfit, jodid (savanyú közegben), formaldehid, acetaldehid, metanol, etanol, fenol, maleinsav, fumársav, kloroform, klorál, fenilhidrazin oxidációját.

2. Egészen csekély a katalízis mértéke azokban az esetekben, amikor az oxidálandó ion oxid, hidroxid alakjában leválik.

3. Hasonlóan kismértékű a katalizáló hatás egyes komplexvegyületek oxidációjánál is. Megállapítottuk, hogy ezekben az esetekben azért nem érvényesül az ozmiumtetroxid katalizáló hatása, mert a komplexképző vegyületek az ozmiumot komplexképződés közben hatástalanítják.

Az ozmiumtetroxid ilyen általános katalitikus hatása csak a klorát reakcióinál figyelhető meg. Ezért megvizsgáltuk, hogy a ferricianid és az ozmiumtetroxid között létrejön-e a klorát—ozmiumtetroxidhoz hasonló komplexum, amely *Hofmann* vizsgálatai szerint[4] szokatlanul nagy redoxi potenciállal rendelkezik. Ez a nagy redoxi potenciállal rendelkező vegyület felelős elsősorban a klorát megnövekedett aktivitásáért. A spektrumok vizsgálata alapján sikerült kimutatnunk a ferricianid és ozmiumtetroxid közötti kölcsönhatást, ez azonban nem jutott kifejezésre a redoxi potenciál növekedésében. Ezért a katalízis elsősorban az Os vegyértékváltozásával magyarázható.

Továbbiakban az ozmiumtetroxidos katalízist az egyes anyagok gyors ferricianidos meghatározására használjuk fel.

Osmiumtetroxyd als ein allgemeiner Katalysator der Ferricyanid-Oxydation. (Vorläufige Mitteilung) *F. Solymosi*

Anlässlich der Untersuchung der Oxydationsreaktionen des Ferricyanids konnten wir feststellen, dass das Osmiumtetroxyd einen allgemeinen Katalysator für die Oxydationsreaktionen des Ferricyanids darstellt. Das Mass der Katalyse ist sehr gering in den Fällen, wenn das zu oxydierende Ion sich in Form von Oxyd, Hydroxyd abscheidet. Auf Grund der Untersuchung der Spektren gelang es uns die Wechselwirkung zwischen dem Ferricyanid und dem Osmiumtetroxyd nachzuweisen.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett : 1957. V. 22.

[1] *Solymosi F.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 318. 1956.

[2] *Solymosi F.* : Magy. Kém. Folyóirat, közlés alatt.

[3] A dolgozat összeírásakor jelent meg *Dehmukh G. S.* és *Bapat M. G.* munkája (Z. anal. Chem., *156.* 105. 1957.), melyben a szerzők az ozmiumtetroxiddal katalizált tioszulfát—ferricianid reakciót ismertetik.

[4] *K. A. Hofmann:* Berichte, *45.* 3329. 1912., *46.* 1657. 1913.

Adatok a hidrazinometriás mérésekhez

(Előzetes közlemény)

SZEKERES LÁSZLÓ, G. MOLNÁR LÁSZLÓ és NAGY MÁRIA

Mint ismeretes, a hidrazinhidrát erős redukálószer, de nem elég állandó. A hidrazinszulfát azonban igen állandó vegyület és mérőoldat készítésére alkalmas. A hidrazin savanyú közegben is redukál ; így pl. a bromát-ionokat és az elemi brómot bromidionokká redukálja, de az elemi jóddal nem reagál. E tulajdonságai alapján használták fel a hidrazinszulfátot mérőoldatként — erős oxidálószerek meghatározásához — *J. Zýka* és munkatársai[1]. Az idézett szerzők a hidrazinometriás méréseiknél potenciometriás végpontjelzést alkalmaztak.

Megállapítottuk, hogy az arzenometriás méréseknél[2] felhasznált, valamint *Szekeres* és munka-

[1] *J. Zýka* és *E. Vulterin* : Coll. Czechoslov. Chem. Commun., *20.* 804. 1955.

[2] *Szekeres L.* és *Kellner Á.* : Agrokémia és Talajtan, *5.* 241. 1956.

társai[3] által a bromatometriás mérésekhez is javasolt jód-keményítős indikáció a hidrazinszulfáttal végzett titrálásoknál is kitűnően alkalmazható. Így pl. ha bromát-ionokat bromid-ionok jelenlétében — sósavas közegben — hidrazinszulfát mérőoldattal titrálunk, s indikátorul 1 csepp lúgos jódoldatot és 1 ml keményítőoldatot használunk, a titrálás végpontjában az oldat a keletkező jód-keményítőtől megkékül. A titrálás folyamán az oldat színtelen, mert a JBr a keményítőre hatástalan. Méréseink a jodometriás ellenőrző mérések tanúsága szerint kifogástalan pontosságúak voltak.

Folyamatban levő vizsgálataink szerint az előbbiekben ismertetett indikációs módszerünkkel a hidrazinszulfát mérőoldat alkalmazási területét nagymértékben ki lehet terjeszteni. Ilyen irányú vizsgálatainkról további dolgozatokban kívánunk beszámolni.

[3] *Szekeres L., N. Sugár E.* és *F. Papp É.*: Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 1957.

Quelques données au dosage hydrazinometrique. (Communication préliminaire) *L. Szekeres, L. G. Molnár* et *M. Nagy*

Le dosage des ions BrO_3^- peut se faire en milieu acide par une solution titrée de sulfate de hydrazin en présence de l'iodure d'amidon, comme indicateur. Au cours de la titration la liqueur reste incolore, au point final elle se colore en bleu.

Budapest, Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1957 VI. 28.

Cirkonium térfogatos meghatározása

(Előzetes közlemény)

SCHNEER ANNA és HARTMANN HILDEGÁRD

A hazai ásványok Zr-tartalmának vizsgálata szelektív és érzékeny analitikai módszereket kíván. Az irodalomban leírt mikrogravimetriás, térfogatos és fotometriás módszerek egyike sem bizonyult az adott kísérőelemek jelenlétében elég megbízhatónak, érzékenynek, illetve gyorsnak.

Alábbiakban röviden két olyan módszer kidolgozásáról számolunk be, melynek segítségével a vizsgálandó oldatból szelektíven leválasztható mandulasavas cirkonium [$Zr(C_6H_5CHOHCOO)_4$, ZrM_4], illetve parabrómmandulasavas cirkonium [$Zr(BrC_6H_4CHOHCOO)_4$, $Zr(BrM)_4$] csapadékban a Zr-hoz kötött M, ill. BrM oxidimetriásan meghatározható.

Elvileg ezen az úton határozta meg *Verma* és *Paul* a $Zr(BrM)_4$-ot cerimetriás titrálás segítségével[1]. A Ce(IV) a mandulasavat és halogénszármazékait két egyenértékkel benzaldehiddé oxidálja, s a Ce(IV) fölöslege visszamérhető. 1 ml 0,1 n mérőoldat 1,14 mg Zr-t mér.

Olyan eljárást kerestünk, melynek során az oxidáció tovább halad, így Zr-ra vonatkoztatva kedvezőbb egyenértéksúly adódik és a még kvantitatíve leválasztható néhány tized mg Zr is meghatározható 0,1 n koncentrációjú mérőoldattal.

Ismeretes, hogy néhány szervetlen és számos szerves vegyület oxidimetriás titrálására *Stamm* és munkatársai[2] erősen lúgos közegben $KMnO_4$-ot használtak. A mandulasav meghatározását nem írják le. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy erősen lúgos közegben $KMnO_4$ nagy fölöslegével a M és BrM négy egyenértékkel benzoesavvá, illetve p-brómbenzoesavvá oxidálódik. Ha a reakció pontosan a felírható egyenletnek

$$C_6H_5CHOHCOOH + 2\,O = C_6H_5COOH + CO_2 + H_2O$$

felel meg, 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ 0,5701 mg Zr-t mér.

Azt tapasztaltuk azonban, hogy még a legmegfelelőbbnek talált kísérleti körülmények között is a mandulasavnak csak 98,53%-a oxidálódik benzoesavvá, 1,47%-a pedig 34 egyenértékkel széndioxiddá és vízzé alakul. Ennek következtében 1 mól mandulasav nem két atom, hanem 2,22 atom oxigénnel reagál, s így 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ 0,5136 mg Zr-t mér.

Az eljárás során a 6 n HCl-es közegből sztöchiometrikus összetétellel leváló ZrM_4-t üvegszűrőn szűrjük, közel telített meleg Na_2CO_3-oldattal a titráló lombikba oldjuk, mennyiségtől függően 5—15 ml 23 súlyszázalékos NaOH-dal és 20—50 ml kb. 0,5 n $KMnO_4$-tal 10—15 percig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Hígítás és savanyítás után 20—50 ml, az előbbi $KMnO_4$-oldatnál valamivel töményebb, kb. 0,5 n oxálsavoldatot mérünk hozzá és 60 C°-on 0,1 n $KMnO_4$ mérőoldattal titráljuk. A titrálást a felhasznált kémszerekkel ZrM_4 nélkül is elvégezzük, s a két fogyás különbségéből a mandulasav, illetve a hozzákötött Zr mennyisége kiszámítható.

A módszerrel 2—50 mg közötti Zr-mennyiségek $\pm 1\%$ relatív hibával meghatározhatók. Az eljárás $Zr(BrM)_4$-mal is elvégezhető, a reakció során keletkező és vízben rosszul oldódó p-brómbenzoesav kiválása nem zavarja a titrálást.

A továbbiakban olyan eljárás kidolgozására törekedtünk, amely a mandulasavval még kvantitatíve leválasztható 2 mg-nál kisebb mennyiségű cirkonium mérésére is alkalmas, s így a hossza-

[1] *M. R. Verma* and *S. A. Paul*: Nature, *173.* 1954. 237.

[2] *G. Jander*: Neuere Massanalytische Methoden. 109—118. old., Enke Stuttgart, 1956.

dalmas, különleges berendezést és nagy gyakorlatot igénylő mikrogravimetria helyett alkalmazható. Próbálkozásaink közül legjobb eredménnyel a mandulasav, s ennek nyomán a ZrM_4, $Na_2Cr_2O_7$-tal tömény kénsavas közegben történő meghatározása járt.

Krómkénsavat szervetlen és szerves vegyületek széntartalmának meghatározására régen alkalmaznak, de főként a reakció során keletkező széndioxidot mérik, bár a CrO_3-fölösleg visszamérése is használatos[3, 4, 5]. Mandulasav ily módon történő meghatározásáról nincs tudomásunk.

A $Na_2Cr_2O_7$ a mandulasavat 69—98 súlyszázalékos kénsavas közegben 90—100 C°-on 20 perc alatt 34 egyenértékkel simán széndioxiddá és vízzé oxidálja, s a mérőoldat fölöslege az oldat hígítása után $FeSO_4$-oldattal ferroin indikátor jelenlétében visszatitrálható. A meghatározás céljára az üvegszűrőre gyűjtött csapadékot 95 C°-os konc. H_2SO_4-val oldottuk le.

1 ml 0,1 n $Na_2Cr_2O_7$ 67,07 μg Zr-t mér, s így az eddig ismert direkt és indirekt térfogatos Zr-meghatározási módszerek közül kitűnik legkisebb egyenértéksúlyával.

1—5 mg közötti Zr-mennyiségek mérésekor —1 — —2%-os, 1 mg alatti Zr-mennyiségek meghatározásakor —2 — —5%-os relatív hiba lép fel.

Példaképpen két kiragadott mérési adatot közlünk:

Bemért Zr, mg	Talált Zr, mg	Eltérés, mg	Eltérés, %
0,5025	0.488	—0,015	—2,7
0,5025	0,491	—0,011	—,21

[3] *I. M. Kolthoff:* Massanalyse, 533—534. old. Springer, Berlin, 1931.

[4] *H. Cordebard:* Ann. Chim. anal. appl., *3.* 49. 1921.; idézi Z. f. anal. Chem., *76.* 297. 1929.

[5] *Schulek E.* és *Rózsa P.:* Z. anal. Chem., *117.* 400. 1939.

Vizsgálatainkról, s a módszer alkalmazásáról részletesen a közeljövőben kívánunk beszámolni.

Titrimetrische Bestimmung des Zirkoniums. (Vorläufige Mitteilung) *A. Schneer* und *H. Hartmann*

Aus salzsaurer Lösung mit Mandelsäure, bzw. p-Brommandelsäure selektiv gefälltes Zirkoniumtetramandelat (ZrM_4) bzw. Zirkoniumtetrabrommandelat [$Zr(BrM)_4$] wird filtriert, gelöst und an das Zirkonium gebundener Säurerest nach zwei verschiedenen Methoden oxydimetrisch titriert.

1. ZrM_4 und $Zr(BrM)_4$ wird in konzentrierter warmer Sodalösung gelöst, mit einem gemessenen Überschuss alkalischer Permanganatlösung 10 Minuten stehengelassen, verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert, mit einem gemessenen Überschuss an Oxalsäure vermischt, deren Überschuss mit eingestellter 0,1 n $KMnO_4$ Masslösung zurücktitriert wurde. Die Differenz einer Blindprobe und der obigen Titration entspricht der vorhandenen Mandelsäure, die in 98,53% zur Benzoe-, bzw. p-Brombenzoesäure und in 1,47% zum Wasser und Kohlendioxyd oxydiert wird. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ entspricht 0,5136 mg Zr.

2. In 69—98 gewichtsprozentiger Schwefelsäure oxydiert $Na_2Cr_2O_7$ die Mandelsäure mit 34 Äquivalenten glatt zum Wasser und Kohlendioxyd. Das in cc Schwefelsäure gelöste ZrM_4 wird 20 Minuten am Wasserbade erhitzt, verdünnt und der Überschuss an $Na_2Cr_2O_7$ mit $FeSO_4$ Masslösung zurücktitriert. 1 ml 0,1 n $Na_2Cr_2O_7$ entspricht 67,07 μg Zr.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Intézete.

Érkezett: 1957. VIII. 10.

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: 335—782
Készült 1110 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Budapest — 43021/57 — Felelős vezető: Bernát György

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam. 1957. november

SZEGEDI TUDOMÁNY... Szerves Vegyészeti Intézetének Könyvtára

Fémnyomok meghatározása színképelemzéssel természetes vizekben

NAGY ZOLTÁN és N. PÓLYIK EDIT

A természetes vizek fémnyomtartalmának színképelemzésével sok szerző foglalkozott. Leggyakoribbak a vizek száraz maradékából kiinduló nyomelemzési módszerek[1–7]. Találunk azonban a vízzel közvetlenül elvégezhető módszereket is[8, 9]. Ezekkel párhuzamosan fejlődtek ki azok az eljárások, amelyek előzetes kémiai dúsítással vannak egybekötve[10–15].

Intézetünkben *Straub J.* foglalkozott ásvány-, ivó- és gyógyvizek makro- és mikro-alkatrészeinek elemzésével[16]. Ezen munkakörbe belekapcsolódva több hazai ásványvíz száraz maradékából végeztünk minőségi analízist[17].

Egyre inkább szükségessé vált azonban egy olyan gyors, félkvantitatív elemző módszer kidolgozása, amely a fémek kimutatása mellett egy munkamenetben azok mennyiségéről is tájékoztatást nyújt és így sorozatmunkára is alkalmas.

Erre a célra legalkalmasabbnak mutatkozott a száraz maradékból kiinduló elemzés a logaritmusos forgószektor módszer alkalmazásával.

I. Közvetlen elemzés száraz maradékból

A logaritmusos szektoros eljárásnál[18–22] a spektrográf rése előtt egy logaritmusos kivágású tárcsa forog. A tárcsa a rés, illetve a fotolemez megvilágítását logaritmusosan csökkenti. Így a sztigmatikus résleképzésű spektrográfoknál a lemezen a vonalfeketedés felülről lefelé fokozatosan csökken mindaddig, amíg eléri annak fátyolértékét. Ilyenformán a vonalak hosszabb-rövidebb „tüskék" alakjában jelennek meg az előhívott fotolemezen, amint ez az 1. ábrán látható. Nagyobb fényintenzitású vonalnak hosszabb, kisebb intenzitásúnak rövidebb tüskevonal felel meg.

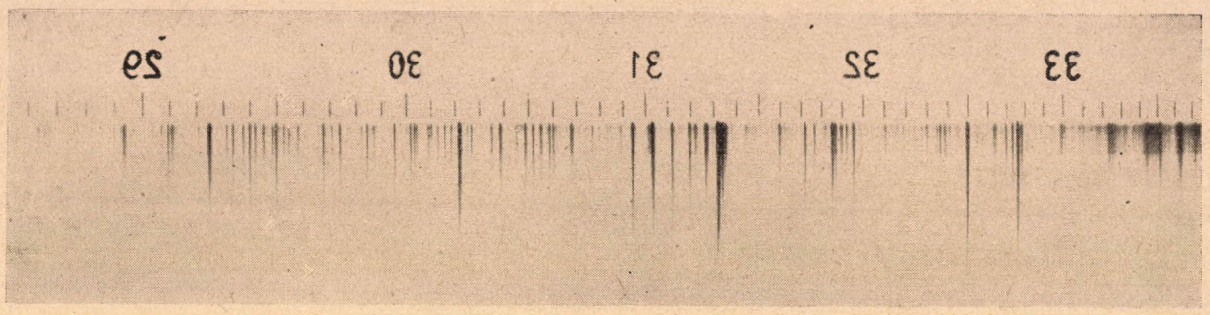
A vonalak hosszának ismeretében az elemző szikraközben levő anyag koncentrációjára lehet következtetni egy előzetesen felvett mérőgörbe alapján. Gyakorlatilag ezen mérőgörbe felvétele egyszerűen úgy történik, hogy a lemért vonalpár hosszúságkülönbségét (Δh) derékszögű koordinátarendszerben ábrázoljuk a koncentráció logaritmusa ellenében.

A logaritmusos szektoros módszernél — adott koncentráció mellett — a vonalhossz-különbség (Δh) nem függ a külső körülményektől, azaz a logaritmusos szektor fordulatszámától, a résszélességtől, a felvétel expoziciós idejétől, a lemez előhívási idejétől és mindaddig állandó marad, amíg a szektor-állandó nem változik[20]. Ezért nevezik a logaritmusos szektoros eljárást önkalibráló módszernek.

A vizek előkészítése a felvételhez

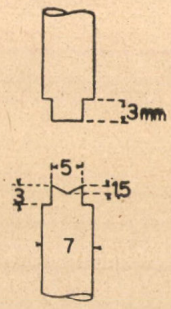
A vizsgálandó vízből a száraz maradék várható mennyiségétől függően 25—100 ml-t szárazra párolunk. A maradék mennyiségét megmérjük, majd

[1] *L. Z. Fresenius:* Deut. geol. Ges., *85.* 540. 1934.
[2] *M. M. Braidech, F. H. Emery:* J. Amer. Water Works Assoc., *27.* 1935 557.
[3] *L. W. Strock:* Amer. J. Sci., *239.* 857. 1941.
[4] *I. M. Lopez de Azcona:* Notas y commun. inst. geol. y minero Espana, No. *17.* 1947.
[5] *K. Kuroda:* Bull. chem. Soc. Japan, *14.* 303. 1939.; *15.* 234. 1940.; *15.* 237. 1940.; *17.* 213. 1942.
[6] *M. T. Lindtrop, J. M. Tolmacev:* Acad. Sci. U. S. S. R. III. 321. 1936.
[7] *J. P. Novokhatsky, S. K. Kalinin:* Acad. Sci. U. S. S. R. N. S., *7.* 323. 1939.
[8] *K. G. Dmitriev:* Zavod. Lab., *15.* 63. 1949.
[9] *S. Wilska:* Acta Chem. Scandinav., *5.* 1368. 1951.
[10] *T. Ernst, H. Hörmann:* Chem. Zentr., *I.* 1936. 4344.
[11] *W. Dick, R. Fresenius:* Hdbuch. d. Lebensmittelchem. *VI.* Wasser u. Luft. 161. old.
[12] *A. Schleicher, N. Kaiser:* Z. Anal. Chem., *105.* 393. 1936.
[13] *L. V. Strock, S. Drexler:* J. Opt. Soc. America, *31.* 167. 1941.
[14] *K. Heller, G. Kuhla, F. Machek:* Chem. Zentr., I. 4343. 1936.
[15] *F. A. Pohl:* Z. anal. Chem., *139.* 241. 1954.
[16] *Straub J.:* M. Áll. Földtani Int. Évkönyve, 1950.
[17] *Nagy Z., N. Pólyik E.:* Hidrológiai Közlöny, 166. 1957.
[18] *G. Scheibe, A. Neuhausser:* Angew. Chem., 1218. 1928.
[19] *W. Gerlach, E. Schweitzer:* Die chemische Emissionsspektralanalyse. 1930. Leipzig.
[20] *W. Brode:* Chemical Spectroscopy, 1949. New York.
[21] *Mika—Török:* Kémiai emissziós színképelemzés, 1954. Budapest.
[22] *Nagy Z.:* Analitikai Közlemények, 3. sz. 8. 1956.



1. ábra

kimérünk ebből 10—10 mg-ot kisebb edénybe. Megcseppentjük néhány csepp 20%-os (pro anal., fémmentes) sósavval, majd vonatkoztató elemként mindegyikhez hozzáadunk 2—2 γ Be-ot vagy Au-t megfelelő törzsoldatból és ismét szárazra pároljuk. Az így előkészített anyag mért mennyiségét a színképileg tiszta szénelektród alsó, kónuszos furatába tömjük.



2. ábra

Felvétel

Zeiss Qu-24 spektrográffal közbenső leképzéssel készül. Elektródtávolság 3 mm, a közbenső blendézéssel azonban csak az ív közepét hasznosítjuk a felvétel számára. A rés előtt közvetlenül a logaritmusszektor forog, amelynek meghajtása egy állandó fordulatszámú motorral történik. Célszerűen 10—15 mikronos résnyílással, 5 mp előíveléssel és 2 perc expozicióval dolgozhatunk.

Gerjesztés

Nagyfrekvenciás gyújtású váltóáramú ívben 110 V, 6 amp-rel történt.

Lemezfajta

Agfa Blau Rapid, v. Blau Hart.

Előhívás

18 C°-on „Agfa 1" jelzésű hívóban 5—6 percig.

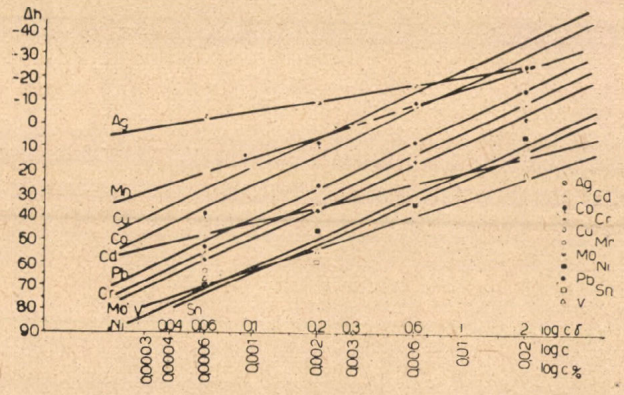
Kiértékelés

A minőségi és a tájékoztató mennyiségi kiértékelést egyaránt a színképvetítővel (projektorral) végezhetjük el. Előbbit a szokásos „utolsó vonalak" alapján, míg utóbbit olyanformán, hogy a kérdéses elem adott hullámhosszúságú vonalának, valamint a Be (vagy Au) mint vonatkoztató elem megfelelő vonalának hosszát mm pontossággal lemérjük s a kettő különbsége alapján az előzetesen szerkesztett mérőgörbéből leolvassuk a bemért 10 mg száraz maradék fémtartalmát. Ezen értékeket 1 liter víz száraz maradékára átszámolva megkapjuk a koncentrációt γ/literben.

A mérőgörbe

A mérőgörbét nem szükséges minden lemezre felvenni, tekintve, hogy a módszer „intenzitásviszonyokkal" nem pedig „feketedésviszonyokkal" dolgozik[22]. Így az egyszer felvett görbék mindaddig használhatók, amíg az alapanyagok összetétele (Ca, Mg, Na) nagymértékben meg nem változik, vagy amíg más lemezfajtára nem térünk át.

A mérőgörbék felvételénél úgy jártunk el, hogy egy átlagos összetételű ivóvízből *Gorbach—Pohl* extrakciós módszerével[15,23] kivontuk a bennelevő fémnyomokat, szárazra pároltuk és ezt használtuk alapanyagnak. Ehhez adtuk hozzá a fémnyomokat ismert koncentrációban. A felvételeket a fentebb előírt módon a vizekkel megegyező körülmények között készítettük. Az így nyerhető általános görbét legalább 2—3 lemezen felvett 2—2 párhuzamos alapján kell szerkeszteni. Néhány mérőgörbe a 3. ábrán látható.



3. ábra

Az ábrából kitűnik, hogy legnagyobb érzékenységgel az Ag, Cu és Mn mutatható ki, illetve határozható meg.

[23] *G. Gorbach, F. Pohl:* Mikrochemie, *38.* 258., 328. 1951.

[24] *L. H. Ahrens:* Spectrochemical Analysis, 1951. Cambridge.

Vonalpárok

Ag 3280,7 / Be 3130,4	Mn 2593,7 / Be 2650,9
Cd 2288,0 / Be 2348,6	Mo 3132,2 / Be 3130,4
Co 3453,5 / Be 3321,1	Ni 3002,5 / Be 3130,4
Cr 2835,6 / Be 2650,9	Pb 2833,0 / Be 2650,9
Cu 3274,0 / Be 3130,4	Sn 2840,0 / Be 2650,9
	V 3110,7 / Be 3130,4

A módszer érzékenységét és pontosságát nagyon erősen befolyásolják az alkáliák. Nagyobb Na- (K-) koncentráció (10—20%) mellett a Be-vonal erősen gyengül, azaz a használt logaritmusos szektoros módszernél rövidül; adott esetben az átlagos 90 mm-ről 45 mm-re. Ennek oka az, hogy a viszonylag nagy mennyiségű alkália miatt az ívhőmérséklet lejjebb száll. Ennek következtében az aránylag magas gerjesztési energiájú Be (9,28), illetve Au (9,22) összehasonlító elem vonalai nem gerjednek kellőképpen[24]. Így az ívhőmérséklet ingadozása erősen zavarhatja a vonalpár intenzitásarányát, ami jelentős elemzési hibát okozhat. A Be-vonal rövidülése azonban azt is jelzi, hogy ilyen esetben ez a módszer nem használható. A vonatkoztató elem kiválasztásánál azonban korlátozott lehetőségekkel kellett számolnunk, amennyiben csak olyanok jöhettek számításba, melyek egyrészt a természetes vizekben nem fordulnak elő, másrészt pedig egyenletesen elosztott vonalakat szolgáltatnak az egész uv. spektrum területén. A többi nemesfém pedig, amely az előbbi két feltételnek megfelelne, szintén magas gerjesztési energiájú (Pt, Pd stb.). A vizek száraz maradékának $CaCO_3$-tartalma azonban kiváló spektrográfiai puffer és jelenlétében az összes elemek vonalai megközelítik a maximális intenzitást. Így szerencsére az ívhőmérséklet-ingadozással szemben a Ca-ion jelentős pufferhatást vált ki. Nagyobb mennyiségű alkálifém azonban a Ca pufferhatását is erősen lerontja.

A leírt módszer tehát általában csak olyan ivó- vagy ásványvizekre alkalmazható, ahol nem sok (legfeljebb 500—800 mg) a száraz maradék és az alkáliák nem lépik túl a 10—20%-ot. A fémnyomok meghatározásának alsó határkoncentrációja átlagban 0,0005—0,001%-ban adható meg (száraz maradékra számolva).

A következő táblázatban a fémnyomok visszamérési eredményét tüntettük fel. Négyféle, különböző helyről származó vízmintához ismert koncentrációban fémsókat adtunk, majd a módszerrel meghatároztuk azok mennyiségét. Az eredményeket száraz maradékra számolva százalékosan adtuk meg.

1. táblázat

Elem	Hozzáadott fém %	Visszamért fém, %	Hozzáadott fém, %	Visszamért fém, %	Hozzáadott fém, %	Visszamért fém, %	Hozzáadott fém, %	Visszamért fém, %
Cd	0,0006 0,002 0,007	0,0002 0,001 0,0045	0,01	0,006	—	—	0,015	0,008
Cr	0,0006 0,002 0,007	0,0003 0,0014 0,005	0,01	0,007	0,015	0,016	0,015	0,011
Co	0,0006 0,002 0,007	0,0004 0,0014 0,004	0,01	0,009	0,015	0,016	0,015	0,015
Ni	0,0006 0,002 0,007	∅ 0,0023 0,017	0,01	0,017	0,015	0,010	0,015	0,006
Pb	0,0006 0,002 0,007	0,0005 0,001 0,005	0,015	0,020	0,020	0,020	0,016	0,015
V	—	—	0,018	0,017	0,015	0,012	0,015	0,014
Mo	0,096 0,011 0,016	0,01 0,013 0,025	0,01	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Ag	—	—	0,0006	0,0006	—	—	—	—
Sn	—	—	0,045	0,055	0,015	0,02	0,015	0,03
Mn	0,0026 0,004 0,009	0,001 0,001 0,003	0,01	0,007	0,015	0,010	0,015	0,014
Cu	—	—	—	—	—	—	0,017	0,01

II. Elemzés kémiai dúsítás után

A fentebb közölt fémnyom-kimutatás és meghatározás nagy sótartalmú ásvány- és gyógyvizeknél nem vezet kellő eredményre. A fémnyomok mennyisége itt már rendszerint a színképi kimutatás határa alatt van. Ehhez járul még a sok alkália kedvezőtlen befolyása is. Ezért ilyenkor a fémnyomok előzetes dúsításához kell folyamodni.

Régebben a fémnyomokat elektrolízissel[12, 25] vagy klasszikus csoportreagensekkel[10, 11] adszorptív úton dúsították. Ezeket az eljárásokat újabban az analitikában egyre inkább elterjedő organikus reagensek használata csaknem kiszorította, s az ezen alapuló módszereket az utóbbi időben alapos vizsgálat tárgyává tették[15, 23].

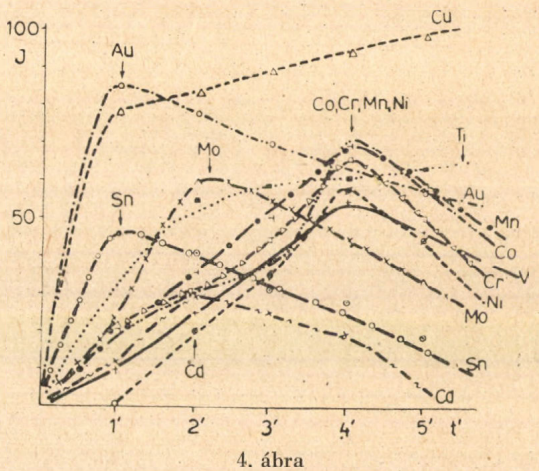
Az elmúlt évek során megvizsgáltuk az elektrolízissel, adszorptív lecsapással, kromatográfiával és az extrakcióval dúsító eljárásokat és azt tapasztaltuk, hogy ez utóbbi vált be legjobban a gyakorlati vízanalízisben. Az extrakciós eljárásnak az az előnye, hogy az elemzés érzékenysége nagyságrendekkel megnövekszik, mert a kivonás a fémeket a vízben jelenlevő nagy mennyiségű zavaró sótömegektől (Ca, Mg, Na, (K,) Si stb.) tökéletesen elválasztja[23]. Hátránya azonban a hosszadalmas előkészítő munkálat.

Vízelemzéseinknél a Gorbach—Pohl-féle módszer[23] kivonási technikáját módosítottuk, a színképi meghatározást pedig a fent leírt logaritmusos szektoros módszer alapján átdolgoztuk. A módosítás abban állt, hogy a hosszadalmas vaselválasztást mellőztük, mert ez a szerzők szerint is bizonyos fémek veszteségével jár (As, Au, Mo, Sn, Sb és Tl). Továbbá a használt, közepes diszperziójú spektrográf esetében módunk volt olyan, megfelelő analízisvonalakat kiválasztani, melyeknél még 500 γ Fe-tartalom mellett sem lép fel vonalkoincidencia. Az eljárást megfelelő mennyiségű (25—500 γ)

[25] *Magyar K.*: Spektrálanalitikai vizsgálatok a réz meghatározására ásványvízben. Doktori értekezés. 1942. Debrecen.

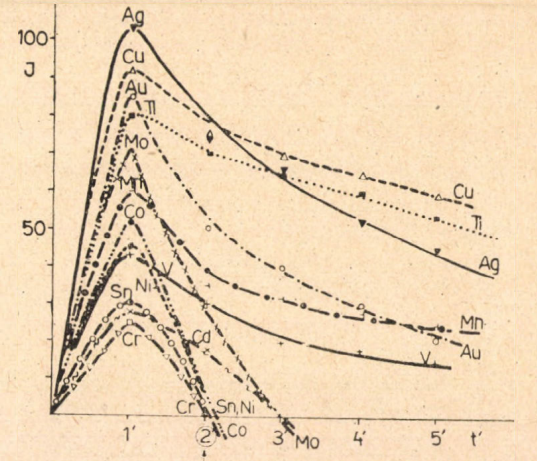
vas hozzáadása mellett dolgoztuk ki, minthogy az analízisre kerülő vizek ennyi vasat mindig tartalmaznak. Így egy munkamenetben egyetlen felvétel alapján a következő fémek határozhatók meg: Ag, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Ti és Zn 0,2—50 γ koncentrációhatárok között.

Mivel az elemzés félkvantitatív jellegű, vonatkoztató elemet itt nem használtunk. Így a koncentráció meghatározása a tüske alakú vonalak hosszúságának lemérése alapján történik. A reprodukálhatóság miatt azonban biztosítani kellett a szénelektródra vitt fémnyomok lehetőleg egyenletesen gyors és kvantitatív eldesztillálását. Ennek kivizsgálására kísérletsorozatokat állítottunk be, amelyben 11 fém desztillálási sebességét vizsgáltuk. Az első kísérletsorozatban különböző anionokat tartalmazó (klorid, nitrát stb.) fémsókból fémre számítva 5—5 γ-t vittünk a szénelektródra és vizsgáltuk a desztillálás sebességét. Feltételeztük ugyanis, hogy ilyen kis mennyiségű fémsók (nyomok) esetén a desztillálás sebessége az aniontól független. Az észlelt színképvonal hosszát (a desztillálás sebességének mértékét) mint az idő függvényét a 4. ábrán tüntettük fel.



4. ábra

A 4. ábra alapján megállapítható, hogy fenti feltevéssel ellentétben a desztillálás sebessége még ilyen kis mennyiségű anyag esetén is függ az anion minőségétől. Ha azonban a desztillálási sebességet azonos aniont, mégpedig kloridot tartalmazó fémsókkal mértük (ugyanazon 5—5 γ-nyi fémionok oldatait sósavval többszöri szárazra párolással), úgy a desztillálás sebessége az irodalmi adatokkal egybehangzóan egyenletes és gyors, amint ezt az 5. ábrán láthatjuk.



5. ábra

Az ábrán látható az is, hogy a vonalintenzitások a csúcsértéket már egy perces expoziciós idő alatt elérik. Ezen emissziós görbék alapján leolvasható a szükséges lemez megvilágítási idő, melyet így 2 percben állapítottunk meg.

A vizek előkészítése a felvételhez

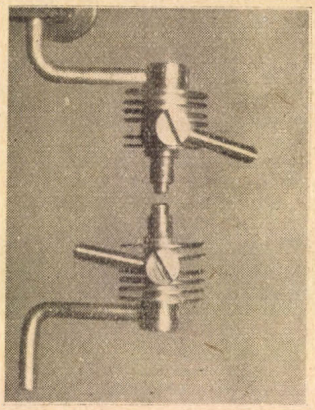
A vizsgálandó vizet ditizon és 8-oxikinolin kloroformos oldatával extraháljuk, amely reagensekkel a következő fémek vonhatók ki: Al, Au, Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, Hf, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn, Sc, Ti, Th, U, V, Zn, Zr és a ritka földfémek[23].

A vizsgálandó vízből 250—500 ml-t megfelelő nagyságú választótölcsérbe töltünk. A víz p_H-ját indikátorpapír mellett néhány csepp 20%-os sósavval (fémmentes*) $p_H = 3$-ra állítjuk be. Ezután 10 ml 0,1%-os kloroformos oxikinolin-oldatot adunk hozzá és 1 percig rázzuk. A kivonatot Erlenmeyer-lombikba gyűjtjük. Ezután a vizet (fémmentes) 3 n ammóniával $p_H = 5$-re állítjuk. Hozzáadunk 10 ml előbbi oxin és 5 ml 0,01%-os kloroformos ditizon-oldatot és a kirázást elvégezzük, a kivonatokat előbbi edénybe eresztjük. Ezután $p_H = 7$ és $p_H = 9$-en ditizon—oxin reagensekkel megismételjük a kivonást. Ha szükséges, úgy 5—7 p_H-n a kivonást friss reagensekkel addig ismételjük, amíg a ditizon zöld színe további rázásra sem változik. Ez rendszerint már kétszeri kivonás után bekövetkezik. Az összegyűjtött kloroformos kivonatokból a kloroformot ledesztilláljuk. A maradékot kvantitatíve átmossuk néhány ml kloroformmal roncsoló lombikba. A roncsoló lombikokat vízfürdőbe állítjuk, hogy a még bennük levő kloroform elpárologjon. Ezután a maradékot 10—20 csepp perklórsavval megcseppentve homokfürdőn teljesen elroncsoljuk. Az elroncsolt maradékot kis porcelán csészébe visszük, majd homokfürdőn a felesleges perklórsavat elfüstöljük. A fémek perklorátjait többszöri sósavas megcseppentéssel vízfürdőn szárazra pároljuk, hogy a perklorátok teljesen kloridokká alakuljanak át. Lényeges ugyanis, hogy a fémek kloridok formájában kerüljenek a szénelektródra, mint fentebb rámutattunk. Ezután a porcelán csészékben levő maradékot 2—2 csepp 5%-os (fémmentes) sósavban oldjuk, 1—1 csepp 5%-os (fémmentes) KCl-oldatot adunk hozzá (spektrográfiai pufferként) és a 3 csepp oldatot egyenlően elosztva kvantitatíve rávisszük az alsó és felső szénelektródokra.

A hosszú ívelési idő miatt a sorozatvizsgálatok alatt a szokványos szénelektród-befogók a káros felmelegedés következtében hamar tönkrementek.

* A reagensek fémmentesítése HCl és NH_4OH esetében jenai üvegedényből készült desztilláló berendezésben kétszeri átdesztillálással, a KCl-nál pedig ditizon—oxinos kivonással történt. Célszerű a használt összes reagenseket egy vakpróba felvétellel spektrálisan ellenőrizni.

Ezért sárgarézből olyan elektródbefogót készíttettünk, amely hűtőbordákkal rendelkezik, ezek a gyakorlatban jól beváltak. Fényképe a következő 6. ábrán látható.



6. ábra

Megjegyezni kívánjuk, hogy a perklórsav-elfüstölés után Sn-veszteséggel kell számolni, ugyanis a $SnCl_2$ perklórsavas kezeléskor feltehetően $SnCl_4$-dá oxidálódik, amely vegyület — lévén a forrpontja 114,1 C° — a perklórsav elfüstölésekor részben vagy egészben eldesztillál (a 3. táblázatban *-gal jelölve).

A gerjesztés, a felvétel, a lemez és az előhívás körülményei ugyanazok, mint fentebb.

Az analízisvonalak kiválasztása

Az analízisvonalakat — tekintettel a nyomelemzésre — a legérzékenyebb vonalak közül úgy választottuk ki, hogy a minőségi s egyben a mennyiségi elemzésre is alkalmasak legyenek. Továbbá olyan nagy intenzitású vonalakat alkalmaztunk, amelyeknek lehetőleg alacsony és közel azonos a gerjesztési energiája, ti. ezek mutatnak legnagyobb stabilitást a KCl-dal pufferolt alacsonyabb hőmérsékletű ívben. A káliumklorid puffernek az az előnye, hogy az alacsony gerjesztési energiájú vonalak intenzitás-növelésére érzékenyítőleg hat. A pufferhatás, minthogy a fémek is haloid formában vannak jelen a 2 percnyi íveltetési periódusban végig kielégítő.

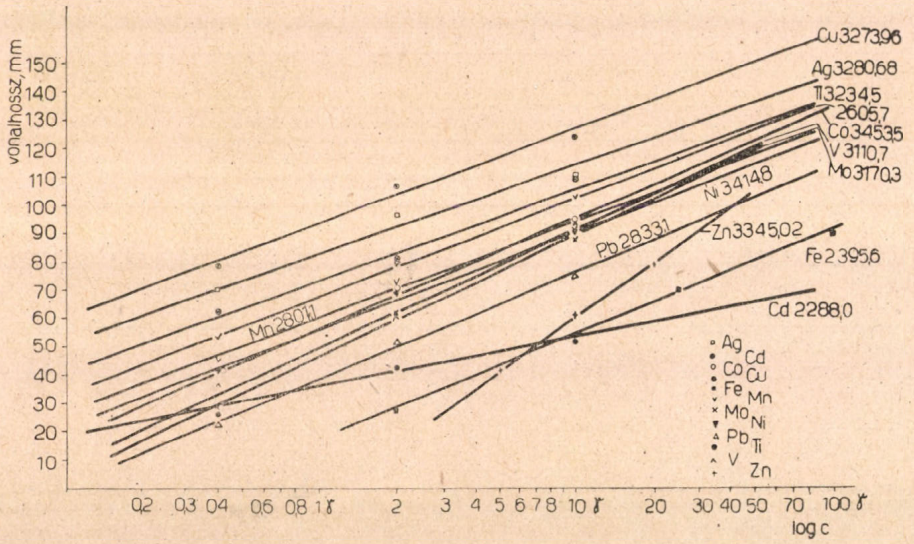
Atomvonalakat választottunk az Ag, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Sn és Zn, ionvonalat a Ti, V és Mn elemzésénél. Az alábbi táblázatban közöljük az általunk nyomelemzésre bevált és a fenti szempontok szerint kiválasztott vonalak táblázatát.

2. táblázat

Elem	Hullámhossz	Vonal gerjeszt. energiája	Relatív intenzit.	Elem	Hullámhossz	Vonal gerjeszt. energiája	Relatív intenzit.
Ag	3280,7	3,7	1000R	Mo	3170,3	3,9	1000R
Al	I. 3082,2	4	800R	Ni	I. 3414,8	3,6	1000R
Cd	I. 2288,0	5,4	1500R		3002,4	4,2	1000R
Cu	3274,0	3,8	3000R	Pb	I. 2833,0	4,4	500R
Cr	I. 2835,6		100	Sn	I. 3175,0	4,8	500
	I. 4254,3	2,9	5000R		I. 2840,0	4,3	300R
Co	II. 3453,5	4	3000R	Ti	II. 3349,4	3,7	125
	3405,1	4,5	2000R		I., II. 3341,9	3,7(I) 4,3(II)	100
Mn	II. 2605,7	4,4	100R		II. 3234,5	3,8	100
	II. 2593,7	4,4	200R	V	I. 3183,9	3,9	500
	I. 2801,0	4,4	600R		I. 3185,4	3,9	500R
					II. 3110,7	4,3	70
				Zn	3345,0	4,1—7,8	800

A kalibráló görbe és a kiértékelés

A kalibráló görbe felvétele a megadott kísérleti feltételek mellett tiszta fémsó törzsoldatokból készült. A derékszögű koordinátarendszer vízszintes tengelyén a koncentrációk logaritmusát, a függőleges tengelyen az analízisvonalak hosszát tüntetjük fel. Célszerű a felvételekhez a koncentrációt logaritmusosan növekvő mértékben beállítani, (pl. 0,4, 2 és 10 γ) mert így a logaritmus koncentráció tengelyen a mérési pontokat egyenlő távolságban kapjuk. A törzsoldatokat kis porcelán csészékbe mértük, perklórsavval, majd sósavval ugyanúgy



7. ábra

kezeltük, mint a vizsgálandó anyagot. A fémek haloidsóit ezután kvantitatíve felvittük a szénelektródokra, majd a felvételt elkészítettük.

Növekvő vastartalom nem változtatja meg jelentősen a mérőgörbék helyzetét. Így az eljárás 0—1 mg/l vaskoncentrációig jól használható. A 7. ábrán egy ilyen mérőgörbe látható.

Ha a kiindulási víztérfogat 250 vagy 500 ml volt, akkor a görbékből leolvasott eredményeket néggyel vagy kettővel szorozva megkapjuk a fémtartalmat γ/l-ben.

A 3. táblázatban a fémnyomok kivonás utáni meghatározásának eredményeit tüntettük fel. Úgy jártunk el, hogy jenai üvegedényből desztillált vízhez adtunk ismert koncentrációban fémsótörzsoldatokat és különböző mennyiségű vassóoldatot, majd a fémeket az ismertetett eljárással meghatároztuk.

3. táblázat

Elem	Bemért	Visszakapott	Bemért	Visszakapott	Bemért	Visszakapott	Bemért	Visszakapott
	γ							
Ag	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	∅	0,02
Cd	0,6	0,4	0,9	2	0,5	0,22	—	—
Co	0,5	0,5	0,5	1	2,5	0,4	4	5
Cu	1,5	1,7	1	7	0,5	0,6	2	2
Mn	1,0	0,8	1	5	—	—	6	2
Mo	1	0,5	3	7	2,5	0,7	3	1,5
Ni	2,5	0,6	1,5	1,4	1	∅	5	3,5
Sn*	—	—	—	∅	3	∅	20	1
Pb	2,0	1,4	3	2,6	—	—	3	2,5
Ti	2,0	0,6	3	2,6	0,5	0,4	—	—
V	2,0	0,9	4	4	0,5	0,4	9	7
Zn	30	17	30	22	30	20	—	—

Összefoglalás

Eljárást dolgoztunk ki a leggyakoribb fémnyomok közvetlenül száraz maradékból történő kimutatására és félkvantitatív meghatározására. A meghatározást színképelemzéssel logaritmusos forgószektoros módszer alkalmazásával végeztük. Az érzékenység fokozására ívgerjesztést használtunk. A kiértékelés Be vagy Au vonatkoztató elem segítségével, az adott analízisvonalak hosszkülönbsége alapján, mérőgörbe segítségével történt. A módszer csak akkor ad kielégítő eredményt, ha az össz-sótartalom alacsony. A továbbiakban vizsgálatokat végeztünk természetes vizek fémnyomtartalmának előzetes kémiai dúsítás utáni kimutatására és meghatározására. A fémek dúsítása ditizon—oxinos extrakcióval, meghatározásuk pedig az előbbi módszerrel történt. A fémnyomok tájékoztató mennyiségi meghatározásánál a vonalak hosszának lemérését alkalmaztuk és a kiértékelést kalibráló görbe segítségével végeztük. A közölt eljárással 0,8—100 γ/l fémnyom meghatározása lehetséges. Ez a módszer nagy sótartalmú vizekre is alkalmazható.

Die Bestimmung von Metallspuren in natürlichen Wässern mittels Spektralanalyse. *Z. Nagy* und *E. N. Pólyik*

Es wurde ein Verfahren zum unmittelbaren qualitativen und halbquantitativen Nachweis von Metallspuren in Trockenrückstand ausgearbeitet. Die Bestimmung erfolgt mit Spektralanalyse mit Hilfe der logarithmischen Sektormethodik. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde die Bestimmung im Lichtbogen durchgeführt. Die Auswertung erfolgt unter Bezugsnahme auf Be oder Au mit Rücksicht auf die Längenunterschiede der gefundenen Analysenlinien. Die Methode gibt nur dann befriedigendes Resultat, wenn der Gesamtsalzgehalt des Wassers niedrig ist. Weiterhin wurde der Gehalt natürlicher Wässer an metallischen Spurenelementen spektralanalytisch nach vorangehender chemischer Anreicherung bestimmt. Die Anreicherung erfolgt mit der Dithizon—Oxin-Extraktionsmethode. Die Bestimmungen sind den vorigen Methoden ähnlich Diesfalls wurde bei der Auswertung die Länge der Linien berücksichtigt und diese auf eine Kalibrationskurve bezogen. Das mitgeteilte Verfahren gestattet den Nachweis von Metallen in den Mengen von 0,8—100 γ/l. Diese Methode ist auch zur Bestimmung von grossen salzhaltigen Wässern anwendbar.

Debrecen, Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1956. V. 18.

Fémkatalízis a műszaki gyakorlatban II.

A reakciók jellegének megállapítása

MAGYAR MIKLÓS

Előzetes közleményünkben[1] már ismertettük a heterogén kémiai reakciók jellegének gyors megállapítására javasolt módszert és táblázatba foglaltuk az eljáráshoz kidolgozott linearizált egyenleteket. Jelen közleményünknek feladata e linearizált egyenletek részletes ismertetése és alkalmazhatóságuknak bizonyítása.

A homogén reakciók kinetikai vizsgálatának tapasztalataiból ismeretes az, hogy a grafikus megoldások gyorsaságuknál és azon előnyös tulajdonságuknál fogva, hogy a kísérleti hibákat szembeszökően kimutatják, mily előnyösen alkalmazhatók a műszaki gyakorlat terén. A grafikus megoldásokra való törekvés nyilatkozik meg a legújabb munkákkal kapcsolatban mind a szovjet, mind a nyugati szakemberek körében. Példaképpen említ-

[1] *Magyar M.*: Magy. Kém. Folyóirat, *62*. 143. 1956.

hetjük többek között *A. V. Froszt*[2], *T. E. Corrigan*[3] vagy *J. C. Jungers*[4] munkásságát. Az a tény, hogy mindhárom kutató, de mások is a Langmuir-felfogásból indulnak ki, bizonyítja azt, hogy mind a mai napig még ez az elmélet tekinthető a legszilárdabb alapnak a heterogén katalízis vizsgálata számára. Az is megmutatkozik azonban, hogy a gyakorlat számára ez az elmélet meglehetősen nehézkesen kezelhető matematikai problémákhoz vezet, ezért igyekeztünk mi is ezen elmélet eredményeit a könnyebben kezelhető grafikus megoldások formájában feldolgozni.

Míg a homogén kinetika a reakció *jellegét* a rendűséggel jellemzi, heterogén folyamatok esetében ezt a fogalmat a reakciók rendűsége és az adszorpciós viszonyok által megszabott viselkedésére értjük.

A Langmuir—Hinshelwood elméleten alapuló jellegmegállapítás nagy munkájára példaként felhozhatjuk az izooktán hidrogénezésének vizsgálatát[5]. Ez a kétségkívül szép munka bizonyítja, hogy mily tetemes kísérleti anyagot kell meglehetősen nagy matematikai apparátussal feldolgozni ahhoz, hogy a reakció jellegét megállapíthassuk. Az ismertetendő módszer segítségével ennek a munkának volumenje legalább az 1/3-ára redukálható, ugyanis néhány diagram felvételével a legkevésbé valószínű esetek eleve kirostálhatók.

I. *Elsőrendű reakciók*

A Langmuir—Hinshelwood-felfogás szerint az elsőrendű reakciók sebességét a következő egyenlet írja le általánosan:

$$-\frac{dp}{dt} = k\Theta$$

ahol Θ az adszorpciós elmélet értelmében a borított felülettel egyenlő és megadható a $\frac{p}{\frac{1}{b}+p}$ kifejezéssel, ahol p a gáz nyomása, b pedig adszorpciós állandó.

Mint az adszorpciós izotermánál, éppúgy itt is két határeset adódik:

1. Gyengén borított felület ($\Theta \ll 1$) és 2. gyakorlatilag teljesen borított felület ($\Theta \approx 1$).

1. Heterogén reakcióknál ez az eset akkor következik be, ha a reagáló anyag adszorpciója lassú és így a felületre érkező molekulák nem tudnak felhalmozódni, mert már előbb elreagálnak, és ha a termékek deszorpciója gyors, fenti egyenlet az alábbi egyszerű alakra redukálódik (p a nevezőben elhanyagolható):

$$-\frac{dp}{dt} = k\,b\,p = k'\,p$$

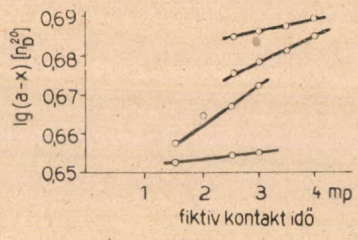
Ez kinetikusan első rendet jelent, melyet a szokásos módon így írhatunk:

$$\frac{dx}{dt} = k'\,(a - x)$$

mely egyenletnek megoldása:

$$\ln \frac{a}{a-x} = Mt$$

M-mel jelöljük következetesen azt az állandót, amely a kémiai reakció sebességi állandóját tartalmazza. Grafikusan tehát úgy állapíthatjuk meg ezeknek a reakcióknak a jellegét, hogy $\ln \frac{a}{a-x} - t$ vagy még egyszerűbben $\ln (a - x) - t$ koordinátarendszerben a mérési eredményeknek egyenest kell adniok. A valóságban ezt a határesetet nemigen tapasztalhatjuk, de vannak olyan reakciók, melyek erősen megközelíthetik. Ilyen például a metilciklohexán—toluol reakció platina kontakton 340 C° feletti hőmérsékleten, amikor a termék hidrogén fékező hatása a gyors rekombináció folytán már nem érvényesül[6]. Az 1. ábra négy különböző vivőgáz-



1. ábra

sebesség mellett dinamikus körülmények között végzett kísérlet $\log (a - x) - t$ diagramját mutatja. Az aktuális koncentrációt a törésmutatóval jellemeztük, ezért az időben emelkedő tendenciájú egyeneseket nyertünk. Idézett közleményünkben az M értékeket is kiszámítottuk és ezek kismértékű monoton csökkenése bizonyítja, hogy ezt a határesetet ez a reakció nem éri el, csak meglehetősen megközelíti. Ennek oka pedig abban keresendő, hogy a metilciklohexán adszorpciója nem egyetlen aktív centrumra történik. Ugyanez a jelenség volt tapasztalható a ciklohexán-Pd-benzol reakció esetében is. *Hodossy Lajos* szigorló vegyészmérnök hallgató diplomadolgozatában szintén 340 C°-nál tapasztalta azt, hogy a folyamat közelítőleg elsőrendűvé válik[7]. Világosan mutatja ezt a 2. ábra. 340 C° alatt és felett a reakció más jelleget ölt.

2. A másik határeset akkor következik be, ha gyors az adszorpció, tehát az elreagált molekulák helyét azonnal újabb reagáló anyag foglalja el, miáltal a felület gyakorlatilag teljesen borítottnak tekinthető. Ebben az esetben a reagáló gáz nyomásától függetlenné válik a reakció sebessége és az időegység alatt mindig ugyanannyi molekula alakulhat át termékké.

[2] *A. V. Froszt:* Ucsenije zapiszki, *164.* Izd. Moszk. Univ., 1953. 21. old.

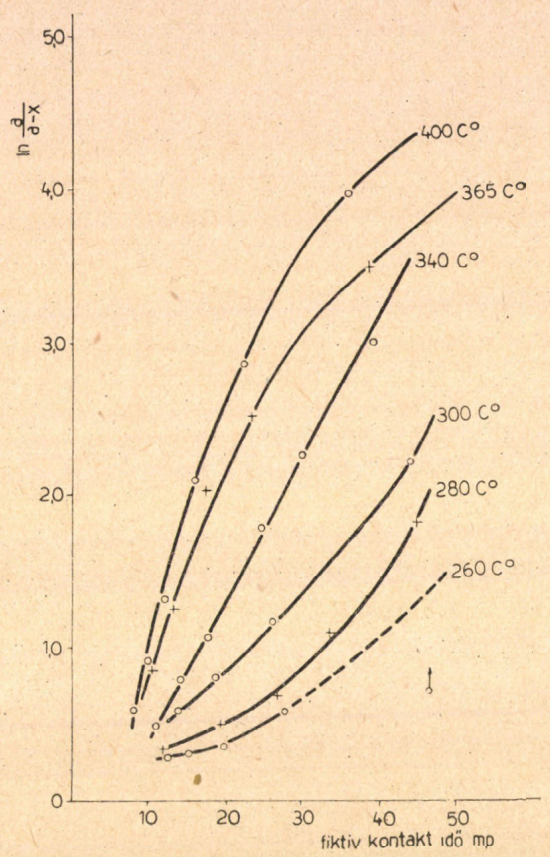
[3] *T. E. Corrigan:* Chem. Eng., *63.* No. 2. 195. 1955. és folyt.

[4] *J. C. Jungers, J. C. Balacéanu:* Rev. I. F. P., *10.* No. 1. 30. 1955.

[5] *J. L. Tschernitz, S. Bornstein, R. B. Beckmann, O. A. Hougen:* Amer. Inst. Chem. Eng., *42.* 883. 1946.

[6] *Magyar M.:* 106. MÁFKI kiadvány. 1955.

[7] *Hodossy Lajos:* Diplomadolgozat, 1956. Veszprém.



2. ábra

A reakció sebessége :

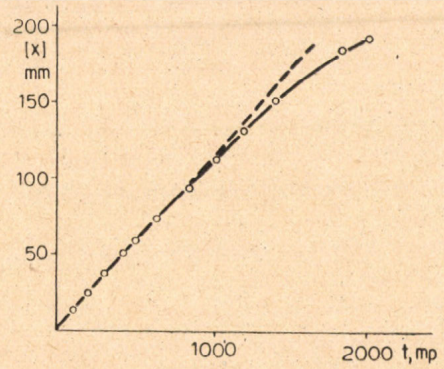
$$\frac{dx}{dt} = \text{konstans}$$

az egyenletet integrálva a következő lineáris összefüggést nyerjük :

$$x = Mt$$

Mint ideális határesetet természetesen ezt is csak közelítőleg mutatják egyes reakciók.

Klasszikus példája az ilyen zérus rendű folyamatoknak az ammónia bomlása volframfelületen, melyet elsőnek *Hinshelwood* és *Burk* vizsgáltak[8]. Mérési eredményeik $x - t$ koordinátarendszerben ábrázolva közelítőleg egyenest adnak (3. ábra).



3. ábra

[8] *C. N. Hinshelwood, R. E. Burk :* J. Chem. Soc., *127.* 1105. 1925.

A két határeset között a reakciók sebessége a Langmuir-féle izotermaegyenlet szerint változik. Az adszorpció törvényszerűségeiből ismeretes, hogy az izoterma e középső szakasza közelítőleg leírható a Freundlich-féle izotermaegyenlettel, vagyis ilyen esetben a sebességi egyenlet empirikusan :

$$-\frac{dp}{dt} = k' p^n \qquad 0 < n < 1$$

E reakciók jellegének grafikus azonosítása csak abban az esetben lehetséges, ha a reakció folyamán az n értéke nem változik. Ilyenkor segítségül vehetjük a van't Hoff-féle rendűségmeghatározáshoz használt ún. differenciális módszert, melynek értelmében :

$$\log\left(-\frac{dp}{dt}\right) = \log M + n \log p$$

Mint ismeretes kétszeresen logaritmikus ábrázolásban egyenest kell kapnunk, melynek iránytangense mindjárt az n értékét is megadja.

Eddig azt tételeztük fel, hogy csak a reagáló gáz adszorpciójára kell tekintettel lennünk. Más gáz vagy gázalakú terméke a reakciónak szintén adszorbeálódhat és ez esetben a viszonyok bonyolultabbá válnak. A reakciók terméke rendszerint hatástalanítja az aktív centrumok egy részét, miáltal fékezi a reakció sebességét. A Langmuir-elmélet alapján ilyen esetben a borított felület, ha 1 indexxel jelöljük a reagáló gáz és t-vel a fékező termék paramétereit :

$$\Theta = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_t p_t}$$

és akkor ez a Θ kerül be a már ismertetett sebességi egyenletbe :

$$w = k\Theta = \frac{k p_1}{\frac{1}{b_1} + p_1 + \frac{b_t}{b_1} \cdot p_t}$$

Ha a reagáló gáz viszonylag gyengén, a termék viszont erősen adszorbeálódik, vagyis $b_t \gg b_1$, akkor a nevező második tagja a harmadik mellett elhanyagolható és ekkor a sebesség :

$$w = \frac{k b_1 p_1}{1 + b_t p_t} = \frac{k' p_1}{1 + b_t p_t}$$

ami a szokásos írásmóddal felírva :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a - x)}{1 + b_t x}$$

és megoldva :

$$k' = \frac{1 + a b_t}{t} \ln \frac{a}{a - x} - \frac{b_t x}{t}$$

Amennyiben b_t igen nagy, eljutunk a gátlás szélső értékéhez, mert akkor a nevezőben az 1 is elhanyagolható a $b_t p_t$ szorzat mellett. Ilyen esetben a sebességi egyenlet :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a - x)}{x}$$

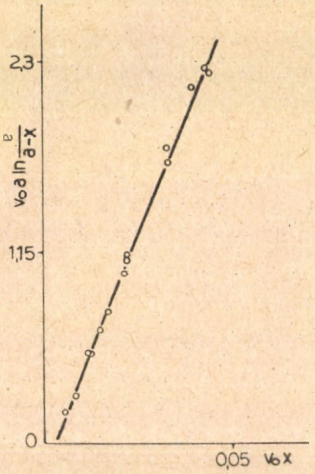
alakra redukálódik, és integrálva :

$$k' = \frac{a}{t} \ln \frac{a}{a - x} - \frac{x}{t}$$

Végül fel kell említenünk még a dinamikus rendszerekben lejátszódó reakciók Froszt-féle egyenletét :[2]

$$a = v_0 \left(a \ln \frac{a}{a-x} - \beta x\right)$$

mely egyenlet a $v_0 a \ln \frac{a}{a-x} - v_0 x$ koordinátarendszerben ábrázolva ad egyenest. Ezt a sebességi egyenletet követi a metilciklohexán — Pt — toluol reakció 340 C° alatt[9] (4. ábra). Tekintettel azonban



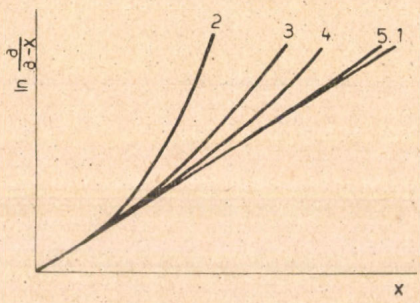
4. ábra

arra, hogy dinamikus rendszerekben a betáplálási sebesség (v_0) a reaktortérfogat és a kontakt idő hányadosa és ezen paraméterek mérése, illetve számítása számos hibaforrást rejt magába, a legutóbbi egyenlet csak igen pontos mérések segítségével linearizálható, ugyanis nehéz elérni azt, hogy a betáplálás folyamatos és ne lökésszerű legyen, valamint a reaktorban bekövetkező legkisebb mértékű nyomásingadozás is gyakran megakadályozza a v_0 pontos mérését. Katalitikus reakcióknál a reaktor hasznos térfogata (V_r) a katalizátor mennyiségével is változik, a kontakt idő pedig rendszerint csak egy fiktív kontakt idővel jellemezhető. A katalizátor aktivitásának csökkenésére is rendkívül érzékeny ez a módszer. Ezen tények pedig meglehetősen megnehezítik a reakciók jellegének megállapítását.

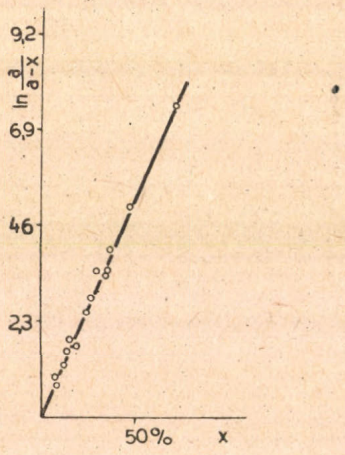
Éppen ezért a reakciók jellegének azonosítására egy egyszerűsített eljárást javasolunk. Ennek lényege abban áll, hogy a kontakt reakciók teljes konverziója egy relatíve szűk Δv_0 intervallumban érhető el. Ezt az intervallumot kell megkeresni és benne végigmérni a v_0 változtatásával a konverziót. Alakítsuk át legutóbbi egyenletünket a következőképpen :

$$a \ln \frac{a}{a-x} = \frac{a}{v_0} + \beta x = \frac{a}{V_r} \cdot t + \beta x$$

Tételezzük fel azt, hogy pillanatszerűen végbemenő folyamatot vizsgálunk. Ebben az esetben $t = 0$ és $\frac{a}{V_r} \cdot t$ is 0. Ekkor fenti egyenletünk $\ln \frac{a}{a-x} - x$ koordinátarendszerben egyenest ad (5. ábra, 1. egyenes). Amennyiben t értéke erősen változik, akkor 2. görbét kapjuk a fenti koordinátarendszerben. Minél jobban csökken a teljes konverzió eléréséhez szükséges Δt időintervallum, a görbe annál laposabb lesz (3., 4. görbe). Nagy aktivitású katalizátor esetén igen kis t-változásokhoz meglehetősen nagy konverzióváltozás tartozik (5. görbe). Ilyen esetekben tehát jó közelítéssel egyenest kell kapnunk az előbbi ábrázolásmód mellett. A 4. ábra kísérleti eredményeit ilyen koordinátarendszerben ábrázolva, valóban az origón áthaladó egyenest nyertünk (6. ábra). Itt csak egyetlen hibalehetőségre kell ügyelnünk. Ha legutóbbi egyenletünk bal oldalát önálló függvényként kezelve Taylor-sorba fejtjük valamely x hely körül és ha e körül az x hely körül nem túl nagy intervallumot



5. ábra



6. ábra

veszünk figyelembe, akkor — ha a Taylor-sor négyzetes és nagyobb hatványkitevőjű tagjait elhagyjuk — azt tapasztaljuk és ez természetes, hogy szűk intervallumban minden görbe egyenesnek tekinthető. Módszerünk tehát csak akkor ad helyes eredményt, ha megfelelően széles x tartományt teszünk vizsgálat tárgyává. Dehidrogénezési vizsgálatainknál azt tapasztaltuk, hogy 20%-os x-változás felett kell dolgoznunk.

Az egyszerűsített módszer alkalmazása a fent kifejtetteken kívül azért is előnyös, mert ezáltal egyazon egyenlet alkalmas arra, hogy az ilyen

[9] *Magyar M.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 235. 1954.

típusú reakciók jellegét megállapíthassuk, függetlenül attól, hogy a folyamatot sztatikus vagy dinamikus rendszerben hajtjuk-e végre, és milyen mértékű a fékezés, valamint azért is, mert ezen az alapon lehetőség nyílt a bonyolultabb bimolekulás reakciók jellegének egyszerűbb grafikus azonosítására is. A továbbiakban tehát, ha olyan linearizált egyenletet adunk meg, melyben a kontakt idő nem szerepel, az egyenletben szereplő M konstans mindig tartalmazza a szűk intervallum átlagos (konstansnak tekinthető) kontakt idejét.

II. *Másodrendű reakciók*

Két reagáló gáz esetében, mint ismeretes, a viszonyok sokkal komplikáltabbak, mert nemcsak a két gáz és a termékek adszorpciós viszonyai befolyásolják a reakciók sebességét, hanem annak a valószínűsége is, hogy a vegyes adszorpciós egyensúlyban két különböző molekula jusson két szomszédos aktív centrumra. Ez a valószínűség pedig nyilvánvalóan a két gáz által borított felületrész szorzatával ($\Theta_1\Theta_2$) lesz arányos. Ezek alapján a bimolekulás reakciók sebességi egyenlete:

$$w = k\,\Theta_1\Theta_2 = \frac{kb_1b_2p_1p_2}{(1 + b_1p_1 + b_2p_2)^2}$$

A bimolekulás reakciók különböző eseteinek rendkívül nagy száma lehetetlenné teszi, hogy az összes variációkat egyenként diszkutáljuk. Csupán arra kell szorítkoznunk, hogy a leggyakrabban előforduló határeseteket ismertessük, illetve rámutassunk azokra a lehetőségekre, amelyek a bimolekulás reakciók jellegének grafikus megállapítását lehetővé teszik.

1. Amennyiben fékező momentum nem játszik közre, a fenti sebességi egyenlet nevezője 1 és eljutunk az egyszerű másodrendű reakciók jól ismert sebességi egyenletéhez:

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - x)(b - x)$$

illetve

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - x)^2$$

Ezek grafikus azonosítása nem jelent nehézséget. Számos reakció tartozik ebbe a kategóriába. Példaképpen megemlíthetjük a következő folyamatokat:[10]

$w = k[NO]\,[O_2]$ üveg felületen,
$w = k[H_2]\,[C_2H_4]$ Cu kontakton,
$w = k[CH_3CHO]^2$ Pt katalizátor jelenlétében.

2. Gyors adszorpció és lassú deszorpció esetében, mint ahogy azt láttuk, a reagáló anyag nyomásától függetlenné válik a reakció sebessége. Bimolekulás reakciók esetében csak az az eset fordul elő, amikor az egyik reagáló anyag koncentrációja nincs befolyással a folyamatra. Ez azt jelenti, hogy elsőrendűvé degenerálódik a folyamat, vagyis az ott tárgyalt linearizált egyenletek érvényesek.

[10] *P. H. Emmett:* Catalysis. I. Reinhold Publ. Corp. New York, 1954. 153. old.

Ez a helyzet az etilén oxidációja esetén dinamikus rendszerben, ezüst katalizátoron. Az etilénnek etilénoxiddá történő közvetlen oxidációját számos szerző vizsgálta[11–17].

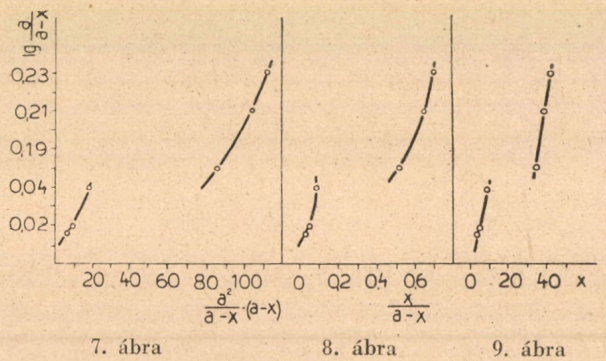
A reakció kinetikai vizsgálata a legtöbb esetben *Twigg* alapvető munkájára épül[11]. Vizsgáljuk meg ennek a reakciónak a jellegét az előbbiekben leírt elvek alapján.

Felfogásunk bemutatására válasszuk ki a 11. közlemény 1. táblázatába foglalt két rövid kísérletsorozatot, amely izoterm körülmények között a számunkra lényeges kontakt idő és konverzió értékeket tartalmazza (1. táblázat). Két különböző aktivitású katalizátoron végzett kísérletek ezek. A fel nem tüntetett paraméterek azonosak minden kísérletnél.

1. táblázat

T C°	Kontakt idő, perc	Konverzió, %	
		EtO-dá	CO_2-dá
340	0,25	3,6	2,5
340	0,50	4,2	4,4
338	1,00	8,8	8,8
305	0,23	34,0	18,8
304	0,43	39,5	24,7
305	0,90	41,4	31,4

Ismert táblázatunk[1] alapján vizsgáljuk meg, hogy az EtO képződéséhez vezető reakció melyik sebességi egyenletet közelíti meg. A másodrendű fékezett IV. egyenlettel nem kapunk egyenest (7. ábra). Miután a III. egyenlet sem szolgáltat egyenest (8. ábra) és az I. és II. egyenlet itt eleve nem alkalmazható, kíséreljük meg az elsőrendű fékezett egyenlet alkalmazását (9. ábra). Amennyiben ezt az egyenest szélesebb x intervallumban is megkapjuk, bebizonyosodik, hogy ennél a reakciónál csak az egyik komponens adszorbeálódik számottevő mértékben, továbbá akkor is egyenest kell kapnunk, ha a reagáló anyagok kezdeti kon-



7. ábra 8. ábra 9. ábra

[11] *G. H. Twigg:* Proc. Roy. Soc., A. *188.* 92. 1946.
[12] *E. T. McBee, H. B. Hass, P. A. Wiseman:* Ind. Eng. Chem., *37.* 432. 1945.
[13] *F. L. W. McKim, A. Camborn:* Can. Journ. Research, *27. B* 813. 1949.
[14] *R. Schultze, K. Theile:* Erdöl u. Kohle, *5.* 552. 1952.
[15] *Shen-Wu-Wan:* Ind. Eng. Chem., *45.* 234. 1953.
[16] *K. E. Murray:* Aust. J. Sci. Research, A. *3.* 433. 1950.
[17] *Berty J., Báthory J., Almásy G.:* 75. MÁKFI kiadvány. 1954.

centrációi nem azonosak. Ennek eldöntésére alkalmas hosszabb kísérletsorozatot tartalmaz *Murray* közleményének 4. táblázata,[16] mely kísérleti eredmények a fenti feltevést teljes mértékben igazolják (10. ábra). Az idézett közlemények szerint ez a jellegmegállapítás helyesnek bizonyult, ugyanis a reakció sebessége az etilén koncentrációjától független és a fékező hatást az oxigénatom reverzibilis adszorpciója fejti ki.

3. Nehezebb problémát jelent a bimolekulás fékezett reakciók jellegének megállapítása. Ezek általános egyenlete, mint ismeretes :

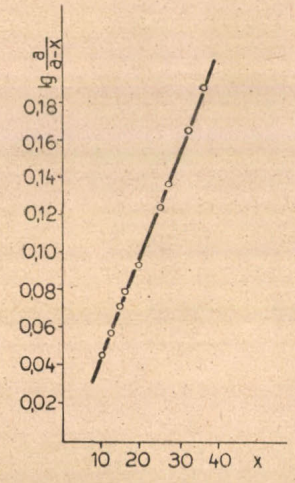
$$w = k\,\Theta_1\,\Theta_2 \frac{k b_1 b_2 p_1 p_2}{(1 + b_t p_t)^2}$$

Ennek szélső határesete (erős fékezés) az alábbi két sebességi egyenlethez vezet :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)(b-x)}{x^2}$$

illetve

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)^2}{x^2}$$



10. ábra

Ezek integrálása és az egyszerűsített módszer szerinti linearizálása révén nyerjük a táblázat II., illetve IV. egyenletét[1].

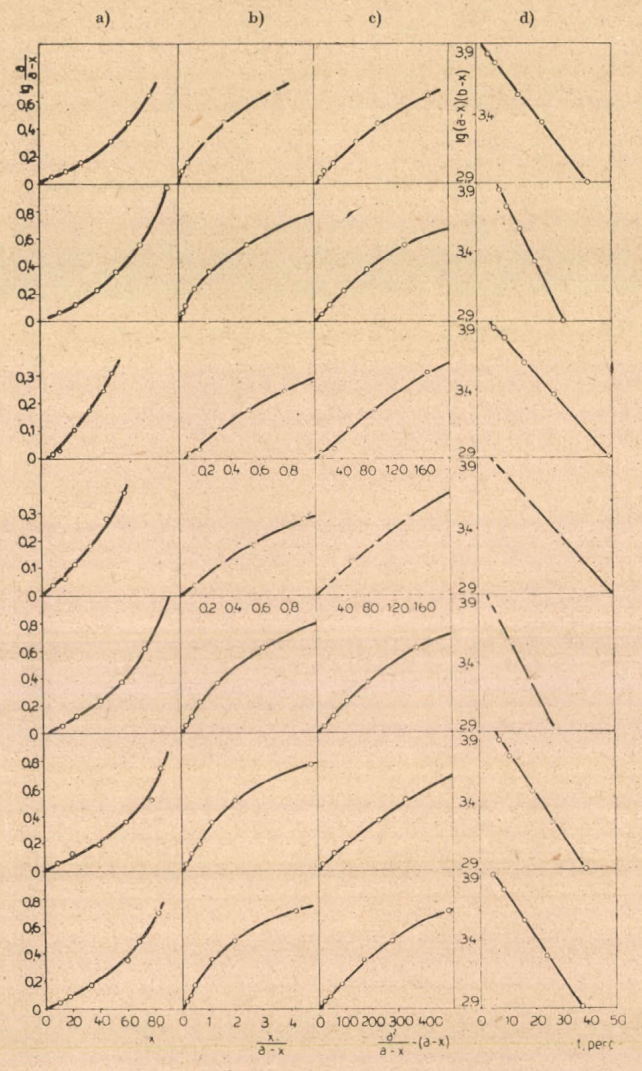
4. Fémkatalízis esetében gyakran előfordul, hogy a fékező anyag kétatomos molekulával rendelkezik és az adszorpció atomos állapotban történik (ez a helyzet egyéb gyökök adszorpciójánál is). A Langmuir-elmélet értelmében ilyen esetben az illető komponens nyomásának négyzetgyöke szerepel az izotermaegyenlet nevezőjében. Ebben az esetben a fentieknek megfelelő alábbi egyenleteket nyerjük :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)(b-x)}{x}$$

illetve

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)^2}{x}$$

melyek az I. és III. linearizált egyenletet adják[1]. Ez az eset fordul elő az etilén oxidációjának esetében sztatikus rendszerben, ezüst katalizátoron[18]. Az alábbiakban adjuk meg mind a 7 kísérletsorozat felhasználásával készült diagramokat (11—17. ábra). A 2. táblázatba vettük be a különböző gázkeverékek arányát és az ábraszámozás magyarázatát.



11. ábra
12. ábra
13. ábra
14. ábra
15. ábra
16. ábra
17. ábra

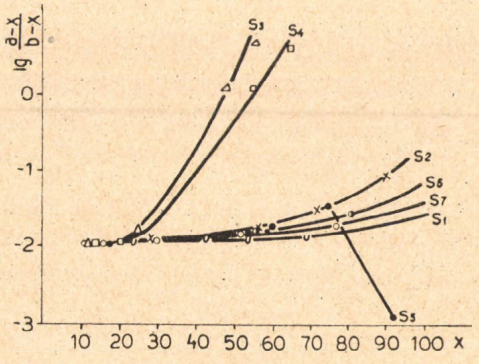
2. táblázat

Kísérletsorozat	Keverési arány : etilén/O_2	Ábraszám	Egyenlet
S_1	1/3	11. a) 11. b) 11. c) 11. d)	elsőrendű fékezett másodrendű fék. III. másodrendű fék. IV. másodrendű fék. I.
S_2	1/6	12. a) b) c) d)	,,
S_3	1/1,5	13. a) b) c) d)	,,
S_4	1/1,5	14. a) b) c) d)	,,
S_5	1/6	15. a) b) c) d)	,,
S_6	1/3	16. a) b) c) d)	,,
S_7	1/3	17. a) b) c) d)	,,

[18] *G. H. Twigg* : Proc. Roy. Soc., A. *188*. 123. 1946.

3. táblázat

	Langmuir—Hinshelwood sebességi egyenlet	Integrálható differenciálegyenlet	Megoldott egyenlet	Javasolt linearizált egyenlet
Elsőrendű	$w = k\,bp$	$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)$	$\ln\frac{a}{a-x} = k't$	$\ln\frac{a}{a-x} = Mt$
				$\ln(a-x) = Mt + B$
	$w =$ konstans	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	$x = Mt$
	$w = k\,p^n$	$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)^n$	$\log\left(\frac{dx}{dt}\right) = \log M + n\log(a-x)$	
	$w = \frac{kb_1p_1}{1+b_tp_t}$	$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)}{1+b_tx}$	$k' = \frac{1+ab_t}{t}\ln\frac{a}{a-x} - \frac{b_tx}{t}$	$\ln\frac{a}{a-x} = Bx + M$
	$w = \frac{kb_1p_1}{b_tp_t}$	$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)}{x}$	$k' = \frac{a}{t}\ln\frac{a}{a-x} - \frac{x}{t}$	
	Dinamikus rendszerek Froszt-féle egyenlete: $a = v_0\left(a\ln\frac{a}{a-x} - \beta x\right)$			
Másodrendű	$w = kb_1b_2p_1p_2$	$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k't$	$\ln\frac{a-x}{b-x} = Mt + B$
		$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)^2$	$\frac{x}{a(a-x)} = k't$	$\frac{x}{a(a-x)} = Mt$
	$w = kb_1b_2p_1p_2^0$	$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)(b-x)^0$	Elsőrendűvé degenerálódik	
	$w = \frac{kb_1b_2p_1p_2}{(b_tp_t)^2}$	$\frac{dx}{dt} = k'\frac{(a-x)(b-x)}{x^2}$	$k' = \frac{x}{t} + \frac{1}{t(a-b)}\left(a^2\ln\frac{a-x}{a} - b^2\ln\frac{b-x}{b}\right)$	$\ln\frac{a-x}{b-x} = Bx + M$
		$\frac{dx}{dt} = \frac{k'(a-x)^2}{x_2}$	$k' = \frac{1}{t}\left\{\frac{a^2}{a-x} - 2a\ln\frac{a}{a-x} - (a-x)\right\}$	$\ln\frac{a}{a-x} = B\left(\frac{a^2}{a-x} - (a-x)\right) + M$
	$w = \frac{kb_1b_2p_1p_2}{\sqrt{(b_tp_t)^2}}$	$\frac{dx}{dt} = k'\frac{(a-x)(b-x)}{x}$	$k' = \frac{1}{t}\ln\frac{(a-x)^{\frac{a}{a-b}}(b-x)^{\frac{b}{b-a}}}{a^{\frac{a}{a-b}}\cdot b^{\frac{b}{b-a}}}$	$\ln(a-x)(b-x) = Mt + B$
		$\frac{dx}{dt} = k'\frac{(a-x)^2}{x}$	$k' = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a-x} - \ln\frac{a}{a-x}\right)$	$\ln\frac{a}{a-x} = B\frac{x}{a-x} + M$



18. ábra

Végül a 18. ábra a másodrendű fékezett II. egyenlet összesített eredményeit mutatja. Az ábrákból látható, hogy a d) diagramok mindenütt egyenest adnak. A reakció tehát másodrendű ($a \neq b$) és egy anyag atomosan fékezi. A fékező hatást az oxigén fejti ki[18]. Olyan kísérleteknél, ahol nem nagy a különbség a két gáz kezdeti koncentrációja között (S_3, S_4), a megfelelő ábrázolás is közeledik az egyeneshez. A 18. ábra pedig azt mutatja, hogy egy bizonyos tartományban az etilén fékező hatása is már érvényre jut (a görbék összesűrűsödnek egy egyenes szakaszba). Láthatjuk tehát, hogy a reakció jellegére nézve igen gyors tájékoztatást nyerhetünk ismertetett módszerünkkel.

Természetesen egy közlemény keretén belül nem lehetett célunk az eddig ismert összes variációk tárgyalása, de úgy gondoljuk, sikerült bemutatni, hogy a reakciók jellegének megállapítása grafikus úton lényegesen egyszerűbb, mintha a Langmuir—Hinshelwood elmélet sebességi egyenleteit akarnánk közvetlenül e célra felhasználni.

Befejezésül még két lényeges dologra szeretnénk rámutatni, mely egyben további munkánk célját is képezi:

1. Nemrég megjelent közleményünkben bebizonyítottuk a gyökstabilizáció jelenségének létezését heterogén fémkatalitikus folyamatok eseté-

ben[19]. Ennek az elméletnek és az ismertetett módszernek felhasználásával már néhány sikeres kísérletet tettünk a heterogén reakciók mechanizmusának megállapítására. Legutóbb a ciklohexán—benzol Pd-mal katalizált reakció esetében sikerült tisztáznunk, *Hodossy*-val együtt, a reakció finom mechanizmusát[7].

2. Olyan irányban is kiterjesztettük már a vizsgálatokat, hogy a reaktor tervezési problémák megoldásához megfelelő adatokat szolgáltasson kidolgozott módszerünk. Táblázatunkból látható, hogy a felületi reakció sebességi állandója mindig az M konstansban található, csábító az a lehetőség, hogy az M konstans grafikus meghatározásával a hőmérsékleti koefficiens kiszámítása is lehetővé váljék. Továbbá a termék adszorpciója okozta fékezés mértéke, mely a b_t állandóval jellemezhető, esetleg szintén megállapítható grafikus úton. Ezekre a kérdésekre azonban csak a kísérletek végleges lezárása után adhatunk határozott választ.

Összefoglalás

A heterogén reakciók jellegének grafikus megállapítása oly módon történik, hogy a Langmuir—Hinshelwood felfogás sebességi egyenleteit integrálható differenciálegyenletekké alakítjuk át, majd az egyenletek megoldását linearizáljuk és a megfelelő koordinátarendszerben a mérési eredményeket ábrázoljuk. Amelyik ábrázolásmóddal egyenest kapunk, azt a sebességi egyenletet követik a reakciók. A tárgyalt speciális eseteket foglaltuk össze a 3. táblázatban.

[19] *Magyar M.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 1. 1956.

Metallkatalyse in der technischen Praxis II.

M. D. Magyar

Die graphische Feststellung der Charakteristik heterogener Reaktionen geschieht derart, dass man die Geschwindigkeitsgleichungen der *Langmuir—Hinshelwood*-schen Auffassung zu integrierbaren Differentialgleichungen umwandelt, alsdann die Lösung der Gleichungen linearisiert und die Messergebnisse am entsprechenden Koordinatensystem darstellt. Die Reaktionen folgen jene Geschwindigkeitsgleichung, bei welcher man mit Hilfe der Darstellungsmethode eine Gerade gewinnt. Die behandelten Spezialfälle haben wir in der 3. Tabelle zusammengefasst.

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Fizikai-Kémiai Tanszék.
Érkezett: 1956. VII. 25.

Merkurimetriás titrálások — redoxi indikátorokkal I.

Halogének, illetve a higany(II)-ion meghatározása

BOGNÁR JÁNOS és JELLINEK OLGA

A redoxi-adszorpciós indikációval[1, 2, 3] kapcsolatban folytatott vizsgálataink közben egyikünk (*B. J.*) olyan megfigyelést tett, mely lehetővé teszi a merkurimetriás titrálások végpontjelzésének új elven alapuló megoldását. Mint ismeretes, a merkurimetriás módszer csak a *Votoček* által bevezetett nitroprusszidnátrium, illetve a *Dubsky* és *Trtilek* által ajánlott difenilkarbazid, illetve difenilkarbazon indikátorok alkalmazásával válhatott gyakorlati értékűvé[4]. Az alábbiakban tárgyalt új módszerünk nemcsak tovább fejleszti a merkurimetriás titrálások végpontjelzésének kérdését, de nagyszámú indikátor alkalmazását teszi lehetővé. Jelen első közleményünkben az indikáció elvét s az indikátorok működésének feltételeit a halogénmeghatározásokkal kapcsolatban tárgyaljuk.

Eljárásunk a következő alapjelenségre vezethető vissza. Ha káliumferricianid-oldathoz igen kevés jól disszociáló higany(II)-sóoldatot adunk, higany(II)ferricianid keletkezik s az oldat redoxi potenciálja rendkívül megnő. A közönséges kationok közül effektust csak a cink- és az ezüst-ion idéz elő, de a hatás legfeltűnőbb a higany(II)-ion esetében. A hatás a következőképpen értelmezhető: a ferricianid-oldatban mindig jelen van kevés ferrocianid is. Már most, ha az oldatba higany(II)-ionok kerülnek, oldhatatlan higany(II)-ferrocianid keletkezése következtében a ferrocianid koncentrációja viszonylag nagymértékben csökken, miáltal a ferricianid oxidációs potenciálja megnő. A higany(II)-ion már kis koncentrációban is olyannyira hatásos, hogy a ferricianid-oldat oxidációs potenciálja erős oxidálószerek, mint a permanganát-ion, illetve ceri-ion oxidációs potenciálját is eléri. A redoxi potenciál azonban nem állandó, hanem az idő függvényében lassan csökken. Ezt azzal a ténnyel magyarázzuk, hogy a higany(II)-ion erősen deformáló (polarizáló) hatása következtében a higany(II)ferrocianid, illetve a higany(II)ferricianid lassan bomlik.

[1] *Bognár J.* és *Jellinek O.:* Acta Chim. Hung., *10.* 125 1956.

[2] *Bognár J.* és *Nagy L.:* Acta Chim. Hung., *10.* 259. 1956.

[3] *Bognár J.* és *Nagy L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 217. 1956.

[4] *I. M. Kolthoff* és *V. A. Stenger:* V. A. II. X. 331. 1947. *W. Feld* szerint a ferro- és ferricianid a $HgCl_2$-dal melegen $Hg(CN)_2$ keletkezése közben bomlik (Chem. Zbl., 1105. és 1243. 1903.):

$$2\ K_4Fe(CN)_6 + 8\ HgCl_2 = 6\ Hg(CN)_2 + 2\ FeCl_3 + 8\ KCl$$

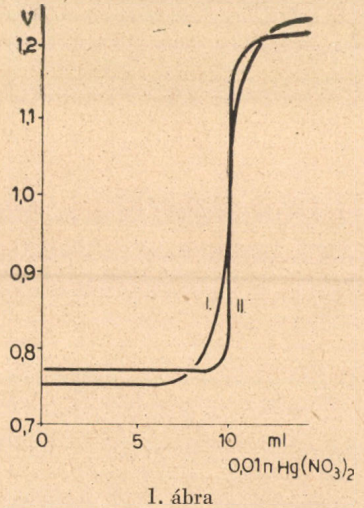
$$2\ K_3Fe(CN)_6 + 6\ HgCl_2 = 6\ Hg(CN)_2 + 2\ FeCl_3 + 6\ KCl$$

F. Feigl és *A. Caladas* szerint a ferro-, illetve ferricianidból a higany(II)-ion Fe^{2+}-, illetve Fe^{3+}-ionokat tesz szabaddá (Anal. Chim. Acta, *13.* 526. 1955.).

A higany(II)-ion fenti hatásán alapszik az a tény, hogy jelenlétében a ferricianid magas átcsapási potenciálú indikátorokat is, mint pl. a ferroin, oxidálni képes. Különösen jól tanulmányozható az effektus a Knop-féle triarilmetán indikátorokkal, melyek közül többet az alábbiakban analitikai vonatkozásban tárgyalni fogunk.

Megjegyezzük, hogy az indikátorok működésének a fenti értelmezése kvalitatív jellegű már csak azért is, mert a higany(II)ferricianid maga is rosszul oldódó vegyület. Az indikátor működésének értelmezése tehát termodinamikailag sem lehet olyan egyszerű, hogy az a ferro—ferricianid redoxi rendszer $E = e_0 + 0{,}058 \log [Fe(III)]/[Fe(II)]$ potenciálegyenlete figyelembevételével számbavehető lenne. De gyakorlatilag sem lehet a kérdést ily módon kvantitatíve megfogni, mivel egy ferro-, illetve ferricianidot összemérhető mennyiségben tartalmazó oldatban higany(II)só-oldat hatására bomlási folyamatok mennek végbe, ami a folyadék egyre mélyülő kék színeződése (berlinikék) következtében láthatóvá is válik.

A fenti effektus a merkurimetriás titrálások végpontjelzésének érzékeny jelzésére kitűnően felhasználható. Arról van szó ugyanis, hogy mindaddig, míg a titrálandó oldatban olyan ion van, mely a higany(II)-ionokkal rosszul disszociáló vegyületet képez (halogének, cianid, szulfocianid) a higany(II)-ion a jelenlevő ferricianidra hatástalan. Higany(II)-ion-fölöslegnél azonban a ferricianid oxidációs potenciálja hirtelen megnő, amit az alkalmazott redoxi indikátor színváltozással azonnal jelez. Már most megjegyezzük, hogy a végpontjelzés céljára már minimális mennyiségű ferricianid elegendő (híg káliumferricianid-oldatból 1 csepp) a titrálás feltételei mellett csapadék nem is észlelhető, a higany(II)ferricianid kollodiálisan marad s a titrálás teljesen tiszta oldatban végezhető.



1. ábra

0,01 n KCl- (I), illetve KBr- (II) oldat potenciometriás titrálása 0,01 n $Hg(NO_3)_2$-tal ferricianid jelenlétében
1 ml 1/30 m $K_3[Fe(CN)_6]$, 5 n H_2SO_4; kiind. térf. 100 ml; telített kalomel elektród

Az ábra a titrálási görbéket mutatja klorid illetve bromid esetében. Mint kivehető, a ferricianid oxidációs potenciálja a titrálás alatt gyakorlatilag nem változik, az ekvivalencia pont környezetében azonban a potenciál a bromidnál ugrásszerűen, a klorid esetében kevésbé élesen emelkedik.

Anyagok és oldatok

A normál oldatok készítéséhez átkristályosított anyagokat használtunk (KCl, KBr, KJ). A használt 0,1 n merkurinitrát mérőoldatot fémhiganyból készítettük salétromsavas oldással. Végeztünk titrálásokat higanyperklorát-oldatokkal is. A 0,025, illetve 0,01 n mérőoldataink a 0,1 n oldatokból hígítással készültek.

1/30, illetve 1/50 mólos káliumvas(III)cianid-oldat [1,10, illetve 0,66 g $K_3[Fe(CN)_6]$ 100 ml vízben].

Indikátorok. 1%-os tömény kénsavas difenilamin-oldat. 0,2%-os difenilaminszulfosav és 0,025 mólos ferroin-oldat.

A merkurimetriás titrálások céljára különösen alkalmasnak találtuk a triarilmetán redoxi indikátorokat. A rendelkezésre álló anyagból a következőket választottuk ki:

1. Xilénkék VS, 2. patentkék V, 3. azurkék S, 4. eriglaucin A, 5. p-xilenolszulfoftalein, 6. cianin B, 7. eriozöld B, 8. cianolechtgrün, 9. brillantfirnblau, 10. szetopalin konc., 11. szetoglaucin O, 12. asztrakék G, 13. xiléncianol FF, 14. formilibolya.

Valamennyi indikátor 0,1%-os oldatát használtuk.

A patentkék V-t mint redoxi indikátort *Joe* és *Boyd*[5], az asztrakék G-t *Bognár* és *Nádlerné*[6] ismertette először. A xilenolszulfoftalein redoxi indikátor sajátságát egyikünk *(B. J.)* ismerte fel, de irodalmilag még nincs közölve. A többi indikátort *Knop* ajánlotta redoxi titrálások céljára.

Az általunk vizsgált indikátorok közül a következőket nem találtuk céljainkra alkalmazhatónak, illetve kielégítőnek: malachitzöld, brillantzöld, metilzöld, azur I és II, naftilzöld, kristályibolya, alkálikék 6 B, p-rozanilin, metilibolya, difenilaminkék, viktoriakék, és säurehimmelblau.

Gondosan kalibrált eszközökkel dolgoztunk.

A klorid meghatározása

Fenti indikátorok közül a klorid titrálásához megfelelő feltételek mellett csak az asztrakék G bizonyult jól alkalmazható indikátornak. A többi trifenilmetán indikátor, továbbá a difenilamin, és a difenilaminszulfosav színváltozása a sztöchiometriai végpont előtt s többé-kevésbé fokozatosan megy végbe. Ugyancsak elmosódott a ferroin színváltozása is.

1. táblázat

Merkurimetriás kloridtitrálás 20°-on

A próba kiindulási térfogata 50 ml, 1 csepp ferricianid, 0,3 ml asztrakék G; titrálás 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-tal			A próba kiindulási térfogata 25 ml, 1 csepp ferricianid, 0,2 ml asztrakék G; titrálás 0,025 n $Hg(NO_3)_2$-tal	
fogyás, ml	korrekció, ml		fogyás, ml	korrekció, ml
	5 n H_2SO_4	8 n H_2SO_4		8 n H_2SO_4
0,02	0,02	0,02	0,10	0,10
0,50	0,05	0,03	1,00	0,10
1,00	0,05	0,03	2,00	0,10
5,00	0,05	0,03	3,00	0,12
10,00	0,06	0,04	5,00	0,14
20,00	0,06	0,04	10,00	0,16

[5] *J. H. Joe* és *G. B. Boyd*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *11.* 492. 1939.

[6] *Bognár J.* és *Nádler Zs.*: Acta Chim. Hung., *10.* 51. 1956.

[7] *J. Knopp*: Z. anal. Chem., *85.* 253. 1931.

Az asztrakék G (Bayer) redoxi indikátor egy etilezett, illetve oxietilezett trifenilmetán sósavas sója ($C_{35}H_{46}N_3O_2Cl$). Az indikátor semleges közegben kék, savanyú oldatban zöldessárga színt mutat. Oxidációs alakjának színe jellemző szép tüzes szekfűvörös ; színátcsapása reverzibilis.

A 0,1 n méretben végzett titrálásainkhoz 0,1 n $HgCl_2$-oldat segítségével korrekciós táblázatot készítettünk (1. táblázat). A korrekció a mérőoldatfogyásból levonandó. Tapasztalatunk szerint a titrálást ásványi savval erősen megsavanyított oldatban célszerű végezni, mert ilyen körülmények között legélesebb az indikátor színátcsapása. A legmegfelelőbb savkoncentráció 4,0—10,0 n, amikoris a végpont 1 cseppen belül eltalálható s konstans feltételek mellett kitűnően reprodukálhatók az eredmények. A titrálás módjára vonatkozólag megjegyezzük, hogy a titrálást óvatosan kell befejezni, mert bár az indikátor élesen a végpontban jelez, színátcsapása nem pillanatnyi. A 0,1 n méretben való titrálásokhoz legmegfelelőbb 1 csepp 1/30 m ferricianidot, illetve 0,3 ml asztrakék G indikátor-oldatot használni. A festékkoncentráció és a ferricianid-koncentráció növelése kedvezőtlen a színátcsapás élességére.

2. táblázat

A klorid titrálása 1,0080 *faktorú* $Hg(NO_3)_2$*-tal*
Kiindulási térfogat 50 ml, 1 csepp 1/30 m ferricianid, 0,3 ml asztrakék G indikátor

Bemérés, 0,1000 n KCl, ml	H_2SO_4-konc.	Korrigált fogyás, ml	Eltérés, %
4,99	5 n	4,99	0,0
4,99	5 n	5,00	+0,2
4,99	9 n	5,00	+0,2
10,05	6 n	10,05	0,0
10,05	8 n	10,06	+0,1
10,05	8 n	10,05	0,0
19,97	6 n	19,95	—0,01
19,97	8 n	19,98	+0,005

A módszer által elérhető pontosság kivehető a 2. táblázat adataiból, továbbá a 0,1 n KCl és 0,1 n HCl 1,0080 faktorú $Hg(NO_3)_2$ és más módszerrel való titrálásánál nyert alábbi adataink összehasonlításából :

A KCl-oldat koncentrációja a KCl bemérése alapján 0,10014 n; a $Hg(NO_3)_2$-tal titrálva 0,10020 n.

A HCl-oldat koncentrációja $KHCO_3$-ra beállítva 0,09913 n.

$Hg(NO_3)_2$-tal titrálva 0,09930 n.

Az eredmények tehát 0,2%-on belül egyeznek.

Gyakorlati szempontból fontos ismerni a különböző ionok befolyását. A következő ionok még nagyobb mennyiségben sem zavarják a végpontjelzést : bizmut, kadmium, arzén(III) és -(V), antimon(III), ón(IV), vas(II), mangán, cink, alumínium, kalcium, stroncium, bárium, alkáliák, magnézium, titán(IV), tórium(IV), urán(VI), tellur(IV), szelén(IV), berillium, molibdén(VI), volfram(VI), fluorid, klorát, perklorát, jodát, perjodát, bórsav és a nitrát. A felsorolt ionok esetében végponteltolódást sem tapasztaltunk.

Ezzel szemben a réz maximálisan csak 6,2 mg, a kobalt 300 mg, a nikkel 120 mg, a króm(III) 100 mg pro liter koncentrációban lehet jelen, a feltüntetettnél nagyobb mennyiségük megakadályozza a színátcsapást. Ezek az adatok 50 ml-ben 18 mg klorid titrálására vonatkoznak. A bikromátion intenzív színe miatt nem észlelhető a végpont. A vas(II)-sók még kisebb mennyiségben is zavarnak, de könnyen ártalmatlanná tehetők H_2O_2-dal való oxidációval. A H_2O_2-ot szükségtelen eltávolítani az oldatból, nem zavarja a végpontjelzést. Nem lehetnek jelen a festéket oxidáló magas potenciálú ionok, mint a cérium(IV), permanganát és a vanádium(V). Zavar a bromát és a nitrit, mert már kis koncentrációban megszüntetik a színátcsapást. Pontosan meghatározható a klorid a nitrit mellett is, ha ez utóbbit előzetesen karbamiddal kénsavas oldatban elbontjuk. Rövid várakozási idő után minden zavar nélkül elvégezhető a titrálás. Figyelemre méltó, hogy a klorid pontosan megtitrálható ólom- és bárium-ion jelenlétében is, a kénsavval erősen savanyított oldatban a csapadékos folyadékban a színátcsapás kontrasztosabb, még tetszetősebb. Egy Merck pro anal. jelzésű báriumklorid-preparátum klorid-tartalma három titrálási adatból középértékképpen : 29,09 %. Elméletileg 29,03 %. Bár a nitrát nem zavar, kénsav helyett HNO_3-at nem használhatunk a titrálandó oldat savanyítására. A szükséges nagy savkoncentrációban ugyanis már zavarja az indikátor átcsapását. Nagy mennyiségű foszforsav sem befolyásolja az indikátor működését.

A fentiek szerint tehát a korrekció kismértékben ugyan, de több tényezőtől függ : az össztérfogattól, a klorid-oldat koncentrációjától, a savkoncentrációtól, az indikátor koncentrációjától, s így pontos eredményt csak akkor kapunk, ha a korrekciós értéket a titrálás feltételeivel közelítőleg azonos módon meghatározzuk.

Kísérleteket folytattunk olyan irányban is, hogy vajjon az új indikálási elv alapján végezhetünk-e titrálásokat kisebb koncentrációjú mérőoldatokkal. Az e célból készült korrekciós értékeket ugyancsak az 1. táblázat tartalmazza. A 0,025 n méretben végzett titrálásainknál 25 ml kiindulási térfogatban 1 csepp 1/50 mólos $K_3[Fe(CN)_6]$-ot

3. táblázat

Klorid titrálása 0,025 n $Hg(NO_3)_2$*-tal* ($f = 0{,}996$)
Kezdeti térfogat 25 ml, 1 csepp 1/50 mólos $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,2 ml asztrakék G

Bemért Cl, mg	Fogyás, ml (a korrekció levonása után)	Talált Cl, mg	Eltérés, %
3,57	1,01	3,58	+0,3
3,57	1,00	3,55	—0,6
3,57	1,02	3,62	+1,4
7,10	1,99	7,06	—0,6
17,55	4,96	17,59	+0,2
35,63	10,13	35,92	+0,8

és 0,2 ml asztrakék G indikátor oldatot alkalmaztunk. A színátcsapás élessége szempontjából célszerűnek mutatkozott a titrálásokat 6,0—10,0 n savkoncentrációnál végezni. Az indikátor működése ilyen körülmények között kifogástalan, színátcsapása a végpontban 1 cseppre élesen következik be. Eredményeinket a 3. táblázat tartalmazza. Az egyes meghatározásokat pontos koncentrációjú klorid-törzsoldat alikvot részeivel végeztük.

A bromid titrálása

A bromid merkurimetriás meghatározásánál a fent felsorolt bármelyik triarilmetán-indikátor (1—14.) kitűnően felhasználható. 0,1 n méretben a titrálást a következőképpen végeztük: a titrálandó oldatot kénsavval való savanyítás után 50 ml-re hígítottuk, 1 csepp 1/30 m $K_3[Fe(CN)_6]$ és 0,3 ml 0,1%-os indikátor oldat hozzáadása után higanynitrát vagy perklorát mérőoldattal titráltuk. Ilyen feltételek mellett meghatározott indikátor korrekcióértékeket a 4. táblázat tartalmazza. A titrálandó oldat kénsavtartalma 10,0 n-ig tetszőleges lehet, kivéve az asztrakék G, a formilibolya és a szetoglaucin O* esetét, melyeknél az optimális savkoncentráció 4,0—10,0; ezeknél ugyanis a feltüntetettnél kisebb savkoncentráció kevésbé kedvező a színátcsapás szempontjából. A többi indikátornál az oldat savanyítására salétromsavat is használhatunk, de csak 1 n koncentrációig. Az indikátorok színátcsapása igen éles és tetszetős; különösen nagy az indikátorok érzékenysége nagy savkoncentrációnál.

4. táblázat

Merkurimetriás bromidtitrálás 15°-on
Kezdeti térfogat 50 ml, 1 csepp 1/30 m $K_3[Fe(CN)_6]$ és 0,3 ml indikátor oldat

Fogyás, ml	1—11. indikátor (kénsav-konc. 0,1—10,0 n) korrekció, ml	Asztrakék G** (kénsav-konc. 4—0—10 n) korrekció, ml
0,02	0,02	0,02
5,00	—0,06	—0,09
10,00	—0,10	—0,12
15,00	—0,14	—0,16
20,00	—0,18	—0,20
25,00	—0,22	—0,24

A bromid titrálását általában nem zavarják azok az ionok, amelyek a kloridét sem zavarják (kivéve természetesen a bromidot oxidáló ionokat). A réz, a nikkel, a kobalt és a króm a bromid esetében is csak kis koncentrációban lehet jelen.

A bromid merkurimetriás titrálásánál a difenilamin, a difenilaminszulfosav és a ferroin is alkalmazható. Ez indikátorokkal külön dolgozatban fogunk foglalkozni.

* A szetoglaucin 0,035 n-nál nagyobb klorid-koncentrációjú oldatok titrálására nem alkalmas.

** A xilénciánol FF és a formilibolya esetében a halogénmentes próbánál 0,06 ml mérőoldat-fogyásra következett be a színátcsapás; az adott feltételek mellett egyébként a korrekcióértékeik az asztrakékével egyeztek meg.

Nehézség nélkül elvégezhető a bromid-titrálás hígabb mérőoldatokkal is. A 0,01 normál méretű titráláshoz szükséges korrekcióértékeket 0,01 n $HgBr_2$-oldat segítségével a xilénkék VS és patentkék V indikátorokra a következő feltételek mellett állapítottuk meg: 25 ml kezdeti térfogat, 5 n H_2SO_4, 1 csepp 1/50 m[K_3 $Fe(CN)_6$]-oldat, 0,2 ml 0,1%-os indikátor oldat (20°). Kísérleteink szerint 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 és 10,0 mérőoldat-fogyás esetén rendre a következő levonandó korrekcióértékek adódnak 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, illetve 0,16 ml.

Elemzési eredményeink: 1,31, 2,07, 5,93, illetve 8,03 mg bromidot tartalmazó oldatok titrálásánál a talált értékek sorrendben 1,22, 2,08, 5,99, illetve 8,15 mg [0,01026 n $Hg(NO_3)_2$-oldatból a fogyás rendre: 1,711, 2,660, 7,45, ill. 10,10 ml] volt. A végpontjelzés érzékenységére jellemző, hogy a titrálás még 0,005 n mértékben is elvégezhető; az indikátor 1 cseppre színt változtat és jól reprodukálható végpontokat kapunk.

A higany(II)-ion meghatározása

Noha a fölöslegben vett halogén visszatitrálásán alapuló indirekt meghatározás akár klorid, akár bromid alkalmazásával megvalósítható, az indikátorok nagyobb érzékenysége miatt mi a bromidos eljárást követtük. A higany(II)-iont tartalmazó oldathoz fölöslegben 0,1 n KBr-oldatot tettünk, kénsavval való savanyítás után térfogatát 50 ml-re egészítettük ki s 1 csepp $K_3[Fe(CN)_6]$, továbbá az egyik tetszés szerint választott indikátor (xilénkék VS) jelenlétében titráltuk. A higany- és a káliumbromid-oldattérfogatok ekvivalenciáját természetesen a korrekciók figyelembevételével állapítottuk meg. Három különböző bemérésből a higany(II)-ion koncentrációja: 0,468 %, 0,467 %, 0,466 %. A Volhard-féle eljárással 0,468 %.

Próbálkoztunk a higany(II) direkt úton való titrálásával is KBr-oldattal. A trifenilmetán indikátorok színátcsapását még 0,1 n méretű titrálásnál sem találtuk kielégítően élesnek.

A jodid meghatározása

A jodid titrálása csak igen híg oldatban végezhető el merkurimetriásan a HgJ_2 kiválása nélkül. Célszerűen a titrálás feltételeit úgy állítottuk be, hogy 0,01 KJ n alikvot részét a megfelelő savanyítás után 50 ml-re hígítottuk, s 0,01 n $Hg(NO_3)_2$ mérőoldattal titráltuk.

Az indikátorok közül e célra csak a difenilaminszulfosavat találtuk alkalmazhatónak. A titrálandó jodid-oldathoz (50 ml) az indikátor 0,2 %-os oldatából 0,2 ml-t és 1 csepp 1/50 m $K_3[Fe(CN)_6]$-ot hozzáadva 1 mérőoldat cseppre bekövetkezik az indikátor színátcsapása. A potenciometriás titrálás adatait alapul véve (higannyal bevont platina hálóelektród) 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, illetve 5,0 ml KJ-oldat bemérése esetén 1 n kénsavas közegben sorrendben 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,28, 0,30, illetve 0,32 ml mérőoldat többletfogyást állapítottunk meg.

A cianid- és rodanid-titrálásokkal kapcsolatos vizsgálatokról a következő dolgozatban lesz szó.

Összefoglalás

A $Fe(CN)_6^{3-}$-ion oxidációs potenciálját a higany-(II)-ion már kis koncentrációban is rendkívül megnöveli. Az effektus lehetővé teszi a merkurimetriás titrálások végpontjelzésének új elven alapuló megoldását redoxi indikátorok alkalmazásával. Különösen alkalmasak e célra a triarilmetán indikátorok. A szerzők a klorid-titráláshoz az asztrakék G-t ajánlják. A bromid-titráláshoz pedig a következő indikátorokat próbálták ki: xilénkék VS, patentkék V, azurkék S, erioglaucin A, p-xilenolszulfoftalein, cianin B, eriozöld B, cianolechtgrün, brillantfirnblau, szetopalin konc., szetoglaucin O, asztrakék G, xiléncianol FF és formilibolya. Az indikátorok átcsapása már 1 csepp kis koncentrációjú $K_3[Fe(CN)_6]$-oldat jelenlétében általában igen éles. A titrálások 0,1, 0,025, illetve 0,01 n méretben elvégezhetők. Az új módszer előnye abban van, hogy a végpontjelzés extrém savanyú oldatban is alkalmazható. Csupán a Cu, Co, Ni és Cr zavar nagyobb koncentrációban. A jodid titrálásához (0,01 n méret) jól alkalmazható a difenilaminszulfosav.

Mercurimetrische Titrationen mit Redoxindikatoren I. *J. Bognár* und *O. Jellinek*

Das Oxydationspotential des $K_3[Fe(CN)_6]$ wird durch das Quecksilber(II)-Ion schon in kleiner Konzentration ausserordentlich erhöht. Der Grund dieser Wirkung ist der geringen Löslichkeit des Quecksilber(II)eisen(II)cianid zurückzuführen. Es kann durch das Effekt die Endpunktanzeige der mercurimetrischen Titrationen mit Verwendung von Redoxindikatoren von hohem Umschlagspotential verwirklicht werden. Zu diesem Zwecke sind die Triarylmethan-Redoxindikatoren besonders geeignet. Es wurde von den Verfassern zu der Chloridtitration das Astrablau G empfohlen und zu der Titration von Bromid die folgenden Indikatoren ausprobiert: Xylenblau VS, Patentblau V, Azurblau S, Erioglaucin A, p-Xilenolsulfoftalein, Cyanin B, Eriogrün B, Cyanolechtgrün, Brillantfirnblau, Setopalin conc., Setoglaucin O, Astrablau G, Xylencyanol FF und Formylviolett. Der Umschlag der Indikatoren ist schon in der Gegenwart von 1 Tropfen $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung kleiner Konzentration in algemeinem sehr scharf. Es wurde die Titration in Mass 0,1, 0,025, bzw. 0,01 n durchgeführt und die Indikatorkorrekturen bestimmt. Das Vorteil der neuen Methode liegt darin, dass die auch im Falle extrem saurer Lösungen andwendbar ist. Es stören bloss das Cu, Co, Ni und Cr in grösserer Konzentration. Zu der Titration des Jodids in Mass 0,01 n ist die Difenilaminsulfosäure als geeignet anzuwenden.

Miskolc, Nehézipari Műszaki Egyetem II. sz. Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1957. I. 24.

Szelenit gyors meghatározása káliumferricianid mérőoldattal

SOLYMOSI FRIGYES

A szelénessav-meghatározások nagy része a szelénessavnak fémszelénné történő *redukcióján* alapszik. Az eljárások egyik csoportja következő lépésként a szelént súly szerint határozza meg, míg a másik része jodometriás úton folytatja az analízist. Ez utóbbi eljárások — a meghatározás érzékenysége miatt — az irodalomban számos változatban szerepelnek, így különböznek a redukálószerekben (kéndioxid, hidrazin, KJ, KBr, HCl stb.), különböznek a jód visszamérésénél követett eljárásokban, sőt még a mérőoldatokban is (arzenit, tioszulfát)[1].

Az eddigi jodometriás eljárásoktól eltér *Schulek* és *Kőrös*[2] szelénmeghatározása. A szerzők elkerülték a

$$H_2SeO_3 + 4\,HJ \rightleftarrows Se + 2\,J_2 + 3\,H_2O$$

egyensúlyi reakcióból eredő hibaforrásokat úgy, hogy a hidroxilaminos reakció után a meghatározást a szeléncianid brómos oxidációján keresztül a brómcián-meghatározásra vezették vissza. A szerzők részletesen megvizsgálták azokat a lehetőségeket is, amelyek mellett a különböző mellékreakciók (pl. szelenát—jodid) elkerülhetők.

A szelénessav *oxidációja* szelénsavvá a fémszelénné történő redukciónál lényegesen lassúbb folyamat. Oxidáló mérőoldatként ezideig a káliumpermanganátot és káliumbromátot használták. Mivel azonban savanyú közegben a szelénessav kvantitatív oxidációja 10—40 percet is igénybe vesz, ezen mérések meglehetősen hosszadalmasak. Hasonlóan hosszabb ideig tart a lúgos közegben történő káliumpermanganátos oxidáció is. Bár a hőmérséklet és a lúgkoncentráció növelésével a reakciósebesség tekintélyesen fokozható, de a káliumpermanganát lúgos közegben végbemenő bomlása miatt az eredmények pontatlanok lesznek, amire már több szerző is rámutatott.

Legújabban *I. M. Issa* és munkatársai[3] foglalkoztak a szelenit káliumpermanganátos mérésével:

[1] *W. F. Hillebrand:* Applied Inorganic Analysis. 1955.
[2] *E. Schulek, E. Kőrös:* Z. anal. Chem., *139*, 20. 1953.
[3] *I. M. Issa, S. A. Eid, R. M. Issa:* Anal. Chim. Acta, *11*. 275. 1954.

70—80 C° hőmérsékleten gyengén lúgos, majd szobahőmérsékleten erősen lúgos közegben. Közvetett eljárásuknál, amely a szerzők szerint az előzőknél jóval pontosabb, a káliumpermanganátot hangyasavval mérték vissza 10—15 perc várakozás után.

Ezen módszerekkel a szelénessav gyors és egyben pontos meghatározása a legritkább esetben érhető el. A jodometriás eljárások sok reakciólépést tartalmaznak, s ezért hosszadalmasak és a meghatározás körülményeire igen érzékenyek. Oxidációs eljárások egyszerűbbek, de pontos eredmények csak közvetett úton érhetők el (10—40 perc).

Szelénessav-meghatározásunkat oxidációs úton kívántuk elérni. Mivel a káliumpermanganát gyors és pontos meghatározás kidolgozására nem alkalmas, más mérőoldatokkal próbálkoztunk. Savanyú közegben a cériszulfát és a bikromát jöhetne számításba. Ezek azonban még a bromátnál, illetve a káliumpermanganátnál is lassabban oxidálják a szelénessavat. Lúgos közegben hipohalogeniteket és a ferricianidot alkalmazhatnánk. A megfelelő stabilitás, könnyű kezelhetőség és a lúgkoncentráció emelésével elérhető nagy redoxi potenciál a ferricianid felhasználása mellett szól.

I. Ferricianid—szelenit reakció vizsgálata

Bár a ferricianid redoxi reakcióit savanyú és lúgos közegben részletesen tanulmányozták és számos analitikai eljárást dolgoztak ki a ferricianid alkalmazásával, mégis a ferricianid—szelenit reakcióra vonatkozólag

$$Na_2SeO_3 + 2\,K_3Fe(CN)_6 + 2\,KOH = Na_2SeO_4 + 2\,K_4Fe(CN)_6 + H_2O$$

az irodalomban egyetlen utalást sem találtunk*. A szelenit|szelenát redoxi potenciálja lúgos közegben 0,05 mV és a ferricianid|ferrocianid rendszeré 0,40 mV.[4] E két egymáshoz aránylag közeleső redoxi potenciálból következtetve várható volt, hogy a reakció meglehetősen lassú lesz. Így 1—2 n lúgos közegben hosszabb idő után is alig találtunk valami változást. Említettük azonban, hogy a ferricianid redoxi potenciálja a lúgkoncentráció emelésével meredeken emelkedik (erre vonatkozólag részletes adatok *F. Buriel-Marti* és munkatársai[4] dolgozatában találhatók). Eszerint nagyobb lúgkoncentrációnál a reakciósebesség növekedését várhattuk. Ilyen növekedést valóban észleltünk, azonban még 5 n nátriumhidroxid-koncentrációnál is rendkívül lassú a reakció, annyira, hogy 1,5 : 1 ferricianid—szelenit viszonynál a kvantitatív reakcióhoz kb. 18 óra is szükséges. A reakció melegítéssel gyorsítható, azonban kétszeres mennyiségű ferricianid jelenlétében 70°-on 5 n lúgkoncentrációnál a reakció még 15—20 perc alatt sem lesz teljes.

Nagyobb mértékű reakciógyorsítás ezek szerint csak alkalmasan kiválasztott katalizátorral érhető el. Nemrégiben kidolgozott ferricianid-meghatározásunknál[5] a ferricianid—arzenit reakciót néhány csepp 0,01 m ozmiumtetroxiddal gyorsítottuk meg. Ozmiumtetroxiddal a ferricianid—szelenit reakciósebességét is sikerült megnövelni. Az ozmiumtetroxid, lúgkoncentráció és hőmérséklet hatásának részletes vizsgálatát a ferricianid—arzenit reakciónál már leírt módon végeztük el.

Ismert mennyiségű szelenithez különböző koncentrációjú nátriumhidroxidot adtunk, az oldatot megfelelő hőmérsékletre melegítettük és néhány csepp ozmiumtetroxid hozzáadása után a büretából az ekvivalensnél valamivel kevesebb ferricianidot engedtünk hozzá. (Az előálló 1—2° csökkenést figyelembe vettük.) Miután elsősorban azt kívántuk megállapítani, hogy a reakció milyen körülmények között lesz pillanatszerű, ezért csak a reakció befejeztét észleltük. A végpont megállapítását legkönnyebben elektrometrikus úton érhettük el, ezek közül is a dead-stop végpontjelzést találtuk legegyszerűbbnek : az oldatba két platina elektródot merítettünk, amelyet 150—200 mV feszültséggel polarizáltunk. A ferricianid-ferrocianid rendszer az elektródokat depolarizálta és a kapott áramot egy 10^{-7} amp./skr. érzékenységű mikroampermérőn mértük. A ferricianid elreagálása pillanatában az áram megszűnik és a műszer csak a maradékáramot jelzi. Ezek szerint tehát mértük a ferricianidnak az oldatba való beengedése és az áram megszűnése között eltelt időt. Az oldat állandó egyenletes keverését mágneses keverővel biztosítottuk. Méréseinket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Bemért 0,1 m $K_3Fe(CN)_6$, ml	Bemért 0,1 n Na_2SeO_3, ml	Oldat NaOH-tartalma, n	Reakcióidő, sec	Hőmérséklet, C°	OsO_4 0,01 m, csepp
3,00	3,40	1,25	660	25	1
3,00	3,40	2,50	300	25	1
3,00	3,40	5,00	90	25	1
3,00	3,40	1,25	170	25	3
3,00	3,40	2,50	112	25	3
3,00	3,40	5,00	25	25	3
3,00	3,40	1,25	85	45	3
3,00	3,40	2,50	25	45	3
3,00	3,40	5,00	8	45	3
3,00	3,40	1,25	52	75	3
3,00	3,40	2,50	10	75	3
3,00	3,40	5,00	2	75	3

Az adatokból megfigyelhető, hogy az ozmiumtetroxid rendkívüli mértékben meggyorsítja a ferricianid—szelenit reakciót. Jól látható a lúgkoncentráció és a hőmérséklet hatása is, amely szerint megfelelő lúgkoncentrációnál és magasabb hőmérsékleten a reakciósebesség oly nagy, hogy a szelenit közvetlen titrálására is alkalmassá válik.

* A dolgozat beküldése után jelent meg a Z. anal. Chem. c. folyóiratban (*156.* 273. 1957.) *M. G. Bapat* és *G. S. Deshmukh* hasonló tárgyú közleménye, melyben a szerzők a szelenit-meghatározást ferricianid alkalmazásával valósítják meg.

[4] *F. Buriel-Marti* et al.: Anal. Chim. Acta, *10.* 301. 1954.

[5] *Solymosi F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 318. 1956.

Vizsgálataink szerint a többi ferricianidos reakcióval ellentétben, a folyamat alatt keletkező ferrocianid ilyen körülmények között a szelenitoxidáció sebességét egyáltalán nem befolyásolja.

A teljesség kedvéért megvizsgáltuk a lúg minőségének hatását is a reakció sebességére. *Schoch* és *Felsing*[6] méréseiből ismeretes ugyanis, hogy a ferricianid|ferrocianid redoxi potenciálja a következő egyenlet szerint függ a kálium-ionok koncentrációjától:

$$E = E_0 + 0{,}0591 \log \frac{[\text{Feic}]\,[K^+]^x}{[\text{Feoc}]} \quad (x\ 0{,}725\text{-től } 0{,}75\text{-ig nőhet})$$

Így várható volt, hogyha a nátriumhidroxid helyett káliumhidroxidot alkalmazunk, a reakciósebesség jelentős növekedést mutat. Erre vonatkozó adatainkat a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

Bemért 0,1 m $K_3Fe(CN)_6$, ml	Bemért 0,1 n Na_2SeO_3, ml	Oldat KOH-tartalma, n	Reakcióidő, sec	Hőmérséklet, C°	OsO_4 0,01 m, csepp
3,50	4,10	1,70	50	20	3
3,50	4,10	3,30	35	20	3
3,50	4,10	5,00	12	20	3
3,50	4,10	1,25	145	20	1
3,50	4,10	5,00	40	20	1
3,50	4,10	2,50	80	20	1
3,50	4,10	1,25	9	45	3
3,50	4,10	2,50	pillanatszerű	45	3
3,50	4,10	1,25	pillanatszerű	75	3
3,50	4,10	5,00	pillanatszerű	77	3

Méréseink szerint a nátriumhidroxiddal azonos koncentrációjú KOH-oldatban a reakciósebesség valóban lényegesen nagyobb.

II. Az eljárás leírása

A reakció optimális körülményeinek ismeretében a szelenit közvetlen ferricianiddal való meghatározására a következő eljárást ajánljuk:

Szükséges anyagok:
0,1 m káliumferricianid,
0,01 m ozmiumtetroxid,
NaOH-oldat.

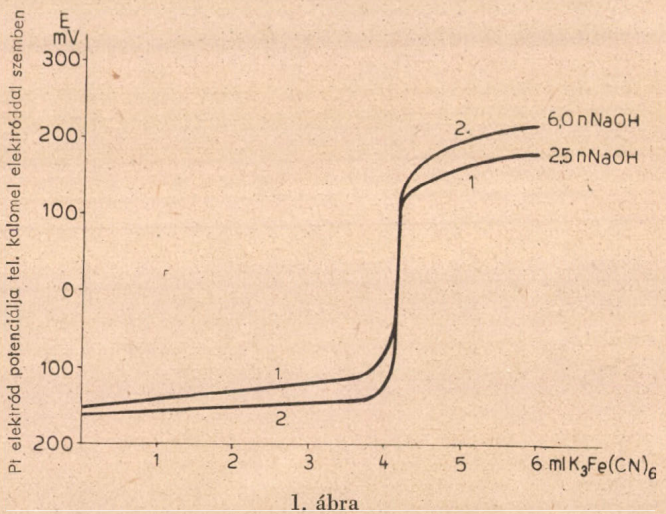
A 30—150 mg-ot tartalmazó szelenithez megfelelő töménységű nátriumhidroxid-oldatot adunk úgy, hogy az oldat nátriumhidroxid-koncentrációja 3,5—5 n legyen. A kiindulási térfogatot célszerű 20—30 ml-nek választani. Az oldatot 55—65 °-ra melegítjük és 3 csepp ozmiumtetroxid hozzáadása után megkezdjük a ferricianiddal való titrálást. A végpont észlelését legkönnyebben a dead-stop technika alkalmazásával valósíthatjuk meg. A végpontban a ferricianid|ferrocianid rendszer depolarizáló hatása következtében tekintélyes áramot kapunk, amely jól megkülönböztethető a kezdeti maradékáramtól. Az árammérésre célszerű érzékeny műszert használni (10^{-6}—10^{-8} amp./skr.). A meghatározás mindössze néhány percet vesz igénybe, csak arra kell ügyelni, hogy a lúgkoncentráció a végpontban ne csökkenjen 2,5 n, a hőmérséklet pedig 40 C° alá. Amennyiben a lúgosítást káliumhidroxiddal végezzük, a mérés az előbbihez teljesen hasonló, de ez esetben elegendő a lúgkoncentrációt 2—3 n-nak választani. A meghatározás pontosságának megítélésére közöljük a 3. táblázatot. Méréseinket *Schrenk* és *Browing*[7] klasszikus módszerével ellenőriztük. (Kénsavas közegben fölös káliumpermanganáttal oxidáltunk 12 g nátriumhidrofoszfát jelenlétében. 40 perc állás után az elreagálatlan káliumpermanganát mennyiségéből számítottuk ki a szelénessav koncentrációját.)

3. táblázat

Bemért 0,1 n Na_2SeO_3, ml	Talált 0,1 n Na_2SeO_3, ml	Eltérés, ml	NaOH-koncentráció, n (Indulási)	Hőmérséklet, C° (Indulási)	OsO_4 0,01 m, csepp
4,49	4,49	0,00	4,0	50	3
4,49	4,48	0,01	4,0	50	3
8,88	8,89	0,00	4,0	60	3
8,88	8,88	0,01	4,0	60	3
10,20	10,18	0,02	5,0	65	3
10,20	10,19	0,01	5,0	65	3
13,37	13,35	0,02	5,0	68	3
13,37	13,35	0,02	5,0	65	3
15,61	15,60	0,01	5,0	68	3
15,61	15,59	0,02	5,0	68	3

A meghatározás 0,15—0,2%-ra pontos.

1 ml 0,1 m ferricianid megfelel 8,64 mg Na_2SeO_3-nak. A végpontjelzést potenciometrikusan is elvégezhetjük, a potenciálugrás függ a lúg koncentrációjától. Erre vonatkozólag az 1. ábrán mutatunk be néhány titrálási görbét.



1. ábra

[6] *F. P. Schoch, W. A. Felsing*: J. Amer. Chem. Soc., *38*. 1916. 1928.

[7] *W. T. Schrenk, B. L. Browing*: J. Amer. Chem. Soc., *48*. 2550. 1926.

III. Zavaró ionok vizsgálata

Részletesen megvizsgáltuk különböző ionok jelenlétében a meghatározás pontosságát. A meghatározást magától értetődően zavarják a kisebb redoxi potenciálú anyagok, amelyek a ferricianiddal szintén oxidálhatók.

Ezenkívül zavarnak egyes komplexképző anyagok, amelyek komplexképződés közben a katalízis mértékét csökkentik, vagy gyakorlatilag teljesen meg is szüntetik. Ilyen zavaró hatást fejt ki az *ammónia*, amely körülbelül 0,02 n koncentrációban lehet csak jelen. Ekkor, amennyiben a becseppenő ferricianid már nem reagál el, célszerű újabb csepp ozmiumtetroxidot az oldathoz adni és így ellenőrizni a végpont valódiságát. Amennyiben oldatunk ammónia-tartalma a fenti koncentrációt meghaladja, szükséges az ammónia eltávolítása, amit az erősen lúgos közegben előzetes melegítéssel könnyen elérhetünk. Hasonló hatást fejtenek ki a *tellurit* és a *tellurát* vegyületek, amelyek már kis mennyiségben is hatástalanítják az ozmiumtetroxidot.

A meghatározást nem zavarják: a kromát-, bromát-, jodát-, vanadát-, volframát-, molibdenát-, klorát-, szulfát-, foszfát-, acetát-, arzenát-, borát-, nitrit-, bromid-, klorid-, fluorid-, réz-, nikkel-, bizmut-, berillium-, cink-, bárium-, magnézium-, karbonát- és ferri-ionok. Nem zavarják a mérést a merkuri- és talli-ionok sem, csak ezen anyagok jelenlétében a dead-stop végpontjelzés nem alkalmazható. A pontos végpontot ez esetben potenciometrikus végpontjelzéssel határozhatjuk meg.

Szabó Zoltán professzornak, a M.T.A. levelező tagjának értékes tanácsaiért ez úton fejezem ki köszönetemet.

Összefoglalás

Sikerült kidolgoznunk az eddigi jodometriás illetve permanganátos eljárásoknál lényegesen egyszerűbb és gyorsabb szelenit-meghatározást, a szelenit mérésére eddig még nem alkalmazott káliumferricianid mérőoldattal. Megállapítottuk, hogy a szelenit—ferricianid reakció még magas hőmérsékleten és nagy lúgkoncentrációnál is rendkívül lassú, de ozmiumtetroxid katalizátor néhány cseppjével, megfelelő körülmények között pillanatszerűvé tehető. Részletesen megvizsgáltuk különböző ionok hatását a szelenit-meghatározás pontosságára.

Direct determination of selenite by potassium ferricyanide. *F. Solymosi*

A new method for the determination of selenite has been elaborated applying potassium ferricyanide as measuring solution. This method proved to be considerably simpler and more rapid than the iodometric and permanganometric determinations so far applied. It has been established that the selenite-ferricyanide reactions proceeds, even at a higher temperature and high base concentration, extraordinary slowly, but on adding a few drops of osmium tetroxide catalyst, it may become, under suitable experimental conditions, instantaneous. The effect of the different ions on the exactness of the determination has been submitted to a careful investigation.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1957. III. 8.

A Ti(IV) aszkorbinsavas reakciójáról Fe(III) és dehidroaszkorbinsav jelenlétében

SZARVAS PÁL és GERGELY ARTHUR

Az aszkorbinsav — mint ismeretes — redukáló hatásán kívül néhány fémmel színes komplexet is képez. A Fe(II) színreakcióját aszkorbinsavval többek között *K. Maurer* és *B. Schiedt*[1] írja le. *W. Diemair* és *R. Zacharias*[2] részletesen foglalkoztak a Fe(II)aszkorbinát tulajdonságaival. *I. Ettori*[3] közli először a Ti(IV) színreakcióját aszkorbinsavval. A szín sárgától narancssárgáig változik és közlése szerint $p_H = 4{,}6$-nél van a színintenzitás maximuma. *G. Barac* és *R. Roseman*[4] a látható tartományban $p_H = 5$-nél Pulfrich-fotométerrel vették fel a Ti(IV)—aszkorbinsav komplex abszorpciós sávját. Megállapítják, hogy a legnagyobb abszorpció S 43-as szűrőt használva mutatkozik és a Lambert—Beer-törvény érvényes. Közlik továbbá, hogy a Ti(IV) dehidroaszkorbinsavval nem ad színreakciót.

A Ti(IV) kvantitatív kolorimétéres meghatározására az aszkorbinsavas reakció alapján *R. Castagnou* és *G. Ducléon*[5] dolgozott ki módszert. Szerintük a vas nem zavarja a reakciót. E szerzőktől függetlenül *E. Hines* és *D. F. Boltz*[6] is dolgoztak ki spektrofotométeres módszert a Ti(IV)-nek aszkorbinsavval való meghatározására. Közlik, hogy a Fe(III) és a Fe(II) százszoros mennyisége nem zavarja a meghatározást.

Saját vizsgálataink szerint azonban a Ti(IV) aszkorbinsavas meghatározását a Fe(III) elég jelentékeny mértékben zavarja. E munkánkban eme zavaró hatás okát tettük beható vizsgálat tárgyává.

[1] *K. Maurer* és *B. Schiedt*: Biochem. Z., *285*. 67. 1936.
[2] *W. Diemair* és *R. Zacharias*: Z. anal. Chem., *130*. 333. 1949/50.
[3] *I. Ettori*: Compt. Rend., *202*. 852. 1936.
[4] *G. Barac* és *R. Roseman*: Compt. Rend. Soc. Biol., *140*. 903. 1946.
[5] *R. Castagnou* és *G. Ducléon*: Trav. soc. pharm. Montpellier, *9*. 20. 1949.
[6] *E. Hines* és *D. F. Boltz*: Anal. Chem., *24*. 947. 1952.

Használt eszközök és vegyszerek

A p_H-t Metrohm E 116 típusú titriszkóppal mértük. Az oldatok fényelnyelését részben Zeiss gyártmányú Pulfrich-fotométerrel, részben pedig Beckman D. U. spektrofotométerrel határoztuk meg. A felhasznált anyagok minősége és gyártmánya a következő: TiO_2 p. a. (Finomvegyszert Készítő K. Sz.), Fe p. a. (Merck), $FeSO_4$ p. a. (Merck), Br_2 p. a. (Chinoin), aszkorbinsav p. a. (Chinoin), ecetsav p. a. (Chinoin), nátriumacetát pur. (Riedel) és KJO_3 p. a. (Gyógyszeralapanyagkészletező V.).

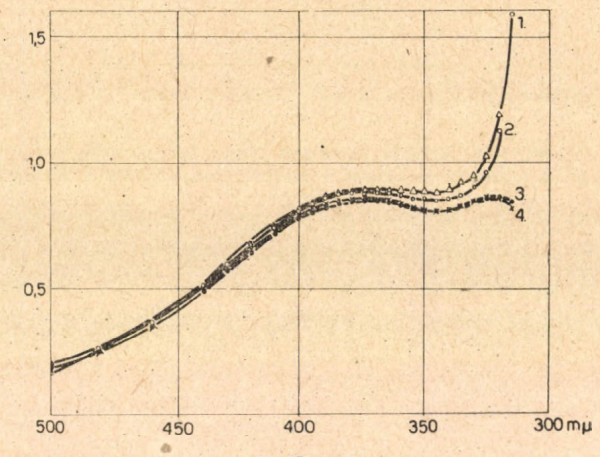
Az aszkorbinsav tisztaságát jodometriás meghatározással ellenőriztük (99,6%-osnak adódott).

A reagens oldatokat az alább vázolt módon készítettük és a következő koncentrációban használtuk: 1. aszkorbinsav 5%-os; 2. acetátpuffer: 60,3 g kristályvízmentes nátriumacetát és 35 ml konc. ecetsav 1 literben; 3. KJO_3 n és 0,1 n oldat; 4. Ti(IV) törzsoldatot TiO_2-ból nedves feltárással H_2SO_4- és Na_2SO_4-tal készítettünk. Koncentrációját ammóniás lecsapás után gravimetriásan határoztuk meg, majd úgy hígítottuk, hogy ml-enként 250 γ Ti(IV)-et tartalmazzon; 5. a Fe(III)-oldatot úgy készítettük, hogy Merck vasdrótból annyit mértünk le, hogy oldatunk ml-enként 25 mg-ot tartalmazzon, 2 n H_2SO_4-ben oldottuk, p. a. Br_2-mal oxidáltuk, majd a Br_2 feleslegének elfőzése és a megfelelő térfogatra való hígítás után, a koncentrációt NH_4OH-dal való leválasztással gravimetriásan határoztuk meg; 6. $FeSO_4$-ból szintén olyan oldatot készítettünk, amelynek Fe-tartalma 25 mg/ml, koncentrációját permanganometriásan ellenőriztük; 7. a kísérleteknél használt dehidroaszkorbinsav-oldatot úgy készítettük, hogy az aszkorbinsavat számított mennyiségű n KJO_3-tal oxidáltuk, a jodid-ionokat Ag_2O-dal választottuk le, és az oldatot úgy hígítottuk, hogy az 5%-os aszkorbinsavoldattal ekvivalens mennyiségben tartalmazzon dehidroaszkorbinsavat.

A kísérleti eredmények és értelmezésük

Elsősorban a Ti(IV)—aszkorbinsav komplex abszorpciós színképét vettük fel Beckman-spektrofotométerrel 1 cm-es küvettát használva. E méréseinknél figyelemmel voltunk *R. Castagnou* és *G. Ducléon*[5] eredményeire, akik közlik, hogy a színintenzitás, valamint az időben való állandósága a reagens hozzáadásának sorrendjétől függ. Mi a próbákat ezért mindig a következőképpen készítettük: 25 ml-es kalibrált mérőlombikba az előbbiekben leírt módon készült 10 ml acetátpuffert, 5 ml aszkorbinsav-oldatot, 1 ml Ti(IV)-oldatot mértünk be és acetátpufferrel 25 ml-re hígítottuk. E próba 1 ml-e tehát 10 γ Ti(IV)-et tartalmazott. Tapasztalatunk szerint a hígítást így végezve azonnal színintenzitás-maximumot kapunk és a szín több órán át stabilis.

Amint az 1. ábrán látható, ha olyan vak oldattal szemben vettük fel a Ti(IV)—aszkorbinsav komplex abszorpciós színképét, amely aszkorbinsavat és puffert tartalmazott, Ti(IV)-et azonban nem, akkor két abszorpciós maximum jelentkezett: 380, illetve 320 mμ-nál (4. görbe). Ha ellenben desztillált vízzel szemben mérünk, akkor a színképen csak egy maximum észlelhető és a görbe alakja megegyezik *E. Hines* és *D. F. Boltz*[6] által közölt kísérleti eredményekkel (2. görbe). Ezt a tényt figyelembe kell vennünk, ha a színképet esetleg a komplex szerkezete szempontjából kívánjuk értékelni.



1. ábra

1. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója 1000 γ/ml Fe(II) mellett vízzel szemben
2. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója vízzel szemben
3. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója 1000 γ/ml Fe(II) mellett vak oldattal szemben
4. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója vak oldattal szemben

A Fe(III) zavaró hatásának tanulmányozására a következő kísérletet végeztük: olyan próbákat készítettünk az előbbihez hasonló módon, amelyekbe előzőleg még a Ti(IV)-hez viszonyítva 20—200-szoros súlymennyiségű Fe(III)-iont is adagoltunk. Az így elkészített, Ti(IV)-re azonos (10 γ/ml), Fe(III)-ra nézve azonban különböző (200—2000 γ/ml) koncentrációjú oldatok extinkcióját Pulfrich-fotométerrel 0,998 cm-es küvettában S 42-es szűrővel az idő függvényeként meghatároztuk. A mérési eredményeket az 1. táblázat tünteti fel. Látható,

1. táblázat

A Fe(III) *befolyása a* Ti(IV)*—aszkorbinsav komplex abszorpciójára*

Sorszám	10 γ/ml Ti(IV) + + X γ/ml Fe(III)	E_{420} az összeöntés után			
		1	3	5	7
		órával			
1.	Fe(III) 0	0,610	0,610	0,600	0,595
2.	200	0,585	0,550	0,485	0,390
3.	400	0,490	0,480	0,450	0,440
4.	600	0,350	0,350	0,340	0,370
5.	800	0,240	0,280	0,310	0,345
6.	1000	0,210	0,235	0,280	0,330
7.	1200	0,150	0,200	0,260	0,370
8.	1400	0,140	0,190	0,270	0,360
9.	1600	0,110	0,180	0,270	0,380
10.	1800	0,110	0,190	0,280	0,400
11.	2000	0,120	0,180	0,290	0,410

hogy a Fe(III)-koncentráció növekedésével az extinkció jelentékeny mértékben csökken. Ez a hatás azonban határérték felé tart, az 1600 γ/ml Fe(III)-koncentrációtól felfelé az extinkció értékében már nem következik be további csökkenés. Látható továbbá, hogy a mért időintervallumban kicsiny vaskoncentráció (200—400 γ Fe(III)/ml) esetében az időben extinkciócsökkenés, 600 γ Fe(III)/ml koncentrációtól felfelé pedig extinkciónövekedés áll elő.

E meglepő zavaró hatás okának felderítésére további kísérleteket végeztünk. Annak eldöntésére, hogy vajon nem a Fe(III)-ból az aszkorbinsav redukáló hatása folytán képződő Fe(II) zavar-e, a 10 γ/ml Ti(IV)-tartalmú oldathoz változó mennyiségű Fe(II)-t adtunk, és szintén Pulfrich-fotométerrel 0,998 cm-es küvettában S 42-es szűrővel megmértük az abszorpciót. Az eredményeket a 2. táblázat tünteti fel.

Mint látható, ez esetben ha egyáltalán fennáll eltérés a vasmentes oldat extinkciójához képest, ez semmiesetre sem extinkciócsökkenés, hanem inkább növekedésnek tekinthető.

2. táblázat

A Fe(II) *befolyása a* Ti(IV)*-aszkorbinsav komplex abszorpciójára*

Sorszám	10 γ/ml Ti(IV) + X γ/ml Fe(II)	E_{420} az összeöntés után		
		1	3	5
		órával		
1.	Fe(II) 400	0,615	0,615	0,590
2.	1000	0,630	0,630	0,610
3.	1600	0,620	0,630	0,600
4.	2000	0,635	0,630	0,600

A fenti rejtélyesnek tűnő extinkciócsökkenés okára nézve ezek után azt kellett feltételeznünk, hogy talán az oxidáció révén képződő dehidroaszkorbinsavtól, illetve belőle a laktongyűrű fel-l szakadása révén keletkező 2,3-diketogulonsavtó származik, amelyek esetleg stabilisabb színtelen komplexet képeznek a Ti(IV)-gyel.

E feltevésünk igazolására a következő kísérletet végeztük el. Az ugyancsak 10 γ/ml Ti(IV)-tartalmú próbákhoz még 200—2000 γ/ml Fe(III)-mal ekvivalens mennyiségű dehidroaszkorbinsav-oldatot is adtunk. A próbák az elkészítés pillanatában láthatóan sötétebb színűek, de kb. egy perc alatt a színintenzitás szemmel is észlelhetően jelentősen csökkent. Az abszorpciót e kísérletnél az előbbiekben vázolt módon Pulfrich-fotométerrel mértük. A mérési adatok a 3. táblázatban láthatók. A könnyebb áttekintés kedvéért az 1. és 3. táblázat első oszlopait a 4. táblázatban tüntettük fel. E táblázatokból kiderül az, hogy:

1. A dehidroaszkorbinsav jelenléte gyakorlatilag azonos mértékben csökkenti a Ti(IV)—aszkorbinsav-oldat extinkcióját, mint a Fe(III).

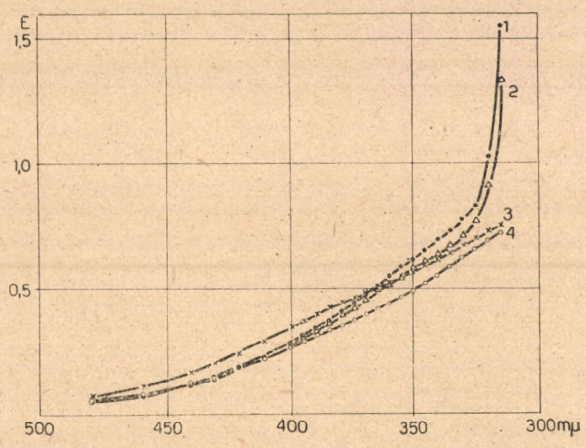
2. A 600 γ/ml Fe(III)-mal ekvivalens súlymennyiségű dehidroaszkorbinsavnál többet tartalmazó próbák extinkciója a mért időintervallumban, ugyanúgy mint Fe(III) jelenlétében nő.

3. táblázat

A dehidroaszkorbinsav befolyása a Ti(IV)*—aszkorbinsav komplex abszorpciójára*

Sorszám	10 γ/ml Ti(IV) + X γ Fe (III)-al ekvivalens dehidroaszkorbinsav 1 ml-ben	E_{420} az összeöntés után		
		1	3	5
		órával		
1.	X = 200	0,520	0,525	0,490
2.	400	0,420	0,435	0,425
3.	600	0,315	0,345	0,370
4.	800	0,210	0,245	0,325
5.	1000	0,160	0,210	0,290
6.	1200	0,145	0,185	0,280
7.	1400	0,120	0,175	0,250
8.	1600	0,120	0,160	0,260
9.	1800	0,110	0,130	0,240
10.	2000	0,110	0,250	0,330

E kísérleteink tehát megerősítették ama feltevésünket, hogy a Fe(III) *zavaró hatásának oka valójában a reakció folyamán képződő dehidroaszkorbinsav.* Ennek további igazolására Beckman-spektrofotométeren az ultraibolya hullámhossztartományban 1 cm-es küvettát használva a következő méréseket végeztük: Felvettük a 10 γ/ml Ti(IV)-et tartalmazó aszkorbinsav-oldat abszorpciós görbéjét 1000 γ/ml Fe(II) jelenlétében, egyrészt desztillált vízzel (1. ábra, 1. görbe), másrészt olyan vak oldattal szemben, amely csak Ti(IV)-et nem tartalmazott (1. ábra, 3. görbe). Megmértük továbbá a 10 γ/ml Ti(IV)-tartalmú aszkorbinsav-oldat abszorpciós görbéjét 1000 γ/ml Fe(III) mellett, az előbbi módon egyrészt desztillált vízzel (2. ábra, 1. görbe), másrészt Ti(IV)-et nem tartalmazó vak oldattal szemben (2. ábra, 4. görbe). Végül felvettük a 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsavas oldatának abszorpciós görbéjét 1000 γ/ml Fe(III)-mal ekvivalens dehidroaszkorbinsav jelenlétében, ugyancsak az előbbi módon (2. ábra, 2., illetőleg 3. görbe).



2. ábra

1. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója 1000 γ/ml Fe(III) mellett vízzel szemben
2. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója 1000 γ/ml Fe(III)-al ekvivalens dehidroaszkorbinsav mellett vízzel szemben
3. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója 1000 γ/ml Fe(III)-al ekvivalens dehidroaszkorbinsav mellett vak oldattal szemben
4. 10 γ/ml Ti(IV) aszkorbinsav komplexének abszorpciója 1000 γ/ml Fe(III) mellett vak oldattal szemben

A Fe(III)-at tartalmazó próbák abszorpciós görbéin (2. ábra, 1. és 4. görbe) a Ti(IV)—aszkorbinsav komplexre jellemző maximum nem jelentkezik. Ugyancsak nem jelentkezik e maximum a dehidroaszkorbinsavat tartalmazó próbáknál sem (2. ábra, 2. és 3. görbe) és e görbék lefutása hasonló. A Fe(II)-t tartalmazó próba görbéjének menete azonban gyakorlatilag azonos a vasmentes Ti(IV) aszkorbinsavas oldat abszorpciós görbéjével.

Kísérleti adatainkból tehát az alábbi következtetéseket vonhatjuk le :

1. Fe(III), illetve dehidroaszkorbinsav jelenlétében az extinkció csökkenése és a 380 mμ körüli abszorpciós maximum ellaposodása azzal magyarázható, hogy a Fe(III) oxidáló hatására keletkező, illetve az oldathoz adott dehidroaszkorbinsav az aszkorbinsavnál stabilisabb, de színtelen komplexet alkot a Ti(IV)-gyel. Az a tény ugyanis, hogy az igen nagy feleslegben jelenlevő aszkorbinsav ellenére az abszorpcióban ilyen változás jön létre — pl. a 9,055 mg/ml aszkorbinsav és 600 γ/ml Fe(III), illetve a vele ekvivalens 935 γ/ml dehidroaszkorbinsav jelenlétében 0,610-ről 0,350, illetve 0,315-re csökken az extinkció (4. táblázat) a Fe(III)-at, illetve dehidroaszkorbinsavat nem tartalmazó próbához képest — azt látszik igazolni, hogy a dehidroaszkorbinsav—Ti(IV) komplex stabilitása lényegesen nagyobb az aszkorbinsav—Ti(IV) komplex stabilitásánál.

2. Az idő folyamán bekövetkező extinkciónövekedés, illetve sötétbarna színeződés ama próbáknál, amelyek Fe(III)-at, illetve dehidroaszkorbinsavat tartalmaznak, arra vezethető vissza, hogy a dehidroaszkorbinsav az időben további átalakulást szenved és a belőle keletkező termékek — mindenekelőtt a 2,3-diketogulonsav — ugyancsak színreakciót adnak a Ti(IV)-gyel. Ez annál valószínűbb, mert *Csűrös Z.* és *Petro I.*[7], valamint *H. Solomon* és *S. S. Zilva*[8] és más kutatók eredményei szerint is a dehidroaszkorbinsav igen gyorsan átalakul 2,3-diketogulonsavvá.

3. A Fe(II) gyakorlatilag nem zavarja a Ti(IV) aszkorbinsavas reakciót. A Fe(II) jelenlétében az időben mégis mutatkozó kismértékű extinkciócsökkenés (2. táblázat) bizonyára azért áll elő, mert a Fe(II) ismeretes módon katalizálja az aszkorbinsav oxidációját.

Tovább kívánunk foglalkozni azzal, hogy miként lehet alkalmassá tenni a Ti(IV) aszkorbinsavas reakcióját többszázszoros Fe(III) mellett is Ti(IV) meghatározására. Tisztázni szándékozunk továbbá a reakció mechanizmusát, valamint az aszkorbinsav és oxidációs termékei Ti(IV) komplexeinek stabilitási viszonyait.

4. táblázat

Az 1. és 3. táblázatok első oszlopainak összehasonlítása

10 γ/ml Ti(IV) + +X γ/ml Fe(III)	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
E_{420}	0,585	0,490	0,350	0,240	0,210	0,150	0,140	0,110	0,110	0,130
E_{420} a Fe(III)-mal ekvivalens dehidroaszkorbinsav jelenlétében	0,520	0,420	0,315	0,210	0,160	0,145	0,120	0,120	0,110	0,110

Összefoglalás

Felvettük a látható és a közeli ultraibolya hullámhossztartományban a Ti(IV)—aszkorbinsav komplex abszorpcióját 4,5 p_H-nál tisztán, valamint különböző mennyiségű Fe(III), illetve dehidroaszkorbinsav jelenlétében. E felvételek alapján megállapítottuk, hogy a Ti(IV) aszkorbinsavas reakcióját a Fe(III) jelenléte zavarja. E zavarás oka a Fe(III) oxidációs hatása révén keletkező dehidroaszkorbinsav. A Fe(III)-at és a dehidroaszkorbinsavat tartalmazó próbák abszorpciója az időben érdekesen változik, ami valószínűleg a dehidroaszkorbinsavon keresztül keletkező 2,3-diketogulonsav és a Ti(IV) reakciójára vezethető vissza. Megállapítottuk továbbá, hogy a Ti(IV)—aszkorbinsav komplex abszorpcióját még a Ti(IV)-nél 100-szor nagyobb mennyiségű Fe(II) jelenléte sem befolyásolja. További vizsgálataink a Ti(IV)—aszkorbinsav—dehidroaszkorbinsav reakciójára vonatkozólag folyamatban vannak.

On the reaction of the Ti(IV) and ascorbic acid in presence of Fe(III) and dehydroascorbic acid.

P. Szarvas and *A. Gergely*

We have measured in the visible and in the ultra-violet region the absorption of the Ti(IV)-ascorbic acid complex, at p_H of 4,5 alone, as well as in the presence of different amount of Fe(III), respectively of dehydroascorbic acid. By means of measuring we established that the reaction of the Ti(IV) and ascorbic acid was disturbed by the presence of Fe(III). The reason of this interference is the dehydroascorbic acid resulting from the oxidizing action of the Fe(III). The absorption of the samples containing Fe(III) or the dehydroascorbic acid undergo in the course of time interesting changes — what may be explaned by the reaction of the Ti(IV) with the 2,3-diketogulonic acid originated from the dehydroascorbic acid. Further we established that the absorption of the Ti(IV) — ascorbic acid complex was not influenced by the presence of Fe (II) quantitatively 100 times larger than the Ti(IV). Our further investigations relating to the reaction of Ti(IV) with the ascorbic acid and dehydroascorbic acid are going on.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett : 1957. III. 11.

[7] *Csűrös Z.* és *Petro I.* : M. T. A. Kém. Oszt. Közl., *6.* 135. 1955.

[8] *H. Solomon* és *S. S. Zilva* : Chem. Zbl., 769. 1944.

Jodometriás vizsgálatok IV.

Jodid-ionok meghatározása bromid-ionok mellett

SZEKERES LÁSZLÓ

Bebizonyosodott, hogy jodát-ionok mellett alkálikus közegben a hipohalogenitek szelektíven redukálhatók[1]. Ilyen reakciókörülmények (pl. JO_3^- és OBr^- egymás mellett) találhatók a van Meulen-féle jodát és bromát egymás melletti meghatározásnál,[2] továbbá hasonló reakciókörülmények idézhetők elő a Winkler-féle jodid-meghatározásnál[3] is.

A jodát-ionok alkálikus közegben nem reagálnak alkohollal, karbamiddal és nátriumformiáttal, s *van Meulen*[2] vizsgálatai szerint hidrogénperoxiddal és nátriumoxaláttal sem. A felsorolt reagensekről megállapítottuk, hogy a Winkler-féle[3] jodid-meghatározásnál valamennyi alkalmas — alkálikus közegben — a feleslegben alkalmazott klór eltávolítására.

Jelen munkában a hidrogénperoxid és a nátriumoxalát alkalmazásánál észlelt tapasztalatainkról óhajtunk beszámolni.

Ha *Winkler* szerint a jodidokat jódsavvá oxidáljuk, majd a reakcióelegyet $NaHCO_3$-tal alkalizáljuk, az oxidációhoz feleslegben alkalmazott klór, nátriumhipoklorittá alakul. (Ugyancsak NaOBr

1. táblázat

0,1 n KJ-oldat, ml	0,05 n KJ-oldat, ml	0,025 n KJ-oldat, ml	0,01 n KJ-oldat, ml	H_2O, ml	0,1 n KBr-oldat, ml	10 n HCl, ml	0,25 n NaOCl-oldat, ml	$NaHCO_3$ g	3%-os H_2O_2-oldat, ml	Vízfürdőn melegítve, perc	H_2O, ml	Konc. HCl, ml	KJ, g	0,1 n $Na_2S_2O_3$-fogyás		
														talált		számított
														I.	II.	
5	—	—	—	15	—	2	30	4	15	15	40	10	1	29,90	29,85	30
5	—	—	—	15	5	3	30	5	15	15	40	10	1	30,15	30,15	30
5	—	—	—	15	—	2	30	4	15	15	40	10	1	30,10	30,15	30
5	—	—	—	15	5	3	30	5	15	15	40	12	1	30,25	30,15	30
5	—	—	—	15	10	3	30	5	15	15	40	12	1	30,25	30,25	30
5	—	—	—	15	20	3	30	5	15	15	40	12	1	30,05	30,00	30
5	—	—	—	15	30	3	30	5	15	15	40	12	1	30,15	30,15	30
—	5	—	—	15	—	2	15	4	10	15	50	10	0,5	15,25	15,30	15
—	5	—	—	15	5	3	20	5	15	15	50	12	0,5	15,15	15,30	15
—	5	—	—	15	10	3	20	5	15	15	50	12	0,5	15,25	15,30	15
—	5	—	—	15	20	3	20	5	15	15	40	12	0,5	15,15	15,20	15
—	5	—	—	15	30	3	20	5	15	15	30	12	0,5	15,10	15,25	15
—	—	5	—	15	—	2	10	4	10	15	60	10	0,5	7,45	7,50	7,5
—	—	5	—	15	5	2	15	4	15	15	50	10	0,5	7,45	7,50	7,5
—	—	5	—	15	10	2	15	4	15	15	40	10	0,5	7,45	7,55	7,5
—	—	5	—	15	10	3	20	5	15	15	40	12	0,5	7,45	7,50	7,5
—	—	5	—	15	20	2	15	4	15	15	30	10	0,5	7,55	7,60	7,5
—	—	5	—	15	30	2	15	4	15	15	20	10	0,5	7,60	7,55	7,5
—	—	—	5	15	—	2	10	4	10	15	60	10	0,5	2,95	2,95	3,0
—	—	—	5	15	5	2	10	4	15	15	50	10	0,5	2,95	2,95	3,0
—	—	—	5	15	10	2	15	4	15	15	40	10	0,5	3,05	3,05	3,0
—	—	—	5	15	20	2	15	4	15	15	30	10	0,5	3,05	3,05	3,0
—	—	—	5	15	30	2	15	4	15	15	30	10	0,5	3,05	3,05	3,0

[1] *Szekeres L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *60*. 165. 1954.
[2] *J. H. van der Meulen*: Chem. Weekbl., *27*. 578. 1930.
[3] *L. Winkler*: Z. anal. Chem., *39*. 85. 1900.

2. táblázat

0,1 n KJ-oldat, ml	0,05 n KJ-oldat, ml	0,025 n KJ-oldat, ml	H_2O, ml	0,1 n KBr-oldat, ml	10 n HCl-oldat, ml	0,25 n NaOCl-oldat, ml	$NaHCO_3$ g	0,2 n $(COONa)_2$-oldat, ml	Vízfürdőn melegítve, perc	H_2O, ml	Konc. HCl, ml	KJ, g	0,1 n $Na_2S_2O_3$-fogyás		
													talált		számított
													I.	II.	
5	—	—	15	—	3	30	5	30	15	20	10	1	29,90	29,90	30
5	—	—	15	5	3	30	5	30	15	20	10	1	29,95	30,05	30
5	—	—	15	—	2	30	4	30	15	20	10	1	30,25	30,20	30
5	—	—	15	5	3	30	5	30	15	20	12	1	30,20	30,25	30
5	—	—	15	10	3	30	5	30	15	20	12	1	30,60	30,50	30
5	—	—	15	20	3	30	5	30	15	20	12	1	30,40	30,55	30
—	5	—	15	—	2	15	4	30	15	40	10	1	15,15	15,25	15
—	5	—	15	5	3	20	5	30	15	40	12	1	15,10	15,30	15
—	5	—	15	10	3	20	5	30	15	30	12	1	15,25	15,35	15
—	5	—	15	20	3	20	5	30	15	20	12	1	15,30	15,25	15
—	5	—	15	30	3	20	5	30	15	10	12	1	15,30	15,15	15
—	—	5	15	—	2	10	4	30	15	40	15	1	7,55	7,65	7,5
—	—	5	15	5	2	15	4	30	15	40	15	1	7,65	7,55	7,5
—	—	5	15	5	2	15	4	40	15	30	16	0,5	7,65	7,50	7,5
—	—	5	15	10	2	20	5	40	15	10	16	0,5	7,65	7,55	7,5
—	—	5	15	10	3	20	5	50	15	20	20	1	7,60	7,60	7,5
—	—	5	15	20	3	20	5	40	15	10	16	0,5	7,55	7,65	7,5
—	—	5	15	30	3	20	5	40	15	10	16	0,5	7,55	7,60	7,5

keletkezik az esetlegesen jelenlevő bromid-ionokból származó brómból is.) A hipohalogeniteket vízfürdő hőmérsékletén H_2O_2-dal néhány perc alatt redukálhatjuk, s ezután a jodát-ionokat — ismert módon — jodometriásan meghatározhatjuk.

Hasonló reakciókörülmények között (0,1 n halogénion-koncentrációban) használhatjuk — H_2O_2 helyett — a nátriumoxalátot is. 0,1 n-nál hígabb oldatokban a nátriumoxaláttal kapott értékek a számítottnál 1—2%-kal magasabbak.

Mint a mellékelt 1. táblázatból látható a H_2O_2-os módszer igen nagy bromidion-koncentráció mellett is pontos értékeket szolgáltat.

Jodid-ionok meghatározására (klorid-, és bromid-ionok mellett) az alábbi módszert javasoljuk:

10 ml kb. 0,1—0,01 n jodid (+bromid, klorid)-oldatot felhígítunk 15—20 ml vízzel, 30—40 ml 0,25 n NaOCl-oldatot és 3—4 ml 10 n HCl-at adunk hozzá, majd a színtelen elegyet óvatosan 5—6 g $NaHCO_3$-tal alkalizáljuk. A szilárd nátriumhidrogénkarbonátot is tartalmazó elegyhez 15—20 ml 3%-os H_2O_2-oldatot adunk, vízfürdőn 10—15 percig melegítjük, majd lehűtjük, s 50 ml vízzel hígítjuk az oldatot, végül 12—15 ml konc. HCl-ot és 1 g KJ-ot adva hozzá, a felszabaduló jódot 0,1 n $Na_2S_2O_3$-tal titráljuk.

10 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ = 2,9321 mg HJO_3 = 2,115 mg J^-

A nátriumoxalátos módszer hasonló a hidrogénperoxidos módszerhez. A különbség az, hogy H_2O_2-oldat helyett 0,2 n nátriumoxalát-oldatot használunk a hipohalogenit-ionok redukciójához.

Ez úton is köszönetet mondok *Kardos E.* technikus kartársnak a mérések elvégzésével nyújtott értékes segítségéért.

Összefoglalás

Jodid- és bromid-ionok oldatát klóros vízzel elegyítjük, majd az elegyet $NaHCO_3$-tal alkalizáljuk. Ekkor $NaJO_3$, NaOBr és NaOCl elegye keletkezik. A hipohalogeniteket H_2O_2-dal, esetleg nátriumoxaláttal redukálhatjuk, s utána a jodát-ionokat jodometriásan — az ismert módon — meghatározzuk.

Jodometrische Untersuchungen IV. Die Bestimmung der Jodid-Ionen neben Bromid-Ionen. *L. Szekeres*

Man mischt die Lösung der Jodid- und Bromid-Ionen mit Chlorwasser und alkalisiert dieselben mit $NaHCO_3$. Da entsteht eine Mischung von $NaJO_3$, und NaOCl. Die Hypohalogeniten reduziert man mit H_2O_2 — eventuell mit Na-oxalat — und nachher bestimmt man jodometrisch die Jodat-Ionen.

Budapest, Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1956. I. 24.

Aminosavkészítmények tisztasági vizsgálata

SCHULEK ELEMÉR és SZABÓ ZOLTÁN LÁSZLÓ

Tudományos célokra gyártott aminosavkészítmények tisztasági vizsgálatával foglalkozva megállapítottuk, hogy erre vonatkozó megbízható módszer nem található a szakirodalomban. Magyar szabvány nincsen, a hozzáférhető csehszlovák Chemapol szabványok[1] sem foglalkoznak aminosav-vizsgálatokkal. A Merck szabványok,[2] a magyar[3] és külföldi gyógyszerkönyvek[4, 5, 6] továbbá az „Analar" (BDH)[7] tartalmaznak néhány előiratot, de nem adnak hű képet a tisztaságra vonatkozólag. Néhány általános követelményen kívül (izzítási maradék, szulfát-, klorid-, vas-, ammóniumsó-tartalom) a készítmény aminosav-tartalmára olyan bizonytalan adatok utalnak, mint pl. a fajlagos forgatóképesség (l-aminosavak esetén), a rosszul reprodukálható olvadáspont és az összes nitrogéntartalom. Ez utóbbi még a legjellemzőbb, de nitrogéntartalmú szennyezések esetén szintén rossz eredményt szolgáltat. Lényeges volna az esetleges idegen aminosav-szennyezések kimutatása és mennyiségük megállapítása is, amelyek az említett előiratokból hiányoznak.

A kérdés megoldására alkalmasnak a papírkromatográfia mutatkozott. A vizsgálatot — ezt felhasználva — a következőképpen gondoltuk elvégezni:

Az összes nitrogéntartalom meghatározása után a készítményt kromatografáljuk. Ezáltal az aminosav elkülönül szennyezőitől és nitrogéntartalmán keresztül meghatározható. Ha a készítmény nem tartalmaz nitrogéntartalmú szennyezést, a két eredménynek a kísérleti hiba határain belül egyeznie kell.

A készítmények kis mennyiségben tartalmazhatnak ammóniumsókat és idegen aminosav-szennyezéseket is. Ezekre külön bemérésben vizsgálunk. Az idegen aminosav-szennyezések kimutatása és félkvantitatív meghatározása szintén papírkromatográfiás úton végezhető el, mert a papírkromatográfiásan elkülönített igen kis mennyiségű aminosavak is kimutathatók az érzékeny ninhidrin-reakció segítségével.

Schulek és *Fóti* 1949-ben közöltek egy eljárást[8] szerves anyagokban kötött nitrogén mikrometeghatározására a Kjeldahl-féle elv alapján. Ezt a módszert kívántuk alkalmazni a készítmény összes nitrogéntartalmának és a szennyezőitől elkülönített aminosavnak meghatározására.

[1] Czechoslovak fine Chemicals Standards. Chemapol Czechoslovakia. Vol. 1.

[2] Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. V. Auflage, E. Merck Darmstadt.

[3] Magyar Gyógyszerkönyv, V. kiadás 1954. Egészségügyi Kiadó.

[4] The Pharmacopeia of the USA., XV. edit. 1955.

[5] British Pharmacopoeia III. edit. 1953. addendum rész.

[6] British Pharmaceutical Codex, 1954. (The pharmaceutical press).

[7] „Analar" Standards for Laboratory Chemicals. The British Drug Houses Ltd. London, 1949.

[8] *Schulek E.* és *Fóti Gy.*: Magy. Kém. Lapja (Magy. Kém. Folyóirat), *55*. 350. 1949.

Az egyes vizsgálatokat az alábbiak szerint végeztük el:

Az összes nitrogéntartalom meghatározása

Az aminosavkészítményből pontos beméréssel 1—1,5%-os (nitrogénre nézve kb. n/100) törzsoldatot készítettünk. Amennyiben ilyen töménység tiszta vízzel nem érhető el, 1 csepp desztillált sósavval, glutaminsav esetén kevés nátriumhidroxiddal segítettük elő az oldódást. Ebből a törzsoldatból 0,02 ml-eket mértünk le higannyal kalibrált mikropipettával a fent említett dolgozatban leírt desztilláló készülék lombikjaiba. A bemért anyag roncsolása és meghatározása az ott közölt módon történt:

A roncsoláshoz 1 ml desztillált tömény kénsavat és kevés (0,005—0,01 g) szürke szelén katalizátort használtunk. A roncsolás ideje 3 óra volt. Ennyi idő alatt a makroméretben nehezen roncsolható hisztidin is tökéletesen elroncsolódott, amelyet azzal magyarázunk, hogy a kénsav/roncsolandó anyag arány erősen eltolódott a kénsav javára, kb. ötvenszerese a makroméretben használthoz képest.

A roncsolás után az 1 ml-nyi tömény kénsavas oldatot 10—15 ml-re hígítottuk és 1 csepp metilvörös indikátor-oldatot adtunk hozzá. Időnként hűtve, 50%-os ammóniamentes nátriumhidroxid-oldattal semlegesítettük és 1 csepp n kénsavval megsavanyítottuk. A desztilláló készülékben a savanyú oldatból 4—5 ml vizet átdesztillálva eltávolítottuk a széndioxidot. Ezután kb. 1 ml, 2 csepp n nátriumhidroxidot tartalmazó oldattal átlúgosítottunk és 1 csepp indikátort tartalmazó edénykébe desztilláltuk az ammóniát lassú forralás közben 5—6 ml vízzel.

Indikátor-oldatunk 40%-os alkohollal készült 0,02%-os metilvörös volt. Ezt az oldatot előzetesen pár csepp 0,1 n perklórsavval és nátriumhidroxiddal úgy „állítottuk be", hogy annak egy cseppje kb. 6 ml, kénsavval kiforralt és ledesztillált vizet, amely 1 csepp 0,002 n perklórsavat tartalmazott, éppen rózsaszínre színezzen. Az így kapott oldatot használtuk fel a titráláshoz színösszehasonlítóként.

A titrálást mikrobürettából végeztük, mérőfolyadékunk 0,002 n perklórsav-oldat volt. Ez alkalmasabbnak mutatkozott, mint az ugyanilyen töménységű kétbázisú kénsav-oldat.

A meghatározáshoz szükséges összes hígítások és reagens-oldatok előzetesen kiforralt és lehűtött desztillált vízzel készültek.

A bemérés segítségével ezután kiszámítottuk a készítmény százalékos nitrogéntartalmát.

A készítmény tartalmi meghatározása

Az aminosavat szennyezőitől — a fenti elgondolás szerint — papírkromatográfiásan különítettük el. Az előbbi törzsoldatból ugyancsak 0,02 ml-eket vittünk részletekben a papirosra, az egyes oldatrészleteket infravörös szárítólámpával szárítottuk

be. A felszálló egydimenziós kromatogramot Schleicher—Schüll 2043/B jelzésű papiroson a Partridge-féle oldószereleggyel (butanol : jégecet : víz = = 4 : 1 : 5) készítettük el. Az oldószert kb. 25—30 cm fronttávolságig futtattuk.

A kromatogramot infravörös szárító lámpával szárítottuk meg oly módon, hogy a lámpa távolsága a papirostól 28—30 cm volt. Ilyenkor a papirosra helyezett hőmérő kb. 80°-ot mutatott. Ez a kíméletes szárítás azért ajánlatos, mert egyes szerzők szerint[9] magasabb hőmérsékleten aminosav-veszteség állhat elő.

A kromatogramot 0,2% ninhidrint tartalmazó n primer butanolos oldattal permeteztük be és infralámpa alatt 10 percig történt melegítéssel hívtuk elő.

A továbbiakban két út kínálkozott :

Az aminosavat vagy leoldjuk a papirosról és úgy roncsoljuk el, vagy papirossal együtt roncsolunk, és a képződött ammóniát a fenti módon határozzuk meg. A papirossal együtt történő roncsolás esetén annak esetleges nitrogéntartalmát figyelembe vesszük.

A két lehetőség közül az aminosavnak a papirossal együtt történő roncsolását választottuk, mivel megállapítottuk, hogy a papiros tartalmaz ugyan nitrogént, de nitrogéntartalma egy íven belül állandó és így figyelembe vehető. Ily módon elkerültük a leoldáskor esetleg fellépő aminosavveszteséget és a nyert oldat hosszú bepárlási idejét.

Abból a célból, hogy a papiros roncsolható nitrogéntartalmát pontosan figyelembe vehessük, a kivágott papirost az előhívás után infralámpa alatt még egy órán keresztül (súlyállandóságig) szárítottuk és súlyát bemérőedénykében mérve megállapítottuk. A folt mellől üres papirost is kivágtunk és ennek is megmérve a súlyát, mindkettőt elroncsoltuk. A roncsoláskor keletkezett ammóniát az előző részben leírtak szerint határoztuk meg. A papirosok súlyának ismeretében az üres papiros nitrogéntartalmát átszámoltuk az aminosav-foltot tartalmazó papiros nitrogéntartalmára és levontuk az ott mért értékből. Ezután kiszámítottuk a készítmény aminosavból származó százalékos nitrogéntartalmát.

Modellkísérletként néhány tiszta aminosavkészítmény keverékét kromatografáltuk és a szétválasztott alkatrészeket meghatároztuk. Néhány itt kapott eredményünket az 1. táblázatban közöljük.

Mivel a tisztasági vizsgálat esetében az egyik komponens általában sokkal nagyobb mennyiségben van jelen a többihez viszonyítva, és így mennyisége nagyobb a táblázatban közölteknél, a mérés pontossága megnő, a középérték hibája biztosan 1% alatt lesz. Ezért tiszta készítmény esetén az „összes nitrogéntartalom" értékének 1%-on belül egyeznie kell a kromatografálás után kapott eredménnyel. Amennyiben ez az egyezés nem áll fenn, a különbség nitrogéntartalmú szennyezésből adódik.

[9] *A. J. Woiwood :* Biochem. J., *45.* 412. 1949.

1. táblázat

Sorozat	Aminosav	Bemérés, μg	Szétválasztás után talált, μg	Eltérés %	Középérték eltérése %
1.	Alanin	80,0	80,8	+ 1,0	+ 0,5
			79,8	− 0,3	
			80,7	+ 0,8	
	Hisztidin	80,35	80,0	− 0,4	− 1,8
			78,5	− 2,2	
			77,8	− 3,0	
	Metionin	141,8	142,9	+ 0,8	− 1,1
			137,9	− 3,0	
2.	Metionin	141,8	140,4	− 1,0	− 1,1
			141,1	− 0,5	
			138,8	− 2,0	
	Glicin	68,5	68,8	+ 0,4	+ 0,6
			70,0	+ 2,1	
			67,9	− 0,7	
3.	Hisztidin	80,35	79,5	− 1,0	− 1,4
			78,9	− 1,9	
	Alanin	80,0	80,3	+ 0,3	+ 0,8
			81,2	+ 1,5	
			80,4	+ 0,5	
	Metionin	141,8	142,0	+ 0,1	+ 0,2
			140,0	− 1,2	
			143,8	+ 1,5	

Ammóniumsó-tartalom meghatározása

Az előbbiekben használt törzsoldatból 2,0 ml-t mértünk be a desztilláló készülék kis lombikjába és roncsolás nélkül desztilláltuk le az ammóniát a széndioxidtól előzetesen megszabadított és meglúgosított oldatból. A titrálást az előbbi módon végeztük el. Ezzel a módszerrel 1 μg, tehát esetünkben 0,005% ammónia már kimutatható, illetve közelítő pontossággal mérhető.

Idegen aminosav-szennyezések kimutatása és meghatározása

Mint említettük, az érzékeny ninhidrin-reakció segítségével kromatografálás után az aminosavak igen kis mennyiségei is kimutathatók. Kimutatási határaikkal több szerző foglalkozott[10, 11]. Eredményeiket sikerrel reprodukáltuk. A reakció érzékenységének jobb kihasználása céljából a kromatogramot 10 percig 150°-os szárítószekrényben tartottuk előhíváskor.

Néhány itt kapott eredményünk a következő :

2. táblázat

Glicin	0,2 μg
Alanin	0,2 „
Hisztidin	2 „
Metionin	1 „
Fenilalanin	2 „

[10] *E. Lederer, M. Lederer :* Chromatography, Amsterdam, 1954.

[11] *R. J. Block, E. L. Durrum, G. Zweig :* A Manual of Paperchromatography and Paperelektrophoresis. New-York, 1955.

Ha a készítményből viszonylag nagyobb mennyiséget kromatografálunk, a kimutatás határa százalékosan is alacsony. Ezért megvizsgáltuk, hogy az aminosavak milyen nagy mennyiségei kromatografálhatók még anélkül, hogy a folt nagyon elhúzódna vagy szétterülne. Ezt az értéket „maximális futtathatósági határ"-nak neveztük, amelynek értéke — tapasztalataink szerint — fordítva arányos az illető aminosav R_f-értékével.

Néhány eredményünket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

	R_f	Maximális futtathatóság határa
Hisztidin	0,09	700 μg körüli érték
Glicin	0,16	500 „ „ „
Alanin	0,24	500 „ „ „
Metionin	0,42	350 „ „ „
Fenilalanin	0,50	350 „ „ „

Ezen maximális mennyiségek mellett modellkísérletünkben sikerrel mutattuk ki a többi aminosav fenti minimális mennyiségeit, amelyeket μg-ban és a vizsgált aminosavra vonatkoztatott százalékban kifejezve a 4. táblázatban foglaltunk össze.

4. táblázat

Vizsgált aminosav	Hozzákevert és kimutatott aminosav									
	Hisztidin		Glicin		Alanin		Metionin		Fenilalanin	
	μg	%	μg	%	μg	%	μg	%	μg	%
Hisztidin 700 μg	—	—	0,2	0,03	0,2	0,03	1	0,15	2	0,3
Glicin 500 μg	2	0,4	—	—	0,2	0,04	1	0,2	2	0,4
Alanin 500 μg	2	0,4	0,2	0,04	—	—	1	0,2	2	0,4
Metionin 350 μg	2	0,6	0,2	0,06	0,2	0,06	—	—	2	0,6
Fenilalanin 350 μg	2	0,6	0,2	0,06	0,2	0,06	1	0,3	—	—

Az idegen aminosav-szennyezések félkvantitatív meghatározásához azok előzetes azonosítása szükséges. Az aminosavak azonosítására elméletileg R_f-értéküket használható. Ez azonban sok tényezőtől függ[12] (oldószerösszetétel, hőmérséklet, a papiros minősége stb.), ezen tényezők állandó értéken való tartása nehézségekbe ütközik. Különösen nagy problémát okoz a papiros minősége, amely nemcsak márkánként, hanem gyártási szériánként is változik. A készítmény idegen aminosav-szennyezéseinek azonosítására kiválóan alkalmasnak találtuk az ismert összehasonlító készítményekkel történő párhuzamos futtatást. Esetünkben ugyanis kevés és viszonylag tiszta aminosavval dolgozunk, és így a fehérjehidrolizátumoknál fellépő zavaró hatások itt elmaradnak. A kromatogram előhívása 150°-os szárítószekrényben 10 percig történt. Jó szolgálatot tett a foltok színének és az előhíváskor tapasztalható, erőteljesebb hőhatásra bekövetkező színváltozásoknak megfigyelése és összehasonlítása is. Ehhez a vizsgálathoz a kromatogramot nyitott elektromos főzőlap fölé tartottuk. Különösen erőteljes színváltozást tapasztaltunk a hisztidin-foltok esetében.

Egyes szerzők[13] egy belső standard-nek nevezhető módszert javasolnak az azonosításra. Az aminosavat a papiroson csíkban széthúzzák és a csík végére cseppentik a vélt aminosav tiszta mintáját. Amennyiben e kettő nem különül el a futtatás során, a két anyag azonos. Erre a módszerre az említett zavaró hatások elmaradása miatt itt nincs szükség, másrészt a szennyezések kimutatásának érzékenysége a folt széthúzásával csökken.

A fentiek ismeretében az aminosav-szennyezések félkvantitatív meghatározását úgy végeztük el, hogy egymás mellett csökkenő mennyiségben (500—300—100—50 μg) vittük papirosra a készítményt és kromatografálás után megnéztük, hogy melyik esetben volt még kimutatható a szennyező jelenléte. Azonosítás után ennek kimutatási határát arányba állítottuk a készítmény itt felvitt mennyiségével és így kiszámítottuk a szennyezés százalékos mennyiségét.

Amennyiben a maximális futtatható mennyiség esetén sem tudtunk idegen aminosavat kimutatni, a készítményt „*papírkromatográfiásan tisztá*"-nak neveztük.

Módszerünket sikerrel alkalmaztuk néhány ipari aminosavkészítmény tisztasági vizsgálatára. Példaként megemlítjük egy szintetikus dl-triptofán analízisének eredményét.

5. táblázat

Szárítási veszteség	0,3%
Összes nitrogéntartalom alapján számolva a készítmény	99,1%-os
Glicin-tartalom	0,15%
Alanin-tartalom	0,15%
Triptofán-tartalom	98,5%
Összes aminosav triptofánban kifejezve	99,2%
Ammóniumsó nem mutatható ki	

Összefoglalás

A szerzők az aminosavak minőségének ellenőrzésére új eljárást dolgoztak ki. Az aminosavakat szennyezőiktől papírkromatográfiásan elkülönítik és a Kjeldahl-féle elv alapján mérik. Módszert dolgoztak ki a készítmény idegen aminosav-szennyezéseinek félkvantitatív meghatározására is. Az eljárásukkal vizsgált idegen aminosavakat nem tartalmazó készítmény jelölésére a „papírkromatográfiásan tiszta" jelzőt ajánlják.

[12] *G. Zimmermann*: Z. anal. Chem., *138*. 321. 1953.

[13] *M. Pichler Éva*: Cukoripari Kutató Intézet Közleményei, *1*. 1. 1955.

Über die Reinheitsprüfung von Aminosäurepräparaten. *E. Schulek* und *Z. L. Szabó*

Verfasser schlagen eine neue Art der Reinheitsprüfung von Aminosäuren vor. Die Untersuchungssubstanz wird von den Fremdaminosäuren papierchromatographisch geetrennt, in den entwickelten Flecken der Aminosäuren wird der Stickstoffgehalt bestimmt und daraus die Aminosäuremenge berechnet. Der Prozentgehalt an der Fremdaminosäuren in der Untersuchungssubstanz kann auf Grund der »oberen Grenze der Papierchromatographierbarkeit« angenähert bestimmt werden. Sind bei diesem Verfahren keine Fremdaminosäuren nachweisbar, so wird das untersuchte Präparat als »papierchromatographisch rein« berechnet.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1957. III. 15.

Adatok az alkálihidroxidok és alkálikarbonátok egymás melletti meghatározásához

BAKÁCSNÉ POLGÁR ERZSÉBET és SZEKERES LÁSZLÓ

Alkálihidroxidok és alkálikarbonátok egymás melletti meghatározására szolgáló csapadékos módszerünket már ismertettük[1]. A módszer lényege a következő: a vizsgálandó oldatban levő karbonátionokat $BaCl_2$-dal lecsapjuk, majd a jelenlevő hidroxilionokat — fenolftalein indikátor jelenlétében — $ZnCl_2$-oldattal titráljuk. Az eljárás sikeresen alkalmazható 0,1 n koncentrációban és kielégítő eredményeket ad még abban az esetben is, ha az oldatban a CO_3^{2-}-ionok mólkoncentrációja a OH^--ionok koncentrációjának kétszerese.

Jelen munkánkban azt vizsgáltuk, hogy a gyakorlatban szennyezésként leginkább előfordulható anionok hogyan befolyásolják a méréseket.

Vizsgálatainkhoz karbonátszegény nátronlúgból 0,1 n oldatot készítettünk és a törzsoldat 10 ml-es részleteit titráltuk. Két méréssorozatot készítettünk. Az első sorozatban a 10 ml 0,1 n NaOH-hoz 2 ml 0,1 m Na_2CO_3-oldatot és 7 ml 0,1 m $BaCl_2$-oldatot adtunk, és a különféle szennyező sókból 0,006 g-ot mértünk az elegyhez. A második sorozatban 10 ml 0,1 n NaOH-hoz 5 ml 0,1 m Na_2CO_3-oldatot 10 ml 0,1 m $BaCl_2$-oldatot adtunk és ugyancsak 0,006 g-ot mértünk a szennyező sókból. Mind a két sorozathoz vakpróbát is készítettünk szennyező sókat nem tartalmazó elegyekkel.

Vizsgálataink során a Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, $CH_3—COO^-$, PO_4^{3-}, F^-, $B_4O_7^{2-}$-ionok esetleges zavaró hatását kívántuk felderíteni. Megállapítottuk, hogy módszerünk a F^-, $B_4O_7^{2-}$, PO_4^{3-}-ionok jelenlétében nem használható, a többi anion jelenlétében azonban megnyugtató eredményeket ad.

Meg kell még említeni, hogy az NH_4NO_3-ot tartalmazó elegyek vizsgálatánál a mérhető hidroxilion-koncentráció valamivel kisebb az elméletileg számítottnál.

Egyes szennyezések, mint pl. Na_2SO_3, $NaNO_2$ a csapadék tömörülését és ülepedését meggyorsítják és ezzel a végpont észlelését megkönnyítik, különösen áll ez a K_2CrO_4-ra, amelynek sárga színe igen könnyen észlelhetővé teszi az indikátor színváltozását.

A mérés gyakorlati kivitelével kapcsolatosan meg kell jegyezni, hogy a titrálást eleinte gyorsan, de cseppegtetve a mérőoldatot (nem hirtelen nagy részletekben adagolva), a végpont előtt lassan, cseppenként kell végezni, mert az OH^--ionok deszorpciója miatt az elszíntelenedett elegy visszapirosodik. Ha a karbonát-ionok koncentrációja a hidroxilionok koncentrációjához viszonyítva nagy, (tehát jelentős mennyiségű $BaCO_3$ csapadék van jelen, pl. 10 ml 0,1 n NaOH és 6—10 ml 0,1 m Na_2CO_3) a titrálást az ekvivalenciapont körül óvatosabban kell végezni, mert különben 2—3 csepp mérőoldattal kevesebb fogy az elméletileg számítottnál.

Kísérleti rész

Szükséges kémszerek:

0,1 n $ZnCl_2$ mérőoldat. Vegytiszta ZnO sósavas oldásával készítettük (ügyelvén arra, hogy az oldat szabad sósavat ne tartalmazzon). Titere komplexon III oldattal ellenőrizhető.

0,1 n NaOH-oldat. Készítése karbonátszegény NaOH-ból történik Titerét beállíthatjuk pl. kénsavval fenolftalein indikátor mellett és $ZnCl_2$-os titrálással is. A kénsavas titrálások valamivel magasabb értékeket adnak, mint a $ZnCl_2$-os titrálások, mert savval a jelenlevő karbonátok felét is megtitráljuk, míg ellenben $ZnCl_2$-dal, $BaCl_2$ jelenlétében kizárólag a OH^--ionokat mérjük.

0,1 m $BaCl_2$-oldat

0,1 m Na_2CO_3-oldat

Fenolftalein 1%-os alkoholos oldata

A vizsgált szennyező sók megfelelő hígításban készült törzsoldatai.

Az oldatok kiforralt és lehűtött desztillált vízzel készülnek.

[1] *Szekeres L., Bakács-Polgár E.*: Z. anal. Chem., *156*. 194. 1957.

1. táblázat

Szennyező anyag neve	1. sz. mintára fogyott 0,1 n $ZnCl_2$-oldat ml-einek száma	ké.	1. sz. vak fogyás	ké.	2. sz. mintára fogyott 0,1 n $ZnCl_2$-oldat ml-einek száma	ké.	2. sz. vak fogyás	ké.
NaCl	9,40 9,45 9,43	9,43	9,40 9,45 9,50	9,45	9,40 9,40 9,42	9,41	9,40 9,43 9,45	9,43
KBr	9,45 9,45 9,48	9,46		9,45	9,45 9,45 9,43	9,44		9,43
KJ	9,48 9,50 9,45	9,48		9,45	9,45 9,45 9,45	9,45		9,43
$KClO_3$	9,70 9,80 9,80	9,77	9,75 9,78 9,80	9,78	9,75 9,75 9,73	9,74	9,75 9,75 9,80	9,77
$KBrO_3$	9,70 9,70 9,70	9,70	9,70 9,68 9,70	9,69	9,65 9,70 9,65	9,66	9,65 9,68 9,68	9,67
$KH(JO_3)_2$	9,70 9,70 9,80	9,69		9,69	9,70 9,65 9,70	9,68		9,67
K_2SO_4	9,68 9,66 9,70	9,68		9,69	9,65 9,63 9,63	9,64		9,67
K_2CrO_4	9,70 9,70 9,70	9,70		9,69	9,65 9,68 9,65	9,66		9,67
$Na_2S_2O_3$	9,68 9,68 9,65	9,67		9,69	9,65 9,65 9,63	9,64		9,67
Na_2SO_3	9,65 9,65 9,67	9,66		9,69	9,65 9,63 9,63	9,64		9,67
$NaNO_2$	9,70 9,70 9,68	9,69		9,69	9,68 9,68 9,66	9,67		9,67
NH_4NO_3	9,60 9,63 9,65	9,63		9,69	9,60 9,62 9,65	9,62		9,67
CH_3COONa	9,85 9,80 9,88	9,84	9,90 9,85 9,90	9,88	9,75 9,70 9,73	9,73	9,85 9,85 9,80	9,83

1. sz. minta : 10 ml 0,1 n NaOH
2 „ 0,1 m Na_2CO_3
7 „ 0,1 m $BaCl_2$
0,006 g szennyező anyag

1. sz. vakpróba :
1. sz. minta szennyező anyag nélkül

2. sz. minta : 10 ml 0,1 n NaOH
5 „ 0,1 m Na_2CO_3
10 „ 0,1 m $BaCl_2$
0,006 g szennyező anyag

2. sz. vakpróba :
2. sz. minta szennyező anyag nélkül

Az eljárás leírása

A vizsgálandó oldat összes alkalitartalmát metilnarancs indikátor jelenlétében 0,1 n savval megtitráljuk. A titrálás eredményéből kiszámítjuk, hogy maximálisan mennyi alkálikarbonát lehet az oldatban. A hidroxidtartalom meghatározásának céljából kb. 0,04 g NaOH-dal ekvivalens anyagot 10—15 ml CO_2-mentes vízben oldunk. Hozzáadunk annyi $BaCl_2$-ot (célszerűen 0,1 m-os oldatból), hogy az oldat lecsapása után kb. 0,10—0,15 g $BaCl_2$-ot tartalmazzon. A lombik tartalmát jól összerázzuk.

Az 1%-os fenolftalein-oldatból 1—2 cseppet használunk. (A sok fenolftalein a végpont észlelését zavarja.) A $BaCl_2$ hozzáadása után azonnal, állandó rázogatás közben, 0,1 n $ZnCl_2$ mérőoldattal elszíntelenedésig titrálunk. A végpont előtt pár csepp el az oldat hirtelen halvány rózsaszínű lesz. Ekkor pár pillanatig rázogatva a lombikot, a rózsaszín erősödik a OH^--ionok deszorpciója miatt. Az utolsó 2—3 csepp mérőoldatot lassan, a deszorpciót megvárva (másodpercek) adagoljuk.

Összefoglalás

Az alkálihidroxidok meghatározását alkálikarbonátok mellett csapadékos módszerrel végeztük el. A karbonátot $BaCl_2$-dal lecsaptuk és a hidroxilionokat $ZnCl_2$ mérőoldattal — fenolftalein indikátor jelenlétében — megtitráltuk.

A méréseket a Cl^--, Br^--, J^--, ClO_3^--, BrO_3^--, JO_3^--, SO_4^{2-}-, CrO_4^{2-}-, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}-, NO_2^--, NO_3^-- és az $CH_3—COO^-$-ionok nem zavarják.

Az eljárás akkor is pontos eredményeket ad, ha a karbonát-ionok koncentrációja kétszerese a hidroxil-ionok koncentrációjának.

Le dosage des hydrates alkalins en présence des carbonates alkalins par une méthode volumetrique (par précipitation). *É. Bakács-Polgár* et *L. Szekeres*

On fait le dosage des hydrates alkalins à la présence des carbonates alkalins par une méthode par précipitation. On précipite les ions CO_3^{2-} par $BaCl_2$ et puis on titre les ions OH^- par une solution titrée de $ZnCl_2$ en présence de la phtaléine comme indicateur.

Les ions Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, SO_4^{2-}, CrO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, NO_3^-, NO_2^- et CH_3COO^- ne gênent pas le titrage.

Ce procédé donne des bons résultats même dans le cas où la concentration des CO_3^{2-} ions est le double de celle des OH^-.

Budapest, Agrártudományi Egyetem, Általános Kémiai Tanszék.

Érkezett : 1957. III. 27.

Reszerpin és bomlástermékeinek papírkromatográfiás vizsgálata

(Előzetes közlemény)

BAYER JENŐ

Az irodalomban megtalálható *Rauwolfia* alkaloidok papírkromatográfiás vizsgálatát tárgyaló közlemények[1] egyike sem foglalkozik az egyes alkaloidokkal olyan szempontból, hogy vajon azok a tárolás során nem változnak-e meg, nem bomlanak-e el noha a kérdésnek gyógyászati szempontból nagy jelentősége van, mert az átalakulástermékek rendszerint nem rendelkeznek azonos farmakológiai hatással, mint a bomlatlan alkaloidok és sokszor a kémiai úton való kimutatásuk nehézségekbe ütközik, vagy egyáltalán nem lehetséges. A papírkromatográfiás vizsgálati mód kvalitatíve híven megmondja, hogy a vizsgálandó alkaloid ép, bomlatlan molekulából áll-e, vagy pedig részben vagy teljesen átalakulást szenvedett.

A reszerpin alkaloid stabilitási kérdésének vizsgálatához a következő papírkromatográfiás eljárást találtuk a legmegfelelőbbnek:

Kb. 6 × 28 cm méretű Schleicher—Schüll No. 2043/b vagy Macherey—Nagel No. 214 jelzésű papírt 30% formamid-tartalmú alkoholban 1 percig áztattunk (impregnáltunk), majd két szűrőpapír között leitattunk. Ezután 10—15 percig levegőn hagytuk állni, míg az alkohol teljesen elpárolgott, majd kb. 1%-os, frissen készített kloroformos reszerpin-oldatból 20—100 γ reszerpint vittünk fel az előre megjelölt starthelyre, kb. 0,6 cm átmérőjű foltban.

Kifejlesztőszerként formamiddal telített benzolt alkalmaztunk: 5 ml vegytiszta formamidot 50 ml tiofén-mentes benzollal 2 percig összeráztunk és az elkülönülés után a felső fázist beleengedtük a kromatografáló hengerbe. A reszerpin fényérzékenysége miatt sötétben, kb. 3 órán keresztül felfelé szálló kromatografálást végeztünk, majd a kromatogramot kb. 120 C° hőmérsékleten, levegőáramban megszárítottuk. A reszerpin uv. fény alatt sárgászöld színnel fluoreszkáló foltként kb. 0,5 R^f-értékkel jelentkezik. Nagyobb mennyiségű reszerpin esetén „farok" képződését észleltük. A kimutatás határa kb. 1 γ.

Vizsgálatainkhoz CIBA által gyártott „Reserpin cryst."-ot használtunk, amelynek fizikai állandói az irodalmi adatoknak mindenben megfeleltek.

A — konzerválószerként 1 tf.-% petrolétert tartalmazó — kloroformmal frissen készített reszerpin-oldat uv. fényben nem fluoreszkált és papírkromatográfiás képe — eltekintve a startnál maradó, valószínűleg nyomnyi idegen alkaloidtól származó szennyezéstől — egységesnek mutatkozott. Ugyanez a kloroformos oldat közvetlen fény kizárásával, néhány napos állás után sárgásbarnára színeződött és uv. fényben sárgászöld színnel fluoreszkált. További állás során az oldat színe és fluoreszkálása erősödött. A fenti papírkromatográfiás módszerrel követve a folyamatot, két bomlástermék megjelenését tapasztaltuk, kb. 0,03 és 0,9 R_f-értékekkel. A bomlási folyamat előrehaladása során a reszerpin mennyisége csökkent, a bomlástermékeké pedig — főleg a 0,9 R_f-értékkel rendelkező javára — megnőtt, a foltok méretéből és fluoreszkálásuk intenzitásából következtetve (1. ábra). Sav hatására (pl. kloroform helyett ecetsavban oldottuk a reszerpint) a fluoreszkálás azonnal bekövetkezik, és a bomlási folyamat meggyorsul.



a) b) c)

1. ábra
Reszerpin kloroformos oldata
a) frissen készített, b) 2 napos, c) 6 napos tompított fényben való állás után
A felvétel analitikai kvarclámpa alatt sárga színszűrővel készült

Több hetes állás után még nagyobb számú folt megjelenését észleltük.

Tekintettel arra, hogy a reszerpin észter típusú alkaloid[2], feltételezhető, hogy hidrolízis játszódik

[1] *F. A. Hochstein* et al.: J. Amer. Chem. Soc., *77.* 3551. 1955.
R. J. Boscott, A. B. Kar: Nature, *176.* 1077 1955.
J. Carol et al.: J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed., *45.* 200. 1956.
W. H. McMullen et al.: ibid. *44.* 446. 1955.
D. Banes et al.: ibid. *44.* 640. 1955.
D. S. Rao, S. B. Rao: ibid. *44.* 253. 1955.
M. M. Dhar et al.: J. Sci. Ind. Research, *14. B* 672. 1955.
L. Hörhammer et al.: Naturwiss., *39.* 553. 1952.

[2] *Bayer J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 355. 1956.

le és a reszerpin mellett reszerpsav és trimetoxibenzoesav képződik. *L. Dorfmann* és munkatársai[3] leírása alapján reszerpinből reszerpsavat és trimetoxibenzoesavat preparáltunk ki, azonban a két észlelt bomlástermék egyikkel sem volt azonos.

Kiszerelt készítmények (Serpasil, Rausedyl) vizsgálatára szintén használható a fenti módszer és segítségével eldönthető azok bomlott vagy bomlatlan volta.

A bomlástermékek azonosítására vonatkozó további kísérleteink folyamatban vannak.

Összefoglalás

Eljárást dolgoztunk ki a reszerpin alkaloid papírkromatográfiás vizsgálatára formamiddal impregnált papíron, formamiddal telített benzol oldószerrel. Állás során a reszerpin foltja mellett másik két folt megjelenését észleltük, mely bomlástermékek sem a reszerpsavval, sem a trimetoxibenzoesavval nem voltak azonosak. Azonosításukra további vizsgálatokat folytatunk.

Papierchromatographische Untersuchung von Reserpin und dessen Zersetzungsprodukten. (Vorläufige Mitteilung) *J. Bayer*

Reserpin erscheint mit einem Wert von $R_f = 0{,}5$ im mit Formamid gesättigten Benzolsolvent am — mit 30% Formamid enthaltenden Alkohol — impregnierten Papier. Während der Lagerung zersetzen sich Reserpin und Reserpinpräparate und die Flecken von zwei Zersetzungsprodukten erscheinen am Chromatogramm mit einem Wert von R_f 0,03 und 0,9. Diese Zersetzungsprodukte waren weder mit Reserpsäure noch mit Trimethoxybenzoesäure identisch. Weitere Untersuchungen zu ihrer Identifizierung sind im Laufe.

Budapest, Kőbányai Gyógyszerárugyár Analitikai Laboratóriuma.

Érkezett: 1956. X. 15.

[3] *L. Dorfmann* et al.: Helv. Chim. Acta, 37. 59. 1954.

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: 335—782
Készült 1200 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Budapest — 43265/57 — Felelős vezető: Bernát György

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

63. évfolyam, 1957. december

Adatok az alumínium anódikus sajátságaihoz

DOBOS DEZSŐ és SZÉKELY GYULA

1. Az anódpasszivitás jelenségének tanulmányozása alumínium anódnál

A passzivitás, mint valamely adott elektrokémiai folyamat gátlása, ismert s a gyakorlati élet számos területén felhasználásra kerülő jelenség. Fontos szerepet játszik a korrózióvédelemben, az elektrolitikus kondenzátorok előállításánál, s egyes szerkezeti anyagok megválasztásánál.

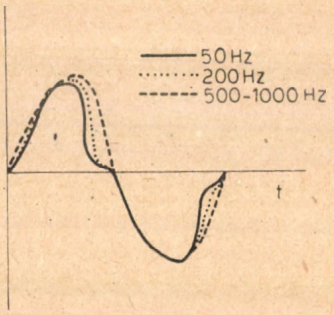
A fellépő gátló hatás magyarázatára számos elmélet ismeretes, melyek egyes speciális esetekre, anyagokra alkalmazhatók ugyan, azonban olyan elmélet, mely az egész jelenség egyértelmű átfogó magyarázatát adná, ez idő szerint nem ismeretes.

A passzivitásra való hajlam a körülmények megfelelő megválasztásánál többé-kevésbé kimutatható számos fémnél, legjellegzetesebben azonban az alumíniumnál jelentkezik. Az alumínium anódikus passziválásának ipari felhasználásánál stabil, összefüggő oxidréteg kialakítására törekszenek. Ilyenkor a formálást sztatikusan, s lehetőleg azonos áramsűrűséggel végzik. Az ehhez szükséges időt órákban, esetleg napokban mérik.

Elméleti szempontból érdekesnek látszott annak vizsgálata, hogyan zajlik le a folyamat dinamikus formálás esetén, a feszültség és az áramsűrűség állandó változtatásával, ha a t paramétert nem napokban, hanem a másodperc tört részeiben mérjük. Ehhez természetesen az ipari méreteknél nagyságrenddel nagyobb áramsűrűség alkalmazása vált szükségessé. Kérdéses volt továbbá, hogy pillanatszerűen, gyakorlatilag tehetetlenség nélkül áll-e be a passzív állapot, vagy az oxidréteg kialakulása záró irányban is kezdeti áramlökést eredményez-e. Sztatikus műszereknek a másodperc tört részei alatt lejátszódó jelenségek regisztrálására való alkalmatlansága miatt, oszcilloszkópos mérés látszott célszerűnek.

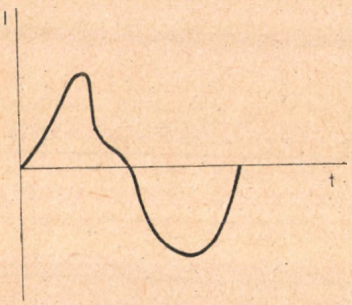
A jelenségnek periodikus, oszcilloszkópos mérésre alkalmas előállítása céljából, alumínium egyenirányító áramának megfelelő feszültségértékeket kapcsoltunk az oszcilloszkóp függőleges kitérítést szabályozó fegyverzetére. Váltakozófeszültség-forrásként egy EMG 1113 típusú, RC-rendszerű generátort használtunk. Mivel ez csak kis áramerősséggel terhelhető, a megfelelő áramsűrűséget extrém kis elektródfelület alkalmazásával biztosítottuk. Anódként 1 mm ∅-jű alumínium drótot, katódként 25 cm² felületű grafit lemezt alkalmaztunk. Az anódikus áramsűrűség, $D = 2$ A/cm² volt.

Nagyfrekvenciáknál (0,5—1,0 kC) az oszcilloszkóp ernyőjén szabályos szinusz-görbék jelentkeztek, a cella egyenirányító sajátságokat nem mutatott. A frekvencia csökkentésével a szinusz-görbék eltorzulását figyelhettük meg (1. ábra). Egészen kis



1. ábra

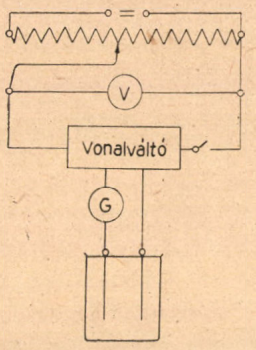
frekvenciáknál (100—30 Hz) a teljesen aszimmetrikussá váló görbék, a passziválódás lefolyására adtak felvilágosítást. A 2. ábra 35 Hz-es váltakozó árammal



2. ábra

fölvett oszcillogramot mutat. Záró irányban a áramerősség kezdeti maximum elérése után rohamosan csökken, jelezve a passzív állapot beálltát. A maximum kialakulása igazolta azon feltevésünket, hogy a passzív réteg kialakítása záró irányban is áramlökést eredményez.

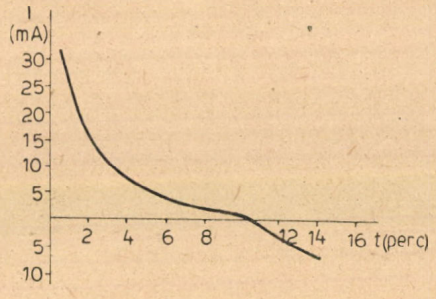
Ily módon a szakirodalomban szereplő, sztatikusan sok adat felvételével kapott, a passzivitásra jellemző görbét, dinamikus módon, egy lépésben határoztuk meg. A közölt diagram ugyan az áramerősség — idő összefüggést mutatja, azonban a feszültség — idő függvény ismeretében (váltóáramú szinuszos hullámról van szó), az említett görbe megszerkeszthető. A közölt diagram is felfogható feszült-



3. ábra

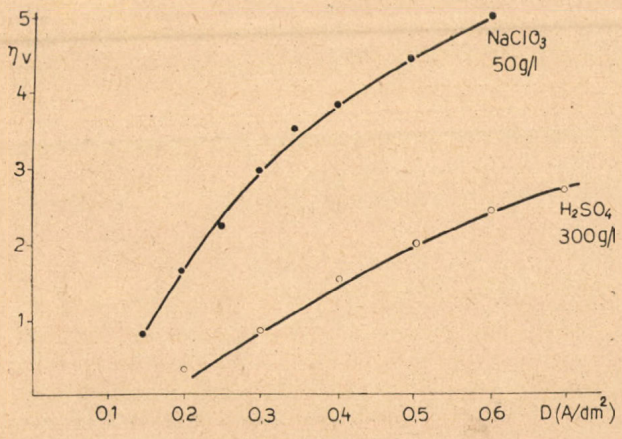
ség — áramerősség függvénynek, ha az abszcisszára fölvitt értékeket nem lineárisan, hanem szinuszosan változónak tekintjük.

A nyitó, második félperiódusban kezdetben az áramerősség rohamosabban nő, mint a váltakozóáram szinuszhulláma. Ez arra enged következtetni, hogy a polarizáló feszültség megszüntével, spontán is



4. ábra

megindul a depasszíválódás, melynek árama additíve járul a nyitó félperiódus szinuszosan változó áramához.



5. ábra

A depasszíválódási áramot később beigazolódott feltételezéseink értelmében, az adszorbeált oxigén redukciója és a felületi oxidhidrát-réteg kémiai potenciáljának negatívabbá válása szolgáltatta. A depasszíválódási áramra vonatkozó későbbi vizsgálataink, említettnek az idővel való exponenciális csökkenését mutatták, így érthető, hogy ennek deformáló hatása csupán a kérdéses félperiódus elején jelentkezik.

Az 1. ábrán látható szinusz-görbe eltorzulása az előbbiek értelmében szintén magyarázható. A záró (első) félperiódusban szabályos passzíválódási görbét láthatunk. A görbének a nyitó félperiódus végén történő letörését azzal magyarázhatjuk, hogy a katódon, illetőleg az anódon adszorbeált hidrogén, illetve oxigén durranógáz-elemet alkot. Mihelyt a szinuszosan változó polarizáló feszültség a durranógáz-elem elektromotoros erejével azonos nagyságrendűre csökken, ennek kompenzáló hatása lép előtérbe, s ez okozza a görbe említett letörését.

Az a tény, hogy nagy frekvenciáknál a cella nem egyenirányított, vagyis nem lépett fel passzíválódás, azt bizonyítja, hogy egy bizonyos minimális árammennyiség szükséges a passzív állapot létrejöttéhez.

A depasszíválódási áram feltételezésének igazolására és sajátságai tanulmányozására a 3. ábrán látható kapcsolást állítottuk össze. Vonalváltó kapcsolást alkalmazva, az alumíniumot anódként tartalmazó cellára egyenfeszültséget kapcsoltunk, majd a feszültség kiiktatásával egyidejűleg egy galvanométerrel a cellát rövidrezárva, valóban észleltünk a polarizáló áram irányával ellentétes áramlökést.

Az áramerősségnek időbeli változását a 4. ábra szemlélteti. A depasszíválódási áramerősség az idővel exponenciálisan csökken, majd negatívvá válik. A fellépő depasszíválódási áramot az anódtermékek redukciója, majd ennek negatívvá válását — mely a depasszíválódás befejeztét mutatja, — a fémalumínium anódikus szereplése okozza.

Említett kísérleti tények elméleti szempontból feltétlenül érdekes gyakorlati útmutatást adnak az elektrolitikus áramszaggatás megvalósításának lehetőségéhez. Ha alumíniumanódot s valamely más indifferens katódot tartalmazó cellára egyenfeszültséget kapcsolunk, akkor a kezdeti áramlökés után, az áthaladó áram erőssége gyakorlatilag zérusra csökken. Ha az anódot periodikusan depasszíváljuk, akkor az a cellán áthaladó depasszíválódás periódusának megfelelő lüktető egyenáramot eredményez. A depasszíválódás célszerűen megoldható egy indifferens segédelektród beiktatásával, melynek körébe egyenfeszültségforrást, egy kondenzátort és egy ködfénylámpát kapcsolunk. A kondenzátor kapacitásától függő bizonyos időközönként feltöltődik a ködfénylámpa gyújtási feszültségére, s ez a körön keresztül kisül. Ily módon a periódikus passzíválás és depasszíválás feltételei biztosítottak. A polarizáló feszültség megszüntével (vagy leárnyékolásával) fellépő spontán meginduló depasszíválás azért fontos, mert ez biztosítja, hogy a vezérlés, mely csupán az anód árnyékolására szolgál, minimális energiával megoldható. Másrészt, a megfelelő periódusban vezetett passzíválódás és depasszíválódás esetén, a folyamat bizonyos mértékig reverzibilissé

tehető, ily módon a passziválásra fordított energia egy részét a nyitó félperiódusban visszakapjuk.

Vizsgáltuk az oxigéntúlfeszültség — anódikus áramsűrűség összefüggést kénsav- és nátriumklorát-oldatban, s már viszonylag kis áramsűrűség esetén is, tetemes oxigéntúlfeszültséget észlelhettünk (5. ábra). Bár a felületi oxidréteg sok esetben fémleválási túlfeszültséget okoz, az észlelt oxigéntúlfeszültség kialakításában valószínűleg az ohmikus túlfeszültségi összetevő dominál, és ezért az alumínium anód oxidációs reakciókra előnyösen nem alkalmazható.

2. Kísérletek alumínium anódú galvánelemekkel

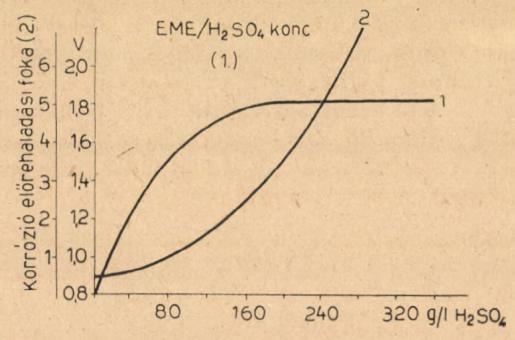
Galvánelemek anódját tekintve, a fejlődés folyamán a cink szinte monopolisztikus helyzetbe jutott. Ez a körülmény a cink elektrokémiai sajátságaival indokolható. Elegendően negatív elektródpotenciálja mellett, tetemes hidrogéntúlfeszültséget mutat. Ez megakadályozza a nyilt áramköri oldódást, korróziót, így raktárképességet biztosít.

A cink felsorolt tulajdonságaival ez idő szerint sem versenyezhet más fém, csupán a világ cinkkészletének rohamos csökkenése terelte a kutatók figyelmét más, így elsősorban a könnyűfémek és egyes alkálifémek felé. Ezek elektronegatív voltuk és kis egyenértéksúlyuk miatt számos előnnyel kecsegtetnek, amennyiben az önkisülés kiküszöbölhető.

Számunkra, hazánk nyersanyag adottságait tekintve, különösen az alumíniummal kapcsolatos konstrukciók érdekesek. Az alumínium —1,67 V standard potenciálja és 9 g-os elektrokémiai egyenértéke, már többeket csábított az elemkészítés gondolatára[1, 2, 3], azonban agresszív alkotórészeket tartalmazó oldatokban (nagy hidrogénion- vagy halogénion-koncentráció), a fokozódó önkisülés, ellenkező esetekben az anódpasszivitás fellépése jelentett csaknem leküzdhetetlen nehézségeket. Az ilyen irányú eddigi munkák főleg elméleti értékűeknek bizonyultak. A gyakorlati igényeket is kielégítő, nagyiparilag gazdaságosan gyártható konstrukció — tudomásunk szerint — nem ismeretes.

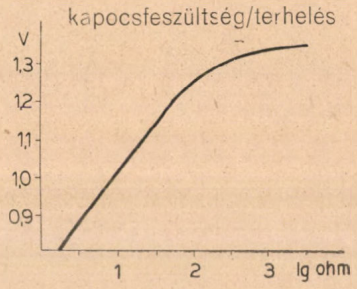
Méréseinket Poggendorf típusú, krómsav alapú elektrolitot, alumínium anódot és grafit katódot tartalmazó elem tanulmányozásával kezdtük. Kísérleti cellánkat egy 500 ml-es hengerpohárba építettük. 25 cm^2 felületű anódot és 30 cm^2 felületű katódot használtunk. Az elektródok 5 cm-nyire voltak egymástól. Az elektrolitoldat térfogata 250 ml volt.

Szükségesnek látszott a működési mechanizmus és az optimális elektrolitösszetétel tisztázása. A krómsav mennyiségének tág határok közötti változtatása sem a kapocsfeszültségre, sem a terhelhetőségre érdemi befolyást nem gyakorolt. Annál lényegesebb az egyes adalékanyagok, így a kénsav és a halogének hatása. A kénsavkoncentráció növekedésével nő az elektromotoros erő is, azonban a korrózió is rohamosabb (6. ábra). Hasonló, bár



6. ábra

nem ennyire extrém hatást gyakorol a halogének adagolása is. Optimálisnak a literenként 140 g CrO_3-ot, 50 g H_2SO_4-at és 15 g NH_4Cl-ot tartalmazó elektrolitoldat bizonyult. Az ilyen összetételű, és az ismertetett nagyságú elektródokat tartalmazó cella kapocsfeszültség — terhelés összefügését mutatja a 7. ábra.



7. ábra

A feltűnően csekély terhelhetőséget a működési mechanizmus magyarázza. A bruttó reakcióegyenlet

$$2\,Al + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 2\,Al^{3+} + 7\,H_2O$$

nem ad felvilágosítást a kétségtelenül bonyolultabb részfolyamatokra. Az anódfolyamat minden bizonnyal az alumínium oxidációja, s ez a fém oldódásától térben és időben elkülönülten játszódik le. (Más esetben, például cinknél az anódikus oxidáció, illetve az oldódás gyakorlatilag ugyanazt jelenti.)

A primer folyamat összefüggő, kompakt, valószínűleg kristályos Al_2O_3-réteg kialakulása. Az oldatban jelenlevő hidrogénionok és egyes anionok hatására ez fokozatosan bázikus hidroxiddá alakul, majd hidrolizál az anód felületéről. A folyamatot az alábbi egyszerűsített szkéma szemlélteti:

$$Al_2O_3 + x\,H^+ \longrightarrow Al_2O_{3-x}(OH)_x$$

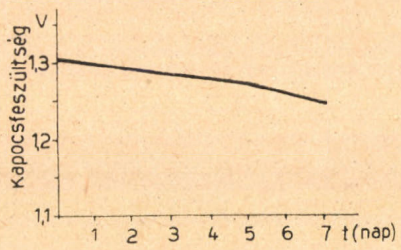
$$Al(OH)_3 + 2y\,H^+ + y\,SO_4^{2-} \longrightarrow Al(OH)_{3-y}(SO_4)_y + 2y\,H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Al^{3+} + 3/2\,SO_4 + 3\,H_2O$$

Az összsebességet a leglassúbb részfolyamat, vagyis a hidrolízis sebessége határozza meg. Az elem egyenletes áramszolgáltatása az oxidképződés és a hidrolízis stacioner egyensúlyát feltételezi. Fentiekkel jó egyezést mutat az elem csekély, szűk határok között mozgó terhelhetősége, s az, hogy száraz kivitelben csupán feszültségszolgáltatásra alkalmas.

[1] *M. L. Jumau:* Revue Géneral de l'Électricité, *59.* 377. 1950.
[2] *P. L. Howard:* J. Electrochem. Soc., *99.* 333. 1952.
[3] *R. Audubert:* 919.084. sz. francia szabadalom.

Az a tény, hogy a grafitrúd és az alumínium lemez összeérintésekor rövidzárlati jelenségek nem észlelhetők,[4] szintén a dielektromos oxidréteg létezését támasztja alá. A felületi réteg kémiai elemzésekor, abban SO_4^{2-}-, CrO_4^{2-}-, Cl^-- és Cr^{3+}-ionok voltak kimutathatók, azonban a kötés jellegét (adszorpció, kemiszorpció, esetleg más elektrosztatikus vagy vegyértékerők) nem sikerült megnyugtatóan tisztáznunk. Valószínűleg a röntgendiffrakciós vizsgálat is nehézségekbe ütközne, mivel több fajta, különböző kémiai összetételű és kristályszerkezetű réteg szuperpoziciójával kell számolnunk.



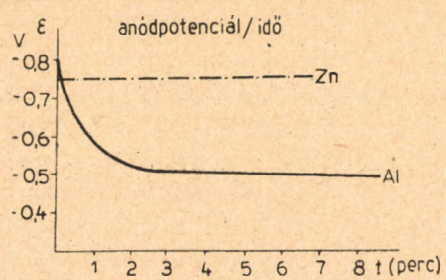
8. ábra

Az ismertetett cella kisütési adatait a 8. ábra szemlélteti. Nyolc napon át 100 ohm ellenállással folytonosan terhelve, 1,32 V-tól 1,24 V-ig csökkenő feszültséget mértünk. Az alumíniumra számított áramkihasználás 32% (a görbe grafikus integrálásával), ami erős önkisülésre utal. Ezért csak szétszedve, aktiválandó elemként kerülhetne raktározásra.

Más oldatokkal kísérletezve halogének jelenlétében, megfelelő önkisülést gátló anódikus inhibitor felkutatása nem vezetett eredményhez. Bórsav, borax és glikokoll különböző p_H-ra pufferolt elegyével nem sikerült 1,1 V-nál nagyobb elektromotoros erőt elérnünk. Másrészt az anódpotenciál időben történő nemesedése az elektromotoros erő további csökkenéséhez vezetett.

Mivel az alumíniumot gyakorlatilag használható módon közvetlen úton áramtermelésre felhasználni nem sikerült, nem látszott érdektelennek közvetett módszerek vizsgálata.

Cinkbevonatú alumíniumserleges elemek készítésével hazánkban már foglalkoztak[5, 6]. A megoldás cinktakarékosságot célzott. A cinknek áramtermelés szempontjából inaktív, csupán szerkezeti anyagként szereplő részét volt hivatva helyettesíteni a külső alumínium burkolat.

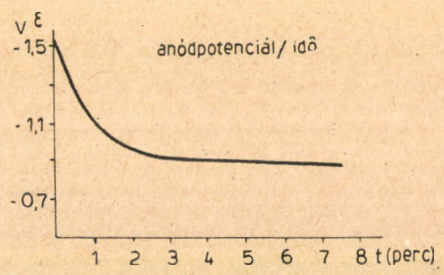


9. ábra

Néhány — a cellák vizsgálata közben észlelt — jelenség arra utalt, hogy eddig még nem teljesen tisztázott módon, az alumínium is részt vesz az anódfolyamatban. Ezért tűztük ki a jelenség részletesebb vizsgálatát.

Méréseinket 1 mólos $MgCl_2$-ban végeztük. Az oldatba mártott alumínium lemez (telített kalomel elektródhoz viszonyított) potenciáljának időbeli változását a 9. ábra mutatja. A potenciál változása az atmoszferiliák alatt kialakult oxidréteg vastagodását, helyesebben kompaktabbá válását indikálja. Az aszimptota által definiált, adott körülmények között állandó érték az egyensúly beálltára utal, mely egyensúly nem a fémfelület, hanem az oxidréteg és az oldat között értendő. Ugyancsak a 9. ábra tanúsága szerint, ugyanezen oldatba mártott cinklemezen gyakorlatilag ingadozás nélkül az egyensúlyi elektródpotenciál mérhető.

Érdekes jelenség észlelhető cinkkel borított alumínium lemez potenciálviszonyainak tanulmányozásakor. (A cinkréteget mártó cinkfürdőből cementáltattuk az alumínium felületére.) Mérési eredményeinket a 10. ábra tünteti fel. Látható,



10. ábra

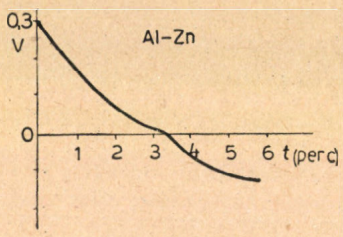
hogy a görbe igen nagy, az alumínium egyensúlyi elektródpotenciál-értékéhez közelálló, negatív értékről indul, majd az időben rohamosan csökkenve, aszimptotához tart. Az aszimptota mindkét tiszta komponensnek előzőekben külön-külön mért potenciálértékénél negatívabbnak bizonyult (vö. a 9. ábrával). A cink egyensúlyi értékénél negatívabb elektródpotenciál feltétlenül más folyamatot, az alumínium oldódását indikálja. A felületi cinkréteg ily módon az alumínium lemez aktivátoraként szerepel, s egyben rámutat arra, hogy az előzőekben alumíniumon mért potenciál nem egyensúlyi érték, hanem éppen a cinkbevonat által részben kiküszöbölt gátlási folyamat eredménye. Vagyis az alumínium —1,67 voltos standard potenciálja nem fiktív, hanem valójában létező érték, mely azonban csak a passzivitást létrehozó tényezők teljes kiküszöbölésével, határértékként érhető el.

A cinkréteg aktiváló hatása azzal magyarázható, hogy kezdetben az inhomogén felület lokálanódjain cinkionok mennek oldatba. A párhuzamosan lejátszódó katódfolyamat az alumíniumoxidhidrát kémiai potenciáljának negatívabbá válása. Ismeretes,[7] hogy

[4] *Dobos D.*: Magy. Kém. Lapja, *8.* 300. 1953.
[5] *Bártfai B., Bártfai M., Dobos D.* és *Skuteczky E.*: Újítók Lapja, 1953. május 5.
[6] *Skuteczky E.*: Magy. Híradástechnika, *6.* 118. 1955.
[7] *Székely Gy.*: Előadás 1955. március 5.-én Veszprémben, az „Egyetemi Napok" alkalmával.

a passzív rétegre ható katódikus lökés az ekvivalensnél lényegesen nagyobb aktiváló hatást fejthet ki. Ez valószínűleg a szerkezet fellazításával kapcsolatos. A továbbiakban, ezekben az előzőleg katódként szereplő aktivált gócokban indul meg az alumínium oldódása.

Jóllehet a makroszkópos észleletek nem általánosíthatók korlátlanul szubmikroszkópos viszonyokra, fenti elképzelés egyszerű kísérlettel igazolható. Azonos elektrolitoldatba helyezett cink és alumínium lemezt 500 ohmos ellenállással rövidrezárva, a két lemez közti potenciálkülönbség időtől való függését mérjük. Az összefüggést a 11. ábra



11. ábra

szemlélteti. Látható, hogy kezdetben az alumínium mintegy 300 mV-tal nemesebbnek mutatkozik a cinknél, tehát katódként szerepel. Azonban éppen a katódfolyamat következtében aktiválódik, potenciálja negatív irányban tolódik el, a két fém közötti potenciálkülönbség csökken, majd negatívba csap át, vagyis az alumínium az egyensúlyi feltételeknek megfelelően, anódként viselkedik. E makroszkóposan észlelt eredmény, a nagyszámú mikrofolyamat statisztikusan megnyilvánuló eredőjeként értelmezhető.

Ismertetett kísérleti adataink nagymértékben valószínűsítik, egy az anódpasszivitást általánosan magyarázó elképzelés helytállóságát. A passzivitás okozta, az egyensúlyinál lényegesen pozitívabb elektródpotenciál kialakulását a Poggendorf-elemen tanulmányozott oldódásmechanizmus indokolja. A feltételezett

$$Al \longrightarrow Al_2O_3 \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow Al^{3+}$$

folyamat következtében a fém kristályrácsának atomjai s a hidratált ionok közötti kémiai potenciálkülönbségnek csupán egy része, a hidrolízis folyamán felszabaduló energiamennyiség hasznosítható áramtermelés szempontjából. A másik rész, a közbeeső termék, Al_2O_3 képződésekor termikus energiává alakul. Így az alumínium anódpotenciáljának adott körülmények közötti értékét elsődlegesen a felületi oxidréteg hidrolízisét befolyásoló tényezők definiálják. Méréseink szerint azonban, híg oldatokban az alumínium-ionok aktivitásának tízszeres változtatása 18 mV-os anódpotenciál-eltolódást eredményez. A feltétlenül figyelemre méltó, s csupán híg oldatokban észlelt jelenség, a felületi oxidhidrátréteg és az alumínium-ionok közötti egyensúlyra utal, s egyben lehetőséget ad az alumíniumra vonatkozó Nernst-formula felállítására.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a + f(c)$$

Ahol $f(c)$ adott körülmények között állandó, elsősorban a hirdrolízist befolyásoló agresszív ionok koncentrációjától függő, az E abszolút nagyságát megszabó tényező. A függvény elméleti úton történő, pontos meghatározása a hidrolízis kinetikai és termodinamikai tanulmányozása révén várható. Az alumíniumon mért potenciálértékek reprodukálhatatlansága ugyanis valószínűleg a hidrolízis körülményeinek különbözőségében leli magyarázatát.

Ismertetett elképzeléseink főleg kvalitatív jellegűek. A pontosabb mennyiségi, elsősorban termodinamikai és kinetikai alapon álló számítások még kezdetieknek mondhatók. E számos nehézséget rejtő, de érdekes munka elvégzése képezi legközelebbi feladatunkat.

Összefoglalás

Dolgozatunk első részében az alumínium anódpasszivitásának vizsgálatával kapcsolatos kísérleti eredményeinket közöljük. A passzivitásra jellemző görbét, oszcilloszkópos úton, dinamikus módon, egy lépésben határoztuk meg. Vizsgáltuk a depasszválódási áramot, és szerintünk azt az adszorbeált oxigén redukciója és a felületi oxidhidrát-réteg kémiai potenciáljának negatívabbá válása szolgáltatja. Nagyfrekvenciás váltakozó feszültség alkalmazásakor nem lép fel passzválódás, a cella egyenirányító jelleget nem mutat. Ez bizonyítja, hogy egy bizonyos minimális árammennyiség szükséges a passzív állapot létrejöttéhez. Vizsgálataink eredménye alapján, az alumínium anód oxidációs reakciókra előnyösen nem alkalmazható.

Dolgozatunk második részében krómsav alapú elektrolitú, alumínium anódú és grafit katódos elemek működésével foglalkozunk. Tisztázzuk a működési mechanizmust. Foglalkozunk a felületi cinkréteggel borított alumínium lemez elektrokémiai sajátságaival. Magyarázzuk a felületi cinkréteg aktiváló hatását és az alumínium potenciáljának negatívabbá válását.

Data about anodical properties of alumínium.
D. Dobos and *Gy. Székely*

The authors report results of experiments concerning anodic passivity of aluminium.

The curve characterising passivity was determined dynamically using a cathode ray oscilloscope.

Depassivating current was observed and analized. It was found to be caused by the reduction of adsorbed O_2, alumina, and oxidhidrate film. Using high frequency alternating current, no passivity and therefore no rectifying character was observed: a minimal electrical charge is needed to the formation of the passive film.

The second part of the paper deals with the functioning of batteries consisting of an aluminium anode, graphite cathode and chromic acid as electrolite. It clears up the functioning mechanism. It deals with the electrochemical properties of zinc plated aluminium sheet, explains the activating effect of the surface zinc plate, and changes of potential of aluminium towards the negative direction.

Veszprémi Vegyipari Egyetem Fizikai Kémia Tanszéke.

Érkezett: 1956. VI. 23.

A korszerű cink—ezüst akkumulátor

ZÖLD ERNŐ és KISS LÁSZLÓ

A külföldi szaklapok hirdetési rovatában egyre gyakrabban jelennek meg a különleges teljesítőképességű cink—ezüst akkumulátorról szóló hirdetések.

Hazai viszonylatban a Budapesti Műszaki Egyetem Elektrokémiai Tanszéke foglalkozott először ezzel az akkumulátorral és a megszerzett tapasztalatok alapján készültek az első ipari példányok.

A feltöltött akkumulátor negatív sarkának aktív anyaga fém cink, a pozitív sarkot ezüstoxid alkotja, az elektrolit káliumcinkátot tartalmazó káliumhidroxid-oldat. Kisütéskor a negatív sarkon feltevések szerint káliumcinkát, cinkhidroxid és cinkoxid keletkezik, a pozitív sarok aktív anyaga fémezüstté redukálódik. Az elektródokat rendszerint celofán vagy más mikropórusos diafragma választja el egymástól. *H. André*[1] az alábbi egyenletekkel fejezi ki a folyamatot :

$$2\,Zn + 2\,KOH + Ag_2O_2 \longrightarrow Zn + Zn(OK)_2 + H_2O + Ag_2O$$

$$Zn + Zn(OK)_2 + Ag_2O \longrightarrow ZnO + Zn(OK)_2 + 2\,Ag$$

Az első egyenlettel kifejezett reakciónak kb. 1,88 V, a másodiknak kb. 1,58 V elektromotoros erő felel meg.

Az akkumulátor kapocsfeszültsége terheléstől függően 1,5 V.

Általános ismertetés

A cink és ezüst elektródok akkumulátorokban való felhasználásának gondolata elég régi keletű. *Clarke* 1883-ban itatós papírba csomagolt cinkelektródokat és káliumhidroxidot tartalmazó akkumulátort szabadalmaztatott[2]. Később *Jungner* a Cu | OH^- | Ag kombinációt szabadalmaztatta[3].

Hosszú ideig több szabadalmi bejelentés[3] történt ezen a téren, és mások is vizsgálták a cinknek és ezüstnek akkumulátorokban való felhasználását[4, 5], de iparilag nem gyártottak akkumulátort. Jelentős *H. André*nak[1, 6] munkássága, aki már a második világháború alatt rövid élettartamú működőképes akkumulátorokat állított elő. A második háború alatt Franciaországban huszonötezer ilyen akkumulátor készült[7].

Több kutató régóta tanulmányozta az ezüst oxidációját és redukcióját lúgos oldatban[4, 8, 9, 10, 11]. A potenciállépcsőkre vonatkozó tulajdonságokra a kutatók véleménye megegyezik, eltérők a felfogások a lehetséges oxidok szerkezetére és vegyértékére vonatkozóan. *Luther* és *Pokorny*[8] normál nátriumhidroxid-oldatban vizsgálták az ezüstoxidok elektrokémiai viselkedését. Platina lemezen előállított ezüst bevonatot kb. 0,25 mA/cm² áramsűrűséggel anódosan, majd katódosan polarizálták és a potenciál változását normál hidrogén elektródhoz viszonyítva mérték. Az oxidáció és redukció potenciálgörbéje két lépcsőt mutatott. Az első lépcsőn, mely Ag_2O összetételű ezüstoxid potenciáljának felel meg, a töltés, illetve a kisütés megszakítása után 1,17 V nyugalmi potenciál állott be (1. ábra). A második lépcsőn, mely AgO (vagy mások szerint Ag_2O_2) „peroxid" összetételű ezüstoxid nyugalmi potenciálja 1,41 V. A kémiai úton előállított Ag_2O és AgO (illetve „peroxid" Ag_2O_2) potenciálja megegyezik a fenti értékekkel.

Ezüstnitrát vagy ezüstszulfát oldataiból anódosan leválasztott oxid nyugalmi potenciálja 1 normál nátriumhidroxid-oldatban 1,57 V. Ennek a oxidnak feltételezett összetétele Ag_2O_3. Ilyen oxidot lúgos oldatban végzett oxidációval *Pokorny* és *Luther* nem tudtak előállítani, feltételezik, hogy az AgO és Ag_2O_3 összetételű oxidokban az ezüst 2, illetve 3 vegyértékű.

F. Jirsa a Fe | 1 n NaOH | Ag rendszert vizsgálta és megállapította, hogy az ezüst először Ag_2O-dá, majd Ag_2O_2-dá oxidálódik[9]. A második oxidációs lépcsőt az „ezüstperoxidnak" tulajdonítja. Különböző áramsűrűségekkel felvett kisütési és töltési görbékből az állapítható meg, hogy kisütés alkalmával az Ag_2O_2 lépcső lényegesen rövidebb, mint töltéskor.

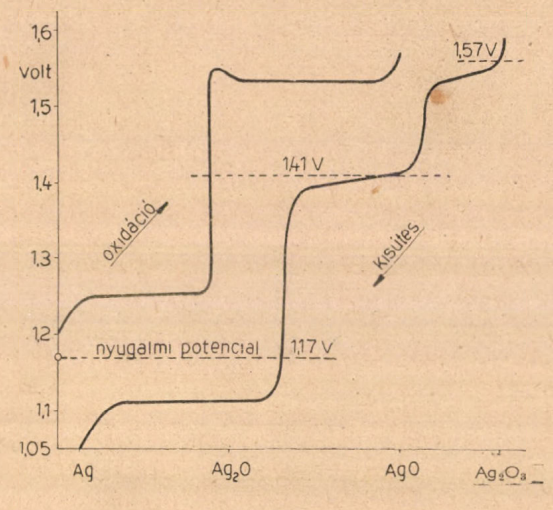
Denison[11] száraz elem depolarizátoraként kívánja az ezüstoxidot alkalmazni, ezért 25%-os káliumhidroxid-oldatban cink segédelektróddal tanulmányozta az oxid viselkedését. Egy cm² felületű platina hálóra kémiai úton előállított ezüstoxidot (Ag_2O) préselt és azt két nikkel lemez között oxidálta és redukálta.

Az Ag_2O anódos oxidációjából keletkezett vegyületet Ag_2O_2 képlettel jelöli. A vegyületet peroxidnak nevezi, és ezt röntgenvizsgálatokkal igazolja. A peroxid lépcső — az áramsűrűségtől függően —

[1] *H. G. André* : Bull. Soc. Franc. Electriciens, *1.* 132. 1941.
[2] *C. L. Clarke* : angol szabadalom, 1932. (1883-ból).
[3] *E. W. Jungner* : német szabadalom, 110 210, USA szabadalom 670 024, 692 298.
W. Fairweather : angol szabadalom, 8365.
H. C. Hubbel : USA szabadalom 793 078, 897 833, angol szabadalom 17 331.
D. P. Perry : USA szabadalom, 942 279.
W. Morisson : USA 976 092, angol szabadalom, 18 360.
I. N. Brönsted : angol szabadalom, 16 471.
F. P. Habicht : angol szabadalom, 15 364.
L. A. Levy and *Almeida Accum. Ltd.* : angol szabadalom, 298 289.
J. J. Drumm : angol szabadalom, 335 587, 365 125.
P. Antebi : francia szabadalom, 766 334. (Ez az összefoglaló J. Electrochem. Soc., 1952. 201 C oldalon is megtalálható.)
[4] *K. Kinoshita* : Bull. Chem. Soc. Japan, *12.* 164. 366. 1937. ; *15.* 59. 82. 1940.
[5] *I. G. Zimmermann* : Trans. Electrochem., *15.* 231. 1935.
[6] *H. G. André* szabadalmai : francia : 813 319, 824 022, 831 282, 926 470, 972 362, USA : 2 594 709, 2 594 714, 2 317 711.
[7] *C. L. Chapmann* : Electrical Review, 1950. február 24.
[8] *R. Luther* und *F. Pokorny* : Z. anorg. Chem., 290. 1908.
[9] *F. Jirsa* : Z. Elektrochem., 33. 129. 1927. ; Z. anorg. und allg. Chem., *148.* 130. 1925. ; 158. *33.* 1926.
[10] *P. Delahay* és munkatársai : J. Elektrochem. Soc., *98.* 65. 1951.
[11] *J. A. Denison* · Trans. Electrochem. Soc., *90.* 387. 1946.

az elméleti amperóra kapacitás 30—35%-ának a betöltése után jelentkezett. *Pokorny* és *Jirsa* eredményeivel ellentétben, *Denison* kisütési görbéi nem mutatják az $Ag_2O_2 \longrightarrow Ag_2O$ potenciállépcsőt. Az elektród teljes kapacitását az Ag_2O potenciálon adja ki.

Neiding és *Kazarnovszkij*[12] szovjet kutatók 10%-os ezüstnitrátot tartalmazó oldatból anódos oxidációval Ag_7NO_{11} összetételű fekete kristályokat állítottak elő. Ezeket forró vízzel megbontották és így AgO összetételű ezüstoxidot készítettek. Az AgO híg savakkal nem fejlesztett hidrogénperoxidot. A móltérfogat változása ($2\,AgO \longrightarrow Ag_2O$) 1 milliliter, míg a peroxidok keletkezése általában 4—6 ml móltérfogatváltozással jár. A fenti módszerrel készített ezüstoxid mágneses momentuma nulla, ellentétben a normális Ag(II) vegyületekkel. A szovjet szerzők véleménye szerint a kérdéses vegyület képlete AgO, tehát nincsen peroxid kötésről szó. Szerintük az



1. ábra

AgO rácsban az ezüstnek három vegyértéket kell tulajdonítani: két vegyérték az oxigén lekötésére szolgál, egy pedig a többi ezüst atomokkal létesít kapcsolatot.

A fentiekben ismertetett vizsgálatok alapján a magasabb vegyértékű ezüstoxidok kérdését nem tekinthetjük teljesen tisztázottnak.

Az ezüstnek lúgos oldatban elektródként való felhasználását lehetővé teszi az ezüstoxid rossz oldhatósága és állékonysága.

Johnston és társai[13] szerint az Ag_2O oldhatósága 1 n lúgban $2 \cdot 10^{-4}$ g-egyenérték, 6 n lúgban kb. $5 \cdot 10^{-4}$ g-egyenérték. Különböző elektrolitoknak lúghoz való adagolása a fenti szerzők vizsgálata szerint az ezüstoxid oldhatóságát lényegesen nem befolyásolja. *F. Jirsa*[9] ezzel szemben azt tapasztalta, hogy K_2CO_3 hatására a lúgoldat megfeketedett a kolloid ezüstoxidtól. Tapasztalata szerint ez a jelenség K_2SO_4 hatására még akkor is megszűnt, ha a lúg teljesen elkarbonátosodott. Az ezüstoxid oldódása káros hatású az akkumulátor működésére, mert a cinkelektródra vándorol és ott önkisülést okoz. Egyes kutatók véleménye szerint[14] ezüstnyomok jelenlétében a cink morzsalékosan válik le az elektródon és ezért korán tönkremegy.

Az ezüstoxidok 20—40% KOH-oldatban még hosszú idő után sem bomlanak észrevehetően. Ezt bizonyítják *Denison*, *Noyes* és társainak vizsgálatai[11, 15].

A cink—ezüst akkumulátornak kétségkívül egyik legkényesebb része a cinkelektród. Az akkumulátor élettartama, a „ciklus bírása" szempontjából döntő fontosságú a cinkelektródok reverzibilis működése. Több szabadalom ismeretes, mely a reverzibilis cinkelektród előállítását célozza, az irodalom azonban az ezzel kapcsolatos vizsgálatokat nem említi. Lúgos oldatokból, különösen ha nagy az áramsűrűség, a cink általában morzsalékos, laza szerkezettel választható le. Ez a jelenség az akkumulátor működésekor súlyos hibákat okozhat: belső zárlat, anyagveszteség stb.

Az irodalomból több olyan közlemény ismeretes, melyeknek szerzői galvanotechnikai szempontból vizsgálták a cinknek lúgos oldatokból való leválasztását. *N. T. Kudrjavcev*[16] 2 n KOH-oldatból állított elő cinkbevonatot. Szerinte a morzsalékos, laza szivacsos szerkezetet a cink—cinkát rendszerben keletkező diszperz cinkszemcsék okozzák. Ezek a fémrészecskék redukció alkalmával ráülnek a katód felületére és lokális áramsűrűség-növekedést idéznek elő. Azt tapasztalta, hogy higany, ólom, ón hatására a laza morzsalékos szerkezet kisebb mértékű lesz, mert a felsorolt fémek elektropozitívabbak lévén, a diszperz cinkszemcsékre kicementálódnak és azokat oldatba viszik. Valószínűleg hasonló eredményt kívánnak elérni azok a szabadalmak is, melyek az elektród anyagához ólmot, ónt, higanyt stb.-t kevernek[17].

Nem teljesen tisztázott kérdés az anódos folyamat alkalmával oldatba jutott cinkionok sorsa. *Desphande*[18] vizsgálatai szerint 1—6 n káliumhidroxid-oldatban a cink részben kolloid $Zn(OH)_2$, részben K_2ZnO_2 alakjában, 8—14 n KOH-oldatban mint K_2ZnO_2 van jelen. *Dirkse*[19] $Zn(OH)_4^{2-}$ komplex ion jelenlétét tételezi fel. *H. André*[1] véleménye szerint kisütéskor a cink egy része cinkoxiddá alakul, ha a KOH-oldat—cink arányt csökkentjük. Pl. ha egy 10 amperórás cella kb. 40 g 40%-os KOH-ot tartalmaz, akkor ez a lúgmennyiség — az elektródfolyamat végtermékeként K_2ZnO_2-ot feltételezve — kb. 3 g cinket képes oldani,[20] illetve 2,5 amperórát szolgáltatni. A cink—ezüst lúgarányának növelésével az előbbi változatlan mennyiségű elektolitot alkalmazva a 10 amperórára méretezett cellából rövidült élettartammal 16—18 amperóra is kivehető. Ebben

[12] *Neiding* és *Kazarnovszkij*: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, LXXVIII. 4. 713. 1951.

[13] *J. Johnston* és munkatársai: J. Amer. Chem. Soc., *55*, 2311. 1933.

[14] *E. Raub* és munkatársai: Z. Elektrochem., *48*. 343. 1942.

[15] *A. A. Noyes* és munkatársai: J. Amer. Chem. Soc., *59*. 1326. 1937.

[16] *N. T. Kudrjavcev*: Trudii szovescsánija po elektrohimi, 1950. XII. 19—25.

[17] Francia szabadalmak: 1 022 904, 1 033 238, 1 054 292.

[18] *V. V. Desphande* and *M. B. Kabadi*: J. Univ. Bombay, *21*. Pt. 3. 14. 1952.

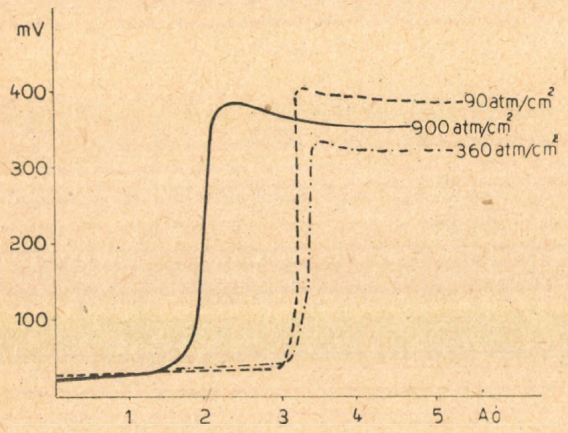
[19] *T. P. Dirkse*: J. Elektrochem. Soc., *102*. 328. 1954.

az esetben — ha az oldatban K_2ZnO_2-ot tételezünk fel, — már 75 g 40%-os KOH-oldatra lenne szükség. Eddigi kísérleteink szerint, ha a negatív elektródon a kisütés alatt keletkezik is káliumcinkát, ennek nagy része cinkhidroxidra vagy cinkoxidra kell, hogy bomoljék.

Kísérleti rész

Első kísérleti celláinkat az *Andyar* reklámban ismertetett cellaméretek alapján készítettük el. Tapasztalatunk szerint az akkumulátor élettartamát a cink—ezüst arány, az elektrolit mennyisége, az elektrolit és az elektródok adalékanyagai, az elektródok beépítési módja (szorosan vagy lazán) stb. befolyásolja. Ezeket az akkumulátorra nézve fontos adatokat a közlemények csak hiányosan ismertetik[21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28].

Az ezüst elektród (a + sarok) aktív anyagát többféleképpen állítják elő: pl. ezüstkloridból lúgos oldatban elektrolitikus redukcióval vagy ezüstnitrát-oldatból nátriumhidroxiddal leválasztott ezüstoxidból stb. Az ezüstoxidot egyesek hidrogénperoxiddal vagy termikusan szokták megbontani. Az ezüstpor őrléssel tovább finomítható[1, 6, 9, 27, 29, 30].



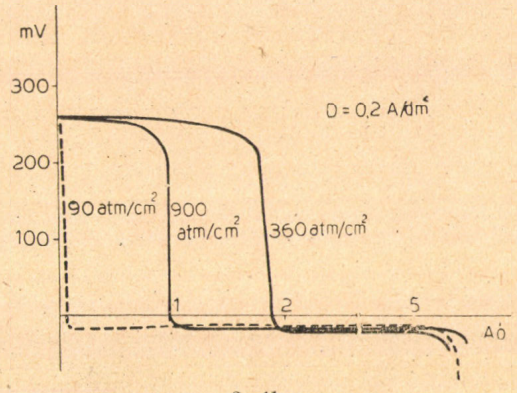
2. ábra

Különböző présnyomással készült ezüst elektródok töltési görbéi (telített kalomel elektróddal szemben)

A fenti módok valamelyikével elkészített ezüstporból vagy ezüstoxidból az elektród többféleképpen alakítható ki: az egyik megoldás szerint többszörösen meghajlított ezüsthuzalra préselt aktív anyagból készül az elektród. Egy másik megoldás szerint nikkel vagy nikkelezett vas hálóra lehet préselni az aktív anyagokat[31]. Tapasztalatunk szerint az elektród mechanikai szilárdságának és elektromos tulajdonságának kialakításában lényeges szerepe van az alkalmazott présnyomásnak (2., 3., 4. ábra).

A cinkelektród többféleképpen készíthető el:

1. a cinklemezen elektrolitosan alakítható ki az aktív réteg.



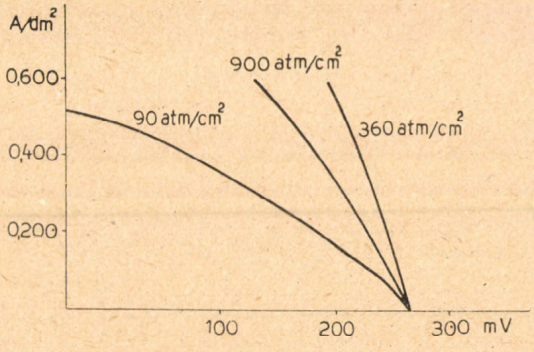
3. ábra

Különböző présnyomással készült ezüst elektródok kisütési görbéi (telített kalomel elektróddal szemben)

2. S alakban többszörösen meghajlított huzalra cinkporból vagy cinkoxidból préseléssel készíthető elektród.

3. Lyukasztott cinklemez két oldalára vagy réz-, ezüst stb. hálóra préselhető az aktív anyag[1, 6, 32].

Az elektród aktív anyagának kialakítására szolgáló cinkoxid eredete — fémből termikusan vagy cinkvegyületből készítve — nem befolyásolja lényegesen a cinkelektród elektromos tulajdonságait. A cinkoxid szennyeződései azonban, — amint már említettük — kihatással vannak az elektród reverzibilis működésére és a szárazon való préselhetőségre. Ezeket ólom, higany, ón stb. nyomok, valamint az elektrolit anionjai döntően befolyásolhatják[17].



4. ábra

Különböző présnyomással készült ezüst elektródok feszültség—áramsűrűség görbéi kisülés alatt

Legtöbb esetben a cinkelektród élettartamától függ, hogy az akkumulátor mennyi ideig működőképes. Gyakran nem a belső zárlatok, hanem a cink dezaktiválódása teszi tönkre a cellát. Ez a

[20] *E. Müller*: Z. Elektrochem., 23. 134. 1957.
[21] *Faludi Gy.*: Bányászati Lapok, 1. 51. 1956.
[22] *P. Delahay* és munkatársai: J. Electrochem. Soc., *98*. 101. 1951.
[23] Radiotechnik, XXVII. 3. 123. 1951.
[24] *Paul L. Howard*: J. Electrochem. Soc., *99*. 200 C. 1952.
[25] *Sam. Eidensohn*: J. Electrochem. Soc., *99*. 252 C. 1952.
[26] Chem. Abs. 1953. 6273.
[27] *Vinal*: Primary Batteries. 1950.
[28] *I. C. White* és munkatársai: Trans. Electrochem. Soc., *90*. 467. 1946.
[29] Szabadalmak: francia 1 069 536, angol 724 394, USA 2 615 930.
[30] Chem. Abs., 1955. 15 586.
[31] USA szabadalmak: 2 654 795, 2 697 736, 2 700 693.
[32] Szabadalmak: francia 993 225, 1 012 432, USA 2 640 864.

tény nyomon követhető elektródpotenciál-mérésekkel is: a pozitív elektród potenciálja az ezüstoxidnak (Ag_2O) megfelelő állandó értéken mozog, a cinké pedig rohamosan esik. Az ilyen cellának kisütési görbéje lejtőssé válik, kapacitása csökkent. Ha az ilyen cellát a teljes kapacitásúakkal sorbakapcsoljuk és szabványosan töltjük, néhány ciklus után az ezüst már túltöltődik és ezért romlik a pozitív elektród. A beteg cellának a kapocsfeszültsége már rövid töltés után 2,1 V fölé emelkedik, a porózus hártya fekete ezüstoxid-peroxid bevonatot kap, átlyukad és hamarosan belső zárlatok jönnek létre. A belső zárlatok keletkezésének másik oka az, hogy a cinkelektródon töltés alkalmával tűkristályok keletkeznek és ezek szúrják át a mikropórusos hártyákat. A szigetelő hártyák között az ilyen helyeken sokszor találunk lencsenagyságú cinklerakódást és ezen a helyen az ezüstöt burkoló hártya is hamar tönkremegy. Az elektród szélén, ahol nagyobb áramsűrűségek alakulnak ki, megindul a „szakáll"-képződés: amikor az edény fala és az elektród közé laza szerkezetű cink rakódik le. A „szakáll" rázkódás, ütés hatására könnyen leszakad az elektródról, — ha van helye — az edény fenekére hull, és így a további elektródfolyamat számára elvész, tehát az elektród kapacitásának a fokozatos csökkenése az anyagveszteség miatt következik be. Tapasztalatunk szerint a szakáll nem minden esetben okoz belső zárlatot.

A használatos elektrolit 20—50% KOH-ot tartalmaz, mely a cink oldhatóságának megfelelő mennyiségű cinket és ezenkívül különböző adalékokat tartalmaz, pl. H_3BO_3, LiOH, $K_2Cr_2O_7$, K_2SO_4 stb.[9, 33]. Az akkumulátor —30 C°-on is kielégítően működik. Ilyenkor az akkumulátor kapocsfeszültsége a nagyobb belső ellenállás miatt kisebb, mint szobahőmérsékleten. Az elektrolit mennyisége döntően befolyásolja az akkumulátor élettartamát. Csekély mennyiségű lúgoldatot tartalmazó akkumulátorban a kisütés folyamán főleg ZnO és $Zn(OH)_2$ keletkezik a negatív sarkon. Ezek a vegyületek az elektródon maradnak és a töltés folyamán ott redukálódnak fémmé. Ha tehát az elektrolit mennyiségét a szoros beépítéssel[34] és az elektródok, valamint a doboz méretezésével a minimumra szorítjuk le, akkor a töltés folyamán a kis mennyiségű oldatból leválasztható cink tömege is csökkenthető. Ez a körülmény tartósan meggátolhatja mind a szakállképződést, mind a zárlatot okozó tűkristályok növekedését.

Az elektródokat *H. André*[6] szabadalma szerint celofánba burkolják, és így helyezik a többnyire polisztirol cellaházba. A celofánrétegek közé még különböző szeparátorokat is alkalmaznak, pl. porózus PVC-t vagy szűrőpapírrétegeket, $Mg(OH)_2$ csapadékot stb. Ezen a téren sok szabadalom jelent meg[35].

[33] Szabadalmak: francia 1 062 047, USA 2 513 292, 2 528 891.

[34] Francia szabadalom: 1 011 839.

[35] Nyugatnémet szabadalom: 878 049, francia szabadalmak: 1 034 910, 1 059 502, USA szabadalom: 2 482 062, 2 484 787, 2, 542 527, 2 543 137, 2 635 127 ,2 647 157, 2 647 158, 2 662 032, 2 669 595, 2 702 758.

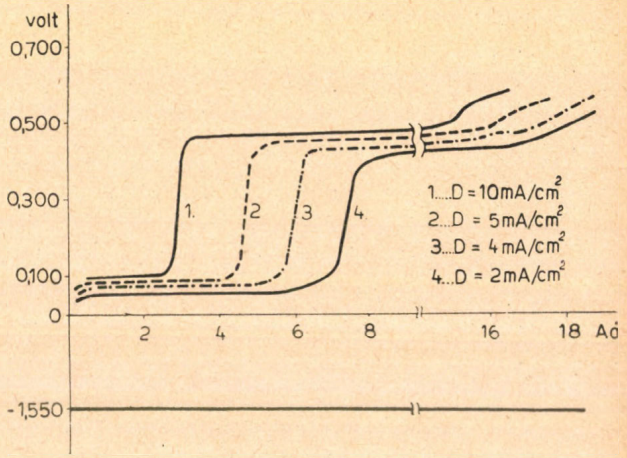
Az általunk kialakított SH-12 típusú cink—ezüst akkumulátornak a saját régebbi és más típusú akkumulátorokkal szemben nagy előnye a kis súlya és térfogata (1. táblázat).

1. táblázat

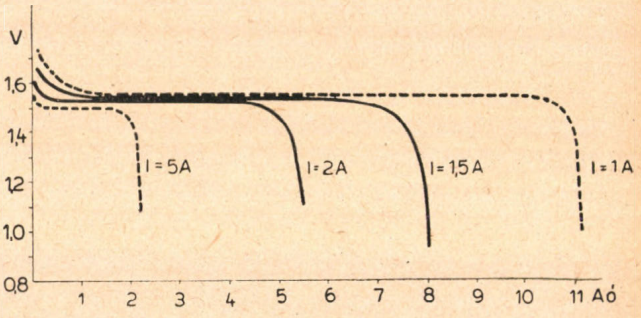
Teljesítmény összehasonlító adatok:

SH-12 cink—ezüst akkumulátor	1,5 V	220 Wh/l.	90 Wh/kg
Edison „	1,2 V	40—50 „	22 „
Ólom „	2 V	25—50 „	10—30 „

Az akkumulátor jó hatásfokkal és az elektródok károsodása nélkül tölthető, ha a töltő áramerősség a névleges amperóra-kapacitás számértékének 7—8%-a. A töltő áramerősségtől, illetve az áramsűrűségtől függően a peroxid-lépcsőt hamarabb vagy később érjük el. Az 5. ábra a két dolgozó elektród potenciáljának változását tünteti fel. A függőleges tengelyen a telített kalomel elektródhoz viszonyított potenciálértékeket, a vízszintes tengelyen az amperórákat ábrázoltuk. A névleges kapacitás kb. 1,8-szeresének betöltése után megindul a vízbontás, ekkor a kapocsfeszültség 2—2,1 V fölé emelkedik. Ha a cinkelektród aktív anyagának egy része dezaktiválódott, a töltés alatt mért kapocsfeszültség akkor is 2,1 V fölé emelkedik, amikor a névleges kapacitásnak még csak pl. 60%-át töltötték be a cellába.



5. ábra
A cella töltési görbéi különböző áramfeszültségnél (telített kalomel elektróddal szemben)



6. ábra

A mi akkumulátorunk kisütési görbéjén a peroxidlépcső rövid és lejtős. Ha a névleges amperóra-

kapacitás számértékének 5—10%-ával megegyező áramerősséggel sütünk ki, akkor a kapocsfeszültség kb. 1—2 óra alatt csökken 1,88 V-ról 1,55 V-ra (6. ábra). A jól működő cink—ezüst akkumulátort az jellemzi, hogy energiájának kb. 85%-át 1,55—1,50 V feszültséggel adja ki, ha a kisütő áramerősség a névleges amperóra-kapacitás számértékének 25—30%-ával megegyező áramerősségnél nem nagyobb. A kisütés végét — jó cellák esetében — az jelzi, hogy a cella feszültsége 20—30 perc alatt 1 V alá esik. A cellának 0 volt feszültségig történő kisütése nem káros. Sorba kötött celláknál előfordulhat, hogy a kapacitások nem teljesen azonosak, egyesek hamarabb sülnek ki. Ilyenkor a kisült cellák úgy változnak meg, mintha egy töltő áramforrás ellenkező sarkaira kapcsoltuk volna őket. Ha ez a jelenség nagyon sokszor ismétlődik, a cella élettartama megrövidül.

Köszönettel tartozunk *Lányi Béla* professzornak, aki munkánk elvégzésében és dolgozatunk szabatos megfogalmazásában értékes támogatást nyújtott.

Összefoglalás

A) Dolgozatunkban az irodalom és több száz saját készítésű cellával végzett vizsgálataink alapján a cink—ezüst akkumulátorok előállításával kapcsolatos problémákat ismertettük.

1. Az ezüst elektród (+sarok) kialakításánál nehéz megvalósítani a maximális aktivitást és jó mechanikai szilárdságot.

2. A cinkelektród (— sarok) reverzibilis működésére a szennyező fémek mellett döntő hatása van a beépítés módjának.

3. A diafragma megválasztásának legfontosabb szempontjai: lúgállóság, ellenállóképesség naszcensz oxigénnel szemben, jó áteresztőképesség.

4. Az elektrolitadalékok szerepe: a) ezüst káros oldódásának visszaszorítása; b) a cinkelektród korai dezaktiválódásának megakadályozása.

B) A fenti szempontok alapján kialakított SH-12 típusú akkumulátor jellemző műszaki adatait ismertettük.

Zeitmässiger Silber-Zinkakkumulator. *E. Zöld* und *L. Kiss*

A) In unserer obigen Abhandlung gaben wir die Probleme des Silber-Zinkakkumulators bekannt, welche auf Grund entsprechender Literaturangaben und auf Grund der an mehreren Hundert selbstangefertigten Zellen ausgeführten Versuchen sich ergaben.

1. Bei der Anfertigung der Silberelektrode ergeben sich Schwierigkeiten, nebst grösster Aktivität auch die entsprechende mechanische Festigkeit zu erreichen.

2. Auf das reversibile Funktionieren der Zinkelektroden spielt neben dem Einfluss durch Fremdmetallen — auch die Art des Einbaues eine entscheidende Rolle.

3. An die angewendeten Diafragmen müssen folgende Anforderungen gestellt werden: Laugebeständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegenüber nascierendem Sauerstoff und entsprechende Durchlässigkeit.

4. Die Elektrolytzusätze sollen folgendem Zweck dienen:

a) Die unerwünschte Löslichkeit des Silbers auf ein Minimum herab zu setzen, und

b) Verhinderung der frühzeitigen Desaktivierung der Zinkelektroden.

B) Auf Grund obiger Gesichtspunkte gaben wir die charakteristischen technischen Daten über den von uns ausgearbeiteten Akkumulator Typ. SH-12 an.

Budapest, Műszaki Egyetem Elektrokémiai Intézete.
Érkezett: 1956. X. 2.

A hidrogénperoxid—jodid időreakció alkalmazása előadási kísérletként

SVEHLA GYULA

A hidrogénperoxid és jodid-ionok között végbemenő reakció, mint ismeretes, igen lassú:

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,J^- = 2\,H_2O + J_2$$

A reakciót elsőnek *Harcourt* és *Esson*[2] tanulmányozta és tévesen elsőrendűnek találta. Később *Magnanini*[3], majd *Noyes* és *Scott*[4] szabatosabb mérésekkel igazolta, hogy a reakció másodrendű. Utóbbiak szerint a reakció az alábbi részletfolyamatokon keresztül megy végbe:

$$J^- + H_2O_2 = JO^- + H_2O \qquad (1)$$

$$H^+ + JO^- = HJO \qquad (2)$$

$$HJO + H^+ + J^- = H_2O + J_2 \qquad (3)$$

Fenti reakciók közül az (1) lassú, a másik kettő pillanatszerű. Innen adódik az (1) reakciónak megfelelő másodrendűség.

Ezt a reakciót megfelelő módon kivitelezve számos reakciókinetikai fogalom demonstrációs bemutatására használhatjuk. A reakció például szolgál-

[1] *J. Brode*: Z. phys. Chem., *37*. 257. 1901.

[2] *Harcourt* and *Esson*: Phil. Trans., 117. 1867. (l. még *W. Ostwald*: Lehrbuch der allgemeinen Chemie II., 619. old. 1887.)

[3] *Magnanini*: Gazz. chim. ital., 21. 476.

[4] *A. A. Noyes* und *W. O. Scott*: Z. phys. Chem., *18*. 118. 1895.

hat egy oldatban végbemenő lassú reakciónak. Bemutathatjuk segítségével a katalizátorok sebességnövelő hatását. A reakcióról egyszerűen igazolható, hogy másodrendű, végül felhasználhatjuk az Arrhenius-egyenlet igazolására és egyben bemutathatjuk az aktiválási energia kiszámításának módját. A kísérletek bemutatása igen kevés előkészítést, egyszerű anyagokat és eszközöket igényel. A mennyiségi összefüggések igazolására is csupán néhány perces kísérletsorozat szükséges, emiatt az előadás idejéből kevés vész el.

A kísérlet előkészítése és bemutatása

Ha hidrogénperoxid savanyú oldatához káliumjodidot adunk, az oldat a kiváló jód miatt enyhén megsárgul, majd a jód színe az időben szemmel láthatóan fokozatosan erősödik. E jelenség demonstrációs célokra használható, ha a káliumjodid-oldathoz előzőleg kevés nátriumtioszulfátot adunk. A nátriumtioszulfát a reakció első fázisában kiváló jódot azonnal jodiddá redukálja, emiatt az oldatban csak akkor észlelhető ténylegesen jódkiválás, amikor a nátriumtioszulfát már teljes egészében elfogyott. A jódkiválás jobban észlelhető, ha az oldathoz előzetesen keményítő vagy variaminkék indikátort adtunk. Mennyiségi összefüggések könnyebb igazolása céljából célszerű acetát-pufferos közegben dolgozni, hogy a hidrogénion-koncentráció a kísérlet során ne változzék meg.

A kísérlet bemutatását az alábbi összetételű oldatokkal végezhetjük:

A oldat: 21 ml 30%-os hidrogénperoxidot és 50 ml 2 n kénsavat vízzel 1 literre hígítunk. A kénsav a hidrogénperoxid konzerválására szolgál.

B_1 oldat (keményítő indikátorral): 32,8 g nátriumacetátot, 15,6 g káliumjodidot és 0,5 g nátriumtioszulfátot (vagy 20 ml 0,1 n nátriumtioszulfát-oldatot) vízben oldunk, 22,8 ml jégecetet és 300 ml 0,3%-os keményítő-oldatot adunk hozzá, majd vízzel 1 literre hígítjuk.

B_2 oldat (variaminkék indikátorral): 32,8 g nátriumacetátot, 15,6 g káliumjodidot és 0,5 g nátriumtioszulfátot vízben oldunk, 22,8 ml jégecetet és 200 ml 0,1%-os variaminkék-oldatot adunk hozzá, majd vízzel 1 literre hígítjuk.

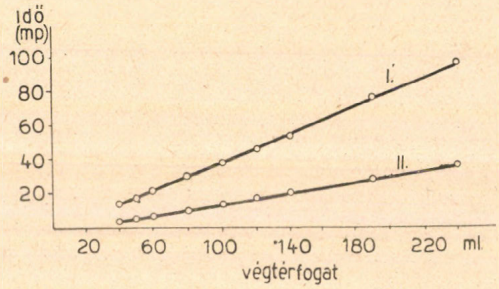
Egyenlő térfogatú A és B oldat összeöntése után az eredetileg színtelen oldat — a hőmérséklettől függően — 15—20 másodperc alatt megkékül. Ez az idő változtatható a B oldat mennyiségének változtatásával. A B oldat mennyiségének növelésével a jódkiválás ideje növekedik. Ha az oldatokat előzetesen hígítjuk, az idő akár 5—10 percre is növelhető. Az oldat megkékülése ugyanúgy pillanatszerűen következik be, mint a közismert Landolt-reakciónál. A már megkékült oldat színe viszont a jódkiválás fokozódása miatt lassan sötétbarnára változik.

A kapott időértékek igen pontosan reprodukálhatók. Előadáson az idő mérésére legcélszerűbben metronómot használhatunk, melynek csúszóját a 60-as osztályrészre (~ 1 sec) állítjuk. Előadáson előre megmondhatjuk a megkékülés idejét; az idők 10—150 sec között ±0,5 sec-ra megegyeznek, ha a kísérlet előzetes kipróbálása után az oldatok hőmérséklete nem változott számottevően.

Az oldatok kb. 10 napig lényegesebb mértékű bomlás nélkül eltarthatók.

A reakció rendűségének igazolása

A reakció másodrendű voltát a következő kísérletsorozattal igazolhatjuk: 4—6 nagyobb hengerpohárba 20,0—20,0 ml A oldatot pipettázunk, majd az egyes oldatokhoz mérőhengerrel növekvő mennyiségben (20—200 ml) desztillált vizet adunk. Ily módon egyre hígabb A oldatokat kapunk. Minden A oldat mellé előkészítünk egy, (pipettával adagolt) 20,0 ml B oldatot tartalmazó kisebb poharat. Az előadáson az oldatokat sorban összeöntjük és megmérjük az összeöntés pillanatától a megkékülés pillanatáig terjedő időket. Ha ezeket az időket az oldatok végtérfogatának (40 ml + a hozzáadott H_2O mennyisége) függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk. Egy ilyen kísérletsorozat eredményét tüntettük fel az 1. ábra I. görbéjén.



1. ábra

Az a tény, hogy az így nyert görbe egyenes, bizonyítéka a reakció másodrendűségének. Ismeretes, hogy a másodrendű reakcióra általánosan érvényes a következő kifejezés:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

ahol k a sebességi állandó, t az az idő, mely alatt az egyik szemügyre vett reagáló anyag koncentrációja x mól/liter-rel csökkent, a és b a megfelelő kezdeti koncentrációk.

Ha ezt az egyenletet fenti kísérletsorozatunk kiértékelésére kívánjuk alkalmazni, a következőket kell meggondolnunk: az első kísérletnél (melyet víz hozzáadása nélkül végeztünk el) jelöljük az egyes koncentrációkat a_0, b_0, illetve x_0-lal. Bármely, n-szeresre hígított oldatban a koncentrációk rendre $\frac{a_0}{n}$, $\frac{b_0}{n}$, $\frac{x_0}{n}$ értékűek lesznek, mert a reagáló anyagok mennyiségei minden kísérletnél rendre azonosak voltak, csupán koncentrációjuk csökkent azonos mértékben. Az első kísérletre nézve tehát egyenletünk így alakul:

$$k = \frac{1}{t_0(a_0-b_0)} \ln \frac{b_0(a_0-x_0)}{a_0(b_0-x_0)}$$

Bármelyik, n-szeresre hígított oldattal végzett kísérletnél viszont:

$$k = \frac{1}{t_n\left(\frac{a_0}{n} - \frac{b_0}{n}\right)} \ln \frac{\frac{b_0}{n}\left(\frac{a_0}{n} - \frac{x_0}{n}\right)}{\frac{a_0}{n}\left(\frac{b_0}{n} - \frac{x_0}{n}\right)}$$

Az egyenletet egyszerűsítve kapjuk, hogy

$$k = \frac{1}{t_n\left(\frac{a_0 - b_0}{n}\right)} \ln \frac{b_0(a_0 - x_0)}{a_0(b_0 - x_0)}$$

Ha meggondoljuk, hogy a_0, b_0, illetve x_0 valamennyi kísérletnél állandó (különbségük, szorzatuk, illetve logaritmusuk is konstans) adódik, hogy

$$k = \frac{1}{t_n \frac{\text{konst.}}{n}} \text{ konst.} = \frac{n}{t_n} \text{ konst.}$$

Illetve az n-szeres hígításnál észlelt idő

$$t_n = n \frac{\text{konst.}}{k} = n \cdot \text{konst.}$$

Mivel az n hígítás az oldat V végtérfogatával egyenesen arányos, írható, hogy

$$t_n = V \cdot \text{konst.}$$

vagyis az egyes észlelt idők egyenesen arányosak — másodrendű reakció esetén — az oldat végtérfogatával. Ez az összefüggés csakis másodrendű reakciókra igaz; fentiekhez hasonló okoskodással kimutatható, hogy elsőrendű reakcióknál a reakció ideje a végtérfogattól független, harmadrendűnél a végtérfogat második hatványával arányos s. í. t.

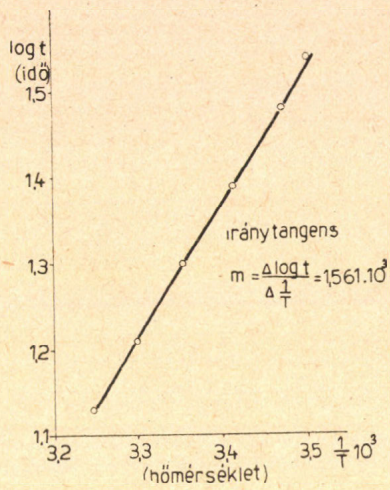
Az Arrhenius-egyenlet igazolása

Az Arrhenius-egyenlet érvényessége is egyszerűen igazolható a következő kísérletsorozattal: néhány kis pohárba kimérünk pipetta segítségével 20—20 ml A, illetve 20—20 ml B oldatot. A poharakat páronként kis termosztátokba állítjuk, melyeknek hőmérsékletét egymáshoz képest 5 C° különbséggel állítjuk be (pl. 15, 20, 25, 30, 35 C°). Miután az oldatok felvették a termosztát hőmérsékletét (5—6 perc), rendre összeöntjük az azonos hőmérsékletű A és B oldatokat és megmérjük az összeöntés pillanatától a kékülés pillanatáig eltelt időket. Ha az idők logaritmusait az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk. Jobb időkihasználás céljából az abszolút hőmérsékletek reciprokait előre kiszámíthatjuk és felírhatjuk a táblára. Az idők logaritmusait pedig elegendő kis logarléccel, 2 tizedes pontosságra megállapítani.

Egy ilyen kísérletsorozat eredményeit tüntettük fel az 1. táblázatban, illetve a 2. ábrán.

1. táblázat

Sorszám	Hőmérséklet, C°	Idő (t), sec	Abs. hőmérséklet (T), K°	$\frac{1}{T}$	log t
1.	12,5	34,5	285,5	$3\,503\ 10^{-3}$	1,54
2.	15	30,5	288	$3\,472\ 19^{-3}$	1,48
3.	20	24,3	293	$3\,413\ 10^{-3}$	1,39
4.	25	20,0	298	$3\,356\ 19^{-3}$	1,30
5.	30	16,1	303	$3\,300\ 10^{-3}$	1,21
6.	35	13,5	308	$3\,247\ 10^{-3}$	1,13



2. ábra

Kísérletsorozatunk kiértékelésénél figyelembe kell vennünk, hogy minden kísérletnél azonos koncentrációjú oldatokkal dolgoztunk. Emiatt a különböző hőmérsékleteknek megfelelő k sebességi állandó és a mért t idők között — bármilyen rendű reakcióról van is szó — fennáll a következő összefüggés:

$$k = \frac{\text{konst.}}{t}$$

Arrhenius egyenletét:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{konst.}$$

melyben mint ismeretes, E és R is konstans, mérésünkre így alkalmazhatjuk:

$$\ln \frac{\text{konst.}}{t} = -\frac{\text{konst.}}{T} + \text{konst.}$$

melyből a konstansok összevonásával és tizes alapú logaritmusra való áttéréssel a következő kifejezés adódik:

$$\log t = \frac{\text{konst.}}{T} + \text{konst.}$$

vagyis, ha a log t-t $\frac{1}{T}$ függvényében ábrázoljuk, valóban egyenest kell kapjunk.

Kísérletsorozatunk eredményéből kiszámítható az aktiválási energia is. Az Arrhenius-egyenletből és előbbi meggondolásainkból adódik, hogy

$$\log t = \frac{E}{2{,}303\,RT} + \text{konst.}$$

vagyis egyenesünk m iránytangense

$$m = \frac{E}{2{,}303\,R}$$

ahonnan

$$E = 2{,}303\,Rm$$

Eredményeinkből számolva $m = 1{,}561 \cdot 10^3$ fok, $R = 1{,}987$ kal/fok. Így az aktiválási energia:

$$E = 2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 1{,}561 \cdot 10^3 = 7{,}14 \cdot 10^3 \text{ kal} = 7{,}14 \text{ Kkal}$$

Katalizátorok hatásának szemléltetése

$$A\ H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ J^- = 2\ H_2O + J_2$$

reakciót számos ion katalizálja (*Brode*[1]), melyek közül bemutatások céljaira az ammóniummolibdátot használhatjuk. Ha az A és B oldatok összeöntése előtt a B oldathoz 1 csepp 5%-os ammóniumolibdát-oldatot adunk, az oldatok összeöntése után a megkékülés jóval rövidebb idő után következik be, mint katalizátor nélkül. Az idő az ammóniummolibdát koncentrációjától függ; minél töményebb oldatokkal dolgozunk, a reakció ideje annál kisebb. Ha 20 ml A + 20 ml B oldat összeöntése előtt 1 csepp 5%-os ammóniummolibdátot adagoltunk, a reakció ideje a nem katalizálthoz képest kb. 1/3-ára csökken. Az 1. ábra II. görbéje egy katalizált, egyébként az I.-hez hasonlóan készített kísérletsorozat eredményét szemlélteti. Látható, hogy a reakció ideje minden egyes hígítás esetén azonos arányban csökkent.

Megjegyzendő, hogy az ammóniummolibdátot mindig a B (redukáló) oldathoz kell előzetesen adagolni, mert az A oldathoz adagolva, az oldatban — még összeöntés előtt — sárga színeződés lép fel.

Köszönetet mondok *Erdey László* professzornak, aki munkámat tanácsaival mindvégig támogatta. Köszönettel tartozom ezen felül *Tasnádi Mártának* segítségéért.

The hydrogen peroxide—iodide clock reaction and its use in lecture demonstration. *Gy. Svehla*

The hydrogenperoxide—iodid reaction can be used as clock reaction in lecture demonstrations. Using this reaction we can demonstrate the accelerating effect of catalysts on the reaction rate. It is easy to termine the order of the reaction and to justify the Arrhenius equation too.

Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1957. I. 27.

A japán akác (Sophora japonica L.) glükozidjainak vizsgálata V.

Papírkromatográfiás vizsgálatok

SZABÓ VINCE, BOGNÁR REZSŐ és PUSKÁS MÁRIA

A japán akác glükozidjainak vizsgálatáról több közleményben számoltunk be. Tekintve, hogy ezen összefüggő vizsgálatokat tovább folytatjuk, célszerűnek tartjuk a továbbiakban sorozatszámmal ellátni közleményeinket. Az I. közlemény[1] a *Sophora japonica L.* beérett termésének eddig ismert glükozidjaival és a szoforabiozidnak nevezett új glükozid, valamint a szoforikozid szerkezetfelderítésével foglalkozik. A II. közlemény[2] a japán akác februárban szedett termésének vizsgálatáról, valamint a szoforikozid szintéziséről számol be. A III. közleményünkben[3] részletesen ismertettük a szoforikozid szintézisét, végül a IV. közleményünkben[4] a rutinnak a japán akác bimbójából, virágjából és különböző időben szedett terméséből történő preparatív előállításával foglalkoztunk.

Eddigi vizsgálataink szerint a japán akác termésében jóval több glükozidnak kell lenni, mint amennyit eddig sikerült tisztán elkülöníteni. Ezenkívül megállapítottuk, hogy az érés folyamán a bimbóban, virágban és a különböző időben leszedett termésben az ismert glükozidok aránya is igen nagymértékben megváltozik (pl. a rutin-tartalom változása[4]). Ezért tűztük ki célul a még zöld, be nem száradt, szeptember végén begyűjtött japán akác termésének alapos tanulmányozását, hogy papírkromatográfia és spektrofotometria segítségével megállapítsuk a termésben levő glükozidok minőségét és lehetőleg mennyiségét is.

A japán akác október elején szedett termését először *C. Charaux* és *J. Rabaté*[5] vizsgálták és három glükozidot — rutint, szoforaflavonolozidot (kempferol-3-D-glukozidoglukóz) és szoforikozidot (geniszteín-4′-D-glukozid) — izoláltak. *Zemplén G.* és *Bognár R.*[6] a fenti szoforikozidot és egy új izoflavonglukozidot, a szoforabiozidot (geniszteín-4′-ramnoglukozid) állították elő, és ezek szerkezetét is felderítették. *K. Freudenberg, H. Knauber* és *F. Cramer*[7] egy újabb közleményükben a szoforaflavonolozid izolálásáról számoltak be. *J. F. Couch, J. Naghski* és *C. F. Krewson*[8] azt közlik, hogy a Pennsylvaniai Egyetem botanikuskertjében termesztett, szeptember 18.-án szedett japán akác termésében nem tudtak sem analitikailag, sem papírkromatográfiásan rutint kimutatni.

Alábbi vizsgálataink eredményei szerint a japán akác szeptember végén begyűjtött termésében kilenc flavonoid, illetve izoflavonoid vegyület van. Ezek közül eddig a geniszteínt, a szoforikozidot, a szoforabiozidot és a rutint sikerült tiszta állapotban izolálnunk. Ezeken kívül biztosan sikerült még ki-

[1] *Bognár R.*: Magy. Kém. Folyóirat, *55.* 519. 1949.
[2] *Bognár R., Szabó V.*: Vegyipari Kut. Int. Közl., *4.* 174. 1953.
[3] *Bognár R., Szabó V.*: Chemistry and Industry, 518. 1954. *R. Bognár, V. Szabó*: Acta Chim. Hung., *4.* 383. 1954.
[4] *Bognár R., Szabó V., F. Szabó I.*: Acta debr., *2.* 197. 1955. *Bognár R., Szabó V., F. Szabó J.*: Izvesztyija na Chimiceszkija Insztyitut (Bulgarszka Akagyemija na Naukite), *3.* 537. 1955.
[5] *C. Charaux, J. Rabate*: Bull. Soc. Chim. Biol., *20.* 454. 1938.
[6] *Zemplén G., Bognár R.*: Ber., *75.* 482. 1942.
[7] *K. Freudenberg, H. Knauber, F. Cramer*: Ber., *84.* 144. 1951.
[8] *J. F. Couch, J. Naghski, C. F. Krewson*: J. Amer. Chem. Soc., *74.* 424. 1952.

mutatnunk egy aránylag nagyobb és két kisebb mennyiségben jelenlevő kempferol-glükozidot is (kempferol-glükozid-A, -B, -C). E kempferol-glükozidokból az aglükont, a kempferolt savas hidrolízissel kinyertük és azonosítottuk, de magukat a glükozidokat nem tudtuk tisztán elkülöníteni és kristályosan előállítani. Elkülönítésükön most dolgozunk*. Mindhárom kempferol-glükozidban — alacsony kromatográfiás R_f-értékükből következtetve — két vagy ennél több molekula cukornak kell lennie[9]. Oldódási viszonyaik, vízben való kitűnő oldhatóságuk alapján az is lehetséges, hogy ezek valamelyike uronsav-glükozid. Ismeretes ugyanis, hogy a karboxil-csoport a vízben való oldhatóságot erősebben növeli, mint az alkoholos hidroxil.

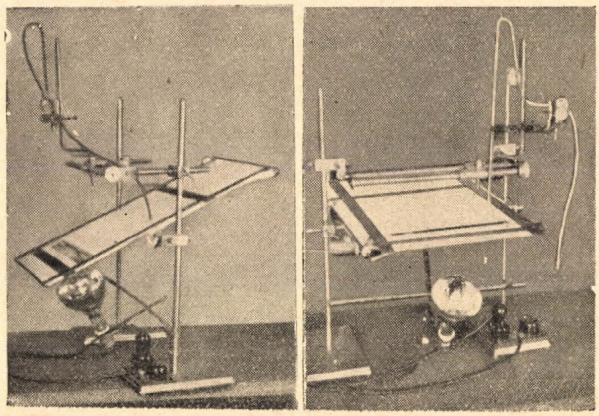
A teljes kromatogramban ezek mellett a felderített komponensek mellett két alcsony R_f-értékű komponens (I., II. folt) is van. Spektrumuk alapján lehetséges, hogy ezek izoflavon, valószínűleg szintén genisztein származékok.

Kísérleti eljárás

A termésből etanollal történő többszöri forralással vontuk ki a flavonoidokat, illetve izoflavonoidokat[4]. Az etanolos extraktot vákuumban bepároltuk és a visszamaradt szirupot vízzel felvettük. Ekkor a szoforikozid legnagyobb része (kb. 90%-a) kivált; ezt kiszűrtük, és a szűrletet a szabad cukrok eltávolítása végett élesztővel elerjesztettük. Az erjesztett vizes oldatot az élesztő kiszűrése után vákuumban szirupsűrűre pároltuk és a szirupot etanollal felvettük. Ezt az etanolos oldatot vizsgáltuk papírkromatográfiás módszerrel. Az oldatot az 1. ábrán bemutatott csepegtető berendezés segítségével (leírását l. később) 15 mm széles papírcsíkokra vittük és kromatografáltuk.

A papírkromatográfiás elválasztást több oldószerrendszerben vizsgáltuk. Kielégítő eredményeket adtak a normál-butanol, a szek.-izobutanol vízzel, illetve vízzel és ecetsavval képzett 1 : 1, illetve 4 : 1 : 5 arányú keverékei, de csak a „nyújtott" kromatográfia módszerével[10]. A n-butanol : benzol : : ecetsav : víz = 4 : 1 : 0,5 : 4,5 arányú keveréke maximális elválasztást adott, de a nagyobb koncentrációban levő foltok a vándorlás irányára merőlegesen is nagyon szétterültek. Ideális elválasztást értünk el a szek.-izoamilalkohol : ecetsav : víz = = 4 : 1 : 5 arányú keverékével. „Nyújtás" nélkül is széjjelváltak a foltok, amit úgy ellenőriztünk, hogy a kromatogramot az oldószer futási irányára merőleges irányban elektroforetizáltuk. Egy folt esetében sem történt két részre hasadás.

A papírkromatográfiás vizsgálatokhoz 40 cm hosszú, 15 mm széles Schleicher—Schüll 2043 A minőségű papírcsíkokat használtunk. A tiszta autentikus anyagokat oldhatóságuktól függően alkoholos vagy piridin-alkoholos oldatban vittük papírra az általunk tervezett és műhelyünkben elkészített sorozat-csepegtető állványon (1. ábra) 0,0001 ml beosztású mikropipettával. A felvitt nedves foltok átmérője kb. 3 mm volt. A nedves foltok szárítását a csepegtető állványra szerelt infravörös lámpával és esetenként hideg vagy meleg levegőárammal végeztük.



1. ábra

Ennek a sorozat-csepegtető készüléknek az előnye elsősorban az, hogy vele folyamatossá tehető az anyagok papírra vitele, s ezzel a csepegtetési idő mintegy tizedére rövidíthető le, másrészt a papír szennyeződési lehetősége úgyszólván kizárt, mert munka közben nem kell kézzel érinteni. A készülékre szerelt mikropipettához a papírt esetenként a billenthető asztal segítségével lehet odavinni, amin a szűrőpapírral letakart papírcsíkokat rézből készült eltolható pántok szorítják le. A mikropipetta vízszintes síkban történő elmozdítására csavarorsó szolgál. Az oldat adagolása a mikropipetta végére húzott, szorítócsavar között futó gumicsőben tetszés szerint állítható nyomó vagy szívó hatással szabályozható. A készülék alapzatán áramkapcsoló van, amihez a szárító eszközök csatlakoznak.

A felcseppentett papírokat üvegbotra fűzve, üvegbéléses kromatografáló szekrényben futtattuk 22 ± 1 C° hőmérsékleten.

A termodinamikai egyensúly tökéletesebb biztosítása érdekében leszálló kromatográfiás módszer alkalmazása esetén a kromatografáló szekrényben szűrőpapír szeleteket függesztettünk fel, amelyek a vizes fázist tartalmazó edénybe lógtak, s jelentősen megnövelték ennek párolgási felületét.

A kromatogramok nedvesedési ideje minden esetben 24 óra volt. Az ezt követő futtatás 44—48 órát vett igénybe.

A papírokat a szekrényekből kiemelve szobahőmérsékleten száradni hagytuk. A papírcsík kromatogramokat parafinolajjal itattuk át, hogy ultraibolya fényt áteresztővé váljanak és Beckman DU spektrofotométerrel spektrofotometráltuk[11, 12, 13, 14].

* A kézirat elkészítése után *K. Freudenberg* professzor volt szíves az általa előállított szoforaflavonolozidból mintát küldeni. Összehasonlító vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az általunk kempferolglükozid-B-nek nevezett glükozid az említett szoforaflavonoloziddal azonos.

K. Freudenberg professzornak e helyen is őszinte köszönetünket fejezzük ki szíves segítségéért.

[9] *Bate-Smith* és *Westall*: Biochim. et Biophys. Acta, *4*. 427. 1950.

[10] *Csobán Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *56*. 449. 1950.

[11] *J. A. Brown, M. Marsch*: Anal. Chem., *24*. 952. 1952.

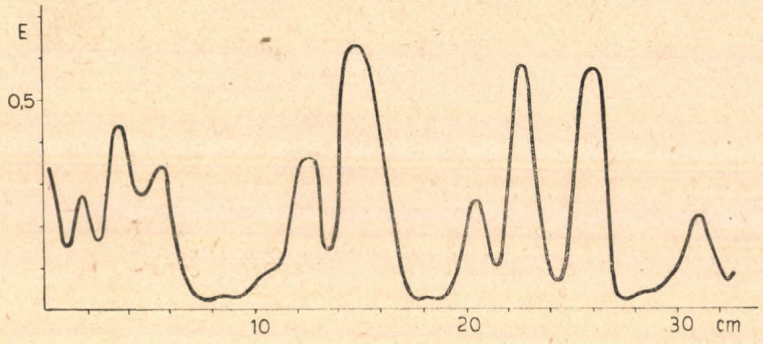
[12] *A. C. Palladini, L. F. Leboir*: Anal. Chem., *24*. 1024. 1952.

[13] *E. Treiber* és *H. Koren*: Monatsh. 478. 1953.

[14] *P. H. List*: Die Naturwissenschaften, *41*. 454. 1954.

A papírcsíkokon a flavonoidok alumíniumkomplexét úgy állítottuk elő, hogy a már egyszer kezeletlen állapotban kimért papírcsíkokról a parafinolajat petroléterrel leoldottuk s utána levegőn megszárítottuk, majd a száraz papírcsíkokat alumíniumklorid 1%-os alkoholos oldatával fújtuk le, és száradás után ismét leparafinoztuk. Az így előállított alumíniumklorid-komplex a papíron ugyanolyan spektrális tulajdonsággal rendelkezik, mintha alkoholos oldatban lenne.

A parafinolajjal átitatott flavonoidokat tartalmazó papírcsíkokat 262 mμ-on fotometráltuk, mivel mind a genisztein és glükozidjai, mind a flavonolok és glükozidjaik ennél a hullámhossznál rendelkeznek abszorpciós sávval. Az alumíniumklorid komplexeket tartalmazó papírcsíkokat 272 mμ-on mértük (l. később). A leolvasásokat 4 vagy 2 mmenként eszközöltük. Az értékeket egy olyan koordinátarendszerben ábrázoltuk, amelynek az ordinátáján a fényabszorpciót extinkció-egységben, az abszcisszáján pedig a vándorlási távolságot (nem



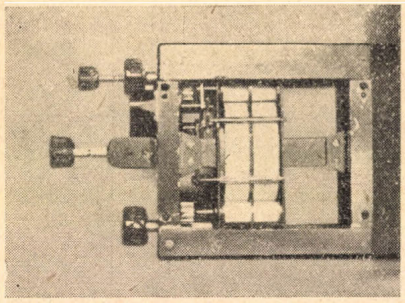
2. ábra
A termés extrakt kromatogramjának spektrofotometriás mérése

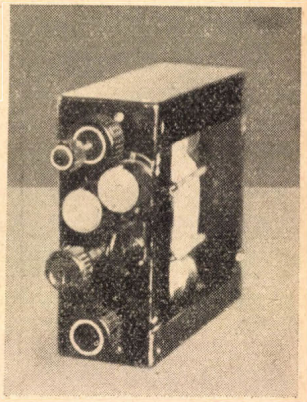
R_f-értéket!) ábrázoltuk cm-ekben (2. ábra). Így annyi, többé-kevésbé eloszlási típusú görbét kaptunk, ahány folt volt a csíkon. Az eloszlási görbe maximumához tartozó cm értékeket tekintettük a folt vándorlási távolságának, s ebből a távolságból számítottuk az R_f-értékeket. Véleményünk szerint ez az R_f-érték legpontosabb meghatározási módja.

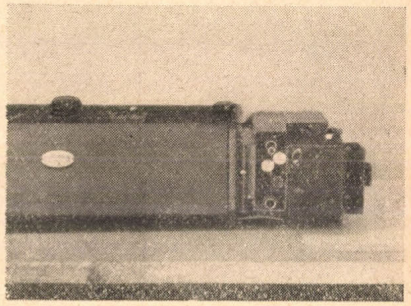
A foltok helyének és teljes abszorpciós spektrumának a kimérésére szerkesztettünk egy készüléket, ami a spektrofotométerre könnyen felszerelhető, és amivel e kettős feladat egy lépésben megoldható (3. ábra). A készülék a következőkben tér el az irodalomban ismert készülékektől[12, 13]: A készülékbe a filmkazettához hasonlóan két — a mérendő és egy üres — papírcsík fűzhető be, amelyek felváltva tolhatók a fénysugár útjába. Ezzel elérhető az, hogy bármikor könnyen ellenőrizhetjük a műszer „0 értékét" és a spektrum is felvehető bármely ponton ugyanúgy, mintha csak küvettában mérnénk oldószerrel szemben. A papírcsíkok plexiüvegből készült hengerek között futnak, amelyek egy centimétert számláló berendezést mozgatnak. A számláló leolvasási pontossága 0,5 mm.

Némely esetben, különösen „összeolvadt" foltoknál szükség van egészen keskeny rések mérésére. Ezért a fénysugár útjába közvetlenül a papírcsík elé egy réssorozatot iktattunk be, ami 2, 4, 5 és 10 mm-es nyílású tagokból áll. (Ez a réssorozat könnyen cserélhető másikkal.) Kísérleteink során a foltok helyének kimérését 4 mm-es réssel végeztük, a spektrum felvételét pedig az eloszlási görbe maximumánál 10 mm-es réssel.

A készülék elektroforetogramok kimérésére is alkalmas.







3. ábra

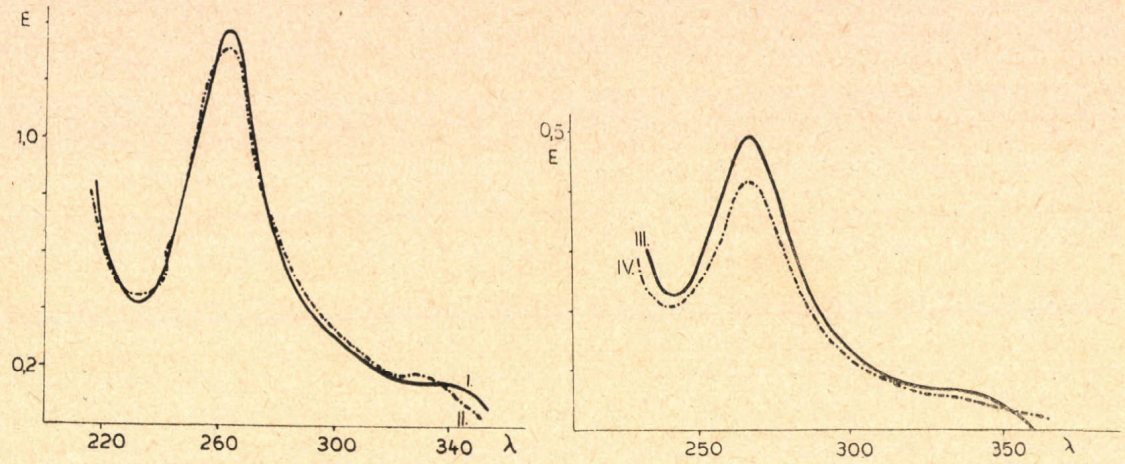
A papírkromatogramok spektrofotometriás méréséhez stabil áram szükséges. Ezért nagy, 450 amperórás akkumulátor telepet használtunk, hogy a műszer alaphelyzete a mérés alatt konstans legyen. Kondenzátor használata szükségtelen volt[13].

Több papírfajta ultraibolya fényáteresztőképességét megvizsgáltuk. Legmegfelelőbbnek a Schleicher—Schüll 2043 A jelzésű papírt találtuk, amely parafinozva 10 000 megohmos munkaellenállás esetén már 240 mμ-nál jól áteresztő volt. Ennek a papírfajtának homogenitása is kielégítő.

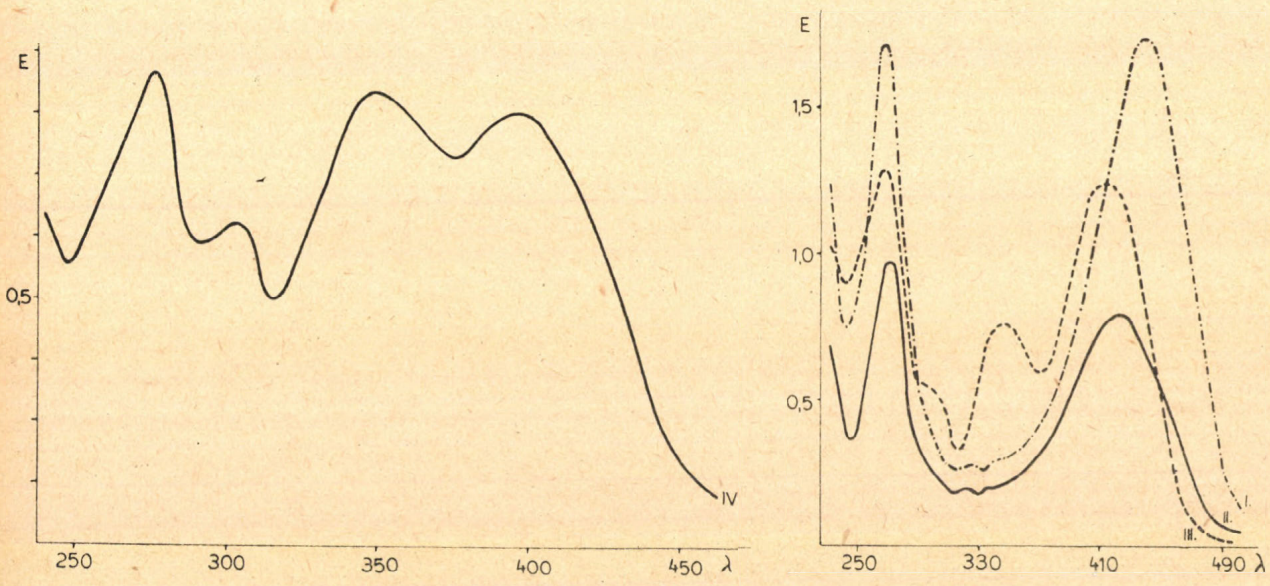
Eredmények értékelése

Az előbbiek szerint előkészített extrakt teljes kromatogramjában a geniszteint, a szoforikozidot, a szoforabiozidot és a rutint R_f-értékük alapján, autentikus anyagokkal való összehasonlítással azonosítottuk. Egy további foltot egy korábbi termésből tisztán előállított, de még pontosan fel nem derített szerkezetű glükoziddal („kempferol-glükozid-C") találtuk azonosnak. A többi komponens aglükon részét a papíron történő direkt spektrofotometriás méréssel azonosítottuk, amelynek leírását alább adjuk.

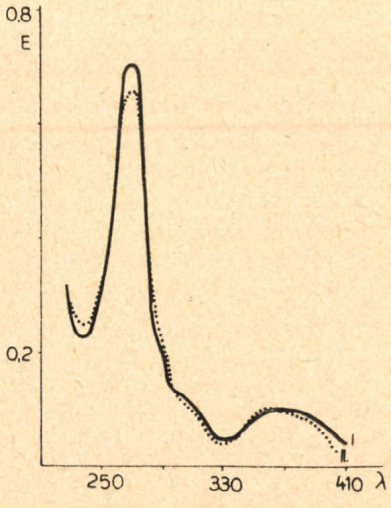
Az egyes foltok spektrumának összehasonlító vizsgálata céljából felvettük az ismert tiszta anyagok spektrumát oldatban és részben papíron is (4., 5., 6. ábrák). Azt találtuk, hogy az oldatban és



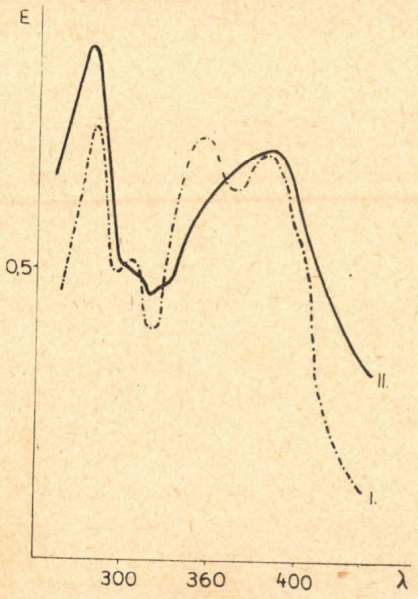
4. ábra
A genisztein és a szoforabiozid spektrum alkoholos oldatban (I., II.) és papíron (III., IV.)



5. ábra
A kvercetin és a kempferol, illetve glükozidjai $AlCl_3$ komplexének spektrumai vizes oldatban
I.: kvercetin, II.: rutin, III.: kempferol, IV.: kempferol-glükozid-C



5. a) ábra
A genisztein (I.) és a szoforabiozid (II.) $AlCl_3$ komplexének spektruma vizes oldatban



6. ábra
A kempferol-glükozid-C (1.) és a rutin (II.) $AlCl_3$ komplexének spektruma papíron

papíron mért spektrumok — lényegtelen különbségtől eltekintve — azonosak. Az izoflavon- és a flavonolglükozidok spektruma között az eltérés nagyon szembetűnő (l. az ábrákat) úgy, hogy a két sorozatbeli vegyületeket alkoholos oldatban vagy kezeletlen papíron felvett spektrumuk alapján meg lehet különböztetni egymástól. Az itt előforduló geniszteinnek és glükozidjainak pl. csak egy nagy elnyelési sávja van 262 mμ-nál, míg a kvercetinnek és kempferolnak, illetve glükozidjaiknak két nagy elnyelési sávjuk van 265 és 360 mμ körül. Ez utóbbi flavonolokat az etanolban vagy kezeletlen papíron mért spektrumuk alapján nem lehet biztosan, élesen megkülönböztetni egymástól. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a két vegyület alumíniumkloriddal képzett komplexének uv. spektruma annyira eltérő egymástól, hogy ez alapján biztosan meg lehet őket különböztetni. A kvercetin 2 elnyelési sávval, míg a kempferol 4 elnyelési sávval rendelkezik vizes alumíniumklorid-oldatban (1. táblázat; 5., 6. ábra).

1. táblázat

A flavonoidok és alumíniumklorid komplexeik abszorpciós sávja

Vegyület neve	A sávok maximumának helyzete mμ-ban					
	alkoholban vagy kezeletlen papíron		alumínium-komplex formájában			
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
Genisztein és glükozidjai	262	—	272	—	—	—
Rutin	265	360	272	—	—	420
Kvercetin	265	370	270	—	—	440
Kempferol	268	350	275	305	350	400
Kempferol-glükozid-C	270	350	275	305	350	400

A kempferol-glükozid és kempferol alumíniumklorid komplexének a spektrumában a III. és IV. sáv intenzitásviszonya eltérő. Ennek oka valószínű a 3-as hidroxilon történt glükozidképződéssel függ össze.

A fenti adatok figyelembevételével biztosan el tudtuk dönteni, hogy a papírkromatogram egyes foltjai milyen aglükont tartalmaznak.

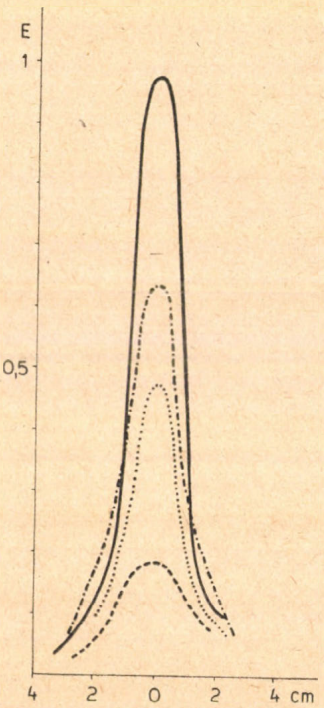
A kvantitatív becslések elvégzésére kalibrációs egyeneseket szerkesztettünk. Az irodalmi adatokkal ellentétben[11] azt találtuk, hogy az általunk vizsgált szoforikozid, genisztein, szoforabiozid és rutin esetében az eloszlási görbe területe és a felvitt mennyiség között egyszerű és nem logaritmikus összefüggés van (7., 8., 9., 10. ábra). A kalibrációs egyenesekhez tartozó sávterületeket a következő táblázat mutatja:

2. táblázat

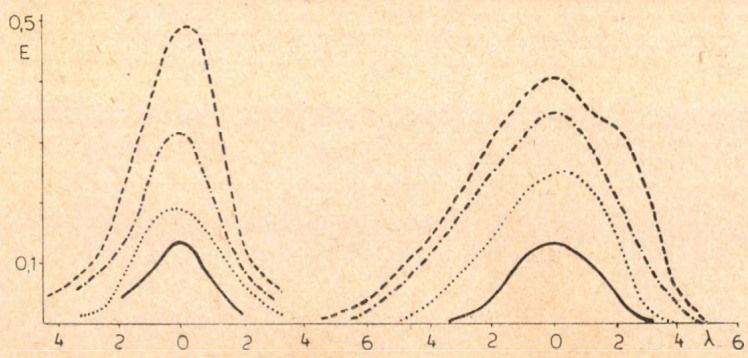
A flavonoidok kvantitatív mérése

Anyag neve	Anyag mennyisége			
	5γ	10γ	20γ	30γ
	Sávterület, cm²			
Genisztein	11,65	19,20	31,64	43,46
Szoforikozid	10,50	20,30	37,00	51,95
Szoforabiozid	6,00	10,50	24,00	36,00
Rutin		11,25	24,03	33,83

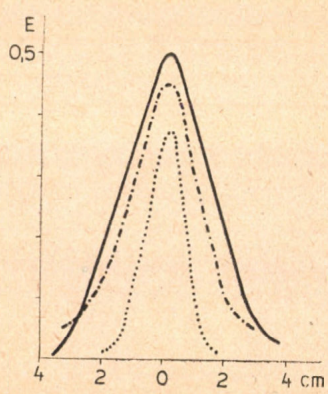
Ahol a kalibrációs egyeneseket megszerkesztettük, ott kvantitatív kiértékeléseket is tudtunk végezni (l. 4. táblázatot). Azokra az anyagokra,



8. ábra
A genisztein-foltok eloszlási görbéi 5, 10, 20 és 30 γ anyag esetén



7. ábra
A szoforabiozid- és a szoforikozid-foltok eloszlási görbéi 5, 10, 20 és 30 γ anyag esetén



9. ábra
A rutin-foltok eloszlási görbéi 5, 10, 20 és 30 γ anyag esetén

amelyeket nem tudtunk tiszta formában előállítani, nem tudtunk kalibrációs egyeneseket sem szerkeszteni. De az ezekhez tartozó sávterületek némi tájékoztatót adnak az egyes anyagok jelenlevő relatív mennyiségére vonatkozóan.

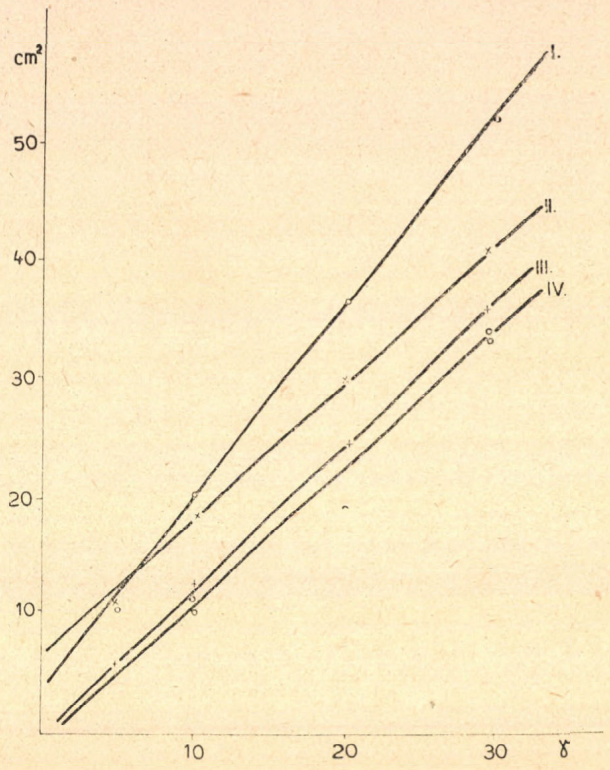
Az egyes foltok spektrumait a 11., 12. ábra, az autentikus anyagok R_f-értékeit pedig a 3. táblázat mutatja.

3. táblázat

Autentikus anyagok Rf-értékei

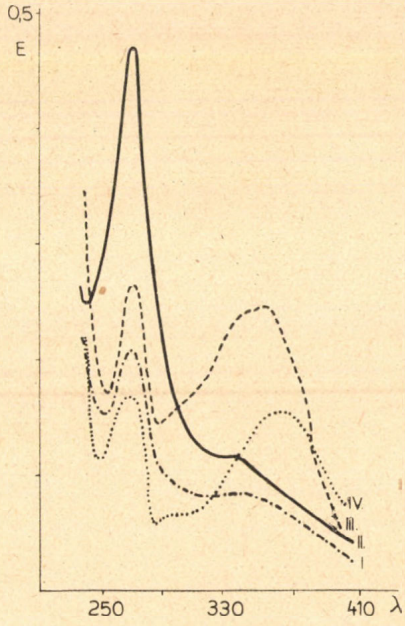
Anyag	R_f-érték
Rutin	0,35
Szoforikozid	0,795
Genisztein	0,94
Szoforabiozid	0,69
Kempferol-glükozid-C	0,60

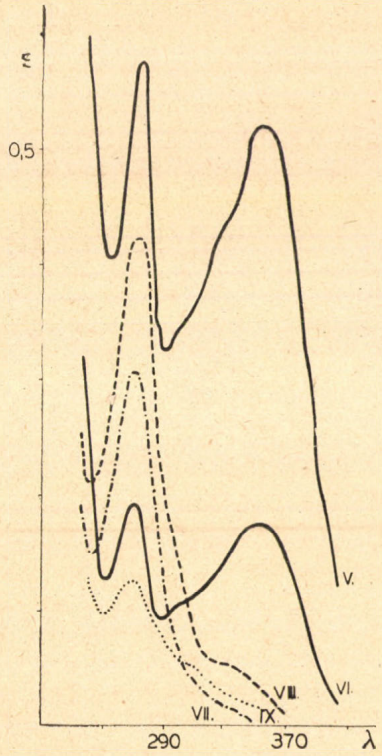
A foltok spektrumait az ismert anyagok spektrumaihoz, R_f-értékeit pedig az ismert anyagok R_f-értékeihez hasonlítva és az előbbiek szerint a kvantitatív kiértékelést is elvégezve a *Sophora japonica* extrakt flavonoid és izoflavonoid tartalmára nézve a 4. táblázatban feltüntetett eredményre jutottunk.



10. ábra

A genisztein (I.), szoforikozid (II.), szoforabiozid (III.) és a rutin (IV.) kalibrációs egyenesei papíron történő mérés alapján





11. ábra

A termés kromatogram egyes foltjainak spektruma kezeletlen papíron mérve

Köszönetünket fejezzük ki *Nagy Mártonné* tanszéki laboránsnak értékes technikai közreműködéséért, továbbá *Hidassi Kálmán*, *Kósa János* és *Porcsin István* tanszéki mechanikusoknak a dolgozatban közölt készülékek elkészítéséért.

Összefoglalás

Papírkromatográfiás vizsgálatok segítségével sikerült kimutatni, hogy a japán akác *(Sophora japonica L.)* szeptember végén begyűjtött termésében kilenc flavonoid, illetve izoflavonoid vegyület

4. táblázat

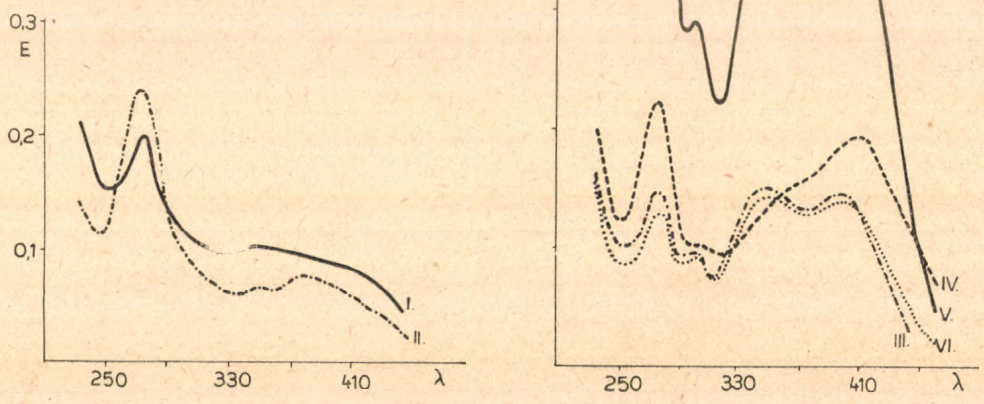
A 12,7% nedvességtartalmú extrakt összetételének értékelése kromatográfiás R_f-értékek és a spektrummérés alapján

Folt száma	A folt elnyelési sávjainak helyzete mμ-ban						A folt R_f-értéke	A sáv területe, cm²	Kalibrációs görbéből számított %-os tartalom	A flavonoid jellege
	kezeletlen papíron		alumíniumklorid komplexben							
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.				
I.	268	—	272	—	—	—	0,06	7,83	—	izoflavon-származék
II.	264	—	272	—	—	—	0,12	13,05	—	izoflavon-származék
III.	270	350	275	305	350	400	0,18	12,24	—	kempferol-glükozid-A
IV.	265	360	270	—	—	410	0,37	13,69	4,9	rutin
V.	270	350	276	300	350	395	0,45	27,73	—	kempferol-glükozid-B
VI.	270	350	276	305	350	400	0,62	5,40	—	kenpferol-glükozid-C
VII.	264	—	—	—	—	—	0,68	14,50	4,5	szoforabiozid
VIII.	265	—	—	—	—	—	0,80	15,34	2,3	szoforikozid
IX.	266	—	—	—	—	—	0,94	8,93	0,6	genisztein

A 3. és 4. táblázatban feltüntetett R_f-értékeket szek-izoamilalkohol : ecetsav : víz = 4 : 1 : 5 arányú keverékében mértük 22 C°-on.

van. Ezek közül az eddig ismert és kristályosan is kinyert glükozidok a következők: genisztein, szoforikozid, szoforabiozid nevű izoflavonglükozidok, továbbá a rutin és szoforaflavonolozid nevű flavonolglükozidok. A többi négy vegyület közül kettő izoflavon — valószínűleg genisztein —, kettő pedig flavonol — bizonyítottan kempferol-származék.

Szerzők a flavonok és izoflavonok megkülön-



12. ábra

A termés kromatogram foltjainak spektruma $AlCl_3$ komplex formában, papíron mérve

böztetésére és kimutatására, valamint az ismert glükozidok esetében azok mennyiségi meghatározására és a foltok helyének, R_f-értékének pontos definiálására, továbbá a foltok teljes abszorpciós spektrumának kimérésére alkalmas módszereket dolgoztak ki és megfelelő műszereket készítettek.

Untersuchung der Glykoside des Schnurbaumes (der Sophore) *(Sophora japonica L.)* **V. Papierchromatographische Untersuchungen.** *V. Szabó, R. Bognár* und *M. Puskás*

Es gelang durch papierchromatographische Prüfungen nachzuweisen, dass es in der am Ende September eingeernteten Frucht der Sophore (des Schnurbaumes) *(Sophora japonica L.)* neue Flavonoid-, beziehungsweise Isoflavonoid-Verbindungen gibt. Von diesen stehen als erkannte und auch kristallisiert ausgewonnene Glykoside die folgenden da: drei Isoflavonglykoside mit den Namen *Genistein*, *Sophoricosid*, *Sophorabiosid*, weiter zwei Flavonolglykoside mit den Namen *Rutin*, beziehungsweise *Sophoraflavonolosid*. Von den übrigen vier Verbindungen scheinen zweie Isoflavon-, u. z. wahrscheinlich Genistein-, zweie wieder Flavonol-, u. z. beweisen Kaempferolderivate zu sein.

Die Verfasser haben die Methoden, geeignet zur Unterscheidung und Nachewis der Flavonen und Isoflavonen, sowie zur quantitativen Bestimmung bekannter Glykosiden, weiter zur genauen Feststellung der R_f-Werte, schliesslich zur Ausmessung des völligen Absorptionsspektrums der Flecke, ausgearbeitet und auch die entsprechenden Geräte und Instrumente hergestellt. (S. die Bilder und die Tafeln im Originaltext.)

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete.

Érkezett: 1957. III. 25.

Szintétikus lineáris polimerek II.*

Szuperpoliamidok molekulasúlyának viszkozimetrikus meghatározása vizes klorálhidrátban

RUSZNÁK ISTVÁN, GÉCZY ISTVÁN és ADY ENDRE

Miután az iparban az utóbbi időben egyre elterjedtebben alkalmazzák a poliamidokat, vizsgálat alá vettük a poliamidok molekulasúly-meghatározásának eddig ismert módszereit. Vizsgálataink az átlag polimerizációs fok mérésére irányultak. A lánchosszúságeloszlást egy következő lépésként kívánjuk megvizsgálni.

Adott poliamid-mintákon alkalmaztuk a molekulasúlymeghatározás ismert abszolút és relatív módszereit: a végcsoportmeghatározást mind az amino-, mind a karboxilcsoportok mennyiségének mérése alapján, valamint a viszkozimetriás módszert. Méréseink során kritikailag megvizsgáltuk az irodalomban a poliamidokra található módszereket[1–17].

Ezek alapján célunk olyan módszer kiválasztása volt, mellyel üzemben is jól és gyorsan lehet a molekulasúlymeghatározást a poliamid minőségének és károsodásának ellenőrzésére felhasználni. Az ismert módszerek közül erre kétségtelenül a viszkozitásmérésen alapuló látszik a legalkalmasabbnak.

A poliamidok viszkozimetrálásához eddig használt oldószerek közül a m-krezol a legismertebb és legelterjedtebb. Megfelelő körülmények között a hangyasavnak mint oldószernek az alkalmazása is kielégítő eredményekkel jár[18].

Vizsgálataink arra irányultak, hogy a viszkozitásméréshez eddig még nem használt olyan oldószert keressünk, amely a poliamidokat kielégítően oldja, de nem károsítja, ezenkívül az oldószerben molekulasúlymeghatározást is keresztül lehessen vinni és a meghatározás pontossága megközelítse, illetve elérje a m-krezolban történt meghatározások pontosságát. Savaknak mint oldószereknek a felhasználása nem látszott célszerűnek. Ezek a poliamidokat jól oldják, de kisebb-nagyobb mértékben károsítják is. A szóba jövő oldószerek közül legmegfelelőbbnek a klorálhidrát—víz elegy bizonyult. A klorálhidrát—víz arány változtatásával a poliamidok oldhatósága változik, ezért az oldás nagymértékben függvénye az alkalmazott koncentrációnak. Ezt a tényt újabban poliamidok minőségi megkülönböztetésére is felhasználják[19]. A klorálhidrátot poliamidok oldószeréül először *Matthes* alkalmazta[15]. Amino-végcsoportok nitrogéntartalmát határozta meg *van Slyke* módszerével. A diazotálást vizes klorálhidrátban végezte. A meghatározás bizonytalan volt és az eredmények annyira szórtak, hogy 16 meghatározás átlagát fogadta csak el használható eredménynek. Valószínűleg ezért nem próbálkoztak a későbbiek folyamán poliamidok molekulasúlyának egyéb meghatározási módszereivel klorálhidrát—víz elegyben.

A klorálhidrát—víz elegy poliamidot oldó képessége alapján kézenfekvő volt azt feltételezni, hogy ilyen oldatok viszkozimetrálásával a benne feloldott poliamidok molekulasúlya meghatározható. Feltevésünket az elvégzett mérések mindenben igazolták. Először a meghatározásra legalkalmasabb koncentrációviszonyokat állapítottuk meg. Az általunk vizsgált koncentrációtartományban a 70%-os vizes klorálhidrát volt a legjobb, ezért a következőkben az erre vonatkozó mérési adatokat közöljük.

A 70%-os koncentrációt pontosan be kell tartani, mert a klorálhidrát—víz elegy összetételének változása nagymértékben befolyásolja a viszkozitásértékeket.

A koncentráció ellenőrzése vagy a klorálhidrát olvadáspontjának előzetes ellenőrzésével — a klorálhidrát olvadáspontja 53 C° — vagy az oldat klorálhidráttartalmának acidimetrikus vagy jodometrikus titrálással történő meghatározásával lehetséges[20].

Vizsgálataink során öt különböző frakcionálatlan kaprolaktám alapú poliamid (nylon 6) minta viszkozitásértékeit határoztuk meg m-krezolban, mint a poliamidok feltételezhetően ilyen szempontból legjobb oldószerében, valamint 70%-os vizes klorálhidrátban. A m-krezolban mért eredményeinket az 1. táblázat foglalja össze.

A következőkben a jellemző viszkozitást [η] határoztuk meg különféle módokon. Az egyik, mint

* I. közlemény: *Mondvai I.* és *Géczy I.*: M. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., *6*, 153. 1956.

[1] *H. Staudinger* und *H. Schnell*: Makromolekul. Chem., *1*. 44. 1947.

[2] *F. Loepelmann*: Faserforsch. und Textiltechn., *3*. 55. 1952.

[3] *J. Alexander* and *J. B. Nichols*: Colloid Chemistry, *6*. 1085. 1946.

[4] *A. R. Munden*: Textile Mercury and Argus, *14*. július, 1950.

[5] *V. V. Korsak* und *S. R. Rafikov*: Szintez i isszledovanie vüszokomolekulajárnüch szoedinenij, Moszkva, 1949.

[6] *H. Moll*: Kolloid-Z., *132*. 35. 1953.
E. Jenkel und *R. Rehage*: Makromol. Chemie., *6*. 243. 1952.

[7] *E. Előd* und *H. G. Fröhlich*: Melliand Textilber., *30*. 239. 1949.

[8] *E. Előd* und *H. G. Fröhlich*: Melliand Textilber., *32*. 449. 1951.

[9] *G. B. Taylor*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *18*. 246. 1946.

[10] *S. Basu*: Polymer Sci., *5*. 735. 1950.

[11] *E. Palith*: Ind. Eng. Chem.: Anal. Ed., *18*. 246. 1946.

[12] *H. Zahn* und *P. Rathgeber*: Melliand Textilber., *34*. 759. 1953.

[13] *R. H. Peters*: J. Soc. Dyers Colourists, *61*. 95. 1945.

[14] *P. W. Carlene* and *T. Vickerstaff*: J. Soc. Dyers Colour., *63*. 388. 1947.

[15] *A. Matthes*: J. prakt. Chemie., *162*. 245. 1943.

[16] *W. Broser*: Makromol. Chemie, *2*, 248. 1948.

[17] *J. Boulton* and *D. D. C. Jackson*: J. Soc. Dyers Colour., *59*. 21. 1943.

[18] *R. Bennewitz*: Faserforsch. u. Textiltechn., *4*. 155. 1954.

[19] *W. Pekav*: Melliand. Textilber, *35*. 532. 1954.

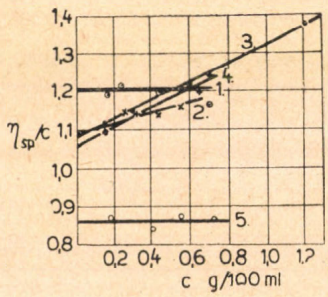
[20] *K. H. Bauer*: Die organische Analyse. Leipzig, 1950. 222. old.

ismeretes, az $\eta_{sp.}/c$ hányados 0 koncentrációra történő grafikus extrapolálása. Az eredményeket $\eta_{sp.}/c$—c diagramban az 1. ábra tünteti fel.

1. táblázat

Poliamid-minták m-krezolban mért viszkozitásértékei

Minta száma	c g/100 ml	$\eta_{rel.}$	$\eta_{sp.}/c$
1.	0,700	1,819	1,170
	0,445	1,534	1,200
	0,248	1,298	1,220
	0,124	1,148	1,193
	extrapolált érték :		1,205
2.	0,555	1,646	1,164
	0,440	1,504	1,145
	0,250	1,278	1,115
	0,150	1,164	1,095
	extrapolált érték :		1,085
3.	1,200	2,166	1,380
	0,600	1,750	1,250
	0,300	1,345	1,150
	0,150	1,168	1,120
	extrapolált érték :		1,070
4.	0,710	1,889	1,250
	0,648	1,775	1,194
	0,324	1,371	1,144
	0,162	1,179	1,104
	extrapolált érték :		1,060
5.	0,731	1,635	0,870
	0,555	1,485	0,875
	0,410	1,344	0,840
	0,182	1,158	0,870
	extrapolált érték :		0,865



1. ábra
Az 1. táblázatban foglalt viszkozitásértékek grafikus extrapolálása

A grafikus extrapolálás mellett a jellemző viszkozitás értékét lineáris kiegyenlítéssel, — a legkisebb hibanégyzetek elve alapján — számítással is meghatároztuk. Ez a módszer kiküszöböli a grafikus extrapoláláskor fellépő esetleges bizonytalanságot. A 0 koncentrációra extrapolált $\eta_{sp.}/c$ érték (jellemző viszkozitás érték) egyetlen mérési adatból is meghatározható[21].

[21] *R. Govarts* and *G. Greets* : J. Polymer Sci., *2*. 612. 1947.

Számításainkat *Govarts* és *Greets* szerint, valamint a grafikus extrapolálással és a lineáris kiegyenlítéssel nyert jellemző viszkozitás értékeket a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

A m-krezolban mért értékekből különböző módszerekkel számított jellemző viszkozitás értékek összefoglalása

Minta száma	c g/100 ml	Jellemző viszkozitás		
		Govarts és *Greets* képletével számítva	grafikusan extrapolált	kiegyenlített érték
1.	0,248	1,142	1,205	1,207
2.	0,250	1,081	1,085	1,085
3.	0,300	1,071	1,070	1,070
4.	0,162	1,075	1,060	1,066
5.	0,182	0,837	0,865	0,866

A m-krezolban mért jellemző viszkozitás értékekből a szám szerinti átlag polimerizációs fokot a

$$\overline{P}_n = 141 \cdot [\eta]^{1,217}$$

egyenlet segítségével határoztuk meg[22]. Az így kiszámított polimerizációs fokokat a 3. táblázat tünteti fel.

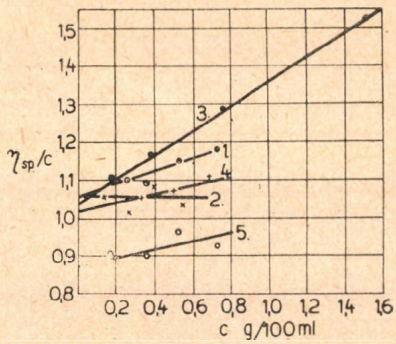
3. táblázat

A vizsgált minták m-krezolban meghatározott polimerizációs foka

Minta száma	$[\eta]$	$\overline{P}_n$
1.	1,207	178,18
2.	1,085	157,40
3.	1,070	153,78
4.	1,066	153,13
5.	0,866	118,89

Ugyanezeken a mintákon a 70%-os vizes klorálhidrátban végzett hasonló mérések adatait a 4. táblázat tünteti fel.

Govarts és *Greets* szerint számított, valamint a grafikus úton és a lineáris kiegyenlítő számítással nyert jellemző viszkozitás értékeket az 5. táblázat foglalja össze. A grafikus extrapolálás görbéit a 2. ábra tünteti fel.



2. ábra
A 4. táblázatban foglalt viszkozitásértékek grafikus extrapolálása

[22] *K. Loepelmann* : Faserforsch. und Textiltechn., *3*. 58. 1952.

4. táblázat

Poliamid minták viszkozitásértékei 70%-os klorálhidrátban

Minta száma	c g/100 ml	$\eta_{rel.}$	η_{sp}/c
1.	0,725	1,857	1,182
	0,523	1,602	1,152
	0,363	1,399	1,099
	0,245	1,270	1,102
	0,181	1,200	1,105
	extrapolált érték:		1,061
2.	0,543	1,546	1,038
	0,400	1,432	1,080
	0,271	1,276	1,015
	1,135	1,142	1,052
	extrapolált érték:		1,055
3.	1,500	5,294	1,525
	0,750	1,967	1,298
	0,375	1,438	1,168
	0,182	1,205	1,096
	extrapolált érték:		1,040
4.	0,683	1,757	1,108
	0,500	1,535	1,070
	0,341	1,359	1,053
	0,170	1,177	1,041
	extrapolált érték:		1,020
5.	0,722	1,677	0,925
	0,516	1,500	0,961
	0,361	1,324	0,897
	0,180	1,163	0,930
	extrapolált érték:		0,870

5. táblázat

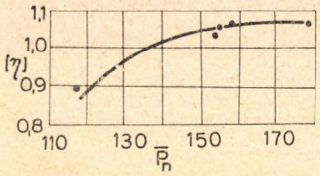
A 70%-os vizes klorálhidrátban mért értékekből különböző módszerekkel számított jellemző viszkozitás értékek összefoglalása

Minta száma	*Govarts* és *Greets* szerint számított	Grafikusan extrapolált	Kiegyenlített érték
1.	1,076	1,061	1,064
2.	1,081	1,055	1,059
3.	1,048	1,040	1,038
4.	0,999	1,020	1,020
5.	0,869	0,870	0,888

A következőkben a jellemző viszkozitás és a polimerizációs fok közötti összefüggés konstansait állapítottuk meg, 70%-os vizes klorálhidrát-oldat esetére. A jellemző viszkozitás és a polimerizációs fok között a következő összefüggés áll fenn:

$$[\eta] = K\bar{P}^{a}$$

Ezt az összefüggést tünteti fel 70%-os vizes klorálhidrát esetére a 3. ábra.



3. ábra

Az $[\eta] = K\bar{P}^{a}$ összefüggés ábrázolása 70%-os vizes klorálhidrátban mért adatokkal

Az egyenletben szereplő konstansok értéke kiegyenlítő számítással a legkisebb hibanégyzetek alapján meghatározva:

$$K = 0{,}0822$$

$$a = 0{,}5$$

tehát a jellemző viszkozitás és a polimerizációfok közötti összefüggés poliamidoknál szobahőmérsékleten 70%-os vizes klorálhidrátban a következő:

$$[\eta] = 8{,}22 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{P}_n^{0,5}$$

Összefoglalás

Megállapítottuk, hogy poliamidok molekulasúlymeghatározása m-krezolhoz hasonlóan 70%-os vizes klorálhidrátban is keresztülvihető. Frakcionálatlan poliamid minták m-krezolban mért átlagpolimerizációfok-értékei alapján kiegyenlítő számítással megállapítottuk, hogy a jellemző viszkozitás és átlag polimerizációs fok közötti összefüggés 70%-os vizes klorálhidrátban szobahőmérsékleten:

$$[\eta] = 8{,}22 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{P}_n^{0,5}$$

Synthetische lineare Polymere II. Die viskosimetrische Bestimmung des Molekulargewichtes von Superpolyamiden in wässrigem Chloralhydrat. *I. Rusznák, I. Géczy* und *E. Ady*

Es wurde nachgewiesen, dass bei der Molekulargewichstsbestimmung von Polyamiden statt m-Kresol auch 70%-iges wässriges Chloralhydrat mit gutem Erfolg zu gebrauchen ist. Auf Grund der in m-Kresol erhaltenen Durchschnittspolymerisationsgradwerte von unfraktionierten Proben verschiedener Polyamide erhielten wir mit Hilfe von Ausgleichsrechnung bei Zimmertemperatur in 70%-igem wässrigem Chloralhydrat zwischen der Grenzviskosität und dem zahlenmässigen Durchschnittspolymerisationsgrad folgende Zusammenhang:

$$[\eta] = 8{,}22 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{P}_n^{0,5}$$

Budapesti Műszaki Egyetem Gyakorlati Kémia Tanszéke és Műanyag- és Gumiipari Tanszéke.

Érkezett: 1957. III. 26.

Szintétikus polimerek IV.*

Fenoplaszt öntőgyanták kondenzációjának és mechanikai tulajdonságának változása az összetétel függvényében

BALLÓ RUDOLF és GÉCZY ISTVÁN

Az öntött gyanták gyakorlati felhasználása szempontjából lényeges, hogy jó minőségű, megfelelő mechanikai tulajdonságú gyantát állítsunk elő. Ennek elérése érdekében tisztában kell lennünk a gyanta tulajdonságait befolyásoló tényezőkkel és ezek szerepével.

A gyanta kondenzációj nagy figyelmet, valamint elővigyázatosságot igényel és főleg biztos érzéket a reakció végpontjának megállapítására. A keletkezett gyanta tulajdonságai ugyanis nagymértékben függnek a reakció körülményeitől és a kondenzáció időtartamától.

Az öntőgyanták keményedési folyamatát *Hultzsch* vizsgálta[1] és megállapította, hogy a gyantában metilénhidakon kívül tetemes mennyiségben vannak metilén—éter-hidak is; ugyanakkor, tekintettel arra, hogy a keményítés általában 100 C° alatt történik, a kinonmetid-csoportok képződése igen kevéssé valószínű.

A fenol és formaldehid közti mólarány az irodalom szerint erősen eltérő lehet, de a keletkezett termék tulajdonságai és a keményedési időtartam szempontjából legalkalmasabb az 1 : 1,75—3 molekulaarány. *Apley* szerint 1 : 3 fenol—formaldehid mólarány esetén az összes kialakult kötés metilén—éter-hídból áll[2].

Az eddigi kutatások során általában a gyanta tulajdonságainak javítására törekedtek, így a gyanta szilárdságán és rugalmasságán[3] kívül elsősorban a fényállóság növelésére[4], valamint szép világos színű és átlátszó gyanták előállítására[5, 6].

Mi a kondenzációt befolyásoló tényezőket, ezek közül is a mólarány és a katalizátor mennyiségének szerepét igyekeztünk tisztázni. Vizsgáltuk ezeknek a tényezőknek a hatását a kondenzáció lefolyására, a keletkező gyanta mennyiségére és egyes mechanikai tulajdonságaira.

A kondenzációt befolyásoló tényezők közül a

1. táblázat

Kísérlet száma	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Fenol : formaldehid mólarány	1 : 1,5	1 . 2	1 : 2,5	1 : 3	1 : 2,5	1 : 2,5	1 : 2,5
NaOH, % (fenolra számolva)	1	1	1	1	1,5	2,5	3,5
Forralási idő, perc	55	60	62	67	50	42	35
Gyantahozam %-ban :							
a) fenolra	144	155	170	171	168	169	172
b) össz bemért anyagra	55,0	49,5	47,0	41,0	46,3	46,5	47,1
Kifolyási idő, mp	26,0	26,2	26,8	26,5	28,4	28,9	28,6
Bemetszéses ütőszilárdság, kg · cm/cm²							
a) glicerin nélkül	1,96	2,25	2,10	2,18	2,23	2,21	2,27
b) glicerinnel	2,05	2,35	2,45	2,49	2,46	2,42	2,46
Keménység, B° 2,5/31,2/60							
a) glicerin nélkül	44,7	47,3	53,1	43,7	57,6	50,5	44,9
b) glicerinnel	55,0	53,0	57,9	49,1	45,4	41,2	38,1
Szakadási nyúlás %-ban							
a) glicerin nélkül	59	60	62	62,5	62	62	60
b) glicerinnel	56	58	58	57	56,5	55	54,5
Hőállóság *Vicat* szerint, C°							
a) glicerin nélkül	112	131	133	127	142	150	150
b) glicerinnel	122	135	147	134	148	145	141

* III. közlemény : *Rusznák I., Géczy I. és Répási M.* : M. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., *8.* 247. 1957.

[1] *K. Hultzsch* : Kunststoffe, *32.* 69. 1942.

[2] *P. Apley* : Plast. Inst. Trans., *41.* 36. 1952.

[3] Chem. Fabr. K. Albert G. m. b. H. : D. R. P. 494. 778.

[4] *F. Pollak* : D. R. P. 393. 253 ; Bakelit Ges : D. R. P. 377, 188 ; Regal & Co. *I. Kostal* és *I. Novák* : D. R. P. 429.043.

[5] *W. H. Story* : D. R. P. 173.990.

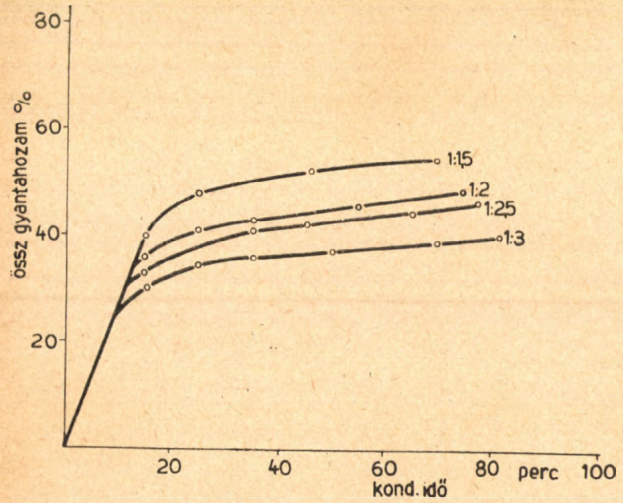
[6] *F. Pollak* : D. R. P. 263.109 ; U. S. P. 1,854,600.

mólarány és a katalizátor mennyiségének szerepét oly módon igyekeztünk tisztázni, hogy kísérleti gyanta-előállításokat végeztünk egyrészt különböző fenol : formaldehid mólaránnyal azonos mennyiségű lúgos katalizátor jelenlétében, másrészt azonos mólaránnyal a katalizátor mennyiségének változtatásával.

A kondenzáció előrehaladásának követése céljából időközönként mintákat vettünk. Ezeknek meghatároztuk a törésmutatóját Abbe-féle refraktométerrel 25 C°-on és gyantatartalmát *Thinius* szerint[7].

Az öntés szempontjából megfelelő kondenzációs fokú gyantának öntéskor megfelelő viszkozitásúnak kell lennie. Ezért öntéskor minden egyes gyantából mintát vettünk, amelyből 20%-os alkoholos oldatot készítettünk. Az így nyert gyantaoldatok kifolyási idejét mértük Ostwald-féle viszkoziméterrel 25 C°-on. A kapott értékek az 1. táblázatban láthatók. Ezekből az adatokból kitűnik, hogy azonos mennyiségű katalizátor jelenlétében készült különböző összetételű gyanták viszkozitása alig tér el egymástól[8].

Az 1. táblázatból az is látható, hogy a kondenzáció időtartamát a fenol és formaldehid mólarány úgy befolyásolja, hogy minél nagyobb a formaldehid-felesleg a fenolhoz képest, annál hosszabb ideig tart a kondenzáció. Tehát minél nagyobb formaldehid-felesleget használunk, annál hosszabb idő szükséges ahhoz, hogy a gyantakeverék az öntéshez megfelelő kondenzációs fokot érjen el. A különböző mólaránnyal, azonos mennyiségű katalizátorral készült gyanták hozama különbözik egymástól. A kondenzáció végpontján a nagyobb formaldehid-felesleggel készült termék összes kiindulási anyagra számított gyantahozama kisebb, mint a kevesebb formaldehiddel készült gyantáké (1. táblázat és 1. ábra). Ha a gyantahozamot csak a bemért fenol



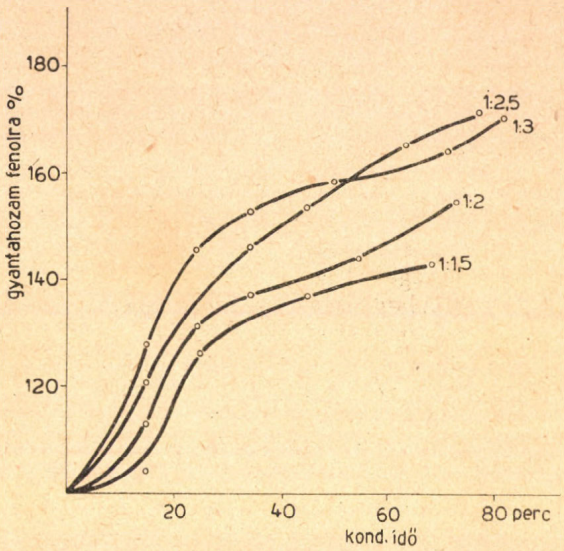
1. ábra

A reakcióelegy gyantatartalmának változása a kondenzációs idő függvényében

Katalizátor: 1% NaOH, fenol : formaldehid mólarány : 1 : 1,5—3,0

[7] *K. Thinius:* Analytische Chemie der Plaste. Berlin, 1952. Springer 263. old.

[8] *K. H. Klaassens* und *R. Houwink:* Kolloid-Z., *76.* 217. 1936.

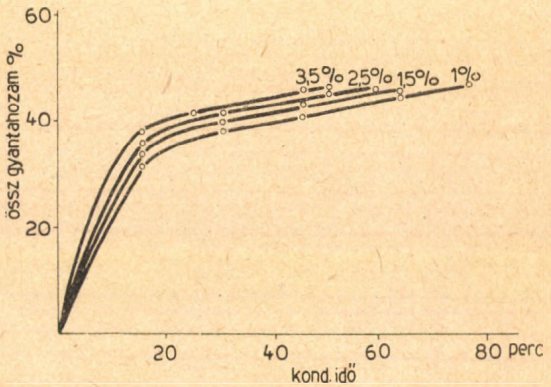


2. ábra

Fenolra számított gyantatartalom változása a kondenzációs idő függvényében

Katalizátor: 1% NaOH, fenol : formaldehid mólarány 1 : 1,5—3,0

mennyiségére vonatkoztatjuk, akkor a nagyobb formaldehid-felesleggel készült gyanták hozama nagyobb (2. ábra).



3. ábra

A reakcióelegy gyantatartalmának változása a kondenzációs idő függvényében

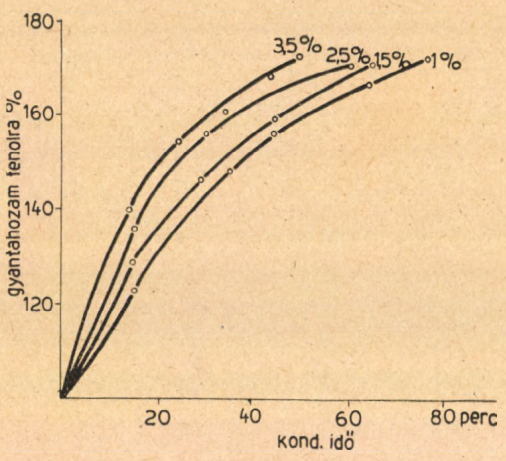
Mólarány: 1 : 2,5, katalizátor: 1—3,5% NaOH

Azonos mólaránnyal és változó mennyiségű katalizátor jelenlétében készült termékeken (1. táblázat, valamint a 3. és 4. ábra) a gyantatartalom változásában nem annyira mennyiségi, mint inkább időbeli különbségek vannak. Az eltérő katalizátormennyiséggel készült gyanták különböző időben, de azonos kitermeléssel érik el a megfelelő kondenzációs fokot.

A reakcióelegy gyantatartalmának időbeni változását ábrázoló görbékből megállapítható, hogy a kondenzáció sebessége kezdetben rohamosan nő, majd fokozatosan lassúbbá válik, amint a görbék kezdetben emelkedő, majd lassan ellaposodó lefutása mutatja (3. és 4. ábra).

A törésmutatók változásából (5. és 6. ábra) hasonló következtetést lehet levonni. A törésmutatók alapján felvett görbék kezdetben meredeken, egyenes vonalban futnak, majd egy törés után

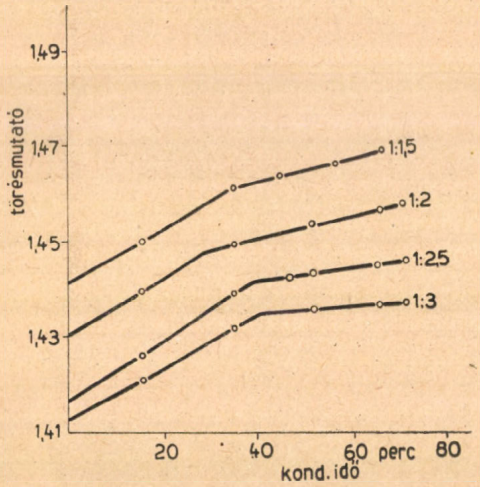
kevésbé meredeken, de szintén egyenes vonalban haladnak tovább. Ez a töréspont valamivel később következik be, mint a gyantatartalom változása alapján felvett görbék ellaposodása.



4. ábra

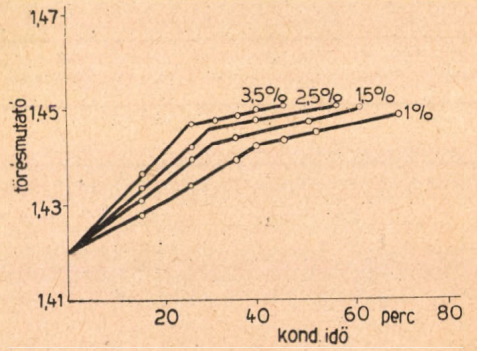
Fenolra számított gyantatartalom változása a kondenzációs idő függvényében

Mólarány: 1 : 2,5, katalizátor: 1—3,5% NaOH



5. ábra

Változó fenol: formaldehid mólaránnyal, 1% NaOH katalizátor jelenlétében készült öntőgyanta elegyek törésmutatóinak változása a kondenzációs idő folyamán

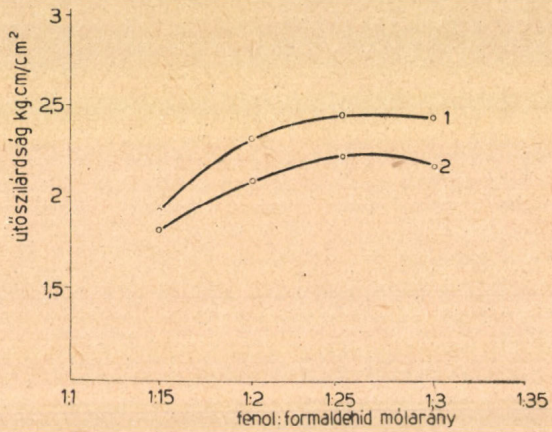


6. ábra

1 : 2,5 fenol: formaldehid mólaránnyal, változó mennyiségű NaOH katalizátorral készült fenoplaszt öntőgyanta elegyek törésmutatóinak változása a kondenzációs idő függvényében

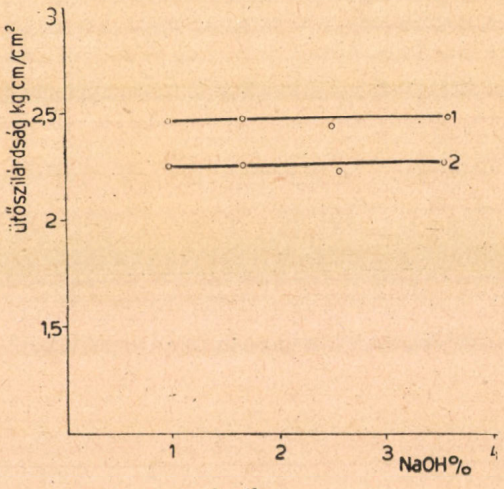
A kondenzációt befolyásoló tényezőknek: a mólaránynak és a katalizátor mennyiségének hatását a keletkezett gyanta mechanikai tulajdonságaira úgy vizsgáltuk, hogy a kísérlet során előállított gyantákat 80 C°-on 72 óra hosszat keményítettük. A gyanták egy részéhez kikeményítés előtt glicerint adtunk. A nyert gyantákból próbapálcákat készítettünk és vizsgáltuk a bemetszéses ütőszilárdságot, szakadási nyúlást, keménységet és hőállóképességet.

A bemetszéses ütőszilárdságot bemetszéses próbapálcákon mértük. A kapott értékek az 1. táblázatban láthatók. Változásukat a fenol : formaldehid mólarány, illetve a katalizátor mennyiségének függvényében a 7. és 8. ábra szemlélteti.



7. ábra

A bemetszéses ütőszilárdság változása a fenol : formaldehid mólarány függvényében glicerinnel (1.), glicerin nélkül (2.) készült fenoplaszt öntött gyanták esetén



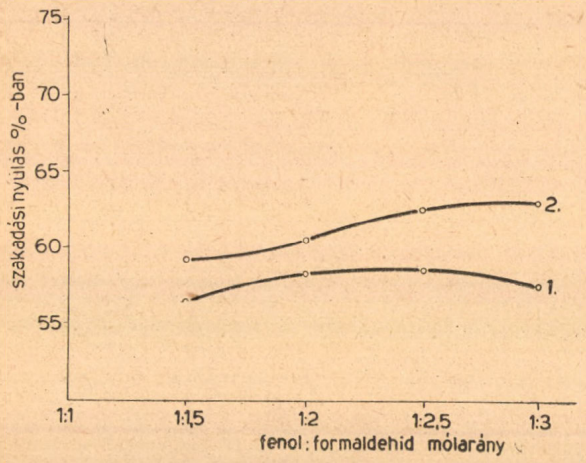
8. ábra

A bemetszéses ütőszilárdság változása a katalizátor mennyiségének függvényében, glicerinnel (1.), glicerin nélkül (2.) készült fenoplaszt öntött gyanták esetében

A fenoplaszt öntött gyanták bemetszéses ütőszilárdságát a fenol : formaldehid mólarány olyan irányban befolyásolja, hogy a mólaránynak 1 : 1,5-ről 1 : 2,5-re növelésekor a szilárdsági értékek kissé növekednek. Tovább emelve a mólarányt 1 : 3-ra, az értékek kissé csökkennek. A glicerin alkalmazása javítja a bemetszéses ütőszilárdságot, de 1 : 1,5 mólaránynál kisebb mértékben növekedik a bemetszéses ütőszilárdság, mint 1 : 2,5-nél vagy még inkább 1 : 3-nál (7. ábra).

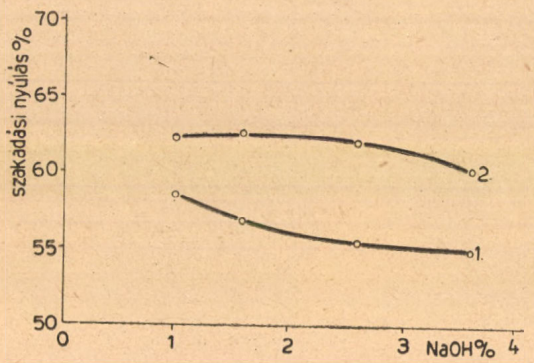
Azonos mólaránnyal, különböző katalizátormennyiség jelenlétében készült gyanták bemetszéses ütőszilárdságát a katalizátor mennyiségének változása nem befolyásolja (8. ábra).

A gyanták szakadási nyúlása a fenol : formaldehid mólarány növekedésével csekély mértékben növekszik, azonos mólarány esetén pedig a katalizátor mennyiségének növelésével kissé romlik (9., ill. 10. ábra).



9. ábra

Fenoplaszt öntött gyanták szakadási nyúlásának változása a fenol : formaldehid mólarány függvényében, glicerinnel (1.), illetve glicerin nélkül (2.) készült gyanták esetében



10. ábra

Fenoplaszt öntött gyanták szakadási nyúlásának változása a katalizátor mennyiségének függvényében, glicerinnel (1.), illetve glicerin nélkül (2.) készült gyanták esetében

A glicerin jelenléte csökkenti a gyanták szakadási nyúlását. A glicerines és glicerin nélküli gyantákon nyert rugalmassági görbék jellege eltérő. A különböző mólaránnyal készült kísérletekben a glicerin nélküli gyantákon 1 : 2,5—1 : 3 mólarány között észrevehető ellaposodás a glicerines gyantákon már 1 : 2—1 : 2,5 mólarány között fellép. Glicerin alkalmazása esetén a görbének 1 : 2 és 1 : 2,5 mólaránynál maximuma van, ami azt jelenti, hogy a glicerines gyantákat rugalmasság szempontjából 1 : 2—2,5 mólaránnyal, míg a glicerin nélkülieket 1 : 2,5 fölötti mólaránnyal legmegfelelőbb előállítani.

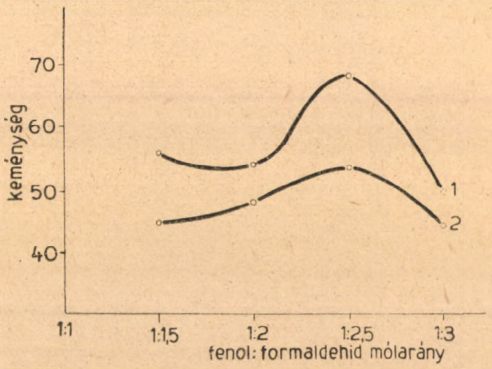
A nyert gyanták keménységi értékei az 1. táblázatban találhatók, változásukat a mólarány, illetve a katalizátor mennyiségének függvényében a 11. és 12. ábra szemlélteti.

A glicerinnel készült gyanták Brinell-keménysége 1% katalizátor alkalmazása esetén nagyobb, mint a glicerin nélkülieké. A katalizátor mennyiségének növelésével a gyanták keménysége csökken. A glicerintartalmú gyanták keménysége 1%-nál több katalizátort alkalmazva kisebb, mint a glicerinmentes gyantáké.

A glicerines és a glicerin nélküli gyanták keménysége a fenol : formaldehid arány függvényeként minimum-maximum görbe szerint változik (11., ill. 12. ábra).

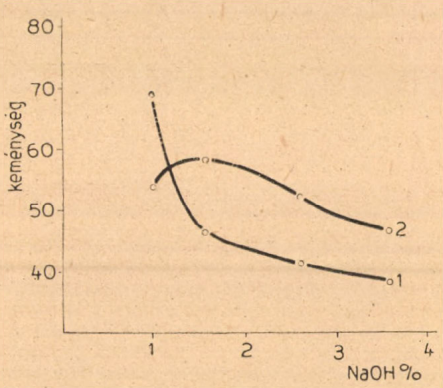
A görbékből gyakorlati következtetésként az vonható le, hogy a legkeményebb gyantákat 1 : 2,25—2,75 közti fenol: formaldehid mólaránnyal, 1% katalizátorral lehet előállítani. Glicerin nélkül legkeményebb az 1 : 2,5 mólaránnyal, 1,5% katalizátor jelenlétében készült gyanta.

Az öntött gyanták hőállóképességének vizsgálata Vicat-féle eljárással történt. A nyert értékek



11. ábra

Fenoplaszt öntött gyanták keménységének változása a fenol : formaldehid mólarány függvényében, glicerinnel (1.), illetve glicerin nélkül (2.) készült gyanták esetén



12. ábra

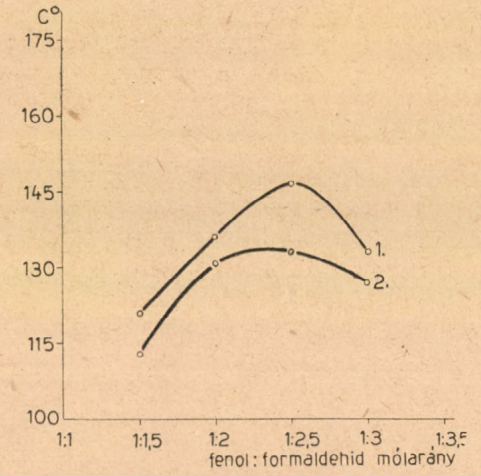
Fenoplaszt öntött gyanták keménységének változása azonos mólaránnyal, glicerinnel (1.), illetve glicerin nélkül (2.) készült gyanták esetében a katalizátor mennyiségének függvényében

az 1. táblázatban találhatók, változásukat a fenol : : formaldehid mólaránnyal, illetve a katalizátor mennyiségének növelésével a 13. és 14. ábra szemlélteti.

A fenol : formaldehid arány változtatásával az öntőgyanták hőállóképességének 1 : 2—2,5 mólaránynál maximuma van. A glicerintartalmú

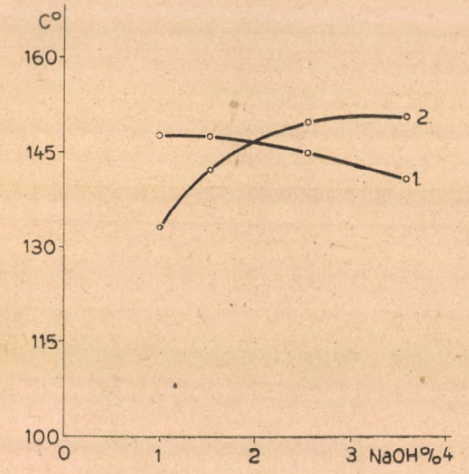
gyanták hőállósága nagyobb, mint a glicerint nem tartalmazó gyantáké (13. ábra).

A katalizátor mennyiségének növelésével a glicerines gyanták hőállósága kissé romlik. A glicerin nélküli gyanták hőállóképessége egy bizonyos értékig növekszik, azután csaknem állandóvá válik (14. ábra).



13. ábra

Fenoplaszt öntött gyanták Vicat-hőállóképességének változása a fenol : formaldehid mólarány változtatásával glicerines (1.), illetve glicerin nélkül (2.) készült gyanták esetében



14. ábra

Fenoplaszt öntött gyanták Vicat-hőállóképességének változása a katalizátor mennyiségének függvényében (1 : 2,5 mól fenol : formaldehid aránnyal), glicerinnel (1.), illetve glicerin nélkül (2.) készült gyanták esetében

Megjegyzendő, hogy *Thompson*[9] az öntött gyanták szakító-, nyomó- és ütőszilárdságának változását vizsgálta a fenol : formaldehid mólaránynak, a katalizátor minőségének és mennyiségének, a reakció idejének, valamint a víztelenítés fokának a függvényében. E szilárdsági értékeknél is maximum mutatkozik a fenol : formaldehid arány függvényében. Az optimális értékeket azonban mind a három esetben ő is más-más fenol : formaldehid aránynál észlelte.

[9] *W. R. Thompson*: Chem. Ind., *48*. 450. (1941).

Kísérleti rész

A kísérletekhez kiindulási anyagként kétszer desztillált szintetikus fenolt és 32,5%-os vizes formaldehid-oldatot használtunk. Katalizátorként 5 n NaOH-oldatot alkalmaztunk.

A gyantákat a következő módon készítettük. A kétszer desztillált fenolt a semlegesített formaldehiddel és a kívánt mennyiségű katalizátorral visszafolyós hűtővel, keverővel és hőmérővel ellátott gömblombikban olajfürdőn 15 perc alatt felforraltuk és keverés közben egyenletes forrásban tartottuk. A kondenzációt addig folytattuk, míg a kivett minta 38 C°-ra hűtve, a gyantakiválás következtében megopálosodott. A kondenzáció befejezése után az elegyet 10 perc alatt 40 C°-ra hűtöttük, megsavanyítottuk, majd a gyantát 20 mm-es vákuumban víztelenítettük.

A gyantatartalom meghatározása[7]: 1—1,5 g folyékony gyantát bemérő edénykébe mértünk és 120 C°-os szárítószekrényben tartottunk 3,5 órán át. Exszikkátorban történt lehűlés után a maradékot megmértük és kiszámítottuk a gyantahozamot egyrészt az összes bemért anyagra, másrészt a felhasznált fenolra vonatkoztatva.

A gyantát a későbbiek során 80 C°-os szárítószekrényben 72 órán át keményítettük üveglapokból készült hasábalakú formákban. A kikeményített gyantákból szabvány próbapálcákat készítettünk a mechanikai tulajdonságok vizsgálatához.

A próbapálcák mérete 10 × 15 × 120 mm volt. A bemetszéses ütőszilárdság mérésekor a próbapálcák 15 mm-es síkja közepén a hosszélekre merőlegesen 3,3 mm mély hornyot marattunk. Az így nyert próbapálcákon mértük a gyanták bemetszéses ütőszilárdságát Charpy-készülék segítségével.

A gyanták keménységének mérése *Brinell* szerint 2,5 mm átmérőjű golyóval, 31,2 kg-os terheléssel történt 60 mp-ig.

A mechanikai vizsgálatokkal kapcsolatban az 1. táblázat adatai, illetve a 7—14. ábrák pontjai három meghatározás átlagértékét tüntetik fel.

1. *kísérlet*

Bemérés: 47,00 g fenol (0,5 mól),
69,23 g formaldehid (32,5%-os) (0,75 mól),
0,47 g NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH-oldat (fenolra számítva 1%).

A formaldehid semlegesítésére fogyott: 2,5 ml n NaOH. A kiindulási anyagok összekeverése után a $p_H = 7{,}8$.

A kondenzáció során mért értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Kond. idő, perc	A kondenzációs elegy	
	törésmutatója	gyantatartalma, %
0	1,4395	—
15	1,4490	39,51
25	—	48,49
35	1,4625	—
45	1,4645	52,50
55	1,4696	—
65	1,4711	—
70	—	55,02

A kondenzáció befejezésekor lehűtött elegy p_H-ja 7 volt. Hozzáadtunk 2 ml tejsavat s így a p_H 5 lett. A keletkezett tejszerű gyantaemulzióról a vizet vákuum segítségével ledesztilláltuk.

A vákuumdesztilláció után a gyantát formába öntöttük és 80 C°-os szárítószekrényben kikeményítettük.

1. a) *kísérlet*

Az 1. kísérletet megismételtük úgy, hogy a vákuumdesztilláció során 7 g glicerint* adtunk a gyantához és azután tovább folytattuk a víztelenítést.

2. *kísérlet*

Bemérés: 47,00 g fenol (0,5 mól),
92,30 g formaldehid (32,5%-os) (1 mól),
0,47 g NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH-oldat (fenolra számítva 1%).

A formaldehid semlegesítésére fogyott: 3,47 ml n NaOH. A komponensek összekeverése után a $p_H = 7{,}8$.

A kondenzáció során felvett adatokat a 3. táblázat tartalmazza. A továbbiak során az 1. kísérlethez hasonlóan jártunk el.

3. táblázat

Kond. idő, perc	A kondenzációs elegy	
	törésmutatója	gyantatartalma, %
0	1,4281	—
15	1,4403	36,02
25	—	42,04
35	1,4503	44,00
50	1,4560	—
55	—	46,41
65	1,4581	—
70	1,4595	—
75	—	49,52

2. a) *kísérlet* = a 2. kísérlet + a vákuumdesztilláció során 7 g glicerin.

3. *kísérlet*

Bemérés: 47,00 g fenol (0,5 mól),
115,38 g formaldehid (32,5%-os) (1,25 mól),
0,47 g NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH (fenolra számítva 1%).

A formaldehid semlegesítésére fogyott: 4,32 ml n NaOH. A kiindulási anyagok összekeverése után a $p_H = 7{,}8$.

A kondenzáció során mért adatokat a 4. táblázat tartalmazza. A továbbiak során az 1. kísérlethez hasonlóan jártunk el.

4. táblázat

Kond. idő, perc	A kondenzációs elegy	
	törésmutatója	gyantatartalma, %
0	1,4200	—
15	1,4260	33,01
35	1,4395	40,07
45	1,4435	42,30
50	1,4450	—
65	1,4472	45,31
70	1,4480	—
77	—	47,03

3. a) *kísérlet* = a 3. kísérlet + a vákuumdesztilláció során 7 g glicerin.

4. *kísérlet*

Bemérés: 47 g fenol (0,5 mól),
139,23 g formaldehid (32,5%-os) (1,5 mól),
0,47 g NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH (fenolra számolva 1%).

* Ez a mennyiség az összes kísérletben a fenolra számítva 14,9%, míg a folyékony gyantára számítva az 1. a) kísérletben 10,3%, a 2. a) kísérletben 9,6%, a többi kísérletben pedig kb. 8,8% glicerinnek felel meg.

A formaldehid semlegesítésére fogyott: 5,2 ml n NaOH. A kiindulási anyagok összekeverése után a $p_H = 7{,}8$.

A kondenzáció során mért értékeket az 5. táblázat tartalmazza. A továbbiak során az előző kísérletekhez hasonlóan jártunk el.

5. táblázat

Kond. idő, perc	A kondenzációs elegy	
	törésmutatója	gyantatartalma, %
0	1,4132	—
15	1,4217	30,50
25	—	34,81
35	1,4330	36,22
50	1,4368	37,90
65	1,4381	—
70	1,4388	39,00
82	—	41,03

4. a) *kísérlet* = a 4. kísérlet + a vákuumdesztilláció során 7 g glicerin.

5. *kísérlet*

Bemérés: 47,00 g fenol (0,5 mól),
115,38 g formaldehid (32,5%-os) (1,25 mól),
0,705 g NaOH = 3,38 ml 5 n NaOH-oldat (fenolra számolva 1,5%).

A formaldehid semlegesítésére fogyott: 4,32 ml n NaOH. Összekeverés után a $p_H = 8$.

A kondenzáció során mért értékeket a 6. táblázat foglalja össze.

6. táblázat

Kond. idő, perc	A kondenzációs elegy	
	törésmutatója	gyantatartalma, %
0	1,4196	—
15	1,4305	34,82
25	1,4390	—
30	—	39,80
35	1,4450	—
45	—	43,22
50	1,4488	—
60	1,4503	—
65	—	46,30

A kondenzáció befejezésekor az anyag p_H-ja 7,5 volt. 40 C°-ra hűtés után hozzáadtunk 3 ml tejsavat, úgyhogy a p_H 5 lett. Ezután vákuumdesztillációval lehajtottuk a vizet a gyantáról.

5. a) *kísérlet* = az 5. kísérlet + a vákuumdesztilláció során 7 g glicerin.

6. *kísérlet*

Bemérés: 47,00 g fenol (0,5 mól),
115,38 g formaldehid (32,5%-os) (1,25 mól),
1,175 g NaOH = 5,65 ml 5 n NaOH-oldat (fenolra számolva 2,5%).

A formaldehid semlegesítésére fogyott: 4,32 ml n NaOH. Összekeveréskor az anyag p_H-ja: 8,8.

A lúgos kondenzáció során mért értékeket a 7. táblázat tartalmazza.

A gyantaoldat p_H-ja a reakció leállításakor 7,8 volt. A keveréket 10 perc alatt 40 C°-ra hűtöttük és hozzáadtunk 5 ml tejsavat. Erős habzás volt tapasztalható. A p_H 5-re csökkent.

7. táblázat

Kond. idő, perc	A kondenzációs elegy	
	törésmutatója	gyantatartalma, %
0	—	—
15	1,4340	36,90
20	—	39,31
25	1,4426	—
30	—	42,50
40	1,4492	43,41
40	1,4508	44,20
55	1,4510	—
57	—	46,52

6. a) *kísérlet* = a 6. kísérlet + a vákuumdesztilláció során 7 g glicerin.

7. *kísérlet*

Bemérés: 47,00 g fenol (0,5 mól),
115,38 g formaldehid (32,5%-os) (1,25 mól),
1,645 g NaOH = 7,9 ml 5 n NaOH-oldat
(fenolra számolva 3,5%).

A formaldehid semlegesítésére fogyott: 4,32 ml n NaOH. A kiindulási anyagok összekeverése után a $p_H = 9,5$.

A kondenzáció során mért értékeket a 8. táblázat tartalmazza.

8. táblázat

Kond. idő, perc	A kondenzációs elegy	
	törésmutatója	gyantatartalma, %
0	1,4199	—
15	1,4360	37,80
25	—	42,02
30	1,4485	—
35	1,4490	43,80
45	1,4498	45,52
50	—	47,10

A gyantakeverék p_H-ja a kondenzáció befejezésekor 8,5 volt. A keveréket 10 perc alatt 40 C°-ra hűtöttük és hozzáadtunk 8 ml tejsavat, mire erős habzás indult meg. Ezután vákuumdesztilláció segítségével víztelenítettük a gyantát.

7. a) *kísérlet* = a 7. kísérlet + a vákuumdesztilláció során 7 g glicerin.

Szerzők a kísérleti munkában történt közreműködéséért *Bődi Etelkának* köszönetüket fejezik ki.

Összefoglalás

A fenoplaszt öntőgyanták tulajdonságkialakító tényezői közül a fenol : formaldehid mólaránynak, valamint a katalizátor mennyiségének szerepével foglalkoztunk.

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a bemetszéses ütőszilárdság, a keménység, szakadási nyúlás és a hőállóképesség szempontjából az 1 : 2 fenol : : formaldehid mólaránynál nagyobb formaldehid-felesleggel készült gyanták tulajdonságai jobbak, mint az ennél kisebb formaldehid-felesleggel készülteké. Az említett tulajdonságok legtöbbjének a fenol : : formaldehid mólarány függvényében maximuma van, mégpedig az esetek többségében 1 : 2,5 fenol : : formaldehid mólaránynál, vagy ennek az aránynak közvetlen közelében. Ez azt jelenti, hogy ha az összes felsorolt tulajdonságok maximális értékeivel rendelkező gyantát akarunk előállítani, akkor 1 : 2,5 körüli fenol : formaldehid mólarányt kell alkalmaznunk 1—1,5% katalizátorral.

A katalizátor mennyiségének növelése azonos mólarány esetén legtöbbször csak lényegtelenül befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat.

Synthetische Polymere IV. Veränderung des Kondensationsvorganges und der mechanischen Eigenschaften als Funktion der Zusammensetzung der Phenoplast-Giessharze. *R. Balló* und *I. Géczy*

Die Verfasser beschäftigten sich mit der Phenol-Formaldehyd Molverhältnis und der Rolle der Katalysatorenmenge als einige der eigenschaftbestimmenden Faktoren der Phenoplast-Giessharze.

Es wurde festgestellt, dass die Kerbzähigkeit, Härte, Bruchdehnung und Hitzebeständigkeit bei den — mit mehr als 1 : 2 Phenol—Formaldehyd Molverhältnis — hergestellten Harzen grösser bzw. besser sind als bei den mit weniger als 1 : 2 Phenol—Formaldehyd Hergestellten. Die meisten der erwähnten Eigenschaften zeigen als Funktion der Phenol—Formaldehyd Molverhältnis einen Maximum und zwar meistens bei 1 : 2,5 oder in der Nähe dieses Wertes. Um einen Harz mit den maximalen Werten der erwähnten Eigenschaften zuerhalten, ist es notwendig das Molverhältnis von 1 : 2,5 mit 1—1,5% Katalysator anzuwenden.

Weitere Erhöhung der Katalysatorenmenge beeinflusst die mechanischen Eigenschaften bei gleichem Molverhältnis meistens nur unbedeutend.

Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag- és Gumiipari Tanszéke.

Érkezett: 1957. III. 26.

Kis mennyiségű kobalt kimutatása és félkvantitatív meghatározása nikkel jelenlétében

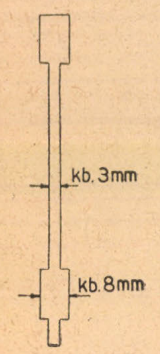
KRAUSZ IMRE és PERLNÉ MOLNÁR IBOLYA

Kobalt-mentes nikkelsó előállítása közben merült fel az a probléma, hogy a kobalt-nyomok meghatározására gyors félkvantitatív, esetleg a későbbiekben kvantitatív módszert dolgozzunk ki.

Az irodalomban erre a célra általában hosszadalmas, extrakcióval összekötött kolorimetriás vagy fotometriás módszereket javasolnak[1]. Ezeknek a módszereknek hátránya a nagy időszükséglet, valamint a sok művelet folytán előállható anyagveszteség.

Célszerűnek látszott a feladat megoldására papírkromatográfiás módszer alkalmazása. A papírkromatográfiás módszerek közül leggyorsabban a Rutter-féle technika vagy az ún. kémcsőkromatográfia végezhető el. Az első módszer alkalmazása a mi esetünkben célszerűtlen, mivel az anyag igen nagy felületen oszlik el. Ezért vizsgálatainknál a második módszert alkalmaztuk.

Ennek a módszernek a lényege, mint ismeretes az, hogy nagyméretű edények helyett közönséges jól bedugaszolt kémcsőben kromatografálunk. A kémcső aljára kb. 1 cm rétegvastagságban öntjük a megfelelő oldószert. Ebbe ér egy vékony papírcsík. Ennek a csíknak az alakja az irodalom szerint[2] felfelé gyengén szélesedő alakú.



1. ábra

Méréseink céljaira Schleicher—Schüll 2043/B. sz. papírt használtunk. A fentebb ismertetett alakú csíkon a kapott foltok általában túlzottan elmosódottak voltak. Ez a kvantitatív kiértékelést megnehezíti, ennek következtében a papír alakját módosítottuk a következőképpen (1. ábra).

Az alsó nyelv szélességével szabályozni tudjuk az oldószer felszívódásának sebességét. (Minél szélesebb, annál gyorsabban mozog az oldószer.) A foltok tömörsége miatt bizonyos sebességen nem mehetünk túl. Az alsó kiszélesedő részre azért van szükség, hogy nagyobb oldatmennyiségek is felvihetők legyenek. A további rész elkeskenyítése azt célozza, hogy a foltok kis területre legyenek koncentrálva, mivel így jobban láthatók. A felső kiszélesedés a csík megerősítésére szolgál. Oldószernek a *Jeliszejeva*[3] által is ajánlott etilalkohol—sósav (9:1) keverék a legjobbnak bizonyult. Kevesebb sósav alkalmazásánál a foltok túlzottan elmosódtak, nagyobb sósavmennyiség pedig lényeges változást már nem okoz.

A kromatogram futási idejét szobahőmérsékleten fenti oldószerrel 15—20 percnek legcélszerűbb megszabni.

A kvalitatív kiértékeléshez külön előhívóra szükség nem volt. A nikkel ugyanis 0,0—0,1 R_f-értékeknél helyezkedik el, a kobalt 0,6 R_f-nél. A kobalt foltja 8—10 γ fölötti mennyiségeknél igen jól látható, mivel az erősen sósavas és kevés vizet tartalmazó közegben élénk kék színű $(CoCl_4)^-$-ion képződik. Ha a kromatogramot a kémcsőből kivesszük, a levegőn rövid időn belül elszíntelenedik a nedvesség hatására. Felmelegítve, mivel a higroszkópos nedvesség a papírról eltávozik, a kék szín ismét megjelenik.

Amennyiben 10 γ alatti kobalt-mennyiséget akarunk kimutatni, a fenti oldószerben kb. 2% ammóniumrodanidot oldunk fel, és ezt alkalmazzuk kromatografálásra. Így a kobalt kimutatásának alsó határa kb. 1 γ. A kvalitatív kimutatást ezerszeres mennyiségű nikkel sem zavarja, sem a rodanidos, sem a rodanid nélküli módszernél. Kisebb mennyiségű vas sem befolyásolja a kimutatást, mivel az oldószerrel együtt halad.

A módszer jól alkalmazható összehasonlításon alapuló félkvantitatív meghatározásra is. A folt területe ugyan nincs számszerű összefüggésben a kobalt-koncentrációval, viszont összehasonlító sorozat segítségével 5—100 γ kobalt meghatározható 5—1000 γ nikkel jelenlétében. A mérés kb. $\pm$ 5 γ pontossággal eléggé jól reprodukálható módon végezhető el. Kis mennyiségű vas a kvantitatív meghatározást nem zavarja.

A kromatogram pontos kvantitatív kiértékelésére vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Összefoglalás

Kidolgoztuk 1—100 γ kobalt kvalitatív kimutatását és gyors félkvantitatív meghatározását kémcsőkromatográfia segítségével. A mérés 1—200-szoros nikkel-mennyiség jelenlétében $\pm$ 5 γ pontossággal végezhető el. A cikkben ismertetünk egy új, a kémcsőkromatográfia céljára alkalmas papírformát is.

Nachweis und halbquantitative Bestimmung geringer Kobaltmengen neben Nickel. *I. Krausz* und *I. Molnár*

Wir haben Nachweis und schnelle halbquantitative Bestimmung geringer Mengen (1—100 γ) Kobalt mit Hilfe von Chromatographie in Eprouvetten ausgearbeitet. Die Genauigkeit der Methode $\pm$ 5 γ in Gegenwart von grösserer Nickelmengen (bis 1 mg). Wir haben auch die Forme des, für die Chromatographie angewandten Papiers modifiziert.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete.

Érkezett: 1957. III. 28.

[1] *Sandell:* Colorimetric determination of traces of metalls. 1950. 271. old.

[2] *L. B. Rockland, M. S. Dunn:* J. Amer. Chem. Soc., *71.* 4121. 1949.
L. B. Rockland, M. S. Dunn: Science, *109.* 539. 1949.

[3] Trudi komisszii po analytyicseszkoj himii, VI. melléklet.

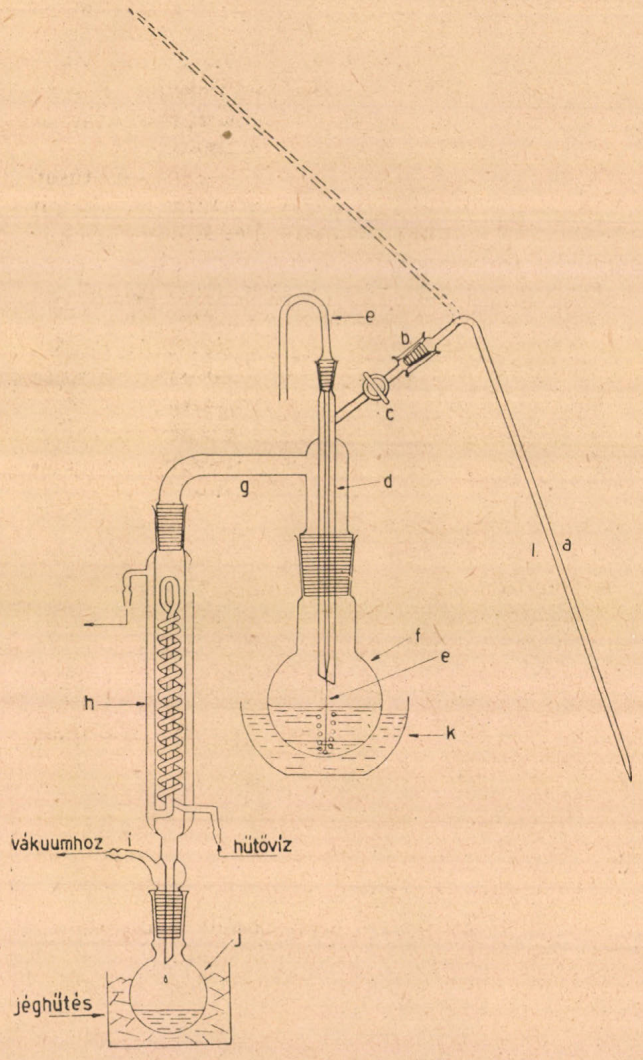
Készülék az urán éteres kivonással egybekötött meghatározásához

NAGY ZOLTÁN és ALMÁSSY GYULA

Egy régebbi közleményünkben[1] kolorimetriás módszert közöltünk kis mennyiségű urán meghatározására. A kolorimetriás meghatározáshoz felhasználtuk az uranil-ion morinnal és komplexon III-mal képezett vörösbarna színű komplexét. Nagy mennyiségű kísérő fém jelenlétében a zavaró ionok fedésére a komplexon III nem elégséges, ilyen esetben az urán elválasztására az éteres kivonást javasoltuk.

Ehhez a kivonáshoz egy automatikusan működő, leszívó és egyben desztilláló készüléket közöltünk, melyet az azóta szerzett tapasztalatok felhasználásával módosítottunk. A módosítás abban állt, hogy a régebbi készülék gumi csatlakozásait teljesen kiküszöböltük, továbbá az éter vákuumdesztillálását és visszanyerését lehetővé tettük. Ezáltal elértük azt, hogy a desztillálás sebessége nagyobb, az éter visszanyerése kvantitatívabb lett, továbbá normál csiszolatok bevezetésével a gumicsatlakozás okozta szennyezéseket elkerültük.

A készülék sematikus rajzát az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra

A készülék működése:

A kivonást 100 ml-es becsiszolt dugós rázóhengerben szakaszosan, háromszor, 30—30 ml éterrel végezzük. Az éteres fázist az *a* leszívó cső segítségével (I. helyzetben), a *c* csap nyitásával és az *i*-hez csatlakozó vákuummal a *d* csövön keresztül szívatjuk bele az *f* 150 ml-es desztilláló lombikba. A *d* cső legfeljebb az *f* lombik feléig ér. Ezután az *a* leszívó csövet II. helyzetbe fordítjuk és a *c* csapot zárjuk. Ekkor a készüléken látható *e* forrkapilláris segítségével a vákuumdesztillálás megindul, amelyet *k* melegvíz-fürdővel gyorsíthatunk. Az éter eldesztillálása a *g* elvezetőn, kondenzálása a *h* kettős falú Dimroth-hűtőn történik és a *j* szedő lombikba gyűlik, melyet jeges vízzel hűthetünk.

Minden leszívatás előtt a *k* melegvíz-fürdőt eltávolítjuk, a *c* csapot nyitjuk és az *a* leszívó csövet I. helyzetbe fordítjuk. A három éteres kivonat leszívatása és ledesztillálása után az *f* lombikot a desztilláló fejről levesszük és tartalmát bepárló csészébe mossuk. A meghatározást a továbbiakban a morinos eljárás szerint végezhetjük[1].

Az *e* forrkapilláris a készülékhez normálcsiszolattal csatlakozik, melynek az az előnye, hogy a forrkapilláris a készülékből kivehető és esetleges törés esetén a kapilláris újra kihúzható.

Megjegyezzük, hogy az első éteres kivonat leszívatása után ajánlatos a készülékbe kb. 20 ml desztillált vizet szívatni, ellenkező esetben az éter desztillálása — ha az éter peroxidos — robbanáshoz vezet, tekintettel arra, hogy az extrakció kb. 7 n salétromsavas vizes oldatból történik. A második és harmadik éteres kivonat ledesztillálása már simán végbemegy, minthogy a beszívott 20 ml víz nem desztillál el és a megoszlás szabálya értelmében biztosítja az éter salétromsav-tartalmának megkötését.

Az ismertetett készüléket intézetünkben készítettük.

A készüléket némi módosítással olyan esetekben is jó eredménnyel alkalmaztuk, amikor az urán kivonását nem 20 ml, hanem annál jóval kisebb oldattérfogatból végeztük. A módosítás mindössze annyiból állt, hogy az *f* 150 ml-es desztilláló lombikot kisebb (50—100 ml-es) lombikkal cseréltük fel.

[1] *Almássy Gy., Nagy Z., Straub J.*: A M. T. A. Kémiai Tudományok Oszt. Közl., 5. 257. 1954.
Gy. Almássy, Z. Nagy, J. Straub: Acta Chimica, 7. 317. 1955.

Apparatus for determination of uranium with aether extraction. *Z. Nagy* and *Gy. Almássy*

An automatically sucking and vacuum distilling apparatus was constructed for determination of uranium with aether extraction. With the help of this device sucking and distilling can be made in one working process by starting the distillation after each sucking. Thus the time passing between the three times repeated aether extraction can be utilizable and the determination can be made faster. By employing interchangeable glass joints, respectively exchangeable distilling flasks, the uranium extraction can be made from less than 20 ml volume of solution.

Debreceni Orvostudományi Egyetem Orvosi Vegytani Intézete.

Érkezett: 1957. V. 16.

Könyvismertetés

Techet Egonné és Vödrös Dániel: Radioaktív izotopok gyakorlati felhasználása. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1957. 190 old.

Az atommagfolyamatok gyakorlati célokra való felhasználásának legrégibbi területe a radioizotopok alkalmazása a fizikai, kémiai, biokémiai kutatásban, valamint az orvosi terápiában. Amióta nemcsak a természetes radioaktív elemek állnak e célból rendelkezésre, hanem az elemek többségének mesterségesen előállított izotopjai is, melyek a különféle típusú és energiájú sugárzások széles skáláját képviselik, azóta a radioizotopok felhasználási területe hatalmas mértékben kiszélesedett — elsősorban technikai vonatkozásokban.

Magyarországon e modern módszerek — főként az ipari technológiában — még elég kevéssé terjedtek el. Ennek okát nemcsak abban kell keresnünk, hogy még mindössze három éve kezdtük meg a radioizotopok rendszeres behozatalát a Szovjetunióból, nem is csupán abban, hogy még kevés a megfelelő izotoplaboratórium, a jó műszer és a hozzáértő szakember, hanem — az említettek mellett — elsősorban az e téren fennálló tájékozatlanságban, magyar nyelvű szakirodalom hiányában. Az 1955-ben megjelent *Whitehouse—Putman:* „Radioaktív izotopok" c. könyv a magfizikai bevezetésen kívül a radioizotopok előállításával és meghatározásával foglalkozik és csak néhány példát említ azok alkalmazására. — E könyvön és minimális számú, tudományos folyóiratban megjelent irodalmi össszefoglaló vagy ismertető közleményen kívül csak az atomenergia felhasználása iránt fokozottan érdeklődő nagyközönség számára írt (de sokszor még e szempontból sem kellő szakszerűséggel szerkesztett) népszerűsítő cikkek láttak napvilágot. A magfizikában, radiokémiában járatlan vagy a külföldi szakirodalom rendszeres követésének lehetőségével nem rendelkező érdekelt szakemberek is főként ezekből értesülhettek a radioizotopok gyakorlati felhasználása terén elért eredményekről.

Az ismertetett mű a technikai irodalmunkban meglevő ezen jelentős űr betöltéséhez tette meg az első eredményes lépést. Megjelenése különösen időszerű volt most, amikor a hazai radioaktív izotopforrás — az első magyar kísérleti atomreaktor építése befejezéshez közeledik.

A könyv, mint először is mondja, széleskörű, változatos áttekintést nyújt a radioizotopok alkalmazási területeiről a radioizotopokkal eddig nem foglalkozó szakemberek, tudományos és műszaki dolgozók, valamint a téma iránt érdeklődő nagyközönség számára. Ennek megfelelően a munka a technikai és népszerű tudományos ismeretterjesztő irodalom határain mozog: felsőbb képezettségű szakembernek is nyújt újat, ugyanakkor a modern technika vívmányai iránt érdeklődő kívülálló számára is érthető, érdekes olvasmány. Érződik a könyvön, hogy szerzői, akik a radioizotopok hazai alkalmazásának úttörői közé tartoznak, maguk is jelentős tapasztalattal rendelkeznek e területen.

Az első fejezet egészen röviden összefoglalja azokat az atomfizikai alapfogalmakat, amelyeknek ismerete nélkülözhetetlen a radioizotopokkal végzendő munkához. A kémiai elemek és atommagok szerkezete, az izotopia fogalma, a természetes és mesterséges radioaktivitás jelensége, valamint a radioaktív bomlás típusai és törvényszerűségei és az anyaggal való kölcsönhatáson kívül tartalmazza az izotopok előállításának módjait, a radioaktivitás mérésére szolgáló kísérleti eszközöknek, műszereknek rövid leírását és a hibaszámítás elemeit.

A második fejezet betűrendes összeállításban tartalmazza a magfizikai, radiologiai és az izotopok gyakorlati felhasználásával kapcsolatos fogalmak definícióját. Ez biztosítja a témakörben még járatlan olvasó számára a gyors és kényelmes tájékozódást arra az esetre, ha a szövegben számára addig ismeretlen fogalmat vagy szakkifejezést talál.

A radioizotopok általános alkalmazási típusairól adott áttekintés után következő fejezetek szakterületenkénti csoportosításban ismertetik az izotopok felhasználásának legjellegzetesebb példáit a kémiai, fizikai kutatásban, mezőgazdaságban és iparban. Az orvosi vonatkozású alkalmazások, melyek egész speciális területnek számítanak, természetesen nem is illenek e könyv keretébe.

A „Fizikai és kémiai alkalmazások" c. rövid fejezet e tudományágak néhány, ma már klasszikusnak számító nyomjelzős kutatási módszerét említi és néhány mondatban utal a sugárhatás-kémiai jelenségekre és azok alkalmazására.

Az ezután következő fejezetek ismertetik a radioizotopok technológiai jellegű felhasználásait: a vas- és acélgyártással kapcsolatos, a gépipari, olajipari, elektromosipari, textil-, gumi-, cement-, építőipari és egyéb, általános jellegű alkalmazásokat. Sok, egy bizonyos iparágnál felemlített példa számos más területen is alkalmazható. Ilyen például a vasgyártással kapcsolatosan felhozott szintjelzés, vagy gázáramlás-mérés, vagy a gépipari alkalmazások körében tárgyalt aktiválásos elemzés stb.

Külön fejezet foglalkozik az izotopok felhasználási lehetőségeivel a mezőgazdaságban. A fejezet végén táblázat foglalja össze a mezőgazdasági kutatásban vagy gyakorlatban alkalmazott izotopokat és azok felhasználási területeit.

Igen fontos része a könyvnek a radioaktív izotopok biztonságos kezelésének követelményeiről szóló fejezet. Ebben megtalálhatjuk az izotoplaboratóriumra vonatkozó előírásokat, egészségvédelmi szabályokat, táblázatokat a gammasugárzó izotopokhoz szükséges ólom védőréteg vastagságának kiszámításához.

Az egyes felhasználási lehetőségek leírásai általában nem alkalmasak arra, hogy azok alapján a mérések, vizsgálatok, automatizálási eljárások kivitelezhetők legyenek. Ez a szerzőknek, mint ezt maguk is említik, nem is volt a céljuk. Nagyban elősegítette volna azonban az elvi alapjaikban ismertetett módszerek bevezetését, és így emelte volna a könyv értékét, ha azt szerzői a felhasznált forrásmunkák és az egyes módszerek kivitelezésére vonatkozó irodalom felsorolásával kiegészítették volna. Hasznos lett volna továbbá, ha a könyv tájékoztatja olvasóit arról is, mi módon lehet Magyarországon radioaktív izotopokhoz és az alkalmazásukhoz szükséges felszereléshez hozzájutni, hol vannak máris olyan izotoplaboratóriumok, melyekben bizonyos kísérletek elvégzésére vagy konzultációra lehetőség nyílik.

Úgy gondoljuk, hogy ezen értékes könyv nagymértékben hozzájárul majd a radioizotopok alkalmazásának szélesebb körű elterjedéséhez és tanulmányozása nyomán iparunkban sok hasznos újítás, észszerűsítés születik.

Kiss István

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: 335—782
Készült 1200 példányban — Ez a folyóirat MNOSZ 3405 és 5602 szerint készült

Akadémiai Nyomda, Budapest — 43432/57 — Felelős vezető: Bernát György