JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM SZEGED
Szerves Kémiai Intézetének Könyvtára
Lelt. napló: VI. k. l. sz. 2276.
csoport: szám

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

69. évfolyam, 1963.

Felelős szerkesztő: ERDEY-GRÚZ TIBOR

Szerkesztők: Bognár Rezső, Erdey László, Fodor Gábor, Gerecs Árpád, Lengyel Sándor, Mázor László, Proszt János, Schay Géza, Szabó Zoltán és Szabolcsi Lászlóné

Szerkesztőségi titkár: Kugler Elvira

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE TUDOMÁNYOS FOLYÓIRATA
BUDAPEST, 1963

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

acél foszfortartalmának meghatározása ioncserélő gyantaoszlop segítségével 73
acetecetsavak Mannich-reakcióban telítetlen ketonok keletkezése 390
adszorpciós polarográfia segítségével zsíralkohol-szulfát kvantitatív meghatározása 255
Ag(I)-diamin-komplexek gáz alakú hidrogénnel folyadékfázisban végbemenő redukciójának sebességét meghatározó tényezők 433
ajmalinszármazékok előállítása 84
aldehidek és furánkarbonsav-észterek kondenzációs reakcióinak vizsgálata 328
alifás monoaminokkal képzett Ag(I)-diamin-komplexek gáz alakú hidrogénnel folyadékfázisban végbemenő redukciójának sebességét meghatározó tényezők 433
alkidgyanták szerkezetvizsgálata 528
alkil-alumínium-szeszkvibromidok előállítása, nagy szénatomszámú 559
alkoxidvegyületek kémiája 280, 344
alumíniumötvözetek magnéziumtartalmának meghatározása 231
amalgám—savoldat-határfelületen végbemenő elektrokémiai korrózió kinetikája 477
aminokarbinolok, heterociklusos, pszeudobázisos 366, 512
aminosavak fémkomplexei 393
ammóniumvegyületek, kvaterner, segítségével színezékek kivonása élelmiszerekből 402
anódos elektrolízis kinetikus vizsgálata, radioaktív anyagoké 150
— oldódása passzív állapotú krómnak 507
antimon-triklorid-reagenssel indol-3-ecetsav színreakciója és fotometriás meghatározása 521
Antoine-konstansokkal elemek és kovalens kötésű vegyületek párolgáshőjének kiszámítása 278

β-sugár-visszaszórása elektrolitoldatoknak 195
β-sugárzó izotópok mérése folyadékszcintillátorral, egycsatornás mérőberendezésben 198
Babernics Lajos 181
Baptisia tinctoria R. Br. glikozidjai 448
Barcza Lajos 178, 248
Bárdi István 46, 60
barnakő depolarizátoros elemek feszültségnövelésének lehetősége 218
Batta István 261
Bátyai Jenő 103, 110, 158
Beck Mihály 46, 56, 60, 455, 550, 552, 555, 560, 561
†*Beke Dénes* 512
Békéssy András 28, 355
benzin ólom-tetraetil-tartalmának meghatározása a trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával 407
Berezsnich Tamara 371
Biharíné Varga Magdolna 500
bikromátoldatok sugárkémiai folyamatainak p_H-függése 206
Bite Pál 84, 423
Bjerrum, J. 455
Bognár János 317, 320
Bognár Rezső 17, 23, 450
Breuer Judit 143, 323
bróm-klór-mérőoldattal koleszterin meghatározása 226
brómozása 3,4-diaciloxi-toluoloknak 454
Burger Kálmán 178, 240

Ce(IV)—As(III)-reakcióban kifejtett katalitikus hatás alapján szimultán komparációs módszerrel jodid meghatározása 317
cellulóz, nitrogén-dioxiddal oxidált, vizsgálata 33, 49, 543
cetil-metakrilát polimerizációja 42
cézium-klorid koncentrált vizes oldataiban $H_2^{18}O$ diffúziója 265
cinktartalom polarográfiás meghatározása, galliumé 66
cisz-butén hidrogénezésének kinetikai vizsgálata mikroreaktorral 203
Cornides István 93
Cr(VI)-os oxidációja kobalt(II)-amino-polikarbonsav-komplexeknek 46
Cr(VI) redukciója komplexképző anyagok jelenlétében 60
cukorsavszármazékok előállítása és reakciói 450
Czájlik István 559
Csányi László 103, 107, 110, 158, 165
Cserhegyi Andor 245

Damokos Tamás 141
Décsei Lajos 328
Dévay József 87, 223, 296, 490
Dévényi Tibor 538
dezertomicin jellemző kémiai reakciói 384
D. Gaál György 17, 23
D-glükóz gyűrűjének stabilitása 82
3,4-diaciloxi-toluolok brómozása és a kapott brómvegyületek azonosítása 454
3,3'-diamino-benzidines kimutatása szelénnek 248
diaziridinek hidrolízise 292
difoszfo-piridin-nukleotid bomlásának reakciókinetikai vizsgálata 63
diffúzió egy halmaz szemcséinek pórusaiban 336
— és hőcsere időbeli lefolyása gáz és szemcsés halmaz között ipari készülékekben 184
dimetil-formamidban kén-dioxid abszorpciója 138
Diszler Eszter 84
D-mannóz gyűrűjének stabilitása 82
Doleschall Gábor 387
D. Szabó Gizella 450
D-xilóz gyűrűjének stabilitása 82

Ecsery Zoltán 176, 454, 540
égésfolyamatok vizsgálata a stacionárius hőállapotok módszerével 347
elektrolitikus disszociációállandó meghatározása hidrogén-fluoridban vezetőképességi mérés alapján 68
elektrolitok vizes oldatainak sűrűsége 497
elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórása 195
— szerkezetének vizsgálata koncentráció—sűrűség-görbe elemzése útján 4
élelmiszerekből színezékek kivonása kvaterner ammóniumvegyületek segítségével 402
elemek és kovalens kötésű vegyületek párolgáshőjének kiszámítása az Antoine-konstansokkal 278
elnyelési színképben, Schiff-bázisoké, fellépő oldószerhatás 397
Endrőiné Havas Ágnes 519
Erdey-Grúz Tibor 68, 87, 223, 296, 490
Erdey László 73
erős elektrolitok vizes oldatainak sűrűsége 497
etilén-diamin-származékok előállítása 540
etilén-diamin-tetraecetsav hatása Fe(III) katalizálta hidrogén-peroxid-bomlásra 550
ezüst(I)ionnal aktivált molekuláris hidrogénre a ligandum hatása 552

Farkas István 450
Farkas Loránd 363, 448, 458, 460
Farkas Marianne 407
Fáy Gyula 28, 347, 355
Fedorova Natália 42, 437, 447
Fe(III) katalizálta hidrogén-peroxid-bomlásra etilén-diamin-tetraecetsav hatása 550
felületaktív anyagok felületi feszültségének változása 473
felületi feszültség változása felületaktív anyagoknál 473
— reakciók kinetikus tömeghatástörvénye 28
fémek piridin-rodanid-komplexeinek kromatográfiás vizsgálata 493
fémkomplexei aminosavaknak 393
— peptideknek 500
1-fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propanol-1 előállítása 176
ferrovanádium foszfortartalmának meghatározása ioncserélő gyantaoszlop segítségével 73
Fézler Gyula 128
flavonok gyűrűizomerizációja 363
Fodor Éva 195
Fodor József 63
Fodorné Csányi Piroska 136, 198, 407
folyadékok kritikus hőmérsékletének kiszámítása 484
— — térfogatának kiszámítása 467
folyadékszcintillátorral egycsatornás mérőberendezésben lágy β-sugárzó izotópok mérése 198
formaldehid és metanol egymás melletti meghatározása 117
foron protonkatalitikus polimerizációja 26
foszforsav-butanol-észterek alkalmazása a molibdén kémiájában 131, 272, 524
foszfortartalom meghatározása ioncserélő gyantaoszlop segítségével 73
Fóti András 82, 401
F. Szabó Ilona 450
furánkarbonsav-észterek és aldehidek kondenzációs reakcióinak vizsgálata 328

Gácsiné Boldog Piroska 191
Gaizer Ferenc 555, 560
Gáldi Anna 296

gallium cinktartalmának polarográfiás meghatározása 66
Gánti Tibor 63
gázadszorpció inhomogén aktivitású szilárd felületeken 379, 427
gáz és szemcsés halmaz között lejátszódó hőcsere és diffúzió időbeli lefolyása ipari készülékekben 184
Géczy István 251, 312, 333
Gerecs Árpád 82, 401
Giber János 265
Gimesi István 552
glikociamidinok 143, 237, 323
glikolmonomerek meghatározása lineáris poliészterekben 228
glikozidjai *Baptisia tinctoria R. Br.*-nek 448
Gottsegen Ágnes 448, 460
Görög Sándor 56, 550
gőzadszorpció inhomogén aktivitású szilárd felületeken 379, 427
grizeofulvin és trikotecin polarográfiás viselkedése 234
gyűrűátfordulásai izo-flavonoknak 458, 460
gyűrűizomerizációja flavonoknak 363
gyűrűnyitása két monóz-hidrazonnak 401

Hardy Gyula 42, 437, 441, 447
Harsányi Kálmán 512
heterociklusos, pszeudobázisos aminokarbinolok kémiája 366, 512
hidantoinok 143, 237, 323
hidrogén aktiválása ezüst(I)ionnal, a ligandum hatása 552
hidrogén-fluorid elektrolitikus disszociációállandójának meghatározása vezetőképességi mérés alapján 68
hidrogénnel alifás monoaminokkal képzett Ag(I)-diamin-komplexek folyadékfázisban végbemenő redukciójának sebességét meghatározó tényezők 433
hidrogén-peroxid-bomlásra etilén-diamin-tetraecetsav hatása 550
— — komplexkatalizálta bomlásáról 560
hidrogéntartalom meghatározása por alakú katalizátorokban elektrokémiai módszerekkel 245
hidrolízise diaziridinnek 292
hidroxil-amin jelenlétében kapszantin és kapszorubin lúgos hidrolízise 465
higany(II)-cianid-halogenid vegyes komplexek stabilitása 555, 560
Hires József 75, 175
$H_2^{18}O$ diffúziója lítium-klorid és cézium-klorid koncentrált vizes oldataiban 265
Holler- és Schwerdtfeger—MacDorman-féle korrózióosebesség-számítási módszer 175
Horányi György 245
Horváth József 75, 175
hőcsere és diffúzió időbeli lefolyása szemcsés halmaz és gáz között üzemi készülékekben 184

Ihász Imre 521
imidazokinazolindionok 387
Imre Aladár 285
Inczédy János 73
indol-3-ecetsav színreakciója és fotometriás meghatározása antimon-triklorid-reagenssel 521
indukciós reakciók a peroxivegyületek körében 103, 107, 110, 158, 165
inhibeált polimerizáció során képződő köztitermékgyökök vizsgálata 371
inhomogén aktivitású szilárd felületeken gázadszorpció 379, 427
ioncserélő gyantaoszlop segítségével acél, nyersvas és ferrovanádium foszfortartalmának meghatározása 73
— műgyanták mérgeződésének vizsgálata ^{32}P radioaktív izotóppal 285
Iványi Jenő 528
izo-flavonok gyűrűátfordulásai 458, 460

jodidionok öndiffúziója 1
jodid meghatározása a Ce(IV)—As(III)-reakcióban kifejtett katalitikus hatása alapján szimultán komparációs módszerrel 317

$\varkappa$ transzformációs állandó meghatározása 495
Kádárné Pauncz Judit 234
kapszantin és kapszorubin lúgos hidrolízise hidroxil-amin jelenlétében 465
Karafiáth András 195
Kaszai Sándor 165
katalitikus hatása oxigénhordozó komplexeknek 56
— reakciók analitikai felhasználása 320
katalizátor és a reagáló atomok között létrejövő kötések energiájának kinetikus meghatározási módszere 181
katalizátorok, por alakú, hidrogéntartalmának meghatározása elektrokémiai módszerekkel 245
katalízis szilárd fázisú reakciókban 210
katódos védelem áram- és potenciálkövetelményeinek elméleti tanulmányozása Pourbaix-diagramok alapján 75
Kende Imre 371
kén-dioxid abszorpciója dimetil-formamidban 138
Kengyel Vilma 448
kéntartalom meghatározása, szénhidrogéneké, a trícium fékezési sugorzásának abszorpciójával 136
Kerti József 218
„kettős pufferolású" papírelektroforézis 538
kinetikai analízis a szerves kémiában 120
— vizsgálata cisz-butén hidrogénezésének mikroreaktorral 203
kinetikus meghatározási módszere a katalizátor és a reagáló atomok között létrejövő kötések energiájának 181
— tömeghatástörvénye felületi reakcióknak 28
— vizsgálata radioaktív anyagok anódos elektrolízisének 150
Kiss András 131, 272, 524
Kiss István 206
Kiss László 507
Kiss Zoltán 550
kobalt(II)-aminopolikarbonsav-komplexek Cr(VI)-os oxidációja 46
kodein nitroszármazékai 17
koleszterin meghatározása bróm-klórmérőoldattal 226
Kollár György 278
Kolonits Pál 512
komplexképző anyagok jelenlétében Cr(VI) redukciója 60
— hajlama tetraciano-Ni(II)-ionnak 455
koncentráció—sűrűség-görbe elemzésének alkalmazása vizes elektrolitoldatok szerkezetének vizsgálatára 4
kondenzációs reakciók vizsgálata 328
korrózió, amalgám—savoldat határfelületen végbemenő 477
korróziósebesség-számítási módszer, Holler- és Schwerdtfeger—MacDorman-féle 175
Kósa Ildikó 540
Kósa-Somogyi István 206
Kovács Gábor 42, 437, 447
Kovács Ödön 37
kovalens kötésű vegyületek és elemek párolgáshőjének kiszámítása az Antoine-konstansokkal 278
Kováts Zoltán 98, 560, 562
Kőműves Frigyesné 251
Körmendy Karoly 342
kötésenergia kinetikus meghatározási módszere 181
kötéspolaritásfok megbecslése szilárd és cseppfolyós anyagok mólrefrakciójának felhasználásával 409
köztitermékgyökök, inhibeált polimerizáció során képződők, vizsgálata 371
Krausz Imre 493, 519
kritikus hőmérséklet kiszámítása, folyadékoké 484
— térfogat kiszámítása, folyadékoké 467
kromatográfiás vizsgálata fémek piridin-rodanid-komplexeinek 493
króm, passzív állapotú, anódos oldódása 507
Kugler Elvira 68
kvaterner ammóniumvegyületek segítségével színezékek kivonása élelmiszerekből 402

Ladik János 487
Lakatos Béla 409
Légrádi László 117, 120
Lempert Károly 143, 237, 323, 387
Lempertné Sréter Magda 143, 237
Lénárt Kató 423
Lengyel Sándor 1, 4, 128, 265
Lepenye György 54
Lévai Gyula 49
Lévay Béla 136
ligandum hatása a molekuláris hidrogén aktiválására ezüst(I)ionnal 552
lineáris poliészterekben glikolmonomerek meghatározása 228
lítium-klorid koncentrált vizes oldataiban $H_2^{18}O$ diffúziója 265
Lőrinc Andor 255, 473
L-transzformáció elmélete 269

Mádi István 150, 477
magnéziumtartalom meghatározása alumíniumötvözetekben 231
Majdik Ferenc 280, 344
Major Ádám 363
Major János 218
Majthényi Lajos 68
mangán-ftalát rácsparaméterei 463
Maros László 123
Marosné Gréger Katalin 228
Mészáros Lajosné 223, 490
metanol és formaldehid egymás melletti meghatározása 117
Miklós Ildikó 66
mikroreaktorral cisz-butén hidrogénezésének kinetikai vizsgálata 203
molibdén kémiájában foszforsav-butanol-észterek alkalmazása 131, 272 524
Molnár Ilona 165
mólrefrakció felhasználásával kötéspolaritásfok megbecslése 409
Monostoryné Felső Katalin 344
monóz-hidrazon gyűrűnyitása 401
morfin nitroszármazékai 17
Móritz Péter 467, 484
Mucsi László 107

„multiform" indikátor 519
mutagén hatás lehetséges magyarázata, ultraibolya sugárzásé 487
Müller Miklósné 176, 540

Nagy Ferenc 245, 433
Nagy Pál 397
nátrium-szulfit-oldatok stabilizálása 54
Németh Károly 107
NiO—Cr_2O_3-rendszer katalitikus és elektromos sajátságaira spinellképződés hatása 261
nitrogén-dioxiddal oxidált cellulóz vizsgálata 33, 49, 543
1- és 2-nitro-kodein-származékok 23
nitroszármazékai morfinnak és kodeinnek 17
Novák Lajos 366
Novák Mihály 75, 175
nukleinsavak 515
nyersvas foszfortartalmának meghatározása ioncserélő gyantaoszlop segítségével 73
Nyilasi János 393, 500
Nyitrai Károly 42, 437, 447

oldatszerkezet tanulmányozása céljából két elektrolitot tartalmazó vizes oldatok sűrűségének meghatározása 128
oldószerhatás Schiff-bázisok elnyelési színképében 397
ólom-tetraetil-tartalom meghatározása benzinben a trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával 407
^{18}O-nel jelzett vegyületek segítségével redoxireakciók vizsgálata 93
Orbán Miklós 493
Ormos György 198
ortohangyasav-etilészter vizsgálata 178
ortokovasav-származékok oszcillopolarográfiás vizsgálata 141
oszcillopolarográfiás vizsgálata ortokovasav-származékoknak 141
oxigénhordozó komplexek katalitikus hatása 56
2-oxo-benzo(a)kinolizin-származékok új szintézise 423
öndiffúziója jodidionoknak 1

Pais István 93
Palkó István 255, 473
papírelektroforézis, „kettős pufferolású" 538
párolgáshő kiszámítása Antoine-konstansokkal 278
passziv állapotú króm anódos oldódása 507
Pataky István 143
Paulik Jenő 545
peptidek fémkomplexei 500
Perlné Molnár Ibolya 123
peroxivegyületek körében indukciós reakciók 103, 107, 110, 158, 165
Péter Ferenc 255, 473
Péter László 231
Pfeifer A. Klára 143
Pfeifer Gyula 138, 203, 280
p_H függése bikromátoldatok sugárkémiai folyamatainak 206
piridin-rodanid-komplexek, fémeké, kromatográfiás vizsgálata 493
polarográfiás meghatározása gallium cinktartalmának 66
— viselkedése grizeofulvinnak és trikotecinnek 234
poliészterekben glikolmonomerek meghatározása 228
poliésztergyanták termikus elemzése 545
polimerizációja a cetil-metakrilátnak 42
polimerizáció, szilárd fázisú sugárzásos 437, 441, 447
polimerek, szintetikus, lineáris 251, 312, 333
Pongráczné Sterk Lili 84
Pourbaix-diagramok alapján katódos védelem áram- és potenciálkövetelményeinek elméleti tanulmányozása 75
^{32}P radioaktív ioncserélő műgyanták mérgeződésének vizsgálata 285
Proszt János 97, 278
protonkatalitikus polimerizációja foronnak 26
pszeudobázisos, heterociklusos aminokarbinolok kémiája 366, 512

rácsparaméterei mangán-ftalátnak 463
radioaktív anyagok anódos elektrolízisének kinetikus vizsgálata 150
reakciókinetikai vizsgálata difoszfopiridin-nukleotid bomlásának 63
redoxireakciók vizsgálata ^{18}O-nel jelzett vegyületek segítségével 93
Reichmann Györgyi 328
reprezentációelmélet, tüzeléstechnikai 355
Révész László 210
rézkomplexek szerkezetének és katalitikus aktivitásának kapcsolata 98, 562
Rohály János 390
Ruff Imre 240
Rusznák István 33, 49, 54, 543

Sárosi Szilvia 317
Sasvári György 184, 336
Schächter Klára 181
Schiff-bázisok elnyelési színképében fellépő oldószerhatás 397
Schiller Róbert 206
Schmitz, E. 292
Schneider Gyula 37
Schulek Elemér 93, 123
Schwerdtfeger—MacDorman- és Holler-féle korróziósebesség-számítási módszer 175
Seitz Károly 184
Seres István 46
Simándi László 433
Simon Artur 559
Sohár Pál 402
Sohár Pálné 402
Solt Vera 237
Solymosi Frigyes 110, 158, 210, 261
spinellképződés hatása a NiO—Cr_2O_3-rendszer katalitikus és elektromos sajátságaira 261
stacionárius hőállapotok módszerével égésfolyamatok vizsgálata 347
Strelisky János 363
sugárkémiai folyamatok p_H-függése 206
sűrűség, erős elektrolitok vizes oldataié 497
— meghatározása két elektrolitot tartalmazó vizes oldatok szerkezetének tanulmányozása céljából 128
Szabó Dezső 26, 465
Szabolcs József 465
Szabolcs Márton 515
Szabó Zoltán 261
Szántay Csaba 292, 366, 390
Szegedi Róbert 296
szelén 3,3'-diamino-benzidines kimutatása 248
szemcsés halmaz és gáz között lejátszódó hőcsere és diffúzió időbeli lefolyása ipari készülékekben 184
szén-dioxid-desztilláló analitikai alkalmazása 123
szénhidrogének kéntartalmának meghatározása a trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával 136
szerves reagensek analitikai alkalmazása 240
szilárd fázisú reakciók katalízise 210
— — sugárzásos polimerizáció 437, 441, 447
szimultán komparációs módszerrel jodid meghatározása a Ce(IV)—As(III)-reakcióban kifejtett katalitikus hatása alapján 317
színezékek kivonása élelmiszerekből kvaterner ammóniumvegyületek segítségével 402
szintetikus lineáris polimerek 251, 312, 333
szinuszáram hatása elektródfolyamatokra 87, 223, 296, 490
Szolodovnyikov, Sz. 371
Sztaricskai Ferenc 384
szűrés nyomással az organikus félmikro- és mikrotechnikában 342

Tamás József 1, 265, 497
†*Tanay István* 226
telítetlen ketonok keletkezése helyettesített acetecetsavak Mannich-reakcióiban 390
telített oldatok szűrése forrón, nyomással az organikus félmikro- és mikrotechnikában 342
termikus elemzése poliésztergyantáknak 545
Tétényi Pál 181
tetraciano-Ni(II)-ion komplexképző hajlama 455
tiohidantoinok 143, 237, 323
Tóth József 379, 427
Török Tibor 269, 495
trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával benzin ólom-tetraetil-tartalmának meghatározása 407
— — — — szénhidrogének kéntartalmának meghatározása 136
trikotecin és grizeofulvin polarográfiás viselkedése 234
trimetilén-oxid-származékok kémiája 37
Tuba Zoltán 37
Tüdős Ferenc 371
tüzeléstechnikai reprezentációelmélet 355

ultraibolya sugárzás mutagén hatásának lehetséges magyarázata 487
Uri József 384
üledéktérfogatot befolyásoló tényezők 191
ülepedési sebességet befolyásoló tényezők 191

Vajasdy Irma 490
Vajda Miklós 123
Vancsóné Szmercsányi Ibolya 228, 545
Várady József 448, 458, 460
Varga József 441
Vértes Attila 1, 195
vezetőképességi mérés alapján hidrogén-fluorid elektrolitikus disszociációállandójának meghatározása 68
Vigh Katalin 73
V. Králik Zsófia 136
Vojevodszkij, V. 371
Weisz Imre 37

Zimmer Károly 495
Zsadon Béla 328
Zselev Borisz 28, 347
Zsindely Attila 515
zsíralkohol-szulfát kvantitatív meghatározása adszorpciós polarográfia segítségével 255
Zsoldos Lehelné 463

SZEGEDI TUDOMÁNY... Szerves Vegyt... Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. január

Jodidionok öndiffúziójának vizsgálata

LENGYEL SÁNDOR, TAMÁS JÓZSEF és VÉRTES ATTILA

Az elektrolitoldatok szerkezetének a vizsgálatában jelentős szerepük van a transzportfolyamatokkal kapcsolatos kutatásoknak. A radioaktív és stabilis izotópok felhasználása lehetővé tette a transzportjelenségek vizsgálatának kiszélesítését a diffúzió olyan eseteire, amelyekben egy adott komponensre vonatkozólag — az izotópokat együttvéve — koncentrációkülönbségek nincsenek. Az irodalomban szokásos ezt öndiffúziónak nevezni.

A diffúzió és öndiffúzió közötti kapcsolat a következő módokon fogalmazható meg.

a) A diffúzió hajtóereje a komponens

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

kémiai potenciáljának a negatív gradiense, tehát a helyzet úgy fogható fel, mintha a komponens részecskéjére

$$F = -\frac{\partial \mu}{\partial x} \tag{1a}$$

erő hatna, ha a gradiens iránya az X-tengelyével megegyezik. Itt $a = c\,\gamma$ a komponens aktivitása.

„Öndiffúzió" esetében $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ kizárólag azért különbözik a nullától, mert a mérésre felhasznált izotóp parciális moláris entrópiája a koordinátákkal változik, míg a parciális moláris entalpiája ezektől független, azaz

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T} - T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T} =$$

$$= -T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T} \tag{1b}$$

b) Másrészt kinetikailag a diffúziós és öndiffúziós állandók közötti összefüggés az alábbiak szerint mutatható meg[1]. A c koncentrációban jelenlevő $\bar{v} = F/f$ átlagsebességgel diffundáló részecskékből a sebességre merőleges q keresztmetszeten $d\tau$ idő alatt

$$dn = cq\bar{v}d\,\tau \tag{2}$$

mól halad át.

Az (1a) és (2) egybevetésével, felhasználva *Fick* I. törvényét, a diffúziólandóra (D) a következő kifejezés adódik[2]:

$$D = \frac{kT}{f}\left(1 + c\frac{d \ln \gamma}{dc}\right) \tag{3}$$

ahol γ az aktivitási koefficiens, $f = \frac{1}{\omega}$ a súrlódási tényező, ω a mozgékonyság, vagyis az az átlagsebesség, amellyel a komponens részecskéje az adott közegben egységnyi erő hatása alatt mozog.

Az így kifejezett diffúziós állandóból származtatható le az öndiffúziós állandó: $D_ö$ azzal a meggondolással, hogy az öndiffúzió esetében $\frac{d \ln \gamma}{dc} = 0$, tehát

$$D_ö = \frac{kT}{f} \tag{4}$$

A $D_ö$ értékének mérésére kétféle módszer terjedt el. Az egyik az ún. diafragmás metodika[3–9], melynek hátránya, hogy meglehetősen sok anyag szükséges a vele való kísérlethez, ami a nagy értéket képviselő izotópok esetében figyelembe veendő szempont. A másik és egyben általunk is használt módszer a nyitott végű kapilláris alkalmazása[10–19].

A mérés úgy történik, hogy az egyik végén nyitott kapillárist megtöltjük izotóppal jelzett elektrolitoldattal, és a töltött kapillárist az aktív töltőoldattal megegyező koncentrációjú inaktív oldatba helyezzük. A kapillárisban levő izotóp mennyiségét meghatározzuk a diffúzió (öndiffúzió) megkezdése előtt és bizonyos ideig tartó diffúzió után. Ezekből a mérési adatokból a következő módon lehet $D_ö$ értékét kiszámítani.

[1] *A. W. Adamson :* J. Phys. Chem., *58.* 514. 1954.

[2] *Erdey-Grúz T.* és *Schay G. :* Elméleti Fizikai Kémia, II. Budapest, Tankönyvkiadó, 1952.

[3] *J. M. Nielsen, A. W. Adamson* and *J. W. Cobble :* J. Amer. Chem. Soc., *74.* 446. 1952.

[4] *R. H. Stokes, L. A. Woolf* and *R. Mills :* J. Phys. Chem., *61.* 1634. 1957.

[5] *R. Mills :* J. Amer. Chem. Soc., *77.* 6116. 1955.

[6] *R. H. Stokes :* J. Amer. Chem. Soc., *72.* 2243. 1950.

[7] *R. H. Stokes :* J. Amer. Chem. Soc., *72.* 763. 1950.

[8] *R. Mills :* J. Phys. Chem., *61.* 1258. 1957.

[9] *R. Mills :* J. Phys. Chem., *61.* 1631. 1957.

[10] *J. H. Wang :* J. Phys. Chem., *58.* 686. 1954.

[11] *P. A. Johnson* and *A. L. Babb :* J. Phys. Chem., *60.* 14. 1956.

[12] *E. Berne, J. Berggren :* Acta Chem. Scand., *14.* 428. 1960.

[13] *A. M. Friedman* and *J. W. Kennedy :* J. Amer. Chem. Soc., *77.* 4499. 1955.

[14] *J. H. Wang, C. V. Robinson* and *J. S. Edelman :* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 466. 1953.

[15] *J. H. Wang :* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 510. 1951.

[16] *J. H. Wang :* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 4181. 1951.

[17] *R. Mills :* J. Amer. Chem. Soc., *77.* 6116. 1955.

[18] *R. Mills* and *J. W. Kennedy :* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 5696. 1953.

[19] *J. S. Anderson* and *K. Saddington :* J. Chem. Soc., *1949.* S. 381.

Az „öndiffúzió" esetében is érvényesnek tekinthetjük a Fick-féle II. törvényt, ha a c koncentráció az izotóp koncentrációját jelenti a kapillárisban. Felírható tehát:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\ddot{o}} \, \Delta c \qquad (5)$$

illetve, ha a kapilláris tengelyét az X-tengellyel egybeejtjük, tekintve, hogy az izotóp koncentrációja csak ennek mentén változik:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\ddot{o}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (6)$$

Az (5) egyenletben Δ a Laplace-operátor.

Esetünkben közelítőleg a következő kezdeti és határfeltételek állanak fenn:

$$c(x,0) = \begin{cases} c_0, & \text{ha } 0 \leq x \leq l \\ 0, & \text{ha } l \leq x \end{cases}$$

$$c(l,t) = 0 \text{ bármely } t \text{ értéknél} \qquad (7)$$

(itt l a kapilláris hossza). Ezeknél a (6) differenciálegyenlet megoldható.

Meg kell azonban jegyezni, hogy a $c(l, t) = 0$ feltétel nem teljesül teljesen, ui. a kapilláris végénél, a kapillárison kívül is lesz a diffúzió folyamán egy igen kis mennyiségű izotóp. Ennek figyelembevétele teljesen egzakt módon úgy történne, hogy a határfeltételt nem egy szám — jelen esetben 0, — hanem egy újabb függvény: $c(l, t) = c'(t)$ adná meg oly módon, hogy $c'(t)$ függvény értékeit már nemcsak lineáris, hanem a tér minden irányában végbemenő diffúzió szabná meg. E feladat megoldása — még a jogosultság tekintetében ellenőrizhetetlen egyszerűsítő feltevések esetében is — igen nehéz matematikai problémát jelent; ezért ezt a hibalehetőséget egyes szerzők inkább úgy igyekeznek elkerülni, hogy keverik a kapillárison kívüli oldatot, és így a kapillárisból kidiffundált izotóp koncentrációja, az egész oldatban elkeveredve, gyakorlatilag valóban 0 lesz a kapilláris végénél[10,14,15]. Ennél a módszernél azonban megvan annak a lehetősége, hogy a keverés konvekciót okoz a kapillárison belül is. Ez komoly hibaforrást jelenthet, amit egyes szerzők egy $\Delta l < 0$ korrekcióval kompenzáltak, illetve megkeresték a $\Delta l = 0$-hoz tartozó keverési sebességet. Egy másik lehetőséget az nyújt, hogy nem biztosítjuk a fenti határfeltételt, hanem a számításnál egy $\Delta l > 0$ korrekcióval vesszük figyelembe a keverés nélkül elkövetett hibát, mintha a kapilláris a valódinál hosszabb lenne és teljesülne a $c = 0$ feltétel a korrigált hosszúságú kapilláris végén. Munkánk során mi ezt az utóbbi módszert választottuk.

A (6) egyenlet a (7) feltételek alapján Fourier-sorbafejtés segítségével megoldható, melynek teljes megoldása[15]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{\ddot{o}} t}{4 l^2}\right] \cos\frac{(2n+1)\pi x}{2 l} \qquad (8)$$

A (8) egyenletben c természetesen az x változó függvénye, a mi mérésünk viszont csak a kapillárisban maradt izotóp összes mennyiségét határozta meg, amiből csak az átlagos koncentráció: $\bar{c}$ számítható. Mivel

$$\bar{c} = \frac{\int_0^l c(x)\,dx}{l}$$

tehát[15]

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{\ddot{o}} t}{4 l^2}\right] \cdot \frac{\left[\frac{2 l}{(2n+1)\pi} \cdot \sin\frac{(2n+1)\pi x}{2 l}\right]_s^l}{l}$$

ami kisebb átalakítással:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{\ddot{o}} t}{4 l^2}\right] \qquad (9)$$

alakba írható.

A (9) polinom egyes n értékekhez tartozó tagjait kiszámítottuk, s az 1. táblázatba összefoglaltuk (a $D_{\ddot{o}}t$ szorzat különböző értékeinél, $l = 4$ esetében).

1. táblázat

$D_{\ddot{o}}t$	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
0,5	0,925793	0,055511	0,005820	0,000467	0,000024
1,7	0,769389	0,010497	0,000057		
2,9	0,639405	0,001985	0,000001		
4,1	0,531384	0,000375			
5,3	0,441611	0,000071			
6,5	0,367004	0,000013			
7,7	0,305001	0,000003			
8,9	0,253475				
10,1	0,210650				
11,3	0,175066				
12,5	0,145486				
13,7	0,120908				
14,9	0,100483				
16,1	0,083507				
17,3	0,069399				
18,5	0,057675				

Az 1. táblázat adataiból látható, hogy 0,01% pontosság elérésére is elég a polinom első tagjával számolni, ha $D_{\ddot{o}}t \geq 6$, amit elég hosszú ideig (3—5 nap) tartó kísérlettel általában biztosítani lehet.

Ilyen esetre a (9) egyenlet így alakul:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[\frac{-\pi^2 D_{\ddot{o}} t}{4 l^2}\right] \qquad (10)$$

A Δl értékének meghatározására modellanyagnak a KI- és LiCl-oldatot választottuk, két olyan oldatot, amelyek esetében a jodidionok diffúzióállandója, valamint az oldat viszkozitása jelentékenyen különbözik. A kapillárisban levő oldat indikálásához jód-131 izotópot használtunk, melynek fajlagos aktivitása 5 mC/ml és felezési ideje 8,14 nap volt. A meglehetősen nagy fajlagos aktivitás következtében csak igen kis mennyiségű izotópot (néhány γ jód-131) kellett felhasználni, ami az aktív és inaktív oldat pontos koncentrációbeállítását teszi lehetővé. Méréseinket $c = 0{,}9176$ mól/l koncentrációjú ($D_{\ddot{o}} = 1{,}944 \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1})

KI-, illetve 3,911 mól/l koncentrációjú ($D_ö$ = 1,140 · 10^{-5} cm^2 s^{-1}) LiCl-oldatban végeztük. A rövid felezési idő szükségessé tette a diffúzió ideje alatti bomlás figyelembevételét.

A kapilláris látszólagos hosszát a (10) egyenlettel számítottuk ki az irodalmi $D_ö$ értékek[18,4] felhasználásával. A látszólagos hossz és a közvetlenül megmért hossz különbsége adta a Δl korrekciót. 0,6—0,8 mm belső átmérőjű kapilláris csöveket használtunk. A 2. táblázat a különböző időtartamú

2. táblázat

KI-oldatban		LiCl-oldatban	
t, s	Δl, mm	t, s	Δl, mm
87180	0,53	102600	0,11
103920	0,49	109200	0,32
170400	0,54	167400	0,24
247680	0,34	180000	0,50
340200	0,40	196800	0,32
426000	0,28	251100	0,34
		261000	0,42
		271000	0,34
		280000	0,21
		345300	0,32

diffúziós mérések eredményeiből számított Δl értékeket tünteti fel. Azokban az esetekben, amelyekben a $D_ö t$ szorzat értéke nem érte el a 6-ot, a megfelelő Δl értékeket grafikusan határoztuk meg a

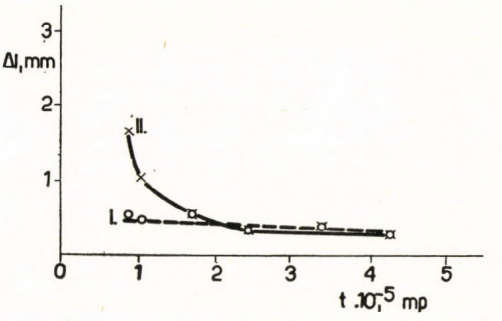
$$\frac{D_ö t}{l^2} - \left(1 + \log \frac{\bar{c}}{c_0}\right)$$

görbéből.

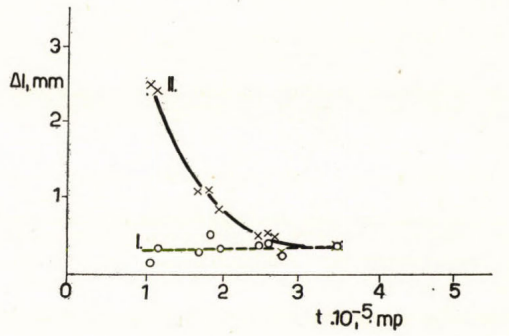
Mivel a méréseknél a diffúzió időtartamát is változtattuk, továbbá két olyan oldatot használtunk, amelyekben a diffúzióállandó jelentékenyen különbözik, jogosultnak látszik az az állítás, hogy ugyanazt a Δl = 0,35 mm korrekciót használhatjuk, függetlenül a diffúzió időtartamától és a diffúzióállandó értékétől, feltéve, hogy a $\frac{D_ö t}{l^2}$ kifejezés értéke a kísérleteinkben előforduló 0,07 és 0,53 szélső értékek által meghatározott intervallumon belül marad. Ez a hosszkorrekció a $D_ö$ értékének 1,73 százalékos növelését jelenti 40 mm hosszúságú mikrokapilláris esetében.

A $D_ö$ kiszámításánál egy másik korrekciós lehetőséget nyújt az, ha a (10) egyenlet alapján számítjuk ki az összes Δl értéket. Ebben az esetben a polinom 2., 3. stb. tagjainak elhanyagolásából származó hibát is a Δl tartalmazza. Ezeket az 1/II. és 2/II. diagram ábrázolja t függvényében. Tekintve azonban, hogy a $D_ö t < 3{,}4$ esetben már az 1/I. és 2/I., valamint az 1/II. és 2/II. diagram egybeesik, így $D_ö t$-nek ezen küszöbértéke után már a polinom 1. tagjával számolva is konstanssá válik a $\Delta l(t)$ függvény, azaz $\Delta l \approx 0{,}35$ mm, ha $\frac{D_ö t}{l^2} < 0{,}21$.

Megjegyezzük, hogy a fenti Δl korrekció függetlennek tekinthető az oldat viszkozitásától, ha feltesszük, hogy a keverés nélküli esetben nincs konvekció, ami megfelelő termosztálással biztosítható. Viszont a keveréses módszernél a Δl korrekció értéke, vagy pedig az a keverési sebesség, amelynél $\Delta l = 0$, függ az oldat viszkozitásától[12,17]. Ez is a szerzők által ajánlott keverés nélküli módszer előnyei közé tartozik.

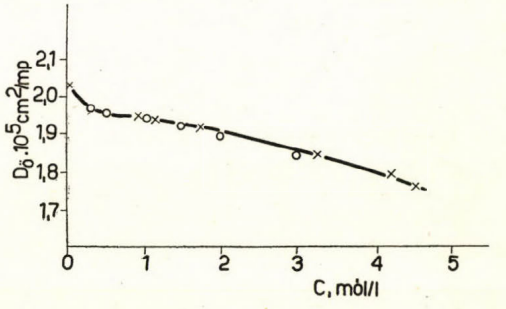


1. ábra
Δl értékei az idő függvényében KI-oldatban



2. ábra
Δl értékei az idő függvényében LiCl-oldatban

Miután a fentiek szerint megvizsgáltuk azt, hogy milyen feltételeknek kell teljesülniök a mikrokapillárisos módszer keverés nélküli változatánál, megmértük a I^--ionok öndiffúzióját KI-oldatban 25 C°-on, a c (mól/l) függvényében. A $D_{ö(l)}$ és



3. ábra
I^--ionok öndiffúziója különböző koncentrációjú KI-oldatokban (○ *R. Mills* és *J. W. Kennedy* adatai[8])

$D_{ö(l+\Delta l)}$ adatokat a 3. táblázat, illetve a 3. diagram tartalmazza. (Az adatok pontossága ±0,6%.)

3. táblázat

c	$D_{ö(I)} \cdot 10^5$ cm² s⁻¹	$D_{ö(I+\Delta I)} \cdot 10^5$ cm² s⁻¹
0,028	1,997	2,032
0,918	1,898	1,931
1,092	1,904	1,938
1,720	1,885	1,918
3,277	1,815	1,847
4,170	1,764	1,795
4,498	1,734	1,765

Összefoglalás

1. Korrekciós eljárást dolgoztunk ki a diffúziós állandó mérése ún. mikrokapillárisos módszerének keverés nélküli esetére. Ennek figyelembevétele 1,73%-os módosítást eredményez a $D_ö$ értékekben, 40 mm hosszú kapilláris esetében.

2. Ezen eljárással meghatároztuk a I^--ionok öndiffúzióját különböző koncentrációjú KI-oldatokban ^{131}I-izotóp segítségével 25 C°-on.

The study of the diffusion of iodide ions.
S. Lengyel, J. Tamás and *A. Vértes*

1. A modification to the microcapillary method of diffusion constant measurement was elaborated. No stirring is used, but a correction of the capillary length instead. The value of the correction is determined by calibration with substances of known diffusion coefficient.

2. Using the method suggested the values of self diffusion coefficient of iodide ions in aqueous potassium iodide solutions are determined at various concentrations at 25° C.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
A Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.
Érkezett: 1962. IV. 16.

A koncentráció—sűrűség-görbe elemzésének alkalmazása a szerkezet vizsgálatára vizes elektrolitoldatok esetében

LENGYEL SÁNDOR

Egy általános érvényű empirikus reláció tömény vizes elektrolitoldatok sűrűsége és koncentrációja között

Vizes elektrolitoldatok koncentráció—sűrűség-görbéinek beható vizsgálata arra a megállapításra vezetett, hogy a komplexet nem képező erős elektrolitok töményebb vizes oldata esetében az s sűrűség függése a c koncentrációtól igen jó közelítéssel leírható a következő empirikus egyenlettel:

$$s = \varrho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \ln c \qquad c_A \leq c \leq c_B \qquad (1)$$

amelyben ϱ_0 az oldatéval azonos hőmérsékletű tiszta víz sűrűségét jelenti, α, β és γ pedig az elektrolit anyagi minőségétől, továbbá a hőfoktól függő állandók[1–5], c_A és c_B a képlet érvényességi tartományának határai, egy vegyértékű elektrolitok esetében többnyire $c_A \approx 2$ mól/liter, c_B pedig az oldhatóságtól függően 4—5 mól/liter, sok esetben egyenlő a telített oldat koncentrációjával.

Az (1) egyenlet érvényességének szemléltetésére, továbbá az alábbiakban ismertetendő megfontolások és számítások alapadataiként az 1., 2. és 3. táblázatban közöljük az alkáli-halogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid 0, 25 és 50 C°-os vizes oldatára vonatkozó α, β és γ értékeket, a 4., 5. és 6. táblázatban pedig az (1) függvény értékeinek eltérését az empirikus sűrűségértékektől a c_A—c_B koncentrációszakasz néhány pontján, ugyanezen elektro-

1. táblázat

Az alkáli-halogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid 0, 25 *és* 50 *C°-os vizes oldatára vonatkozó* α *értékek*

		$-10^3 \cdot \alpha$				
	t,C°	F	Cl	Br	I	OH
0	Li	—	0,47	0,36	0,58	—
25		—	0,80	0,45	0,11	—
50		—	1,39	0,03	0,26	—
0	Na	—	3,10	2,84	2,49	7,76
25		—	2,10	1,89	1,38	5,76
50		—	3,22	1,58	—	5,13
0	K	4,32	3,29	2,73	2,51	8,32
25		6,51	2,59	2,07	1,20	6,94
50		6,36	2,92	1,37	1,34	5,69
0	Rb	3,23	3,09	2,32	2,00	—
25		4,86	4,07	3,50	2,53	—
50		7,72	4,49	2,50	2,66	—
0	Cs	4,36	3,19	2,36	2,23	—
25		7,04	1,71	1,53	1,95	—
50		7,75	3,64	1,60	1,86	—
0	H	—	−0,75	—	0,75	—
25		—	0,36	0,60	3,18	—
50		—	−0,75	—	−0,16	—

[1] *Lengyel S.:* Prace Konferencji Elektrochemicznej Warszawa 15—19 Listopada 1955 R. Warszawa 1957. 731. o.
[2] *S. Lengyel:* Faraday Society Discussions, 1957, No. 24. 223. o.
[3] *Ш. Лендьел*: Термодинамика и Строение Растворов. Труды Совещания Москва 1959. стр. 144.
[4] *Lengyel S.:* Magy. Kém. Folyóirat, *64.* 256. 1958.
[5] *Lengyel S.:* Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös nominatae. Sectio Chimica, Tomus 1. Budapest, 1959. 96. o.

litok esetében. Végül a 4. a), 5. a) és 6. a) táblázat a 4., 5., illetve 6. táblázatban szereplő pontoknak megfelelő koncentrációértékeket tartalmazza. (Az α, β és γ állandók meghatározásának módjára vonatkozólag l. a 12. oldal *** lábjegyzetét.)

Meg kell jegyezni, hogy az (1) egyenlettel nemcsak a fent felsorolt elektrolitok vizes oldatának a sűrűségét lehet igen jó közelítéssel leírni, hanem szinte minden olyan elektrolitét, amely vizes oldatban nem alkot komplexet (l.[5]).

2. táblázat

Az alkáli-halogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid 0, 25 *és* 50 *C°-os vizes oldatára vonatkozó* β *értékek*

	$10^4\beta$				
t, C°	F	Cl	Br	I	OH
0 Li	—	17	13	12	—
25	—	15	10	5	—
50	—	17	7	5	—
0 Na	—	40	36	35	73
25	—	27	22	17	57
50	—	27	17	—	50
0 K	55	42	38	37	75
25	51	29	24	19	59
50	48	27	17	15	50
0 Rb	52	39	35	34	—
25	56	34	29	24	—
50	53	32	22	20	—
0 Cs	52	39	35	34	—
25	49	27	22	17	—
50	50	29	19	17	—
0 H	—	7	—	2	—
25	—	8	3	—2	—
50	—	5	—	—7	—

3. táblázat

Az alkáli-halogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid 0, 25 *és* 50 *C°-os vizes oldatára vonatkozó* γ *értékek*

	$10^3\gamma$				
t, C°	F	Cl	Br	I	OH
0 Li	—	25,639	63,613	100,554	—
25	—	24,776	62,117	97,694	—
50	—	25,470	61,641	97,225	—
0 Na	—	45,898	83,775	120,184	51,973
25	—	42,052	79,458	114,878	47,450
50	—	41,732	77,841	—	45,437
0 K	54,725	51,511	89,120	125,429	58,726
25	53,594	48,133	85,348	120,522	54,382
50	53,021	47,610	83,580	119,086	52,433
0 Rb	98,642	92,391	129,961	166,097	—
25	96,947	90,455	127,602	162,732	—
50	98,539	88,887	125,760	161,258	—
0 Cs	136,372	132,729	170,174	206,408	—
25	135,353	129,207	166,377	202,178	—
50	135,507	129,468	165,383	200,817	—
0 H	—	18,816	—	93,664	—
25	—	17,948	56,073	92,791	—
50	—	17,028	—	89,275	—

4. táblázat

Az (1) *függvény értékeinek eltérése az empirikus sűrűségi adatoktól a* $c_A - c_B$ *koncentrációszakasz néhány pontján, az alkáli-halogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid* 0 *C°-os vizes oldata esetében,* 10^{-5} *g/ml-ben* (**illetve* 10^{-4} *g/ml-ben*)

[A számítások alapjául vett sűrűségi adatok főként az Int. Crit. Tables Vol. III.-ből részben *Åkerlöf* és *Kegeles* (J. Amer. Chem. Soc., *61.* 1027. 1939.] (b), illetve *Åkerlöf* és *Bender* (J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1085. 1941.) munkájából (c), részben pedig még nem közölt mérési eredményekből (*Tamás József* publikálatlan adatai) (a) vannak merítve.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	10	5	—4	—8	—8	—6	—1	4	8	—	—
LiBr	0	—1	—2	—1	—1	1	3	4	4	—9	1
LiI	—1	0	1	1	1	1	0	—1	—1	—	—
NaCl	4	1	—2	—2	—3	—1	1	2	1	—	—
NaBr	1	1	0	—1	—1	—1	0	2	—	—	—
NaI	5	3	1	0	—8	—7	—1	7	—	—	—
KF (a)	11	—3	—4	—12	9	—	—	—	—	—	—
KCl	2	0	—2	—3	—1	2	—	—	—	—	—
KBr	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—
KI	6	3	1	—6	—7	—3	2	5	—	—	—
RbF (a)	11	—12	11	—12	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	—2	0	1	2	1	—2	—	—	—	—	—
RbBr	—1	0	0	1	2	—1	—	—	—	—	—
RbI	1	0	0	1	—1	—1	—1	0	1	—	—
CsF (a)	5	1	—12	6	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	—1	1	1	0	—1	0	—	—	—	—	—
CsBr	2	1	—1	—1	—2	—2	2	—	—	—	—
CsI	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—
*HCl	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—
HBr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
*HI	—3	9	—6	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH (b)	—1	3	—2	0	—	—	—	—	—	—	—
KOH (c)	—5	4	4	—1	—3	1	—	—	—	—	—

4. a) táblázat

A 4. táblázatban sorszámokkal megjelölt pontokhoz tartozó koncentrációértékek, c mól/liter

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	0,4775	0,9663	1,4662	1,9773	2,4994	3,0327	3,5774	4,1337	4,7019	—	—
LiBr	0,9779	1,2413	1,5128	1,7924	2,0815	2,3795	2,6871	3,0048	3,3332	3,6726	4,0238
LiI	1,1677	1,3569	1,5525	1,7549	1,9643	2,1812	2,4059	2,6389	2,8805	—	—
NaCl	1,8421	2,2427	2,6543	3,0771	3,5114	3,9574	4,4154	4,8859	5,3691	—	—
NaBr	1,7756	2,0326	2,2984	2,5735	2,8584	3,1534	3,4590	3,7758	4,6205	—	—
NaI	1,9677	2,1722	2,3845	2,6049	3,1947	3,8463	4,5692	5,3752	—	—	—
KF	2,0119	2,9325	3,9846	5,2421	7,8148	—	—	—	—	—	—
KCl	1,7419	2,0588	2,3837	2,7165	3,0575	3,4068	—	—	—	—	—
KBr	1,5193	1,7367	1,9609	2,1923	2,4312	2,6779	—	—	—	—	—
KI	1,9345	2,1208	2,3137	2,8276	3,3911	4,0114	4,6972	5,4588	—	—	—
RbF	2,3888	3,3633	4,3026	5,0162	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	1,9360	2,1653	2,4022	2,6471	2,9003	3,1622	—	—	—	—	—
RbBr	1,6000	1,7775	1,9616	2,1525	2,3507	2,8806	—	—	—	—	—
RbI	1,3859	1,5298	1,6792	1,8344	2,2499	2,7095	3,2202	3,7908	4,4320	—	—
CsF	1,7437	2,6410	3,4187	4,3682	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	2,1138	2,3084	2,8284	3,4020	4,0374	4,7443	—	—	—	—	—
CsBr	1,3897	1,5349	1,6857	1,8425	2,2632	2,7299	3,2502	—	—	—	—
CsI	1,1380	1,2569	1,3805	1,5091	—	—	—	—	—	—	—
HCl	2,2867	2,8872	3,4995	4,1238	—	—	—	—	—	—	—
HBr											
HI	1,8963	3,0552	3,6814	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH	2,1861	2,7900	3,4166	4,0665	—	—	—	—	—	—	—
KOH	1,9544	2,3871	2,8341	3,2955	3,7713	4,2614	—	—	—	—	—

A teljes hidratációnak egy modellje tömény elektrolitoldatokra vonatkozólag

Fel kell tételezni, hogy egy ennyire általános érvényű összefüggés a koncentráció és a sűrűség között, azt tükrözi, hogy az erős elektrolitok töményebb vizes oldatainak szerkezetét bizonyos közös vonások jellemzik. Ebből az alapfeltevésből kiindulva, az alábbiakban kifejtendő elképzelésekkel és számításokkal kíséreljük meg az (1) egyenletet értelmezni, s belőle a szóban forgó oldatok szerkezetére következtetéseket levonni.

Elképzelésünk szerint egy egy vegyértékű biner elektrolit híg vizes oldatában minden ion 10—12 vízmolekulára kiterjedő környezetében az ion erőterének hatására e vízmolekuláknak meghatározott konfigurációja alakul ki, amely eltér a vízmolekulák tiszta vízbeli kölcsönös konfigurációjá-

5. táblázat

Az (1) *függvény értékeinek eltérése az empirikus sűrűségi adatoktól a* $c_A - c_B$ *koncentrációszakasz néhány pontján az alkáli--halogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid* 25 *C°-os vizes oldata esetében,* 10^{-5} *g/ml-ben* (**illetve* 10^{-4} *g/ml-ben*)

[A számítások alapjául vett sűrűségi adatok főként az Int. Crit. Tables Vol. III.-ból, részben pedig még nem közölt mérési eredményekből (*Tamás József* publikálatlan adatai) (a) vannak merítve.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LiCl	1	0	0	0	−1	−1	0	1	—	—	—	—
LiBr	−2	−1	0	2	2	2	1	−1	−2	—	—	—
LiI	−4	−1	1	2	2	2	2	1	0	0	−1	−2
NaCl	−7	−4	−1	1	2	3	2	1	—	—	—	—
NaBr	2	3	−3	0	−2	−2	−1	1	1	1	—	—
NaI	0	0	−1	−1	0	1	1	−1	—	—	—	—
KF (a)	−10	8	8	−5	−1	—	—	—	—	—	—	—
KCl	1	0	−1	0	0	0	0	—	—	—	—	—
KBr	−3	−1	0	1	2	2	−1	−1	—	—	—	—
KI	6	3	−8	−12	−8	2	17	—	—	—	—	—
RbF (a)	5	−5	−7	7	—	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	1	0	−1	−1	0	1	1	−1	—	—	—	—
RbBr	−2	2	2	0	−3	1	—	—	—	—	—	—
RbI	−4	1	3	2	1	−3	—	—	—	—	—	—
CsF (a)	1	−10	17	−7	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	−16	−9	−1	7	11	10	—	—	—	—	—	—
CsBr	0	0	0	0	1	−1	—	—	—	—	—	—
CsI	−1	2	1	−1	—	—	—	—	—	—	—	—
*HCl	0	1	0	−1	0	1	—	—	—	—	—	—
*HBr	−1	−1	0	0	1	1	1	0	0	−1	—	—
*HI	−1	0	1	0	0	0	—	—	—	—	—	—
NaOH (a)	3	−2	−6	5	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH (a)	−8	10	5	−6	—	—	—	—	—	—	—	—

5. a) táblázat

Az 5. táblázatban sorszámokkal megjelölt pontokhoz tartozó koncentrációértékek, c mól/liter

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LiCl	0,9625	1,4599	1,9681	2,4872	3,0173	3,5585	4,1113	4,6757	—	—	—	—
LiBr	1,2355	1,5053	1,7833	2,0700	2,3657	2,6708	2,9859	3,3113	3,6475	—	—	—
LiI	0,0750	0,1512	0,3069	0,4674	0,6329	0,8035	0,9795	1,1612	1,3489	1,5428	1,7433	1,9507
NaCl	2,2246	2,6315	3,0493	3,4782	3,9187	4,3711	4,8356	5,3128	—	—	—	—
NaBr	1,7614	2,0152	2,2778	2,5492	2,8302	3,1211	3,4223	3,7344	4,5667	5,4810	—	—
NaI	1,9489	2,1504	2,3595	2,5765	3,1568	3,7977	4,5088	5,3022	—	—	—	—
KF	1,9989	2,9118	3,9557	5,2037	7,7599	—	—	—	—	—	—	—
KCl	2,0443	2,3660	2,6956	3,0333	3,3794	3,7341	4,0976	—	—	—	—	—
KBr	1,9459	2,1749	2,4113	2,6552	2,9072	3,1676	3,8576	4,6096	—	—	—	—
KI	2,1017	2,2922	2,7995	3,3556	3,9676	4,6442	5,3959	—	—	—	—	—
RbF	2,3718	3,3377	4,2690	4,9769	—	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	2,3847	2,6272	2,8778	3,1369	3,8245	4,5749	5,3960	6,2977	—	—	—	—
RbBr	2,3314	2,8550	3,4323	4,0717	4,7831	5,5785	—	—	—	—	—	—
RbI	1,8192	2,2296	2,6833	3,1870	3,7496	4,3814	—	—	—	—	—	—
CsF	2,6217	3,3927	4,3335	5,5183	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	2,2888	2,8027	3,3693	3,9967	4,6947	5,4752	—	—	—	—	—	—
CsBr	1,8288	2,2448	2,7062	3,2203	3,7968	4,4470	—	—	—	—	—	—
CsI	1,8387	2,2175	2,6405	3,1155	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl	2,2729	2,8677	3,4738	4,0912	4,7195	5,3588	—	—	—	—	—	—
HBr	1,9086	2,2148	2,5306	2,8565	3,1925	3,5396	3,8985	4,2687	4,6533	5,6736	—	—
HI	1,8181	2,0343	2 2582	2 4905	2,7313	2,9811	3,6467	—	—	—	—	—
NaOH	2,1373	2,6664	3,2058	3,7927	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH	1,8625	2,4588	3,1042	3,7674	—	—	—	—	—	—	—	—

tól. Ennek az ionhoz legközelebb álló 10—12 vízmolekulának a konfigurációja egy adott ionfajta esetében a hőmérséklettől függ, de független a jelenlevő többi ionfajta anyagi minőségétől és a koncentrációtól. Ha az oldat olyan tömény, hogy egy-egy ion környezetében átlagosan nincsen 10—12 vízmolekula, hanem csak ennél kevesebb, akkor ezeknek a konfigurációja azonos a fent jellemzett hidrátszerkezet belső vízmolekuláinak a konfigurációjával. Ha a tömény oldatban egy ionra például csak 7 vízmolekula jut, akkor ezek konfigurációja ugyanolyan, mint a híg oldatbeli teljes hidrátváz belső 7 vízmolekulájának a konfigurációja. Ha egy olyan koncentrált oldatból indulunk ki, amelyben csak 4—5 vízmolekula jut egy ionra, akkor ennek az oldatnak a fokozatos felhígítása

6. táblázat

*Az (1) függvény értékeinek eltérése az empirikus sűrűségi adatoktól a c_A—c_B koncentrációszakasz néhány pontján az alkálihalogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium-hidroxid és a kálium-hidroxid 50 C°-os vizes oldata esetében 10^{-5} g/ml-ben (*illetve 10^{-4} g/ml-ben)*

[A számítások alapjául vett sűrűségi adatok főként az Int. Crit. Tables Vol. III.-ból, részben *Åkerlöf* és *Kegeles* (J. Amer. Chem. Soc., *61.* 1027. 1939.) (b), illetve *Åkerlöf* és *Bender* munkájából (J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1085. 1941.) (c), részben pedig még nem közölt mérési eredményekből *(Tamás József* publikálatlan adatai) (a) vannak merítve.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	−2	0	1	1	−2	—	—	—	—	—	—
LiBr	5	2	−1	−3	−3	−3	−1	1	4	—	—
LiI	−5	−2	0	2	3	3	3	1	0	−1	−4
NaCl	−1	1	1	0	−1	−1	−1	1	—	—	—
NaBr	−1	0	0	−1	0	0	1	3	−2	—	—
NaI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KF (a)	−10	11	7	−7	—	—	—	—	—	—	—
KCl	−1	1	1	0	−1	−1	1	—	—	—	—
KBr	−8	−4	1	4	6	6	3	−8	—	—	—
KI	4	2	−3	−4	−2	0	3	—	—	—	—
RbF	−7	9	5	−7	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	0	1	0	−1	−1	1	—	—	—	—	—
RbBr	−3	2	3	0	−4	1	—	—	—	—	—
RbI	0	1	0	0	−1	0	1	—	—	—	—
CsF (a)	13	−24	11	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	−5	2	4	2	0	0	−2	—	—	—	—
CsBr	−3	−1	−1	0	5	—	—	—	—	—	—
CsI	0	1	0	0	—	—	—	—	—	—	—
*HCl	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—
HBr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HI	−4	12	−8	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH (b)	0	1	−1	0	—	—	—	—	—	—	—
KOH (c)	0	1	0	−2	1	—	—	—	—	—	—

6. a) táblázat

A 6. táblázatban sorszámokkal megjelölt pontokhoz tartozó koncentrációértékek, c mól/liter

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiCl	1,9514	2,4665	2,9926	3,5300	4,0789	—	—	—	—	—	—
LiBr	0,7130	0,9648	1,2243	1,4916	1,7671	2,0512	2,3442	2,6466	2,9588	—	—
LiI	0,4630	0,6269	0,7958	0,9701	1,1499	1,3357	1,5275	1,7259	1,9310	2,1432	2,3630
NaCl	2,2007	2,6030	3,0156	3,4394	3,8744	4,3211	4,7797	5,2506	—	—	—
NaBr	1,9926	2,2517	2,5197	2,7969	3,0838	3,3810	3,6889	4,5094	5,4111	—	—
NaI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KF	1,9798	2,8840	3,9185	5,1564	—	—	—	—	—	—	—
KCl	2,3420	2,6681	3,0023	3,3448	3,6959	4,0556	4,4243	—	—	—	—
KBr	1,9251	2,1512	2,3846	2,6255	2,8744	3,1315	3,8136	4,5573	—	—	—
KI	2,0776	2,2656	2,7658	3,3141	3,9174	4,5846	5,3257	—	—	—	—
RbF	2,3495	3,3064	4,2290	4,9307	—	—	—	—	—	—	—
RbCl	2,8478	3,1041	3,7844	4,5267	5,3391	6,2313	—	—	—	—	—
RbBr	2,3061	2,8233	3,3935	4,0252	4,7283	5,5147	—	—	—	—	—
RbI	2,2036	2,6511	3,1479	3,7024	4,3248	5,0284	5,8296	—	—	—	—
CsF	2,5964	3,3608	4,2923	—	—	—	—	—	—	—	—
CsCl	2,2677	2,7766	3,3375	3,9587	4,6496	4,4222	6,2913	—	—	—	—
CsBr	1,8095	2,2208	2,6766	3,1846	3,7538	—	—	—	—	—	—
CsI	1,8177	2,1911	2,6076	3,0747	—	—	—	—	—	—	—
HCl	2,2514	2,8403	3,4399	4,0501	—	—	—	—	—	—	—
HBr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HI	1,8621	2,9908	3,5985	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH	2,1442	2,7332	3,3437	3,9761	—	—	—	—	—	—	—
KOH	2,3426	2,7796	3,2307	3,6962	4,1762	—	—	—	—	—	—

alkalmával az történik, hogy a 10—12 vízmolekulából álló, az adott ionfajtára jellemző konfigurációjú hidrátszerkezet lépésről lépésre, vízmolekuláról vízmolekulára, kiépül. S egy adott ion, pl. nátriumion, esetében mindig azonos szerkezetű hidrátváz épül ki, függetlenül attól, hogy nátrium-klorid vagy nátrium-bromid vagy más nátriumsó oldatáról van szó.

A sűrűség koncentrációfüggésének részletes elemzését csak egy vegyértékű ionokból álló elektrolitokra vonatkozólag végeztük el. Vázolt elképzelésünk azonban több vegyértékű ionokra is kiterjeszthető. Valószínű azonban, hogy az ezeket körülvevő határozott szerkezetű hidrátváz nem 10—12, hanem ennél nagyobb számú molekulából áll.

A komponensek térszükséglete tömény elektrolitoldatokban

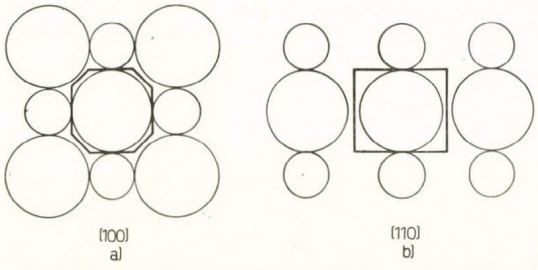
Az oldat szerkezete egyértelműen meghatározza az oldat sűrűségét s komponenseinek térszükségletét. Így az ionnal közvetlenül szomszédos vízmolekulák konfigurációja meghatározza az ion térszükségletét az oldatban, amely természetesen nem feltétlenül egyenlő az ion kristályrácsbeli térfogatával. Az ion térszükségletét azonban csak bizonyos önkényességgel lehet definiálni. Nem lehet önkényes feltevés nélkül megmondani azt sem, hogy mekkora a térszükséglete például egy nátriumionnak vagy egy klórionnak egy nátrium-klorid-kristályban. E térszükséglet definíciója szükségszerűen önkényes.

A nátrium-klorid-kristályban, illetve általában egy kristályban a rácspontok az atommagok egyensúlyi helyzetével azonosak, az ezek közötti teret pedig az elektronok meghatározott sűrűségeloszlásban töltik ki. A kristály szerkezetét akkor tekintjük teljesen ismertnek, ha az atommagok konfigurációját és az elektronsűrűség térbeli eloszlását ismerjük. Önkényes megállapodás kérdése az, hogy az ily módon kitöltött térből mely tartományokat tekintünk az egyes komponensek részecskéihez (pl. a nátrium-klorid-kristályban a nátriumionokhoz) tartozónak, és hogy ezek összes térfogata mekkora hányadát teszi ki a kristály egész térfogatának. Amíg egy kristályt önmagában vizsgálunk, addig ez a kérdés fel sem merül. Ha azonban a kristályból oldat keletkezik, amelyben az oldott anyag részecskéit oldószermolekulák veszik körül, akkor felvetődik a kérdés, hogy mekkora a térszükséglete az egyes komponenseknek az oldatban, és mennyiben különbözik az oldott anyag egy részecskéjének oldatbeli térszükséglete a kristályrácsbeli térszükségletétől, például menynyiben különbözik egymástól a nátriumion kristályrácsbeli és vizes oldatbeli térszükséglete. A kérdés azért vetődik fel, mert ez a különbség egyik komponense az oldásnál bekövetkező térfogatváltozásnak. Ezekre a kérdésekre csak akkor lehet válaszolni, ha egyrétűen és hézagmentesen fel tudjuk osztani a teret az egyes részecskék között, mind a kristályban, mind pedig az oldatban. Egyetlen fajta molekulából vagy atomból álló kristályrács vagy folyadék esetében ilyen térfelosztás nélkül is ki tudjuk számítani az egy részecskére eső átlagos térfogatot, ha elosztjuk a térfogatot a benne foglalt részecskék számával.

Ez a számítás azonban például a nátrium-klorid-kristály esetében egyenlő átlagos térfogatot ad a nátriumionra és a kloridionra vonatkozóan. Ez pedig ellentétben áll azokkal a kísérleti és elméleti eredményekkel, amelyek alapján a két iont szabad állapotban, sőt még a kristályban is első közelítésben kb. 0,98 Å, illetve 1,81 Å sugarú gömbnek szokták tekinteni (l. pl. *Landolt—Börnstein :*

Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., I. Bd. 4. Teil, Kristalle, Berlin, 1955. 521—524. oldal). Nem indokolt tehát a nátrium-klorid-kristályban egyenlő térszükségletet tulajdonítani a két ionnak. A kristály térfogatát egyrétűen és hézagmentesen fel lehet osztani a kétféle ion között pl. úgy, hogy az ionokat a fenti értékeknek megfelelő sugarú gömböknek vesszük, s azon pontok halmazát tekintjük egy kiszemelt ion térszükségletének, amelyekből ehhez az iongömbhöz nem húzható hosszabb érintő, mint a többi iongömbhöz. Azok a pontok ugyanis, amelyekből két egymást nem metsző gömbhöz egyenlő hosszú érintők húzhatók, összességükben egy síkot alkotnak. Egymást nem metsző gömbök halmaza esetében az ily módon szerkesztett síkok a teret olyan poliéderekre osztják, amelyek a teret egyrétűen és hézagmentesen kitöltik. A síkok azokban a pontokban metszik egymást, amelyekből kettőnél több gömbhöz húzható egyenlő hosszúságú érintő. E metszéspontok alkotják a poliéderek éleit, illetve csúcsait. Az ionokhoz ily módon — természetesen önkényesen — hozzárendelt tartományok poliéderek, amelyeket Dirichlet—Voronoi-féle (DV) celláknak (poliédereknek) neveznek, mert kongruens körök, illetve gömbök esetében *Dirichle*[6], illetve *Voronoi*[7] alkalmazta ezt a felbontási eljárást a síkon, illetve a térben, inkongruens körökre pedig *Fejes Tóth*[8] és *Molnár*[9] általánosította.

A DV-cella kálium-fluorid-kristály esetében mindkét ionra vonatkozólag hexaéder, tekintve, hogy a KF kősótípusú rácsot alkot és az ionok egyenlő sugarú gömböknek vehetők; a nátrium-klorid-kristály esetében pedig a nátriumionra vonatkozólag szintén hexaéder, de a kloridionra vonatkozólag egy 18 lapú poliéder (l. az 1. ábrát).



1. ábra
A kloridiont körülvevő DV-poliéder metszetei az (100), illetve (110) síkkal nátrium-klorid-kristály esetében, ha a nátriumiont 0,98 Å sugarú, a kloridiont pedig 1,81 Å sugarú gömbnek tekintjük

A térnek egyrétű és hézagmentes felbontása atomionokat tartalmazó vizes elektrolitoldatokra vonatkozólag is elvégezhető a fent leírt módon, ha a vízmolekulákat kb. 1,38 Å sugarú gömböknek tekintjük.

A fent leírt eljárás a tér egyrétű és hézagmentes felbontására csak akkor alkalmazható, ha a szóban forgó fázist alkotó komponensek részecskéi gömböknek tekinthetők. Bonyolultabb alakú részecskék esetében más eljárást kell választani.

Gömb alakú részecskék esetében is van más eljárás is a térnek egyrétű és hézagmentes felbontására (l. pl.[10]), számításaink céljaira azonban a DV poliéderekre való felbontás a legegyszerűbb. Nem egyrétű vagy nem hézagmentes felbontás természetesen nem használható a részecskék térszükségletének értelmezésére. Ilyen felbontást nyerhetünk például, ha a teret mindenütt a centrálisokra merőleges olyan síkokkal osztjuk szét, amelyek a gömbök felületétől egyenlő távolságra vannak.

Noha önkényes feltevés az, hogy egy gömb alakú részecske térszükségletét azonosítjuk a hozzátartozó DV-poliéder térfogatával, ez az azonosítás lehetővé teszi, hogy egy több komponensből álló fázis esetében az egyes komponensek térszükségletét egyáltalában értelmezzük s e térszükségletet s annak változásait vizsgáljuk.

Láttuk például, hogy a nátrium-klorid-kristályban a nátriumion DV-poliédere (azaz térszükséglete) hexaéder. Számos szerző szerint a nátriumion koordinációs száma vizes oldatban 4, vagyis a Na^+-iont közvetlen szomszédként 4 vízmolekula veszi körül tetraéderesen. Az ennek megfelelő DV-poliéder — ha a többi vízmolekula elég távol van az iontól — szabályos tetraéder, amelynek térfogata 74 százalékkal nagyobb a megfelelő hexaéderénél. Ebből az következik, hogy ha egyéb szerkezetváltozás nem állana elő (még a kloridionok koordinációs szám változása sem), akkor a nátriumionok koordinációs számának megváltozása következtében mólonként kb. 3,3 ml térfogatnövekedés állana elő a nátrium-klorid feloldásakor (vízben).

Az oldatban levő víz térszükségletének a meghatározása bonyolultabb feladat, mint az ionok térszükségletéé. Ha az ionok térszükségletét a fentiek szerint definiáltuk, akkor a víz térszükséglete függ egyrészt az ionokat (legalább kétfélét) körülvevő hidrátvázak szerkezetétől, másrészt pedig attól, hogy az ionokat tartalmazó hidrátvázak mi módon illeszkednek egymáshoz. A hidrátvázak szerkezetének és egymáshoz való illeszkedésük geometriájának ismeretében ki lehetne számítani az oldat másik komponensének, a víznek a térszükségletét is. E szerkezetek azonban nem ismertek, s a feladat éppen ezek meghatározása.

A feladat ebben a fogalmazásban rendkívül bonyolult.

Egy egyszerűsített modell a tömény elektrolitoldatok szerkezetére

A következőkben leírt egyszerű modell azonban lehetővé teszi, hogy az (1) empirikus egyenletet felhasználjuk a komponensek térszükségletének meghatározására s az oldat szerkezetére vo-

[6] *G. L. Dirichlet :* J. für die reine und angewandte Mathematik, *40.* 209. 1850.

[7] *G. Voronoi :* J. für die reine und angewandte Mathematik, *133.* 97. 1907.

[8] *Fejes Tóth L. :* Ann. Univ. Sci. Budapestinensis. Sectio Math. Tom. III.—IV. 1960/61. 63. o.

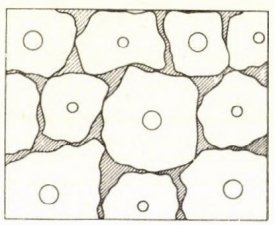
[9] *Molnár J. :* Körelhelyezések állandó görbületű felületeken. Tudományok doktora fokozat elnyerésére benyújtott disszertáció. Budapest, 1961.

[10] *L. Fejes Tóth* und *J. Molnár :* Math. Nachrichten, *18.* 236. 1958.

natkozó néhány következtetésre, ami által az egyenlet állandói fizikai értelmezést nyernek.

A modell a következő. Az iont és az ezt körülvevő hidrátvázat egy a DV-poliéderével egyenlő térfogatú gömbbel és ezt körülvevő kontinuumoldószerrel helyettesítjük. Utóbbi sűrűsége az $\vec{r}$ sugárkoordináta ($\vec{r}$ általában vektor) függvénye.

Az egész oldatról alkotott modellünk szerint a hidrátmodellek nem egész szorosan illeszkednek egymáshoz, hanem hézag marad közöttük, annak megfelelően, hogy két hidrátváz vízmolekuláinak egymás közötti illeszkedése nem olyan szoros, mint a tiszta víz molekuláié. Tehát az a feltevés, hogy az oldatnak egy olyan részletében, amely a két hidrátváz érintkezésénél levő vízmolekulákat tartalmazza, kisebb e vízmolekuláknak térfogategységre eső száma, mint a tiszta vízben, a hidrátmodellek közötti hézagok által jut kifejezésre. A 2. ábra szemlélteti a hidrátmodelleket, közepükben a DV-poliéderével egyenlő térfogatú gömbbel,



2. ábra

valamint a hidrátmodellek közötti hézagokat (sraffozott területek). Ezt a modellt még azzal a feltevéssel egészítjük ki, hogy a szóban forgó hézagok összes térfogata, egységnyi oldattérfogatra vonatkozóan, független az oldat koncentrációjától. Egy hígabb oldat egy liternyi mennyisége kevesebb ionhidrátból tevődik össze, mint egy töményebb oldaté, de az összes hézagtérfogat mindkét esetben ugyanakkora. Ez a feltevés annak a magyarázatára szolgál, hogy az (1) egyenletben a sűrűség kifejezésében van egy a koncentrációtól független tag (α), amely csaknem valamennyi elektrolit esetében negatív Tehát az ionok jelenléte egyéb sűrűségváltozások mellett, előidéz egy a koncentrációtól független mértékű sűrűségcsökkenést, azaz térfogatnövekedést is. E jelenség magyarázatára szolgál az említett feltevés.

Ha feltételezzük azt, hogy az ionhidrátok között a fenti értelemben vett hézagok vannak, akkor szükségszerűen fel kell tételeznünk az egységnyi oldattérfogatra eső hézagtérfogat állandóságát, vagyis azt, hogy ez a hézagtérfogat független a koncentrációtól. Másként ennek a modellnek keretén belül nem lehet megmagyarázni a sűrűség kifejezésében a koncentrációtól független negatív tagot, azaz α-t. Ha pedig olyan modellből indulunk ki, amelynél az ionhidrátok hézag nélkül illeszkednek egymáshoz, akkor a számítások arra az értelmezhetetlen eredményre vezetnek, hogy az iontól nagy távolságra a kontinuumvíz sűrűsége $\varrho_0 + \alpha$, tehát kisebb, mint a tiszta vízé (l. még a 12. oldal * lábjegyzetét).

Modellünkben az a feltevés, hogy az iont a DV-poliéderével egyenlő térfogatú gömbnek tekintjük, általánosítható. Nem szükséges ugyanis a DV-poliéderhez ragaszkodnunk, elegendő, ha bárminő módon definiáljuk az ion térszükségletét, s a modellben ezt a teret helyettesítjük egy vele egyenlő térfogatú gömbbel. A térszükséglet definíciójától azonban meg kell követelnünk, hogy a tér egyrétű és hézagmentes felosztásán alapuljon és megfeleljen az ion tulajdonságainak (pl. méreteinek s a körülötte levő molekulák alakjának és konfigurációjának).

A leírt modell alapján, az (1) empirikus egyenletet alapul véve, néhány kiegészítő feltevés figyelembevételével a következő feladatokat lehet megoldani, ha az α, β, γ állandók ismeretesek az elektrolitok egy adott csoportjára, például az alkáli-halogenidekre vonatkozólag.

1. Meg lehet határozni az ion köré írt DV-poliéder térfogatát, s ebből következtetéseket lehet levonni a koordinációs számokra, vagyis arra vonatkozólag, hogy a szóban forgó elektrolitok ionjait hány vízmolekula veszi körül közvetlen szomszédként a vizes oldatban.

2. Meg lehet határozni azokat a függvényeket, amelyek leírják a kontinuumvíz sűrűségét az egyes ionfajták környezetében, az ionközéppontól számított távolság függvényeként. E függvényeket össze lehet hasonlítani a vízmolekulák ionok körüli sűrűségeloszlására vonatkozó más feltevésekkel és kísérleti adatokkal.

3. Kiszámítható, hogy mekkora az egy literre eső hézagtérfogat az ionhidrátok között az egyes elektrolitok esetében, vagyis hogy mennyire szorosan illetve lazán illeszkednek egymáshoz az egymással szomszédos ionhidrátok vízmolekulái.

4. Következtetést lehet levonni arra vonatkozólag, hogy egy elektrolitoldatban hogyan (milyen számarányban) oszlanak meg a vízmolekulák a kétféle ion között.

A tömény elektrolitoldatok szerkezetére felállított modellt jellemző adatok és az (1) egyenlet empirikus állandói közötti összefüggések

A felsorolt feladatok elvégzéséhez célszerű annak elemzéséből kiindulni, hogy milyen elemekből tevődik össze az elektrolitoldat egy adott térfogata. Egy liter oldat készítésekor

$$V_M \cdot c = \frac{M}{d} \cdot c$$

térfogatú tiszta kristályos elektrolitot viszünk oldatba. Itt M az elektrolit mólsúlya, V_M a tiszta kristályos elektrolit móltérfogata, d pedig a sűrűsége, természetesen az oldatéval azonos hőfokon, végül c az oldat koncentrációja. Az ionok térszükséglete azonban a feloldáskor megváltozik, ezért az elektrolit által igénybe vett térfogat az oldatban

$$(V_M + v_M)c = \left(\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + \frac{4r_-^3\,\pi}{3}\right)Lc$$

Itt r_+, illetve r_- a DV-poliéderével egyenlő térfogatú gömb sugara a kation, illetve anion ese-

tében a vizes oldatra vonatkozóan, L pedig az Avogadro-féle szám. Az oldat készítésekor az elektrolitot

$$\frac{1000\,s - Mc}{\varrho_0}$$

térfogatú vízben oldjuk. Itt s az oldat, ϱ_0 pedig a tiszta víz sűrűsége.

Ha az oldat koncentrációja az (1) egyenlet érvényességi tartományába esik, akkor az oldatban — alapfeltevésünk szerint — az egész vízmennyiség rögzítődik az ionok körüli hidrátvázban, más szóval a hidratáció teljes, s a víz ennek megfelelő kontrakciót (egyes ionok esetében talán dilatációt) szenved, minthogy a hidrátvázban a víz szerkezete sűrűbb (egyes ionok esetében talán ritkább), mint az azonos hőfokú tiszta vízben. A c mólnyi mennyiségű elektrolitot tartalmazó oldatban a víznek ez a kontrakciója

$$\frac{1}{\varrho_0} \sum_{i=1}^{2Lc}{}' \int_{v_i} [\varrho_i(\vec{r}) - \varrho_0]\, \mathrm{d}r$$

ahol $\varrho_i(\vec{r})$ a modellünk szerinti kontinuumvíz sűrűsége az i-edik ion körül mint az $\vec{r}$ vektorkoordináta függvénye, v_i az i-edik iont körülvevő hidrátburok térfogata, L pedig az Avogadro-féle szám.

Ha az ionok oldatbeli térszükségletéhez az oldószer összehúzódott (esetleg kiterjedt) térfogatát, továbbá az ionhidrátok közötti hézagok v össztérfogatát hozzáadjuk, akkor megkapjuk az egész 1000 milliliternyi térfogatot:

$$\left(\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + \frac{4r_-^3\,\pi}{3}\right) Lc + \frac{1000\,s - Mc - \sum_{i=1}^{2Lc}{}' \int_{v_i} [\varrho_i(\vec{r}) - \varrho_0]\, \mathrm{d}r}{\varrho_0} + v = 1000 \qquad (2)$$

Ebből az egyenletből, néhány kiegészítő feltevés felhasználásával a fent felsorolt négy kérdés mindegyikére lehet választ kiolvasni.

A fentiekben leírt s a 2. ábrán szemléltetett modellünk szerint az oldat egymáshoz bizonyos hézagokkal illeszkedő ionhidrátokból áll. Ezek közepében van a DV-poliederével egyenlő térfogatú gömb, mint az ion modellje, amelyet az $\vec{r}$ vektorkoordinátával változó $\varrho(\vec{r})$ sűrűségű kontinuális fludium vesz körül. E fludium térfogata az i-edik ionhidrát esetében v_i. A számítások lehetővé tételére feltételezzük, hogy a $\varrho(\vec{r})$ függvény radiálszimmetrikus, továbbá a $\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + v_i$, illetve $\frac{4r_-^3\,\pi}{3} + v_j$ térfogatú ionhidrátokat átlagos térfogatú R_+, illetve R_- sugarú gömbökkel helyettesítjük, úgyhogy az ionhidrátok összes térfogata egyenlő legyen a hézagok térfogatával kisebbített oldattérfogattal, azaz

$$\left(\frac{4R_+^3\,\pi}{3} + \frac{4R_-^3\,\pi}{3}\right) Lc = 1000 - v \qquad (3)$$

Itt azt is figyelembe vettük, hogy a kationhidrát és az anionhidrát nem szükségszerűen egyenlő átlagos térfogatú, hanem térfogatuk a valamennyi (pozitív és negatív) ionra számított átlagtól valamilyen g hányaddal eltér ($0 \leq |g| \leq 1$)

$$\frac{4R_+^3\,\pi}{3} = \frac{4R^3\,\pi}{3}(1+g) \qquad (4)$$

és

$$\frac{4R_-^3\,\pi}{3} = \frac{4R^3\,\pi}{3}(1-g) \qquad (5)$$

ahol R-et a

$$\frac{4R^3\,\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2Lc} \qquad (6)$$

egyenlettel definiáltuk.

A (2) egyenlet az (1) egyenlet egyidejű felhasználásával a következő alakban írható

$$\left(\frac{4r_+^3\,\pi}{3} + \frac{4r_-^3\,\pi}{3}\right) Lc + \frac{1000\,\alpha}{\varrho_0} - \frac{M - 1000\,\gamma}{\varrho_0}\,c - \frac{1000\,\beta\,c \ln c}{\varrho_0} + v - \frac{Lc}{\varrho_0}\left\{\int_{r_+}^{R_+} 4r^2\,\pi\,[\varrho_+(r) - \varrho_0]\,\mathrm{d}r + \int_{r_-}^{R_-} 4r^2\,\pi\,[\varrho_-(r) - \varrho_0]\,\mathrm{d}r\right\} = 0 \qquad (7)$$

Minthogy a (7) egyenlet a $c_A \leq c \leq c_B$ tartományon belül minden c értéknél érvényes, fennáll a következő összefüggés

$$v = \frac{-1000\,\alpha}{\varrho_0} \qquad (8)$$

hiszen az egyenlet többi tagja, kivétel nélkül függ c-től.

Így az (1) egyenlet első empirikus állandója közvetlen fizikai értelmet nyert: mértéke az ionhidrátok közötti hézagtérfogatnak. Ezzel tehát meg van oldva a 3. feladat (l. a 10. oldalt). A 7. táblázat adatai szerint egy liter oldatra számítva

7. táblázat

Az alkáli-halogenidekre vonatkozó $v = \frac{-1000\alpha}{\varrho_0}$ *értékek* 0, 25 *és* 50 *C°-on*

$v = \frac{-1000\alpha}{\varrho_0}$ (ml)

	F	Cl	Br	I
0 Li	—	0,47	0,36	0,58
25	—	0,80	0,45	0,11
50	—	1,41	0,03	0,26
0 Na	—	3,10	2,84	2,49
25	—	2,11	1,90	1,38
50	—	3,26	1,60	—
0 K	4,32	3,29	2,73	2,51
25	6,53	2,60	2,08	1,20
50	6,44	2,95	1,39	1,36
0 Rb	3,23	3,09	2,32	2,00
25	4,87	4,08	3,51	2,54
50	7,81	4,54	2,53	2,66
0 Cs	4,36	3,19	2,36	2,23
25	7,06	1,71	1,53	1,96
50	7,84	3,68	1,62	1,88

az elektrolit anyagi minőségétől függően 0,1 és kb. 8 ml között változó térfogatnövekedés szár-

mazik abból, hogy két ionhidrát között a hidrátok felületén levő vízmolekulák lazábban illeszkednek egymáshoz, mint a tiszta víz molekulái.

A (4), (5), (6) és (8) relációk figyelembevételével a (7) egyenlet a következő alakot ölti

$$\frac{3000\,\beta}{L\,\varrho_0}\ln R - \frac{F_+(R_+) + F_-(R_-)}{\varrho_0} + \frac{4r_+^3\pi}{3} + \frac{4r_-^3\pi}{3} + \frac{F_+(r_+) + F_-(r_-)}{\varrho_0} - K \equiv 0 \qquad (9)$$

ahol

$$F_\pm(r) + C_\pm = \int 4r^2\pi\,(\varrho_\pm - \varrho_0)\,dr \qquad (10)$$

és

$$K = \frac{M - 1000\gamma}{L\,\varrho_0} + \frac{1000\,\beta}{L\,\varrho_0}\ln\left(\frac{3000}{8\pi L}\,\frac{\varrho_0 + \alpha}{\varrho_0}\right) \qquad (11)$$

A (9) egyenlet az $R_B \leq R \leq R_A$ intervallumban minden R értéknél érvényes, ahol R_B, illetve R_A a

$$\frac{4R_B^3\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2Lc_B}, \text{ illetve } \frac{4R_A^3\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2Lc_A} \qquad (12)$$

relációval van meghatározva. A (9) egyenlet csakis akkor állhat fenn az intervallum bármely R értékénél, ha itt

$$F_\pm(r) = k_\pm \ln r \qquad (13)$$

és

$$k_+ \ln(1 + g) + k_- \ln(1 - g) = \text{állandó} \qquad (14)$$

továbbá, ha

$$\frac{Lk_+}{3000} + \frac{Lk_-}{3000} = \beta \qquad (15)$$

A (10) és (13) egyenletekből kiszámíthatjuk a modellünkben szereplő kontinuumvíz sűrűségét, mint az ionközépponttól mért r távolság függvényét — legalábbis az $R_B \leq R \leq R_A$ szakaszon —

$$\varrho_\pm(r) = \varrho_0 + \frac{3000\,\beta_\pm}{8\pi L}\,\frac{1}{r^3} \qquad (16)^*$$

ahol

$$\beta_\pm = \frac{2Lk_\pm}{3000} \qquad (17)$$

Ha feltesszük, hogy a kontinuumvíz sűrűsége az $r_\pm \leq r \leq R_B$ szakaszon is (16) szerint változik a sugárral és ezt behelyettesítjük (9)-be, akkor a

$$-\frac{b_+}{3}\log(1 + g) - \frac{b_-}{3}\log(1 - g) + b_+\log r_+ + r_+^3 + b_-\log r_- + r_-^3 = A \qquad (18)$$

egyenletet nyerjük, ahol

$$b_\pm = \frac{9000\,\beta_\pm}{8\pi L\,\varrho_0}\,\frac{1}{\log e} \qquad (19)$$

és

$$A = \frac{3K}{4\pi} \qquad (20)$$

* Egy olyan modellnél, amelyben az ionhidrátok hézag nélkül illeszkednek egymáshoz, a kontinuumvíz sűrűségére a

$$\varrho(r) = \varrho_0 + \alpha + \frac{3000\,\beta}{8\pi L}\,\frac{1}{r^3}$$

képlet adódik, amelynek határértéke $r \to \infty$ esetében

$$\varrho(\infty) = \varrho_0 + \alpha$$

Ezt nehéz volna értelmezni (l. a 10. oldalt).

Az alábbiakban az A értékek fontos szerepet játszanak; ezért a 8. táblázatban közöljük a táblázatainkban eddig is előfordult elektrolitokra vonatkozó A értékeket.**

8. táblázat

Az alkáli-halogenidekre, a halogén-hidrogénekre és alkáli-hidroxidokra vonatkozó A értékek 0, 25 és 50 C°-on

	$-A \cdot 10^{+24}$				
	F	Cl	Br	I	OH
0 Li	—	26,402	16,056	10,124	—
25	—	22,235	9,659	—4,630	—
50	—	26,650	3,655	—4,600	—
0 Na	—	72,779	62,409	56,251	146,664
25	—	46,112	33,562	19,210	
50	—	46,405	23,383	—	100,539
0 K	105,580	72,511	62,020	55,836	146,849
25	97,633	46,029	33,402	18,953	
50	92,391	42,305	19,228	10,681	96,889
0 Rb	—	64,498	55,990	47,738	—
25	—	54,163	44,509	27,041	—
50	—	50,495	27,377	18,828	—
0 Cs	94,927	61,687	51,130	43,916	—
25	88,945	37,065	24,421	10,222	—
50	91,785	41,444	18,344	9,769	—
0 H	—	6,611	—	—9,694	—
25	—	8,234	—4,030	—17,865	—
50	—	2,038	—	—29,273	—

A modellünkre alapított számításokból a (17) egyenlet után említett kiegészítő feltevés nélkül következik tehát — a (15) egyenlet szerint —, hogy az (1) egyenlet β állandójának additíve kell összetevődnie a kationra és az anionra eső részből. Az alkáli-halogenidek, a sósav, hidrogén-bromid, hidrogén-jodid, nátrium-hidroxid és kálium-hidroxid 0, 25 és 50 C°-os oldatára vonatkozó adatok bizonyítják, hogy ez valóban így is van (2. táblázat).

A (14) egyenlet szerint a $c_A \leq c \leq c_B$ intervallumban a hidrátvíznek a két ion közötti megoszlását jellemző g érték független a koncentrációtól.

Az alkáli-halogenidek, a sósav, hidrogén-bromid, hidrogén-jodid, nátrium-hidroxid és kálium-hidroxid 0, 25 és 50 C°-os oldataira vonatkozó adatokból az is megállapítható, hogy néhány tizedszázalékos pontossággal az (1) egyenlet γ állandói is additívek (9. táblázat)***, tehát — mivel

** Valójában az A értékek kiszámításához alapul szolgáló kísérleti adatok nem elég pontosak ahhoz, hogy előbbiek 5 érdemleges jegynyi pontosságú megadását indokolná. Tekintve azonban, hogy az A értékek eltérése az additivitástól egyes esetekben csak 0,01% nagyságrendű, az eltérés számított értéke pusztán a megadott érdemleges jegyek számának csökkentése által művi módon nőne. Ugyanez vonatkozik a γ értékeire is.

*** Meg kell jegyezni, hogy az egyes elektrolitokra vonatkozó α, β, γ állandók meghatározása a következőképpen történt. Az $s = s(c)$ függvényből c szerinti differenciálással leszármaztatott $s - cs' - \varrho_0$ függvény értékeit ábrázoltuk, s ennek

$$s - cs' - \varrho_0 = \alpha + \beta c$$

9. táblázat

A γ értékek százalékos eltérése az additivitástól 0, 25 és 50 C°-on

t, C°	$100\left\lvert\frac{\gamma_{M_1X_1}+\gamma_{M_2X_2}-(\gamma_{M_1X_2}+\gamma_{M_2X_1})}{\gamma_{M_1X_1}+\gamma_{M_2X_2}}\right\rvert$		
	Cl—Br	Br—I	F—Cl
0 Li—Na	0,09	0,29	
25	0,07	0,09	
50	0,06	—	
0 Na—K	0,20	0,05	
25	0,15	0,12	
50	0,11	—	
0 K—Rb	0,02	0,07	
25	0,04	0,02	
50	0,52	0,00	
0 Rb—Cs	0,05	0,03	
25	0,01	0,30	
50	0,38	0,02	
50 Li—K	0,18	0,04	
0 K—Cs	0,07	0,03	0,23
25	0,02	0,22	0,37
50	0,03	0,03	0,34
	Cl—I		
0 H—Li	0,06	—	
25	1,5	0,74	
50	0,43	—	

10. táblázat

Az A értékek százalékos eltérése az additivitástól 0, 25 és 50 C°-on

t, C°	$100\left\lvert\frac{A_{M_1X_1}+A_{M_2X_2}-(A_{M_1X_2}+A_{M_2X_1})}{A_{M_1X_1}+A_{M_2X_2}}\right\rvert$		
	Cl—Br	Br—I	F—Cl
0 Li—Na	0,03	0,31	
25	0,05	0,22	
50	0,05	—	
0 Na—K	0,09	0,02	
25	0,10	0,18	
50	0,08	—	
0 K—Rb	0,01	0,06	
25	0,03	0,03	
50	0,06	0,01	
0 Rb—Cs	0,04	0,97	
25	0,01	0,53	
50	0,03	0,07	
50 Li—K	0,18	0,24	
0 K—Cs	0,05	0,97	0,10
25	0,02	0,58	0,20
50	0,04	0,10	0,19

a log $\frac{\varrho_0 + a}{\varrho_0}$ érték elhanyagolhatóan kicsiny korrekciót jelent log $\frac{3000}{8\pi L}$ mellett — az A értékek is additívek (10. táblázat).

A (18) egyenletben $\frac{1}{3}\log(1+g)$ — legfeljebb 1 %-os hiba eltűrése esetében (ennyi az A értékek maximális eltérése az additivitástól) — mindaddig elhanyagolható log r_+ mellett, ameddig $-0{,}4 < g < 0{,}8$, mert log $r_+ \approx -8$ és $\frac{1}{3}\log 1{,}8 = 0{,}08$, illetve $\frac{1}{3}\log 0{,}6 = -0{,}07$. Az $\frac{1}{3}\log(1-g)$ tag pedig akkor hanyagolható el log r_- mellett, ha $-0{,}8 < g < 0{,}4$. Tekintve, hogy az A értékek 1 százalékos eltérésen belül additíveknek bizonyultak, valószínűtlen az, hogy az itt megadott tartományokon kívül eső g értékek a szóban forgó elektrolitoknál előforduljanak. A tartományokon belüli g értékek pedig 1%-nál kisebb eltérést okoznak az additivitástól. Ebből két következtetést lehet levonni. Az egyik az, hogy az elektrolitok A értékeinek összehasonlításából gyakorlatilag lehetetlen meghatározni a g értékeket, vagyis azt, hogy miként oszlik el a hidrátvíz a két ion között egy-egy elektrolitnál. A másik következtetés pedig az, hogy a további megfontolások céljaira a (18) egyenlet helyett a g-t mint ismeretlent nem tartalmazó közelítő pontosságú

$$b_+ \log r_+ + r_+^3 + b_- \log r_- + r_-^3 = a_+ + a_- = A \quad (21)$$

egyenletet használhatjuk, amely összhangban van az A értékek tapasztalt additivitásával.

Szigorúan véve a fent megadott tartományok túl szűken vannak megállapítva, mert log $(1+g)$ és log $(1-g)$ ellentétes előjelűek, s így az elhanyagolással okozott összes hiba kisebb lehet, mint bármelyik hiba abszolút értéke. Ez azonban nem változtat annak a következtetésnek a jogosultságán, hogy a további számításokban a (18) helyett a (21) egyenletből induljunk ki, hiszen az A értékek a tapasztalat szerint additívek. A (21) egyenlet szerint is az A érték additíve tevődik össze a kationra és az anionra eső tagból, s a tagok függetlenek a másik ion anyagi minőségétől.

Az eddigiek kiegészítéseként meg kell említeni, hogy a tapasztalat szerint az (1) empirikus egyenlet nemcsak biner elektrolitok és egy vegyértékű ionok esetében érvényes. Számos bonyolultabb képletű, illetve több vegyértékű iont tartalmazó elektrolit esetében is ezzel az egyszerű képlettel lehet az oldat sűrűségét mint a koncentráció függvényét leírni[5]. Az ismertetett megfontolások és számítások az ilyen esetekre minden nehézség nélkül általánosíthatók. Ehhez a (2)—(21) egyenleteket át kell alakítani, figyelembe véve, hogy egy $K_{\nu_+}A_{\nu_-}$ képletű elektrolit egy molekulája ν_+ számú kationból és ν_- számú anionból áll.

Egy további általánosítás esetleges lehetősége azokra az esetekre vonatkozik, melyekben egy adott koncentrációszakaszon az $s - cs'$ kifejezés (l. a 12. oldal *** lábjegyzetét) nem lineáris függvénye a koncentrációnak, hanem egy magasabb fokú polinommal fejezhető ki, például

$$s - cs' = \varrho_0 + a + \beta c + \delta c^2 + \varepsilon c^3$$

lineáris szakaszából meghatároztuk β értékét. A különböző elektrolitokra vonatkozó β értékek a kísérleti hibák határain belül additíveknek bizonyultak. A kísérleti hibák β értékének megállapítása tekintetében néhány százalékos bizonytalanságot okoznak. A további számítások alapjául a β értékeknek olyan rendszerét rögzítettük, amely pontosan additív (l. a 2. táblázatot). Ezeket a β értékeket alapul véve az a és a γ értékeket a legkisebb hibanégyzet összeg módszerével számítottuk ki.

Ebben az esetben a sűrűség

$$s = \varrho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \ln c - \delta c^2 - \frac{\varepsilon}{2} c^3$$

ahol δ és ε is az anyagi minőségtől függő állandók. Ez a helyzet például néhány elektrolit (HCl, LiCl) metilalkoholos oldatánál.

Ebben az esetben a fentivel azonos modell alapján, hasonló megfontolásokkal például a kontinuum-oldószer sűrűségének sugárfüggésére a következő kifejezés adódik:

$$\varrho(r) = \varrho_0 + \frac{\beta}{2}\frac{m}{r^3} + \frac{\delta}{2}\frac{m^2 n}{r^6} + \frac{\varepsilon}{4}\frac{m^3 n^2}{r^9}$$

ahol

$$m = \frac{3000}{4\pi L} \quad \text{és} \quad n = \frac{\varrho_0 + \alpha}{\varrho_0}$$

A modell használhatóságát az dönti el, hogy a különböző elektrolitokra vonatkozó α, β, γ, δ és ε állandók értékei között mutatkoznak-e olyan összefüggések, mint amilyen vizes oldatok esetében a β és γ állandók additivitása. Ennek eldöntésére nem áll elegendő adat rendelkezésre.

Következtetések az ionok hidratációs számára és a hidrátvíz szerkezetére

Ha az elektrolitok egy adott csoportjára, például az alkáli-halogenidekre vonatkozó A és $B = b_+ + b_-$ értékek ismeretében sikerülne meghatározni az egyes ionok térszükségletét jellemző r értékeket és a hidrátvíz szerkezetére jellemző b, illetve β értékeket, akkor meg volna oldva az 1. és a 2. feladat (l. a 10. oldalt). Ehhez azonban további, noha megindokolható, de mégis önkényes feltevésekre van szükség. A feladat kétszeresen határozatlan; nincsen szigorú elméleti alap, sem arra, hogy az egyes ionokra vonatkozó r értékek mekkorák, sem pedig arra, hogy mely β értékek középértéke az adott hőfokú elektrolitoldatot jellemző β állandó.

Az r értéket, vagyis az ion térszükségletére jellemző DV-poliéderrel egyenlő térfogatú gömb sugarának értékét, egyrészt az ion mérete, másrészt az ion legközelebbi környezetében levő vízmolekulák konfigurációja határozza meg. Az ion méretéül — atomionok esetében — első közelítésben a krisztallográfiai sugarát lehet elfogadni, az iont adott sugarú merev gömbnek tételezve fel. Ha a vízmolekulákat is merev gömböknek vesszük, s feltételezzük, hogy a poliéder alakját kizárólag az ionnal közvetlenül szomszédos (vele érintkező) vízmolekulák határozzák meg, akkor a 4, 6, 8 koordinációs számoknak megfelelő DV-poliéder tetraéder, hexaéder, illetve oktaéder*. E poliéderek térfogata — feltéve, hogy szabályos poliéderekről van szó — rendre 3,31-, 1,91-, illetve 1,654-szerese az ióngömb térfogatának; a fenti egyenletekben szereplő r_+, illetve r_- pedig rendre 1,49-, 1,24-, illetve 1,18-szorosa a krisztallográfiai ionsugárnak, ugyanis $\sqrt[3]{3{,}31} = 1{,}49$ stb.

Az egyes ionfajtákra jellemző β_+ (illetve β_-) és r_+ (illetve r_-) értékek konkrét kiszámításához elegendő például két ion $r_\pm$ értékének ismerete, ha ezek nem egyenlők egymással. Alapul fel lehet, mondjuk, tételezni, hogy a Li^+ térszükséglete egyenlő egy olyan szabályos tetraéder térfogatával, amelynek lapjai az ióngömböt érintik. Ez az — egyébként teljesen önkényes — feltevés egyértelmű azzal, hogy a koordinációs számot négynek vesszük s feltesszük, hogy a négy vízmolekula érintkezik az ióngömbbel, a többi vízmolekula pedig olyan konfigurációban van, hogy nem befolyásolja a poliéder alakját. Ebből a feltevésből az

$$r_{Li} = 0{,}78 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}49 = 1{,}162 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

érték következik, ha a Li-ion sugarára a Goldschmidt-féle[11] értéket fogadjuk el. Ezenkívül fel lehet tételezni például azt, hogy

$$r_{K^+} = r_{F^-} \tag{22}$$

bár ez a feltevés valószínűleg nem felel meg a valóságnak, mert noha a két ion krisztallográfiai sugara egyenlő[12], egyáltalában nem biztos, hogy koordinációs számuk is egyenlő a káliumsók és a fluoridok vizes oldatában. A (22) feltevés érvényessége esetében KF-ra vonatkozóan a (21) egyenlet a

$$\frac{B_{KF}}{2} \log r_{KF}^3 + r_{KF}^3 = \frac{A_{KF}}{2} \tag{23}$$

alakot ölti, mert

$$b_K + b_F = B_{KF} \tag{24}$$

$$a_K + a_F = A_{KF} \tag{25}$$

A (23) egyenletben az

$$r_{KF} = r_K = r_F$$

jelölést használtuk.

A (23) egyenlet megoldása a következő értékeket szolgáltatja

t C°:	0	25	50
$10^8 \cdot r_{KF}$:	1,772	1,764	1,754

Az r_{Li}, r_{KF} értékpárból kiindulva kiszámítható valamennyi ion két jellemző adata, a koordinációt meghatározó r_+ (illetve r_-) és a hidrátburokban levő víz szerkezete által determinált b_+ (illetve b_-) vagy β_+ (illetve β_-) értéke.

Ha ugyanis a (21) egyenletet és a

$$b_+ + b_- = B \tag{26}$$

egyenletet két olyan elektrolitra felírjuk, amelyekben az egyik ion (pl. az anion) közös, s belőlük a közös ionra vonatkozó a és b értéket, továbbá

* A megszokáson alapuló félreértések elkerülése céljából meg kell jegyezni, hogy az esetünkben szereplő poliéder nem azonos azzal, amelyet akkor kapunk, ha a koordinációs szférában levő vízmolekulák középpontjait a poliéder csúcsainak tekintjük. Ez utóbbi esetben a 4, 6, 8 koordinációs számoknak rendre tetraéder, oktaéder, illetve hexaéder felel meg.

[11] *V. M. Goldschmidt:* Geochemische Verteilungsgesetze VII. Schrift. d. Norsk. Vidensk. Akad. Oslo. Math.-Nat. Kl. 1926.

[12] *Landolt—Börnstein:* Zahlenwerte und Funktionen 6. Auflage, I. Band 4. Teil. Kristalle. Berlin. 1955. 522. o.

egy kivételével valamennyi b értéket kiküszöböljük, akkor az egyik ionra vonatkozó

$$b_{M_1} = \frac{A_{M_1X} - A_{M_2X} + (B_{M_2X} - B_{M_1X}) \log r_{M_2} + r_{M_1}^3 - r_{M_2}^3}{\log r_{M_1} - \log r_{M_2}} \tag{27}$$

kifejezést nyerjük, amelyben M_1X és M_2X a két elektrolit. Ebből látható, hogy ha két ionra az r_+ (illetve r_-) érték ismert, akkor az egyik iont jellemző b érték kiszámítható, s rajta keresztül kiszámítható valamennyi ion b és r értéke.

11. táblázat

Az ion térszükségletét jellemző DV-poliéderével egyenlő térfogatú gömb sugarának viszonya a krisztallográfiai (illetve kvantummechanikailag számított) ionsugárhoz az alkáli- és a halogénionok 0, 25 és 50 C°-os vizes oldata esetében, a (21) egyenletből, $r_{Li} = 1{,}162 \cdot 10^{-8}$ *cm és* $r_K = r_F$ *alapfeltevésekkel számítva*

t, C°	$\frac{r_\pm}{r_{kr}}$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
0	1,49	1,49	1,33	1,27	1,22
25	1,49	1,41	1,33	1,30	1,23
50	1,49	1,42	1,32	1,31	1,24
	F	Cl	Br	I	
0	1,33	1,28	1,26	1,25	
25	1,33	1,22	1,21	1,21	
50	1,32	1,22	1,20	1,21	

12. táblázat

Az ion körüli hidrátvíz szerkezetét jellemző β állandó értéke az alkáli- és a halogénionok 0, 25 és 50 C°-os vizes oldata esetében a (21) és (26) egyenletből $r_{Li} = 1{,}162 \cdot 10^{-8}$ *cm és* $r_K = r_F$ *alapfeltevésekkel számítva*

t, C°	$10^4 \cdot \beta/2$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
0	59	82	84	81	81
25	42	54	56	61	54
50	40,5	50,5	50,5	55,5	52,5
	F	Cl	Br	I	
0	−29	−42	−46	−47	
25	− 5	−27	−32	−37	
50	− 2,5	−23,5	−33,5	−35,5	

Hangsúlyoznunk kell, hogy a 11. és 12. táblázat adatainak kiszámításához alapul használt adatokat ($r_{Li} = 1{,}162 \cdot 10^{-8}$ cm és $r_{K^+} = r_F$) teljesen önkényesen felvetteknek kell tekintenünk, és szinte eleve tudjuk róluk, hogy nem felelnek meg a valóságnak. Ezért a táblázatból levonható következtetésekről sem szabad azt gondolnunk, hogy a valóságot híven tükrözik. Be kívánjuk azonban mutatni, hogy mi módon lehet ilyen természetű adatokból az oldat szerkezetére következtetéseket kiolvasni.

A 12. táblázatban foglalt β értékek a kontinuális hidrátvíz sűrűségét határozzák meg a (16) egyenlet szerint. Ha az adatok elfogadhatók volnának, akkor azt mutatnák, hogy míg az alkálionok környezetében a hidrátvíz sűrűségének a növekedése következik be, mégpedig a Li^+-ion körül kisebb, a többi körül pedig nagyobb — egymás között kb. egyenlő — mértékben, addig a halogénionok körül a hidrátvíz sűrűsége kisebb, mint az azonos hőfokú tiszta vízben, s ez a sűrűségcsökkenés legnagyobb a I^--, legkisebb a F^--ion esetében. A sűrűségnövekedés nagyságrendje az ionközépponttól 3 Å távolságra 0,1 g/mól az alkálionoknál, a sűrűségcsökkenésé pedig ennek kb. a fele a halogénionoknál (a F^--ion kivételével).

A táblázatból az is kiolvasható, hogy az ion körüli sűrűségváltozás a hőmérséklet emelkedésével csökken, még pedig 0 és 25 C° között sokkal nagyobb mértékben, mint 25 és 50 C° között.

A 11. táblázatból kvalitatíve arra lehet következtetni, hogy a koordinációs szám (az iont közvetlen szomszédként körülvevő vízmolekulák száma) növekvő krisztallográfiai sugárral nő. A következtetéseket kvantitatívvá tenni csak további feltevések segítségével lehet. A 14. oldalon említettük, hogy a szabályos poliéderével egyenlő térfogatú gömb és a beleírt érintőgömb sugarának viszonya: tetraédernél 1,49, hexaédernél 1,24, oktaédernél 1,18. A megfelelő koordinációs számok 4, 6, illetve 8. Az egységgömb köré írt poliéder térfogatára érvényes

$$V \geq \frac{k}{3} \sin \frac{\pi f}{k} \left(\operatorname{tg}^2 \frac{\pi f}{2k} \operatorname{tg}^2 \frac{\pi e}{2k} - 1 \right) \tag{28}$$

reláció[13] alkalmazásával a poliéderével egyenlő térfogatú gömb sugarának az egységgömb sugarához való viszonyára $f = 5$ esetében 1,33-nál nagyobb értéket nyerünk. Egyenlőoldalú háromszög alapú hasáb esetében például ez az érték 1,35. Ez felel meg tehát az ötös koordinációnak*. A (28) relációban e a poliéder csúcsainak száma, f a lapok száma, k pedig az éleké.

Ha a 4, 5 és 6 koordinációs számokhoz tartozó 1,49, 1,35 és 1,24 sugárviszonyértékek között parabolikusan interpolálunk, akkor a következő táblázatot nyerjük:

koordinációs szám	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0
sugárviszony	1,49	1,46	1,43	1,40	1,38	1,35	1,33	1,30	1,28	1,26	1,24

A 6 és 8 koordinációs számok közötti lineáris interpolációval pedig

koordinációs szám	6,3	6,7	7,0	7,3	7,7	8,0
sugárviszony	1,23	1,22	1,21	1,20	1,19	1,18

Ha a 11. táblázat adatairól feltételezhetnők, hogy a valóságot elég jól tükrözik, akkor belőlük a fenti táblázat segítségével pl. azt lehetne kiolvasni, hogy 0 C°-os vizes oldatban az alkáli-halogenidek ionjaira a következő koordinációs számok jel-

[13] *L. Fejes Tóth L.:* Lagerungen in der Ebene, auf der Kugel und im Raum. Berlin. 1953. 130. o.

* L. a 14. oldal lábjegyzetét.

lemzők, Li : 4; Na : 4; K : 5,2; Rb : 5,7; Cs : 6,7; F : 5,33; Cl : 5,6; Br : 5,8; I : 5,9.

Ismételten hangsúlyozzuk, hogy a 11. és 12. táblázat adatait nem kívánjuk ilyen következtetések levonásához megbízható alapnak tekinteni. Csak azt mutattuk meg, hogy ha az egyes ionokra vonatkozólag a DV-poliéderével egyenlő térfogatú gömb sugarát, valamint a β értéket ismerjük, akkor ezekből a koordinációs szám kiszámítható, illetve megbecsülhető, és a hidrátvíz szerkezetére kvantitatív következtetéseket lehet leszűrni. A 12. táblázat adataiban egyébként is valószínűtlennek kell tartani például azt, hogy a F^--iont körülvevő víz kisebb sűrűségű a tiszta víznél.

Az egyes ionokra nyert $r_\pm/r_{kr}$ értékek viszonylag nagyot változnak az r_{Li}-ra felvett érték csekély változtatása esetében. Ha az $r_K = r_F$ feltevés fenntartásával nem az $r_{Li} = 1{,}162 \cdot 10$ cm, hanem a Pauling-féle[14] ionsugárértékből adódó $r_{Li} = 0{,}60 \cdot 1{,}49 \cdot 10^{-8} = 0{,}894 \cdot 10^{-8}$ cm értékből indulunk ki, akkor a 11. és 12. táblázat helyett a 13. és 14. táblázat értékeit nyerjük $r_\pm/r_{kr}$-re, illetve β-ra.

Míg a 11. és 12. táblázat esetében a hidrátvíz nagymértékű sűrűségcsökkenése látszik valószínűtlen eredménynek, addig a 13. és 14. táblázat esetében a Cl-, Br- és I-ionra kapott koordinációs számok látszanak túlságosan nagynak. Ha ennek ellenére ezeknek az adatoknak nagyobb hitelt adnánk, mint a 11. és 12. táblázat adatainak, akkor 25 C°-os vizes oldatokra a 13. táblázat adataiból a következő koordinációs számokat olvashatnánk ki: Li: 4,1; Na: 5,3; K: 5,2; Rb: 5,3; Cs: 5,8; F: 5,2; Cl: 7,3; Br: 8,0; I: 8,0. A 14. táblázat adataiból pedig arra lehetne következtetni, hogy az alkáliionok és a fluoridion körül nagyságrendileg egyenlő mértékű vízsűrűség-növekedés következik be, a bromid- és a jodidion körül pedig kisebb mértékű sűrűségcsökkenés, végül a kloridion hidrátburkában a víz egyenlő sűrűségű a tiszta vízzel.

A további feladat ezen a téren az, hogy megbízhatóbb alapot találjunk az $r_\pm$ és $\beta_\pm$ értékeknek a (21) egyenlet segítségével történő meghatározásához.

Ilyen alap keresésénél valószínűleg vizsgálni kell a szomszédos részecskepárok (ion—vízmolekula, vízmolekula—vízmolekula) kölcsönös konfigurációját, amely pl. merőben különbözik pozitív és negatív ionok esetében, vagyis egy negatív ion koordinációja még azonos koordinációs szám esetében is más, mint egy pozitív ioné, ha a vízmolekula szerkezetére is figyelemmel vagyunk. Ezt kell figyelembe venni a fluoridion esetében is.

13. táblázat

Az ion térszükségletét jellemző DV-poliéderével egyenlő térfogatú gömb sugarának viszonya a krisztallográfiai (illetve kvantummechanikailag számított) ionsugárhoz az alkáli- és a halogénionok 0, 25 és 50 C°-os vizes oldata esetében, a (21) egyenletből $r_{Li} = 0{,}894 \cdot 10^{-8}$ cm és $r_K = r_F$ alapfeltevésekkel számítva

t, C°	$r_\pm/r_{kr}$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
0	1,49	1,39	1,33	1,28	1,24
25	1,47	1,31	1,33	1,32	1,26
50	1,44	1,32	1,32	1,32	1,27
	F	Cl	Br	I	
0	1,33	1,24	1,22	1,21	
25	1,33	1,20	1,18	1,18	
50	1,32	1,20	1,17	1,18	

14. táblázat

Az ion körüli hidrátvíz szerkezetét jellemző β állandó értéke az alkáli- és a halogénionok 0, 25 és 50 C°-os vizes oldata esetében, a (21) és (26) egyenletből $r_{Li} = 0{,}894 \cdot 10^{-8}$ cm és $r_K = r_F$ alapfeltevésekkel számítva

t, C°	$10^4 \cdot \beta/2$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
0	26	49	51	48	48
25	15	27	29	34	27
50	14	24	24	29	26
	F	Cl	Br	I	
0	4	−9	−13	−14	
25	22	0	−5	−10	
50	24	3	−7	−9	

Néhány következtetés

Az eddigiekben ismertettünk egy olyan empirikus egyenletet, amellyel a komplexet nem képező elektrolitok tömény vizes oldatának sűrűsége mint a koncentráció függvénye — úgyszólván kivétel nélkül minden elektrolit esetében — nagy pontossággal leírható. Ismertettük továbbá azokat az összefüggéseket, amelyek az egyes elektrolitokra vonatkozó empirikus állandók között fennállanak.

Vázoltuk elképzelésünket a tömény elektrolitoldatok szerkezetéről, ismertettük erre vonatkozó modellünket, s a modellre alkalmazott számításaink segítségével meghatározott fizikai jelentést adtunk a sűrűség empirikus képletében szereplő állandóknak.

Nem tudjuk természetesen, hogy ez az elképzelés és modell mennyire közelíti meg a valóságot. Lehetséges, hogy a felismert empirikus relációk magyarázatára a valóságot hívebben tükröző elképzelést és modellt kell keresni.

Ennek a kérdésnek az eldöntése is időszerűvé teszi a tömény elektrolitoldatok szerkezetének behatóbb tanulmányozását. Remélhető, hogy például diffrakciós vizsgálatok segítségével az eddigieknél részletesebb felvilágosítást nyerhetünk az ionok és vízmolekulák molekuláris eloszlására, s valószínű, hogy az ilyen vizsgálatok eredményeit össze lehet majd hasonlítani a sűrűség koncentrációfüggésének tanulmányozásából nyert következtetésekkel, így például a nyerhető hidratációs számokkal és β értékekkel.

Talán érdemes az egyéb tulajdonságokra vonatkozó vizsgálatok eredményeit is egybevetni a sűrűség vizsgálatával. Így például valószínű, hogy a

[14] *L. Pauling:* J. Amer. Chem. Soc., *49*. 765. 1927.

hidrátvíz sűrűségének megváltozása az ion körül, amelyet a β érték jellemezhet, továbbá a hidrátok egymás közötti illeszkedésének lazasága, amelyet az α érték jellemez, összefüggésben van a vízmolekulák között felszakadt hidrogénhidak számával, ami viszont energetikai adatokból megbecsülhető.

Mindenképpen érdemesnek látszik tehát az elektrolitoldatok sűrűségére és egyéb tulajdonságaira vonatkozó vizsgálatok egybevetése s a sűrűség koncentrációfüggésének tanulmányozásakor felvetődött kérdések más kísérleti módszerek alapján történő további vizsgálata.

Béress Béláné, Boódor Zoltánné, Sz. Botka Ilona, Déri Márta, Dobos Dezső, Fézler Gyula, Giber János, Tamás József, Vértes Attila és *Zöld Ernő* numerikus számításokkal, illetve néhány elektrolit sűrűség—koncentráció függvényének kísérleti meghatározásával hozzájárultak e tanulmány létrejöttéhez. Fogadják ezért a szerző hálás köszönetét.

Összefoglalás

1. Miként már 1957-ben publikáltuk[2], a komplexeket nem képező erős elektrolitok töményebb vizes oldatának sűrűsége széles koncentrációtartományban és ugyancsak nagy hőfokintervallumban azonos alakú empirikus képlettel írható le:

$$s = \varrho_0 + a + \gamma c - \beta c \ln c$$

amelyben az a, β, γ állandók az elektrolit anyagi minőségétől és a hőmérséklettől függenek.

2. Közöljük az a, β, γ állandók értékét az alkáli--halogenidek, a halogén-hidrogének, a nátrium--hidroxid és a kálium-hidroxid 0, 25 és 50 C°-os vizes oldatára vonatkozóan.

3. Megállapítjuk, hogy ez állandók közül β és γ az egyes ionokra eső tagokból additíve tevődik össze, mindhárom hőfokon.

4. Ismertetünk egy elképzelést a töményebb vizes elektrolitoldatok szerkezetére; s az ezzel kapcsolatos számítások lehetővé tétele céljából javasolunk egy egyszerűsített modellt ezen elképzelés alapján.

5. A modell alapján tett megfontolások és elvégzett számítások révén fizikai értelmezést nyer az 1. pontban ismertetett empirikus képlet három állandója.

Az a állandó mértéke annak, hogy mennyire szorosan, illetve lazán illeszkednek egymáshoz az ionhidrátok az oldatban.

A β állandó pedig azt jellemzi, hogy mennyire növekszik meg, illetve csökken a víz sűrűsége az ion környezetében az elektrosztrikció következtében.

6. A modell alapján — az ismertetett empirikus képlet felhasználásával — számításokat végeztünk annak meghatározására, hogy az egyes alkáli- és halogénionokat hány vízmolekula koordinálja, s milyen a vízmolekulák sűrűségeloszlása a hidrátburokban.

Studies on the structure of aqueous ionic solutions by analysis of the density against molarity curves. *S. Lengyel*

1. As in 1957 already published[2], the density of concentrated aqueous solutions of strong electrolytes not forming complexes as a function of molarity can be expressed by the simple empirical formula

$$s = \varrho_0 + a + \gamma c - \beta c \ln c$$

being valid in a wide concentration and temperature range. The empirical constants depend on the nature of the electrolyte and on temperature.

2. The values of a, β and γ are published for the halides of hydrogen (with the exception of hydrogen fluoride) and the alkali metals and sodium and potassium hydroxide at 0°, 25° and 50° C.

3. The constants β and γ are found to be linearly composed of terms characteristic of the individual ionic species at all the temperatures mentioned in 2.

4. A picture is suggested for the structure of concentrated aqueous ionic solutions and as a basis for relating calculations a simplified model is used.

5. By the considerations and calculations based on this model the physical meaning of the constants of the empirical formula is explained.

The constant a characterizes the density of the packing of the ionic hydrates and β the density change of water in the hydration shells.

6. On the basis of the model and by use of the mentioned empirical relation the water coordination of the ions and the density distribution of water around the ions were calculated for the aqueous solutions of the alkali and halogen ions at 0°, 25° and 50° C.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
A Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.

Érkezett: 1962. IV. 24.

A morfin és kodein nitroszármazékairól

BOGNÁR REZSŐ és D. GAÁL GYÖRGY*

A morfint a *Rasmussen* szerinti[1] polarográfiás meghatározáshoz a következőképpen készítik elő: a morfin sósavas oldatához hűtés közben nátriumnitritet adnak, majd néhány percnyi állás után az oldatot kálilúggal meglúgosítják. Az így nyert sötétvörös oldatot polarografálják. E módszer leírásánál *Rasmussen* az előkészítés során keletkezett vegyületet mint 2-nitrozo-morfint említi.

* A dolgozat egyes részletei *D. Gaál György* doktori disszertációjának részét képezték. A disszertáció beadásának időpontja 1958. márc. 1.

[1] *H. B. Rasmussen* és munkatársai: Dansk Tidsskrift for Farmaci Koppenhaga, 1945. 41.; Ibid. 1948. 201.; Ann. Pharm. Francaise, *10.* 693. 1952.

Wieland és *Kappelmeier*[2] a következő módszert adják meg az ún. 2-nitrozo-morfin nátriumsójának előállítására: morfin-klórhidrát vizes szuszpenziójába jéghűtés közben nitrózus gázokat vezetnek, és a számított súlyszaporulat elérése után nátrium-hidroxiddal lúgosítják az oldatot, majd a kiváló gránátvörös nátriumsót preparálják. Ebből a bázist ecetsavval szabadítják fel. Azt állítják, hogy a *Mayer* által[3] már korábban hasonló úton előállított vegyület nem nitrozo-morfin, hanem valószínűleg morfin-nitrit.

Ochiai és *Nakamura*[4] szerint a *Wieland* és *Kappelmeier* által előállított vegyület nem adja a Lieberman-féle nitrozoreakciót, savanyú kálium-jodid-oldatból nem szabadít fel jódot, és analitikai adatai is inkább nitro volta mellett szólnak. Összehasonlító kísérletek és elméleti meggondolások alapján levezetik azt a feltevésüket, hogy a nitrocsoport a 2-es helyzetet foglalja el.

Ezeknek az irodalmi adatoknak az ismeretében kezdtük meg vizsgálatainkat a kérdés tisztázása céljából. Elsősorban azt igyekeztünk megállapítani, hogy a morfin polarográfiás meghatározásánál tulajdonképpen milyen vegyületet polarografálunk. Megpróbáltuk a meghatározásra való előkészítés során keletkező vegyületet kipreparálni, de a meghatározásnál használt híg oldatból ez nem sikerült. Viszont sikerült a szintézis töményebb oldatban a következőképpen: morfin-klórhidrát sósavas szuszpenziójába hűtés közben nátrium-nitritet csepegtetve sárga színű sósavas sót, majd ebből nátrium-hidroxiddal egy gránátvörös nátriumsót tudtunk előállítani. Ez a vegyület hasonló tulajdonságokat mutatott a *Wieland* és *Kappelmeier* által előállított vegyülettel. Származékaik is azonosaknak bizonyultak.

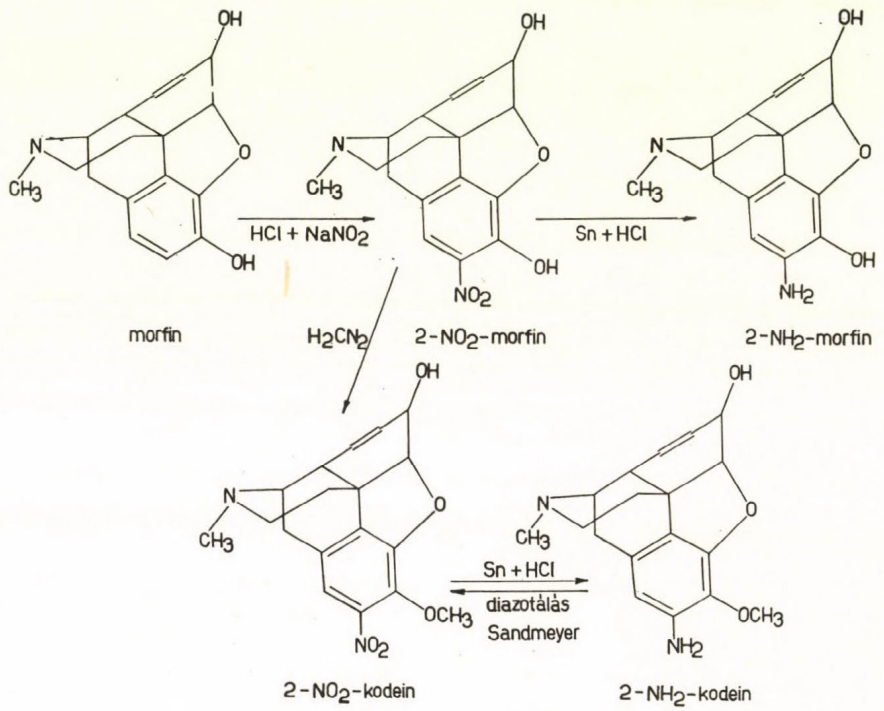
Wieland és *Kappelmeier* szerint előállított vegyület klórhidrátja 200 C°-nál barnul és 248 C°-nál bomlik. Az ismertetett módon általunk előállított 2-nitro-morfin-klórhidrát hasonlóképpen viselkedik, de 243 C°-nál már minden esetben elbomlott.

A 2-nitro-morfin-klórhidrátból ammóniával felszabadított bázis forró alkoholból kristályosítható sötét narancsvörös tűk alakjában (op.: 225 C° bomlás közben).

A 2-nitro-morfin-nátrium gránátvörös kristályos vegyület, magasabb hőmérsékleten megfeketedik és 300 C°-on még nem olvad meg.

Preparatív módszerrel bebizonyítottuk, hogy az így kapott vegyület nem nitrozo-, hanem nitrovegyület. Velünk egyidőben *Rasmussen* analitikai vizsgálatai is e vegyület nitro voltát bizonyították[5].

Ochiai és *Nakamura*[6] leírják, hogy a *Wieland* és *Kappelmeier* által készített vegyület éteres diazo-metánnal 2-nitro-kodeinné metilezhető. A 2-nitro-kodein vízből sárga prizmákban egy molekula kristályvízzel kristályosodik. Olvadáspontja 116—117,5 C°. Az általunk előállított 2-nitro-morfint szintén sikerült éteres diazometánnal 2-nitro-kodeinné alakítani, ennek olvadáspontja többszöri átkristályosítás után 117—119 C°-nak adódott. A két különböző úton kapott termék keverési olvadáspontja nem mutatott depressziót. Így az általunk előállított 2-nitro-kodein azonos az *Ochiai* és *Nakamura* által előállítottal, ebből következik, hogy a kiindulási 2-nitro-morfin is azonos a *Wieland* és *Kappelmeier* által előállított és 2-nitrozo-morfinnak nevezett vegyülettel.

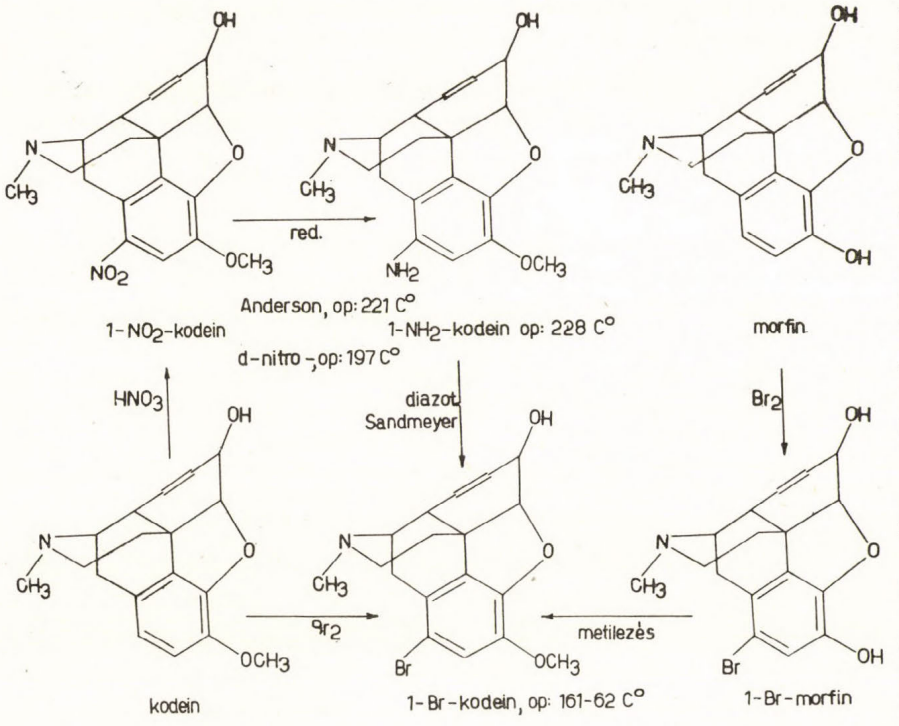


Az általunk előállított 2-nitro-kodeint 2-amino-kodeinné redukáltuk. E vegyület aminocsoportja helyébe diazotálással, majd *Hodgson*[7] által módosított Sandmeyer-reakcióval nitrocsoportot vittünk be. Az így kapott biztosan nitrovegyület azonosnak bizonyult az általunk 2-nitro-morfinból metilezéssel előállított 2-nitro-kodeinnel. Keverési olvadáspontjuk depressziót nem mutatott.

Az irodalomban ezen kívül még két izomer nitro-kodein van leírva, az egyik az Anderson-féle

[2] *H. Wieland* und *P. Kappelmeier:* Ann., *382.* 306. 1911.
[3] *E. L. Mayer :* Ber., *4.* 121. 1871.
[4] *E. Ochiai* and *T. Nakamura :* Proced. Imp. Acad., *14.* 134. 1938.
[5] *H. B. Rasmussen* és *P. M. Boll :* Acta Scand., *12.* 885. 1958.
[6] *E. Ochiai* und *T. Nakamura :* Ber., *72.* 684. 1939,
[7] *H. Hodgson* and *E. Marsden :* J. Chem. Soc. (London) *1944.* 22.
H. Hodgson and *Ward :* J. Chem. Soc. (London), *1946.* 535.
H. H. Hodgson and *D. D. Sibbald:* J. Chem. Soc. (London), *1945.* 545.

nitro-kodein (221 C°-on olvadó tűs kristályok)[8], a másik az ún. α-nitro-kodein[9] (197 C°-on olvadó lemezes kristályok). Az Anderson-féle nitro-kodeint kodeinből direkt nitrálással, az α-nitro-kodeint



pedig nitro-α-kodein-oxid-szulfonsavból, az α-kodein-oxid-szulfonsav nitrálási termékéből kapják kénessav hatására.

Mindkét izomer redukciójával azonos amino-kodeinhez lehet eljutni (op.: 228 C°), tehát a nitrocsoport mindkét nitro-kodeinben azonos állású. Az általunk vizsgált nitro-morfin metilezésével kapott nitro-kodein olvadáspontja 117—119 C°, és a belőle nyerhető amino-kodein az irodalom szerint[4] egy molekula kristályacetonnal kristályosodik és olvadáspontja 95—96,5 C°. Kézenfekvő tehát, hogy ez a nitro-kodein más szénatomon tartalmazza a nitrocsoportot, mint az előző két izomer. *Wieland* és *Kappelmeier* idézett cikkében leírt 226 C°-os olvadáspontú 2-amino-kodein tulajdonképpen 1-amino-kodein, ugyanis *Wieland* és *Kappelmeier* a *Knorr* és munkatársai által előállított nitro-kodein ónnal és sósavval végzett redukciójával jutottak a vegyülethez. Erről a nitro-kodeinről kimutatták[6], hogy az 1-nitro-származék.

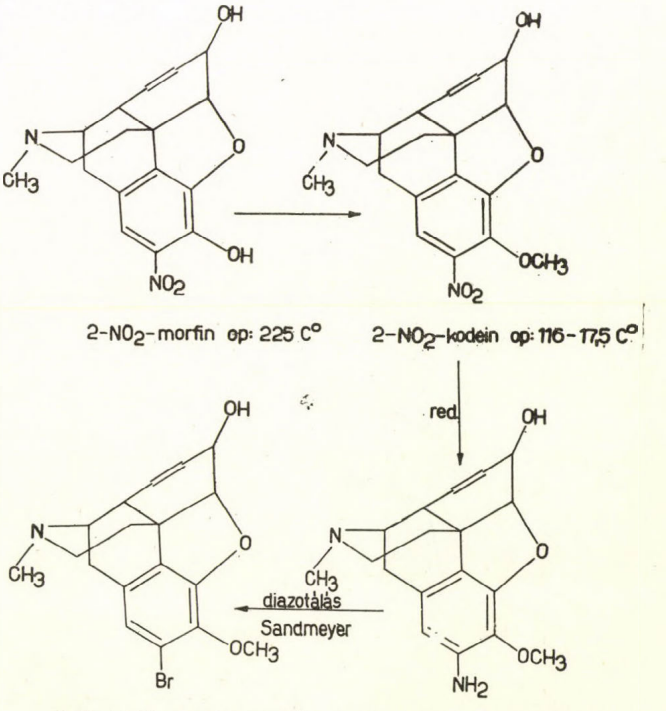
Az Anderson-féle nitroszármazékból és az α-nitro-kodeinből a megfelelő amino-kodeinen keresztül előállított brómszármazék azonos olvadáspontúnak bizonyult (op.: 161—162 C°) a kodeinből direkt brómozással[10], valamint bróm-morfinból metilezéssel[11] kapott bróm-kodeinnel. A keverési olvadáspontnál sem mutatkozott depresszió. Erről a vegyületről *Small* és *Turnbull*[12] bebizonyították, hogy 1-es helyzetben tartalmazza a brómot.

A nitrózus gázok, illetve salétromossav hatására kapott nitro-morfin metilezésével nyert nitro-kodeinből hasonló úton előállított bróm-kodein az előbb említett bróm-kodeinnel azonos olvadáspontúnak (160—161 C°) bizonyult ugyan, de a kodeinből direkt brómozással előállított bróm-kodeinnel keverési olvadáspontja erős (kb. 20 C°) depressziót mutat. Így tehát a *Wieland* és *Kappelmeier*, illetve az általunk előállított nitro-morfin nem 1-es állás-ban tartalmazza a nitrocsoportot[6]. A japán szerzők meggondolásai alapján feltehető, hogy e vegyületekben a nitrocsoport a 2-es helyzetben van.

A felvetett szerkezeti kérdéseket megerősítik a polarográfiás vizsgálatok is.

Az általunk készített és megfelelően tisztított 2-nitro-morfin-klórhidrátot vízben megfelelő töménységűre oldottunk, majd kálium-hidroxiddal meglúgosítottuk. Ilyen előkészítés után polarografálva a standard morfinnal azonos görbét sikerült kapni.

A direkt nitrálással kapott 1-nitro-kodein, továbbá 2-nitro-morfin és a 2-nitro-kodein savas

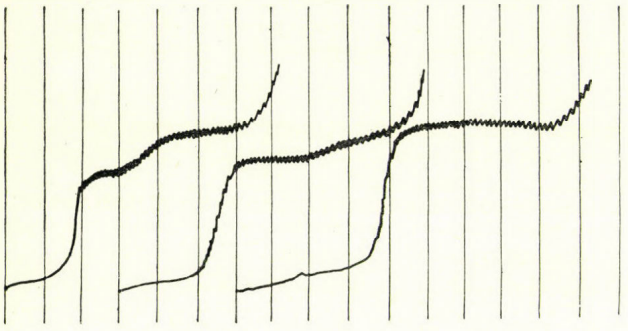


[8] *Th. Anderson:* Ann., *77.* 341. 1851.
F. Ach, L. Knorr, H. Lingenbrink und *H. Hörlein:* Ber., *42.* 3503. 1909.
[9] *M. Freund* und *E. Speyer:* Ber., *44.* 2339. 1911.
[10] *E. Speyer* und *H. Rosenfeld:* Ber., *58.* 1110. 1925.
[11] *E. Vongerichten:* Ann., *297.* 204. 1897.
[12] *L. Small* and *S. G. Turnbull:* J. Amer. Chem. Soc., *59.* 1541. 1938.

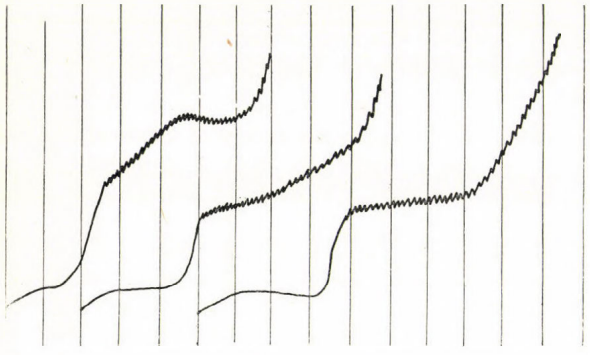
közegben felvett polarogramjai között lényeges különbség nincs. Ez a tény amellett, hogy a vitatott szerkezetű 2-nitro-morfin és 2-nitro-kodein nitro voltát bizonyítja, arra is rávilágít, hogy a morfin és kodein polarogramját a nitrocsoport jelenléte határozza meg, a metilétercsoport vagy a nitrocsoportnak a fenolos, illetve fenolétercsoporthoz viszonyított helyzete nem befolyásolja azt lényegesen.

A 2-nitro-morfin félhullámpotenciálja valamivel alacsonyabb, mint a nitro-kodeiné.

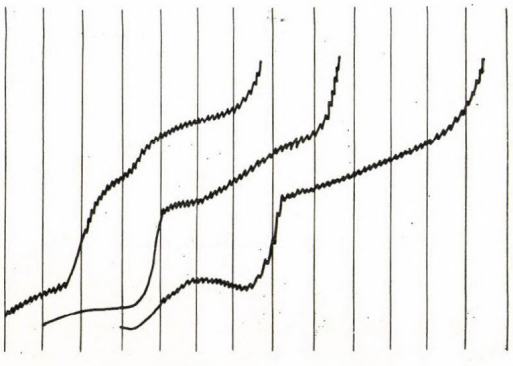
A két lépcső megjelenése, ami különösen savas közegben észlelhető, arra utal, hogy a redukció két lépésben történik.



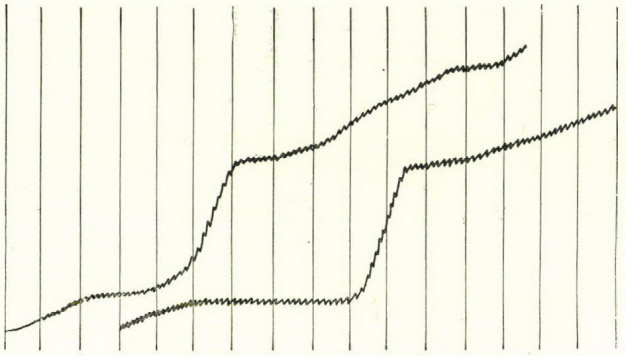
1. ábra
A 2-nitro-morfin polarogramjai különböző p_H-értékeknél, Britton—Robinson-pufferben
$c = 5 \cdot 10^{-4}$
1. $p_H = 2{,}21$, 2. $p_H = 7$, 3. $p_H = 11{,}95$
A 0-dik dróttekercstől kezdve, abszcissza 200 mV, TKE
Érzékenység 1 : 100



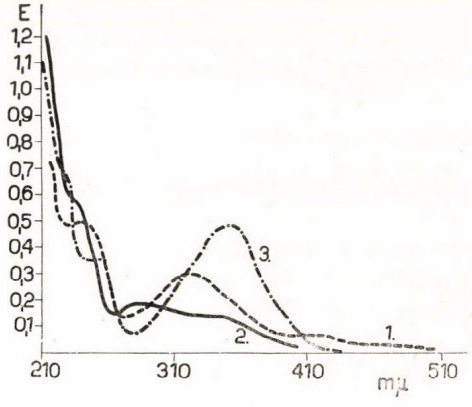
2. ábra
A 2-nitro-kodein polarogramjai különböző p_H-értékeknél, Britton—Robinson-pufferben
$c = 5 \cdot 10^{-4}$.
1. $p_H = 2{,}21$, 2. $p_H = 7$, 3. $p_H = 11{,}92$
0-dik dróttekercstől kezdve, abszcissza 200 mV, TKE
Érzékenység 1 : 100



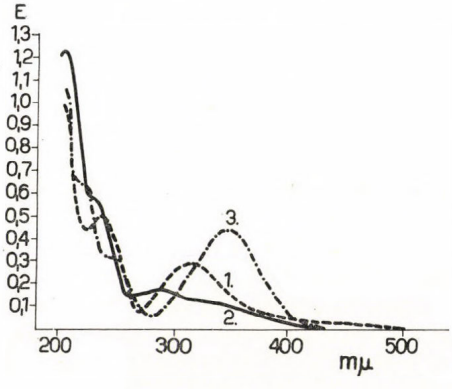
3. ábra
Az o-nitro-kodein polarogramjai különböző p_H-értékeknél Britton—Robinson-pufferben
$c = 5 \cdot 10^{-4}$
1. $p_H = 2{,}21$, 2. $p_H = 7$, 3. $p_H = 11{,}92$
A 0-dik dróttekercstől kezdve, abszcissza 200 mV, TKE
Érzékenység 1 : 100



4. ábra
Az 1-nitro-kodein polarogramjai különböző p_H-értékeknél, Britton—Robinson-pufferben
$c = 5 \cdot 10^{-4}$
1. $p_H = 7$, 2. $p_H = 11{,}92$
A 0-dik dróttekercstől kezdve, abszcissza 200 mV, TKE
Érzékenység: 1 : 70

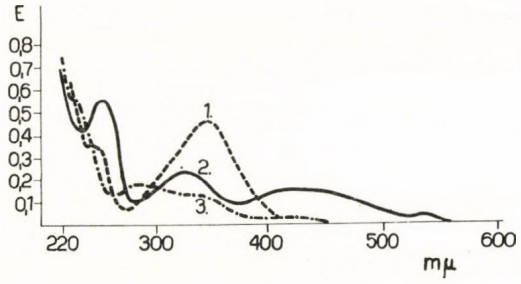


5. ábra
1. 2-Nitro-morfin
2. 2-Nitro-kodein
3. 1-Nitro-kodein
Absz. alkohol, M/20 000



6. ábra
1. 2-Nitro-morfin
2. 2-Nitro-kodein
3. 1-Nitro-kodein
0,05 n vizes-alkoholos (1 : 1) HCl-oldat, M/20 000

A redukció mechanizmusára vonatkozóan azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az vegyületenként különböző lehet, a második lépcsők ugyanis félhullámpotenciál és lépcsőmagasság tekintetében is eltérőek.



7. ábra
1. 1-Nitro-kodein
2. 2-Nitro-morfin
3. 2-Nitro-kodein
0,01 n alkoholos KOH-oldat, M/20 000

A 2-nitro-morfinnál a $p_H = 11{,}92$-nál felvett polarogramon a két lépcső egybeolvad.

A 2-nitro-kodein második lépcsője 11,92 p_H-nál az alapoldat hidrogénion-leválás lépcsőjébe olvad bele.

Az 1-nitro-kodein $p_H = 7$ -nél nagyobb érzékenységgel felvett polarogramjában az ordináta nagyobb széthúzása esetén megfigyelhető, hogy a második lépcső több apró lépcsőből áll, ami amellett szól, hogy a redukció második lépése több fokozatban megy végbe. Ugyanilyen feltételek mellett $p_H = 11{,}92$-nál az apró lépcsők egybeolvadnak és a második lépcső egészen elnyúlik.

Felvettük az 1-nitro-kodein, 2-nitro-morfin és 2-nitro-kodein ultraibolya spektrumát semleges, savas és lúgos közegben.

Az 1-nitro-kodein görbéje mindhárom közegben azonos lefutású. Mindeniknél 250 mμ-nál van egy enyhe maximum, majd mindhárom esetben 345 mμ-nál mutat jellegzetes maximumot.

A 2-nitro-kodeinnél is hasonló lefutású a három görbe. Ezeknek 235 mμ-nál van egy inflexiója és 285 mμ-nál enyhe maximuma.

A 2-nitro-morfin esetében a semleges és savas közegben felvett görbék lefutása azonos: 235 mμ-nál enyhe maximumot, 315—320 mμ-nál mindkettő jellegzetes maximumot mutat, és a görbe 370 mμ-nál teljesen ellaposodik.

Utóbbi vegyületnél lúgos közegben az első maximum helye 255 mμ és lényegesen élesebb ez a maximum, mint a semleges és savas közegben. A második maximum helye 330 mμ és laposabb, mint az előzőknél. Lúgos közegben jelentkezik egy harmadik maximum is, igen laposan, 440 mμ-nál. A 2-nitro-morfin eltérő viselkedése az orto-helyzetben levő NO_2- és fenolos OH-csoport kölcsönhatásával magyarázható.

A munkát a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával végeztük, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki. Az elemzések elvégzéséért *Rákosi Miklósné Dávid Éva* tanársegédnek és *Szakáll Józsefné Bordás Éva* laboránsnak tartozunk köszönettel.

Kísérleti rész

2-Nitro-morfin-klórhidrát

100 g morfin-klórhidrátot 600 ml 2 n sósavban szuszpendálunk, majd jéghűtés mellett állandó keverés közben 50 g nátrium-nitrit 100 ml vizes oldatát csepegtetjük a szuszpenzióhoz. Ezután még kb. 1 óra hosszáig kevertetjük az elegyet hűtés közben. Az erősen habos anyagot szűrjük. Nehezen szűrhető. Vízzel mossuk. Vákuumexszikkátorban szárítjuk. Hozam a nyerstermékre: 75 g (68%). Az anyag kevés sósavat tartalmazó vízből kristályosítható. Sárga kristályok. A termék 200° körül barnulni kezd, majd 243 C°-nál bomlik (irodalmi op.: 248 C°[2]).

Analízis ($C_{17}H_{18}O_5N_2$. HCl, 366,80):
Számított: C: 55,66%, H: 5,22%, N: 7,63%, Cl: 9,6%
Talált: C: 55,93%, H: 5,11%, N: 7,33%, Cl: 8,9%

A fenti adatok vákuumban P_2O_5 felett 110 C°-on szárított anyagra vonatkoznak.

Kristályvízmeghatározás: $C_{17}H_{18}O_5N_2$. 2 H_2O (402,83)-ra számolva:

számított: 8,9%; talált: 9,29%.
$[\alpha]_D^{23} = -66°$ ($c = 0{,}42$, vízben).

Az anyag vízben intenzív narancsvörös színnel oldódik, és így az optikai forgatóképesség meghatározása csak híg oldatban lehetséges.

2-Nitro-morfin bázis

40 g 2 nitro-morfin-klórhidrátot szükséges mennyiségű vízben oldunk, és az oldatból a bázist számított mennyiségű ammóniával lecsapjuk. Sötétvörös amorf anyagot kapunk, amely dörzsölgetésre és friss vízzel való többszöri átgyúrás után egy idő múlva megszilárdul és elporítható. Leszűrjük, hideg vízzel mossuk. Sok forró alkoholban egy pillanatra feloldódik, majd gyorsan kikristályosodik. Alkohollal tovább forralva sem oldódik fel teljesen. A kristályos terméket szűrjük, alkohollal mossuk, szárítjuk. Hozam 27,5 g (76%). Olvadáspontja: 224 C°. A szép sötét narancsvörös anyagot vízzel kifőzzük, majd alkohollal forraljuk és forrón szűrjük, levegőn hagyjuk száradni.

Analízis ($C_{17}H_{18}O_5N_2$, 330,33):
Számított: C: 61,81%, H: 5,49%, N: 8,48%
Talált: C: 61,23%, H: 5,67%, N: 8,21%

2-Nitro-morfin-nátrium[2]

5 g 2-nitro-morfin-klórhidráthoz 25 ml kb. 20%-os nátrium-hidroxidot adunk. A sötétvörös színű oldatot hideg helyen állni hagytuk. Pár óra múlva a kristályos kiválást kiszűrtük, alkohollal mostuk, infralámpa alatt szárítottuk. Így 4,7 g sötétvörös kristályos anyagot kaptunk, amelyet 90%-os alkoholból átkristályosítottunk. Abszolút alkohollal, majd éterrel mostuk, infralámpa alatt szárítottuk. Hozam: 3,5 g (76%).

Analízis ($C_{17}H_{17}O_5N_2Na$, 352,32):
Az anyag analízishez 100 C°-on vákuumban szárítva.
Számított N: 7,95%
Talált N: 7.92%

2-Nitro-kodein[6]

7,5 g 2-nitro-morfin bázist 3 l alkoholban felveszünk, nem oldódik fel teljesen. Többszörös feleslegben éteres diazo-metán oldatot adunk hozzá. A reakcióelegyet két napig hagyjuk jégszekrényben állni, közben teljesen feloldódik a szilárd anyag. Ezután az oldatot vákuumban szárazra pároljuk, a maradékot kloroformban oldjuk, és a változatlan 2-nitro-morfin bázis eltávolítása céljából háromszor 30—30 ml 10%-os nátronlúggal kirázzuk. A vizes lúgos fázis egészen sötétvörös lesz, a kloroformos rész világosabb sárgává válik. A $MgSO_4$-tal szárított kloroformos oldatot szárazra pároljuk. A szirupszerű maradékot annyi alkoholban oldjuk, amennyiben hidegen éppen feloldódik. Az oldathoz addig adagolunk desztillált vizet, míg dörzsölgetésre kristályosodni kezd a 2-nitro-kodein. A kiválást további víz hozzáadással tesszük teljessé. Szép, sárga kristályos terméket kapunk. Leszívatjuk, vízzel mossuk, szárítjuk. Az anyag színe levegőn és fény hatására mélyül. Hozam: 6,2 g. Sok forró vízből átkristályosítottuk. Hozam 5,25 g (64%). Olvadáspontja 117—119 C°[6].

Analízis:

Kristályvíz $C_{18}H_{20}O_5N_2 \cdot H_2O$ (362,37)-re számolva, számított: 4,9%, talált: 4,8%.

Egyéb analitikai adatai vákuumban 100 C°-on szárított anyagra, tehát $C_{18}H_{20}O_5N_2$ (344,36)-ra vonatkoznak:

Számított: C: 62,77%, H: 5,85%, N: 8,13%
Talált: C: 62,80%, H: 5,66%, N: 8,67%

2-Amino-morfin-klórhidrát[2]

25 g nyers 2-nitro-morfin-klórhidrátot 50 ml vízzel eldörzsölünk. Adunk hozzá 70 ml 2 n HCl-ot. Az esetleg adszorbeált $NaNO_2$-ből keletkező nitrózus gázokat levegőátbuborékoltatással elűzzük. Adunk hozzá még 150 ml tömény sósavat, majd 30 g ónforgácsot. Vízfürdőn 15 percig való melegítés után színtelen oldatot kapunk, amelyből jéghűtésre fehér kristályok válnak ki. A 2-amino-morfin-$SnCl_2$ kettős sót kiszűrjük, kevés jeges vízzel mossuk. 700 ml desztillált vízben feloldjuk, és az Sn kicsapása céljából H_2S-ot vezetünk az oldatba mindaddig, amíg már csapadékkiválás nem észlelhető. A keletkező SnS-ot kiszűrjük, majd háromszor 200—200 ml forró vízzel mossuk. A mosást gondosan végezzük, mert a csapadék sok anyagot köt meg. A vizes oldatot vákuumban szárazra pároljuk, lehetőleg alacsony hőmérsékleten. Fehér kristályos anyagot kapunk, amelyet forró abszolút alkoholból átkristályosítunk. Hozam 17,3 g (70%). A felszabadított bázis olvadáspontja 256 C° (irodalmi op.: 258 C°[2]).

Analízis ($C_{17}H_{20}O_3N_2$. 2 HCl, 373,28):
Számított: C: 54,69%, H: 5,94%, N: 7,5%, Cl: 18,9%
Talált: C: 54,24%, H: 5,68%, N: 7,2%, Cl: 17,1%

2-Amino-morfin-pikrát

Az amino-morfin-klórhidrát vizes oldatából vizes pikrinsav hatására sárga csapadék válik ki, amelyet kiszűrve, vízből átkristályosítva szép, sárga tűs kristályos 2-amino-morfin-pikrátot kapunk. Olvadáspontja: 172 C° (bomlás) (irodalmi op.: 172°[2]).

2-Amino-kodein

5 g 2-nitro-kodeint 20 ml 2 n sósavban feloldunk, adunk hozzá 30 ml konc. HCl-ot és 6 g ónforgácsot. Vízfürdőn melegítjük. Elszíntelenedik. Lehűléskor fehér csapadék válik ki. A kivált 2-amino-kodein-$SnCl_2$ kettős sót szűrjük és jeges vízzel mossuk. A szilárd anyagot 150 ml desztillált vízben oldjuk, és addig vezetünk át kén-hidrogént az oldaton, amíg csapadék már nem válik le. Szűrjük a kivált SnS-ot, vízzel jól kimossuk. Az oldatba kevés nátrium-ditionitot adunk, majd K_2CO_3-tal való telítés után kloroformmal extraháljuk. A kloroformos oldatot kiizzított Na_2SO_4-tal szárítjuk, majd vákuumban nitrogénáramban szárazra pároljuk. Fehér csillogó kristályok. Hozam: 3 g (60%). Op.: 83 C° (kristályaceton néküli termék). (Elektrolitikus redukcióval kapott termék: 95—96,5 C°, 1 molekula kristályacetonnal[6].) Az anyag levegőre és nedvességre érzékeny.

Analízis ($C_{18}H_{22}O_3N_2$, 314,37):
Számított N: 8,91%
Talált N: 8,62%

2-Nitro-kodein 2-amino-kodeinből

1 g 2-amino-kodeint feloldottunk 10 ml 2 n HCl-ban és jég—só hűtés mellett $NaNO_2$-oldattal diazotáltunk. Ezután porított $CaCO_3$-tal neutralizáltuk az oldatot, szűrtük, majd 2 g finoman porított $Na_3[Co(NO_2)_6]$-et adagoltunk hozzá. Kavargatásra csapadék vált le, amit néhány napi állás után leszűrtünk és levegőn szárítottuk. Vörös kristályok, 1,5 g.

2 g $CuSO_4$ és 2 g $NaNO_2$ 12 ml vizes oldatában szuszpendáltunk 50 ml hidegen telített $Cu(CH_3COO)_2$-ból frissen készített Cu_2O-ot, és szobahőn hozzáadagoltuk a finoman porított 1,5 g kobaltkomplexet. Másnap 50 ml kloroformot adtunk az elegyhez, jól összeráztuk, sűrű emulzió keletkezett. Konc. NH_4OH-dal meglúgosítva az egészet, ismét jól összeráztuk, majd a szilárd résztől megszűrtük. A szűrlet élesen két fázisra vált szét. A sötétvörös színű kloroformos fázist elválasztottuk, és a vizes részt még egyszer átráztuk 30 ml kloroformmal. Az egyesített kloroformos oldatot $MgSO_4$-tal szárítottuk, szűrtük. Sötétvörös szirupszerű anyag maradt a lombikban. Kevés alkoholban vörösbarna színnel oldódott. Víz hatására az alkoholos oldatból kiválás van. A kiszűrt vörösbarna anyag vízből kristályosítva sárga kristályokat adott. Analízis céljaira vízből még egyszer átkristályosítva, mintegy 0,05 g szép, sárga, kristályos anyagot kaptunk. Op.: 117—119 C°. Keverési olvadáspont az általunk előállított 2-nitro-morfin metilezésével nyert 2-nitro-kodeinnel: 117—119 C°.

Analízis ($C_{18}H_{20}O_5N_2$. H_2O, 362,37):
Számított N: 7,73%
Talált N: 7,99%

Polarográfiás adatok

A 2-nitro-morfin, 2-nitro-kodein és az 1-nitro-kodein félhullámpotenciáljai az alábbi táblázatban vannak összefoglalva voltban kifejezve:

1. táblázat

A vegyület neve	pH = 2,21		pH = 7	pH = 11,92
	I	II	I	I
	lépcső			
2-Nitro-morfin	—0,33	—0,73	—0,48	—0,78
2-Nitro-kodein	—0,43	—0,74	—0,56	—0,74
1-Nitro-kodein	—0,39	—0,69	—0,56	—0,78

Összefoglalás

Szerzők megállapítják, hogy a morfinból nitrózus gázok hatására vagy salétromossavval kezelve azonos származék keletkezik. E vegyület *Wieland* és *Kappelmeier* megállapításával ellentétben nem 2-nitrozo-, hanem 2-nitro-morfin. Kísérleteik során előnyös eljárást dolgoznak ki a 2-nitro-morfin előállítására. A nitrocsoport jelenlétét úgy igazolják, hogy a vegyületet 2-nitro-kodeinné alakítják diazo-metánnal való metilezéssel, a nitrocsoportot redukálják és az így kapott 2-amino-kodeint diazotálják, majd a diazocsoportot nitrocsoporttal helyettesítik; a termék azonos a kiindulási 2-nitro-kodeinnel. Tekintettel, hogy a morfin *Rasmussen* meghatározásánál a HCl-os morfinoldatot salétromossavval készítjük elő, szerzők eredményei alapján állítható, hogy a módszerrel tulajdonképpen nitro-morfint polarografálunk.

Szerzők megállapítják továbbá, hogy a *Wieland* és *Kappelmeier* által előállított 2-amino-kodeinnek nevezett vegyület tulajdonképpen 1-amino-kodein.

О нитропроизводных морфина и кодеина.

Р. Богнар и *Г. Д. Гаал*

Установлено, что при действии нитрозных газов или азотистой кислоты на морфин получается один и тот же продукт. Вопреки мнениям *Виланда* и *Капельмейера* это соединение не является 2-нитрозо-, а 2-нитроморфином. Присутствие нитрогруппы доказано путем метилирования диазометаном, при котором был получен 2-нитрокодеин. Последнии при восстановленин дает 2-аминокодеин, при диазотировании которого диазогруппа заменяется нитрогруппой. Полученный продукт идентичен 2-нитрокодеином. На основании полученных результатов можно считать, что при определении морфина методом *Размуссена*, по которому солянокислый раствор морфина подготовляется для определения с помощью азотистой кислоты, фактитчески полярографируется 2-нитроморфин.

Далее было установлено, что полученный *Виляндом* и *Капельмейер*'ом продукт, названный 2-аминокодеин, в самом деле является 1-аминокодеином.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Intézete.

Érkezett: 1962. V. 7.

1- és 2-nitro-kodein-származékokról*

D. GAÁL GYÖRGY és BOGNÁR REZSŐ

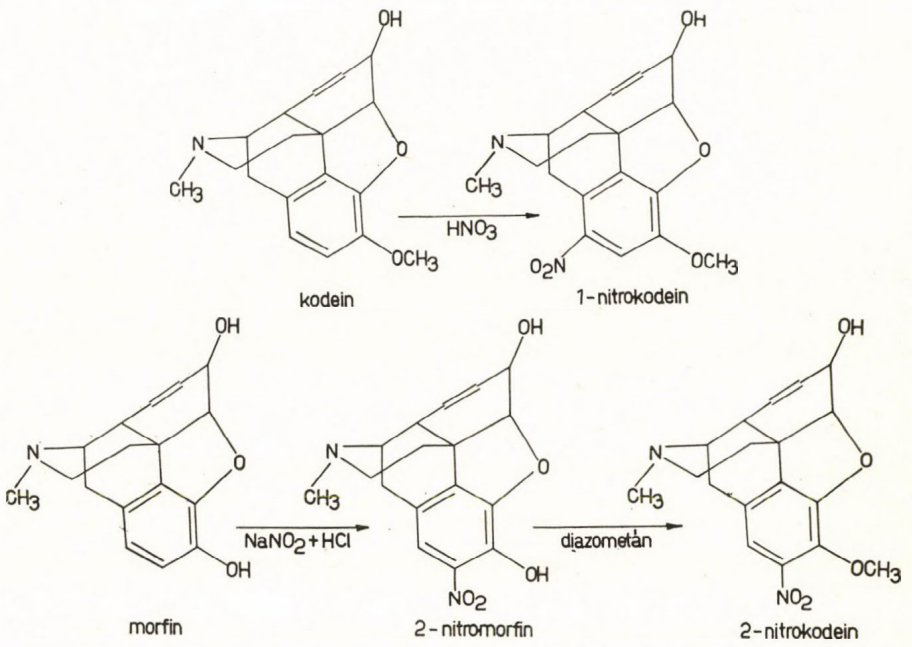
A kodeinnek három nitroszármazéka ismeretes. Ezek közül az egyik az ún. Anderson-féle nitro-kodein (op. 221 C°), amely a kodein direkt nitrálásával állítható elő[1,2]. A vegyület szerkezetét *Ochiai* és *Nakamura* bizonyították[3] úgy, hogy a nitrocsoportot aminocsoporttá redukálták, és a kapott amino-kodein aminocsoportját diazónium-vegyületen keresztül brómmal cserélték ki. Az így kapott termék azonosnak bizonyult a kodein brómozásával nyert[4] bróm-kodeinnel, amelyről *Small* és *Turnbull*[5] bróm-fenantrén-származékká való lebontás útján igazolták, hogy a vegyület 1-bróm-kodein. Ilyenformán tehát bizonyított, hogy az „Anderson-féle" nitro-kodein 1-nitro-kodein.

A másik nitro-kodein az ún. α-nitro-kodein (op.: 197 C°), amelyet kerülő úton állítottak elő úgy, hogy a kodein-N-oxidból ecetsavanhidrid és kénsav keverékével α-kodein-oxid-szulfonsavat, ebből salétromsavval nitro-α-kodein-oxid-szulfonsavat nyertek. Utóbbit kénessavval redukálták, így kapták a 197° olvadáspontú α-nitro-kodeint[6].

Bár a vegyület redukálva ugyanahhoz az amino-kodeinhez vezet, amely az Anderson-féle 1-nitro-kodeinből is megkapható, az α-nitro-kodein szerkezete mégsem tekinthető véglegesen tisztázottnak.

A harmadik nitro-kodein a 2-nitro-kodein, amely a 2-nitro-morfin metilezésével állítható elő[3] (op.: 117—119°). Az utóbbi vegyületet *Wieland* és *Kappelmeier*[7] állították elő úgy, hogy morfin-klórhidrát vizes szuszpenziójába nitrózus gázokat vezettek. Az így kapott anyagot 2-nitrozo-morfinnak tartották. *Ochiai* és *Nakamura*[8] analízisadatok és jellegzetes reakciók alapján feltételezték, hogy nem nitrozo-, hanem nitroszármazékról van szó, és levezették elméleti meggondolások alapján a szubsztitúció lefolyását és helyzetét.

A vegyület előállításával és szerkezetigazolásával legutóbbi közleményünkben foglalkoztunk[9]. Beszámoltunk arról, hogy a vegyület jó termeléssel előállítható salétromossav hatására is, ha morfin sósavas szuszpenziójába nátrium-nitritet adagolunk, és ugyanez a vegyület keletkezik az előkészítés során a morfin *Rasmussen*[10] szerinti polarográfiás meghatározásánál. Preparatív úton igazoltuk továbbá, hogy a vegyület valóban nitro- és nem nitrozocsoportot tartalmaz.



A fentiek szerint tehát az 1-nitro- és 2-nitro-kodeinek szerkezete bizonyítottnak tekinthető.

Ismeretes továbbá egy nitro-nor-kodein, amelyet 1916-ban *Braun* állított elő[11] a következőképpen: *Knorr* és munkatársai által megadott módszerrel előállított nitro-kodeint acetilezett, majd bróm-ciánnal reagáltatta kloroformos közegben. A nitro-acetil-ciano-nor-kodeint tömény sósavval hidrolizálta, így kapta a nitro-ciano-nor-kodeint. Az így kapott nitro-ciano-nor-kodeint előállította úgy is, hogy a ciano-nor-kodeint salétromsavval nitrálta. Ezt a vegyületet híg sósavval hosszasan melegítve elfőzte a CN-csoportot és eljutott a nitro-nor-kodeinhez. *Braun* ezt a vegyületet 2-nitro-nor-kodeinnek tartotta.

Az eddig elmondottakból világosan látszik, hogy a kodein *Knorr* és munkatársai által megadott nitrálásával *Braun* tulajdonképpen 1-nitro-

* Előadva a Magyar Kémikusok Egyesülete budapesti „Természetes és gyógyhatású szerves anyagok kémiája" tárgyú szimpóziumán 1959. november 19-én.

[1] *Th. Anderson :* Ann. 77. 341. 1851.

[2] *F. Ach, L. Knorr, H. Lingenbrink* und *H. Hörlein :* Ber., *42.* 3503. 1909.

[3] *E. Ochiai* und *T. Nakamura :* Ber., *72.* 684. 1939.

[4] *E. Speyer* und *H. Rosenfeld :* Ber., *58.* 1110. 1925.

[5] *L. Small* and *S. G. Turnbull :* J. Amer. Chem. Soc., *59.* (2) 1541. 1938.

[6] *M. Freund* und *E. Speyer :* Ber., *44.* 2339. 1911.

[7] *H. Wieland* und *P. Kappelmeier :* Ann., *382.* 306. 1911.

[8] *E. Ochiai* és *T. Nakamura :* Proced. Imp. Akad., *14.* 134. 1938.

[9] *Bognár R.* és *D. Gaál Gy.:* Izvesztija (Szófia), *7.* 399. 1960.

[10] *H. B. Rasmussen, C. Hahn* és *K. Ilver :* Dansk Tidsskrift for Farmaci Koppenhaga, *19.*41. 1945.
H. B. Rasmussen és *O. Lanng :* Ibid. 1948. 201.
H. B. Rasmussen: Ann. Pharm. Francaise, *10.* 693. 1952.
H. B. Rasmussen és *P. M. Boll:* Acta Scand., *12.* 885, 1958.

[11] *J. Braun :* Ber., *49,* 750. 1916.

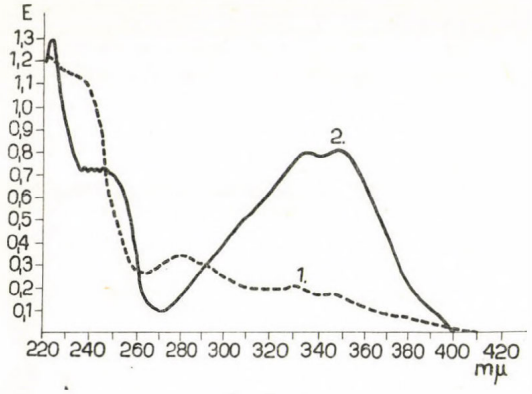
-kodeint állított elő, és így a N-demetilezés után nem 2-nitro-nor-kodeint, hanem 1-nitro-nor-kodeint kapott.

Mi ezt a kérdést kívántuk tisztázni, és az ismert szerkezetű 1-, illetve 2-nitro-kodeinekből kiindulva előállítottuk a megfelelő két nitro-nor-kodeint.

Az 1-nitro-kodeinből kiindulva elvégeztük a N-demetilezést és valóban úgy találtuk, hogy a *Braun* által nyert termék 1-nitro-nor-kodein. Ugyanakkor az ugyancsak bizonyított szerkezetű 2-nitro-kodein N-demetilezését is elvégeztük az 1-nitro-nor-kodein előállítására kidolgozott reakciómenetben, és így megkaptuk a 2-nitro-6-acetil--kodeinen, 2-nitro-6-acetil-ciano-nor-kodeinen és a 2-nitro-ciano-nor-kodeinen keresztül a 2-nitro--nor-kodeint. Ezek a vegyületek az irodalomban eddig nem voltak leírva.

Kísérleteinkről röviden az alábbiakban számolunk be.

Mind az 1-nitro-kodeint, mind a 2-nitro-kodeint acetileztük. A kapott 1-nitro-6-acetil-kodein olvadáspontja megegyezett a *Braun* által előállított[11] hasonló vegyületével (202°), a 2-nitro-6-acetil--kodeiné mintegy 20 C°-kal alacsonyabb (185°). A két vegyület ultraibolya abszorpciós spektruma is lényegesen különbözik egymástól:



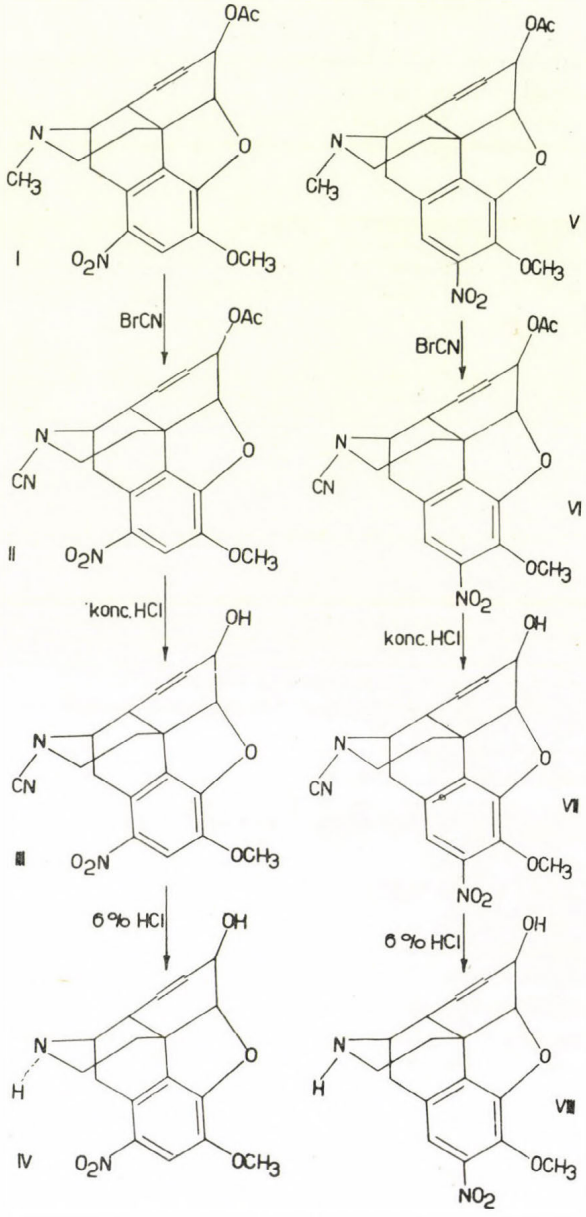
1. ábra
1. 2-Nitro-6-acetil-kodein
2. 1-Nitro-6-acetil-kodein
0,0001 M etanol

Az 1-nitro-6-acetil-kodeint, illetve a 2-nitro-6--acetil-kodeint számított mennyiségű bróm-ciánnal reagáltattuk forró kloroformos közegben. Bepárlás után a termékeket abszolút alkoholból kristályosítottuk. Az 1-nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein olvadáspontja 2—3°-kal magasabb volt, mint a *Braun* által előállított azonos vegyületé, a 2-nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein pedig 4—6°-kal olvadt magasabban. Az 1- és 2-nitro-vegyületek keverési olvadáspontja viszont mintegy 25° depressziót mutatott.

A dezacetilezést tömény sósavval végeztük. Rövid ideig tartó melegítés után vízre öntöttük, majd kiszűrtük, és alkohollal többször kiforraltuk a termékeket. Az 1-nitro-ciano-nor-kodein mintegy 12—13°-kal magasabb olvadáspontot mutatott, mint a Braun-féle termék, a 2-nitro-ciano-nor--kodeiné pedig annál 41°-kal volt magasabb.

A CN-csoport eliminálása 6%-os sósavval való hosszas főzéssel történt. E műveletnél sem viselkedik a két termék azonos módon. Az 1-nitro-nor--kodein a *Braun* által leírt módszer szerint preparálható, a 2-nitro-nor-kodein viszont már az elegy lehűlésekor kristályosodik klórhidrát formájában.

A reakciómenetet az alábbi képletek tüntetikfel:



I. 1-Nitro-6-acetil-kodein
II. 1-Nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein
III. 1-Nitro-ciano-nor-kodein
IV. 1-Nitro-nor-kodein
V. 2-Nitro-6-acetil-kodein
VI. 2-Nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein
VII. 2-Nitro-ciano- nor-kodein
VIII. 2-Nitro-nor-kodein

Mint láttuk a *Braun* által előállított termékek megegyeznek a bizonyított szerkezetű 1-nitro--kodein megfelelő származékaival, a szintén bizonyított szerkezetű 2-nitro-kodeinből kapott termékek viszont ezektől lényeges eltérést mutatnak.

A kiindulási anyagok szerkezetének ismeretében, valamint az egyértelműen lefolyó reakciók alapján feltételezhető, hogy az általunk előállított végtermékek az 1-nitro- illetve a 2-nitro-nor--kodein.

Munkánk a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki. Köszönetet mondunk továbbá *Rákosi Miklósné Dávid Éva* tanársegédnek az analitikai vizsgálatokért.

Kísérleti rész

1-*Nitro-6-acetil-kodein*

5 g 1-nitro-kodeint 25 ml ecetsavanhidriddel 45 percen át forró vízfürdőn tartunk. Kb. 500 ml jeges vízre öntjük vékony sugárban, állandó keverés közben. Néhány órai állás után NH_4OH-dal $p_H = 7$ körüli értékre állítjuk. Az éppen zavarosodó elegyet szenes szűrőn szűrjük. A szűrlet így átlátszó zöldessárga lesz, és további ammónia adagolására az anyag kristályosan válik ki. Leszűrjük, szárítjuk. A 3,7 g nyersterméket (op.: 196—198°) alkoholból átkristályosítva 3,45 g (60%) sárgásfehér csillogó kristályokat kapunk. Olvadáspont: 202 C° (irodalmi op.: 202°[11]).

Analízis ($C_{20}H_{22}O_6N_2$, 386, 39):
Számított: C: 62,16%, H: 5,74%, N: 7,25%, CH_3CO—:11,14%
Talált: C: 62,59%, H: 5,47%, N: 7,05%, CH_3CO—:10,98%

2-*Nitro-6-acetil-kodein*

2 g 2-nitro-kodeint 10 ml ecetsavanhidriddel fél órán át forró vízfürdőn tartunk, majd kb. 250 ml jeges vízre öntjük. A sárga oldatot, amely világosabb, mint az 1-nitro-vegyület esetében, ugyanúgy dolgozzuk fel, mint előbb. Az ammóniával lecsapott pelyhes csapadékot leszűrjük, vízzel mossuk, szárítjuk. Fehéressárga anyag. A nyerstermék hozama 1 g, olvadáspontja 175°. Állandó olvadáspontig kristályosítva 0,75 g (35%) anyagot kapunk. Olvadáspontja 185°.

Analízis ($C_{20}H_{22}O_6N_2$, 386,39):
Számított: C: 62,16%, H: 5,74%, N: 7,25%, CH_3CO—: 11,14%
Talált: C: 62,77%, H: 5,69%, N: 7,34%, CH_3CO—: 10,84%

Az anyag fényérzékeny, fény hatására vörösödik.

1-*Nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein*

2 g 1-nitro-6-acetil-kodeint feloldunk 5 ml száraz kloroformban és hozzáadjuk 1 g bróm-cián 3,5 ml kloroformban való oldatát. Az elegyet visszafolyó hűtő alatt vízfürdőn 2 órán át forrásban tartjuk. Ezután vákuumban szárazra pároljuk. A maradékot 15 ml desztillált vízzel kb. 40 percig forraljuk, forrón szűrjük, forró vízzel utánamossuk. Az 1,95 g száraz nyersterméket kb. 350 ml forró alkoholból átkristályosítva 1,3 g (63%) vattaszerűen összeálló halványsárga kristályokat kapunk. Olvadáspont: 224—225° (irodalmi op.: 222°[11]).

Analízis ($C_{20}H_{19}O_6N_3$, 397,37):
Számított N: 10,57%
Talált N: 10,68%

2-*Nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein*

2 g 2-nitro-6-acetil-kodeinből kiindulva a bróm-ciánnal való reakciót ugyanúgy végezzük, mint előbb. Az 1,75 g 221° olvadáspontú nyersterméket kb. 150 ml abszolút alkoholból átkristályosítva 1,35 g (64,5%) 227—228° olvadáspontú halványsárga kristályokat kapunk.

Analízis ($C_{20}H_{19}O_6N_3$, 397,37):
Számított N: 10,57%
Talált N: 10,60%

Az 1-nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein és a 2-nitro-6-acetil-ciano-nor-kodein keverési olvadáspontja: 193—202°.

1-*Nitro-ciano-nor-kodein*

1,2 g 1-nitro-6-acetil-ciano-nor-kodeint felveszünk 6,5 ml konc. HCl-ban és 5 percig forró vízfürdőn tartjuk, utána 50 ml vízre öntjük. A zavarossá lett oldatból dörzsölgetésre kristályosan válik ki az anyag. Leszívatjuk, vízzel mossuk. Az így kapott nyerstermék 1 g, op.: 236°. Az anyagot 10 ml alkohollal kb. 15 percig forraljuk, jégbehűtjük, leszívatjuk. Hozam 0,95 g (78,5%), op.: 248—249° (bomlás közben) (irodalmi op.: 238°[11]).

Analízis ($C_{18}H_{17}O_5N_3$, 355,34):
Számított N: 11,82%
Talált N: 11,19%

2-*Nitro-ciano-nor-kodein*

1,2 g 2-nitro-6-acetil-ciano-nor-kodeinből kiindulva a dezacetilezést ugyanúgy végezzük, mint fent. Nyerstermék 1 g, op.: 264° (bomlás). 10 ml alkohollal kiforraljuk, jégbehűtjük, leszívatjuk, szárítjuk. Hozam: 0,95 g (78,5%), op.: 277° (bomlás közben).

Analízis ($C_{18}H_{17}O_5N_3$, 355,34):
Számított N: 11,82%
Talált N: 11,66%

1-*Nitro-nor-kodein*

0,8 g 1-nitro-ciano-nor-kodeint 25 ml 6%-os HCl-dal meleg vízfürdőn tartunk 27 óra hosszat, ha nem megy teljesen oldatba, még 3 órán át forraljuk. Lehűlés után Na_2CO_3-tal lúgosítjuk az oldatot. Háromszor 100 ml kloroformmal kirázzuk, szárítjuk, szárazra pároljuk. 2 ml meleg alkoholban feloldódik, lehűlés után sem válik ki. A víz hatására ragacsosan kiváló anyag sok víz hatására, dörzsölgetés után megszilárdul. Leszűrjük, szárítjuk. Nyerstermék: 0,4 g, op.: 175° (102°-nál felhabzik). Etilalkoholból kristályosítva 184—185°-on olvad (109°-nál felhabzik) (irodalmi op.: 185°[11]).

Analízis ($C_{17}H_{18}O_5N_2 \cdot H_2O$, 348,34):
Számított: N: 8,04%, H_2O: 5,16%
Talált: N: 8,09%, H_2O: 4,02%

2-*Nitro-nor-kodein-klórhidrát*

0,8 g 2-nitro-ciano-nor-kodeint 25 ml 6%-os HCl-dal 27 óra hosszat meleg vízfürdőn tartunk. Sok anyag marad oldatlanul. További 3 órai forralás után teljesen feloldódik. Lehűlés közben az anyag kristályosan kiválik. Leszűrjük, vízzel jól kimossuk, szárítjuk. Hozam: 0,6 g (72,5%). Az anyag 245°-nál kezd barnulni és 300°-nál még nem olvad meg.

Analízis ($C_{17}H_{18}O_5N_2 \cdot HCl$, 366,793):
Számított N: 7,64%
Talált N: 7,83%

2-*Nitro-nor-kodein*

0,3 g 2-nitro-nor-kodein-klórhidrátot 25—30 ml vízben melegen oldunk, szűrjük, és még teljes kihűlés előtt konc. NH_4OH-dal neutralizáljuk. A kezdetben opalizáló oldatból dörzsölgetésre kristályosan válik ki az anyag. Addig adunk még hozzá ammóniát, míg több csapadék már nem válik ki. Kiszűrjük, szárítjuk. Világossárga kristályok. Hozam 0,2 g (74%). Op.: 117°. Forró vízből szép sárga tűk alakjában kristályosodik. Op.: 117—119°.

Analízis ($C_{17}H_{18}O_5N_2 \cdot H_2O$, 348,34):
Számított N: 8,04%, H_2O: 5,16%
Talált N: 8,20%, H_2O: 4,60%

Összefoglalás

A bizonyított szerkezetű 1-nitro-kodeinből, valamint az ugyancsak bizonyított szerkezetű 2-nitro-kodeinből kiindulva előállították a szerzők a megfelelő nor-származékokat. Az 1-nitro-kodeinből kapott termékek fizikai tulajdonságai megegyeznek a *Braun* által 1916-ban előállított termékekkel, amelyeket ő 2-nitro-nor-származékoknak tartott. A 2-nitro-kodeinből kapott termékek tulajdonságai ezektől lényegesen eltérnek. A kísérletek során sikerült több új vegyületet, köztük a 2-nitro-nor-kodeint előállítani.

On the derivatives of 1-, and 2-nitro-codeine.
Gy. D. Gaál and R. Bognár

Starting from 1-nitro-codeine of already established structure, and from 2-nitro-codeine of similarly established structure, respectively, the

corresponding *nor*-derivatives were prepared by the authors. The physical properties of the products obtained from 1-nitro-codeine wer ein fair accordance with those of the products prepared by *Braun* in 1916 and assumed by him to be 2-nitro-nor-derivatives. In contrast to that, the products obtained from 2-nitro-codeine disclosed properties markedly differing from those of the former. During the discussed experiments the authors succeeded in preparing some new compounds, including also 2-nitro-nor-codeine.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Intézete.

Érkezett: 1962. V. 7.

A foron protonkatalitikus polimerizációjáról

SZABÓ DEZSŐ

Nemrégiben beszámoltunk arról[1], hogy a foron erős sav hatására kis termeléssel ciklikus termékké alakul. A jelenség a savkatalizálta ciklizációk körébe tartozik. Ugyanakkor említettük, hogy ilyen körülmények között a foron túlnyomó többsége szemmel láthatóan polimer természetű anyaggá alakul át. Mivel protonkatalitikus reakcióra nyilvánvalóan csak a foron enol-alakja képes, a jelenséget azzal magyaráztuk, hogy az enol ciszmódosulata sav hatására ciklizál, míg a transzmodifikáció kationos mechanizmussal polimerizálódik. A folyamat kationos polimerizációs jellegét az is bizonyítja, hogy a foron szerves peroxidok, illetve fémes nátrium hatására nem változik.

Jelen dolgozatban beszámolunk a foronpolimerrel kapcsolatos vizsgálatainkról.

A foron acetonos oldatban, tömény kénsav jelenlétében, melegen sötét színű, vízgőzzel nem illó, szirupszerű masszává alakul, amely vízben nem, metilalkoholban alig, magasabb alkoholokban és más szerves oldószerekben viszonylag jól oldódik. Az anyag mólsúlya fagyáspontcsökkenéssel nem volt megállapítható, mivel sem kámforban, sem exaltonban nem oldódik teljes mértékben.

A polimerizátumban ozonolízis révén ki lehetett mutatni némi izo-propilidén-csoport-tartalmat, azonban ez, valamint a polimerizátum C—H-tartalma nem felelt meg a $(C_9H_{14}O)_n$ formula alapján számított értékeknek. Ugyanez vonatkozik a polimerizátumból nyerhető szemikarbazonra, oximra és 2,4-dinitro-fenil-hidrazonra is (közelebbit l. a kísérleti részben).

Az analízis és a származékok vizsgálatának eddigi adatai azt bizonyítják, hogy a polimerizátum heterogén összetételű.

A polimerizátum 2,4-dinitro-fenil-hidrazonjának készítése során melléktermékként bőségesen képződött aceton-2,4-dinitro-fenil-hidrazon is. Fentebb már említettük, hogy magában a polimerizátumban is kimutatható volt az izo-propilidén-csoport jelenléte (ha nem is a monomernek megfelelő mennyiségben). E kísérleti adatok arra vallanak, hogy a polimerizátum még a képződés során a reakcióelegyben messzemenő hidrolitikus hasadást szenved[2]. Ezzel magyarázható a kinyert termék analitikai eredményeinek értékelhetetlen volta.

A viszonyok áttekinthetővé váltak akkor, amikor a polimerizátum ozonolízissel nyert lebontási termékeit vettük vizsgálat alá. Ilyenkor viszonylag nagy mennyiségű savtermészetű termék mellett kis mennyiségben semleges frakció is képződött.

A savtermészetű anyag szárítás után kemény, sárga por, amely 145 C°-tól kezdve olvadt. Az anyag mólsúlya, egyenértéksúlya, valamint analízise (l. a kísérleti részben) arra mutat, hogy ez az anyag átlagosan 11 foronegységből képződött polialdehid-sav.

Az ozonolízis során kisebb mennyiségben képződött semleges termék hasonló mólsúlyúnak adódott (dinitro-fenil-hidrazonjának mólsúlyából számítva). 2,4-dinitro-fenil-hidrazonja 11-szeres polimermolekulánként 3 mól 2,4-dinitro-fenil-hidrazinnal reagált.

Az ozonolízis során nyert anyag további kálium-permanganátos lebontás után jól kristályosodó monokarbonsavat szolgáltatott, amelyből többszöri lúgos oldás és savas kicsapás után egy egységesnek mutatkozó kristályos monokarbonsav-frakció volt kinyerhető. Ez az anyag 110—114 C° között olvadt. Analízise és egyenértéksúly-meghatározása alapján 27 szénatomból álló, elágazott szénláncú monokarbonsavnak véljük.

A fentiek alapján a foron savkatalitikus polimerizációját és a további átalakulásokat az alábbi formulákkal véljük kifejezni.

Kísérleti rész

A kísérletekhez fehasznált kristályos foron 28 C°-on olvad, fp.: 180—185 C°, $d_4^{20} = 0{,}884$, $n_D^{20} = 1{,}4992$, 2,4-dinitro-fenil-hidrazonjának olvadáspontja: 115,5 C°.

Az olvadáspontértékeket Kofler-készüléken mértük.

A foron savas polimerizációja

20 g foront oldottunk 100 ml desztillált acetonban és 20 g p. a. konc. kénsavat adva az oldathoz, abból az oldószert forró vízfürdőről ledesztilláltuk. A desztillációs maradékot éterben oldva, 10%-os szódaoldattal és vízzel savmentesre mostuk. Az éter lepárlása után a maradékot vízgőzzel átfúvattuk. A maradék éteres oldatát vákuumban bepárolva, barna szirupot kaptunk.

a) Analízis $[(C_9H_{14}O)_n, (138)_n]$:

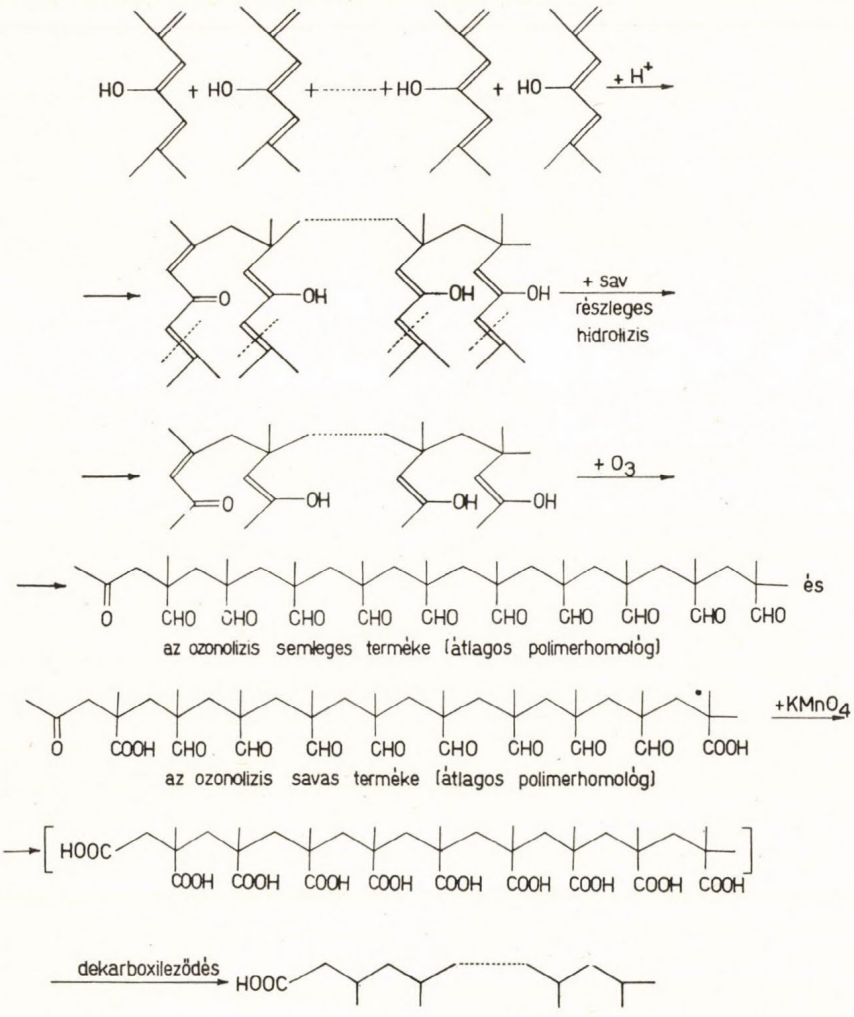
Számított: C: 78,26%, H: 10,14%
Talált: C: 74,87%, H: 9,57%

b) Izo-propilidén-csoport-meghatározás:

6,106 mg anyagból ozonolízis során képződött 0,532 mg aceton.

[1] *Szabó D.*: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., megjelenés alatt.
D. Szabó: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

[2] *L. Claisen*: Ann. Chem., *180*. 19. 1876.



Számított C_3H_6: 30,43%; talált C_3H_6: 6,26%.

c) Szemikarbazon:

3 g anyagból 3 g szemikarbazid-hidroklorid és 3,5 g vízmentes kálium-acetáttal képződött szemikarbazon alkoholos oldatból pelyhes csapadék formájában kiválik. Szűrés, mosás és szárítás után 1,55 g; op.: 85 C°. Az anyag N-tartalma a 21,54%-os számított értékkel szemben csupán 2,58%-nak adódott.

d) Oxim:

2,5 g anyag 100 ml 96%-os alkohollal képezett oldatába elegyítettünk 10 ml vízben oldott 2,5 g hidroxil-amin-hidrokloridot és 2 g kálium-hidroxidot 10 ml alkoholban oldva. Melegítés vízfürdőn, visszafolyó hűtő alatt fél órán át, majd lehűlés után az oldószer jó részét csökkentett nyomás mellett ledesztilláltuk. A visszamaradt oldatból lehűlés és némi állás után pelyhesen leváló anyagot leszűrtük, vízzel mostuk és szárítottuk. Op.: 75 C°-tól kezdődően.

Analízis $[(C_9H_{15}ON)_n, (153)_n]$:
Számított N: 9,15%
Talált N: 2,54, 2,51%

e) 2,4-Dinitro-fenil-hidrazon:

2,5 g anyagot alkoholos oldatban forrón elegyítettünk 3,8 g 2,4-dinitro-fenil-hidrazin sósavtartalmú alkoholos oldatával. Lehűlés után a hozzáadott reagens kb. 2/3 része (2,4 g) kristályosan kivált (op.: 198 C°). Ennek eltávolítása után az anyagot átvittük benzolba, és a kimosott benzolos oldatot alumínium-oxid—talkum (1 : 1). keverékén kromatografáltuk. A kromatogram a következő képet mutatta:

I 30 mm vörös csík
II 50 mm kanárisárga csík
III 70 mm barnásvörös csík

I-et a fenti keverékadszorbensen újra kromatografálva, az eredeti csík ismét két csíkra bomlott:

I a 30 mm vörös csík
I b 50 mm kanárisárga csík

I b-t kivágva, eluálva, bepárolva és alkoholból kristályosítva sárga kristályok váltak le. Op.: 124—125 C°.

Analízis ($C_9H_{10}O_4N_4$, 238):
Számított N: 23,47%
Talált N: 23,14, 23,10%

Az anyag aceton-2,4-dinitro-fenil-hidrazonnal olvadáspont-depressziót nem adott.

I a hasonló eljárás után kristályos anyagot nem szolgáltatott, ezért ennek további vizsgálatától eltekintetünk.

II újrakromatografálás során egységesnek bizonyult. A szokásos feldolgozás során 125 C°-on olvadó, sárga kristályokat nyertünk. Az anyag nitrogéntartalma: 23,32%, aceton-2,4-dinitro-fenil-hidrazonnal olvadáspont-depresszió nincs.

III újrakromatografálva szintén egységesnek mutatkozott. A szokásos feldolgozás után vörös port nyertünk, amely 70 C° körül, nem élesen olvadt.

Analízis $[(C_{15}H_{18}O_4N_4)_n, (318)_n]$:
Számított N: 17,61%
Talált N: 7,67, 7,65%

A polimerizátum ozonolízise

3,6 g anyagot, 150 ml jégecetben oldva, szobahőmérsékleten 20 órán át ozonizáltunk 1 ml O_3-tartalmú oxigén/s gázsebesség mellett. Az eredetileg sötétbarna oldat ez idő alatt halványsárgává vált. Az oldat jégreöntés után 24 óráig állt. Az ezt követő vízgőz-desztilláció során a vizes

desztillátum első 100 ml-éből 2,4-dinitro-fenil-hidrazin savas alkoholos oldatával levált sárga tűk 126 C°-on olvadtak meg. Ez az anyag aceton-2,4-dinitro-fenil-hidrazonnal olvadáspont-depressziót nem adott. Az ozonolízis során tehát a még megmaradt izo-propilidén-csoportok aceton alakjában lehasadtak.

A vízgőz-desztilláció maradékát éterben vettük fel és az éteres oldatot 5%-os nátrium-karbonát-oldattal extraháltuk (4 × 50 ml).

a) Az ozonolízis során nyert semleges anyag vizsgálata:

Az ily módon a savas természetű anyagoktól elválasztott éteres oldat lepárlása után visszamaradt 0,2 g halványsárga olaj. 2,4-dinitro-fenil-hidrazonnal vörös, amorf port szolgáltatott, amely 145 C°-tól kezdve olvadt meg.

Analízis ($C_{61}H_{78}O_{20}N_{12}$, 1298):
Számított: C: 56,39%, H: 6,01%, N: 12,94%
Talált: C: 55,92%, H: 5,70%, N: 13,54%
56,08%, 5,87%, 13,49%

Mólsúlymeghatározás: 0,330 mg anyag 2,152 mg kámforban oldva, a kámfor olvadáspontjához (177 C°) képest 4,9 C° olvadáspont-csökkenést okozott.

Számított mólsúly: 1298, talált: 1252.

b) Az ozonolízis során nyert savtermészetű anyag vizsgálata:

A fenti műveletek során nyert szódaoldat foszforsavas megsavanyítása után levált halványsárga csapadék, e művelet többszöri megismétlése és szárítás után kemény, sárga porként volt kinyerhető, amely 110 és 120 C° között olvadt meg.

Analízis ($C_{43}H_{66}O_{14}$, 806):
Számított: C: 64,02%, H: 8,18%
Talált: C: 63,57%, H: 7,88%

Az anyag egyenértéksúlya 0,01 n nátrium-hidroxid-oldattal titrálva 282-, illetve 262-nek bizonyult.

Mólsúlymeghatározás: 0,381 mg anyag 3,617 mg kámforban oldva 5,15 C° fagyáspontcsökkenést eredményezett.

Számított mólsúly: 806, talált: 818.

c) Kálium-permanganátos lebontás:

Egy másik kísérletben 3,6 g polimerizátum jégecetes oldatának ozonolízise és az ozonid jeges—vizes elbontása után, az anyagot benzolba átvíve, az így nyert benzolos oldatot (100 ml) 100 ml víz jelenlétében 1,45 g kálium-permanganát apránkénti adagolásával, rázás közben oxidáltuk (2 nap). A képződött mangán-dioxidot foszforsavas megsavanyítás után 30%-os hidrogén-peroxid adagolásával feloldottuk és a hidrogén-peroxid feleslegét kálium-permanganát-oldattal cseppenként megszüntetve, a benzolos oldatot elválasztottuk a vizes fázistól. A vizes oldatot kiétereztük és az utóbbit telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal (5 × 50 ml) kiráztuk. Ugyanez történt a benzolos oldattal is. Az egyesített nátrium-hidrogén-karbonát-oldatokat tömény foszforsavval megsavanyítva kristályos anyag vált le. Ez utóbbi műveletet még kétszer melegen megismételve, halványsárga lemezes kristályokat nyertünk. Op.: 110—114 C°.

Analízis ($C_{27}H_{47}O_2$, 403):
Számított: C: 80,40%, H: 11,66%, COOH: 11,16%
Talált: C: 80,02%, H: 11,31%, COOH: 10,99%
10,88%

Számított egyenértéksúly: 403
Talált egyenértéksúly: 409, 414

Mólsúlymeghatározás: 0,305 mg anyag 4,021 mg kámforban oldva 7,20 C° fagyáspontcsökkenést okozott.

Számított mólsúly: 403, talált: 421.

Összefoglalás

Savas kezelés során a foron kis mennyiségű ciklizátum mellett túlnyomórészt polimer termékké alakul. A polimerizátum vizsgálata során megállapítást nyert, hogy az átlagosan 11 foronegységből épült fel kationos polimerizációs mechanizmus szerint.

Über die protonkatalysierte Polymerisation des Phorons. *D. Szabó*

Unter der sauren Behandlung des Phorons bildete sich neben einer geringen Menge von Cyclisaten hauptsächlich polymeres Produkt. Während der Untersuchung dieses letzteren wurde festgestellt, daß das Polymerisat sich nach einem kationischen Mechanismus aus durchschnittlich 11 Phoroneinheit bildete.

Pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézete.
Érkezett: 1962. V. 15.

Felületi reakciók kinetikus tömeghatástörvényéről

BÉKÉSSY ANDRÁS, FÁY GYULA és ZSELEV BORISZ

Mielőtt rátérnénk a felületi reakciók kinetikus tömeghatástörvényének tárgyalására, úgy gondoljuk, hogy kitűzött célunk jobb megértése érdekében szükséges az égési folyamatok mechanizmusára vonatkozó elképzeléseink rövid összefoglalása.*

Az égés olyan gyorsan lejátszódó kémiai folyamat, amelynek sebességét bizonyos stádiumtól kezdődően fizikai tényezők szabják meg. Más szóval röviddel a gyulladás után a kémiai reakció olyan intenzíven fut le, hogy a diffúzió útján történő anyagtranszport nem tudja követni a reakciót, elmarad tőle, és ezzel fékezi a reakciót, azaz a reakció csak olyan sebességgel mehet végbe, amilyet a diffúzió (amely tisztán fizikai folyamat) megenged.

Tehát a reakció sebességét illetően a kémiai folyamat előrehaladásával a kémiai tényezőknek a szerepe háttérbe szorul a fizikai tényezőkével szemben.

Az égés másik fontos jellemzője az, hogy a reakció megindulás után spontán végbemegy.

A tüzelőberendezések tervezésénél általában a kémiai sztatika által szolgáltatott adatokat veszik alapul, azaz a kezdeti koncentrációtól függően kiszámítják a végtermékeket és a felszabadult hőmennyiséget.

A kémiai reakcióknak azonban közismerten van még egy igen lényeges jellegzetességük, éspedig az időben való lefolyás. A reakciók időben való lefolyásával általánosan kémiai kinetikának nevezett kémiai dinamika foglalkozik.

* A Hőtechnikai Kutató Intézetben égésfolyamatok vizsgálata során vetődött fel az a probléma, hogy porlasztott vagy aprított anyagok égésében mi a szerepe a felületeknek akkor, amikor az égés felületi reakcióként fogható fel. Miután tüzeléstechnikai alkalmazásokban a tömeghatástörvényt veszik alapul, mely a térfogati reakciókra vonatkozik, szükséges volt megvizsgálni a törvény formáját felületi reakciókra is. Az elméletünkben szereplő paraméterek meghatározására a derivatográfos kísérleti módszer látszik alkalmasnak.

A klasszikus (néha formálisnak is nevezett) kinetika kezdete 1885-re nyúlik vissza, amikor *Van't Hoff* termodinamikai meggondolások alapján levezette a homogén reakciókra vonatkozó tömeghatástörvényt (melyet már 1867-ben felfedeztek). E klasszikus törvény manapság a kémia számára nélkülözhetetlen.

Az új kinetika, mely a reakciók sokkal részletesebb vizsgálatát tűzi maga elé, a kérdést lényegében a fizika területére viszi át. Az új kinetikához tartozik például a láncreakciók elmélete is.

Ez az új elmélet erősen leszűkíti a klasszikus tömeghatástörvénynek az alkalmazási területét, de egyáltalán nem teszi feleslegessé. Ennek okát a reakcióknak éppen az előbb említett fizikai jellegében kereshetjük.

Ezek után felmerül a kérdés, miért tartottuk fontosnak, hogy foglalkozzunk az égés kémiai kinetikai részével, azaz a felületi reakciók tömeghatástörvényével, hiszen tudjuk, hogy a reakciók a megindulásuk után oly gyorsan folynak le és a teljes lefolyási idejük oly rövid, hogy még a kísérleti vizsgálat is majdnem lehetetlen.

Igaz, hogy a reakciók igen gyorsan folynak le, de amikor pl. egy szénszemcse egy korszerű tüzelőberendezés tűzterében mindössze csak néhány másodpercnyi ideig marad, a tüzelőberendezések további korszerűsítése szempontjából nagyon lényeges kérdés, hogy a szénpor égése mikor kezdődik. Ebből a szempontból az égés kezdetének eltolása vagy előbbrehozatala egy másodperccel vagy a másodperc tört részével is az égési úthossznak méterekkel való megnyújtását, illetve megrövidítését vonja maga után, és ezzel kihat a berendezések méretére is.

Tehát a felületi reakciók tömeghatástörvénye segítségével olyan következtetések vonhatók le, amelyek elősegítik az égés kinetikus fázisainak jobb irányítását. Ez a törvény rávilágít a tüzelőanyag anyagi jellemzőinek, szemszerkezeti minőségének, a keveredésnek, azaz a kezdeti koncentráció-, hőmérséklet- stb. eloszlásoknak a szerepére az égés kinetikus fázisaiban, és ezzel lehetővé teszi azok céltudatos irányítását.

Itt szándékosan beszéltünk az égés kinetikus fázisairól és nem a gyulladásról, mert az égés utolsó fázisában is, amikor a koncentrációk lecsökkentek, a magas hőmérséklet ellenére az égési sebességet újra döntően a kémiai-kinetikai jellemzők szabják meg. Kinetikus égés egyébként megfelelő körülmények között más fázisokban is előfordulhat.

Véleményünk szerint a felületi reakciók tömeghatástörvényét igen fontos eszköznek lehet tekinteni a lassúbb és izotermikusan lefolyó felületi reakciók kutatása és irányítása esetében is. Itt gondolunk pl. ioncserélőkre, cementkötésekre, fémek felületi vegyi megmunkálására stb.

A differenciálegyenlet felállítása és diszkussziója

Tekintsünk egy kétfázisú, kétkomponensű heterogén termodinamikai rendszert, melyben az A és B komponensek közt bimolekuláris reverzibilis kémiai reakció mehet végbe. Legyen a kezdeti időpontban az I. fázisban csak A molekula, a II. fázisban csak B. A két fázis a t időpontban az $F(t)$ felületen érintkezik egymással. Legyen a két fázis különböző halmazállapotú és vizsgáljuk meg az

$$A + B \rightleftarrows C \tag{1}$$

kémiai reakció időbeli lefutását abban az esetben, midőn az egyik fázisnak csak a felületen elhelyezkedő molekulái vesznek részt a reakcióban, míg a másik fázis minden molekulája. Jelölje a t időpontban levő A, B, illetve C molekulák számát $A(t)$, $B(t)$, illetve $C(t)$. Legyen I. az a fázis, melynek csak a felületi molekulái vesznek részt a reakcióban, s álljon ez a fázis csak A molekulákból. Jelölje $V(t)$ e fázis t időpontbeli térfogatát, $F(t)$ a II. fázistól elválasztó felszínét. Tegyük fel, hogy a fázisok „molekulárisan homogének" abban az értelemben, hogy a molekulák száma a térfogattal arányos, azaz van oly konstans ϱ szám, amelyre

$$A(t) = \varrho\, V(t) \tag{2}$$

és hogy a felületi molekulák eloszlása is egyenletes, vagyis ha $N(t)$-vel jelöljük, az $F(t)$ felületen levő molekulák számát, van oly σ konstans, melyre

$$N(t) = \sigma\, F(t) \tag{3}$$

ϱ-t térfogati, σ-t felületi *molekulasűrűség*nek nevezzük.

A következőkben meg szeretnénk határozni az $A(t)$, $B(t)$, $C(t)$, $N(t)$, $F(t)$ és $V(t)$ függvényeket. Ebből a célból a következő modellből indulunk ki: A II. fázis minden molekulája ütközhet az I. fázis felületének minden molekulájával. A lehetséges ütközések száma tehát $N(t)B(t)$. $\Delta(t)$ idő alatt az $N(t)B(t)\Delta(t)$ mennyiséggel arányos ütközés következik be. Ezen ütközéseknek bizonyos hányada C molekulaképződésre vezet. Ugyanakkor a t időben létező C molekulák egy része elbomlik A és B molekulára. E hányadokat (a fenti ki nem írt arányossági tényezőt is beleértve) $\vec{k}$-, illetve $\overleftarrow{k}$-lal jelölve, a Δt idő alatti $C(t + \Delta t) - C(t)$ molekulaszámgyarapodás ezek szerint:

$$C(t + \Delta t) - C(t) = [\vec{k}\, N(t)\, B(t) - \overleftarrow{k}\, C(t)]\, \Delta t \tag{4}$$

Ha a Δt időtartamot oly kicsinyre választjuk, hogy a

$$[C(t + \Delta t) - C(t)]/\Delta t$$

különbségi hányados a $\dfrac{dC(t)}{dt}$ differenciálhányadossal vehető egyenlőnek (amit felteszünk), akkor $C(t)$-re a következő differenciálegyenletet nyerjük:

$$\frac{dC(t)}{dt} = \vec{k}\, N(t)\, B(t) - \overleftarrow{k}\, C(t) \tag{5}$$

Vegyük tekintetbe, hogy a t időpontban létező B molekulák $B(t)$ száma a kezdeti B molekulaszámnak és a keletkezett $C(t)$ molekulaszámnak különbségével egyenlő:

$$B(t) = B - C(t) \tag{6}$$

Ugyanez áll az A molekulák t időpontban meglevő számára is:

$$A(t) = A - C(t) \tag{7}$$

Emellett azonban (2) és (3) is fennáll s így

$$A(t) = A - C(t) = \varrho V(t) \tag{8}$$

$C(t)$ és $N(t)$ kapcsolatát $F(t)$ és $V(t)$ kapcsolata határozza meg. Erre vonatkozóan két esetet vizsgálunk. Az első eset legyen az, amikor egy F_0 alapterületű hengert $h(t)$ magasságig tölt meg az I. fázis, s így

$$V(t) = h(t)\, F_0 \tag{9}$$

Most $F(t) = F_0$ s így (8) és (3) szerint

$$C(t) = A - \varrho V(t) = A - \varrho h(t) F_0 \tag{10}$$

míg

$$N(t) = \sigma F(t) = \sigma F_0 = \sigma \frac{V(t)}{h(t)} = \sigma \frac{A - C(t)}{\varrho h(t)} \tag{11}$$

azaz

$$N(t) = \frac{\sigma}{\varrho} \frac{A - C(t)}{h(t)} \tag{12}$$

Ezen esetben, melyet nevezzünk az egydimenziós felületi reakció esetének, tehát (12) $N(t)$, $C(t)$ és $h(t)$ kapcsolatát. (11)-et és (6)-ot (5)-be téve kapjuk a $C(t)$-re vonatkozó

$$\frac{dC(t)}{dt} + C(t)\left[\vec{k}\,\sigma F_0 + \overleftarrow{k}\right] - \vec{k}\,\sigma F_0 B = 0 \tag{13}$$

differenciálegyenletet, mely

$$y' + ay + b = 0 \tag{13'}$$

alakú.

$$(y = c(t) \quad y' = \frac{dc(t)}{dt}$$

$$a = \vec{k}\,\sigma F_0 + \overleftarrow{k}$$

$$b = -\vec{k}\,\sigma F_0 B)$$

$$x = t$$

Ennek megoldása:

$$y = K e^{-ax} - \frac{b}{a} \tag{14}$$

azaz

$$C(t) = [C(0) - C(\infty)] e^{-(\vec{k}\sigma F_0 + \overleftarrow{k})t} + C(\infty) \tag{15}$$

Egyensúlyi állapotban $\left(\text{amikor tehát } \frac{dC(t)}{dt} = 0\right)$

$$C(\infty) = \frac{\vec{k}\,\delta F_0 B}{\vec{k}\,\sigma F_0 + \overleftarrow{k}} \tag{16}$$

Vizsgáljuk meg, hogyan csökken ebben az esetben az I. fázis térfogata, $h(t) F_0 = V(t)$ (10) szerint.

$$C(t) = A - \varrho V(t)$$

$$V(t) = \frac{A - C(t)}{\varrho}$$

(15)-öt felhasználva

$$V(t) = \frac{1}{\varrho}\{A - [C(0) - C(\infty)]\, e^{-(\vec{k}\sigma F_0 + \overleftarrow{k})t} - C(\infty)\}$$

$$C(0) - C(\infty) = A - \varrho V(0) - [A - \varrho(\infty)] = \varrho[V(\infty - V(0)]$$

$$A - C(\infty) = A - [A - \varrho V(\infty)] = \varrho V(\infty)$$

Tehát:

$$V(t) = V(\infty) + [V(0) - V(\infty)]\, e^{-(\vec{k}\sigma F_0 + \overleftarrow{k})t} \tag{17}$$

Innen a relatív súly- (vagy ami ugyanaz: relatív térfogat-) csökkenés:

$$\frac{V(t)}{V(0)} = \frac{V(\infty)}{V(0)} + \left(1 - \frac{V(\infty)}{V(0)}\right) e^{-(\vec{k}\sigma F_0 + \overleftarrow{k})t} \tag{18}$$

Vagy

$$\frac{V(t) - V(\infty)}{V(0) - V(\infty)} = e^{-(\vec{k}\sigma F_0 + \overleftarrow{k})t} \tag{19}$$

Második esetként vizsgáljuk meg, milyen lesz a reakció lefutása, ha az I. fázis gömb alakú. Ennek az esetnek olaj-, illetve porszéntüzelésnél van szerepe. Gömb alakú fázis térfogata és felülete az

$$F(t) = (3\pi)^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}(t)$$

módon függnek össze. Így $N(t)$ és $C(t)$ kapcsolata (2), (3), (7) és (8) szerint a következő lesz:

$$N(t) = \sigma F(t) = \sigma(36\pi)^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}(t) = \sigma(36\pi)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{A(t)}{\varrho}\right)^{\frac{2}{3}} =$$

$$= (36\Pi)^{\frac{1}{3}} \frac{\sigma}{\varrho^{\frac{2}{3}}} \cdot [A - C(t)]^{\frac{1}{3}} \tag{20}$$

Ezt (5)-be téve

$$\frac{dC(t)}{dt} = \vec{k}(36\pi)^{\frac{1}{3}} \frac{\sigma}{\varrho^{\frac{2}{3}}} [A - c(t)]^{\frac{2}{3}} [B - C(t)] - \overleftarrow{k}\, C(t) \tag{20}$$

A továbbiakban csak olyan folyamatokra szorítkozunk, amelyekben a rekombináció effektusa elhanyagolhatóan kismértékű; legyen tehát $\overleftarrow{k} = 0$. Vizsgáljuk meg ezekután a differenciálegyenlet megoldását.

Legyen:

$$(36\pi)^{\frac{1}{3}} = f \qquad \frac{\sigma f k}{\varrho^{\frac{2}{3}}} = \eta$$

és írjuk át a differenciálegyenletet az új

$$L(t) = \left[1 - \frac{C(t)}{A}\right]^{\frac{1}{3}}$$

függő változóra, ahol $L(t)$ a szilárd fázis relatív lineáris mérete, pl. gömbre a relatív átmérő.

a) Legyen először $B > A$ („sok levegő") és a (20) egyenletbe írjuk be az új jelöléseket:

$$\frac{dC(t)}{dt} = \eta A^{\frac{2}{3}} L^3(t) [B - C(t)]$$

Tekintettel arra, hogy

$$L^3(t) = 1 - \frac{C(t)}{A}$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = -3AL^2 \frac{dL}{dt}$$

Ezt és $C(t) = A - AL^3$-t behelyettesítve a differenciálegyenletbe, megkapjuk a

$$L'(t) = -\frac{\eta A^{\frac{2}{3}}}{3}\left(L^3 + \frac{B}{A} - 1\right) \tag{21}$$

egyenletet.

Vezessünk be további új jelöléseket. Legyen:

$$a = \frac{\eta A^{\frac{2}{3}}}{3}$$

$$D = \frac{B}{A} - 1$$

akkor

$$\frac{dL}{dt} = -a(L^3 + D)$$

illetve

$$\frac{dL}{L^3 + D} = -a\,dt$$

Mivel L a relatív lineáris méretet jelenti, a $t = 0$ időpontban $L = 1$, tehát

$$\frac{1}{D}\int_{L}^{1} \frac{dL}{\left(\frac{L}{D^{\frac{1}{3}}}\right)^3 + 1} = at$$

Könnyebb kezelhetőség szempontjából célszerű további új változók bevezetése. Legyen

$$s = \frac{L}{D^{\frac{1}{3}}} = LD^{-\frac{1}{3}}$$

akkor

$$dL = D^{\frac{1}{3}}ds$$

és az új határok

$$s_1 = LD^{-\frac{1}{3}} \qquad s_2 = D^{-\frac{1}{3}}$$

Vagyis

$$D^{-\frac{2}{3}}\int_{LD^{-\frac{1}{3}}}^{D^{-\frac{1}{3}}} \frac{ds}{s^3 + 1} = at$$

Helyettesítsük vissza az a és D változókat

$$\left(\frac{B}{A} - 1\right)^{\frac{2}{3}} \int_{L\left(\frac{B}{A} - 1\right)^{-\frac{1}{3}}}^{\left(\frac{B}{A} - 1\right)^{-\frac{1}{3}}} \frac{ds}{s^3 + 1} = \frac{\eta A^{\frac{2}{3}} t}{3} \qquad (22)$$

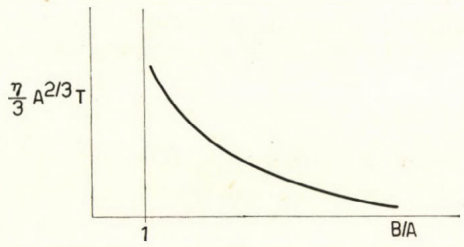
Tudjuk, hogy

$$\int_{x}^{\infty} \frac{ds}{s^3 + 1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\text{arccotg}\,\frac{2x - 1}{\sqrt{3}} - \ln\frac{x + 7}{\sqrt{x^2 - x + 1}} \qquad (23)$$

A teljes égési időre, azaz arra az időre, mely alatt a szemcse relatív lineáris mérete 0 lesz:

$$\frac{\eta A^{\frac{2}{3}} T}{3} = \left(\frac{B}{A} - 1\right)^{-\frac{2}{3}} \int_{0}^{\left(\frac{B}{A} - 1\right)^{-\frac{1}{3}}} \frac{ds}{s^3 + 1} = f\left(\frac{B}{A}\right) \qquad (24)$$

adódik. Célszerű lesz $\frac{\eta}{3} A^{\frac{2}{3}} t = \tau$ jelölés bevezetése és akkor $\frac{\eta}{3} A^{\frac{2}{3}} T$ ábrázolható $\frac{B}{A}$ függvényében, vagy pedig ηT az A és $\frac{B}{A}$, illetve az A és B függvényében; vázlatosan az 1. ábra szerint:

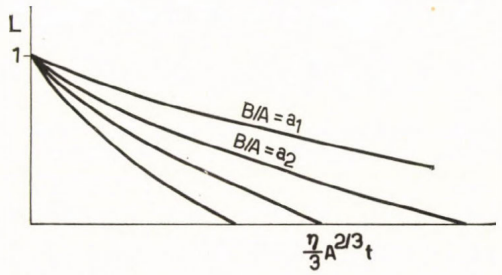


1. ábra

Visszatérve a reakció egyenletére, a

$$\left(\frac{B}{A} - 1\right)^{-\frac{2}{3}} \int_{L\left(\frac{B}{A} - 1\right)^{-\frac{1}{3}}}^{\left(\frac{B}{A} - 1\right)^{-\frac{1}{3}}} \frac{ds}{s^3 + 1} = \frac{\eta A^{\frac{2}{3}} t}{3}$$

egyenletből látható, hogy L ábrázolható $\frac{B}{A}$ és $\frac{\eta}{3} A^{\frac{2}{3}} t$ függvényében (anélkül, hogy a dimenziós paraméterek tényleges értékének nagyságrendje ismeretes volna: dimenziómentes ábrázolás).



2. ábra

b) Ha $B \gg A$, akkor

$\frac{dL}{dt} = -\frac{\eta A^{\frac{2}{3}}}{3}\left(L^3 + \frac{B}{A} - 1\right)$ kifejezésben, — tekintettel arra, hogy $B \gg A$, azaz $\frac{B}{A} \gg L^3$, mivel $L(t)$ a mindenkori relatív lineáris méretet jelenti, és így $L < 1$, L^3-t el lehet hanyagolni a zárójelben szereplő $\frac{B}{A}$ és —1 tagokhoz képest, vagyis felírhatjuk, hogy

$$\left.\begin{aligned} &\frac{dL}{dt} = -\left(\frac{B}{A} - 1\right)\frac{\eta A^{\frac{2}{3}}}{3} = \text{konst.} \\ \text{és innen} \quad &L \sim 1 - \left(\frac{B}{A} - 1\right)\frac{\eta A^{\frac{2}{3}}}{3} t \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

Tehát arra az eredményre jutottunk, hogy gyakorlatilag állandó levegőkoncentráció esetében a szemcse relatív átmérője időbeni változásának a sebessége állandó. Ez az eredmény annál is inkább érdekes, mert ezzel sikerült értelmeznünk *Hottel*[3, 4] kísérleti eredményeit. *Hottel* mérései szerint ugyanis a felszínhez viszonyított súly (azaz a szemcse lineáris mérete) csökkenésének sebessége állandó:

$$\frac{d}{dt}\gamma\frac{V(t)}{F(t)} = K$$

azaz

$$\frac{dr(t)}{dt} = \frac{3K}{\gamma} = \text{állandó}$$

ahol γ a fajsúlyt és $r(t)$ pedig a gömb alakú szemcsékből álló fázis szemcséinek t időpontbeli sugarát jelenti.

[1] *Rényi A.:* MTA Alk. Mat. Int. Közl., II. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.

[2] *L. N. Hitrin:* Fizika gorenija i vzrüva. Izd. Moszk. universziteta. 1953.

[3] *C. M. Tu, H. Davis, H. C. Hottel:* Ind. Eng. Chem., 1934. *26.* 749. 1934.

[4] *Parker, H. C. Hottel:* Ind. Eng. Chem., 1334. 1936.

Átírva ezt az eredményt a mi jelöléseinkkel kapjuk, hogy

$$\frac{dL(t)}{dt} = \frac{3K}{\gamma}$$

A (25)-ből megkaphatjuk a teljes égési idő kifejezését is

$$(L(T) = 0)$$

$$T \sim \frac{3A^{\frac{1}{3}}}{\eta(B-A)} \qquad (26)$$

Az abszolút átmérőre vonatkozólag

$$\frac{dL_{abs.}}{dt} = -\frac{\eta B}{3} f'$$

ahol f' alakfaktor, vagyis a reakciósebesség, az átmérő csökkenésének mértéke, független az időtől és a szemcsék átmérőjétől.

Ugyanez az eredmény adódik akkor is, ha közvetlenül az egyszerűsített

$$\frac{dC(t)}{dt} = \eta[A - C(t)]^{\frac{2}{3}} B$$

differenciálegyenletből indulunk ki, ahol az abszolút szemcseátmérő

$$L_{abs.} = [A - c(t)]^{\frac{1}{3}}$$

Ha $B > A$, de közel egyenlőek, akkor (24) alapján a teljes égési idő aszimptotikusan egyenlő

$$T \sim \frac{1}{\eta(B-A)^{\frac{2}{3}}} \frac{5\pi}{2\sqrt{3}} \qquad (27)$$

Ha $B \to A$, akkor $T \to \infty$. Ezért ha a (21) egyenletben $\frac{B}{A} = 1$ helyettesítést végeznénk el és megoldjuk az egyenletet, akkor a teljes égési idő aszimptotikus értékéhez nem jutnánk el.

Viszont $B \sim A$ esetben $L(t)$ aszimptotikus vizsgálata már elvégezhető, a főtaghoz eljutunk úgy is, hogy a (21) egyenletben $\frac{B}{A} = 1$ helyettesítést alkalmazunk, és megoldjuk az egyenletet. Első közelítésben

$$L = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{2}{3}\eta A^{\frac{2}{3}} t}} \qquad (28)$$

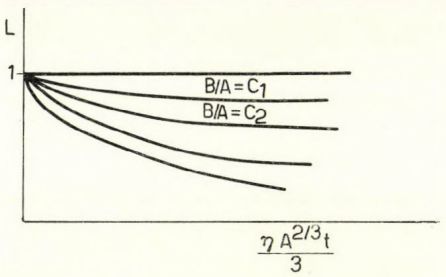
c) Legyen most $A > B$ („kevés levegő"). Most a (21) differenciálegyenlet megoldására adódik:

$$\frac{1}{\left(1-\frac{B}{A}\right)^{\frac{2}{3}}} \int_{L\left(1-\frac{B}{A}\right)^{-\frac{1}{3}}}^{\left(1-\frac{B}{A}\right)^{-\frac{1}{3}}} \frac{ds}{s^3 - 1} = \frac{\eta}{3} A^{\frac{2}{3}} t \qquad (29)$$

Hasonlóképpen mint az előbb, a relatív átmérő, L ábrázolható $\frac{\eta}{3} A^{\frac{2}{3}} t$ és $\frac{B}{A}$ függvényében (3. ábra).

A megoldásban szereplő integrál elemi:

$$\int_x^\infty \frac{ds}{s^3 - 1} = -\frac{1}{2} \ln \frac{x-1}{\sqrt{x^2 + x + 1}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2}{\sqrt{3}} \left(x + \frac{1}{2}\right) - \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \qquad (30)$$



3. ábra

„Teljes égési idő" ez esetben nincsen, az L relatív átmérő $t \to \infty$-re az $\left(1 - \frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{3}}$ értékhez tart aszimptotikusan, exponenciális sebességgel.

d) Ha $A \gg B$, akkor a (29) megoldásából aszimptotikus formula dolgozható ki:

$$L \sim \left(1 - \frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{3}} + \left[1 - \left(1 - \frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{3}}\right] e^{-\left(1-\frac{B}{A}\right)^{\frac{2}{3}} \eta A^{\frac{2}{3}} t} \qquad (31)$$
$$(A \gg B)$$

Ugyancsak (31) adódik, ha a (20) differenciálegyenletet $A(t) = [A - C(t)] = \text{konst.}$ feltevéssel oldjuk meg és a $C(t)$-re nyert kifejezést $L(t)$ egyenletébe helyettesítjük be:

$$A(t) = A - C(t) = \text{konst.}$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = \eta A^{\frac{2}{3}}[B - C(t)]$$

$$\int \frac{dc(t)}{B - c(t)} = \int \eta A^{\frac{2}{3}}\, dt$$

$$-\ln(B - C(t)) = \eta A^{\frac{2}{3}}\, dt + \text{konst.}$$

$$B - C(t) = K e^{-\eta A^{\frac{2}{3}} t}$$

$t = 0$ esetén $C_{(0)} = 0$ vagyis $K = B$, ezért

$$C(t) = B(1 - e^{-\eta A^{\frac{2}{3}} t})$$

Helyettesítsük be ezt az eredményt $L(t)$ kifejezésébe, mikor is azt kapjuk, hogy

$$L(t) = \left[1 - \frac{B}{A}\left(1 - e^{-\eta A^{\frac{2}{3}} t}\right)\right]^{\frac{1}{3}} \qquad (32)$$

Ha felhasználjuk az $x \ll 1$ esetben fennálló $(1 - x)^a \sim 1 - ax$ közelítést, akkor a mi esetünkben a (32) képlet tovább egyszerűsíthető, azaz

$$L(t) = \left[1 - \frac{B}{A}\left(1 - e^{-\eta A^{\frac{2}{3}} t}\right)\right]^{\frac{1}{3}} \sim \qquad (33)$$

$$\sim 1 - \frac{B}{3A}\left(1 - e^{-\eta A^{\frac{2}{3}} t}\right)$$

Ha az $A \gg B$ esetén fennálló (31) kifejezésre felhasználjuk az említett közelítésen kívül még az $e^x \sim 1 + x$ és közelítést is, azon esetekre vonatkozóan, amikor t nem nagy, beláthatjuk, hogy a (31) kifejezés azonos a (33) kifejezéssel.

Megvizsgáljuk még, hogyan viselkedik $\frac{dL}{dt}$, amely $B = \text{konst.}$ esetben állandónak adódott.

(21) szerint

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{\eta A^{\frac{2}{3}}}{3}\left(L^3 + \frac{B}{A} - 1\right)$$

tehát

$$\frac{dL}{d\left(\frac{\eta A^{\frac{2}{3}} t}{3}\right)} = -\left(L^3 + \frac{B}{A} - 1\right)$$

A bal oldal $\tau = \frac{\eta A^{\frac{2}{3}} t}{3}$ módosított idő szerinti derivált, ami ábrázolható $\frac{\eta A^{\frac{2}{3}}}{3}$ és $\frac{B}{A}$ függvényében, ahogy L is e két változó függvényében ábrázolható egyszerűen.

Összefoglalás

Jelen dolgozatunkban, *Rényi Alfréd* 1953-ban megjelent cikkében[1] tárgyalt módszer segítségével felállítottuk a felületi reakciók kinetikus tömeghatástörvényét, illetve annak differenciálegyenletét.

A differenciálegyenlet tárgyalása során elhanyagoltuk a rekombinációt és a $\vec{k}$ reakció tényező T-től és ezen keresztül az időtől való függését. Két konkrét esetet vizsgáltunk: hengeres edényben levő folyadék, illetve gömb alakú szemcse „égését". A differenciálegyenletben a tüzelőanyag mindenkori koncentrációját $[A - C(t)]$, a szemcse relatív lineáris méretével $\left[L = \left(1 - \frac{C(t)}{d}\right)^{\frac{1}{3}}\right]$ fejeztük ki, és így eljutottunk a szemcse relatív lineáris méretének a differenciálegyenletéhez. Ezzel már lehetővé vált a szemcseméret időbeni változásának vizsgálata különböző feltételek mellett, éspedig:

a) $B > A$ (sok levegő)

b) $B \gg A$ (a levegő mindenkori koncentrációja állandó)

c) $A > B$ (kevés levegő)

d) $A \gg B$ (a tüzelőanyag mindenkori koncentrációja állandó)

A felületi reakciók kinetikus tömeghatástörvényének ilyen természetű átalakítása és a szemcse lineáris méretének explicit kifejezése, a minket konkréten érdeklő égési folyamatok természete miatt volt érdekes, illetve szükséges. Más esetekben, amikor a reakció folyamán a diszkrét jelleggel bíró közeg szemcseméreteinek a változása nem olyan fontos, azaz amikor a szemcseméret változásából nem lehet egyértelműen következtetni a reakció előrehaladására, el lehet tekinteni a differenciálegyenlet ilyen jellegű átalakításától. A (25) egyenlet *Parker*, *Hottel* és *Shermann* mérési eredményeinek értelmezését adja[4,5].

О законе кинетического действия масс поверхностных реакций. *Андраш Бекеши, Дьюла Фай, Борис Желев*

В настоящей работе, используя метода Алфреда Реньи, опубликованного в 1953 г., сформулирован кинетический закон действия масс для случая гетерогенных реакций т.е. дано его дифференциальное уравнение.

При дискуссии уравнения зависимость константы скорости k от температуры (т. е. от времени) также как и рекомбинация не приняты во внимании. Рассмотрены два конкветного случая: »горение« жидкости — находящейся в цилиндрическом сосуде — и частицы шаровой формы. В дифференциальном уравнении атмуальная концентрация горящего вещества $[A - C(t)]$ выражена относительным размером частицы $\left[L = \left(1 - \frac{C(t)}{d}\right)^{\frac{1}{3}}\right]$ итак получёно дифференциальное уравнение относительного линейного размера частицы.

Это позволило исследоватъ изменения размера частицы как функцию времени прп следующих условиях:

а) B>A (много воздуха)

б) B ⩾ A (актуальная концентрация воздуха постоянна)

в) A > B (мало воздуха)

г) A ⩾ B (актуальная концентрация горящего вещества постоянна).

Budapest, a Magyar Tudományos Akadémia Matematikai Kutató Intézete és Hőtechnikai Kutató Intézet.

Érkezett: 1962. V. 16.

Vizsgálatok nitrogén-dioxiddal oxidált cellulózon, II.*

A cellulóz oxidálás előtti hozzáférhetőségének és átlag polimerizációs fokának befolyása az oxidáció mértékére és az oxidált termék lúgos oldhatóságára

RUSZNÁK ISTVÁN

A cellulóz nitrogén-dioxidos oxidálását vizsgáló kutatók (*Yackel* és *Kenyon*[1], *Pfeiffer*[2], *Rogovin* és munkatársai[3,4], *Nevell*[5]) a reakció körülményeinek szerepét és a reakciótermék számos tulajdonságát határozták meg.

A reakció sebességét és mértékét befolyásoló tényezők között elsősorban a rendszerben levő

* I. közlemény: Periodica Polytechnica, *2*. 253. 1958.

[1] *E. C. Yackel* and *W. O. Kenyon:* J. Amer. Chem. Soc., *64*. 121. 1942.

[2] *I. Pfeiffer :* Z. angew. Chemie, *55*. 1. 1949.

[3] *M. Treivasz, M. Sorigina* és *Z. A. Rogovin :* Zsurnal Prikl. Himii, *22*. 1214. 1949.

[4] *Z. A. Rogovin, K. Kondrasuk, R. Malakov :* Zsurnal Prikl. Himii, *23*. 418. 1950.

[5] *R. A. Shermann :* Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs., *56*. 401. 1934.

[5] *T. P. Nevell :* J. Text. Inst., *42*. 91. 1951.

víz[2,5] és az oxidáció hőmérsékletének[2] szerepét vizsgálták. A hőmérséklet növelésével nő az oxidációs reakció sebessége. A cellulóz oxidálás előtti nedvességtartalmának szerepét vizsgálva *Pfeiffer* és *Nevell* egyaránt megállapította, hogy az oxidálás kezdeti szakaszában 0—18% tartományban a növekvő H_2O-tartalommal nőtt az oxidáció sebessége. Ha az oxidálást elég hosszú ideig végezték (pl. sztatikus rendszerben 8 napig) a minták kezdeti nedvességtartalmának a reakció sebességét szabályozó szerepe már nem érvényesült, tehát az oxidáció mértéke ettől függetlennek bizonyult. A teljesen vízmentes cellulóz oxidálása nehezen indul és hosszabb ideig nagyon lassú.

Az eddig ismertetett adatok birtokába az idézett szerzők az oxidált cellulóz minták karboxiltartalmának meghatározásával jutottak, ami az összetett oxidációs reakció egyik jellemzője. A nitrogén-dioxiddal oxidált cellulóz sok tulajdonságát vizsgálták és írták le eddig. Ezek között ismert a termék oldhatósága lúgban, a —COOH-tartalomtól függően. *Yackel* és *Kenyon*[1] megállapította, hogy 13% —COOH-tartalom felett a termék azonnal és maradéktalanul oldódik 20 C°-os, 1%-os NaOH-oldatban. *Rogovin*[3] ugyanezt 10%-nál nagyobb karboxiltartalomtól észlelte. *Nevell*[5] úgy találta, hogy a 0,1 n NaOH-ban feloldott nitrogén-dioxiddal oxidált cellulóz savval újra kicsapható az oldatból, de annál kisebb mértékben, minél nagyobb volt a —COOH-tartalma. A 10% —COOH-tartalmú termék 25%-os veszteséggel regenerálható az oldatból, 25% —COOH-tartalom esetén pedig a veszteség több, mint 90%. Ezek az adatok olyan mérésekből erednek, amelyek során az oldás és a kicsapás között 20 C°-on, 24 óra telt el. *Davidson* megfigyelte[6], hogy a nitrogén-dioxidos oxidálás alaposan megnöveli a cellulóz vízmegkötő képességét. A kiindulási cellulózon megkötött víz mennyiségét 1-nek véve, a 12% —COOH-tartalmú oxidált cellulózon megkötött víz mennyisége 1,5, a 25% —COOH-tartalom esetén pedig 4,0.

Kísérleti rész

Vizsgálataink során el kívántuk dönteni, hogy

a) a cellulóz nitrogén-dioxidos oxidálása permutoid (a hozzáférhetőségtől független) vagy topokémiai (a hozzáférhetőségtől függő) reakció-e,

b) befolyásolja-e a cellulóz oxidálás előtti átlagos lánchosszúsága a nitrogén-dioxidos oxidálás mértékét és az oxidált termék tulajdonságait, és

c) hogyan alakul a nitrogén-dioxiddal oxidált cellulóz oldhatósága NaOH-ban a termék —COOH-tartalmától és a lúg koncentrációjától függően.

a) *A hozzáférhetőség* szerepének tisztázására azonos körülmények között oxidáltunk pamutot, lúgozott pamutot és viszkóz eljárással gyártott regenerált cellulózszálat. Mindhárom minta laza állapotú szál volt.

A száraz mintákat sztatikus módszer alkalmazásával NO_2-dal oxidáltuk. Az oxidálás 24, 48 és 120 órán át tartott. Az oxidált minták —COOH-tartalmát *Lüdtke*[7] módszerével határoztuk meg, minden időszak végén. A tizenöt párhuzamos vizsgálat eredményét az 1. táblázat tartalmazza az átlagértékek feltüntetésével.

1. táblázat

NO_2-dal oxidált natív, lúggal duzzasztott natív és regenerált cellulózminták —COOH-tartalmának alakulása az oxidálás 3 adott időpontjában

Oxidációs időtartam, óra	—COOH, százalék		
	natív cellulóz	lúggal duzzasztott natív cellulóz	regenerált cellulóz
24	2,0	2,8	4,0
48	4,8	7,2	10,2
120	10,4	13,8	19,7

A vizsgált minták hozzáférhetőségét *Howsmon* szerint[8] a *vízszorpció mérésével* is meghatároztuk. A mérések átlagértéke a pamuton (natív cellulóz) mért mennyiséget egységnek véve és a másik két mintán kapott mennyiséget ehhez viszonyítva, a következőképpen alakult:

Pamut:	1,00
Lúggal duzzasztott pamut:	1,46
Regenerált cellulóz:	2,13

A NO_2-dal oxidált minták —COOH-tartalmát az egyes időtartamok végén a natív cellulóz értékeihez mint egységhez viszonyítva, olyan viszonyszámokhoz jutunk, amelyekből a NO_2-os oxidálás mértékének és a cellulóz hozzáférhetőségének összefüggésére következtethetünk. A számítás eredményét a 2. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat

Az 1. táblázatban feltüntetett, különböző hozzáférhetőségű cellulózminták —COOH-tartalmának viszonyszámai az egyes oxidációs időtartamok végén

Oxidációs időtartam, óra	Lúggal duzzasztott: natív	Regenerált: natív	Regenerált: lúggal duzzasztott
24	1,40	2,00	1,43
48	1,50	2,12	1,42
120	1,38	1,89	1,43
Átlagértéke:	1,43	2,00	1,43

Az adott mintákon végzett vizsgálat eredményeként kitűnik, hogy a sztatikus rendszerben végrehajtott NO_2-os cellulózoxidálás nagymértékben topokémiai reakció, és a cellulóz hozzáférhetősége ugyanúgy befolyásolja, mint a vízszorpciót. A hozzáférhetőségi értékek egymással összevetve, a két módszerrel az adott mintákon tehát a következők:

	Szorpciós arányból számítva	NO_2-os oxidáció értékeiből számítva
Pamut	1,00	1,00
Lúggal duzzasztott pamut	1,46	1,43
Viszkóz	2,13	2,00

[6] *G. F. Davidson:* J. Text. Inst., *32.* 25. 1941.

[7] *M. Lüdtke:* Z. angew. Chemie, *41.* 650. 1935.

[8] *Y. A. Howsmon:* Text. Res. J., *19.* 1952. 1949.

3. táblázat

Különböző átlag polimerizációs fokú pamut- és viszkózminták —COOH-tartalmának alakulása az időtől függően a NO_2-os oxidálás során

Oxidációs idő, óra	Százalékos —COOH-tartalom													
	pamutminták							viszkózminták						
	1800	1650	1420	120	980	720	510	280	207	148	101	87	64	28
4	0,50	0,48	0 52	0 49	0,48	0,45	0,56	0,86	0,86	0,88	0,88	0,90	0,89	0,60
24	6,30	6,55	6,50	6,80	7,20	7,30	8,70	14,4	13,1	13,7	14,8	13,6	14,4	13,3
48	8,20	8,35	8,45	8,40	9,00	8,90	10,6	17,2	16,7	17,5	16,6	16,3	17,3	17,4

b) A hozzáférhetőség szerepének tisztázása után a cellulóz oxidálás előtti *átlag polimerizációs fokának* befolyását vizsgáltuk a NO_2-os oxidálás mértékére és a kapott termék tulajdonságaira. Alapanyagul kénsavas hidrolízissel mesterségesen károsított pamutot és viszkóz eljárással gyártott regenerált cellulózszálat alkalmaztunk. A pamut híg, meleg kénsavas, lassú hidrolízisével 1800—500 közötti átlag polimerizációs fokú mintákhoz jutottunk, míg viszkózszálból a 280—28 közti átlag polimerizációs fokú minták voltak előállíthatók. A 100-nál nagyobb átlag polimerizációs fokú mintákból a savas hidrolízis és öblítés után 3%-os, hideg NaOH-oldattal eltávolítottuk a β- és γ-cellulóz méretű frakciókat.

Ugyanez a kezelés a 100-nál kisebb polimerizációs fokú mintákon csak a minták nagy részének feloldása árán lett volna alkalmazható, tehát ettől el kellett tekinteni.

A vegyszermentesre mosott és megszárított minták átlag polimerizációs fokát réz-oxid-ammóniákos oldatok viszkozimetrálásával határoztuk meg[9]. A viszkózból előállított mintákon lúgos oldatok viszkozimetrálásával[9] ellenőrző méréseket végeztünk. A mérések eredményeként a kísérletben használt cellulózminták átlag polimerizációs fokuk csökkenő sorrendjében a következők voltak:

Pamutminták	1800
	1650
	1420
	1200
	980
	720
	510
Viszkózminták	280
	207
	148
	101
	87
	64
	28

A mintákat NO_2-dal 48 órán át oxidáltuk úgy, hogy valamennyiből vizsgálati mintát vettünk a 4., 24. és 48. órában. Az oxidált minták —COOH-tartalma a 3. táblázatban ismertetett módon alakult.

A 3. táblázat adatait értékelve megállapíthatjuk, hogy a cellulóz kezdeti átlag polimerizációs foka nem befolyásolja a NO_2-os oxidálás mértékét. Az egyes minták —COOH-tartalmában mutatkozó lényeges különbséget csak az alkotó cellulóz hozzáférhetősége okozza. A pamut és viszkóz oxidációjának mértéke a kísérletsorozat tanúsága szerint is megfelel a fentebb már ismertetett aránynak.

c) A nitrogén-dioxiddal oxidált cellulóz karboxiltartalmának befolyását vizsgálva az oldhatóságára, különböző koncentrációjú NaOH-oldatokban regenerált cellulózt oxidáltunk NO_2-dal, sztatikus módszerrel. Az oxidálás idejének változtatásával kapott minták —COOH-tartalma *Lüdtke*[7] módszerével mérve a következő volt:

Minta sorszáma	%-os —COOH-tartalom
1.	1,82
2.	4,06
3.	5,52
4.	7,60
5.	9,60
6.	12,20
7.	16,00
8.	19,50

Valamennyi minta oldhatóságát megvizsgáltuk 4 n, 2 n, 1 n, 0,2 n, 0,1 n, 0,02 n, 0,004 n és 0,002 n NaOH-oldatban. A 4. táblázatban feltüntettük a kísérlet eredményét.

Az oldatokat az oldás után sósavval azonnal semlegesítve az oldott mintától függően csapadék, illetve zavarosodás keletkezett, vagy semmi változás sem történt. Észleléseinket az 5. táblázat tartalmazza. Ennek a vizsgálatnak eredményét a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Valamennyi oxidált minta oldódik a regenerált cellulóz oldására kritikus 8%-osnál koncentráltabb NaOH-oldatokban.

2. A 10%-nál nagyobb —COOH-tartalmú minták a koncentrációtól függetlenül oldódnak a NaOH-oldatokban.

3. 10%-nál kisebb —COOH-tartalom esetében a minták általában nem oldódnak 8%-osnál hígabb NaOH-oldatokban. A 10%-ot alulról megközelítő minták a kritikushoz közelálló koncentrációjú oldatokban átmeneti jellegűek.

4. A már feloldott minták a kísérletekben alkalmazott cellurónsav—NaOH-oldat arány mellett, semlegesítéskor csak akkor váltak ki ismét az oldatból, ha eredeti —COOH-tartalmuk 10%-nál kevesebb volt. 10%-nál nagyobb —COOH-tartalmú minták a semleges oldatból nem váltak ki.

Kísérleti módszerek

Az oxidálás előtt a *pamutmintákat* 10 g/l koncentrációjú NaOH-oldattal, 1 : 20 fürdőarányt alkalmazva, autoklávban 2 atm nyomáson 6 órán át főztük, forró, majd hideg vízzel öblítettük, 0,5 g/l koncentrációjú ecetsavval 3,5 p_H-ra beállított $NaClO_2$-oldattal 50 C°-on, 1 órán át fehérítettük, majd

[9] *Rusznák I.:* Textilkémiai vizsgálatok. Könnyűipari Kiadó, 1952.

4. táblázat

Nitrogén-dioxiddal oxidált regenerált cellulóz oldhatósága különböző koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatokban

Minta száma	—COOH %	NaOH-oldat koncentrációja							
		4 n	2 n	n	0,2 n	0,1 n	0,02 n	0,004 n	0,002 n
1.	1,82	+++	+++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
2.	4,06	+++	+++	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
3.	5,52	+++	+++	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
4.	7,60	+++	+++	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
5.	9,60	+++	+++	+++	+++	+	+	(+)	(+)
6.	12,20	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
7.	16,00	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
8.	19,50	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

A felhasznált jelölések értelmezése:

+++ = azonnal (10 mp-en belül) oldódik
+ = 1 óra elteltével oldódik
(+) = duzzad, de nem oldódik

5. táblázat

Nitrogén-dioxiddal oxidált regenerált cellulózminták különböző koncentrációjú nátrium-hidroxidos oldatainak viselkedése sósavas semlegesítéskor

Minta száma	—COOH %	NaOH-oldat koncentrációja							
		4 n	2 n	n	0,02 n	0,1 n	0,02 n	0,004 n	0,002 n
1.	1,82	cs	cs	—	—	—	—	—	—
2.	4,06	cs	cs	—	—	—	—	—	—
3.	5,52	cs	cs	cs	—	—	—	—	—
4.	7,60	z	z	z	—	—	—	—	—
5.	9,60	z	z	z	z	z	z	—	—
6.	12,20	o	o	o	o	o	o	o	o
7.	16,00	o	o	o	o	o	o	o	o
8.	19,50	o	o	o	o	o	o	o	o

Jelölés:

cs = csapadék
z = zavarosodás
0 = az oldat állapotában nincs változás

desztillált vízzel vegyszermentesre öblítettük és 20 C°-on megszárítottuk.

A *lúggal duzzasztott pamutmintákat* úgy nyertük, hogy a fenti pamutmintákat 25%-os NaOH-oldatban, 20 C°-on, 10 percen át duzzasztottuk, majd (ecetsavas semlegesítés közbeiktatásával) alkálimentes állapotig öblítettük és 20 C°-on megszárítottuk.

A *regenerált cellulóz* mintákat 5 g/l zsíralkoholszulfátot és 5 g/l Na_2CO_3-ot tartalmazó oldatban, visszafolyós hűtővel ellátott edényben 2 órán át forraltuk, majd vegyszermentesre öblítettük és 20 C°-on szárítottuk.

A *nitrogén-dioxidos oxidálást* 50%-os kénsav és nátrium-nitrit reakciójából nyert NO-ból és O_2 gázból előállított NO_2-dal végeztük. A két összetevő gázt egy-egy vízzel zárt gázbürettában tároltuk. Az oxidálandó cellulózt csapokkal ellátott, becsiszolt dugós lombikba tettük, majd a lombikot evakuáltuk. Az így előkészített reaktorba a szükséghez mért arányban adagoltunk NO-ot és O_2-t. A beadott gáz nedvességtartalmát megfelelő mosók közbeiktatásával szabályoztuk. Az oxidálás a sztatikus rendszerben a megkívánt ideig folyt, majd ennek befejeztével a lombik csapjait kinyitva nitrogénnel öblítettük át a reaktort, majd az oxidált cellulózt kivéve, desztillált vízzel savmentes állapot eléréséig mostuk. Ezután a mintát szobahőmérsékleten megszárítottuk, majd a szükséges vizsgálatoknak vetettük alá.

Összefoglalás

1. A cellulóz nitrogén-dioxidos oxidálása topokémiai reakció. A különböző hozzáférhetőségű oxidált minták —COOH-tartalmának aránya jól egyezik az oxidálatlan minták vízszorpciójának arányával.

2. A kiindulási cellulóz átlag polimerizációs foka nem befolyásolja a nitrogén-dioxidos oxidálás mértékét.

3. Valamennyi vizsgált oxidált minta oldódott 8%-nál töményebb NaOH-oldatban.

4. A 10%-nál több —COOH-t tartalmazó nitrogén-dioxidos oxicellulózminták a koncentrációtól függetlenül oldódnak a NaOH-oldatokban.

5. 10%-nál kevesebb —COOH-tartalom esetén az oldhatóság már a 10% közelében jelentősen romlik, majd további csökkenésre meg is szűnik.

6. A 10%-nál nagyobb —COOH-tartalmú minták a lúgos oldatból nem regenerálhatók, a kisebb karboxiltartalmúak is csak veszteséggel.

Untersuchung der mit Stickstoffdioxyd oxydierten Zellulose. *I. Rusznák*

1. Die Oxydation der Zellulose mit Stickstoffdioxyd ist eine topochemische Reaktion. Der —COOH-Gehalt der verschiedentlich zugänglichen oxydierten Muster zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Wassersorptionsgrad der nicht oxydierten Muster.

2. Der Oxydationsgrad wird durch den DP der Ausgangszellulose nicht beeinflußt.

3. Sämtliche untersuchte oxydierte Muster lösten sich in NaOH-Lösungen von einer Konzentration höher als 8%.

4. Unabhängig von der Konzentration, lösen sich die mehr als 10% —COOH enthaltenden, mit Stickstoffdioxyd behandelten Zellulosemuster in NaOH-Lösung.

5. Liegt der —COOH-Gehalt unter 10%, so ist n unmittelbarer Nähe dieser Grenze nur ein enger Bereich der Löslichkeit vorhanden, welcher dann, infolge weiterer Verminderung, gänzlich verschwindet.

6. Muster mit mehr als 10% —COOH-Gehalt können aus der Laugenlösung nicht regeneriert werden, diejenigen mit wenigerem Carboxylgehalt nur mit Verlust.

Budapest, Textilipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. V. 17.

Trimetilén-oxid-származékok kémiája, I.

cisz- és transz-7-Oxa-biciklo[4.2.0]oktán

KOVÁCS ÖDÖN, TUBA ZOLTÁN, WEISZ IMRE és SCHNEIDER GYULA

A kondenzált oxetánszármazékok kémiájának tanulmányozása során megkíséreltük a 7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán cisz- és transz-módosulatának előállítását sztereokémiailag kontrollált körülmények között.

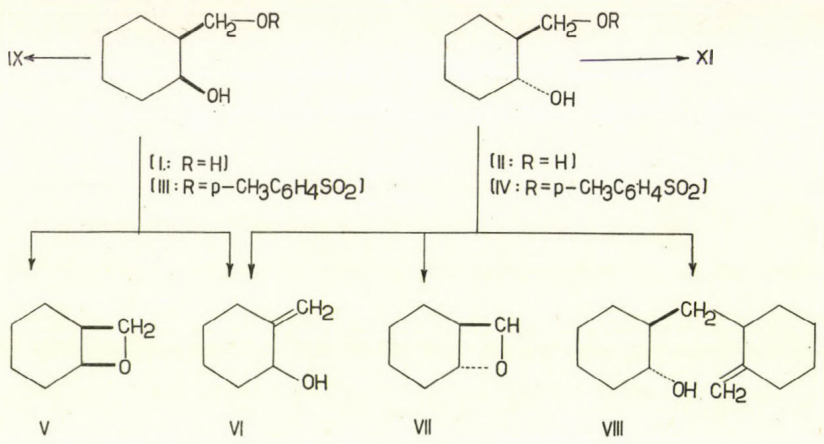
A cisz-izomert (V) *Rupe* és *Klemm*[1] már korábban előállította 2-oximetilén-ciklohexanon katalitikus redukciójával nyert 2-oximetil-ciklohexanolból (I, illetve II). A fenti anyagot etanolos oldatban kénsavval kezelte, majd a keletkezett trimetilén-oxidot ferrociánsavas komplexén keresztül tisztította. Később *Mousseron* és munkatársai[2] megállapították, hogy a *Rupe* és *Klemm* által előállított 2-oximetil-ciklohexanol a két izomer keveréke (95% és 5%) volt. A cisz- és transz-módosulatok (I és II) konfigurációját végül *Siegel*[3] határozta meg, aki az ismert konfigurációjú cisz- és transz-2-karboxi-ciklohexanollal,[4] illetve a cisz- és transz-2-metil-ciklohexanollal[5–8] hozta konfiguratív korrelációba a két izomert.

A kísérleteinkhez szükséges 2-oximetil-ciklohexanol cisz-módosulatát (I) *Mannich* és *Brose*,[9] illetve *Mousseron*[2] szerint állítottuk elő. A transz-vegyület diacetátját *Matti*[10] előirata alapján készítettük, amelyet azután *Zemplén* módszerével[11] alakítottunk át a megfelelő diollá (II). A *Matti* által leírt Prins-reakció sztereospecificitása és a végtermék transz-konfigurációja vizsgálatunk idején már *Fodor* és munkatársai,[12] valamint *Smissmann* és munkatársai,[13] illetve *Blomquist* és *Wolinsky*[14] vizsgálatai alapján ismert volt.

A sztereokémiailag egységes cisz- és transz-2-oximetil-ciklohexanol (I és II) oxetánszármazékokká történő átalakítására *Rupe* és *Klemm*[1] által leírt módszer alkalmazását a kísérlet erélyes körülményei miatt elvetettük. Az 1,3-klórhidrinekből, illetve 1,3-klór-acetátokból kiinduló szintézislehetőségeket ugyancsak mellőzni kellett, mert a fenti halogénszármazékok előállítására általában használt módszerek (pl. [15–19]) az adott esetben — a kémiailag egységes végtermék szempontjából — nem látszottak célszerűeknek, mert pl. sósavval, illetve bróm-hidrogén-savval,[17] valamint acetil-kloriddal a primer és szekunder halogénszármazék változó összetételű kevereke,[19] foszfor-pentakloriddal dihalogénszármazék,[2] tionil-kloriddal pedig gyűrűs szulfinsavészter keletkezik[20]. Így a fentmaradó lehetőségek közül, mint a legalkalmasabbnak látszót, az aril-szulfonsav-észterekből kiinduló szintézisutat választottuk[21].

Siegel eljárásának[3] némi módosításával sikerült kristályos cisz- és transz-2-p-toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolt (III és IV) előállítani (cisz: op. 59 C°; transz: op. 75—76 C°; *Siegel* cisz: olaj; transz: op. 75,5—76,5 C°). A gyűrűzárási reakció kiváltása céljából a cisz- és transz-monotoluol-szulfonsav-észtereket (III és IV) éterben oldottuk, majd 150—160 C°-os olajfürdőben levő tömény kálium-hidroxid-oldatba csepegtettük egyidejű vízgőz-befúvatás mellett. A desztillátum feldolgozása után a cisz-vegyület (III) esetében (nyers desztillátum 72%, analizált termék 58%) egy $C_7H_{12}O$ összegképletű, jellemző szagú egységes

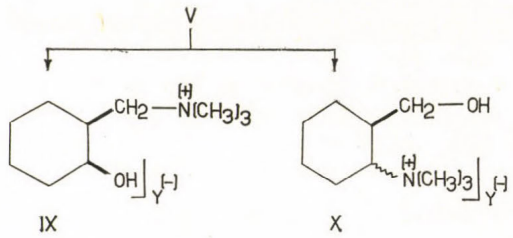
[1] *H. Rupe, O. Klemm:* Helv. Chim. Acta, *21.* 1538 1938.
[2] *M. Mousseron, J. Julien, F. Winternitz:* Bull. Soc. Chim. France, *1948.* 878.
[3] *S. Siegel:* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 1317. 1953.
[4] *J. Pascual, J. Sistaré, A. Regás:* J. Chem. Soc., *1949.* 1943.
[5] *A. Skita, W. Faust:* Ber., *64. B* 2878. 1931.
[6] *W. Hückel, K. Hagengurth:* Ber., *64. B* 2892. 1931.
[7] *G. Vavon, A. Perlin, A. Horeau:* Bull. Soc. Chim. France, (4) *51.* 644. 1932.
[8] *A. K. Macbeth, J. A. Mills:* J. Chem. Soc., *1945.* 709.
[9] *C. Mannich, W. Brose:* Ber., *56.* 833. 1923.
[10] *J. Matti:* Bull. Soc. Chim. France, *51.* 974. 1932.
[11] *G. Zemplén:* Ber., *59.* 1254. 1926.
[12] *G. Fodor, Ö. Kovács, I. Tömösközi, J. Szilágyi:* Bull. Soc. Chim. France, *1957.* 357.
[13] *E. E. Smissmann, R. A. Mode:* J. Amer. Chem. Soc., *79.* 3447. 1957.
[14] *A. T. Blomquist, J. Wolinsky:* J. Amer. Chem. Soc., *79.* 6025. 1957.
[15] *D. C. Dittmer, W. R. Hertler, H. Winicov:* J. Amer. Chem. Soc., *79.* 4431. 1957.
[16] *A. V. Ipatow:* J. Russ, Phys. Chem. Soc., *46.* 67. 1914. C. Abstr., *8.* 1965. 1914.
[17] *C. R. Noller:* Org. Syntheses, *29.* 92. 1949.
[18] *F. Sondheimer, R. B. Woodward:* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 5438. 1953.
[19] *S. Searles, K. A. Pollart, F. Block:* J. Amer. Chem. Soc., *79.* 952. 1957.
[20] *S. Wawzonek, J. T. Loft:* J. Org. Chem., 2068. 1960.
[21] *R. B. Calyton, H. B. Henbest, M. Smith:* J. Chem. Soc., *1957.* 1982.



terméket nyertünk (V), amely aktív hidrogént gyakorlatilag nem tartalmazott. A vegyület infravörös spektrumában 950 cm^{-1} hullámszámnál igen erős abszorpciós sáv volt megfigyelhető, amely a gyűrűs éterekre jellemző[22–24]. Ugyanakkor 1730 és 3060 cm^{-1} hullámszámnál is jelentkezett kismértékű abszorpció. A frakcionált desztilláció során 2-metilén-ciklohexanolt is (VI) izoláltunk (7%), amelyet analízissel és p-nitro-benzoátjának (op. 62 C°) elkészítésével azonosítottunk.

A transz-2-p-toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolt (IV) hasonló körülmények között, lassúbb adagolás mellett reagáltattuk, feldolgoztuk (nyers desztillátum 58%), majd frakcionáltan desztillál-tuk, és így három különböző terméket nyertünk. Az első frakció (14,2%) az analízis alapján ugyancsak egy $C_7H_{12}O$ összegképletű anyagnak adódott. A vegyület infravörös spektrumában szintén 950 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezett erős abszorpció,[22–24] valamint kisebb mértékben 1640, 1730 és 3080 cm^{-1} hullámszámoknál. A második frakció (12,7%) főtömegében 2-metilén-ciklohexanolnak (VI) bizonyult, míg a harmadik frakció (21,8%) az analízis és a molekulasúly-meghatározás alapján egy $C_{14}H_{24}O_2$ összegképletű dimer terméknek adódott, amely — a mikrohidrogenezés, aktív hidrogén meghatározás és 3,5-dinitro-benzoátja analízisadatainak figyelembevételével — nagy valószínűséggel a VIII formulával írható le. A VIII szerkezetbizonyító szintézise folyamatban van.

A két izomer 7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán cisz- és transz-konfigurációjának bizonyítására mindkét vegyületet (V és VII) vízmentes éterben, szobahőfokon p-toluol-szulfosavval kezeltük, majd a nyert olajos terméket trimetil-aminnal reagáltattuk. A két reakciótermék papírkromatográfiás analízise *két-két* anyag jelenlétét mutatta (l. táblázatot).



1. táblázat

Anyagok	R_f	A folt színe	A folt színének teljes kifejlődése	Op. C°	Analízis ($C_{17}H_{29}O_4NS$)	
					Talált	Számított
IX	0,49	narancssárga	5 óra	143	C: 59,25 % H: 8,50 %	C: 59,44 % H: 8,51%
X	0,57	sárgásibolya	azonnal	188	C: 59,69 % H: 8,40 %	
XI	0,54	narancssárga	5 óra	196	C: 59,62 % H: 8,62 %	
XII	0,58	sárgásibolya	azonnal	157	C: 59,60% H: 8,45 %	

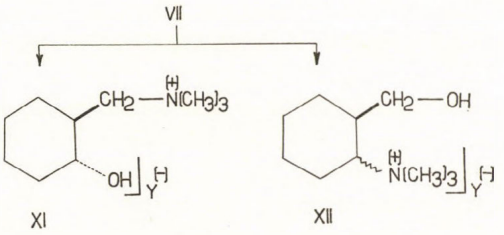
[22] *G. M. Barrow, S. Searles :* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 1175. 1953.

[23] *Ö. Kovács, I. Weisz, P. Zoller, G. Fodor :* Helv. Chim. Acta, *39.* 99. 1956.

[24] *H. B. Henbest, B. B. Millward :* J. Chem. Soc., *1960.* 3575.

A két keverék etanolból kétszer átkristályosítva két egységes anyagot (X és XII) eredményezett, amelyek a III-ból és IV-ből közvetlenül előállított IX-től és XI-től olvadáspontjukban és R_f-értékükben különböztek. A két keverék más-

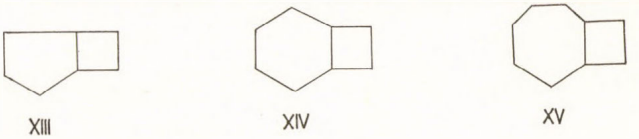
dik komponense viszont azonosnak bizonyult az autentikus IX-cel, illetve XI-gyel. Ezek szerint tehát a protonálódott cisz- és transz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktánból (V, illetve VII) p-toluol-szulfonát-anion (az oxigénatom két szomszédos szénatomján történő) támadása következtében 2—2 különböző (primer és szekunder) monotozilát keletkezett, amelyek trimetil-amin hatására a megfelelő primer (IX, illetve XI) és szekunder (X, illetve XII) szénatomhoz fűződő aminból levezethető kvaterner ammóniumsókká alakultak. Az összehasonlító kvaterner ammóniumsók (X és XII) szintézise folyamatban van.



XI XII

A fenti gyűrűfelnyílási reakció értékelése, valamint az analitikai és spektroszkópiai vizsgálatok adatai alapján bizonyítottnak tekinthető a cisz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán (V) mellett a transzizomer (VII) létezése. Ennek a nagy belső feszültségű vegyületnek a képződése térkémiai és energetikai szempontból figyelemre méltó, mivel még transz-anellációjú [4.2.0] biciklust sem a karbociklikus, sem a heterociklikus vegyületek csoportjában nem írtak le[26—28]. A C—C, illetve C—O atomok kötéstávolsága (1,54 Å, illetve 1,44 Å), valamint a C—C—C, illetve C—O—C vegyértékszögek (109°, illetve 110°) közötti csekély különbség ugyanis megengedi az összehasonlítást a karbociklusos és a heterociklusos sorozatba tartozó biciklusok között[25].

Allinger és munkatársai szerint,[29—30] ha a ciklobutánhoz 1,2-helyzetben egy második gyűrű kapcsolódik (XIII, XIV és XV), akkor kis tagszámú gyűrű esetén (XIII) a cisz-, nagyobb tagszámú gyűrű esetén (XV) a transz-módosulat rendelkezik kisebb belső energia tartalommal. A biciklo[4.2.0]oktán két izomerjének relatív stabilitására adatok nincsenek, viszont ha a cisz- és transz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán (V és VII) képződését tekintjük (cisz 58%, transz 14,2%), kézenfekvőnek látszik a cisz-izomer nagyobb relatív stabilitása.



XIII XIV XV

A cisz-izomer (V) stabilisabb volta a két izomer konformációs viszonyainak tanulmányozásával is értelmezhető. A trimetilén-oxid-gyűrű feltehető planaritása[31] az anellációs szénatompár szükségszerű szin fedőállását hozza létre. Így a cisz-izomer (V) esetében a gyűrűképzésben részt vevő, eredetileg *ekvatoriális—axiális* kötéseknek a koplanáris helyzetben való kényszerítése[32] sokkal kisebb energiát igényel (axiális H-atomok távolodnak egymástól), mint az eredetileg *ekvatoriális—ekvatoriális* kötéseket tartalmazó transzvegyület (VII) esetében (axiális H-atomok közelednek egymáshoz). Ennek következtében a cisz-izomer (V) ciklohexánvázában — és ezzel az egész molekulában — a feszülés kisebb, míg a transz-izomerében (VII) nagyobb. Az 1,2-epoxi-ciklohexán elektrondiffrakciós mérések alapján „félszék" konformációban állandósul,[33] ennek alapján vitatható a cisz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán ciklohexángyűrűjének az első fogalmazásban kézenfekvőbb „kád" konformációja. A transz-izomer (VII) ciklohexángyűrűjének térszerkezete problematikus, mivel a torzulás ellenkező irányú.

Kísérleteink befejezése után szereztünk tudomást *Henbest* és *Millward*[24] munkájáról, akik elkészítették a cisz- és transz-2-p-bróm-benzol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolt, majd a fenti vegyületeket terc-butilalkoholban kálium-terc-butoxiddal kezelték 26° és 30°-on. A cisz-hidroxiészterből 67%-os nyeredékkel kapták a megfelelő oxetánszármazékot (V), a transz-2-p-bróm-benzol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolból azonban kevés (14%) 2-terc-butil-oximetil-ciklohexanol mellett csak polimer terméket izoláltak, amely erős vinil és gyenge karbinol abszorpciót mutatott. A transz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán jelen közleményben leírt sikeres képződése a két gyűrűzárási reakció egymástól eltérő kísérleti körülményeivel magyarázható.

A szerzők ez úton mondanak köszönetet *Fodor Gábor* akadémikusnak, aki a munkában részt vevők figyelmét e tématerületre, ezen belül pedig a transz-izomer (VII) képződésének lehetőségére felhívta.

Kísérleti rész

2-Oximetil-ciklohexanon

A reakciót 980 ml (10,0 mól) ciklohexanonból kiindulva *Mannich* és *Brose*[9] szerint végeztük, és ismételt frakcionált desztillációval 170 g (13,07%) tiszta 2-oximetil-ciklohexanont nyertünk.

$Fp._{16} = 114—118$ C°, $n_D^{20} = 1{,}4792$

cisz-2-Oximetil-ciklohexanol (I)

52 g (0,4 mól) 2-oximetil-ciklohexanont metanolban (200 ml) hidrogéneztünk Raney-nikkel (20 g) katalizátoron

[25] *A. Maccoll :* Progress in Stereochemistry. W. Klyne, Butterworths, London, 1954. 361. o.

[26] *A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull :* J. Amer. Chem. Soc., *74.* 4867. 1952.

[27] *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel :* Ann., *560.* 1. 1948.

[28] *W. R. Vaugham, R. L. Craven :* J. Amer. Chem. Soc., *77.* 4629. 1955.

[29] *N. L. Allinger :* Experientia, *10.* 328. 1954.; J. Org. Chem., *21.* 915. 1956.; J. Amer. Chem. Soc., *79.* 3443. 1957., *81.* 232. 1959.

[30] *N. L. Allinger, M. Nakazaki, V. Zalkow :* J. Amer. Chem. Soc., *81.* 4074. 1959.

[31] *H. Robles de Vries :* Rec. Trav. Chim., *59.* 184. 1940.

[32] *O. Hassel, B. Ottar :* Acta Chem. Scand., *1.* 929. 1947.

[33] *B. Ottar :* Acta Chem. Scand., *1.* 283. 1947.

72 atm nyomáson[2]. A feldolgozás után nyert olajat (49,5 g) frakcionáltuk (főpárlat $fp._7 = 143$—146 C°, $n_D^{25} = 1{,}4871$; 36,5 g), majd éterből kétszer átkristályosítottuk. Op.: 51 C° (27,5 g, termelés: 53%).

Analízis ($C_7H_{14}O_2$, 130,18):
Számított: C: 64,58%, H: 10,84%
Talált: C: 64,80%, H: 10,77%[3]
Di-p-nitro-benzoát op.: 134 C°[12]

Ha 16,45 g (0,12 mól) cisz-2-oximetil-ciklohexanolt (I) 65 ml absz. etanolban oldott 19,0 (0,12 mól) p-nitro-benzaldehiddel 0,5 ml konc. kénsav jelenlétében 3 órán át forraltunk, lehűlésre 26,7 g (81%) halványzöldes kristályok alakjában vált ki az I p-nitro-benzilidén vegyülete [cisz-8-(p-nitro-fenil)-7,9-biszoxa-biciklo[4.4.0]dekán]. Op.: 57—70 C°. 96%-os etanolból kristályosítva 20,9 g (66%) tiszta terméket nyertünk. Op.: 82—84 C°. Keverék-olvadáspontja a megfelelő transz-izomerrel: 57—59 C°.

Analízis ($C_{14}H_{17}O_4N$, 263,35):
Számított: C: 63,84%, H: 5,34%
Talált: C: 64,06%, H: 5,53%

transz-2-Oximetil-ciklohexanol (II)

480 g (5,8 mól) ciklohexénből kiindulva *Matti* szerint[10] végeztük a reakciót. A nyersterméket frakcionáltan desztilláltuk, és a negyedik frakciót (392 g; $fp._6 = 103$—107°; $n_D^{24} = 1{,}4550$), a transz-2-oximetil-ciklohexanol mono- és diacetátjának keverékét Zemplén-féle dezacetilezési módszerrel[11] alakítottuk át a megfelelő diollá.

Analízis ($C_{11}H_{18}O_4$, 214,14; II-diacetát):
Számított: C: 61,64%, H: 8,47%
Talált: C: 62,83%, H: 9,10%

8 g fémnátriumot oldottunk 800 ml absz. metanolban, majd hozzáadtuk a fenti anyagot (392 g). Egy órán keresztül vízfürdőn forraltuk, majd a metanolt ledesztilláltuk, a maradékot éterben (1200 ml) felvettük, vízzel többször átráztuk, szárítottuk és desztilláltuk. A fő frakciót további tisztítás nélkül ($fp._3 = 105$—110°; 288 g; termelés: 38,2%, a kiindulási ciklohexénre számítva[3, 10, 12]) használtuk fel a monotozilát (IV) készítéséhez.

Analízis ($C_7H_{14}O_2$, 130,18):
Számított: C: 64,58%, H: 10,84%
Talált: C: 64,98%, H: 10,72%
Di-p-nitro-benzoát op.: 98 C°[12]

Ha a cisz-diolnál (I) leírt módon a fenti vegyületet (II) p-nitro-benzaldehiddel reagáltattuk, 72 C°-on olvadó nyers (59%) és átkristályosítva 82 C°-on olvadó II p-nitro-benzilidén-vegyületet nyerünk [transz-8-(p-nitro-fenil)-7,9-biszoxa-biciklo[4.4.0]dekán]. Keverék-olvadáspontja a megfelelő cisz-izomerrel 56—59°.

Analízis ($C_{14}H_{17}O_4N$, 263,35):
Számított: C: 63,84%, H: 6,54%
Talált: C: 64,20%, H: 7,02%

cisz-2-p-Toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanol (III)

10 g (0,077 mól) cisz-2-oximetil-ciklohexanolt (I) 20 ml absz. piridinben oldottunk, és 0 C°-on apró részletekben hozzáadtunk 16,06 g (0,08 mól) p-toluol-szulfo-kloridot 50 ml absz. piridinben oldva. Egy óra után szobahőmérsékleten hagytuk állni további 24 órán át. A kivált piridin-hidrokloridot leszűrtük, majd a piridines oldatot 60 ml kloroformban felvettük, vízzel, 3 n sósavval, majd ismét vízzel mostuk. Az organikus fázist szárítottuk, majd az oldószert ledesztilláltuk. A visszamaradó sárgás színű olajos termék néhány óra után átdermedt. Éterből háromszor átkristályosítva tiszta cisz-2-p-toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolt (III) nyertünk (17,1 g; 78,4%). Op.: 59 C°.

Analízis ($C_{14}H_{20}O_4S$, 284,36):
Számított: C: 59,12%, H: 7,05%
Talált: C: 59,19%, H: 6,99%

cisz-2-Trimetil-aminometil-ciklohexanol-p-toluol-szulfonát (IX)

1 g (0,0035 mól) 2-p-toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolt (III) oldottunk 20 ml benzolos trimetil-amin-oldatban (5,2% trimetil-amin-tartalom), majd a reakcióelegyet 80 C°-on tartottuk 10 órán keresztül bombacsőben. Lehűlés után a kivált kvaterner sót kiszűrtük, éterrel mostuk, majd etanol—éterből kristályosítottuk. Op.: 143 C°. (1,02 g; 85,1%.)

Analízis ($C_{17}H_{29}O_4NS$, 343,47):
Számított: C: 59,44%, H: 8,51%
Talált: C: 59,25%, H: 8,50%

transz-2-p-Toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanol (IV)

A cisz-vegyület (III) előállításánál leírt módon eljárva 10 g (0,077 mól) transz-2-oximetil-ciklohexanolból (III), éterből való háromszori átkristályosítás után 14,3 g tiszta transz-2-p-toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolt (IV) nyertünk (66%). Op.: 75—76 C°.

Analízis ($C_{14}H_{20}O_4S$, 284,36):
Számított: C: 59,12%, H: 7,05%
Talált: C: 59,35%, H: 6,70%[3]

transz-2-trimetil-aminometil-ciklohexanol-p-toluol-szulfonát (XI)

A cisz-vegyület (IX) előállításánál leírt módon eljárva 0,83 g (69%) tiszta transz-kvaterner sót (XI) nyertünk. Op.: 196 C°.

Analízis ($C_{17}H_{29}O_4NS$, 343,47):
Számított: C: 59,44%, H: 8,51%
Talált: C: 59,62%, H: 8,62%

cisz-7-Oxa-biciklo[4.2.0]*oktán* (V)

1,000 ml-es csepegtetőtölcsérrel, vízgőz-bevezetővel és desztillálófeltéttel ellátott három nyakú lombikba bevittünk 200 g kálium-hidroxidot 100 ml vízben oldva. A tömény kálium-hidroxid-oldatot tartalmazó lombikot 150—160 C°-os olajfürdőben tartottuk, és intenzív vízgőz-bevezetés mellett 120 g (0,425 mól) cisz-2-p-toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanol (III) éteres oldatát (560 ml éter) csepegtettük be a lombikba 50 perc alatt. Becsepegtetés után a desztillátumot az éteres fázistól elválasztottuk, majd a vizes fázist néhányszor extraháltuk éterrel. Az éteres fázisokat egyesítettük, nátrium-szulfáton szárítottuk, majd az étert 50 C°-os vízfürdőből ledesztilláltuk. A maradék jellemző szagú folyadék (36 g; 72%). Két reakcióból nyert olajat (73 g) 25 cm-es, üvegspirállal töltött kolonnán frakcionáltuk. A fő frakció (55,5 g, 58% $fp._{29} = 75$ C°; $n_D^{24} = 1{,}4642$; $d^{24} = 0{,}9692$) az analízis adatai alapján cisz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktánnak (V) bizonyult.

Analízis ($C_7H_{12}O$, 112,0):
Számított: C: 74,94%, H: 10,77%
Talált: C: 75,04%, H: 10,37%

Az infravörös spektrumban 950 cm^{-1}-nél erős, 1730 és 3060 cm^{-1} hullámszámnál gyenge abszorpció volt észlelhető. Az utópárlatot újra desztilláltuk és 6,7 g (7%) 2-metilén-ciklohexanolt (VI) nyertünk. $Fp._{760} = 184$ C°; $n_D^{20} = 1{,}4843$.

Analízis ($C_7H_{12}O$, 112,17):
Számított: C: 74,94%, H: 10,77%
Talált: C: 75,10%, H: 10,62%

Aktív hidrogén:
Számított: 0,80%
Talált: 0,83%

Mikrohidrogénezés: 1 mól H_2-felvétel

p-Nitro-benzoát: op.: 62 C°
Analízis ($C_{14}H_{15}O_4N$, 261,13):
Számított: C: 64,34%, H: 5,30%
Talált: C: 64,18%, H: 5,52%

Hasonló eredményhez jutottunk akkor is, ha 14 g cisz-2-p-toluol-szulfonil-oximetil-ciklohexanolt (III) összekevertünk 4 g finoman porított kálium-hidroxiddal, és a keveréket tartalmazó lombikot 20 percen keresztül 140—160 C°-os olajfürdőben tartottuk. Az enyhe vákuumban kidesztillált anyag súlya 3,2 g (58%) volt, amely ismételt desztilláció után azonosnak mutatkozott az előző úton nyert cisz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktánnal. $n_D^{24} = 1{,}4638$.

Analízis ($C_7H_{12}O$, 112,17):
Számított: C: 74,94%, H: 10,77%
Talált: C: 74,78%, H: 10,43%

transz-7-Oxa-biciklo[4.2.0]*oktán* (VII)

A cisz-módosulatnál (V) leírt módon jártunk el azzal a különbséggel, hogy a becsepegtetést 100 perc alatt haj-

tottuk végre. A desztillátumból 28 g (58%) jellemző szagú folyadékot izoláltunk. Két reakcióból nyert olajat (55 g) 25 cm-es kolonnán frakcionáltuk.

A) *frakció:* 13,5 g, 14,2%; fp.$_{760}$ = 157—158 C°; n_D^{18} = 1,4598.

Analízis ($C_7H_{12}O$, 112,17):
Számított: C: 74,94%, H: 10,77%
Talált: C: 74,85%, H: 10,62%
Talált molekulasúly: 112,0

Az infravörös spektrumban 950 cm^{-1}-nél erős, 1640, 1730 és 3080 cm^{-1}-nél gyenge abszorpciós sáv volt észlelhető. A fenti adatok alapján az A) frakció transz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán (VII).

B) *frakció:* 12,0 g, 12,7%; fp.$_{760}$ = 184 C°; n_D^{20} = = 1,4843.

Analízis ($C_7H_{12}O$, 112,17):
Számított: C: 74,94%, H: 10,77%
Talált: C: 75,05%, H: 10,58%

Aktív hidrogén:
Számított: 0,80%
Talált: 0,82%

Mikrohidrogénezés: 1 mól H_2-felvétel

p-Nitro-benzoát op.: 62 C°
Analízis ($C_{14}H_{15}O_4N$, 261,13):
Számított: C: 64,34%, H: 5,30%
Talált: C: 64,24%, H: 5,44%

A fenti adatok alapján a B) frakció 2-metilén-ciklohexanol (VI).

C) *frakció:* 20,7 g, 21,8%; fp.$_3$ = 156—158 C°; n_D^{21} = = 1,4958.

Analízis ($C_{14}H_{24}O_2$, 224,33):
Számított: C: 74,94%, H: 10,77%
Talált: C: 75,10%, H: 10,48%
Talált molekulasúly: 225,0

Aktív hidrogén:
Számított: 0,44%
Talált: 0,50%

Mikrohidrogénezés: 1 mól H_2-felvétel

3,5-Dinitro-benzoát op.: 73—74 C°
Analízis ($C_{21}H_{26}O_7N_2$, 418,32):
Számított: C: 60,25%, H: 6,26%
Talált: C: 60,65%, H: 6,10%

A fenti adatok alapján a C) frakcióban levő anyag nagy valószínűséggel a VIII formulával írható le.

cisz-7-Oxa-biciklo[4.2.0]*oktán* (V) *reakciója p-toluol-szulfonsavval és a keletkezett termék reakciója trimetil-aminnal*

1 g (0,008 mól) cisz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktánt oldottunk 25 ml absz. éterben, majd hozzáadtunk 1,54 g (0,008 mól) p-toluol-szulfosavat. A reakcióelegyet 5 órán át kevertük szobahőmérsékleten, majd egy éjszakán át állni hagytuk. Az éteres oldatot 5 ml híg nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal átráztuk, nátrium-szulfáton szárítottuk, majd bepároltuk. Az enyhén barnás színű, sűrű olajos maradékot (2,34 g) 30 ml benzolos trimetil-amin-oldatban (5,2% trimetil-amin-tartalom) oldottuk, a reakcióelegyet bombacsőben 10 órán keresztül 75—80 C°-on tartottuk. Lehűlés után a keletkezett kvaterner sókeveréket (1,96 g) kiszűrtük, éterrel mostuk és etanolból kétszer átkristályosítottuk. Op.: 188 C°.

Analízis ($C_{17}H_{29}O_4NS$, 343,47):
Számított: C: 59,44%, H: 8,51%
Talált: C: 59,69%, H: 8,40%

Az átkristályosított termék papírkromatográfiás analízis alapján egységes. A kapott folt R_f-értéke 0,57, színe sárgás ibolya, míg a nyerstermék Dragendorff-reagenssel való előhíváskor két jól definiált és különböző színű foltot adott. R_f-értékek: 0,57 és 0,49. A második folt R_f-értéke (0,49), és színe azonos a közvetlenül III-ból előállított cisz-2-trimetil-aminometil-ciklohexanol-p-toluol-szulfonát (IX) R_f-értékével és előhívás után mutatott színével (0,49, narancssárga). A fentiek alapján a keverékből izolált anyag nagy valószínűséggel a 2-oximetil-trimetil-amino-ciklohexán-p-toluol-szulfonátjának cisz-, esetleg transz-módosulata (X).

transz-7-Oxa-biciklo[4.2.0]*oktán* (VII) *reakciója p-toluol-szulfosavval és a keletkezett termék reakciója trimetil-aminnal*

1 g (0,008 mól) transz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktánból (VII) kiindulva a reakciót a cisz-módosulatnál leírt módon végeztük el. A trimetil-aminnal végrehajtott reakció után 1,52 g kvaterner só keveréket szűrtünk ki, amely etanolból kétszer átkristályosítva 157 C°-on olvad.

Analízis ($C_{17}H_{29}O_4NS$, 343,47):
Számított: C: 59,44%, H: 8,51%
Talált: C: 59,60%, H: 8,45%

Az átkristályosított termék papírkromatográfiás analízis alapján egységes. A kapott folt R_f-értéke 0,58, színe sárgás ibolya, míg a nyerstermék két jól definiált és különböző színű foltot adott Dragendorff-reagenssel való előhíváskor. R_f-értékek 0,58 és 0,54. A második folt R_f-értéke (0,54) és színe azonos a közvetlenül IV-ből előállított transz-2-trimetil-aminometil-ciklohexanol-p-toluol-szulfonát (XI) R_f-értékével és előhívás után mutatott színével (0,54, narancssárga). A fentiek alapján a keverékből izolált anyag nagy valószínűséggel a 2-oximetil-trimetil-amino-ciklohexán p-toluol-szulfonátjának transz-, esetleg cisz-módosulata (XII).

A papírkromatográfiás analízis kivitele. Leszálló futtatást végeztünk 20 C°-on Whatman-1 papírt használva. A papírt előzőleg 6 n sósav és 1 n ammónium-klorid 6 : 1 elegyével kétszer impregnáltuk. A kvaterner só keverékéből 130 μg, az autentikus (IX és XI), valamint a keverékből izolált (X és XII) vegyületekből 75—75 μg-ot vittünk fel a papirosra. A futtatást 36 órán keresztül végeztük n-butanol—2 n sósav — víz 8 : 1 : 1 arányú elegyével. A Dragendorff-reagenssel való előhíváskor a foltok megjelenési sebessége és színe különböző volt (l. táblázatot).

Köszönettel tartozunk *Milán Horák*nak (Csehszlovák Tudományos Akadémia, Kémiai Intézet, Prága) az infravörös felvételek elkészítéséért és értékeléséért. A mikroanalíziseket *L. Láng Kornélia* és *B. Bozóki Gizella* végezték, akiknek ez úton fejezzük ki köszönetünket.

Jelen munka a Magyar Tudományos Akadémia és a Kőbányai Gyógyszerárugyár támogatásával készült.

Összefoglalás

A szerzők leírták a cisz- és transz-7-oxa-biciklo[4.2.0]oktán előállítását és szerkezetigazolását.

Chemistry of Trimethylene Oxide Derivatives I. Cis- and Trans-7-Oxabicyclo[4.2.0]Octane.

Ö. Kovács, Z. Tuba, I. Weisz and *Gy. Schneider*

The synthesis and establishment of configuration of cis- and trans-7-oxa-bicyclo[4.2.0]octane is described.

Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete.
Érkezett: 1962. V. 22.

A cetil-metakrilát polimerizációja

HARDY GYULA, NYITRAI KÁROLY, FEDOROVA NATÁLIA és KOVÁCS GÁBOR

A metakrilsav és észterei polimerizációkinetikai vizsgálata fontos adatokat szolgáltathat a reakcióképesség és kémiai szerkezet kapcsolatának megértéséhez. Ilyen polimerizációkinetikai vizsgálat a metil-,[1–5] propil-,[6] n-butil-,[7–9] izo-butil-[9] és terc-butil[10]-származékok esetében ismeretes, tehát elméletileg érdekesnek ígérkezett olyan nagy szénatomszámú alkohol, mint a cetilalkohol (C = 16) metakrilsavas észterének alapos polimerizációkinetikai vizsgálata és viselkedésének összehasonlítása a fenti monomerekkel. A cetil-metakrilát polimerjei és kopolimerjei iparilag is fontosak, mint kenőolajok viszkozitását és viszkozitási indexét növelő adalékanyagok.

A cetil-metakrilátra vonatkozó irodalom igen szűkszavú. Mindössze két közlemény ismeretes. Az egyikben[11] a monomer néhány fizikai állandóját közlik, a másikban[12] pedig megállapítják, hogy a cetil-metakrilát a vizsgált körülmények között (monomerre számított 0,5% benzoil-peroxiddal 75 C°-on 48 órát, illetve 100 C°-on 24 órát melegítve) nem polimerizál. Cetil-metakrilát kopolimerek előállításáról több közlemény[13–15] jelent meg, de ezekben inkább az ipari alkalmazás, kenőolajok viszkozitását és viszkozitási indexét növelő adalékanyag előállítása szempontjából vizsgálták a kérdést.

Kísérleti rész

Monomer. A kereskedelmi monomer cetil-metakrilátot (a fűzfői Nitrokémia gyártmánya) a felhasználás előtt háromszor desztilláltuk. A polimerizációs vizsgálatokra a 2 torr-os vákuumban 178 C°-on forró frakciót használtunk fel. Jellemző adatai: dermedéspontja: 15 C°, $d_{20}^{25} = 0{,}8658$, $n_D^{25} = 1{,}4498$. Számított $MR_D = 96{,}35$, kísérleti $MR_D = 96{,}34$, elszappanosítási szám alapján számított monomertartalom 100,31%.

Analízis:
Számított: C: 77,35%, H: 12,33%
Talált: C: 77,76%, H: 12,40%

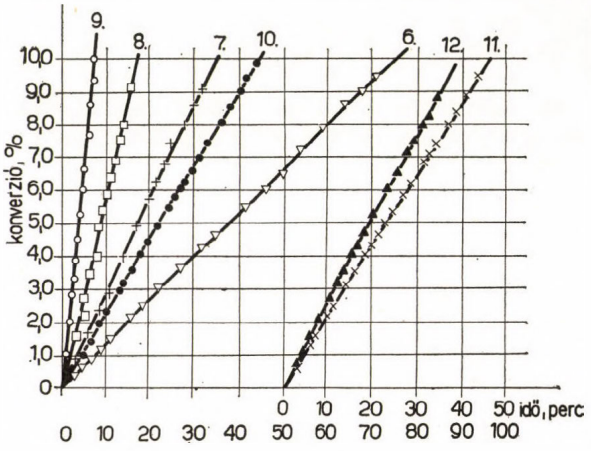
Iniciátor. Benzoil-peroxidot használtunk, amelyet felhasználás előtt kloroformban oldottunk és éterrel kicsaptuk. Kétszer megismételve az eljárást, vákuumban szárítottuk szobahőmérsékleten.

Polimerizáció. A polimerizációt kb. 20 ml-es dilatométerampullákban végeztük, amelyek 1,5 ml-es kalibrált nyak részén 0,005 ml térfogatcsökkenés követlenül leolvasható volt. Az ampullákat megtöltöttük, tartalmukat megfagyasztottuk, evakuálás után oxigénmentes nitrogénnel megtöltöttük, és a monomert felolvadni hagytuk. Ezt a műveletet háromszor megismételtük, majd az ampullákat leforrasztottuk. A polimerizációt mintegy 10%-os átalakulás után hirtelen lehűtéssel megállítottuk, majd a befagyasztott reakcióelegyet könnyűbenzinben oldottuk, és acetonba csepegtetve csaptuk ki a polimert vibro-keverő alkalmazásával. A polimert leszűrtük, és 25 C°-on vákuumban szárítottuk állandó súlyig. A polimerek dermedési hőmérséklete (T_d) 20—25 C° között volt.

Molekulasúly-meghatározás. A polimerek molekulasúlyát 0,1—0,6 g/100 ml-es koncentrációjú n-heptános oldatban mértük 25 C°-on, $[\eta] = 3{,}51 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}56}$ egyenlet szerint[16].

A kísérleti eredmények értékelése

A cetil-metakrilát 50, 60, 70 és 80 C°-on benzoil-peroxiddal iniciált polimerizációjának kinetikáját az 1. ábrán, a vonatkozó adatokat pedig az 1. táblázatban mutatjuk be.



1. ábra
A cetil-metakrilát polimerizációkinetikája
(A megfelelő adatok az 1. táblázatban)

A cetil-metakrilát polimerizációjában, amint ez a 2. ábrán látható, nem figyelhető meg az akrilátokra és metakrilátokra jellemző mértékű polimerizációgyorsulás 20—30%-os konverzió után, hanem mintegy 66%-ig lineáris az átalakulás—idő

[1] *M. H. Mackay* and *H. W. Melville :* Trans. Faraday. Soc., *45.* 323. 1949.
[2] *M. S. Matheson, E. B. Bevilacqua, E. E. Auer* and *E. J. Hart :* J. Amer. Chem. Soc., *71.* 497. 1949.
[3] *B. R. Chinmayanandam* and *H. W. Melville :* Trans. Faraday. Soc., *50.* 73. 1954.
[4] *H. Sz. Bagdaszarjan :* A gyökös polimerizáció elmélete. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1961. 112—115. o.
[5] *J. L. O'Brien* and *F. Gornick :* J. Amer. Chem. Soc., *77.* 4757. 1955.
[6] *G. M. Burnett, P. Evans* and *H. W. Melville :* Trans. Faraday Soc., *49.* 1105. 1953.
[7] *G. M. Burnett, P. Evans* and *H. W. Melville :* Trans. Faraday Soc., *49.* 1096. 1953.
[8] *B. Matyska, J. Kössler, V. Srajer :* Coll. Czechoslov. Chem. Comm., *23.* 1456. 1958.
[9] *A. S. Nair* and *M. S. Muthana :* Makromol. Chem., *47.* 114. 1961.
[10] *D. H. Grant* and *N. Grassie :* Trans. Faraday Soc., *55.* 1042. 1959.
[11] *C. E. Rehberg* and *C. H. Fisher :* Ind. and Eng. Chem., *40.* 1429. 1948.
[12] *M. M. Koton, F. Sz. Florinszkij :* Zs. Obscs. Him., *21.* 1841. 1951.
[13] *Kovács L.* és *Bácskai R. :* Policetilmetakrilát előállítása. Műanyagipari Kutató Intézet Közleménye, Budapest, 1955.
[14] *Péchy L.* és *Korcsog A. :* A Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, *3.* 145. 1959.
[15] *Pogány L. :* Freiberger Forschungshefte, *A 196.* 307.
[16] *Chien Jen-Yuan, Shih Liang-Ho :* Z. physik. Chem., *207.* 60. 1957.

1. táblázat

Cetil-metakrilát polimerizációja

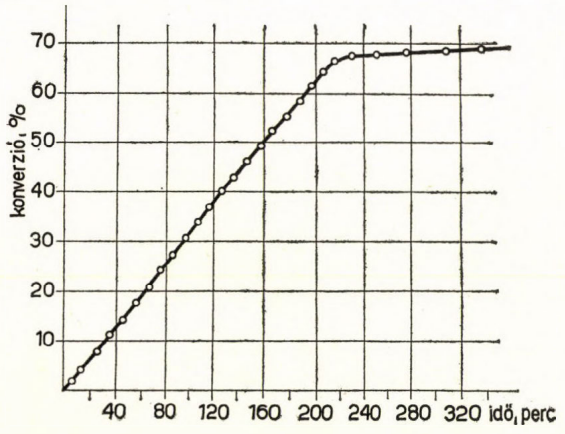
Szám	Hőmérséklet, C°	[Cetil-metakrilát], mól/l	[Benzoil-peroxid] · 10^4, mól/l	$V_{br} \cdot 10^5$ mól/l · s	$[\eta]$	$\frac{1}{P} \cdot 10^5$
6.	70	2,699	2,03	5,99	3,45	2,31
7.	70	2,699	7,77	12,80	3,05	2,87
8.	70	2,699	29,20	25,70	2,80	3,34
9.	70	2,699	121,00	59,90	1,60	9,09
12.	50	2,739	132,00	10,10	—	—
10.	60	2,718	29,60	10,30	—	—
11.	80	2,678	1,98	12,00	—	—

2. táblázat

Metakrilsav-észterek polimerizációkinetikai adatai

Monomer	t, C°	$k_i \cdot 10^6$	$\frac{k_n}{k_z^{1/2}}$	k_p	$k_t \cdot 10^{-6}$	E_{br}	$E_n - 1/2\ E_z$	$C_M \cdot 10^5$	Irodalom
Metil-metakrilát	24,0		0,038	310	66		3,9		1
	30,0		0,058	286	24,4		4,6	0,0259	2
	60,0		0,120	734	37,4			6,25	2
	24,0		0,075	513	47		3,6		3
	60,0		0,125			19,5	4,1		4
	60,0							0,7	5
Propil-metakrilát	30,0	0,0428*	0,070	467	45				6
n-Butil-metakrilát	30,0	0,0328*	0,116	362	10	15,4	4,1		7
	50,0	0,81	0,148			19,9	4,5	5,4	8
	59,8	2,452	0,196					1,4	9
izo-Butil-metakrilát	59,8	3,152	0,180					1,4	9
terc-Butil-metakrilát	25,0		0,095				3,9	3,5**	10
Cetil-metakrilát	30,0		0,065	98	3***				ez a közlemény
	70,0	3,09	1,080			17,8	2,5	1,4	

* Azo-bisz(izo-butironitril) iniciátor.
** 70 C°-on.
*** [19] munkából véve.



2. ábra
A cetil-metakrilát polimerizációkinetikája nagy átalakulásig 70 C°-on

összefüggés. Metil-metakrilát polimerizációjában pl. a lánczárás a polimerizáció kezdeti szakaszától, a láncnövekedés viszont csak kb. 90% konverziótól kezdve függ a diffúziótól. A cetil-metakrilát esetében viszont — részben a monomermolekula nagy mérete, részben pedig az elegy nagy viszkozitása miatt — a láncnövekedés is valószínűleg már a polimerizáció korábbi szakaszán diffúziótól függővé válhat. Állandó polimerizációsebességnél így a

$$V_{br} = \frac{k_i^{1/2} \cdot k_n}{k_z^{1/2}} [M]\,[I]^{1/2} \qquad (1)$$

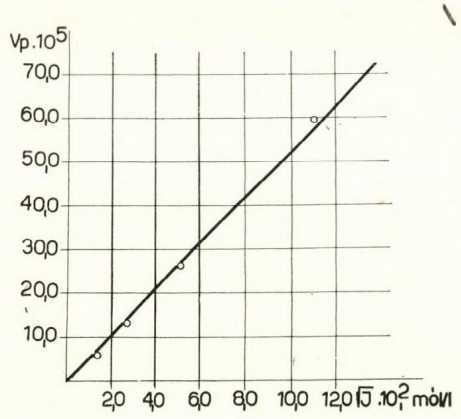
egyenletben $k_z^{1/2}$ csökkenését k_n [M] csökkenése ellensúlyozza (V_{br} = a polimerizáció bruttó sebessége, k_i, k_n, k_z = az iniciálási, láncnövekedési és lánczáródási elemi reakciók sebességi állandói, [M] = a monomer, [I] = az iniciátor koncentrációja). Ilyen magyarázat mellett szól az is, hogy a polimerizáció már kb. 70% konverzión teljesen megáll, mert a viszonylag nagy molekulájú cetil-metakrilát monomermolekula teljesen elveszíti mozgási lehetőségét, nem diffundálhat a viszkózus közegben a makrogyökökhöz.

A 3. ábrán látható, hogy a polimerizáció sebessége az iniciátor koncentrációjának négyzetgyökével arányos.

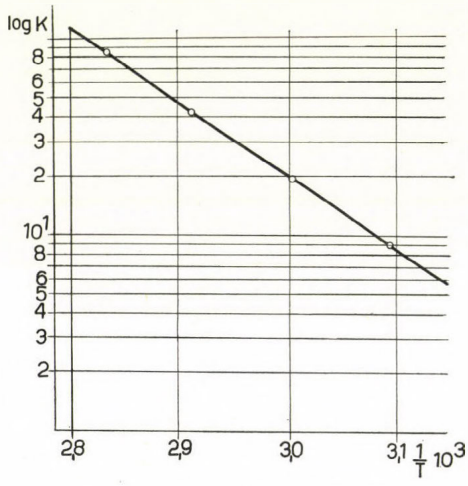
A 4. ábrán látható a polimerizáció bruttó sebességének függése a hőmérséklettől. Az ebből meghatározható bruttó aktiválási energia értéke 17,18 kcal/mól.

A polimerizáció bruttó aktiválási energiája az (1) egyenlet alapján:

$$E_{br} = 1/2\,E_i + E_n - 1/2\,E_z \qquad (2)$$



3. ábra
Cetil-metakrilát polimerizációsebességének függése a benzoil-peroxid koncentrációjától



4. ábra
Cetil-metakrilát polimerizációsebességének függése a hőmérséklettől

ahol E_i, E_n és E_z az iniciálási, láncnövekedési és lánczáródási elemi reakciók aktiválási energiája. Az irodalomból ismeretes E_i értéke benzoil-peroxiddal iniciált metil-metakrilát polimerizáció esetében, $E_i = 29{,}6$ kcal/mól,[4] tehát

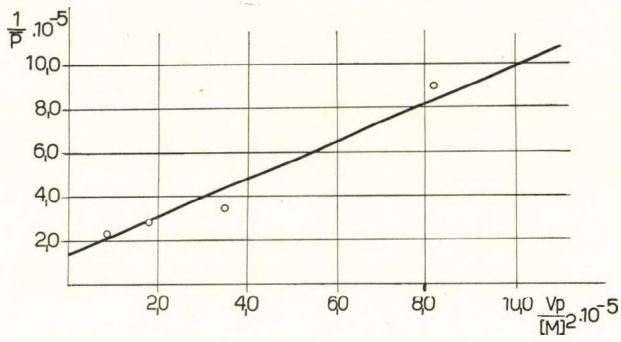
$$E_n - 1/2\, E_z = 2{,}4 \text{ kcal/mól} \qquad (3)$$

Ez az érték jól egyezik a γ-sugárzással iniciált sugárzásos polimerizációban nyert 2,5 kcal/mól értékkel,[17] ahol is közvetlenül az $E_n - 1/2E_z$ értéket tudjuk meghatározni, mivel sugárzásos iniciálás esetében $E_i = 0$.

A gyökös polimerizációs folyamatokra, ha a lánczáródási reakció főleg diszproporcionálódás útján megy végbe, mint ez a metakrilsav-észtereknél általában tapasztalt tény, érvényes az alábbi összefüggés:[9]

$$\frac{1}{P} = C_M + \frac{k_z}{k_n^2} = \frac{V_{br}}{[M]^2} \qquad (4)$$

ahol P = a képződött polimer átlagos polimerizációs foka, C_M = a monomer molekulára történő láncátvitel állandója. Ennek az összefüggésnek alapján az 5. ábrán az egyenes tengelymetszete adja meg a C_M értékét, az egyenes iránytangense pedig a $\frac{k_z}{k_n^2}$ értéket. Ennek segítségével az (1) egyenletből meghatározható az iniciálási elemi reakció sebességi állandója (k_i). Miután ismerjük



5. ábra
Cetil-metakrilát molekulasúlyának függése a polimerizációsebességtől

a benzoil-peroxid bomlási sebességét (k_d), 70 C°-on metil-metakrilátban[18] megkaphatjuk az iniciálási folyamat sebességét (v_i).

$$2\, k_i [I] = V_i = 2\, k_d \cdot f \cdot [I] \qquad (5)$$

Ezeknek az adatoknak ismeretében kiszámítható az f, az ún. gyökhasznosítási tényező értéke. A 70 C°-on mért kinetikai adatokból meghatározható értékeket a 2. táblázatban tüntetjük fel az irodalomból ismert egyéb metakrilsav-észterek megfelelő adataival együtt.

A metil-metakrilát benzoil-peroxiddal iniciált polimerizációjában 60 C°-on $f = 0{,}60$.[4] Méréseinkből a cetil-metakrilát benzoil-peroxiddal iniciált polimerizációjában 70 C°-on $f = 0{,}14$. Ez az érték nagyon kicsi, amelyhez hasonló tömbpolimerizációra az irodalomból nem ismeretes. A nagyon kis f érték azzal magyarázható, hogy a metil-metakrilát és a cetil-metakrilát viszkozitása 70 C°-on, vagyis a polimerizáció hőmérsékletén (saját mérési adat) 0,34, illetve 3,18 centipoise, vagyis a cetil-metakrilát viszkozitása majd tízszer nagyobb, mint a metil-metakriláté. A cetil-metakrilát monomer közegként nagyon viszkózus, és a benzoil-peroxid-molekulák termikus bomlásakor viszonylag „erős falú kalitkát" alkot az in statu nascendi gyökpárok körül. Így a gyökpárok nagy részén primer rekombináció megy végbe, mielőtt még a gyökök egymástól eldiffundálni és így polimerizációt iniciálni tudnának.

A cetil-metakrilát monomer tízszeres abszolút viszkozitása a metil-metakrilátéhoz képest az egész polimerizációs folyamat kinetikáját is meghatározza. (A kémiai reakciósebesség egyik fontos meghatározó tényezője a reagáló részecskék diffúziós együtthatója, amelyet a nagy viszkozitás és a nagy molekulasúly jelentősen befolyásol.)

[17] *Hardy Gy., Kovács G., Fedorova N.* és *Nyitrai K.*: publikálás alatt.

[18] *H. Sz. Bagdaszarján, R. J. Miljutyinszkaja*: Zs. Fiz. Him., *27*. 420. 1953.

A 2. táblázatból látható, hogy a cetil-metakrilát esetében kapott kinetikai értékek nagyjából megegyeznek a kisebb szénatomszámú alkoholok metakrilsavas észterei esetében kapott értékekkel, ami a $\frac{k_n}{k_z^{1/2}}$, E_{br} és C_M értékeket illeti. A k_i értéke mintegy fele annak, amit az n-butil-metakrilát k_i értékének hőmérséklet-változásából várni lehetne

Megvizsgáltuk szén-tetraklorid és izo-propil-benzol hatását a cetil-metakrilát polimerizációjára (3. és 4. táblázat és 6. ábra). Izo-propil-benzol esetében a láncátviteli állandó értéke ($C = 20{,}5 \cdot 10^{-5}$) nagyobb, mint szén-tetrakloridéban ($C = 9{,}83 \cdot 10^{-5}$). Ez a jelenség arra mutat, hogy a láncátviteli állandó értéke szempontjából a láncátviteli reakcióban részt vevő atom kötési

3. táblázat

Cetil-metakrilát polimerizációja szén-tetraklorid jelenlétében 70 C°-on

Szám	[Cetil-metakrilát], mól/l	[Benzoil-peroxid] · 10^3, mól/l	[Szén-tetraklorid], mól/l	$\frac{[\text{Szén-tetraklorid}]}{[\text{Cetil-metakrilát}]}$	$[\eta]$	$\frac{1}{P} \cdot 10^5$
20.	2,699	3,06	—	—	2,41	4,40
21.	2,566	3,04	0,480	0,187	1,95	6,38
22.	2,426	3,14	0,984	0,405	1,69	8,24
23.	2,377	3,08	1,323	0,556	1,50	10,20
24.	2,056	2,97	2,328	1,130	1,18	15,60

4. táblázat

Cetil-metakrilát polimerizációja izo-propil-benzol jelenlétében 70 C°-on

Szám	[Cetil-metakrilát] mól/l	[Benzoil-peroxid] · 10^3 mól/l	[Izo-propil-benzol], mól/l	$\frac{[\text{Izo-propil-benzol}]}{[\text{Cetil-metakrilát}]}$	$[\eta]$	$\frac{1}{P} \cdot 10^5$
25.	2,699	3,01	—	—	2,38	4,52
26.	2,634	3,13	0,171	0,0645	2,00	6,19
27.	2,570	3,03	0,335	0,130	1,81	7,34
28.	2,458	2,88	0,627	0,255	1,53	9,94
29.	2,328	2,95	0,963	0,413	1,39	11,70
30.	2,052	3,11	1,679	0,818	0,98	21,90

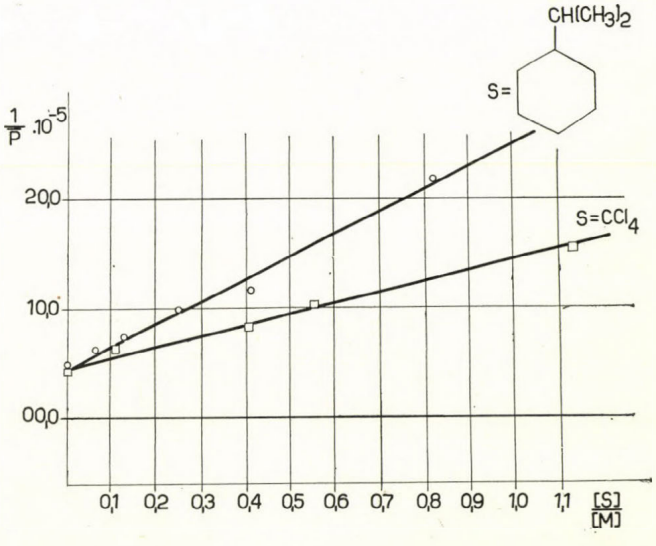
Matyska és munkatársai,[8] valamint *Nair* és munkatársa[9] mérési eredményei alapján. Az $E_n - \frac{1}{2} E_z$ értéke is kisebb, mint a többi metakrilsav-észterre mért értékek. Ennek valószínű magyarázata az a körülmény, hogy a nagy térfogatú szubsztituens miatt a lánczáródási elemi reakció aktiválási energiája mintegy 2—3 kcal · mól^{-1}-lal nagyobb, mint a kisebb szubsztituenseket viselő metakrilsav-észtereké. A cetil-metakrilát $\frac{k_n}{k_z^{1/2}}$ értékének változását a hőmérséklet függvényében az alábbi összefüggés adja meg:

$$\frac{k_n}{k_z^{1/2}} = 42{,}3 \exp\left[-\frac{2500}{RT}\right] \qquad (6)$$

Ebből számítottuk ki a 30 C°-ra vonatkozó értéket. *Dobó* és munkatársa[19] a cetil-metakrilát k_z-értékének közelítő meghatározását ismertette, és ezt az értéket felhasználva meghatároztuk a k_n értékét. A 2. táblázatból látható, hogy a várakozásnak megfelelően a láncnövekedési és lánczáródási elemi reakciók sebességi állandói cetil-metakrilát esetében valóban egy nagyságrenddel kisebbek, mint az 1—4 szénatomszámú alkoholok metakrilsav-észtereire meghatározott értékek.

[19] *J. Dobó, K. Friese :* Plaste und Kautschuk, *9.* 188. 1962.

energiáján kívül (a C—Cl kötés energiája kisebb, mint a C—H kötésé) még valószínűleg a gyökök polaritása is fontos tényező, mivel általában a CCl_4 szokott aktívabb láncátvivő ágens lenni.



6. ábra
Cetil-metakrilát molekulasúlya változó mennyiségű szén-tetraklorid, illetve izo-propil-benzol jelenlétében (A megfelelő adatok a 3., illetve 4. táblázatban)

Összefoglalás

1. Vizsgáltuk cetil-metakrilát benzoil-peroxiddal iniciált polimerizációjának kinetikáját 50, 60, 70 és 80 C°-on dilatometrikusan. A konverzió—idő összefüggés 66% átalakulásig lineáris, majd a polimerizáció megáll. Nem figyelhető meg az akril- és metakrilsav-észterekre jellemző mértékű gyorsuló szakasz.

2. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a polimerizáció kinetikáját nagymértékben meghatározza a cetil-metakrilát monomer metil-metakriláthoz képest tízszeres viszkozitása és nagy molekulasúlya. Ezért a láncnövekedési és lánczáródási elemi reakciók sebességi állandói egy nagyságrenddel kisebbek, a lánczáródási elemi reakció aktiválási energiája pedig 2—3 kcal/mól-lal nagyobb, mint a kisebb (1—4) szénatomszámú alkoholok metakrilsav-észtereire az irodalomból ismert megfelelő adatok. A közeg nagy viszkozitásával magyarázható a gyökhasznosítási tényező, az $f = 0{,}14$ nagyon kis értéke is.

3. Meghatároztuk a láncátviteli állandókat 70 C°-on szén-tetraklorid ($C = 9{,}83 \cdot 10^{-5}$) és izo-propil-benzol ($C = 20{,}5 \cdot 10^{-5}$) esetében.

The polymerization of the cethyl methacrylate. *Gy. Hardy, K. Nyitrai, N. Fedorova* and *G. Kovács*

1. The kinetics of the benzoyl peroxide initiated polymerization of cethyl methacrylate was investigated at 50, 60, 70, and 80° C by dilatometric method. The dependence between the conversion and the time is linear until 66% conversion, after this value the polymerization stops. An accelerating section be characteristic of the acrylic- and methacrylic acid esters can't be observed.

2. The viscosity of the monomer cethyl methacrylate in comparison with methyl methacrylate is tenfold greater. On the basis of the results of the measurments it may be established that this property and the high molecular weight of the monomer determines the polymerization kinetics. Therefore the rate constants of the elementary reactions of the chain propagation and chain termination are with one order of magnitude smaller —, the activation energy of the chain termination is with 2—3 kcal/mole greater than the soma values for the methacrylic acid esters of alcohols with lower (1—4) carbon-number known from the literature. The very small value of the coefficient of the initiation efficiency $f = 0{,}14$ is also explainable by the great viscosity of the medium.

3. The chain transfer coefficients were in the case of carbon tetrachloride ($C = 9{,}83 \cdot 10^{-5}$) and isopropyl benzene ($C = 20{,}5 \cdot 10^{-5}$) at 70° C determined.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. V. 30.

A kobalt(II)-aminopolikarbonsav-komplexek Cr(VI)-os oxidációjának mechanizmusa

(Előzetes közlemény)

BECK MIHÁLY, SERES ISTVÁN és BÁRDI ISTVÁN

Goto és *Kobayashi*[1] a fényelnyelés nagymértékű növekedését figyelte meg Co(II)- és Cr(VI)-etilén-diamin-tetraecetsav jelenlétében, gyengén savas közegben való reakciójakor és egy $[CoEDTE]_7\ Cr_2O_7$ összetételű „kettős komplex" képződését tételezte fel. A szerzők tapasztalatai szerint az oldatok állás közben lassan fakulnak, és a reakciónak negatív a hőmérsékleti koefficiense. Már tájékozódó kísérleteink is kimutatták, hogy ez az igen bonyolult reakció redoxifolyamat, és mechanizmusának tisztázása céljából összehasonlító vizsgálatokat végeztünk különböző aminopolikarbonsavakkal.

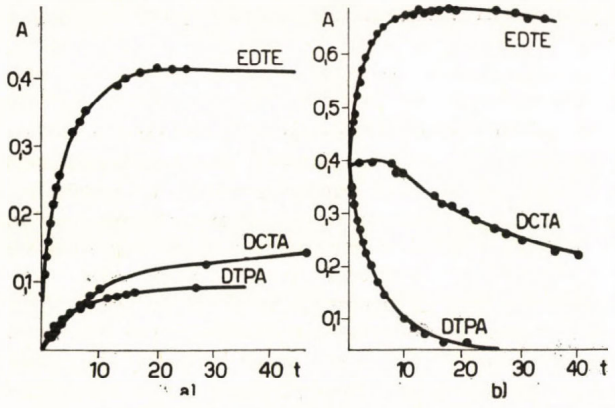
A reakciót spektrofotometriásan követtük, Beckman B spektrofotométert használva a fényelnyelés két különböző hullámhosszon való mérésére, és a reakció adott szakaszaiban a teljes látható spektrumot felvettük. A legtöbb kísérlet esetében a hőmérséklet 20 ± 1 C° volt. Az aktiválási energia meghatározására szolgáló kísérletekhez Unicam SP 500 termosztálható küvettatartóval ellátott spektrofotométert használtunk. Minden vegyszer p. a. minőségű volt. Kísérleteink során a következő aminokarbonsavakat használtuk: etilén-diamin-tetraecetsav (EDTE), 1,2-diaminociklohexán-tetraecetsav (DCTE) és dietilén-triamin-pentaecetsav (DTPE). Sikertelen kísérleteket végeztünk nitrilo-triecetsavval. Néhány tájékozódó kísérletet végeztünk az EDTE esetében képződő köztitermék elválasztására Dowex 2 anioncserélő gyantát alkalmazva.

A reakció végterméke mindhárom esetben a megfelelő Co(III)APK és Cr(III)APK komplex (APK: aminopolikarbonsav). A fényelnyelésmérésből származtatott reakciósebesség mindhárom esetben egyenesen arányos a Co(II)-, Cr(VI)- és APK-koncentrációval és maximumgörbe szerint változik a p_H-val. A sebesség mindhárom esetben $p_H = 1{,}8$-nél mutat maximumot. A p_H-függés magyarázata igen egyszerű: A termodinamikai viszonyok következtében csak a komplexben kötött Co(II) oxidálható Cr(VI)-tal, ennek koncentrációja pedig nő a p_H emelésével, viszont az oxidációhoz protonok szükségesek. Továbbá — mint azt később látni fogjuk — a reagáló Co(II) ionfajta nem a teljesen koordinálódott, hanem a részben protonált APK-komplex, melynek móltörtje maximumot mutat egy bizonyos p_H-értéken. Vonatkozó mérések hiányában csak annyit állapíthatunk meg hasonló

[1] *H. Goto, J. Kobayashi:* J. Chem. Soc. Japan, 75. 864. 1954.

rendszerek adataira támaszkodva, hogy a maximális móltört az 1—3 p_H-tartományban van.

A különböző aminopolikarbonsav komplexek reakciói a fenti hasonló vonások mellett jellemző különbségeket is mutatnak. Mindenekelőtt a már *Goto* és *Kobayashi* által is jelzett köztitermék élettartama változik lényegesen. Az első ábra mutatja



1. ábra

a fényelnyelés változását a három APK esetében 550 és 350 mμ-nál. A DCTE és a DTPE esetében a fényelnyelés határértékig való monoton növekedése figyelhető meg 550 mμ-nál, míg az EDTE esetében egy viszonylag gyors és sokkal nagyobb mértékű fényelnyelés-növekedés után az extinkció lassan csökken. 350 mμ-nál a partnerek és a reakció végtermékei közül a Cr(VI)-nak messze legnagyobb a fényelnyelése. Következésképpen várható, hogy ennél a hullámhossznál az extinkció csökkenése következik be a reakció folyamán. Ez a csökkenés azonban csak a DTPE esetében volt megfigyelhető, míg a DCTE-vel először a fényelnyelés kismértékű növekedése, majd — egy stacionárius szakasz után — gyors csökkenése észlelhető; az EDTE esetében pedig a fényelnyelés teljesen hasonló módon változik az időben, mint 550 mμ-nál.

Ezeket a jellemző különbségeket csak azzal magyarázhatjuk, hogy

1. a köztitermék fényelnyelése nagyobb, mint a végtermékeké,

2. a köztitermék képződési és tovább-bomlási reakciói sebességi állandói között a következő a viszony:

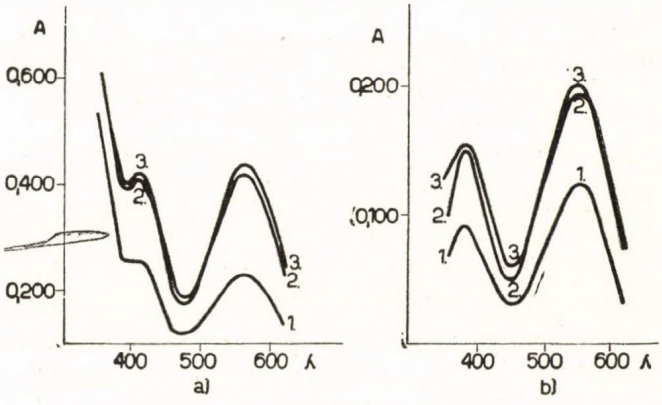
EDTE: $k_1 > k_2$

DCTE: $k_1 \sim k_2$

DTPE: $k_1 < k_2 \quad (k_1 \geqq 0)$

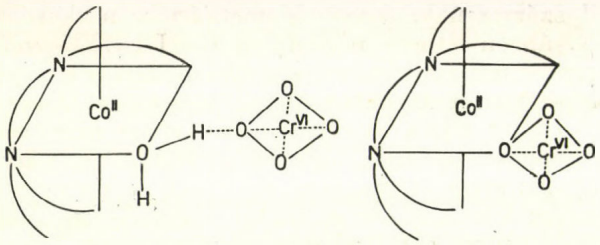
A reakció sztöchiometriája szintén függ az alkalmazott APK-tól. A sztöchiometriát a fényelnyelés határértékének — az EDTE esetében ezenkívül a stacionárius extinkciónak — mint a Co(II) és Cr(VI) kezdeti koncentrációja viszonyának függvényeként való változásából állapítottuk meg. Egy Cr(VI) az EDTE és a DCTE komplexek esetében két, míg a DTPE komplex esetében csak egy Co(II)-t oxidál. A további elektron(ok) más donor(ok)ból, a vízből vagy valószínűbben az APK-ból származnak. A sztöchiometriára vonatkozóan a 2. ábrán látható néhány, a Co(II)EDTE-rendszerre vonatkozó spektrum a stacionárius és a végső állapotban. A kezdeti Cr(VI)-koncentráció állandó ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M), a kezdeti Co(II)/Cr(VI) arányt a spektrumok számai jelzik. Mint látható, a fényelnyelés megkétszereződik, ha ez az arány egyről kettőre változik, de a Co(II) koncentrációjának további növekedésével már állandó marad. Mindkét görbesorozatból ugyanaz a következtetés vonható le. A stacionárius és a végállapot spektrumai igen hasonlóak: nincs eltolódás az egyik maximum helyzetében sem.

Mint említettük, a komplexképződés az oxidáció szükséges feltétele. Azonban az alkalmazott APK-k nem tartalmaznak π-elektronokat, tehát ha



2. ábra
$C_{Cr} : C_{Co}$: 1. 1 : 1, 2. 1 : 2, 3. 1 : 3.

a Co(II) valamennyi koordinációs helyét a ligandum funkciós csoportjai foglalják el, a komplexképződés megakadályozza az elektron átvitelét a Co(II)-ről az oxidáló ágensre, a koordinálódott APK mintegy szigetelőként hat. A szabad- vagy pontosabban az APK által nem elfoglalt — koordinációs helyek szükségessége világosan megnyilvánul, ha összehasonlítjuk a különböző Co(II)APK komplexek oxidációját hidrogén-peroxiddal. EDTE-vel a reakció már $p_H = 7$-nél igen gyors, DCTE-vel lényegesen lassúbb, míg DTPE-vel még lúgos közegben is igen lassú. Semleges közegben az EDTE — és kisebb mértékben a DCTE — gyakran csak öt koordinációs helyet foglal el az oktaéderes konfiguráció esetén, míg a DTPE, mely nyolc donorcsoporttal rendelkezik, teljesen koordinálja a központi iont. Lúgos oldatban azonban még a DTPE esetében is hidroxokomplexek keletkezhetnek. Savas közegben Cr(VI) mint oxidáns esetében mint láttuk, a sebességi sorrend éppen fordított, ami megfelel annak, hogy a DTPE komplex nagyobb stabilitása miatt nagyobb a komplexben kötött és ezáltal oxidálható Co(II) koncentrációja. Savas közegben a komplexek protonálódása következik be, és a részleges akvotizáció lehetővé teszi a partnerek közvetlen vagy vízmolekula közbejöttével való kölcsönhatását (3. ábra). Az aktiválási energia kicsiny volta — a Co(II)—EDTE—Cr(VI)-rendszer esetében 7,600 cal — az utóbbi lehetőséget valószínűsíti. Itt kell megemlíteni, hogy *Goto* és *Kobay-*



3. ábra

*ashi*nak a negatív hőmérsékleti koefficiensre vonatkozó megállapítása egy durva kísérleti hiba következménye. Magasabb hőmérsékleten a fakulással járó második lépés sokkal gyorsabb és a szerzők minden bizonnyal a kisebb fényelnyelést a kisebb konverziónak tulajdonították.

Figyelembe véve a szóban forgó rendszerekre vonatkozó tapasztalatainkat, továbbá a Cr(VI)-nak EDTE jelenlétében történő redukciójakor megfigyelhető jelenségeket[2], a köztitermék különböző központi ionokat tartalmazó több magvú komplex. A sztöchiometria alapján a komplex két kobalt és egy króm magot tartalmaz, melyek vegyértékállapotát nem tudjuk pontosan. Annyi azonban bizonyos, hogy a komplexben levő Co vegyértéke nagyobb, mint 2, s a Cr vegyértéke 3 és 6 között van. A központi ion(ok) formális vegyértéke nem szükségképpen egész. A köztitermék és a Co(III)EDTE komplex spektrumának nagy hasonlósága arra mutat, hogy az előbbiben is Co(III) és ennélfogva Cr(IV) központi ion van. A köztitermék nagy fényelnyelése tehát az ún. optikai kölcsönhatás következménye, mely, mint ismeretes, akkor is fellép, ha a különböző vegyértékállapotú központi ionok atomszáma különböző ugyan, de hasonló elektronszerkezetűek, mint esetünkben. A közelmúltban két Cr-tartalmú heteronukleáris komplex létezését közölték[3,4]. Ezekben azonban nyilvánvalóan Cr(III) központi ionok szerepelnek. Így a Co(II)—EDTE—Cr(VI)-rendszerben keletkező köztitermék az első viszonylag stabilis, vizes oldatban létező Cr(IV)-et tartalmazó komplex.

A köztitermék negatív töltésű és erősebben adszorbeálódik a Dowex 2 anioncserélő gyantán, mint a Cr(VI). A köztitermék elválasztására és összetételének jelzett ionokkal történő kísérletekkel való meghatározására irányuló kísérleteink folyamatban vannak.

Összefoglalás

A különböző Co(II)-aminopolikarbonsav-komplexek Cr(VI)-os oxidációja több lépésben lejátszódó folyamat. A reakció mechanizmusa és sztöchiometriája függ az aminopolikarbonsav minőségétől. Az EDTE komplex esetében viszonylag stabilis köztitermék képződése figyelhető meg, mely egy Co(III) és Cr(IV) központi ionokat tartalmazó több magvú komplex. A kísérletekből kitűnik a komplexképződés kettős — a központi ion oxidációját termodinamikailag lehetővé tevő és a sztérikus gátlás révén azt kinetikailag akadályozó — szerepe.

The mechanism of oxidation of Co(II)-amino polycarboxylic acids by Cr(VI). (Preliminary communication) *M. T. Beck*, *I. Seres* and *I. Bárdi*

The oxidation of different Co(II)-aminopolycarboxylic complexes by Cr(VI) takes place in two steps. The mechanism and the stoichiometry of the reaction depends on the aminopolycarboxylic acid. In the case of EDTA the formation of a relatively stable intermediate which is a heteronuclear complex containing Co(III) and Cr(IV) central ions. The experiments showed the double role of coordination: the complex formation is a necessary condition of oxidation due to thermodynamic reasons, however it means a steric hindrance.

[2] *M. T. Beck*, *I. Bárdi* : Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *29*. 283. 1961.

[3] *J. C. Sullivan* : Proc. 7th ICCC Stockholm, *34*. 1962.

[4] *T. W. Newton*, *F. B. Baker* : Inorg. Chem., *1*. 368. 1962.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen-Kémiai Intézete, Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutató Csoportja.

Érkezett: 1962. VIII. 28.

MEGJELENT

ERDEY-GRÚZ TIBOR ÉS SCHAY GÉZA

ELMÉLETI FIZIKAI KÉMIA III. kötet

(X. RÉSZ: ELEKTROKÉMIA)

4. átdolgozott kiadás

Tankönyvkiadó, Budapest, 1962

447 old. Ára 47,— Ft

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. február

Vizsgálatok nitrogén-dioxiddal oxidált cellulózon, III.

A celluronsav lúgos oldásmechanizmusának kinetikai vizsgálata

RUSZNÁK ISTVÁN és LÉVAI GYULA

A regenerált cellulózból nitrogén-dioxidos oxidálással előállított celluronsav gyógyászati felhasználása (vatta, géz) során lúgos kémhatású testnedvekben felszívódik.

A celluronsav oldhatóságát alkálikus oldatokban először *Sorigin* és *Hait*[1] írta le. Az eltelt 25 év alatt sokan vizsgálták ezt az oldódást és kerestek különböző utakon magyarázatot az oldódás reakciómechanizmusára. Többen [2, 3, 4, 5] vizsgálták a celluronsav karboxiltartalma és lúgos oldhatósága közti összefüggést. Ezeket abban foglalhatjuk össze, hogy 10% —COOH-tartalom felett a celluronsav már minimálisan alkálikus oldatokban is feloldódik, ha a szükséges oldandó anyag : oldószer arányt biztosítjuk. Kisebb karboxiltartalom esetén az oldhatóság korlátozott. A lúgban oldott celluronsavat viszkozimetrálva, a lánchosszúság jelentős megrövidülése mutatható ki[3,4]. *Rogovin*[6] és *Kenyon*[7] feltételezte, hogy a láncrövidülés nem a nitrogén-dioxidos oxidáláskor, hanem a celluronsav lúgos oldásakor következik be. Ezt különbözőképpen igyekeztek igazolni. Megállapították például, hogy a celluronsav szakítószilárdsága alig kisebb, mint a nem oxidált cellulózé. *Unruh* és *Kenyon*[7] hívta fel a figyelmet a lúgos oldáskor bekövetkező kémiai reakciókkal kapcsolatban az ún. „extra alkálifogyasztásra". Ezen a lúgban feloldott celluronsav alkálifogyasztásának növekedését értik a lúgos oldat állásidejének függvényében, a feloldás után azonnal mért lúgfogyasztáshoz képest. A lúgos oldatban bekövetkező reakciók magyarázatára a 6-os szénatomon keletkező karboxilcsoporton kívül, ketoncsoportokat is feltételeztek a nitrogén-dioxiddal oxidált cellulózban.

Ivanov és *Kaverznyeva*[8] vizsgálatai szerint lúgos oldatokban egyes oxicellulózok ketoncsoportjai enolizálódnak, ami viszont labilissá teszi a szomszédos glükozidos kötést. Ezt az elgondolást a celluronsavra alkalmazva, a molekulában levő ketoncsoportok enolosodva a cellulózlánc gyenge pontjaivá válnak[9].

Perjódsavval oxidált cellulóz (dialdehid-cellulóz) vizsgálatakor *Pacsu*[10] feltételezte, hogy lúgos oldatban a molekulán belüli Cannizzaro-reakció az oka az észlelt, az időben egyre növekvő lúgmegkötésnek. *Rowen*[11] spektroszkópos vizsgálatai szerint a nitrogén-dioxiddal oxidált cellulózban —COOH-csoportokon kívül ketoncsoportok is mutathatók ki.

Kísérleti rész

Kísérleteink célja a celluronsav lúgos oldásakor és az oldat pihentetésekor végbemenő kémiai reakciók mechanizmusának felderítése volt.

Bár az átalakulások vizsgálatát több, különböző módon lúgosított oldatban elvégeztük, a folyamatok ismertetésére a celluronsav nátronlúgos oldását választottuk, mert a többi oldási folyamat is azonos jellegűnek bizonyult.

A celluronsav, 10%-nál nagyobb karboxiltartalom esetén, bármilyen koncentrációjú, elegendő mennyiségű NaOH-oldatban pillanatok alatt feloldódik. Az oldás két elképzelhető oka:

1. Az alkáli- és a karboxilcsoportok között végbemenő reakció következtében vízben oldódó celluronsavas só képződik. (Sóképzés.)

2. Az alkáli hatására hidrolízis vagy más reakció révén lánchasadás következik be, minek eredményeként vízben oldható, rövid lánchosszúságú termék keletkezik. (Bomlás.)

A kísérletekben előbb a lehetőségek valamelyikének bizonyítására törekedtünk, csak ezután térhettünk rá a celluronsav lúgos oldódási mechanizmusának vizsgálatára.

a) *Az oldás körülményeinek és a lúgos oldat fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálata*

Annak eldöntésére, hogy a celluronsav lúgos oldódása alkálisó képződése révén történik-e, célszerűnek látszott a celluronsav oldhatóságát a karboxiltartalom és a lúgkoncentráció függvényében vizsgálat tárgyává tenni. A celluronsav oldhatóságát NaOH-ban 1,82—19,5% karboxiltartalmú

[1] *P. P. Sorigin, E. V. Hait :* Zsurn. Obs. Him., *7.* 188. 1937.
[2] *E. C. Yackel, W. O. Kenyon :* J. Amer. Chem. Soc., *64.* 121. 1942.
[3] *I. Pfeiffer :* Z. angew. Chemie, *55.* 1. 1949.
[4] *M. Treivasz, M. Sorigina, Z. A. Rogovin :* Zsurn. Prikl. Him., *22.* 1214. 1949.
[5] *T. P. Nevell :* J. Text. Inst., *42.* 91. 1951.
[6] *Z. A. Rogovin, K. Kondrasuk, R. Malakhov :* Zsurn. Prikl. Him., *28.* 418. 1950.
[7] *P. A. Mc Gee, W. P. Fowler, C. C. Unruh, W. O. Kenyon :* J. Amer. Chem. Soc., *69.* 355. 1947.
[8] *V. I. Ivanov, E. D. Kaverznyeva :* Uszpehi Him., *13.* 281. 1944.
[9] *H. Staudinger :* Ber., *72.* 1709. 1939.
[10] *E. Pacsu :* Text. Res. J., *15.* 254. 1945.
[11] *Y. W. Rowen, C. M. Hunt, E. K. Plyler :* Text. Res. J., *17.* 504. 1947.

mintákon vizsgálva, a következő megállapítások tehetők:

1. 8%-nál töményebb nátronlúgban minden minta oldódott.

2. A 10%-nál nagyobb karboxiltartalmú minták a lúgkoncentrációtól függetlenül oldódnak, 10%-nál kisebb karboxiltartalom esetében 8%-nál hígabb lúgban azonban általában nem oldódnak.

3. A lúgban oldott celluronsav savanyítással újra nem csapható ki kvantitatíve és kiválás is csak akkor észlelhető, ha az oldott minta karboxiltartalma 10% alatt van.

Ezek alapján nyilvánvaló, hogy az oldódás oka nem lehet csupán nátriumsó-képződés. Az a megfigyelés ugyanis, hogy az egyszer már feloldott celluronsav sav hatására nem csapható ki oldatából, arra utal, hogy a lúgos oldás során a nátriumsó képződésén túlmenően valamiféle bomlási folyamat is lejátszódik.

A lánchasadást a viszkozitás és a polarográfos maximumelnyomás mérésével[12] lehetett bizonyítani. A lúgos oldatok viszkozimetrálása során a láncszakadások utáni látszólagos polimerizációs fok és a celluronsav karboxiltartalma között összefüggést lehetett találni (1. táblázat).

1. táblázat

A celluronsav —COOH-tartalma és a lúgos bontás utáni „látszólagos polimerizációs foka" közti összefüggés

—COOH %	Látszólagos polimerizációs fok
0,00	250
1,85	115
4,06	63
5,52	49
7,60	43
9,60	33
12,00	28
18,00	21

A megállapított összefüggés két módon is magyarázható.

1. A celluronsav előállításakor a NO_2-os oxidáció folyamán a cellulóz már eleve károsodott.

2. A lánchasadás csak az oldáskor, a lúg hatására következett be.

A kérdés eldöntésére hat egymástól különböző karboxiltartalmú celluronsavcsoportot állítottunk elő úgy, hogy egy-egy csoport tagjai mindig ugyanazon négy, egymástól különböző átlag polimerizációs fokú cellulózminta oxidálásával keletkeztek. Ezeket a celluronsavmintákat lúgban oldottuk, és a kapott oldatokat viszkozimetráltuk és polarográfos maximumelnyomó képességüket mértük.

A polimerizációs fokra szintén jellemző polarográfos oxigénmaximum elnyomásos vizsgálatok és a viszkozitásmérések eredményéből egyaránt az adódott, hogy a celluronsav lúgos oldatában a lánchosszúság független a cellulóz oxidáció előtti átlag polimerizációs fokától és kizárólag csak a karboxiltartalomtól függ.

[12] *I. Rusznák, K. Fukker, I. Králik:* Z. Physik. Chem. Neue Folge, *17.* 61. 1958.

2. táblázat

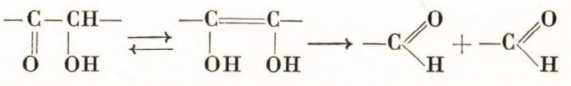
Különböző átlag polimerizációs fokú regenerált cellulóz NO_2-os oxidálásával nyert különböző —COOH-tartalmú celluronsavminták lúgos oldatainak viszkozitása és maximumelnyomó képessége

Kiindulási átlag polimerizációs fok	—COOH %	Rel. viszkozitás (8%-os NaOH-oldatban 1% celluronsav)	Polarográfos oxigénmaximum, mm (1%-os NaOH-ban 0,06% celluronsav)
64	18,4	1,001	43
101	18,2	1,001	41
202	18,3	1,002	42
250	18,3	1,001	42
64	14,1	1,009	49
101	15,8	1,007	47
202	15,7	1,007	47
250	15,8	1,007	47
64	11,0	1,010	52
101	10,8	1,012	50
202	10,2	1,013	54
250	10,1	1,013	54
64	5,2	1,029	nem oldódik jól
101	5,7	1,023	„ „ „
202	5,7	1,026	„ „ „
250	5,5	1,027	„ „ „
64	1,1	1,048	„ „ „
101	1,7	1,046	„ „ „
202	1,9	1,041	„ „ „
250	1,8	1,042	„ „ „
64	0,89	1,051	„ „ „
101	0,88	1,052	„ „ „
202	0,86	1,051	„ „ „
250	0,86	1,050	„ „ „

Ebből a megállapításból következik, hogy a polimerizációs fok csökkenésének oka nem a NO_2-os oxidációval egyidejűleg végbemenő savas hidrolízis, hanem a karboxiltartalommal arányos mértékű alkáliérzékenység.

b) *Az extra alkálifogyás és az oldásmechanizmus vizsgálata*

A celluronsav extra alkálifogyasztásával kapcsolatban két mechanizmus feltételezése kínálkozott. Az egyik lehetőség alkálifogyasztást okozó további karboxilcsoportok keletkezésére a karbonilcsoportok jelenlétében labilissá vált glükozidos kötések lúgos *hidrolízise.* A másik lehetőség aldehidcsoportok keletkezése és Cannizzaro-reakcióban ezekből karboxilok képzése. Miután aldehidcsoportokat a celluronsavban eleve nem tételezhetünk fel, keletkezésük egyik kézenfekvő lehetősége lúgos közegben az α-oxi-ketonszerkezet én-diolos módosulatából adódik:



A kinetikus számítások alapjául figyelembe vett két mechanizmus tehát a szappanosítás és a Cannizzaro-reakció volt. A valóságban természete-

sen számba vehető a két mechanizmus kombinációja is.

A kísérletekben alkalmazott alkálifelesleg elég nagy volt ahhoz, hogy a koncentráció változása elhanyagolható legyen, ami lényegesen egyszerűbb kinetikus egyenletek alkalmazását tette lehetővé.

A *szappanosítási reakciók* kinetikus egyenlete így

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - x) \qquad (1)$$

$$k' = k\,[\mathrm{NaOH}]$$

x a keletkezett karboxilcsoport mennyisége, a a reakcióban részt vevő cellulóz mennyisége. Ez utóbbi mennyisége nem tisztázott és nem helyettesíthető az összes glükózanhidrid mennyiségével, mert szappanosításra csak a karbonil-, esetleg karboxilcsoportokat tartalmazó aktivált glükózegységek közötti glükozidos kötések jöhetnek számításba.

Kísérleti adataink leírására az (1) egyenlet nem bizonyult alkalmasnak. A kezdeti a mennyiséget bármilyen reális értékkel helyettesítve, sem értünk el eredményt. (a értékének megbecsülésére első közelítésben a reakció végén észlelt extra alkálifogyás volt felhasználható.) Ez a megállapítás nem ad lehetőséget arra, hogy a celluronsav alkáliérzékenységének magyarázatára észtercellulóz-szerkezet jelenlétét tételezzük fel.

A Cannizzaro-reakció sebességi egyenletét a következő alakban használtuk fel:

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - 2x)^2 \qquad (2)$$

$$k' = k[\mathrm{NaOH}]$$

Minthogy titráláskor az alkálifogyással csak egy karboxilt mérünk, amelynek képződésekor két aldehidcsoport tűnik el, a koncentráció helyettesítésére indokolt az $(a-2x)$ kifejezés.

A (2) egyenlet integrált alakja:

$$x = \frac{1}{2}a\left(1 - \frac{1}{2ak't + 1}\right) \qquad (3)$$

A (3) egyenletből x-et az $\left(1 - \frac{1}{2ak' + 1}\right)$ függvényében ábrázolva, lineáris összefüggés várható. Grafikus ábrázoláskor az egyenes iránytangenséből az összes aldehid mennyisége (a) meghatározható. Minthogy x és t mért mennyiségek, a számításokhoz $2ak'$ értékének meghatározására volt szükség. Levezethető, hogy bármely tetszőleges t_1, x_1 és t_2, x_2 adatpárból:

$$2ak' = \frac{t_2x_1 - t_1x_2}{t_1t_2(x_2 - x_1)} \qquad (4)$$

Az egyenlet alkalmas volt a mérési eredmények feldolgozására. A kísérletek és számítások céljául a lúgkoncentráció és hőmérséklet hatásának vizsgálatát tűztük ki.

A lúgkoncentráció hatásának vizsgálata

A számításokhoz szükséges adatokat a 3. táblázat tartalmazza.

A vizsgált celluronsav karboxiltartalma 18% volt, a méréseket 65 C°-on végeztük. A megadott

3. táblázat

A celluronsav extra alkálifogyasztásának alakulása az alkalmazott NaOH-*oldat normalitásának függvényében*

Óra	Látszólagos —COOH-tartalom %, x n NaOH-ban					
	$x = 0{,}03$	$x = 0{,}1$	$x = 0{,}3$	$x = 0{,}6$	$x = 1{,}0$	$x = 2{,}5$
0,25	5,4	4,3	4,9	6,8	7,3	9,9
0,50	6,5	6,9	8,5	10,0	9,7	12,9
7,75	7,7	8,3	10,7	12,8	13,1	15,9
1,00	8,6	9,6	12,6	15,3	16,0	18,9
3,00	12,3	15,4	23,8	25,3	25,3	30,3
6,00	15,1	21,6	26,6	28,1	30,3	34,4
24,00	17,7	27,2	30,1	35,1	36,8	40,0

értékek a karboxiltartalmon felüli lúgfogyasztásból számított karboxilekvivalensek súlyszázalékban. Az idők mérését a teljes feloldódás pillanatában kezdtük. Az oldás maximálisan 30 mp-et vesz igénybe.

Az előzőekben ismertetett számítási menet alapján a és k' értékei kiszámíthatók. Az adatokat a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

a a *értékének alakulása a* NaOH-*koncentrációitól függően*

[NaOH], mól	a'% aldehid	a mól aldehid/mól glükóz	[NaOH]/a	k (a'-ből számítva)
0,014	37	1,34	0,0104	0,0135
0,073	58	2,09	0,035	0,0043
0,273	65	2,35	0,116	0,0058
0,570	72	2,59	0,220	0,0048
0,920	77	2,77	0,332	0,0040
2,480	82	2,94	0,845	0,0053

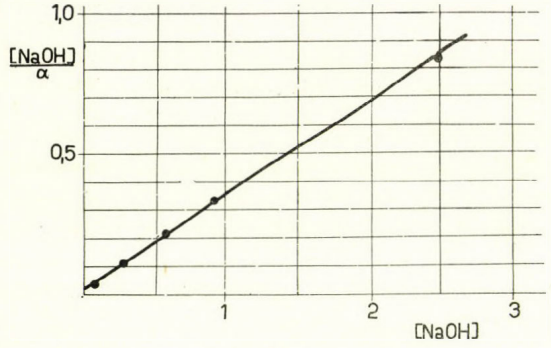
Az adatokból kitűnik, hogy a értéke (a kezdeti aldehid mennyisége) a lúgkoncentrációtól nagymértékben függ. Ez arra utal, hogy a folyamat elején, még az oldás pillanatában, az aldehidcsoportok nagy sebességgel, de a nátronlúg koncentrációjától függő mennyiségben keletkeznek. A kezdeti aldehidtartalom függ a lúgkoncentrációtól, tehát feltehető, hogy a folyamat egyensúlyra vezet. Ebben az esetben érvényes a következő összefüggés:

$$\frac{(a_\infty - a)\,[\mathrm{NaOH}]}{a} = \frac{k_2}{k_1} \qquad (5)$$

a_∞ a maximálisan elérhető, a végtelen nátronlúgkoncentrációhoz tartozó határértéket jelenti.

Az (5) egyenletet átrendezve, a 4. táblázat adatai alapján összefüggés kereshető $\frac{[\mathrm{NAOH}]}{a}$ értékei és a hozzájuk tartozó nátrium-hidroxid-koncentrációk között. Lineáris összefüggés az egyenlet helyességét és ezzel az egyensúlyi folyamat bekövetkezését is bizonyítja. A lineáris összefüggés az 1. ábrából világosan kitűnik. Az egyenes iránytangenséből a 2,94-nek adódott, ez azt jelenti, hogy az oldáskor maximálisan keletkezett aldehidcsoportok mennyisége a glükózanhidrid-egységek bomlástermékeiben 3. Ez az érték meglepően nagy és azt jelenti, hogy maximálisan 3 karbonilcsoport jelenlétére számíthatunk glükózegységenként. Ennyi karbonilcsoport keletkezése a NO_2-os

oxidáció folyamán nem valószínű és úgy is magyarázható, ha a glükózgyűrű felbomlása révén glioxál keletkezését is feltételezzük. Ez a feltevés annál is inkább jogos, mert egyes kutatóknak (*Battenberg* és *Berg*[13]) a celluronsav lúgos oldatában sikerült is mind eritrózt, mind glioxált kimutatni.



1. ábra

A $\frac{[NaOH]}{a}$ érték alakulása a NaOH-koncentrációtól függően

A sebességi állandó (k') értéke a lúgkoncentrációtól és a cellulózkoncentrációtól függetlennek tekinthető. A 4. táblázat k' értékei ugyanis az első adattól eltekintve, a cellulózkémiában gyakran jelentkező szórás mértékét elfogadva, nem változtak a lúgkoncentráció 25-szörös növelésére sem. A koncentráció ilyen változásához mérten a szórás kicsi és iránya nem meghatározható.

Miután méréseinkben a cellulózkoncentrációt a kezdeti érték ötszöröséig változtattuk, és ez nem okozta a sebességi állandó értékének meghatározott irányú változását, k'-t a cellulózkoncentrációtól is függetlennek mondhatjuk.

A hőmérséklet hatásának vizsgálata

Az eddigi vizsgálatokból kétségtelen, hogy a cellulóz lúgos oldásakor két folyamat játszódik le egymás után. A hőmérséklet hatását vizsgálva, külön kell választanunk a kezdeti gyors, az aldehidcsoportok kialakulásával járó reakciót és a lassú Cannizzaro-reakciót.

A hőmérséklet hatását a gyors folyamatra az a értékek hőmérsékleti változásából lehet megállapítani. Erre a célra állandó cellulóz- és lúgkoncentráció alkalmazásával a hőmérsékletet változtattuk. A kísérleti adatokat az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

A celluronsav extra alkálifogyasztásának alakulása a hőmérséklettől függően, az oldást és pihentetést azonos hőmérsékleten végezve

Idő, óra	Látszólagos —COOH-tartalom %-ban			
	20 C°	40 C°	65 C°	90 C°
0,25	0,3	0,7	9,1	11,3
0,5	0,8	2,0	11,5	14,0
0,75	1,4	2,7	16,2	18,4
1,0	2,0	3,7	17,6	20,4
3,0	2,8	5,9	22,2	24,5
6,0	4,2	8,1	24,9	29,5
24,0	6,3	12,6	26,6	33,0

[13] *E. Battenberg* und *A. Berg*: Chem. Ber., *86*. 640. 1953.

A sebességi állandók (k') hőmérsékleti változásából viszont a lassúbb Cannizzaro-reakció függése a hőmérséklettől adódott.

a és k' kiszámított értékeit a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

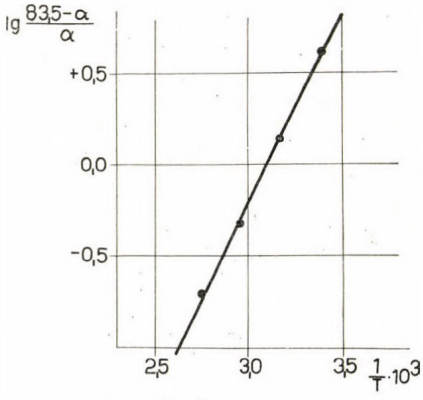
Az 5. táblázat adataiból számított a és k′ értékek

Hőmérséklet, C°	a	a'	k'
20	0,49	13,6	0,0121
40	0,96	26,8	0,0060
65	2,03	56,6	0,0146
90	2,52	70,0	0,0100

A táblázatból kitűnik, hogy a kezdeti aldehidmennyiségek a hőmérséklettel növekednek. Ha maximumnak az előzőekben kapott 3 mól aldehid/mól glükóz értéket (= 83,5% —COOH-ekvivalens) fogadjuk el, akkor az (5) egyenlet egyensúlyi állandójának hőfokváltozásából a reakcióhő is kiszámítható:

$$\frac{83{,}5 - a}{a} = k^{\frac{Q}{RT}}$$

A 6. táblázat a adataiból számított Arrhenius-egyenlet szerinti összefüggést a 2. ábra igazolja. A reakcióhő 10.350 cal/mól-nak adódik.



2. ábra

A $\log \frac{83{,}5 - a}{a} - \frac{1}{T}$ összefüggés (az Arrhenius-egyenlet szerint)

Az a értékek hőfokfüggése az egyensúly megváltozásából adódik és meghatározott törvényszerűséget követ. Ugyanez nem mondható el ebben a kísérletsorozatban a sebességi állandók hőmérséklet-függéséről. A 6. táblázat adataiból kitűnik, hogy nincs egyértelmű összefüggés a hőmérséklet és k' értékei között. Elképzelhető, hogy a különféle hőmérsékleten keletkezett aldehidek reakcióképessége nem azonos, és ez k' értékét mindenesetre befolyásolhatja. Ehhez járul még a hőmérséklet ismert sebességmeghatározó szerepe is. Nyilván a két hőmérsékleti hatás együttes eredményeként adódnak k' kapott értékei.

E feltevés igazolására újabb kísérletsorozatot végeztünk. 18%-os celluronsavat 80 C°-on 0,1 n

NaOH-oldatban oldva, törzsoldatot készítettünk, és ennek alikvot részeit az oldódás után gyorsan különböző hőfokra hűtöttük. A keletkezett aldehidek (a értékei) tehát ilyen előkészítéssel minden hőmérsékleten azonos mennyiségűek és reakcióképességűek voltak. A lassú reakció alatt viszont más-más hőmérsékleteket biztosítva, k' értékeinek hőfokváltozását zavaró hatástól mentesen vizsgálhattuk. Az eredményeket a 7. táblázatban foglaltuk össze. A számított a és k' értékek a 8. táblázatban láthatók.

7. táblázat

Azonos hőmérsékleten oldott celluronsavminták extra alkálifogyasztása a tárolási hőmérséklettől függően

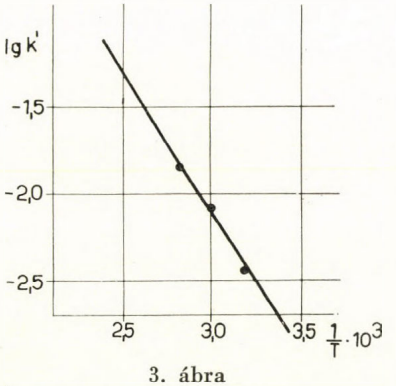
Idő, óra	Látszólagos —COOH-tartalom %-ban		
	40 C°	60 C°	80 C°
0,25	8,6	11,0	14,7
0,50	8,8	12,6	17,8
0,75	9,0	14,0	—
1,00	9,5	14,7	20,4
3,00	11,0	22,7	27,0
6,00	14,0	25,1	—
7,00	15,0	26,0	30,2

8. táblázat

A 7. táblázat adataiból számított a *és* k′ *értékek*

Hőmérséklet, C°	a	a'	k′
40	1,23	34	0,0036
60	1,94	54	0,0083
80	1,94	54	0,0140

A táblázatból látható, hogy k' értékeinek hőfokfüggése szabályszerű. Az Arrhenius-egyenlet érvényességét a 3. ábra bizonyítja. A grafikus megoldásból a Cannizzaro-reakció aktiválási energiája 7,550 cal/mól-nak adódott.



3. ábra

log k' és $\frac{1}{T}$ összefüggése (az Arrhenius-egyenlet szerint)

Összefoglalás

A celluronsav (nitrogén-dioxiddal oxidált cellulóz) lúgban való oldhatóságát és az oldás mechanizmusát vizsgáltuk regenerált cellulóz alapanyagon. 8%-nál töményebb nátronlúgban minden celluronsavminta oldódott. A 10%-nál nagyobb COOH-tartalmú minták a lúgkoncentrációtól függetlenül oldódtak. 10%-nál kisebb COOH-tartalom esetében 8%-osnál hígabb lúgban általában nem oldódtak. Az oldás oka tehát nemcsak nátriumsó-képződés, hanem lánchasadást okozó bomlási reakció. A lúgos oldáskor észlelt polimerizációs fok csökkenés oka nem az oxidációkor bekövetkező savas hidrolízis, hanem a COOH-tartalommal arányos mértékű alkáliérzékenység.

Reakciókinetikai számításokkal bizonyítható, hogy a lúgos bomlás következtében anhidroglükózegységenként maximálisan három aldehidcsoport képződik. Az aldehidcsoportok Cannizzaro-reakciója az extra alkálifogyasztás magyarázata. Mindkét reakciót befolyásolja a lúgkoncentráció és a hőmérséklet.

Untersuchung der mit Stickstoffdioxyd oxydierten Zellulose. *I. Rusznák* und *Gy. Lévai*

Es wurde die Laugenlöslichkeit und der Löslichkeitsmechanismus der Zelluronsäure (mit Stickstoffdioxyd oxydierte Zellulose) aus regenerierter Zellulose untersucht.

Bei einer Laugenkonzentration unter 8% lösten sich die Zelluronsäuremuster. Unabhängig von der Laugenkonzentration lösten sich sämtliche Muster mit mehr als 10% —COOH-Gehalt. Muster mit weniger als 10% —COOH-Gehalt waren in Lauge von einer Konzentration unter 8% im allgemeinen unlösbar. Das Lösen erfolgt also nicht nur durch Natriumsalzbildung, sondern auch durch, die Kettenspaltung hervorrufende Zersetzungsreaktion.

Die bei der Laugenlösung beobachtete Verminderung des Polymerisationsgrades wird nicht durch die bei der Oxydation auftretende Säurehydrolyse verursacht, sondern durch eine mit dem —COOH-Gehalt proportionelle Alkaliempfindlichkeit.

Mit reaktionskinetischen Rechnungen kann bewiesen werden, daß sich zufolge Spaltungen in der Lauge aus jeder Anhydroglykose-Einheit drei Aldehydgruppen bilden. Der extra Alkaliverbrauch wird mit der Cannizzaro-Reaktion erklärt. Beide Reaktionen werden durch die Laugenkonzentration und durch die Temperatur beeinflußt.

Budapest, Textilipari Kutató Intézet és Szerves Vegyipari Kutató Intézet.

Érkezett: 1962. V. 17.

Nátrium-szulfit-oldatok stabilizálása

RUSZNÁK ISTVÁN és LEPENYE GYÖRGY

A nátrium-szulfit vizes oldata autooxidatív bomlása miatt analitikai célokra nem használható. Az autooxidációt inhibitálva azonban oxidálószerek, pl. nátrium-hipoklorit, klór-amin stb. meghatározásához mérőoldatként felhasználható[1].

Vizes nátrium-szulfit-oldatok p_H-ja — hidrolízis miatt — a koncentrációtól függően, gyengén lúgos. Hidrolíziskor nátrium-hidrogén-szulfit és kénessav keletkezik. A kénessav egyensúlyban van bomlástermékeivel, kén-dioxiddal és vízzel. A kén-dioxid vízzel stabilis hexahidrátot alkot. Spektrográfos mérésekkel kimutatták, hogy az egyensúly a kénessav és a hexahidrát között a hexahidrát felé van eltolódva[2].

Vizes nátrium-szulfit-oldatok autooxidációjának kinetikájával sokan foglalkoztak. Megállapították, hogy bomláskor a p_H a semleges felé tolódik el, és a reakciósebességet az oxigéntranszport befolyásolja[3].

Az autooxidáció átmeneti kénvegyületeken keresztül játszódik le, és a reakció mechanizmusa függ a nátrium-szulfit koncentrációjától és a p_H-tól. Nagyobb szulfitkoncentrációkkal, nátrium-hidrogén-karbonát jelenlétében a bruttó reakció a

$$2\,SO_3^{2-} + O_2 = 2\,SO_4^{2-}$$

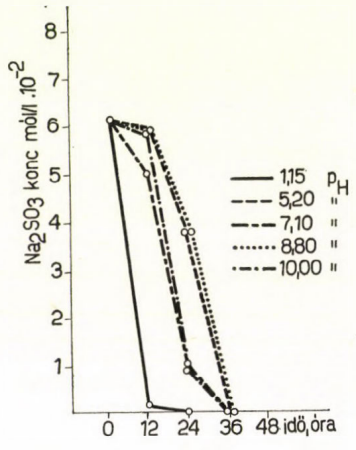
egyenlettel írható le, és a melléktermékként keletkező más kénvegyületek mennyisége elhanyagolható. Ebben az esetben a reakció nátrium-szulfitra első-, oxigénre pedig zérusrendű[4–5].

A reakció mechanizmusával kapcsolatos vizsgálatok szerint a reakció vizes, illetve savas közegben a hidrogén-szulfit-ionokon, átmeneti peroxidszármazékokon keresztül, gyökös mechanizmus szerint megy végbe[6].

Más szerzők vizsgálataikban megállapították, hogy a reakció sebessége nagymértékben változtatható a hexahidrát kristályszerkezetének átalakításával. Ezért poláris anyagok, — nitro-benzol, toluidin, hidrokinon és egy sor szerves alumínium-komplex — beépülve a szolvátburokba stabilizálják azt, megvédik a kén-dioxid-molekulákat az oxigéntől[7–9].

A szolvátburok szerkezetével és a reakciómechanizmussal kapcsolatos vizsgálatokból feltehető, hogy az autooxidáció savanyú, illetve gyengén lúgos közegben (ha a p_H kisebb, mint a nátrium-szulfit hidrolízisekor fellépő p_H-érték) főleg a hidrogén-szulfit-ionokon és a hexahidráton megy végbe. Ez esetben a reakciósebesség a p_H csökkenésével nő, mivel a csökkenő p_H-val nő a nátrium-szulfit hidrolízisének a mértéke.

Erre nézve vizsgálatokat végeztünk $5{,}95 \cdot 10^{-2}$ mólos, $40 \pm 0{,}2$ C° hőmérsékletű nátrium-szulfit-oldatokban különböző p_H-n. A vizsgálatok eredményeit az 1. ábra tartalmazza.



1. ábra
Nátrium-szulfit-oldatok autooxidációja különböző p_H-n

Az eredményekből megállapítható, hogy az autooxidáció a leglassúbb a vizes nátrium-szulfit oldat p_H-jának megfelelő gyengén lúgos közegben (esetünkben 8,8). A p_H csökkenésével, illetve növekedésével egyaránt nő a reakciósebesség, amiből feltehető, hogy a reakció a hidrolíziskor beálló p_H felett, illetve alatt eltérő mechanizmussal megy végbe. Savas, illetve vizes oldatban a bekövetkező savanyodás a reakciósebességet növeli, ezért a folyamat itt autokatalitikusnak tekinthető.

Ha a stabilizálószerként alkalmazott poláris anyagok hatását növelni akarjuk, akkor olyan vegyületeket kell alkalmaznunk, melyek poláris jellegük mellett gyökös mechanizmusú reakciókat is inhibitálhatnak. Az ilyen anyagok ugyanis poláris tulajdonságuknál fogva gátolják a hexahidrát oxidációját, amellett a hidrogén-szulfit-, illetve szulfitionok oxidációját is megakadályozzák. Számos anyaggal végzett vizsgálataink alapján ilyen anyagnak mutatkozott az aszkorbinsav.

Az aszkorbinsav stabilizáló hatásának megállapítására vizsgálatokat végeztünk különböző koncentrációjú, p_H-jú, hőmérsékletű nátrium-szulfit-oldatokban, különböző aszkorbinsav-koncentrációkkal.

Először az inhibitor-koncentráció hatását vizsgáltuk enyhén savas közegben. A méréseket 0,1 mólos ecetsavban oldott $5{,}95 \cdot 10^{-2}$ mólos nátrium-

[1] *Rusznák I. és Lepenye Gy.:* Magy. Kém. Lapja, *16.* 143. 1961.

[2] *H. Remy:* Lehrbuch der anorganischen Chemie. Akad. Verl. Leipzig, 1951. I. köt. 843. o.

[3] *Haldun N. Terem, Afife H. Isnel:* Revue Faculté Scientifique de l'Université Istanbul, 1955.; Chem. Zentralblatt, *127.* 13959. 1956.

[4] *D. Winkelmann:* Z. Elektrochem., *59.* 898. 1955.

[5] *K. Wickert, K. Nolten, J. Kroll, E. Ipach:* Arch. Metallkunde, *3.* 105. 1949.; Chem. Zentralblatt; *121.* 1018. 1950.

[6] *E. Abel:* Z. Elektrochem., *59.* 903. 1955.

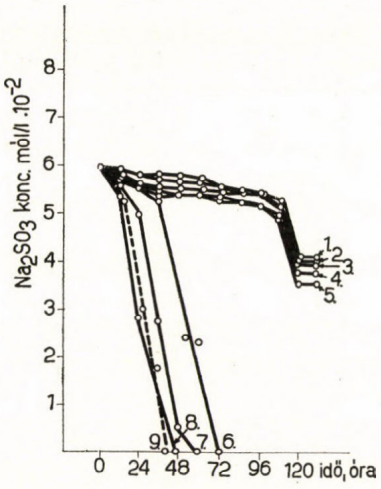
[7] *L. I. Kasztanov, I. V. Kazanszkaja:* Zs. Obscsej Himii, *26.* 184. 1956.

[8] *L. I. Kasztanov, I. V. Kazanszkaja:* Zs. Fiz. Himii, *28.* 1547. 1954.

[9] *L. I. Kasztanov, I. V. Kazanszkaja:* Zs. Fiz. Himii, *30.* 1707. 1956.

szulfit-oldatokkal 40 ± 0,2 C° hőmérsékleten, kémcsövekben végeztük.

A koncentrációváltozást dead-stop végpontjelzéses jodometriás titrálással követtük. Az aszkorbinsavkoncentrációt 10^{-2}—10^{-5} mól tartományban változtattuk. A mérési eredményeket a 2. ábra tartalmazza.

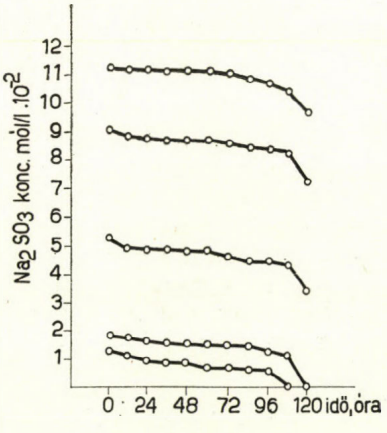


2. ábra
Nátrium-szulfit-oldatok autooxidációja az aszkorbinsav-koncentráció függvényében

1. $1 \cdot 10^{-2}$ M aszkorbinsav
2. $5 \cdot 10^{-3}$ M ”
3. $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M ”
4. $5 \cdot 10^{-4}$ M ”
5. $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M aszkorbinsav
6. $1 \cdot 10^{-4}$ M ”
7. $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M ”
8. $1 \cdot 10^{-5}$ M ”
9. aszkorbinsav nélkül

Az ábrából megállapítható, hogy a stabilizáló hatás egészen $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mól inhibitor-koncentrációig megfelelő. $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mólos inhibitor-koncentráció esetén a bomlás 48 óra alatt 0,95%. A stabilizálószer nélküli oldat bomlás — azonos körülmények mellett, — 48 óra alatt 100%-os volt. A további vizsgálatokban az inhibitor-koncentrációt $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mólosra választottuk.

A következőkben a szulfitkoncentráció hatását vizsgáltuk, 0,1 mólos ecetsavban oldva, $1{,}31 \cdot 10^{-1}$—$1{,}40 \cdot 10^{-2}$ mól koncentráció-tartományban. Az eredményeket a 3. ábra tünteti fel.



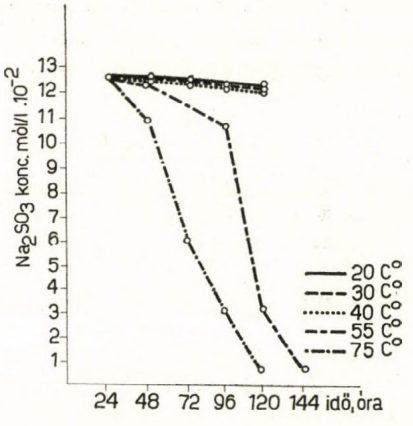
3. ábra
Az autooxidációs sebesség függése a szulfitkoncentrációtól stabilizálószer jelenlétében

Az 1. táblázat mutatja a kiindulási mennyiségekre vonatkoztatott %-os bomlást. Az ábrából és a táblázatból megállapítható, hogy az azonos idő alatt elbomlott anyag mennyisége a nátrium-szulfit-koncentrációtól független.

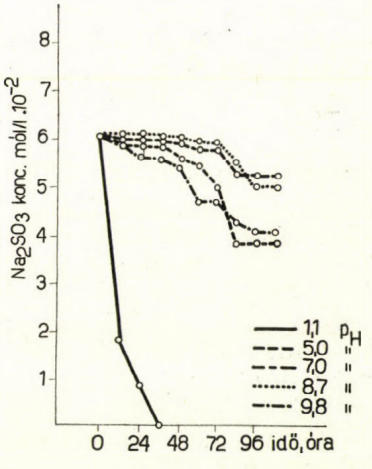
1. táblázat

Kiindulási konc., mól/l	Idő, óra	Százalékosan elbomlott anyag, %
$11{,}2 \cdot 10^{-2}$	48	1,25
$9{,}1 \cdot 10^{-2}$	48	3,76
$5{,}3 \cdot 10^{-2}$	48	9,02
$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	48	15,4
$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	48	33,5

A következőkben az inhibitor hatás hőfok-függését vizsgáltuk 0,1 mólos ecetsavban oldott $1{,}27 \cdot 10^{-1}$ mólos nátrium-szulfit-oldatokban, $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mólos stabilizálószer-koncentráció mellett. Az eredményeket a 4. ábra tartalmazza.



4. ábra
Az autooxidációs sebesség függése a hőmérséklettől stabilizálószer jelenlétében



5. ábra
Az autooxidációs sebesség függése a p_H-tól stabilizálószer jelenlétében

Az eredményekből megállapítható, hogy a stabilizálás meglehetősen hőfokérzékeny.

Végül megvizsgáltuk a stabilizálás p_H-függését. A vizsgálatokat $40 \pm 0{,}2$ C° hőmérsékleten, $5{,}95 \cdot 10^{-2}$ mól nátrium-szulfit-koncentrációval végeztük. A p_H-t sósavval, illetve Britton—Robinson-pufferekkel állítottuk be. A vizsgálatok eredményeit az 5. ábra tartalmazza.

Az eredményekből megállapítható, hogy a stabilizáló hatás csak 5 p_H felett számottevő. Megállapítható továbbá az is, hogy a stabilizáció lúgos közegben is jelentkezik, ahol a hidrolízisállandóból számított hidrogén-szulfit-koncentráció elhanyagolható. Ebből következik, hogy az aszkorbinsav szulfitionokon végbemenő, feltehetően szintén gyökös mechanizmusú autooxidációs folyamat inhibitálására is alkalmas.

Összefoglalás

Vizes nátrium-szulfit-oldatok inhibitálását vizsgáltuk aszkorbinsavval. Megállapítottuk, hogy az aszkorbinsav 10^{-2}—$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mól/l koncentrációban 5-nél nagyobb p_H-n stabilizálásra alkalmas.

Stabilisierung der Natriumsulfit-Lösungen. *I. Rusznák* und *Gy. Lepenye*

Es wurde die Inhibition der wäßrigen Natriumsulfit-Lösungen mit Askorbinsäure geprüft und festgestellt, daß die Askorbinsäure in Konzentrationen 10^{-2}—$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zur Stabilisierung geeignet ist, falls der p_H-Wert der Lösungen über 5 liegt.

Budapest, Textilipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. V. 23.

Az oxigénhordozó komplexek katalitikus hatásáról

A kobalt(II)-glicil-glicin—aszkorbinsav—oxigén-rendszer vizsgálata

BECK MIHÁLY és GÖRÖG SÁNDOR

Az autooxidációs folyamatok fémion vagy komplex katalízise három módon következhet be:

1. Az autooxidábilis molekula belép a komplex koordinációs szférájába, elektronrendszere fellazul, és így könnyebben oxidálhatóvá válik.

2. Az oxigénmolekula lép be a komplex koordinációs szférájába és ezáltal aktiválódik.

3. Változó vegyértékű fémek elektronátviteli katalízise révén.

Az oxigénmolekula aktiválásának tanulmányozására a legjobb modellként az ún. oxigénhordozó komplexek szolgálhatnak. Az elmúlt másfél évtized alatt számos olyan komplexet állítottak elő, amelyek oxigénhordozó sajátsággal rendelkeznek: reverzibilis reakcióban képesek molekuláris oxigént felvenni, illetve leadni. A kobalt(II) aminosav- és peptidkomplexei vizes oldatban is oxigénhordozó sajátságúak. Az oxigénhordozó komplexekkel foglalkozó meglehetősen nagy irodalom nem említ vizsgálatokat ezen komplexek katalitikus sajátságaival kapcsolatban. Így elsősorban ebben az irányban végeztünk kísérleteket.

A vizsgálatok céljára legalkalmasabb modellnek a kobalt(II)-glicil-glicin-komplex látszott, mert ebben az esetben kevésbé kell számolni zavaró mellékreakciókkal, mint a másik alaposan tanulmányozott komplex, a kobalt(II)-hisztidin esetében. A kobalt(II)-glicil-glicin-komplexet *Tanford* és munkatársai[1] részletesen viszgálták. Megállapították, hogy a reverzibilis oxigénfelvétel terméke — az oxigénhordozó komplex — barna színű és koncentrációjának változása jól követhető a fényelnyelés 350 mμ-nál történő mérésével.

A reverzibilis oxigéneződést egy irreverzibilis oxidáció követi, melynek során a barna színű köztitermék vörös színű komplexszé alakul. Ennek a komplexnek 520 mμ-nál van az abszorpciós maximuma. Ennél a hullámhossznál azonban a barna termék is kb. azonos mértékű fényelnyelést mutat. Mivel 350 mμ-nál az irreverzibilis oxidáció termékének fényelnyelése elhanyagolható, a két hullámhossznál mutatott fényelnyelés mértékéből a két komplex koncentrációja külön-külön is meghatározható.

Tanford és munkatársai megállapították, hogy nagy p_H-értéknél ($p_H = 10$—11) az oxigénhordozó barna komplex csaknem pillanatszerűen keletkezik. A p_H csökkenésével a képződés sebessége nagymértékben csökken, $p_H = 9$-nél a sebesség jól mérhető. Magasabb p_H-n a barna termék csak igen lassan alakul át a vörös végtermékké. A p_H csökkenésével az átalakulás sebessége annyira megnövekszik, hogy p_H 7—8 körül látszólag már közvetlenül a vörös végtermék keletkezik.

A rendszerben tehát két komplexszel kell egymás mellett számolni. Az oxigénhordozó komplexben a kobalt vegyértékállapota nyilvánvalóan 2, az irreverzibilis oxidáció termékére vonatkozóan azonban ellentmondó véleményeket találunk az irodalomban. *Gilbert* és munkatársai[2] szerint a kobalt ebben a komplexben is két vegyértékű. *Tanford* és munkatársai nem foglalnak állást ebben a kérdésben. *Hearon* és munkatársainak[3] az analóg kobalt(II)-hisztidin-komplexre vonatkozó vizsgálatai szerint az irreverzibilis oxidáció termékében a kobalt itt is két vegyértékű. *Beck*[4] kimutatta, hogy az irreverzibilis oxidáció termékének spektruma azonos a $Co(OH)_3$-ból glicil-glicinnel előállított kobalt(III)-glicil-glicin-komplex spektrumá-

[1] *C. Tanford* és munkatársai: J. Amer. Chem. Soc., *76.* 5325. 1954.

[2] *J. B. Gilbert, N. C. Otey* and *V. E. Price:* J. Biol. Chem., *190.* 377. 1951.

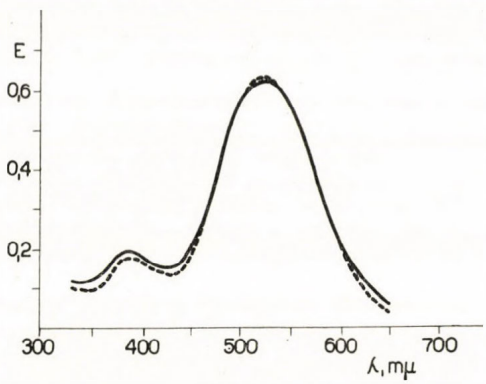
[3] *J. Z. Hearon, D. Burk* and *L. A. Schade:* J. Natl. Cancer Inst., *9.* 337. 1949.

[4] *M. T. Beck:* Naturwiss., *45.* 162. 1958.

val, tehát a végtermék azonos a kobalt(III)-glicil-glicin-komplexszel. A kérdés további tanulmányozása céljából a kobalt(III)-glicil-glicin-komplexet szilárd alakban is előállítottuk, és spektrumát összehasonlítottuk az irreverzibilis oxidáció termékének spektrumával. A kobalt(III)-glicil-glicin-komplexet kobalt(III)-hexammin-kloridból és glicil-glicinből aktív szén katalizátor alkalmazásával állítottuk elő.

A kobalt(III)-glicil-glicin-komplex előállítása. 6 g glicil-glicint és 5,5 g $Co(NH_3)_6Cl_3$-ot kb. 50 ml desztillált vízben melegítés közben oldunk, majd 1,5 g aktív szén hozzáadása után 1—2 percig forraljuk az oldatot. A forró oldatot redős szűrőn gyorsan megszűrjük, és a szűrletet 300 ml 96%-os etanolba öntjük. Az oldatot 0 C°-on tartjuk. Néhány óra múlva lilás színű kristályok válnak ki, melyeket üvegszűrőn szűrünk, hideg alkohollal mossuk, majd 70 C°-on szárítjuk. A termelés kb. 95%-os.

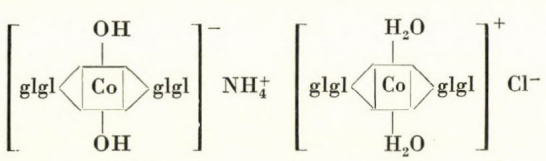
Azonos körülmények között, de az alkoholos odatot sósavval erősen megsavanyítva, vöröses színű porhoz jutunk, a kitermelés ebben az esetben azonban lényegesen rosszabb, mintegy 30%. Az így nyert komplexek híg vizes oldatainak spektrumai azonosak és megegyeznek az irreverzibilis oxidáció végtermékének spektrumával.



1. ábra
Co(III)-glicil-glicin-komplex spektruma
———— 0,066%-os vizes oldat
— — — — irreverzibilis oxidáció terméke

A spektrumok azonossága egyrészt újólag bizonyítja a kobalt(III)-glicil-glicin-komplex és a kobalt(II)-glicil-glicin-komplex irreverzibilis oxidációja termékének azonosságát, másrészt pedig azt is mutatja, hogy a semleges, illetve savas oldatból kristályosított termék közt lényegbevágó különbség nincsen. Ezt egyébként az analízisadatok is megerősítették.

A savas, illetve a semleges oldatból kristályosított komplexek valószínű szerkezete:



Semleges oldatból kristályosított komplex

Savas oldatból kristályosított komplex

A semleges oldatból kristályosított komplexnek tehát anionoid karakterűnek kell lennie. Ezt papírelektroforetikus vizsgálatokkal sikerült is igazolnunk. Híg vizes oldatban a savas oldatból kristályosított termék is anionként viselkedik. Ez a megfigyelés a híg oldatok fényelnyelésének azonosságára vonatkozó tapasztalatainkkal együtt az bizonyítja, hogy híg vizes oldatban az akvokomplex hidroxokomplexszé alakul át.

Kinetikai vizsgálatok

Az aszkorbinsav autooxidációjának katalízise

A kobalt(II)-glicil-glicin-komplex katalitikus sajátságainak tanulmányozására autooxidábilis modellvegyületként aszkorbinsavat alkalmaztunk. Az autooxidációs reakciót az elnyelt oxigén térfogatának Csűrös-féle készülékben[5] való meghatározásával követtük. A p_H mérésére EMG elektronikus műszert, illetve üveg- és telített kalomelelektródokat alkalmaztunk. A felhasznált anyagok a glicil-glicin (Fluka puriss.) kivételével p. a. készítmények voltak.

A gázvolumetriás kísérletek során a koncentrációviszonyok a következők voltak:

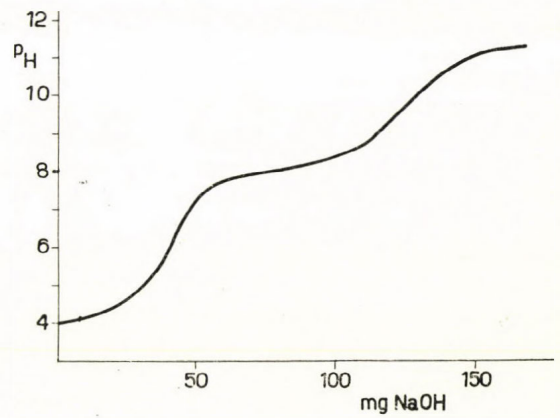
$C_{Co(No_3)_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

$C_{glicil\text{-}glicin} = 8 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{aszkorbinsav} = 4 \cdot 10^{-2}$ mól/l

térfogat 25 ml

A fenti reakcióelegy p_H-metrikus titrálási görbéjét mutatja a 2. ábra. Az ábrából látható, hogy p_H



2. ábra
A gázvolumetriás kísérletek reakcióelegyének titrálási görbéje

2,5 és 9 között az alkalmazott nagy glicil-glicin-felesleg miatt meglehetősen nagy a rendszer pufferkapacitása, és ezért ebben a tartományban nem szükséges külön puffert alkalmazni. A továbbiak során a fenti titrálási görbe segítségével állapítottuk meg az adott p_H elérésére szükséges 0,5 nátrium-hidroxid-oldat mennyiségét.

[5] *Csűrös Z.* és *Petró J.*: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *6*. 135. 1955.

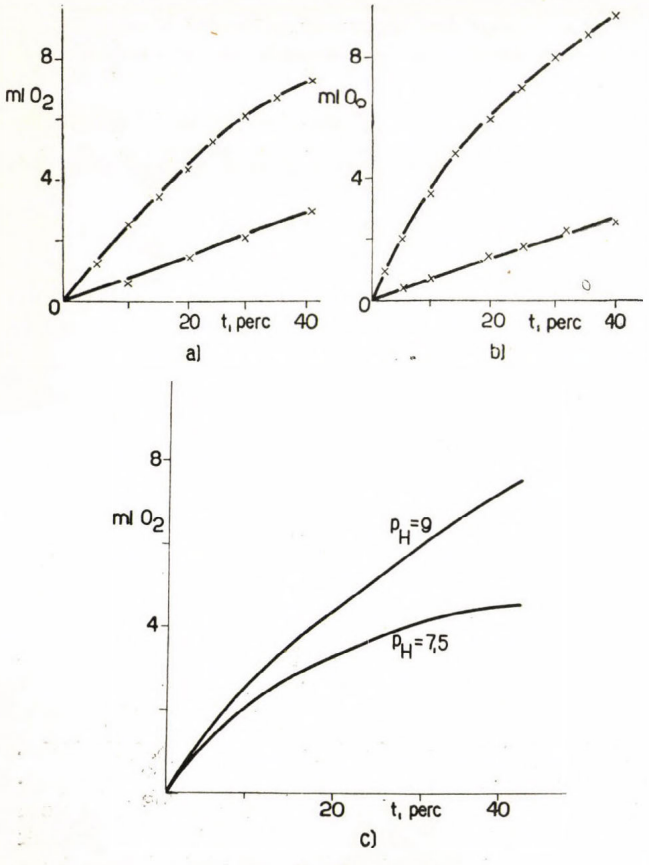
A gázvolumetriás kísérleteket oly módon hajtottuk végre, hogy a reakciótérbe bevittük a glicil-glicint, a kívánt p_H eléréséhez szükséges térfogatú 0,5 n nátrium-hidroxid-oldatot, valamint a megfelelő mennyiségű vizet, az oldalcsőbe pedig a kobalt-nitrát—aszkorbinsav-elegyet. Ezután a készüléket oxigénnel megtöltöttük, majd az oldalcső csapjának kinyitásával megindítottuk a reakciót. Az elegyet mágneses keverő alkalmazásával intenzíven kevertük.

A p_H-tól függő sebességgel a reakcióelegy aszkorbinsav távollétében is felvesz mintegy 1 ml oxigént, ami megfelel az oxigénhordozó komplex összetételére vonatkozó irodalmi adatoknak.

Azonos körülmények (p_H, kobalt(II)-koncentráció) mellett, de glicil-glicin helyett foszfátpufferben az aszkorbinsav csak kb. 10%-át veszi fel a glicil-glicin jelenlétében ugyanannyi idő alatt felvett oxigén mennyiségének.

Az irodalmi adatok szerint, melyet saját kísérleteink is megerősítenek, a kobalt(II)ionnak p_H = = 7,5 alatt semmi katalitikus hatása sincsen az aszkorbinsav autooxidációjára, a magasabb p_H-kon jelentkező hatás pedig kísérleteink feltételei mellett nem jöhet számításba, mivel a nagy feleslegben alkalmazott glicil-glicin jelenlétében a komplex disszociációjából származó kobalt(II)-koncentráció, illetve kobalt(II)-hidroxid mennyisége elenyészően csekély (hidroxidkiválás nem észlelhető). A p_H hatását a katalizált és nem katalizált autooxidációra a 3. ábra mutatja.

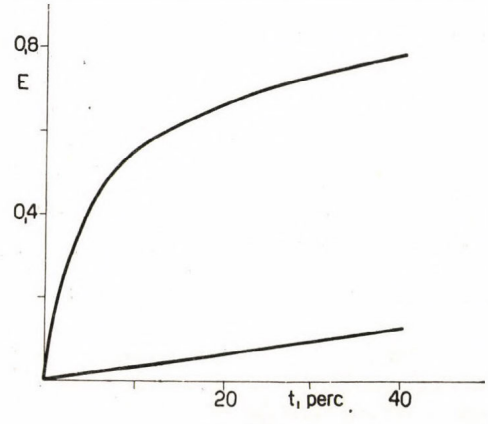
Látható, hogy a p_H növekedésével a katalitikus reakció sebessége nő, és hogy a katalizálatlan reakció sebessége — egyezésben az irodalmi adatokkal — az adott intervallumban független a p_H-tól. A katalizált reakció sebessége számottevő, sőt bizonyos reakcióidő után a katalizált és katalizálatlan reakciók sebessége egyenlővé válik: a katalizált reakció leáll. Ennek a jelenségnek kézenfekvő magyarázata, hogy a reakciót csak a barna színű oxigénhordozó komplex katalizálja, ez pedig lassan átalakul az inaktív vörös színű kobalt(III)-glicil-glicin-komplexszé, és így a katalizátor elfogyása miatt szűnik meg a katalízis. Azt, hogy a katalizált reakció lelassulása, illetve megszűnése párhuzamosan halad az oldat színének barnából vörösbe való átalakulásával, szabad szemmel is jól meg lehet figyelni, a későbbi spektrofotometriás mérések pedig ezt a megfigyelést teljesen igazolták. A végtermék kobalt(III)-glicil-glicin-komplex katalitikusan inaktív voltát igazolja az is, hogy, ha a fent megadott koncentrációviszonyok mellett p_H = 8,5-en 20 percen keresztül oxigénezett oldatba (az oldat ekkor vörös színű) vittük be az aszkorbinsavat, amikoris a p_H 7,5-re csökkent, nem észleltünk katalitikus reakciót.



3. ábra
Aszkorbinsav autooxidációja glicil-glicin-pufferben Co(II) jelenlétében és távollétében
Aszkorbinsav: $4 \cdot 10^{-2}$ mól/l; glicil-glicin: $8 \cdot 10^{-2}$ mól/l; $Co(NO_3)_2$: $4 \cdot 10^{-3}$; térfogat: 25 ml; p_H: a) 7,5, b) 9,0; c) a katalizált és nem katalizált reakciók esetében kapott oxigénfogyás különbsége

A kobalt(II)-glicil-glicin-komplex oxigéneződésének katalízise

Már a gázvolumetriás kísérletek során megfigyeltük, hogy az oldat színváltozásának sebessége az oxigéneződési reakció közben igen nagymértékben függ az aszkorbinsav jelenlététől, illetve távollététől. Aszkorbinsav jelenlétében nagymértékben megnő a barna termék képződésének sebessége. A jelenség részletesebb tanulmányozása céljából spektrofotometriás kísérleteket végeztünk. A méréseket részben Pulfrich- részben pedig Beckman B-spektrofotométerrel végeztük. Mint az a 4. ábrán látható, aszkorbinsav jelenlétében igen nagymértékben megnő a kobalt(II)-glicil-glicin-komplex oxigéneződésének sebessége (az adott hullámhossznál a barna és a vörös termék fényel-

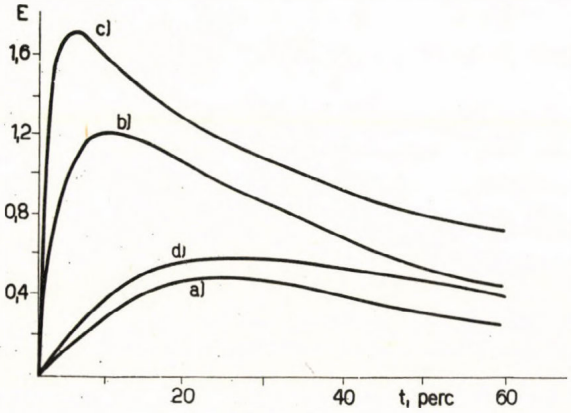


4. ábra
A fényelnyelés változása Co(II)-glicil-glicin-komplex oxigénezésekor aszkorbinsav jelenlétében és távollétében
$c_{Co} = 10^{-3}$ mól/l; $c_{AS} = 10^{-2}$ mól/l; p_H = 8,0; rétegvastagság: 3,5 cm; szűrő: S 52

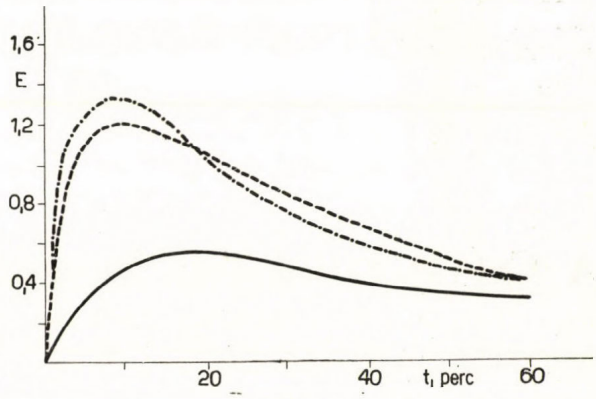
nyelése közel azonos lévén, az extinkció változása csak a bruttó folyamatra ad felvilágosítást).

Mivel a barna termék a közeli ultraibolyában szelektíven abszorbeál, a további méréseket Beckman B-spektrofotométerrel 350 mμ-nál végeztük. Ezeket a kísérleteket oly módon hajtottuk végre, hogy a reakcióelegyet (10 ml) egy 5 cm hosszú küvettába vittük, és a reakciót a Co(II)-oldat hozzáadásával indítottuk meg. A reakció során a küvettán intenzív áramban oxigént buborékoltattunk keresztül. A mérés pillanatában az oxigénbevezetést megszüntettük.

A p_H és az aszkorbinsavkoncentráció hatását a barna termék koncentrációjának időbeli változására az 5. és 6. ábrán tüntettük fel. Az ábrákból



5. ábra
A p_H hatása a köztitermék képződésére
$c_{Co} = 10^{-3}$ mól/l; $c_{AS} = 10^{-2}$ mól/l; $c_{glgl} = 2 \cdot 10^{-2}$ mól/l; rétegvastagság: 5 cm; p_H = a) 6,9; b) 7,5; c) 8,1; d) 7,5 (itt az oldat előzőleg eloxidált aszkorbinsavat is tartalmaz 10^{-2} mól/l koncentrációban)



6. ábra
Az aszkorbinsavkoncentráció hatása a köztitermék képződésére
$c_{Co} = 10^{-3}$ mól/l; $c_{glgl} = 2 \cdot 10^{-2}$ mól/l; $p_H = 7{,}5$; rétegvastagság: 5 cm; —·—· 1:25, — — — 1;10, ——— 1;1

látható, hogy a barna komplex köztitermék koncentrációja mindenkor maximumgörbe szerint változik az időben. Bár a barna termék idővel teljesen átalakul a kobalt(III)-glicil-glicin-komplexszé, az oldat fényelnyelése mégsem csökken 0,4—0,5 alá, pedig a végtermék kobalt(III)-glicil-glicin-komplex extinkciója az adott körülmények között csak kb. 0,2. Ez azzal magyarázható, hogy az aszkorbinsav oxidációs termékei, illetve azoknak a kobalt (III)-ra vonatkozó komplexei is abszorbeálnak az adott hullámhossznál.

Az aszkorbinsavkoncentráció növelésével az oxigéneződés sebessége és mértéke először nő, majd határértéket ér el. A p_H növelésével a barna termék képződésének sebessége és maximális koncentrációjának értéke monoton nő. Szembetűnő, hogy még $p_H = 7$-en is a barna komplex számottevő koncentrációban hosszabb ideig exisztál, pedig ezen a p_H-n *Tanford* és munkatársai szerint, egyezésben saját vizsgálatainkkal is, a barna terméknek vörösbe való átalakulása már igen nagy sebességgel lejátszódik. Ez a jelenség — egyezésben a korábban említett megfigyelésekkel — ti., hogy az extinkció értéke a reakció végén sem csökken 0,4—0,5 alá, azt bizonyítja, hogy az aszkorbinsav vagy annak oxidációs termékei bekötődnek a komplexbe és ezáltal stabilizálják azt. Az oxidációs termékeknek a komplexbe való beépülése autoinhibiciós hatást von maga után: Az aszkorbinsav oxidációs termékei inhibiálják a barna termék képződését. Ez a jelenség jól látható az 5. ábra d) görbéjén. Ebben a kísérletben a b) görbénél leírt reakcióelegyhez még a friss aszkorbinsavval ekvivalens mennyiségű hosszabb ideig oxigénezett aszkorbinsavat is vittünk a rendszerbe. Látható, hogy a barna termék képződésének sebessége és maximális koncentrációja kisebb az eloxidált aszkorbinsav távollétében végzett párhuzamos kísérletben észlelthez képest. A görbékből látható, hogy az oxigénhordozó komplex koncentrációja kb. 30—50 perces reakció után válik elhanyagolhatóvá. Ez igen jó összhangban van azzal, hogy a gázvolumetriás kísérletek szerint ennyi idő alatt áll le a katalitikus reakció.

Az aszkorbinsav autooxidációja, illetve a kobalt(II)-glicil-glicin-komplex oxigéneződése és oxidációja önmagukban is bonyolult folyamatok. A két rendszer együttes vizsgálatából nyert adatok kvantitatív értékelése éppen ezért nem lehetséges, mindezeken felül pedig az előzőek során említett autoinhibiciós hatást sem lehet mennyiségileg figyelembe venni. Annyit azonban megállapíthatunk, hogy a kobalt(II)-glicil-glicin—aszkorbinsav—oxigén-rendszerben kölcsönös katalízissel kell számolni: az oxigénhordozó komplex katalizálja az aszkorbinsav autooxidációját, az aszkorbinsav viszont katalizálja a kobalt(II)-glicil-glicin-komplex oxigéneződését. Ennek az érdekes jelenségnek kézenfekvő magyarázatát a következőkben lehet megadni:

Az aszkorbinsav a molekuláris oxigénnel labilis adduktot képez, melynek következtében az oxigénmolekula elektronrendszere bizonyos mértékű fellazulást szenved, és ezáltal az oxigénmolekula aktiválódik. Ez a kismértékű aktiválás elégséges ahhoz, hogy ennek az adduktnak a kobalt(II)-glicil-glicin-komplexszel való ütközése hatásosabb legyen, mint a molekuláris oxigénnel való ütközés. Az így kialakult oxigénhordozó komplexben pedig az oxigénmolekula aktiválásának mértéke már sokkal nagyobb, és így ez a komplex nagy sebességgel képes oxidálni az aszkorbinsavat. Tehát a kölcsönös

katalízis oka az oxigénmolekula lépcsőzetes aktiválása.

Vizsgálatainkat más rendszerekre is ki óhajtjuk terjeszteni.

Hálás köszönetünket fejezzük ki *Szabó Zoltán* egyetemi tanár, akadémiai lev. tag úrnak munkánk iránt tanúsított érdeklődéséért és az értékes diszkussziókért.

Összefoglalás

A kobalt-(II)glicil-glicin—aszkorbinsav-rendszerben kölcsönös katalízissel kell számolni: az oxigénhordozó komplex katalizálja az aszkorbinsav autooxidációját, az aszkorbinsav pedig meggyorsítja a kobalt(II)-glicil-glicin-komplex oxigénezését. A kölcsönös katalízis legvalószínűbb magyarázata, az oxigénmolekua lépcsőzetes aktiválása. A kobalt(III)-glicil-glicin-komplex, mely az irreverzibilis oxidáció terméke, katalitikusan hatástalan.

On the catalytic effect of oxygen-carrying complexes. Study of the system cobalt(II)-glycylglycine—ascorbic acid—oxygen. *M. T. Beck* and *S. Görög*

In the system cobalt(II)-glycylglycine—ascorbic acid—oxygen one has to take into account a mutual catalysis: the autoxidation of ascorbic acid is catalyzed by the „oxygen-carrying" complex, and the former accelerates the oxigenation of the complex Co(II)-glycylglycine. The most probable interpretation of the mutual catalysis in the stepwise activation of the oxygen molecule. The complex Co(II)-glycylglycine, a product of irreversible oxidation, is catalytically inactive.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VI. 1.

A Cr(VI) redukciója komplexképző anyagok jelenlétében, I.

Redukció etilén-diamin-tetraecetsav jelenlétében

BECK MIHÁLY és BÁRDI ISTVÁN

A Cr(III)ion komplexei, köztük az etilén-diamin-tetraecetsavas komplex is, meglehetősen lassú időreakcióban képződik a Cr(III)ion és a különböző komplexképző ágensek egymásrahatásakor. *Přibil* és munkatársai[1] megfigyelték, hogy a Cr(III)-EDTE-komplex pillanatszerűen képződik akkor, ha a Cr(VI)iont komplexon(III) jelenlétében redukálják. E rendkívül érdekes jelenség értelmezésére megvizsgáltuk a különböző tényezők hatását a komplexképződés mértékére.

Kísérleti eredmények

Oldatok :

0,0097 mól/l $Na_2Cr_2O_7$-oldat. Az oldat koncentrációját jodometriásan határoztuk meg.

0,02069 mól/l komplexon(III)-oldat. A titermegállapításhoz magnézium-szulfátos titrálást végeztünk.

0,095 mól/l hidrazin-perklorát-oldat. Hidrazin-szulfátból bárium-perklorátos kezeléssel állítottuk elő. Az oldat p_H-ját nátrium-hidroxiddal 5-re állítottuk be. Az oldat koncentrációját jodometriásan határoztuk meg.

0,741 mól/l perklórsav.

Valamennyi felhasznált készítmény analitikai tisztaságú volt.

A kísérleteknél oly módon jártunk el, hogy a megfelelő oldatok adott mennyiségét meghatározott sorrendben (perklórsav, hidrazin-perklorát, komplexon(III) és *utolsóként* nátrium-dikromát) egy 50 ml-es mérőlombikba pipettáztuk, az oldat térfogatát pontosan 50 ml-re kiegészítettük. A redukció lejátszódása után az oldatot vákuum alkalmazásával nitrogénmentesítettük, mivel a küvetta falára kiváló gázbuborékok zavarnák a spektrofotometriás mérést. Végül Beckman B típusú spektrofotométerrel felvettük az oldatok spektrumát a 620—340 mμ hullámhossztartományban.

A hidrazin-perklorát redukálószerként való alkalmazását az a körülmény indokolja, hogy ebben az esetben kell legkevésbé számolnunk zavaró mellékreakciókkal. Ezzel a problémával részletesen foglalkozunk egy másik közleményünkben[2], de már itt is megjegyezzük, hogy a redukáló kationok egy része azért nem jöhet számításba, mert maguk is reagálhatnak a komplexképző ágenssel, mások a Cr(III)-ionnal lépnek az értékelést zavaró kölcsönhatásba, a redukáló anionok illetve oxidációs termékeik komplexet képeznek a Cr(III)ionnal. Az alkalmazott kísérleti feltételek között sem a hidrazin, sem oxidációs termékei nem adnak komplexet a Cr(III)ionnal, amit az is bizonyít, hogy a Cr(VI) hidrazinos redukciójakor nyert oldat spektruma megegyezik a peroxidos redukciókor kapott oldat spektrumával.

Kísérleti eredmények

Kísérleteink során megvizsgáltuk a perklórsav-, a redukálószerként alkalmazott hidrazin-perklorát- és a komplexon(III)-koncentráció hatását a pillanatszerűen keletkező Cr(III)-EDTE-komplex koncentrációjára.

A perklórsavkoncentráció változásának hatását illusztrálja az 1. és 2. ábra, melyek a különböző perklórsavkoncentrációjú, de egyébként azonos összetételű oldatok spektrumát, illetve a fényelnyelés változását 550 és 390 mμ-nál, mint a savkoncentráció függvényét ábrázolják.

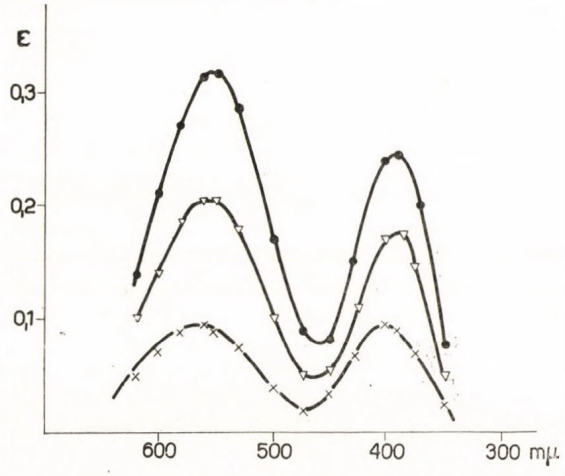
A görbékből kitűnik, hogy a perklórsavkoncentráció növelésével rohamosan csökken a pillanatszerűen képződő Cr(III)-EDTE-komplex koncentrációja.

[1] *R. Přibil, V. Simon* és *D. Dolezal :* Chem. Listy, *46.* 88. 1952.

[2] *Beck M. T.* és *Bárdi I. :* Acta Phys. Chem. Szeged, 4. 54. 1958.

A hidrazin-perklorát koncentrációjának változása jóval kisebb mértékben befolyásolja a konverzió mértékét. A hidrazin-perklorát koncentrációját 0,0038 mól/l-ről 0,038 mól/l-re növelve, az 550 mμ-nál mért extinkció értéke, mindössze 10%-kal csökkent.

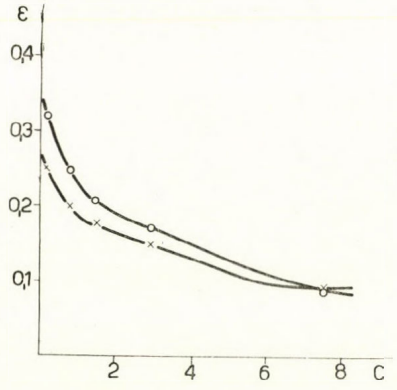
A 3. ábra tünteti fel a különböző komplexon-(III)-koncentrációk esetén, de egyébként azonos körülmények között nyert oldatok spektrumát; a



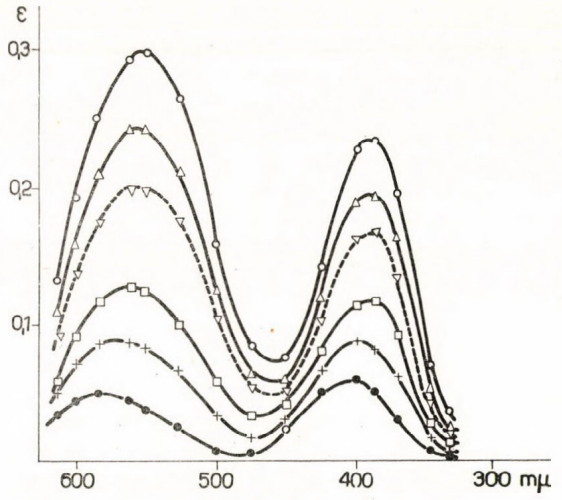
1. ábra
Különböző perklórsavkoncentráció mellett, hidrazin-perklorátos redukció útján nyert oldatok spektruma
C_{Cr} = 0,00388 mól/l
● 0,0296 mól/l perklórsav
△ 0,148 „ „
× 0,741 „ „

4. ábrán pedig az extinkció változását mint a komplexon(III)-koncentráció függvényét mutatjuk be.

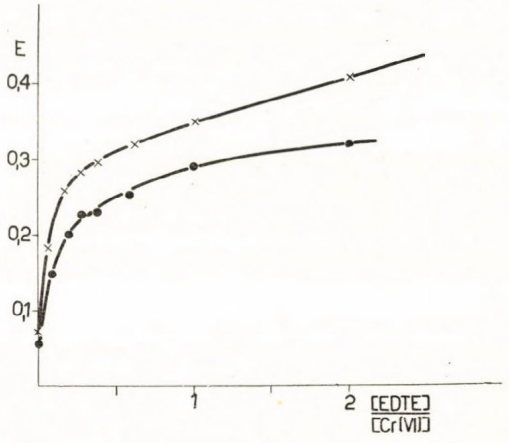
Az ábrákból kitűnik, hogy az etilén-diamin-tetraecetsav koncentrációjával a várakozásnak megfelelően monton nő a képződő komplex koncentrációja, bár a növekedés a sztöchiometrikus arányok elérése előtt sem arányos a komplexképző koncentrációjával. 8 és 90 C° között végzett mérésekből kitűnt, hogy a konverzióra ebben az intervallumban a hőmérséklet nincs hatással.



2. ábra
A fényelnyelés mint a perklórsavkoncentráció függvénye
C_{Cr} = 0,00388 mól/l
● 550 mμ × 390 mμ
C = perklórsavkoncentráció · 100



3. ábra
Különböző EDTE-koncentrációk esetén nyert oldatok spektruma
C_{Cr} = 0,00388 mól/l
● EDTE nélkül
+ 0,000538 mól/l EDTE
□ 0,001076 „ „
▽ 0,002699 „ „
△ 0,00538 „ „
○ 0,01076 „ „



4. ábra
A fényelnyelés mint az EDTE/Cr(VI) viszony függvénye 550 mμ-nál
C_{Cr} = 0,00388 mól/l
C_{HClO_4} = × 0,0148 mól/l
● 0,0741 mól/l

A kísérleti eredmények megbeszélése

A pillanatszerű komplexképződést *Přibil* és munkatársai[1] azzal magyarázzák, hogy „in the reduction of chromates free Cr^{3+} ions are liberated — at any rate transiently — whereas in solutions of chromium(III) salts the ions are presumed to exist in the form $Cr(X)_6^{3+}$, where X denotes a water molecule or chloride or sulphate anion. The free Cr^{3+} reacts instantaneously with complexone before it has a chance to coordinate ions or water molecules from the solution".

A fenti magyarázattal szemben két ellenvetést tehetünk. Egyrészt kérdéses, hogy lehetséges-e a hidrátburok nélküli Cr^{3+}-ion átmeneti egzisztenciája is. Ugyanis a tetraéderes konfigurációjú kromát-, illetve polikromátionokban a króm eleve oxigé-

nekhez kötődik, és a csupasz Cr^{3+}-ionok létezéséhez az szükséges, hogy a redukció egyben a Cr—O-kötések hasadását is jelentse. Más szóval a tetraéderes kromátion oxigénjei különbözzenek a $Cr(H_2O)_6^{3+}$ akvokomplex oxigénjeitől. A másik körülmény, amit meg kell fontolni az, hogy a kísérleteink során alkalmazott legkisebb komplexon(III)-koncentráció (0,0004 mól/l) öt nagyságrenddel kisebb a víz koncentrációjánál és a komplexképződés mértéke relatíve éppen a legkisebb komplexon(III)-koncentrációnál a legnagyobb. Figyelembe kell venni, hogy a reakciónál mind a hat koordinációs hely telítődik. Nyilvánvaló, ha átmenetileg szerepelnek is az oldatban hidrátburok nélküli Cr^{3+}-ionok, a koordinációs szféra telítése minden ligand által igen gyors folyamat: közel mindegyik ütközés reakcióra vezet. Következésképpen az akvokomplex/EDTE-komplex hányados értékének 10^3—10^4 nagyságrendűnek kellene lennie.

Mindazonáltal a hidratációnak lényeges szerepe lehet a pillanatszerű komplexképzésben, ha figyelembe vesszük, hogy a másodlagos hidratációs öv kialakulása az akvokomplexképződésnél nyilván lassabb folyamat, és a parciálisan hidratált krómionok reakciója lényegesen gyorsabb lehet, mint a teljesen hidratált ionoké: a nagyobb hidrátburok lelökése nagyobb aktiválási energiát igényel.

A pillanatszerű komplexképződés egy másik lehetséges magyarázatát *Taube*[3] adta meg. *Taube* szerint a Cr(VI) lépcsőzetes redukciójakor keletkező Cr(V) és Cr(IV) azonnal reagál a komplexképző ágenssel, és a komplexek redukciója a megfelelő Cr(III)komplex képződéséhez vezet.

Bár a spektrofotometriás kísérletek eredményei alapján nem zárható ki az első magyarázat sem, véleményünk szerint azonban az utóbbi magyarázat, amely a közbülső vegyértékállapotú ionfajták sajátságaival értelmezi a pillanatszerű komplexképződést, sokkal valószínűbb. Az utóbbi magyarázat alapján azt várhatnók, hogy a komplexképződés mértéke lényegesen változik a redukció körülményeinek (sebességének) változásával. Ennek megfelel az a tapasztalat, mely szerint a növekvő savkoncentrációval rohamosan nő a redukció sebessége és csökken a komplexképződés mértéke. Figyelembe kell azonban venni, hogy a savkoncentráció növelésével visszaszorul az EDTE disszociációja, tehát csökken a komplexképzésben hatásos EDTE-koncentráció is. A redukció sebessége nagymértékben megnő a redukálószerként alkalmazott hidrazin-perklorát koncentrációjának növelésekor is, a konverzió pedig kismértékben csökken. A hőmérséklet növelésekor a redukció sebessége rendkívüli mértékben növekszik, de a konverzió nem változik. Az eddig felsorolt kísérleti tapasztalatok inkább az elsőként tárgyalt magyarázatot támasztják alá, de a komplexképződés mértékének mint az EDTE-koncentráció függvényének vizsgálata nyomatékosan az utóbbi magyarázat helyessége mellett szól. Mint az a 4. ábrából kitűnik, abban az esetben, ha a Cr(VI)—EDTE arány nagyobb kettőnél, gyakorlatilag az EDTE, míg nagy EDTE-felesleg esetén a Cr(III) teljes mennyisége Cr(III)-EDTE-komplexbe megy át. Ezt könnyen lehet értelmezni azzal, hogy a Cr(VI) hidrazinos redukciója a következőképpen játszódik le:

$$Cr(VI) + 2\,e \rightarrow Cr(IV) \quad (1)$$

$$2\,Cr(IV) \rightarrow Cr(V) + Cr(III) \quad (2)$$

$$Cr(V) + 2\,e \rightarrow Cr(III) \quad (3)$$

Tehát az első lépés a Cr(VI) kételektronos redukciója, melyet a képződő Cr(IV) diszproporcionálódása követ. A diszproporcionálódás során képződő Cr(V) pedig újabb kételektronos redukció során Cr(III)-ba megy át. Feltételezve, hogy a Cr(V) pillanatszerűen reagál az EDTE-val és a Cr(IV)-gyel való reakciója lassú, vagy pedig azt, hogy a Cr(V)-EDTA-komplex stabilitása igen nagy és a Cr(IV)-EDTA-komplex stabilitása kicsiny, értelmezhetjük a konverzió EDTE-függését. A Cr(VI)-nak etilén-diamin-tetraecetsav jelenlétében történő redukciójának mechanizmusát a következőkben adhatjuk meg:

$$Cr(VI) + 2\,e \rightarrow Cr(IV) \quad (4)$$

$$Cr(IV) + EDTE \rightarrow Cr(IV)\text{-}EDTE \quad (5)$$

$$2\,Cr(IV) \rightarrow Cr(V) + Cr(III) \quad (6)$$

$$Cr(V) + EDTE \rightarrow Cr(V)\text{-}EDTE \quad (7)$$

$$Cr(V)\text{-}EDTE + 2\,e \rightarrow Cr(III)\text{-}EDTE \quad (8)$$

A javasolt mechanizmus szerint tehát a konverzió mértéke 1 : 1 Cr(VI)—EDTE aránynál valamivel meghaladja az 50%-ot, egyezésben a kísérleti tapasztalattal. Az (5) reakcióval — annak viszonylagos lassúsága miatt — csak nagyobb EDTE-koncentrációnál kell számolni. A mechanizmus megállapításánál figyelembe kell venni, hogy a komplexképző anyagok jelenlétében a redukció sebessége megnövekedik. Ezt korábban indukciós reakcióval[4], újabban pedig azzal próbálták értelmezni, hogy a Cr(III)-nak a komplexképző ágenssel való reakciója következtében nő a Cr(VI)—Cr(III) redoxirendszer potenciálja és ennek következtében a redukció sebessége (5). Ez a magyarázat azonban a szóban forgó redoxirendszer irreverzibilitása miatt nem kielégítő. Értelmezhető viszont a redukció sebességének a megnövekedése is, ha a (7) és (8) reakciók sebessége nagyobb, mint a (3) reakcióé, amely egyébként — komplexképző ágens távollétében — a sebességmeghatározó folyamat. E magyarázat értelmében azonban komplexképző anyag távollétében lejátszódó redukció alkalmával Cr(IV)-nek kellene felszaporodnia. A Cr(IV) és Cr(V) vegyértékállapotú ionok megjelenését azonban nem észleljük a Cr(VI)-redukció alkalmával. Így a fenti magyarázat sem kielégítő.

Az észlelt jelenségek ellentmondásmentes magyarázatát kapjuk, ha feltételezzük, hogy a Cr(VI) képez komplexet az EDTE-val. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük, hogy a hasonló szerkezetű Mo(VI) esetében kimutatták a komplex képződé-

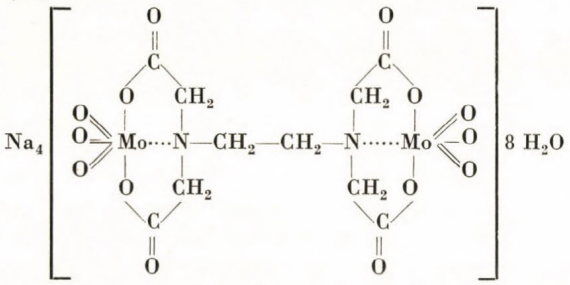
[3] *H. Taube*, levélbeli közlés (1956. IX. 15.).

[4] *F. Feigl*: Specific, selective and sensitive reactions. 133. o. New York. 1949.

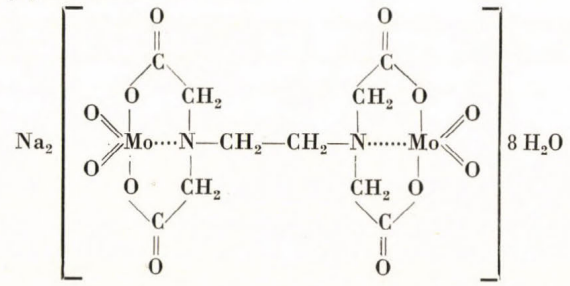
[5] *M. N. Sastri, Ch. R. Krishnamurty* és *K. Sriramam*: Naturwissenschaften, *43*. 157. 1956.

sét. *Pecsok* és *Sawyer* polarográfiás, spektrofotometriás vizsgálatai egyértelműen bizonyították, hogy a Mo(VI)- és az Mo(V) is — kétmagvú komplexet képez az EDTE-val. A következő szerkezettel jellemzett komplexeket sikerült szilárd állapotban is előállítani.

Mo(VI)-EDTE :



Mo(V)-EDTE:



A Cr(VI) esetében nem kaptunk közvetlen kísérleti bizonyítékot a Cr(VI) és az EDTE hasonló természetű kölcsönhatására vonatkozóan, azonban az észlelt kinetikai effektust optikai módszerekkel kimutathatatlan kicsiny mértékű effektus is előidézheti. Ezzel kapcsolatban utalunk *Pecsok* és *Sawyer* megjegyzésére, hogy ti. a Mo(IV) és a Mo(V) EDTE Mo(V) spektruma rendkívül hasonlít. A polarografiás vizsgálatot pedig a Cr(VI) ismeretes polarografikus viselkedése nehezíti meg. További kísérleteink során elsősorban a kromátredukció kinetikai vizsgálatával kívánunk foglalkozni.

Ez úton is hálás köszönetünket fejezzük ki *Szabó Zoltán* egyetemi tanár úrnak munkánk iránt tanúsított szíves érdeklődéséért és tanácsaiért, Prof. *H. Taube*-nak (Chicago) a levélbeli diszkussziókért és *Farkas Mária* okl. vegyésznek a kísérletek során nyújtott segítségéért.

[6] *R. L. Pecsok* és *T. D. Sawyer :* J. Amer. Chem. Soc., *78.* 5496. 1956.

Összefoglalás

Kísérletileg tanulmányoztuk a Cr(VI) komplexképző ágensek jelenlétében történő redukciója alkalmával a pillanatszerű komplexképződés mértékét befolyásoló tényezőket. Kritikailag tárgyaltuk a jelenségekre adott korábbi magyarázatokat, és olyan mechanizmust adtunk meg, mely ellentmondásmentesen értelmezi az összes észlelt jelenséget. E mechanizmus értelmében a Cr(VI) az EDTE-vel kétmagvú komplexet képez, amely gyorsabban redukálódik, mint a Cr(VI). A redukció eredményeképpen közbülső termékként kétmagvú Cr(V)- és Cr(VI)-EDTE-komplexek képződnek, melyek redukciója Cr(III)-EDTE és Cr(III)-akvokomplexhez vezet. Nagy EDTE-felesleg esetén nem kétmagvú, hanem egymagvú komplexek keletkeznek, és így a redukció végén az összes Cr(III) mint Cr(III)-EDTE-komplex van jelen.

Reduction of chromium(VI) in the presence of complex forming agents, I. Reduction in the presence of ethylenediamine-tetraacetic acid. *M. T. Beck* and *I. Bárdi*

The factors influencing the extent of instantaneous complex formation during the reduction of Cr(VI) in the presence of EDTA were experimentally studied. Earlier interpretations of this phenomenon are criticised and a probable new mechanism is given. According to this mechanism, Cr(VI) forms with EDTA a binuclear complex, which is reduced more rapidly than Cr(VI). As a result of the reduction Cr(V)-EDTA and Cr(IV)-EDTA complexes form as intermediate products, the reduction of which leads to Cr(III)-EDTA and Cr(III) aquocomplex. In the case of great excesses of EDTA, in place of binuclear only mononuclear complexes form, thus at the end of the reduction, the total quantity of Cr(III) is present as a Cr(III)-EDTA complex.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VI. 1.

A difoszfo-piridin-nukleotid bomlásának reakciókinetikai vizsgálata

FODOR JÓZSEF és GÁNTI TIBOR

A difoszfo-piridin-nukleotid (DPN) előállítására közölt eljárások a hatóanyag extrakcióját a sejtből egyöntetűen hőkezelés segítségével valósítják meg. A hőkezelés hőfokában és időtartamában azonban a különböző eljárások lényeges eltérést mutatnak: 90—92°-on 8—15 percig[1], 90°-on 4—7 percig, majd 94°-on 1—2 percig[2], 90°-on 5 percig[3], 85°-on 10 percig[4], 82°-on 10 percig[5],

[1] Biochemical Preparations, *I.* 29. John Wiley & Sons, nc. New York, 1949.

[2] Biochemical Preparations, *III.* 20. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1953.

[3] *J. B. Neilands* and *A. Akeson :* J. Biol. Chem., *188.* 307. 1951.

80 °-on 5 percig[6]. Saját tapasztalataink, valamint az irodalmi bomlássebességi adatok[7,8] arra mutattak, hogy az extrakció hőfokán bekövetkezett bomlás preparatív szempontból sem hanyagolható el. Ezért az optimális extrakciós körülmények kiválasztása céljából vizsgálatokat végeztünk a DPN extrakciójának és bomlásának kinetikájával kapcsolatban.

Vizsgálati módszerek és anyagok

Az extrakciós vizsgálatokhoz a Budapesti Élesztőgyár II. telepének friss préselesztőjét használtuk. A bomlássebesség vizsgálatánál felhasznált DPN-t magunk állítottuk elő préselesztőből a Biochemical Preparations III. kötetéből idézett irodalom szerint[2], az eljárás némi módosításával.

DPN-tartalom meghatározás

0,5 ml vizsgálandó anyaghoz 4,4 ml puffert adunk (4,45 g $Na_2P_2O_7$. 10 H_2O + 3 ml etilalkohol, desztillált vízzel 100 ml-re töltve). A fotométert 340 mμ-nál az így kapott elegyre 1 cm-es küvettában nullázzuk. Hozzáadunk 0,1 ml 1%-os alkoholdehidrogenáz-enzim-oldatot (ADH), majd 3 perc múlva leolvassuk az oldat extinkcióját. 0,01 extinkció = = 10,0454 μg DPN.

Bomlássebességi vizsgálat tiszta DPN-oldattal

0,4 g DPN-t desztillált vízzel 100 ml-re töltöttünk, majd a kívánt hőfokú vízfürdőbe állítottuk. A vízfürdő hőfokát $\pm$0,1 C° pontossággal tartottuk ultratermosztát segítségével. A vizsgálat 0-időpontjául a vízfürdőbe merítéstől számított 20-ik percet választottuk, mivel előzetes kísérletek szerint 20 perc alatt vette fel a kívánt hőmérsékletet, és mivel a bomlás monomolekuláris reakció, a bomlássebességi vizsgálat bármely időpontban kezdhető.

DPN-extrakció élesztőből

500 g élesztőt 500 ml csapvízben szuszpendáltunk, majd 25 ml-es főzőpoharakba töltöttük. Egyenként 5 perc alatt a kívánt hőfokra melegítettük, majd további 5 percig a kívánt hőfokon tartottuk és gyorsan 0 C°-ra hűtöttük le. Centrifugáltuk és a felülúszó folyadék DPN-tartalmát vizsgáltuk. Az extrakciót 50, 60, 70, 80, 85, 90 és 100 C°-on végeztük.

Bomlásvizsgálat extrakciós lével

100 g élesztőt 100 ml vízben szuszpendáltunk, 5 perc alatt 85, illetve 95 C°-ra melegítettük, majd 5, 10, 15, 20 30 perc múlva mintát vettünk. A mintát 0°-ra hűtöttük, és a felülúszó DPN-tartalmát mértük. A spektrofotometriás méréseket UVIFOT-spektrofotométerrel végeztük, 340 mμ-nál.

Kísérleti eredmények

Az irodalmi adatok, valamint saját mérési eredményeink szerint a DPN bomlássebessége a lúgos tartomány felé rohamosan, a savas tartomány felé lassan növekedik. Vizes oldatának saját p_H-ja 4,3 körül van. Az 1. ábra az aktív DPN koncentrációcsökkenését mutatja be különböző p_H-értékek mellett, 76 C°-on.

[4] *Masateru Shin, Yukihido Hamuro* and *Kazuo Okunuki :* J. Biochem. (Japan), *48.* 579. 1960.

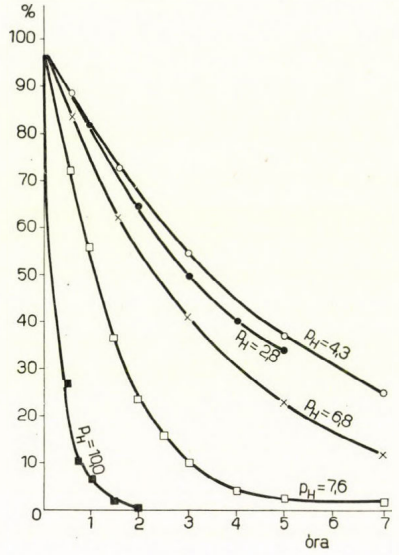
[5] *Kazuo Okunuki* és *munkatársai :* J. Biochem. (Japan), *42.* 389. 1955.

[6] *Tetutaro Tadokoro, Naomoto Tagasugi :* J. Chem. Soc. Japan, *60.* 929. 1939.

[7] *Lowry, O. H., J. V. Passonneau* and *M. K. Rock :* J. Biol. Chem., *236.* 2756. 1961.

[8] Biochemisches Taschenbuch (szerk: *H. M. Rauen*). 430. o. Springer, 1956.

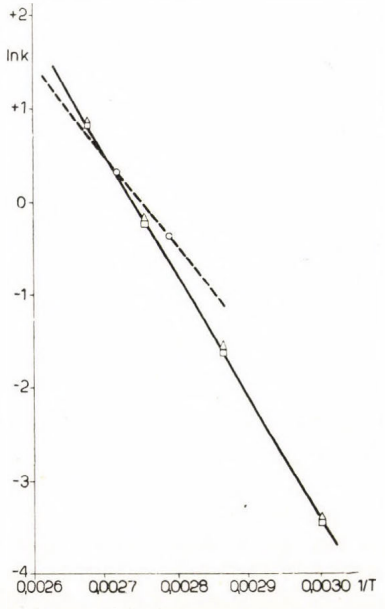
Tekintettel arra, hogy a DPN előállítása a savas tartományban történik, ezért a továbbiakban már csak a DPN-oldat saját p_H-ján (4,3), valamint egy savasabb, 2,8-as p_H-n nyert értékekből számolt adatokat közlünk. A megfelelő p_H-értékeket



1. ábra

ecetsavval állítottuk be 25 C°-on, a hőmérséklet növekedésénél bekövetkező p_H-eltolódásokat már nem vettük figyelembe. Méréseink első része a DPN bomlásának kinetikáját vizsgálta tiszta vizes oldatban. A reakciósebességi állandó kiszámítására az elsőrendű reakcióknál érvényes összefüggéseket alkalmaztuk, feltételezve, hogy a DPN bomlása monomolekulás. A számítások igazolták ezt a feltételezést, a DPN bomlása a különböző hőfokokon és p_H értékek mellett monomolekulásnak adódott.

A reakciósebességi állandó értékeit a hőfok függvényében a kiválasztott két p_H-érték mellett az 1. táblázatban közöljük.



2. ábra

1. táblázat

k értékek a hőfok és a pH függvényében

Hőfok		$k_{óra^{-1}}$	
K°	C°	pH = 2,8	pH = 4,3
333	60*	0,034	0,032
349	76	0,220	0,200
358	85**	—	0,708
363	90	0,783	0,719
368	95*	—	1,395
373	100**	2,400	2,300

* Irodalmi adatok.
** Mérés természetes körülmények között.

A táblázat adatait $1/T$—ln k összefüggésben (Arrhenius-görbe) a 2. ábra mutatja. A görbe menetéből azonnal ellenőrizhető, hogy a mért értékek helyesek. A kapott eredmények így összhangba hozhatók *Lowry* és munkatársai más hőfokokon nyert értékeivel is[7]. A sebességi állandó hőfokgradiense közelítő számítással a 80 C° körüli tartományban 2,5/10°-nak adódott az Arrhenius-görbéből számítva.

Az Arrhenius-görbe egyenlete, mint ismeretes, módot ad arra, hogy kiszámítsuk a bomlássebességi reakció aktiválási energiáját és akciókonstansát.

2. táblázat

A DPN aktiválási energiája

Hőfok, K°		*E*, kcal/mól	
T_2	T_1	pH = 2,8	pH = 4,3
349	333	27,1	26,8
363	349	23,2	23,1
373	363	30,2	31,2
373	333	26,5	26,8
Átlag :		26,76	26,98

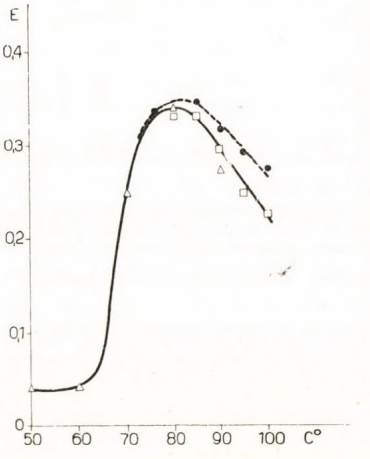
3. táblázat

A DPN akciókonstansának számértékei

Hőfok, K°	*A* óra^{-1}	
	pH = 2,8 mellett	pH = 4,3 mellett
333	$1{,}20 \cdot 10^{16}$	$0{,}60 \cdot 10^{16}$
349	$1{,}28 \cdot 10^{16}$	$0{,}57 \cdot 10^{16}$
363	$1{,}02 \cdot 10^{16}$	$0{,}61 \cdot 10^{16}$
Átlag:	$1{,}17 \cdot 10^{16}$	$0{,}59 \cdot 10^{16}$

Méréseink második részében azt vizsgáltuk, hogy a DPN előállítása során jelenlevő kísérőanyagok és szennyezések milyen befolyást gyakorolnak a DPN-bomlás kinetikájára. Bomlássebességi vizsgálatokat végeztünk 35, 50 és 75%-ra tisztított DPN-készítménnyel. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a DPN bomlásának rendűségét és a reakciósebességi állandók értékét a DPN bomlástermékei nem befolyásolták.

A fenti méréseket több más hasonló méréssel is kiegészítettük a kísérőanyagok bomlássebességre gyakorolt befolyásának tisztázására. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a DPN preparálása során visszamaradó szerves anyagok, valamint réz-klorid különböző koncentrációban, nem befolyásolták a reakciórendet és a k értékeket. A természetes közegben (extrakciós lével) végzett méréseknek határt szabott az a tény, hogy az extrakciós lében a DPN koncentrációja az általunk alkalmazott mérési módszerek méréstartományának alsó határán mozog. Ennek következtében az egyes mérési eredmények nagy szórást mutattak, és az átlagukból nyert k értékek alapján megrajzolt Arrhenius-görbe kissé más lefutást mutat, mint a tiszta DPN-oldaté (2. ábra, szaggatott vonallal húzott



3. ábra

egyenes). Az extrakciósebességi vizsgálatoknál kapott görbe elemzése (l. később), megmutatta, hogy valóban valószínű, hogy a DPN természetes közegben végbemenő bomlása gyorsabb, mint tiszta vizes közegben, vagy az említett kísérőanyagok jelenlétében.

Végül méréseket végeztünk arra vonatkozólag is, hogy különböző hőfokon való extrakció után hogyan alakul az extrakciós lé hatóanyag-tartalma. A kapott eredményeket a 3. ábrán tüntettük fel. Az extakció időtartama itt minden esetben 5 perc volt.

Az eredmények értékelése

Méréseinkkel ellenőriztük *Lowry* és munkatársainak a DPN-bomlás reakciósebességére adott adatait más hőfokokon történő mérésekkel, s eredményeink a közölt értékeket megerősítették. Az adatok helyességét ellenőriztük, az irodalmi, valamint saját méréseinkből kapott k értékek segítségével megszerkesztettük az Arrhenius-görbét, s az egyenesnek adódott. A sebességi állandó hőfokgradiense (2,5/10°), mutatja, hogy az extrakciót a hatóanyag bomlásának elkerülése végett célszerű a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten végezni. Az extrakciós méréseknél a legmagasabb hatóanyag-tartalmat 80 C°-nál nyertük 5 perces hőkezelés esetén. Tekintettel arra, hogy 80 C°-on 5 perc alatt a bomlássebességi koefficiens segítségével számolt bomlás gyakorlatilag elhanyagolhatónak mutatkozott, így feltételezhető, hogy a 80 C°-on nyert lé hatóanyagtartalma megközelíti a bomlás nélkül nyerhető, elméleti maximális DPN-tartalmat.

A DPN kipreparálása során visszamaradó szennyezőanyagok, valamint a DPN bomlásterméke nem befolyásolják ugyan a DPN bomlássebességét, de valószínűnek látszik, hogy ez nem vihető át az extrakciós lére, ott a bomlási sebesség gyorsul. Erre mutat az extrakciós lében végzett mérésekből számolt Arrhenius-görbe, bár annak lefutása a mérés szórása miatt nem fogadható el bizonyító erejűnek.

A 3. ábrán található kísérleti görbe tulajdonképpen az időben egyszerre ható extrakciósebesség és bomlássebesség algebrai összege. Ha a kísérletileg külön megkapott bomlássebességi állandók alapján kiszámítjuk, hogy 5 perc alatt az egyes hőfokokon mennyi DPN bomlott el, és ezeket a mennyiségeket hozzáadjuk a görbe egyes pontjaihoz, a kikövetkeztetett extrakciósebességi görbét kapjuk tisztán, melynek az extrakció teljes végbemenetele után aszimptotikus vízszintesnek kellene lennie. Ehelyett azonban továbbra is leszálló tendenciát mutat (1. a 3. ábrán a szaggatott vonalat). Ezt csak úgy tudjuk értelmezni, ha feltételezzük, hogy a DPN bomlássebessége az extrakciós lében nagyobb, mint tiszta vizes közegben, vagy a már tárgyalt bomlástermékek kíséretében.

Végül vizsgálatainkból egyértelműen megállapítható, hogy az extrakció hőfokát legcélszerűbb 80 C°-ban megválasztani és az extrakció idejének 5 perc teljesen elegendő.

Összefoglalás

A különböző hőfokokon végzett mérések megerősítik *Lowry* és munkatársainak a DPN bomlási sebességére vonatkozó adatait. A nyert k értékekből számolt Arrhenius-görbe egyenesnek adódik. A mérési adatokból számított hőfokgradiens, aktiválási energia és akciókonstans a reálisan várható tartományba esik. A DPN tiszta vizes oldatából nyert bomlássebességi állandó nem egyezik meg az extrakciós lében mutatkozó bomlássebességi állandó értékével, az extrakciós lében a bomlás sebessége nagyobbnak adódik. Az extrakció optimális hőfoka 80 C°, extrakciós időnek 5 perc elegendő, hosszabb idő alatt a bomlás nagyon előrehaladna, az extrakció pedig nem lenne jobb.

Investigation of the rate of decomposition of DPN. *J. Fodor* and *T. Gánti*

Interpretation of fest data obtained in the course of experiments discussed in the paper verifies the findings of *Lowry* and his collaborators as regards the rate of decomposition of DPN. The Arrhenius'-diagram, plotted on basis of computed k-values (k = constant of the rate of decay), is a straight line. The gradient of temperature, energy of activation and frequency-factor, calculated from the measured data, are within the range of expected values. The constant of the rate of decomposition of DPN in pure water solution shows a deviation from the value of the same one in the extracted liquor of yeast. Main characteristic constants: gradient of temperature: 2,5/10° C; energy of activation: 26,98 kcal/moles; frequency-factor: $0{,}59 \cdot 10^{16}$. Optimum degree of extractional temperature: 80 °C at 5 minutes.

Budapest, Budapesti Élesztőgyár.
Érkezett: 1962. VI. 9.

Gallium cinktartalmának polarográfiás meghatározása

MIKLÓS ILDIKÓ

A gallium, előállítása során, jelentős mennyiségben szennyeződik cinkkel. Az elsődlegesen előállított nyersgallium cinktartalma 0,5—2% között változik. Tisztítása során a cinktartalom százalékos értéke több nagyságrenddel csökken. Mind a nyersgallium, mind a nagy tisztaságú gallium cinkszennyeződésének meghatározására legalkalmasabbnak a polarográfiás eljárás kínálkozott.

Mint ismeretes, a cinkmeghatározás számára az NH_4OH—NH_4Cl-os közeg a legalkalmasabb[1], ez viszont a jelen esetben a gallium hidrolízise miatt nem valósítható meg, mert a diffúziós áram kialakulását zavarja. E célból alkalmas komplexképzőt kellett keresni, ami a galliumot oldatban tartja, viszont a cinklépcső kialakulására sincs káros hatással. A Ga mint háromértékű fém a periódusos rendszer alapján hasonlóságot mutat az alumíniumhoz. Így ennek analógiájára komplexképzőként a borkősav kínálkozott[2], amely a galliumot ammóniás lúgosítás esetén oldatban tartja, viszont a cinkkel nem lép reakcióba.

Vizsgálataink során módszeres méréseket végeztünk arra nézve, hogy a Ga sósavas oldása után borkősavas és ammóniás közegben miként jelentkezik a Zn-lépcső. Ismeretes, hogy NH_4OH—NH_4Cl-os közegben a Ga —1,6 V-nál elnyújtott, laposan emelkedő, kiértékelésre alkalmatlan lépcsőt ad[3]. Vizsgálatunk tárgya az volt, hogy borkősavas közegben szintén jelentkezik-e a Ga felfutás, elég távol esik-e egymástól a két lépcső, azaz a Zn és Ga féllépcsőpotenciálja ahhoz, hogy Zn-értékelésre alkalmas legyen; ha igen, mi az a Ga—Zn arány, aminél még jól kifejlődött, kiértékelhető Zn-lépcsőt kapunk. A vizsgálatok eredményei az 1. táblázatban láthatók.

Vizsgálataink kimutatták, hogy a Ga borkősavas közegben is jelentkezik, lépcsőt, illetve felfutást észleltünk. A Zn nagyon szép kifejlődésű, a koncentrációval arányos lépcsőt ad a polarográf érzékenységének megfelelő minden hígításban és a Ga komplexben tartásához szükséges borkősav feletti minden kivitelezhető borkősavkoncentráció-

[1] *M. Stackelberg:* Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin. 1950. 125. o.

[2] *M. Stackelberg:* loc. cit. 179. o.

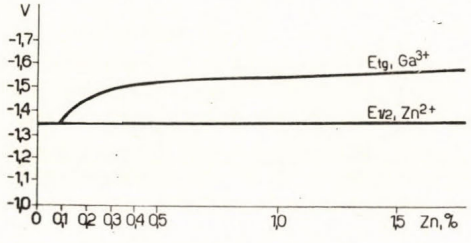
[3] *M. Stackelberg:* loc. cit. 129. o.

1. táblázat

Cinklépcsők kialakulása a Ga %-os Zn-tartalma és a közeg borkősavkoncentrációjának függésében

Zn %/Ga	Zn, mg/10 ml	Borkősav %	Ga, g-mól/l	Zn-lépcső kifejlődés
0,01 alatt	0,02 alatt	12	$3 \cdot 10^{-1}$	Ga-mal közös felfutás
0,01	0,02	12	$3 \cdot 10^{-1}$	,, ,, ,,
0,06	0,12	12	$3 \cdot 10^{-1}$	,, ,, ,,
0,10	0,20	12	$3 \cdot 10^{-1}$	,, ,, ,,
0.20	0,40	12	$3 \cdot 10^{-1}$	Meredek határáramú rossz lépcső
0,20	0,20	6	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	,, ,, ,, ,,
0,20	0,04	1,2	$3 \cdot 10^{-2}$	,, ,, ,, ,,
0,25	0,05	6	$3 \cdot 10^{-2}$	Meredek határáramú kiértékelhető lépcső
0,25	0,05	30	$3 \cdot 10^{-2}$	,, ,, ,, ,,
0,50	0,10	6	$3 \cdot 10^{-2}$	Jól kifejlődött lépcső
1,00	0,20	6	$3 \cdot 10^{-2}$	,, ,, ,,
1,00	0,20	30	$3 \cdot 10^{-2}$	,, ,, ,,

ban, ha a Zn legalább 0,5%-a a fémgalliumnak. 0,5% és 0,1% között még észlelhető a Zn-lépcső, de határárama már erősen emelkedő, 0,1% alatt pedig a Zn teljesen egybefolyó jelleget mutat a Ga-görbével. A Ga féllépcsőpotenciálját, illetve



1. ábra

Kísérletileg talált Ga-tangenspotenciál- és Zn-féllépcsőpotenciál-értékek a gallium Zn %-ának függésében, 6%-os borkősavkoncentráció jelenlétében

A potenciálértékeket grafikusan határoztuk meg. 0,5—0,1% között a Ga- és Zn-görbe fokozatos közeledése és egybeesése következtében a Ga tg-potenciál-értékek meghatározása is következésképpen pontatlanná vált

görbéjét a komplexképző, azaz a borkősav koncentrációjának emelésével sem lehet észrevehető mértékben negatívabb potenciálérték felé eltolni (1., 2. ábra).

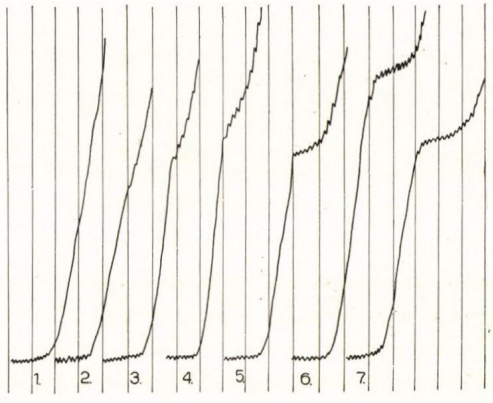
Minthogy a nyersgallium Zn-tartalma 0,5—2% között változik, a Zn-tartalom meghatározásra a fenti mód nagyon alkalmasnak és kielégítőnek bizonyult, amit nagy tisztaságú Ga-hoz adagolt Zn-mennyiségek analitikai visszanyerése is bizonyít (l. 2. táblázatot). Felmerült a kérdés, hogy vajjon a Ga bepárlásos dúsításával nem lehet-e érzékenyebbé tenni a Zn-meghatározási módszert. Erre a Ga nagyon alkalmasnak bizonyult, mert

2. táblázat

Nagy tisztaságú Ga HCl-*es oldatához adagolt* Zn-*mennyiségek visszanyerése*

Ga, g/100 ml	Bemért Zn/100 ml		Kapott Zn/100 ml		Zn-eltérés	
	%/Ga	mg	%/Ga	mg	mg	%/Zn
0,50	2,0	10,0	2,00	10,00	—	—
0,50	1,5	7,5	1,55	7,73	+0,23	+3,7
0,50	1,0	5,0	0,97	4,86	−0,14	−2,8
0,50	0,5	2,5	0,48	2,42	−0,08	−3,2

1 g Ga sósavban oldva 5 ml össztérfogatban sókiválás nélkül oldatba vihető. Előző vizsgálataink azonban azt bizonyították, hogy a dúsítás nem kivitelezhető a Zn- és Ga-lépcső egybeesésének következtében, azaz nem a Zn-koncentráció szabja



2. ábra

Zn-lépcsők alakulása borkősavas—ammóniás közegben Zn-tartalmú galliumoldatokban

1. 0,06% Zn/Ga
2. 0,10% Zn/Ga
3. 0,20% Zn/Ga
4. 0,25% Zn/Ga
5. 0,50% Zn/Ga
6. 1,00% Zn/Ga
7. 2,00% Zn/Ga

meg a kimutatási és érzékenységi határt, hanem a Ga és Zn egymáshoz viszonyított mennyisége.

A fentiek miatt nagy tisztaságú Ga cinktartalmának meghatározására más módot kellett keresnünk, amire igen alkalmasnak kínálkozott a *ditizonos extrakcióval egybekötött polarográfiás vizsgálat*. Minthogy a Ga borkősavval komplexbe vihető, de ditizonnal nem lép reakcióba, a Zn viszont borkősavas ammóniás közegben $p_H = 8—9$ értéken stabil komplexet képez a szén-tetrakloridban oldott ditizonnal, extrakcióra igen alkalmasnak bizonyult. A kirázás folyamán a szerves fázisban összegyűlt Zn-ditizonát híg sósavval már $p_H = 2$ étéken teljesen Zn-ionokra bontható, azaz újból vizes oldatba rázható vissza. Ebből a sósavas Zn-tartalmú oldatból ismert módon meghatározható

[4] *G. Iwantscheff:* Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Verlag Chem. GMBH Weinheim-Bergstr. 1958. 147. o.

a Zn, legcélszerűbben NH_4OH—NH_4Cl-os közegből polarográfiásan[5]. A meghatározást egyéb „ditizon"-fémek nem zavarják, mert a Ga egyéb szennyezői nincsenek a Zn-nél nagyobb koncentrációban jelen, és féllépcsőpotenciáljuk a Zn-nél jóval kevésbé negatív. A módszer pontosságára és érzékenységére nézve addíciós vizsgálatokat végeztünk (l. 3. táblázatot).

3. táblázat

Bemért Zn	Kapott Zn	Eltérés	Eltérés, %
200	191	9	−4,5
100	98	2	−2,0
50	52	2	+4,0

Az extrakció közbeiktatása nem növeli a szokásos polarográfiai pontosság hibáját; előnye, hogy szükség esetén több g Ga cinktartalma néhány ml össztérfogatú oldatba vihető és így a Ga-tól teljesen különválasztva polarografálható.

A *nyersgallium* cinktartalmának meghatározása eljárásunk szerint tehát a következőképpen végezhető:

0,1—0,5 g fémet 15 ml 0,5 ml konc. salétromsavat tartalmazó 1 : 1 sósavban oldunk, az oldatot 100 ml-es normállombikba töltjük. A törzsoldatból 5 ml-t polarografáló cellába viszünk, 1 ml 70%-os borkősavoldatot, 1—2 csepp 0,5%-os zselatinoldatot, 2 ml konc. NH_4OH-ot, 2 ml desztillált vizet és légtelenítés céljából késhegynyi Na_2SO_3-ot adunk az oldathoz, majd polarografáljuk. A Zn kb. −1,3 V féllépcsőpotenciálon jelentkezik. A kiértékelést addíciós módszerrel végezzük.

A *nagy tisztaságú gallium* cinktartalmának meghatározása eljárásunk szerint a következőképpen végezhető el:

0,5—5 g fémet 40 ml 2 ml konc. salétromsavat tartalmazó 1 : 1 sósavban oldunk. 15 ml 70%-os borkősavoldatot adunk hozzá és konc. ammóniával $p_H = 8—9$ értékre meglúgosítjuk. Lehűlés után az oldatot választótölcsérbe öblítjük át és 0,003 g/l koncentrációjú szén-tetrakloridos ditizonoldattal 30 ml-enként 5—10 percig rázva extraháljuk, majd a szerves fázist összegyűjtjük. A kirázásokat addig ismételjük, amíg a szerves fázis többé nem pirosodik meg, hanem megtartja eredeti zöld színét. Az összegyűjtött szerves fázist ismét választótölcsérbe visszük, 20 ml 1 : 10 sósavval visszarázzuk a Zn-ionokat a vizes fázisba (miközben a szerves fázis ismét zölddé válik), kétszer 20—20 ml desztillált vízzel átmossuk, és a sósavas oldathoz gyűjtjük[5]. A vizes oldatot 3 ml 1 : 1 kénsav hozzáadása után szárazra pároljuk. Lehűlés után a száraz maradékhoz 20 ml 30%-os H_2O_2-ot adunk, és ismét szárazra pároljuk. Az esetleges kénsavnyomokat Bunsen-lánggal távolítjuk el a pohár faláról. Lehűlés után a maradékot 1—2 csepp koncentrált sósavval megnedvesítjük, 2—3 ml víz hozzáadása után 10, illetve 25 ml-es normállombikba átmossuk, 0,5 ml 0,5%-os zselatinoldatot adunk hozzá, és 1 mólos NH_4OH—1 mólos NH_4Cl-alapoldattal jelig töltjük. Na_2SO_3 hozzáadása után polarográfiásan határozzuk meg a Zn-et.

Minden extrakciós elemzést célszerű vakpróbával párhuzamosan végezni, mert gamma nagyságrendű Zn-mennyiségek esetén a vegyszerek Zn-szennyezettsége már nem elhanyagolható.

A módszer relatív hibája, mind a közvetlen meghatározás, mind az extrakciós módszer esetén maximálisan ±5%.

Összefoglalás

Kimutattuk, hogy borkősavas-ammóniás közegben a gallium Zn-szennyezettségének közvetlen polarográfiás meghatározása a szokásos polarográfiai pontossággal 0,5% Zn-tartalomig lehetséges. 0,1%-nál kisebb Zn-tartalom esetén teljesen egybeesik a Zn- és Ga-görbe. 0,5% Zn-tartalmú galliumnál kisebb Zn-szennyezettség esetén a galliumtól a Zn ditizonos extrakcióval teljesen elválasztható, következésképpen a gallium zavaró hatásától mentesen polarográfiásan meghatározható. Az extrakciós módszer nagy tisztaságú gallium Zn-szennyezettségének meghatározására is alkalmas.

Polarographische Bestimmung des Zinkgehaltes von Gallium. *I. Miklós*

Es wurde bestätigt, daß die unmittelbare polarographische Bestimmung der Zn-Verunreinigung des Galliums bis zum 0,5% Zn-Gehalt in einer weinsäurehaltigen ammonalkalischen Lösung mit der erwünschten Genauigkeit auszuführen ist. Bei kleinerem Zn-Gehalt als 0,1% fallen die Zn- bzw. Ga-Kurven zusammen. Bei einer kleineren Zn-Verunreinigung als 0,5% kann die Menge des Zinkes durch Extraktion mit Dithizon vom Gallium vollkommen getrennt und polarographisch — ohne Störung des Galliums — bestimmt werden. — Die Extraktionsmethode ist auch zur Bestimmung des Zn-Gehaltes in reinstem Gallium geeignet.

Budapest, Fémipari Kutató Intézet,
Érkezett: 1962. VI. 15.

[5] *Perczel Á.* és *Miklós I.*: Fémipari Kutató Intézet Közl., *IV.* 1960. 103. o.

A hidrogén-fluorid elektrolitikus disszociációállandójának meghatározása 25 C°-on vezetőképességi mérés alapján

ERDEY-GRÚZ TIBOR, MAJTHÉNYI LAJOS és KUGLER ELVIRA

A hidrogén-fluorid vizes oldatának sajátságai még nem tisztázottak egyértelműen. Általánosan elfogadottnak tekinthető, hogy a hidrogén-fluorid 0,001 mól/l koncentrációnál töményebb vizes oldataiban a

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^- \qquad K_1 = \frac{[H^+]\,[F^-]}{[HF]} \qquad (1)$$

egyensúly mellett számolni kell a következő egyensúllyal[1—3] is:

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^- \qquad K_2 = \frac{[HF_2^-]}{[F^-]\,[HF]} \qquad (2)$$

[1] *H. Pick : W. Nernst* Festschrift. Halle, 1912. 360. o.
[2] *C. W. Davies* and *L. J. Hudleston :* J. Chem. Soc., *125.* 260. 1924.
[3] *J. D. C. Anthony* and *L. J. Hudleston :* J. Chem. Soc., *127.* 1122. 1925.

A különböző szerzők által a fenti egyensúlyokra meghatározott disszociációállandók értékei azonban nagymértékben eltérnek egymástól (l. az 1. táblázatot).

A fluor vegyületeinek rohamosan növekvő gyakorlati jelentősége indokolttá teszi elektrokémiájának gondos tisztázását. Ez elméleti szempontból is több vonatkozásban kívánatos; elég itt arra

1. táblázat

A *hidrogén-fluorid disszociációállandói különböző szerzőknél* 25 C°-on

Szerző	$K_1 \cdot 10^4$	K_2	Módszer
Pick[1]	7,2	5,5	*Ostwald*[4] és *Deußen*[5] vezetőképességi mérései alapján
Davies és *Hudleston*[2]	7,4	4,7	*Deußen*[5] vezetőképességi és saját átviteliszám méréseik alapján
Anthony és *Hudleston*[3]	7,4	4,7	
Roth és munkatársai[6]	2,2	—	Hígításhő alapján
	5,5	—	p_H-mérés alapján
Aumeras[7]	1,67	—	Vezetőképesség-mérés alapján
Wooster[8]	6,89	3,1	*Deußen*[5] vezetőképesség-mérése alapján
Broene és *de Vries*[9]	6,71	3,96	Elektromotoros erő mérése alapján

A hidrogén-fluorid disszociációját tanulmányozó szerzők egy része[1,2] az Ostwald-féle hígítási törvény alapján számolt; csak *Wooster*[8] vette figyelembe számításaiban az ionok közötti kölcsönhatás Debye—Hückel-elméletét. *MacInnes* és *Shedlovsky*[10] azonban megállapította, hogy a Debye—Hückel-határtörvényt figyelembe vevő vezetőképességi módszer gyenge savak disszociációállandójának meghatározására csak igen híg oldatokban alkalmazható (pl. ecetsav esetében mintegy $2 \cdot 10^{-3}$ mól/l savkoncentráció alatt); *Wooster* számításai alapjául szolgáló vezetőképességi értékek viszont töményebb oldatokra vonatkoznak, ezért az általa megadott egyensúlyi állandók nem tekinthetők kielégítően megbízhatónak.

A disszociációállandó elektromotoros erő mérése alapján történő meghatározása azért nehéz, mert híg oldatokban a potenciálmérés nem elég pontos, töményebb oldatokra vonatkozó adatokkal viszont az extrapoláció nem megbízható, főleg mivel a koncentrációfüggés sokszor nem lineáris[11]. *Broene* és *de Vries*[9] viszonylag töményebb oldatokban (0,01—0,1 mól/l) mértek, és grafikus módszerrel határozták meg a disszociációállandókat. A nátrium-fluorid aktivitásának számításaikban felhasznált értékei azonban nem egyeznek meg az izopiesztikus adatokkal[12].

Fredenhagen[13] vezetőképességi mérései alapján 0,001 mól/l-nél hígabb oldatokban sem találta állandónak K_1 értékét.

utalni, hogy a fluoridion a legkisebb stabilis anion, mérete szolvatáció nélkül közel egyenlő a hidroxidionéval, ezért e két ion mozgékonyságának összehasonlításából bizonyos következtetéseket lehet levonni a hidroxidion vándorlási mechanizmusára.

Mindezek alapján első lépésként alkalmasan választott kísérleti körülmények között meghatároztuk olyan híg hidrogén-fluorid-oldatok vezetőképességét, melyekre érvényes a Debye—Hückel-határtörvény, és kiszámítottuk a hidrogén-fluorid termodinamikai disszociációállandóját. Minthogy ehhez a számításhoz a nátrium-fluorid-oldat vezetőképességének határértéke is szükséges, az erre vonatkozóan az irodalomban található adatok pedig eltérnek egymástól[14—16], meghatároztuk a nátrium-fluorid vizes oldatának vezetőképességét is a koncentráció függvényében, és ennek révén extrapoláltuk a fluoridion mozgékonyságát végtelen hígításban.

A kísérleti módszer

A *vezetőképességet* váltóáramú hídban (1200 Hz frekvenciájú árammal) mértük Sullivan-gyártmányú nemreaktív dekádos ellenállásszekrényt, illetve aránykar-ellenállásokat alkalmazva. Áramforrásként hangfrekvenciás generátor, detektorként szelektív erősítővel oszcilloszkóp szolgált.

A méréseket olajtermosztátban 25 ± 0,002 C°-on végeztük. A hőmérsékletet Beckmann-hőmérőn észleltük.

Mivel hidrogén-fluorid- és nátrium-fluorid-oldatok vizsgálatára üveg és kvarc mérőedényeket nem használhattunk, teflonból, illetve polietilénből, az oldatok ellenállásától függően, különböző kapacitású vezetőképességi edényeket készítettünk. A tefloncellát teflontömbből alakítottuk ki (1. ábra). A platinaelektródokat teflondugókba erősítettük oly módon, hogy a dugókba a platina lemezhez forrasztott huzalnál vékonyabb lyukat fúrva, vékony platinaszál segítségével a lyukon áthúztuk az elektród szárát. A pontosan illeszkedő teflondugókat erősen beszorítottuk a cellába. Az áramhozzávezetés a dugóba szorosan beilleszthető üvegcsövek segítségével történt. Az edények vezetőképességi kapacitásának ismételt meghatározása alapján megállapítottuk, hogy a cella kapacitása állandó, az illesztések mentén rések nem maradtak. A teflonból készült cellának hátránya, hogy töltése nehézkes, mert nem átlátszó, és a falán könnyen keletet-

[1] *W. Ostwald :* Z. physik. Chem., 7. 428. 1891.; Z. prakt. Chem., *32.* 302. 1885.

[2] *E. Deußen :* Z. anorg. Chem., *44.* 312. 1905.

[3] *W. A. Roth, H. Pahlke, A. Bertram* und *E. Börger :* Z. Elektrochem., *43.* 350. 1937.

[4] *M. Aumeras :* J. Chim. Phys., *25.* 300. 1928.

[5] *Ch. B. Wooster :* J. Amer. Chem. Soc., *60.* 1609. 1938

[6] *H. H. Broene* and *T. de Vries :* J. Amer. Chem. Soc., *69.* 1644. 1947.

[7] *D. A. MacInnes* and *Th. Shedlovsky :* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 1429. 1932.

[8] *H. v. Halban* und *G. Kortüm :* Z. physik. Chem., *A 170.* 351. 1934.

[9] *B. E. Conway :* Electrochemical Data. Elsevier Publishing Co. 1952. 66. o.

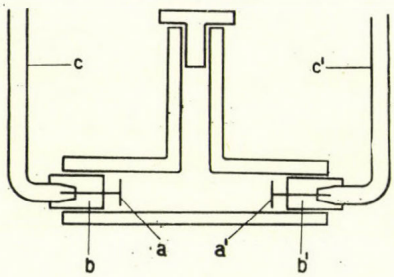
[10] *K. Fredenhagen* und *M. Wellmann :* Z. physik. Chem., *A 162.* 454. 1932.

[11] *P. Walden :* Z. physik. Chem., *2.* 49. 1888.

[12] *R. Lorenz* und *W. Neu :* Z. anorg. Chem., *116.* 45. 1921.

[13] *M. Kahlweit :* Z. physik. Chem. N. F., *21.* 436. 1959.

kező buborékok töltéskor nem láthatók. Hasonló módon készítettünk vezetőképességi edényt polietilénből is megfelelő méretű csövek felhasználásával. A polietilén edényeknél azonban az elektródokat tartalmazó dugókat és az üvegcsöveket ömlesztéssel erősítettük hézagmentesen a cellába. A polietilénből készült vezetőképességi edények kapacitását gyakran kellett ellenőriznünk, mert a kapacitás (valószínűleg az alacsony lágyuláspontú anyagban végbemenő szerkezet-



1. ábra
Teflonból készült vezetőképességi edény
a—a′: platinaelektródok
b—b′: teflondugók
c—c′: üvegcsövek

változás és az irreverzibilis térfogatváltozás miatt) időben nőtt. Ez a kapacitásváltozás azonban a cella megfelelő befogása esetén olyan kicsi, hogy nem hiúsítja meg a pontos mérést. Ellenőrzésképpen egyes oldatok vezetőképességét mindkét anyagból készült cellában megmértük; a mérési eredmények a kísérleti hibák határain belül jól megegyeztek. A vezetőképességi kapacitás meghatározására alapul szolgáló oldat 0,74625 g kálium-kloridot tartalmazott 1000 g vízben (levegőn rézsúlyokkal mérve), melynek fajlagos vezetőképessége: $\varkappa = 0{,}014078_9$ ohm^{-1} cm^{-1}, 25 C°-on[17].

A *hidrogén-fluorid-oldat*ok készítése céljából analitikai tisztaságú hidrogén-fluoridot platina készülékben ismételten ledesztilláltunk. Minthogy egyszerű desztillálással a szennyezésképpen jelenlevő szilícium-tetrafluoridtól nem szabadítható meg a sav, a második desztilláció kevés nátrium-fluoridról történt[18]. Törzsoldatunkat a harmadik desztilláció kis középfrakciójából készítettük.

A hidrogén-fluorid-törzsoldat kb. 0,2 mól/l koncentrációjú volt. Savkoncentrációját fékezett potenciometrikus titrálással, hidrogénelektródok alkalmazásával határoztuk meg. A titrálandó oldatot polietilén edényben súly szerinti beméréssel 0,1 mól/l koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldat által közel semlegesítettük, és a paraffinozott titrálócellába átvitt oldatban az ekvivalenciapontot 0,01 mól/l koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldattal állítottuk be. A potenciálváltozás az ekvivalenciapontban 1 csepp nátrium-hidroxid-oldat hozzáadására 20—30 mV volt. A hidrogén-fluorid-koncentráció meghatározásának reprodukálhatósága $\pm 0{,}02\%$.

A 0,1 mól/l koncentrációjú karbonátmentes nátrium-hidroxid-oldat faktorának meghatározása 0,1 mólos sósavval történt, amelyet kálium-hidrogén-karbonátra állítottunk be. A savmeghatározás pontossága 0,05%.

A mérendő oldatok a törzsoldatból súly szerinti beméréssel, vezetőképességi vízzel való hígítás útján készültek. Az így elkészített oldaton az oldatban levő szén-dioxid eltávolítására polietilén edényben egy órán keresztül nitrogéngázt buborékoltattunk át, majd nitrogénnyomás alatt túlfolyással töltöttük a megfelelő műanyagcellába. A nitrogéngázt tisztítás céljából pirogallol-, króm(II)-klorid- és tömény kálium-hidroxid-oldaton buborékoltattuk át. A koncentrációváltozás elkerülésére a mérendő oldatot tartalmazó polietilén edény elé két mosóedényt kapcsoltunk be, amelyek a mérendővel azonos oldatot tartalmaztak.

A *vezetőképességi víz* előállítására desztillált vizet lúgos kálium-permanganátról desztilláltunk. Az így nyert desztillált vizet tisztított nitrogénatmoszférában *Thiessen* által javasolt berendezésben[19] kvarc hűtő és szedőlombik alkalmazásával újra desztilláltuk. Az ily módon előállított desztillált víz vezetőképessége mintegy $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ ohm^{-1} cm^{-1} volt. Ilyen vezetőképességi vízzel előállított 0,001 mólosnál hígabb hidrogén-fluorid-oldatokban azonban azt tapasztaltuk, hogy a vezetőképesség nagyobb mértékben csökken a koncentrációval, mint ahogy az a határtörvényből várható lenne. *Hedvall* és *Weiler* vizsgálatai[20] alapján feltételeztük, hogy a desztillációnál alkalmazott kvarcedényből kis mennyiségű „oldható szilícium-dioxid" került a vízbe, amelynek reakciója a hidrogén-fluoriddal okozhatja igen híg oldatokban a vezetőképesség számottevő csökkenését. Ezért oldatkészítés előtt az előbbiek szerint előállított vezetőképességi vizet platina desztillálóberendezésből polietilén szedőedénybe újra desztilláltuk, hogy sem üveggel, sem kvarccal ne jusson érintkezésbe.

A *nátrium-fluorid-oldat* készítése: Minthogy a nátrium-fluorid kismértékben hidrolizáló só, feltehető, hogy a száraz só nem szigorúan sztöchiometrikus összetételű, és híg oldatban a hidrolízis, főleg szén-dioxid jelenlétében számottevő eltérést okozhat a vezetőképességben. Ezért pontos összetételű nátrium-fluorid-oldatokat a következőképpen készítettünk, célul tűzvén ki, hogy a mérőoldatokban a hidrolízisnek savfelesleggel történő visszaszorítása után a hidrogénion-koncentráció 10^{-7} mól/l (esetleg valamivel nagyobb) legyen, és az így előállott vezetőképesség-változást korrekcióval vegyük számításba. Többször átkristályosított pro anal. nátrium-hidrogén-karbonátot kb. 280 C°-on karbonáttá alakítottunk, s ebből mintegy 0,1 mól/l koncentrációjú törzsoldatot készítettünk. A törzsoldat koncentrációját elektrometrikus titrálással 0,1, illetve 0,01 normál sósavoldattal határoztuk meg 0,05% pontossággal.

Számított mennyiségű nátrium-karbonát- és hidrogén-fluorid-törzsoldat elegyítése által kb. 0,1 mól/l koncentrációjú nátrium-fluorid-törzsoldatot készítettünk polietilén edényben. Olyan oldat előállítására, amelynek vezetőképességére a hidrolízis termékeinek gyakorlatilag nincs hatása, fenti oldat részleteihez különböző mennyiségű (0,1%-nál kevesebb) hidrogén-fluorid-felesleget adtunk. Az így elkészített nátrium-fluorid-oldatokat tisztított nitrogéngáz átbuborékoltatásával szén-dioxid-mentesítettük. Az oldatok p_H-ját meghatároztuk, s minthogy hígításnál a p_H mintegy 0,1-del nőtt, hogy híg oldatokban is biztosítsuk a hidrolízis visszaszorítását, törzsoldatként a $6{,}1 \pm 0{,}1$ p_H-jú oldatot fogadtuk el. A p_H változása 0,1 egységgel a vezetőképességet legfeljebb 0,01%-kal változtatta meg.

A mérendő oldatok a törzsoldatból súly szerinti beméréssel, polietilén edényben, vezetőképességi vízzel történő hígítással készültek. Az alkalmazott hidrogén-fluorid-felesleg és a vezetőképességi víz még meglevő szennyezése által okozott vezetőképesség-növekedést *MacInnes* és *Shedlovsky* által leírt módon [10] az alábbi egyenlet alapján számított korrekcióval vettük figyelembe az oldatok mért fajlagos vezetőképességi értékében:

$$\varkappa_k = \varkappa_s + 0{,}350\, c_{H^+} + 0{,}196\, c_{OH^-} + 0{,}055\, c_{F^-} \qquad (3)$$

ahol $\varkappa_s$ a tisztított nitrogéngáz átbuborékoltatásával szén-dioxid-mentesített vezetőképességi víznek a tiszta víz vezetőképességével ($\varkappa_{víz} = 0{,}55 \cdot 10^{-7}$ ohm^{-1} cm^{-1}) korrigált fajlagos vezetőképessége, amit semleges só korrekciónak nevezünk;

c_{H^+}, illetve c_{OH^-} az oldat hidrogénion-, illetve hidroxidion-koncentrációja a p_H-mérés alapján számítva;

c_{F^-} a savfelesleg disszociációjából származó fluoridion-koncentráció $= c_{H^+} - c_{OH^-}$;

$\varkappa_k$ a korrigált fajlagos vezetőképesség.

A p_H-t elektronikus p_H-mérővel mértük a mérendő oldatból előállított hidrogénelektród útján 0,1 n kalomelelektróddal szemben. A diffúziós potenciált telített kálium-klorid-oldat közbeiktatásával csökkentettük.

Készítettünk oldatot gondosan előállított és exszikkátorban eltartott szilárd nátrium-fluoridból is, és a hidrolízist kis mennyiségű (0,1% alatti) hidrogén-fluoriddal visszaszorítva, az előbbiek szerint elkészített oldatokkal azonos vezetőképességet kaptunk.

[17] *H. C. Parker* and *E. W. Parker*: J. Amer. Chem. Soc., *46*. 66. 1937.

[18] *G. Brauer*: H. der prep. anorg. Chem. Stuttgart, 1954. 120. o.

[19] *P. A. Thiessen* und *K. Herrmann*: Z. Elektrochem.' *43*. 66. 1937.

[20] *J. A. Hedvall* und *O. Weiler*: Z. anorg. Chem., *239*. 295. 1938.

A kísérleti eredmények

A nátrium-fluorid-oldatokban mért ekvivalens vezetőképesség-értékeket a 2. táblázat 2. oszlopa

2. táblázat

Nátrium-fluorid-oldatok ekvivalens vezetőképessége 25 C°-on

$c \cdot 10^3$ mól/l	$\Lambda_{mért}$	$\Lambda_{számított}$
22,274	94,49	94,53
12,432	96,89	96,99
7,8310	98,53	98,58
7,8310	98,55	98,58
3,6725	100,61	100,62
2,2114	101,62	101,64
0,71044	103,11	103,24
0,70911	103,36	103,24
0,35919	103,96	103,86
0,29254	104,15	104,01

tartalmazza. A különböző koncentrációjú oldatok vezetőképességéből az Onsager-egyenlet alapján[21] kiszámítottuk az ekvivalens vezetőképesség közelítő határértékét (Λ_0'). E közelítő érték változik a számítás alapjául vett koncentrációval. A Λ_0' értékeket *Shedlovsky* szerint[22] $c = 0$ koncentrációra extrapolálva (2. ábra) meghatároztuk a nátrium-fluorid végtelen híg oldatának ekvivalens vezetőképességét:

$$\Lambda_0 = 105{,}42 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$$

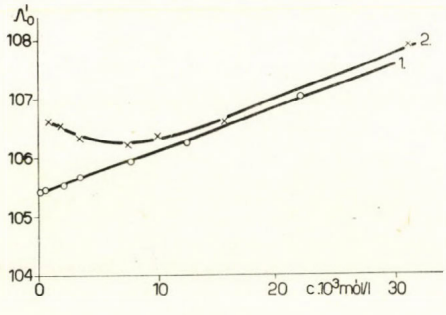
Az ekvivalens vezetőképességnek a koncentrációtól való függését *Shedlovsky* szerint a következő egyenlet írja le:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - A\sqrt{c} + Bc(1 - \alpha\sqrt{c}) \qquad (4)$$

ahol $A = \alpha\Lambda_0 + \beta$ (α és β elméletileg kiszámítható állandók) és B kísérleti állandó. Mivel vizes oldatokban 25 C°-on $\alpha = 0{,}2273$ és $\beta = 59{,}78$ és a 2. ábra alapján $B = 75{,}0$, a nátrium-fluorid-oldatok vezetőképességének koncentrációtól való függését az alábbi egyenlet adja meg:

$$\Lambda_{c,NaF} = 105{,}42 - 83{,}76\sqrt{c} + 75{,}0\,c(1 - 0{,}2273\sqrt{c}) \qquad (5)$$

Az (5) egyenlet alapján számolt ekvivalens vezetőképesség-értékeket a 2. táblázat 3. oszlopa tartalmazza. A mért és a számított értékek kielégítően egyeznek.



2. ábra

1. Saját mérések alapján, 2. *Walden* mérései alapján számított Λ_0' értékek a koncentráció függvényéhez

A 2. ábrán összehasonlításképpen feltüntettük a *Walden*[14] mérései alapján számított Λ_0' értékeket is a koncentráció függvényében. Mint látható, nagyobb koncentrációkban a kétféle Λ_0' értékek alig térnek el egymástól, kisebb koncentrációkban azonban, valószínűleg a hidrolízis miatt, amit *Walden* nem vett figyelembe, az eltérés jelentős.

Az oldott nátrium-fluorid ekvivalens vezetőképességének határértékéből a nátriumion *MacInnes* és munkatársai[23] által meghatározott mozgékonysága (végtelen hígításra extrapolálva $u_{0,Na^+} = 50{,}11 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$) alapján a fluoridion mozgékonysága 25 C°-on:

$$u_{0F^-} = 55{,}31 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$$

A különböző (c) koncentrációjú hidrogén-fluorid-oldatokban mért ekvivalens vezetőképességeket Λ_c a 3. táblázat 4. oszlopa tartalmazza.

3. táblázat

A hidrogén-fluorid vizes oldatainak ekvivalens vezetőképessége és disszociációállandója 25 C°-on

$c \cdot 10^3$	$c_i \cdot 10^4$	Λ_{c_i}	Λ_c	$K_1' \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^4$
0,17772	1,4465	403,23	328,19	6,33	6,15
0,23317	1,8144	403,02	313,61	6,36	6,16
0,36193	2,5810	402,56	287,08	6,42	6,18
0,46323	3,1220	402,40	271,21	6,45	6,18
0,52013	3,4018	402,29	263,11	6,43	6,16
1,1082	5,8679	401,45	212,56	6,60	6,24
2,4079	9,6985	400,42	163,77	6,81	6,33
2,5136	10,161	400,35	161,83	6,89	6,40
5,1952	15,951	399,21	122,55	7,07	6,44
5,4654	16,461	399,05	120,19	7,09	6,45
11,686	25,863	397,70	88,00	7,35	6,53

Az eredmények értelmezése

A sztöchiometrikus disszociációállandó (K') a disszociációfok (α) és az elektrolitkoncentráció (c), illetve az ionkoncentráció ($c_i = \alpha c$) segítségével a következőképpen fejezhető ki:

$$K' = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{c_i^2}{c - c_i} \qquad (6)$$

Vezetőképességi értékekkel kifejezve az ionkoncentráció[10]:

$$c_i = \frac{1000\,\varkappa}{\Lambda_{c_i}} \qquad (7)$$

ahol $\varkappa$ az oldat fajlagos vezetőképessége, Λ_{c_i} a teljesen disszociált sav ekvivalens vezetőképessége c_i ionkoncentrációjú oldatban, amely az ionok Kohlrausch-féle független vándorlási törvénye alapján számítható ki. Hidrogén-fluorid esetében:

$$\Lambda_{c_i,HF} = \Lambda_{HCl} - \Lambda_{NACl} + \Lambda_{NaF} \qquad (8)$$

Minthogy *Shedlovsky* szerint[24]

$$\Lambda_{HCl} = 426{,}04 - 156{,}70\sqrt{c} + 165{,}5\,c(1 - 0{,}2273\sqrt{c})$$

$$\Lambda_{NaCl} = 126{,}42 - 88{,}53\sqrt{c} + 89{,}5\,c(1 - 0{,}2273\sqrt{c})$$

[21] *L. Onsager:* Physik. Z., *27.* 388. 1926., *28.* 277. 1927.
[22] *Th. Shedlovsky:* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 1405. 1932.
[23] *D. A. MacInnes, Th. Shedlovsky* and *L. G. Longsworth:* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 2757. 1932.
[24] *Th. Shedlovsky:* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 1411. 1932.

és Λ_{NaF} az (5) egyenlettel fejezhető ki,

$$\Lambda_{c_i,HF} = 405{,}04 - 151{,}93\sqrt{c_i} + 151{,}0\, c_i\,(1 - 0{,}2273\sqrt{c_i}) \quad (9)$$

c_i értékének kiszámításához első közelítésben $\Lambda_{c_i,HF}$ értékét $\Lambda_{0,HF}$-lal azonosnak vettük. A (7) egyenlet alapján kiszámított ionkoncentráció felhasználásával a (9) egyenlettel $\Lambda_{c_i,HF}$ értékének második közelítéséhez jutottunk, amelyet a következő közelítésben használtunk fel. Ezt az eljárást addig folytattuk, amíg $\Lambda_{c_i,HF}$ értéke két egymás utáni közelítésben már nem változott. Általában három közelítés elegendő volt. Ezzel a $\Lambda_{c_i,HF}$ értékkel számított ionkoncentrációval a (6) egyenlet alapján meghatározott sztöchiometrikus disszociációállandókat (K_1') a 3. táblázat 5. oszlopa tartalmazza.

A termodinamikai disszociációállandó (K) és a sztöchiometrikus disszociációállandó között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$K = \frac{\gamma_i^2}{\gamma_{HF}} K' \quad (10)$$

ahol γ_i az ionok közepes aktivitási koefficiense, γ_{HF} a nemdisszociált sav aktivitási koefficiense. Mivel a Debye—Hückel-elmélet érvényessége esetén

$$-\log \gamma_i = 0{,}5065\sqrt{c_i} \quad (11)$$

és határértékben $\gamma_{HF} = 1$,

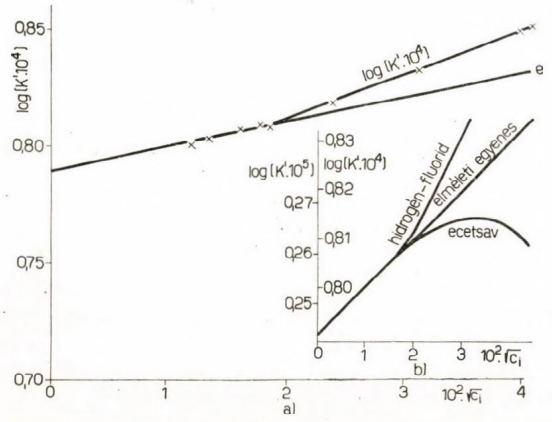
$$\log K = \log K' - 1{,}013\sqrt{c_i} \quad (12)$$

A különböző hidrogén-fluorid-koncentrációjú oldatokban a (12) egyenlet alapján számolt termodinamikai disszociációállandó-értékeket (K_1) a 3. táblázat 6. oszlopa tartalmazza. A táblázatból látható, hogy 0,001 mól/l-nél hígabb oldatokban a termodinamikai disszociációállandó a kísérleti hibák határain belül nem változik:

$$K_1 = (6{,}16 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$$

Töményebb oldatokban K_1 értéke a koncentráció növekedésével nő.

A 3. a) ábrán $\log K_1'$-t $\sqrt{c_i}$ függvényében ábrázoltuk. Látható, hogy hígabb oldatokban $\log K_1'$ lineárisan változik $\sqrt{c_i}$-vel, és jó egyezésben van a Debye—Hückel-elméletből számított egyenessel (*e*). A grafikusan extrapolált érték: $K_1 = 6{,}16 \cdot 10^{-4}$.



3. ábra

Töményebb oldatokban $\log K_1'$ görbéje az elméleti egyenes fölött halad. Ez a növekedés nem magyarázható sem azzal, hogy ezekben az oldatokban már nem indokolt a $\gamma_{HF} = 1$ feltevés, sem azzal, hogy nem vettük figyelembe az ionméret hatását *Gronwall* és munkatársai szerint,[25] valamint a viszkozitás befolyását *Davies*[26] szerint, mert mind-e hatások kicsik és ellenkező irányúak. Ezek a hatások magyarázzák nagyrészt pl. ecetsav oldataiban a $\log K' - \sqrt{c_i}$ görbe eltérését nagyobb koncentrációkban az egyenestől, amint azt a 3. b) ábrán *Shedlovsky* mérései alapján feltüntettük.

Hidrogén-fluorid esetében azonban K_1' változása a koncentrációval ellentétes irányú, mint az ecetsavoldatokban. Ezért magyarázatára feltételeznünk kell, hogy az (1) egyensúly mellett a kissé töményebb oldatokban a (2) egyensúlyt is figyelembe kell venni. Ezt az egyensúlyt azonban jelenleg csak számos elhanyagolással vehetjük számításba. Így pl. *Wooster*[8] a F^-- és a HF_2^--ion mozgékonyságát egyenlőnek tekinti, töményebb oldatokban is a Debye—Hückel—Onsager-elmélet alapján számolja az aktivitási és vezetőképességi koefficienseket stb. (l. az 1. táblázatot). 0,001 mól/l-nél töményebb oldatokban kísérleti eredményeinkből *Wooster* szerint kiszámítottuk a disszociációállandókat. A nyert értékek: $K_1 = 6{,}32 \cdot 10^{-4}$ és $K_2 = 3{,}22$. K_1 ezen értéke néhány százalékra eltér a hígabb oldatok vezetőképességéből számított értéktől, ami nem meglepő, ha tekintetbe vesszük az említett elhanyagolásokat. A 0,001 mól/l-nél töményebb hidrogén-fluorid-oldatok disszociációs, illetve asszociációs viszonyainak, illetve azok egyensúlyainak pontos felderítése azonban további kísérleti vizsgálatokat igényel.

Vizsgálataink alapján tehát megállapíthatjuk, hogy vizes hidrogén-fluorid-oldatokban 0,001 mólosnál kisebb koncentráció esetén gyakorlatilag csak a $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ disszociációs folyamattal kell számolnunk. Ilyen körülmények között a hidrogén-fluorid viselkedését a Debye—Hückel- elmélet jól leírja, és az elmélettel összhangban meghatározható a folyamat disszociációállandója.

Összefoglalás

Kísérletileg meghatároztuk a nátrium-fluorid ekvivalens vezetőképességének a koncentrációtól való függését vizes oldatban 25,00 C°-on. A nátrium-fluorid vizes oldata ekvivalens vezetőképességének határértéke: $\Lambda_{0,NaF} = 105{,}42$ ohm^{-1}cm^2.

A fluoridion mozgékonysága: $u_{0,F^-} = 55{,}31$ ohm^{-1}cm^2, 25 C°-on (ha a nátriumioné: $u_{0,Na^+} = 50{,}11$ ohm^{-1} cm^2).

Híg vizes hidrogén-fluorid-oldatok vezetőképességének mérése alapján a Debye—Hückel-elmélettel összhangban meghatároztuk a $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ egyensúly termodinamikai disszociációállandóját 25 C°-on: $K_1 = (6{,}16 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$. 0,001 mól/l-nél töményebb oldatokban az egyszerű disszociáción kívül más folyamatot is figyelembe kell venni.

[25] *Th. Gronwall, V. K. LaMer* und *K. Sandved*: Physik. Z., *29*. 358. 1928.

[26] *C. W. J. Davies*: J. Amer. Chem. Soc., *54*. 3776. 1932.

Bestimmung der elekrolytischen Dissoziationskonstante der Fluorwasserstoffsäure bei 25° auf Grund der Leitfähigkeitsmessung. *T. Erdey-Grúz, L. Majthényi* und *E. Kugler*

Die Konzentrationsabhängigkeit der äquivalenten Leitfähigkeit des Natriumfluorids in wässeriger Lösung bei 25,00° C wurde experimentell ermittelt. Der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung des Natriumfluorids betrug $\Lambda_{0,NaF} = 105{,}42$ ohm^{-1} cm^2.

Bei 25° C war die Beweglichkeit des Fluoridions $u_{0,F^-} = 55{,}31$ ohm^{-1} cm^2 (falls die des Natriumions war $u_{0,Na^+} = 50{,}11$ ohm^{-1} cm^2).

Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen in verdünnten wässerigen Fluorwasserstoffsäurelösungen wurde — in Einklang mit der Debye—Hückel-Theorie — die thermodynamische Dissoziationskonstante des Gleichgewichtes $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ bei 25° C bestimmt, wobei sich der Wert $K_1 = (6{,}16 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$ ergab. In Lösungen von einer Konzentration über 0,001 Mol/l sind außer der einfachen Dissoziation auch andere Vorgänge zu berücksichtigen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiologiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.

Érkezett: 1962. VI, 18.

Acél, nyersvas és ferrovanádium foszfortartalmának meghatározása ioncserélő gyantaoszlop segítségével

VÍGH KATALIN, INCZÉDY JÁNOS és ERDEY LÁSZLÓ

Acél, nyersvas és ferrovanádium foszfortartalmának meghatározására a szabványok általában csapadékleválasztásos módszert írnak elő[1,2]. A minta salétromsavval való oldása, a keletkező foszforossav oxidálása után a foszfátionokat az oldatban ammónium-molibdenáttal választják le, majd a csapadékot szűrés után lúg mérőoldatban oldják, és a lúg mérőoldat feleslegét titrálják. A módszer hosszadalmas és kellő gyakorlatot igényel. Ezért a kutatók már régóta kísérleteznek a fotometriás foszformeghatározás alkalmazásával. Az eddig ajánlott módszereknek elve, hogy a szokásos oldás és oxidálás után az oldatban levő vas(III)ionokat kevésbé színes vas(II)ionokká redukálják, majd a foszfátionokat a molibdénkék színreakció segítségével fotometrálják[2,3,4]. A módszerek azonban pontosság tekintetében nem minden esetben kielégítőek, ugyanis a nagy mennyiségű fémion jelenlétében történő fotometriás meghatározás elvileg sem vezethet megfelelő eredményekhez. A redukálószernek alkalmazott nagy mennyisége pedig a molibdénkék szín kialakulásának bizonytalanságát vonja maga után[5].

Ha a vizsgálandó minta oldata vas mellett egyéb színes ionokat, krómot, nikkelt és különösképpen vanádiumot tartalmaz, úgy a meghatározás már közvetlenül nem is használható. A módszerek további hátránya az, hogy a fotometriás mérések kiértékeléséhez olyan empirikus összehasonlító görbe szükséges, mely vagy a minta oldatához hasonló összetételű oldatokkal, vagy ismert foszfortartalmú fémmintákkal készült.

Vizsgálataink alapján sikerült kidolgoznunk egy olyan gyors fotometriás módszert, mely pontosság, megbízhatóság és objektivitás szempontjából a klasszikus módszernél jobbnak mondható. A módszer nagyobb mennyiségű ötvöző elem és igen kis foszfortartalom esetén is igen pontos eredményeket szolgáltat. A fotometriás meghatározás előtt a fémkationokat ioncserélő oszlop segítségével távolítjuk el. A fémkationoktól mentes oldatban a foszfátionok fotometriás meghatározását egyszerűen foszfáttörzsoldattal készült összehasonlító görbe segítségével végezzük[5]. Minthogy a tapasztalatok szerint kis mennyiségű foszfátion nagy mennyiségű vas(III)iontól történő elválasztása nem vezet mennyiségi eredményekhez[6,7], a vas(III)-ionokat előzetesen két vegyértékűvé redukáljuk, és a minta oldatát ezután öntjük fel a hidrogénformává alakított kationcserélő oszlopra. Redukálószerként hidroxil-amint alkalmazunk, melynek feleslege forralással elbontható. A kis mennyiségű foszfátion elválasztása vizsgálataink szerint nagyobb mennyiségű vanádium, nikkel és kisebb mennyiségű króm jelenlétében is kitűnő eredményekkel elvégezhető.

A módszerek leírását az alábbiakban ismertetjük.

Acél és nyersvas foszfortartalmának meghatározása

Szükséges oldatok, vegyszerek:

Kálium-permanganát-oldat, 0,1 n (3,2 g kálium-permanganátot oldunk, és vízzel 1 literre hígítjuk),
kálium-nitrit-oldat, 10%-os,
ammónium-molibdenát-oldat, 2%-os,
aszkorbinsavoldat, 0,1 n (9 g astkorbinsavat kevés víz-

[1] MNOSZ 5105—50.
[2] ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals. Philadelphia, 1960.
[3] *S. Maekawa, M. Ebihara:* Jap. Analyst, *9*. 731. 1960; Z. anal. Chem., *182*. 143. 1961.
[4] *Kalmár E.:* Kohászati Lapok, *15*. 373. 1960.
[5] *L. Erdey, V. Fleps, E. Bodor:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *5*. 65. 1954.
[6] *W. Fischer, R. Paul, H. J. Abendroth:* Anal. Chim. Acta *13*. 38. 1955.
[7] *L. Erdey, J. Inczédy, I. Markovits:* Talanta, *4*. 25. 1960.

ben oldunk, és vízzel 1 literre hígítjuk; frissen készítendő),
sósav, 2 n és 4 n,
salétromsav, 1 : 1 hígítású,
sósavas hidroxil-amin.

Készülék : Pulfrich-fotométer

Ioncserélő oszlop készítése :
Kb. 10 g Amberlite IR—120, erősen savas kationcserélő gyantából, a szokásos előkészítő műveletek után 15 cm magas, 9 mm átmérőjű ioncserélő oszlopot készítünk[8]. Az oszlopot 100 ml 4 n sósav felöntésével hidrogénformává alakítjuk, majd vízzel savmentesre mossuk.

Eljárás :
A mintából kb. 0, 1 g-ot mérünk le, és azt 4 ml 1 : 1 hígítású salétromsavban oldjuk. Oldódás és a nitrózus gázok kiforralása után 2 ml 0,1 n kálium-permanganát-oldatot adunk hozzá, 5 percig forraljuk, majd a kivált mangán-dioxid-hidrátot néhány csepp 10%-os kálium-nitrit-oldattal elbontjuk. Ezután 4 ml tömény sósavat adunk hozzá, és vízfürdőn szárazra pároljuk. A bepárlást még kétszer 1 ml sósav hozzáadásával megismételjük. A maradékot 0,5 ml 2 n sósavval és 40 ml vízzel felvesszük, az oldatot 0,1 g sósavas hidroxil-amin hozzáadása után felforraljuk, és 3—4 percig forrásban tartjuk. A lángról levett oldatba egy kristályka sósavas hidroxil-amint adunk, az oldatot lehűtjük és durva pórusú papíron leszűrjük. Célszerűen a szűrést úgy végezzük, hogy a szüredék közvetlenül az ioncserélő oszlop felett elhelyezett csapos tölcsérbe kerüljön. Az ioncserélő oszlop túlfolyó csöve alá bepárlócsészét helyezünk. Ha a szűrt oldat egész mennyisége az oszlopra jutott, úgy a szűrőt, majd az ioncserélő oszlopot annyi vízzel mossuk, hogy az átfolyt oldat kb. 100 ml legyen. Ha a minta foszfortartalma 0,01—0,05% között van, úgy az oldatot kb. 15 ml térfogatra pároljuk be, és lehűtés után 50 ml-es mérőlombikba juttatjuk. Nyersvas vizsgálata esetén, melynél a foszfortartalom rendszerint több, mint 0,05%, az oszlopon átfolyt oldatot 100 ml-es mérőlombikban vízzel jelig feltöltjük és abból 20 ml-t pipettázunk 50-ml-es mérőlombikba. A lombik tartalmához 9 ml 2 n sósavat, 5 ml 2%-os ammónium-molibdenát-reagenst és 10 ml frissen készített 0,1 n aszkorbinsav-oldatot adunk, a lombikot jelig feltöltjük, tartalmát elegyítjük, és pontosan 15 perc múlva a kék színű oldatot Pulfrich-fotométerrel fotometráljuk, S 72 szűrő alkalmazásával, tiszta vízzel szemben. A mért extinkcióérték alapján a foszfor mennyiségét összehasonlító görbe segítségével határozzuk meg.

Az ioncserélő oszlopot 100 ml 4 n sósav felöntésével regeneráljuk, majd vízzel savmentesre kimossuk.

Összehasonlító görbe készítése : 0,4391 g kálium-dihidrogén-foszfátot mérünk le, oldjuk és vízzel 1000 ml-re hígítjuk. Az oldat 1 ml-e 0,01 mg P-nak felel meg. Ebből az oldatból 1—20 ml-t pipettázunk 50 ml-es mérőlombikba, majd 10 ml 2 n sósavat, 5 ml ammónium-molibdenát-reagenst és 10 ml 0,1 n aszkorbinsavoldatot adunk hozzá, a lombikot jelig töltjük, majd 15 perc múlva fenti módon fotometráljuk. A mért extinkciók ismeretében az 1 cm-re eső extinkciót a foszfor mennyiségének függvényében ábrázoljuk.

Megjegyzés : A módszer közönséges szénacélok vagy nyersvas vizsgálata esetén fenti módon alkalmazható. Kisebb krómtartalmú acél vizsgálata esetén is mennyiségi elválasztás érhető el ioncserélő oszlop alkalmazásával, de ebben az esetben a hidroxil-aminnal történő redukció után 3,5 ml 2 n sósavat adunk az oldathoz az oszlopra történő felöntés előtt. A foszfátionok eluálását pedig ebben az esetben 60 ml 0,2 n sósavval, majd 10—20 ml vízzel végezzük. Utólag 2 n sósavat nem adunk az oldathoz fotometrálás előtt.

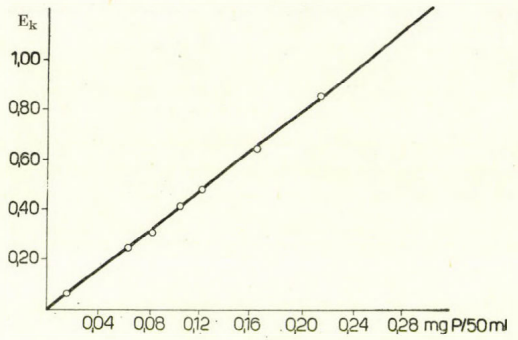
Új vegyszerek alkalmazása esetén célszerű mindig az összehasonlító görbe adatait ellenőrizni!

Ferrovanádium foszfortartalmának meghatározása

Szükséges oldatok, vegyszerek:
Kálium-permanganát-, kálium-nitrit-, ammónium-molibdenát-, aszkorbinsav-, salétromsav-oldat, mint előbb,
kénsav, tömény és 2 n,
kénsavas hidroxil-amin.

Ioncserélő oszlop készítése: mint előbb.

Eljárás: Kb. 0,1 g ferrovanádiumot 0,8 ml 1 : 1 hígítású kénsav és 3 ml 1 : 1 hígítású salétromsav hozzáadása után enyhe melegítés közben oldunk. A nitrózus gőzök kiforralása után 2 ml 0,1 n kálium-permanganát-oldatot adunk hozzá, és 5 percig forraljuk. A kivált kevés mangán-dioxid-hidrátot néhány csepp 10%-os kálium-nitrát-oldattal elbontjuk. Az oldatot homokfürdőn kezdődő kénsavfüstig



1. ábra
Összehasonlító görbe acél, nyersvas, ferrovanádium foszfortartalmának meghatározásához

bepároljuk, majd 1 ml víz hozzáadása után a bepárlást megismételjük. A maradékhoz 40 ml vizet és 0,1 g kénsavas hidroxil-amint adunk, és 3—5 perces forralással a maradékot feloldjuk. A forralás befejezése után az oldatba még egy kristályka kénsavas hidroxil-amint dobunk, az oldatot lehűtjük, és durva pórusú szűrőpapíron az ioncserélő oszlop felett elhelyezett csapos tölcsérbe szűrjük. A szűrőt és az ioncserélő oszlopot többszöri felöntéssel, annyi vízzel mossuk, hogy a mérőlombikban összegyűjtött lecsepegő oldat térfogata közel 100 ml legyen. A jelig feltöltött mérőlombikból ismert térfogatú, 0,02—0,15 mg P-t tartalmazó oldatrészletet pipettázzuk 50 ml-es mérőlombikba, majd 8 ml 2 n kénsav-, 5 ml 2%-os ammónium-molibdenát- és 10 ml 0,1 n aszkorbinsavoldat hozzáadása után a lombikot vízzel jelig feltöltjük, tartalmát elegyítjük, majd 15 perc múlva, S 72 szűrő alkalmazásával, mint előbb fotometráljuk. A mért extinkcióérték alapján a bemérés alikvot részében talált

1. táblázat

Vizsgált minta	P-tartalom, %		
	Ioncserélős elválasztással és fotometrálással végzett meghatározások eredményei	Középérték	Ammónium-molibdenátos leválasztással és titrálással végzett meghatározások középértéke
1. acél	0,0579 0,0548 0,0549 0,0552	0,056	0,056
2. acél	0,0252 0,0243 0,0255 0,0245	0,025	0,024
Ötvözött acél (0,86% Cr, 0,27% V)	0,0230 0,0228 0,0229	0,023	0,024
Nyersvas (3,83% C, 2,34% Si, 0,72% Mn)	0,157 0,165	0,16	0,17
Ferrovanádium	0,527 0,527 0,524	0,526	0,53

[8] *Inczédy J. :* Ioncserélők analitikai alkalmazásai, IV. fejezet. Műszaki Kiadó, Budapest 1962.

foszfor mennyiségét összehasonlító görbe segítségével állapítjuk meg.

Az összehasonlító görbe készítése, az előzőekben leírt módon történik, azzal a különbséggel, hogy az oldat savanyítására nem 2 n sósavat, hanem 2 n kénsavat használunk. Tiszta vegyszerek alkalmazása esetén a két összehasonlító görbe megegyezik.

Az ioncserélő oszlop regenerálása az előző pontban leírt módon történik.

Az ismertetett módszerekkel végzett meghatározásaink eredményeit az 1. táblázatban, az általunk készített összehasonlító görbét pedig az 1. ábrán láthatjuk. A meghatározások eredményeinek értékelése céljából a meghatározásokat a szokásos eljárással, ammónium-molibdenáttal történő leválasztással, majd sav—lúg titrálással is elvégeztük. Mint az eredményekből kitűnik, a módszerekkel jól reprodukálható és pontos eredmények érhetők el. A meghatározások időtartama kb. 1,5 óra. Módszereink nagy előnye az egyéb módszerekkel szemben egyrészt, hogy a foszformeghatározás kis bemérésből, igen gyorsan elvégezhető, másrészt, hogy a nagy mennyiségű zavaró fémion elválasztása útján igen pontos és objektív fotometriás meghatározás válik lehetővé.

Összefoglalás

Gyors módszert dolgoztunk ki acél, nyersvas, és ferrovanádium foszfortartalmának meghatározására. A vizsgálandó minta oldása után a vas-, illetve vanádiumionokat két, illetve négy vegyértékűvé redukáljuk, majd ioncserélő oszloppal elválasztjuk a foszfátionok mellől. A fémionoktól mentes oldatban a foszfátionokat fotometriásan határozzuk meg.

Determination of phosphor in steel, crude iron and ferrovanadium using ion exchange resin column. *K. Vígh, J. Inczédy* and *L. Erdey*

A rapid method has been developed for determination of phosphor in steel, crude iron and ferrovanadium. After dissolving of the test material the iron(III) and vanadium(V) ions are reduced with hydroxilamine and separated by ion exchange resin column. The determination of the phosphate ions in the effluent is carried out photometrically.

Budapesti Műszaki Egyetem Általános-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VI. 20.

Katódos védelem áram- és potenciálkövetelményeinek elméleti tanulmányozása Pourbaix-diagramok alapján

HORVÁTH JÓZSEF, NOVÁK MIHÁLY és HIRES JÓZSEF

A katódos védelem elméleti követelményeit első ízben *Mears* és *Brown*[1] tanulmányozta galvánelemekkel kapcsolatos vizsgálatok során. Az általuk megállapított kritérium a felületi potenciálok egyenlővé tételén alapul, mely olyan módon érhető el, ha a katódokat mindaddig polarizáljuk, míg potenciáljuk egyenlővé nem válik az anódok nyílt áramköri potenciáljával. Talajjal és természetes vizekkel érintkező fémszerkezetek felületén (pl. csővezetékek, tartályok, kábelek) számos olyan potenciálkülönbség alakul ki, mely korróziós galvánelem-működés megindulásához vezet. Ezért a Mears—Brown-féle elmélet szerint a korrózió az ilyen fémfelületeken mindaddig folytatódik, míg az egész fémfelület potenciálja egyenlővé nem válik a leganódosabb felületrészek potenciáljával. *Kuhn*[2] vas és acél csővezeték rendszerek védelmével kapcsolatban szerzett gyakorlati tapasztalatai alapján optimális védőpontenciálként —0,85 V értéket állapított meg $Cu|CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben mérve. Ennek a védőpontenciálnak elméleti vonatkozásait *Holler*[3] vizsgálta, míg gyakorlati igazolása *Schwerdtfeger* és *McDorman*[4], valamint *Sudrabin* és *Ringer*[5] nevéhez fűződik. Ugyanakkor *Wormwell* és munkatársainak[6] vizsgálati eredményei arra utalnak, hogy a vas és acél esetén szükséges védőpotenciál anaerób szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó közegben —0,95 V $Cu|CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben mérve. *Solti* és *Horváth*[7] laboratóriumi modellkísérleteinek eredményei és a szerzők későbbi tapasztalatai szerint azonban kén-hidrogénnel telített vizes oldatokban a vas és acél esetén szükséges védőpotenciál még —0,95 V-nál is negatívabb.

1. Katódos védelem áram- és potenciálkövetelményeinek szemléltetése vázlatos polarizációs diagramok alapján

Az elektrokémiai korrózió elméletének megfelelően egy vizes oldatban vagy nedves talajban korrodeáló fémfelület úgy tekinthető, mint makroszkópos, mikroszkópos, illetve szubmikroszkópos méretű galvánelemek bonyolult hálózata[8]. Ha a közeg vezetőképessége elegendően nagy ahhoz, hogy lehetővé tegye a korróziós elemek maximális polarizációját, ezek polarizációs diagramjainak grafikus megszerkesztése esetén a katódos és anódos polarizációs görbék metszéspontját tekinthet-

[1] *R. B. Mears* and *R. H. Brown*: Trans. Electrochem. Soc., *74*. 519. 1938.

[2] *R. J. Kuhn*: Proc. Amer. Petroleum Inst., IV. *14*. 153. 1933.

[3] *H. D. Holler*: J. Electrochem. Soc., *97*. 277. 1950.

[4] *W. J. Schwerdtfeger* and *O. N. McDorman*: J. Research NBS, 40. 301. 1948. RP 1876.

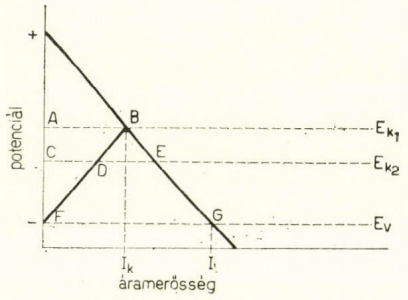
[5] *L. P. Sudrabin* and *F. W. Ringer*: 13th Annual Conference of NACE, 1957.

[6] *F. Wormwell, T. G. Nurse* and *H. C. K. Ison*: Chemistry and Industry, *30*. 972. 1952.

[7] *M. Solti* und *J. Horváth*: Werkstoffe und Korrosion, *9*. 283. 1958.

[8] *N. D. Tomasov*: Magy. Tud. Akad. Műsz. Tud. Oszt. Közl., XXIX. 65. 1961.

jük a korróziósebesség jellemzőjeként[9]. Ha külső anód segítségével növekvő nagyságú egyenáramot alkalmazunk a korrodeálódó fémfelületre, a külső anódból származó áram, valamint a fémfelületen még működésben levő lokálanódok korróziós áramának összege pontosan egyenlő a katódos árammal. Így ha az 1. ábrán a külső egyenáramot a *DE* távolság képviseli, a korróziós áram megfelel a *CD* távolságnak, és a fémfelület potenciálját a *C* pont jelzi. Ha a potenciált *F* pontig lepolarizáljuk, a korróziós áram zérussá válik, a külső egyenáram teljesen kompenzálja a korróziós lokálelemek áramát, a fémfelület védett marad. Ezért ahhoz, hogy a fémfelületnek teljes védelmet biztosítsunk, az egész fémfelületet le kell polarizálnunk a legaktívabb anódos felületrészek nyílt áramköri, egyensúlyi potenciáljáig.

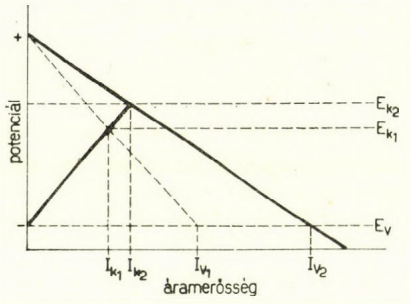


1. ábra
Katódos védelem potenciál- és áramkövetelményeinek grafikus ábrázolása
E_{k_1} korróziós potenciál, E_{k_2} a fémfelület potenciálja elégtelen védőáram alkalmazása esetén, E_v a védőpontenciál, I_k a korróziós áram, I_v a védőáram

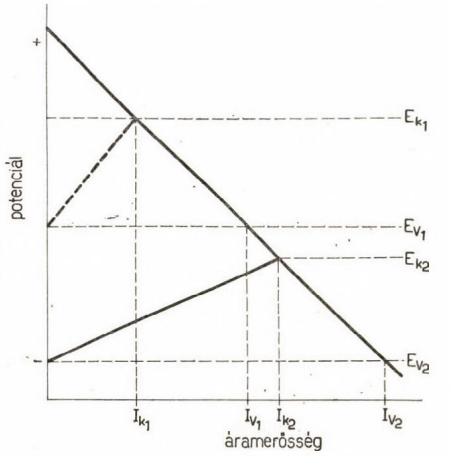
Ténylegesen, amikor növekvő nagyságú védőáramot alkalmazunk, a fémfelület potenciálja csak viszonylag kismértékben változik mindaddig, míg az anódos fémoldódás teljesen meg nem szűnik, és a katódos folyamat válik dominálóvá a védendő fémberendezés egész felületén. Ezután — oxigénmentes közegben — a hidrogénfejlődés lesz a domináló elektródreakció a fémfelületen, és a fémfelület potenciálja az áramerősség, illetve áramsűrűség függvényében logaritmikus összefüggés szerint változik.

Hoar[10] kimutatta, hogy a potenciálnak a védelemhez szükséges szintig való leszorításához szükséges áram mennyisége függ a környezeti feltételektől, különösen a katódosan redukálható komponensek koncentrációjától és utánpótlási sebességétől. Ha a redukálható komponenseknek (pl. oxigén) a katódtérbe való bediffundálási sebessége jelentős, a teljes katódos védelemhez szükséges áram értéke igen nagy lehet. A szerzők által végzett polarizációs mérések azt igazolják, hogy a szulfátredukáló baktériumok (a katódosan fejlődött hidrogén felhasználása révén) és különösen az anaerób mikrobiológiai korrózió termékei között gyakran jelenlevő elemi kén (mint katódosan redukálható komponens) hasonló katódos depolarizációt okozhatnak, és így jelentős mértékben megnövelhetik a katódos védelem áramszükségletét (2. ábra).

A katódos védelem áramszükséglete ugyancsak nagymértékben megnövekedhet, ha a közeg olyan vegyületeket tartalmaz, melyek a Fe^{2+}- és FeO_2H^--ionokkal komplexeket képeznek, ezáltal anódos depolarizációt okoznak, és az anódos egyensúlyi potenciált negatív irányban tolják el. Ha az oldat olyan anionokat tartalmaz, melyek az anódosan oldatba jutó Fe^{2+}-ionokkal szilárd csapadékot képeznek, hasonló anódos depolarizáció következik be, feltéve, hogy a szilárd korrózióstermék nem képez felületi védőréteget. Ilyen anionok a szulfidok, melyek az anódosan oldatba jutó Fe^{2+}-ionokkal szilárd FeS-csapadékot képeznek. A csapadékképződés következtében a szulfidok állandóan csökkentik és állandó utánpótlás esetén igen alacsony szinten tartják a Fe^{2+}-ionkoncentrációt. Minthogy anódos egyensúlyi potenciálok értéke az oldat Fe^{2+}-ion koncentrációjának függvénye, a negatív irányú potenciáleltolódás következtében nagyobb lesz a katódos védelem potenciál- és ennek



2. ábra
Katódos védelem áramkövetelményeinek megnövekedése katódos depolarizáló ágensek jelenlétében
E_{k_1}, I_{k_1} és I_{v_1} a korróziós potenciál, korróziós áram és védőáram katódos depolarizáló ágenseket nem tartalmazó közegben, E_{k_2}, I_{k_2} és I_{v_1} a korróziós potenciál, korróziós áram és védőáram katódos depolarizátorok jelenlétében



3. ábra
Katódos védelem potenciál- és áramkövetelményeinek megnövekedése anódos depolarizáló ágensek jelenlétében
E_{k_1}, I_{k_1} és I_{v_1} a korróziós potenciál, korróziós áram és védőáram anódos depolarizáló ágenseket nem tartalmazó közegben, E_{k_2}, I_{k_2} és I_{v_2} a korróziós potenciál, korróziós áram és védőáram anódos depolarizáló ágensek jelenlétében

[9] *U. R. Evans :* The Oxidation and Corrosion of Metals. Edward Arnold, London, 1960. 890. o.
[10] *T. P. Hoar :* J. Electrodep Tech. Soc., *14.* 33. 1938.

megfelelően áramkövetelménye is (3. ábra). Ezen az alapon értelmezhető az a megállapítás, hogy szulfátredukáló baktériumokat, illetve kénhidrogént tartalmazó közegekben a vas és acél felületét az átlagosnál lényegesen negatívabb potenciálra kell polarizálni.

2. Védőpotenciálok értelmezése Pourbaix-diagramok alapján

a) *Védőpotenciál egyszerű vizes oldatokban*

Mint az előbbiekben említettük, a gyakorlati tapasztalatok szerint a vas- és acélszerkezetek korróziójának lefékezése érdekében a fémfelületet általában $-0{,}85$ V-ra kell polarizálnunk $Cu|CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben. *Corey* és *Finnegan*[11] kísérleti eredményei arra utalnak, hogy a vas korróziójának sebessége levegőmentes vizes oldatban $p_H = 9$-nél elhanyagolhatóan csekély. *Wagner*[12] szerint, ha komplexeket vagy nehezen oldódó sókat képző vegyületek nincsenek jelen az oldatban, az anódos áramsűrűség elhanyagolhatóan csekélynek tekinthető, ha a fémion-koncentráció a fémfelületnél kevesebb, mint 10^{-7} grammion per liter. *Pourbaix*[13] a biner rendszerekre vonatkozó potenciál—p_H egyensúlyi diagramok szerkesztésénél a fémes fázis stabilitásának határául a 10^{-6} grammion per liter fémion-koncentráció értéket tekintette, és feltételezte, hogy a fém ugyancsak nem szenved korróziót, ha a felületét borító szilárd korróziótermék oldékonysága kisebb, mint 10^{-6} grammion per liter. Ez a határ azonban mesterséges, és utóbbi esetben is csak akkor jelenti a korrózió tényleges lefékeződését, ha a szilárd termék jól tapad a fémfelületen, valamint pórus, illetve repedésmentes.

Tekintsük a példa kedvéért a 10^{-7} grammion per liter Fe^{2+}-ionkoncentrációnak megfelelő elektródpotenciált a leganódosabb felületrészek nyílt áramköri, egyensúlyi potenciáljának, melyre a fémfelületet a teljes katódos védelem elérése érdekében le kell polarizálnunk. Egy két vegyértékű ion alakjában oldódó fém egyensúlyi elektródpotenciálja 10^{-7} grammion per liter fémion-koncentráció esetén 0,20 V-tal negatívabb, mint az egységnyi aktivitású oldatban mérhető standard-elektródpotenciál. Vas esetén a standard-elektródpotenciál $-0{,}44$ V[14]. A $Cu|CuSO_4$ (krist.)$|CuSO_4$ (old.) vonatkoztatási elektród standardpotenciálja 0,316 V[14]. Így a vasfelület potenciálja $Cu|CuSO_4$ elektróddal szemben

$$-0{,}44 - (0{,}20) - (0{,}31) = -0{,}95 \text{ V}$$

Ez az érték megfelel a *Wormwell* és munkatársai[6] által szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó talajban vas és acél esetére javasolt védőpotenciálnak. Szulfidokat és komplexképző ágenseket nem tartalmazó talajokban azonban ennél kevésbé negatív védőpotenciál is elegendő a teljes védelemhez.

Egy $p_H = 9$-nél $Fe(OH)_2$-dal borított vasfelületre számított védőpotenciál már közelebb esik a gyakorlatban megfigyelt védőpotenciálhoz. A $Fe(OH)_2$ oldékonysági szorzata 25 C°-on[14]

$$L_{Fe(OH)_2} = 1{,}65 \cdot 10^{-15}$$

Ennek alapján a Nernst-képletből számított védőpotenciál

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2} \log [Fe^{2+}]$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{1{,}65 \cdot 10^{-15}}{[10^{-5}]^2} = 1{,}65 \cdot 10^{-5}$$

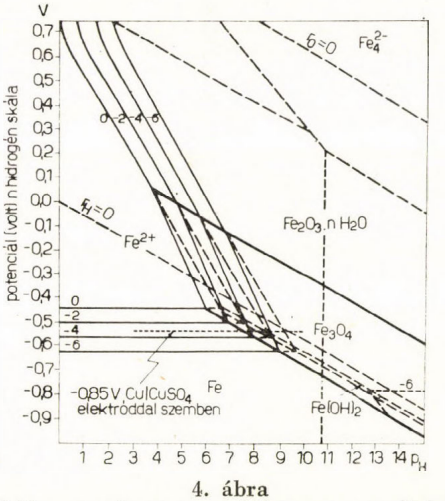
$$E = -0{,}44 + (-0{,}14) = -0{,}58 \text{ V}$$

normál-hidrogénelektródra vonatkoztatva, és

$$E = -0{,}58 - (0{,}31) = -0{,}89 \text{ V}$$

$Cu|CuSO_4$ elektródra vonatkoztatva.

Ez a potenciál $p_H = 9$ esetén kb. megfelel a $Fe|Fe^{2+}$ és $Fe|Fe(OH)_2$ vonalsorozatok (—5) jelzésű vonalai metszéspontjának a $Fe—H_2O$ biner rendszer Pourbaix-diagramján (4. ábra). Ez azt



4. ábra
$Fe—H_2O$ biner rendszer potenciál—p_H egyensúlyi diagramja (*Pourbaix* szerint)

jelenti, hogy ha az egész védendő vasfelület potenciálját a fenti értékre polarizáljuk, a fémfelület közelében a Fe^{2+}-ionaktivitás kb. 10^{-5} grammion per liter lesz, és minthogy a katódos polarizáció a katódtérben lúgosodást idéz elő, a fémfelületet egy olyan $Fe(OH)_2$-réteg borítja, melynek oldékonysága kb. 10^{-5} gramm per liter Fe^{2+}-ion.

Ha a korrózió következtében, a katódos védelem bevezetését megelőzően kialakult Fe^{2+}-ionaktivitás a fémfelület közelében pl. 10^{-2} grammion per liter, és a fémfelület potenciálját külső anód segítségével $-0{,}6$ V-ra (hidrogénelektróddal szemben) polarizáljuk, a fémionok oldatbalépése a továbbiakban teljesen lefékeződik. Nyilvánvaló, hogy ha pl. 10^{-2} gramm per liter a Fe^{2+}-ionaktivitás közvetlenül a fémfelületnél, míg ennél sokkal

[11] *R. C. Corey* and *T. J. Finnegan:* Proc. A. S. T. M., *39.* 519. 1938.
[12] *C. Wagner:* J. Electrochem. Soc., *99.* 1. 1952.
[13] *M. Pourbaix:* Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions. Edward Arnold, London, 1949.
[14] *H. H. Uhlig:* The Corrosion Handbook. John Wiley and Sons, New York, 1948.

kisebb, vagy zérus a környező talaj-, illetve oldat térben, a koncentrációkülönbség hatására egy lassú, kifelé irányuló iondiffúzió indul meg. Ha a fémfelület potenciálját állandóan −0,6 V-on tartjuk (hidrogénelektróddal szemben), a fémfelület csak olyan mértékben fog oldódni, amennyi szükséges a kifelé irányuló diffúzió által lecsökkent ionaktivitás pótlásához. Ez az oldódás egyes esetekben ugyan nem elhanyagolhatóan csekély, de összehasonlíthatatlanul kisebb, mint a katódos védőáram alkalmazása nélkül, nagyobb koncentrációkülönbségek esetén lenne. Minél nagyobb a környező közeg oldott Fe^{2+}-iontartalma, annál kisebb védőáram szükséges a teljes katódos védelemhez. Minthogy számos talaj tartalmaz kisebb-nagyobb mennyiségben vízben oldódó vasvegyületeket, a gyakorlatban kevésbé negatív védőpotenciál is megfelel a követelményeknek.

Ha azonban a környezeti feltételek optimálisak intenzív mikrobiológiai szulfátreakció kialakulásához, és FeS-csapadék képződése a Fe^{2+}-ionaktivitást igen alacsony szintre szorítja le, a vasfelületet negatívabb potenciálértékekre kell polarizálni. Másrészt, ha a katódos védelem alkalmazása elősegíti természetes védőrétegek képződését a fémfelületen, mely védőréteg hatásos gátat tud képezni a Fe^{2+}-ionok kifelé irányuló diffúziójával szemben, kb. 10^{-3} gramm per liter Fe^{2+}-ionaktivitásnak megfelelő védőpotenciál is elegendő. Ez a védőpotenciál kb. −0,53 V hidrogénelektróddal szemben (l. 4. ábrán) és −0,85 V $Cu|CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben.

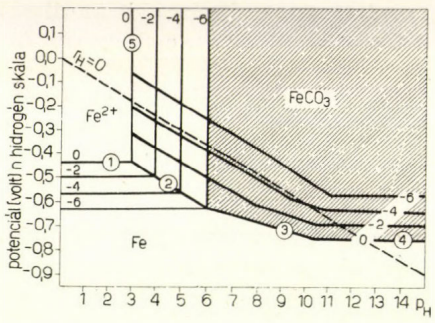
b) *Természetes védőrétegek képződési lehetősége kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátot tartalmazó vizes oldatokban*

Ha a vizes oldat, illetve talaj kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátot tartalmaz, a katódos polarizáció által okozott p_H-növekedés lehetővé teszi $CaCO_3$ és $MgCO_3$ kicsapódását közvetlenül a fémfelületen. $CaCO_3$ esetében a karbonát—hidrogén-karbonát egyensúly

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows H_2CO_3 + CaCO_3$$

a katódtérben a felső nyíl irányában tolódik el, és ha a fémfelületet teljes egészében katódossá tesszük, egy összefüggő $CaCO_3$-réteg képződik a felületen. Ebben a rétegben a fémes fázisból kilépő kisszámú Fe^{2+}-ion felhalmozódik és részben kicsapódik mint $FeCO_3$. A Fe^{2+}-ionoknak az eredeti $CaCO_3$- és $MgCO_3$-rétegben való fokozatos felhalmozódása során egy tömör, összefüggő, meszes $FeCO_3$-réteg képződik, mely hatékony gátat képezhet a Fe^{2+}-ionoknak további, kifelé irányuló diffúziójával szemben. Ha fémfelületet védőbevonat borítja, a külső áram szerepe csupán arra korlátozódik, hogy a védőrétegben jelentkező hibahelyeknél elősegítse a fenti összetételű „meszes dugók" kialakulását.

A $FeCO_3$-tartalmú rétegnek a vasfelületen való kialakulása függ a közeg p_H-jától és a H_2CO_3, illetve disszociációs termékeinek aktivitásától. A $FeCO_3$ termodinamikai stabilitási tartománya az 5. ábrán látható. A $Fe—H_2CO_3—H_2O$ terner



5. ábra
$Fe—H_2CO_3—H_2O$ terner rendszer potenciál—p_H egyensúlyi diagramja

rendszer potenciál—p_H diagramjának megszerkesztéséhez szükséges számításokat egy előbbi dolgozatban[15] közölt általános egyenletek alapján végeztük. A következő számításokhoz használt standard-szabadenergia értékeket *Latimer*[16] könyvéből vettük. A különböző reakciókra vonatkozó egyenleteket a redukciós irányban írtuk fel, és a számításokat is ennek megfelelően végeztük.

Az 5. ábra szerkesztése a következő egyenleteken alapul:

$$Fe^{2+} + 2\,e^- = Fe \qquad (1)$$

$$E = -0{,}441 + 0{,}0295 \log a_{Fe^{2+}}$$

$$FeCO_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- = Fe + H_2CO_3 \qquad (2)$$

$$E^\circ = -0{,}262$$

$$E = -0{,}262 - 0{,}059\,p_H - 0{,}059 \log a_{H_2CO_3}$$

$$FeCO_3 + H^+ + 2\,e^- = Fe + HCO_3^- \qquad (3)$$

$$E^\circ = -0{,}434$$

$$E = -0{,}434 - \frac{0{,}059}{2}\,p_H - \frac{0{,}059}{2} \log a_{HCO_3^-}$$

$$FeCO_3 + 2\,e^- = Fe + CO_3^{2-} \qquad (4)$$

$$E^\circ = -0{,}755$$

$$E = -0{,}755 - \frac{0{,}059}{2} \log a_{CO_3^{2-}} \qquad (5)$$

$$FeCO_3 + 2\,H^+ = Fe^{2+} + H_2CO_3$$

$$\log K = 6{,}04$$

$$\log a_{Fe^{2+}} = -6{,}04 - 2\,p_H$$

Az ábrán látható $r_H = 0$ és $r_O = 0$ vonalaknak a következő egyenletek felelnek meg:

$$2\,H^+ - H_2 + 2\,e^- = 0$$

$$E = -0{,}0591\,p_H - 0{,}0295 \log p_{H_2}$$

$$O_2 - 2\,H_2O + 4\,H^+ + 4\,e^- = 0$$

$$E = 1{,}229 - 0{,}0591\,p_H + 0{,}0149 \log p_{O_2}$$

A fenti egyenletek 25 C° hőmérsékleten érvényesek. Az 5. ábrán látható számok és jelölések a fenti egyenletekre vonatkoznak.

[15] *Horváth J.* és *Novák M.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 60. 1962.

[16] *W. M. Latimer:* The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions. Prentice Hall, New York, 1938.

Az 5. ábrán a korróziós tartomány határául azokat a vonalakat tekintettük, melyeknél az oldatban levő Fe^{2+}-ionaktivitás 10^{-6} grammion per liter [l. az (1) és (5) jelzésű vonalsorozatokat]. A vonalkázott terület a $FeCO_3$ termodinamikai stabilitási tartományt jelzi. Az (5) jelzésű vonal megfelel a $FeCO_3$ savas közegben bekövetkező oldódásnak, míg a (2), (3) és (4) jelzésű, vastag vonalsorozatok képviselik a két szilárd fázis (fémes vas és $FeCO_3$) közötti határt 1-től 10^{-6} gramm-mól, illetve grammion per literig terjedő H_2CO_3-, HCO_3^-- és CO_3^{2-}-aktivitások esetén. Az 5. ábráról leolvasható, hogy neutrálishoz közel eső p_H-értékű és hidrogén-karbonát-tartalmú vizes közegekben a fémfelületen működő lokálelemek hatására könnyen kialakulhat egy felületi meszes $FeCO_3$-réteg a védő karbonátrétegek *Evans*[17] által leírt képződésének mechanizmusához hasonló módon.

Minél kisebb a talaj, illetve a természetes víz hidrogén-karbonát-tartalma, annál nagyobb Fe^{2+}-ionaktivitás vagy annál nagyobb p_H szükséges a $FeCO_3$-csapadéknak a fémfelületen való képződéséhez, és megfordítva. 10^{-4} gramm per liter H_2CO_3-, HCO_3- illetve CO^{2-}-aktivitáson alul a gyakorlatban meszes $FeCO_3$-réteg képződésével nem számolhatunk. Nagyobb hidrogén-karbonát-tartalom esetén azonban a $FeCO_3$ stabilitási tartománya részben elfedi a $Fe-H_2O$-rendszer „veszélyes háromszögét".

Nagyobb p_H-értékeknél azonban, mint pl. a katódos védőáram alkalmazásakor bekövetkező p_H-növekedés esetén, a $FeCO_3$ képződése lényegesen kisebb Fe^{2+}-ionaktivitás értékeknél indulhat meg, mint $p_H = 7$-nél. Így a katódos védelem elősegíti egy meszes védőréteg képződését, mely ha tömör és összefüggő, hatékonyan lefékezheti a további ionvándorlást.

Az eredetileg nagyrészt $CaCO_3^-$- és $MgCO_3$-ból felépülő réteg $FeCO_3$-tartalmú réteggé való átalakulásának sebessége elsősorban a vasfelület oldódási sebességétől függ, de meghatározó tényező a réteg komponenseinek oldhatósági szorzata is. A védőrétegben szereplő főbb szilárd komponensek oldhatósági szorzatai:

$$L_{MgCO_3} = \text{kb. } 1 \cdot 10^{-5}$$

$$L_{CaCO_3} = 4{,}82 \cdot 10^{-9}$$

$$L_{FeCO_3} = 2{,}11 \cdot 10^{-11}$$

$$L_{Fe(OH)_2} = 1{,}65 \cdot 10^{-15}$$

Az oldékonysági szorzatok összehasonlítása alapján az a következtetés vonható le, hogy nagyobb hidrogén-karbonát-tartalmú vizes közegekben anaerob viszonyok és közelítőleg neutrális p_H esetén a szilárd korrózióternékek között legnagyobb százalékban $FeCO_3$ szerepel. Oxigéntartalmú közegekben ez részben továbbalakul hidratált Fe_2O_3-csapadékká. Hasonló következtetés vonható le a $Fe-H_2O$ biner rendszer és a $Fe-H_2CO_3-H_2O$ terner rendszer Pourbaix-diagramjainak összehasonlítása alapján is. Látható, hogy a $FeCO_3$ kicsapódása lényegesen kisebb p_H-értékeknél elkezdődhet, mint a $Fe(OH)_2$ és Fe_3O_4 kicsapódása. Ugyanakkor a $Fe|FeCO_3$ átalakulásának megfelelő határvonal nagyobb hidrogén-karbonát-tartalmú közegekben [l. pl. a (3)0,—2 vonalakat az 5. ábrán] lényegesen negatívabb potenciálértékeknél halad, mint a $Fe|Fe(OH)_2$, illetve $Fe|Fe_3O_4$ átalakulásnak megfelelő határvonalak. Ennek megfelelően a korróziós folyamat hajtóereje hidrogén-karbonátok jelenlétében nagyobb. Ha a (2), (3) és (4) jelzésű vonalsorozatokat tekintjük az anódos felületrészek nyílt áramköri, egyensúlyi potenciáljainak, vas esetén nagyobb hidrogén-karbonát-tartalmú közegekben a teljes katódos védelem eléréséhez a fémfelület potenciálját a $Cu|CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben mért, —0,85 V-nál negatívabb értékekre kellene polarizálni. Minthogy azonban a tömör, összefüggő karbonátréteg gátat képez a Fe^{2+}-ionok kifelé irányuló diffúziójának, a Fe^{2+}-ionok felhalmozódása a fém|korrózióternék fázishatáron a fémfelület potenciáljának kevésbé negatív értékekre való visszatolódását vonja maga után. Így a katódos védelem alkalmazásának kezdeti szakaszában egy negatívabb védőpotenciál volna szükséges, a későbbiekben azonban — a felületi védőréteg kialakulása után — a katódos védelem potenciál- és áramkövetelményei számottevő mértékben lecsökkennek.

Ténylegesen a katódos védelem áram- és potenciálkövetelményeinek időbeli csökkenése a gyakorlatban számos esetben megfigyelhető, főleg hidrogén-karbonát-tartalmú talajokban és természetes vizekben.

c) *Katódos védelem potenciál- és áramkövetelményei kén-hidrogén-tartalmú vizes oldatokban*

Ez a kérdés elsősorban szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó anaerob talajokban elhelyezett vas- és acélszerkezetek katódos védelménél merül fel. A mikrobiológiai szulfátredukció során termelődött H_2S disszociációs termékei az anódosan oldatba jutó Fe^{2+}-ionokkal FeS-csapadékot képeznek. Ez az anaerob mikrobiológiai korrózió primer terméke. A FeS kicsapódása következtében a Fe^{2+}-ionaktivitás igen kis értékre csökken a fémfelületen, és ennek megfelelően a fémfelület potenciálja is negatívabb értékek felé tolódik el. Ezáltal szulfidok jelenlétében a katódos védelem potenciál- és áramkövetelményei is megnövekednek.

A $Fe-S-H_2O$ terner rendszer vázlatos potenciál—p_H egyensúlyi diagramját a FeS stabilitási tartományának feltüntetésével egy megelőző dolgozatban ismertettük[15]. A katódos védelem különböző szulfidtartalmú talajokban és vizekben jelentkező potenciálkövetelményének értelmezéséhez azonban a $Fe-S-H_2O$ terner rendszernek egy részletesebb potenciál—p_H egyensúlyi diagramja szükséges. A 6. ábrát a következő egyenletek alap-

[17] *U. R. Evans:* The Oxidation and Corrosion of Metals. Edward Arnold, London, 1960. 94 o.

ján szerkesztettük meg:

$$FeS + 2\,H^+ + 2e^- = Fe + H_2S \qquad (6)$$

$$E^\circ = -0{,}33$$

$$E = -0{,}33 - 0{,}059\,p_H - 0{,}059 \log p_{H_2S}$$

$$FeS + H^+ + 2e^- = Fe + HS^- \qquad (7)$$

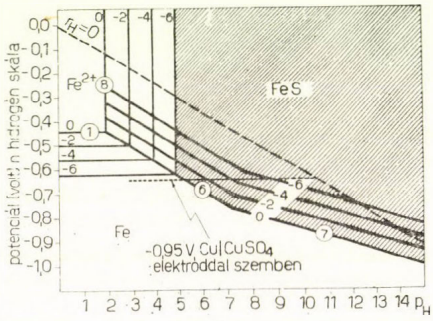
$$E^\circ = -0{,}564$$

$$E = -0{,}564 - \frac{0{,}059}{2} p_H - \frac{0{,}059}{2} \log a_{HS^-}$$

$$FeS + 2\,H^+ = Fe^{2+} + H_2S \qquad (8)$$

$$\log a_{Fe^{2+}} = 3{,}7 - 2\,p_H + \log p_{H_2S}$$

A (6) és (7) jelzésű vastag vonalsorozatok a 6. ábrán a két szilárd fázis (fémvas és FeS) közötti egyensúlyoknak felelnek meg különböző, 1-től 10^{-6} gramm-mól, illetve grammion per literig terjedő H_2S-, illetve HS^--aktivitások esetén. Ezeket az egyensúlyokat a (6)0, —2, —4, —6 és (7) 0, —2, —4, —6 vonalsorozatok jelzik. Látható, hogy egyensúly különböző Fe^{2+}-ionaktivitás-értékeknél alakulhat ki a közeg p_H-értékétől, valamint H_2S-, illetve HS^--tartalmától függően. Minél nagyobb az oldat kén-hidrogén-tartalma, annál negatívabb potenciálértékek felé tolódik el a Fe|FeS átalakulás határvonala. Ha a (6) és (7) vonalsorozatokat tekintjük az anódos felületrészek nyílt áramköri, egyensúlyi potenciáljának, érthető, hogy miért szükséges a fémfelületet szulfátredukáló baktériumok, illetve általában kén-hidrogén jelenlétében az átlagosnál negatívabb értékekre polarizálni a teljes katódos védelem elérése érdekében. A 6. ábráról leolvasható, hogy minél nagyobb a közeg H_2S-tartalma, annál nagyobbak a katódos védelem potenciál- és ennek megfelelően áramkövetelményei is.



6. ábra
Fe—S—H_2O terner rendszer potenciál—p_H egyensúlyi diagramja

A (6) és (7) jelzésű vonalsorozatok lefutásából következik, hogy kén-hidrogénnel telített oldatokban a szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó talajok esetében javasolt —0,95 V védőpotenciál (Cu|$CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben) nem lehet elegendő a teljes katódos védelemhez. Ez a védőpotenciál kb. 10^{-7} grammion per liter Fe^{2+}-ionaktivitásnak felel meg. Ez a potenciál csak akkor biztosít teljes védelmet, ha a közeg csak viszonylag kis mennyiségben tartalmaz kén-hidrogént, illetve a kén-hidrogén és disszociációs termékeinek utánpótlási sebessége a fémfelületnél viszonylag csekély, pl. ha a közeg $p_H = 9$-nél kb. 10^{-6} gramm per liter SH^--iont tartalmaz [l. 6. ábrán a (7)—6 vonalat $p_H = 9$-nél].

A katódos polarizáció által okozott p_H-növekedés azonban a fémfelület közvetlen közelében gátolja a szulfátredukáló baktériumok szaporodását és kén-hidrogén-termelését. Ezért a katódos védelem potenciál- és áramkövetelményei szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó talajokban elsősorban attól függenek, hogy milyen mértékű a mikrobiológiai szulfátredukció a környező talajrétegekben, ennek megfelelően milyen mértékű a szulfidutánpótlás a fémfelületen. A gyakorlati tapasztalatok arra utalnak, hogy talajokban a szulfátredukáló baktériumok szaporodása általában a fémfelület közvetlen közelében a legintenzívebb. Így ha a szulfidutánpótlás a környezetből viszonylag kismértékű, egy 10^{-7} gramm per liter Fe^{2+}-ionaktivitásnak megfelelő védőpotenciál általában elegendő a teljes katódos védelemhez. Nagy kén-hidrogén-tartalmú közegekben azonban, mint az előbbiekben kifejtettük, lényegesen negatívabb védőpotenciálok szükségesek.

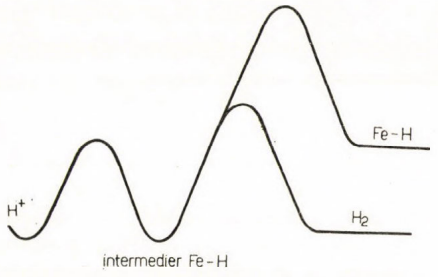
d) *Szilárd védőrétegek képződésének lehetősége szulfidokat és hidrogén-karbonátokat egyaránt tartalmazó vizes oldatokban*

Az előbbi megállapítások szerint, a katódos fémfelületnél fellépő lúgosodás, hidrogén-karbonátokat tartalmazó talajokban elősegíti egy $CaCO_3$- és $MgCO_3$-tartalmú természetes védőréteg képződését, mely részben $FeCO_3$-tá alakul, és tömör, összefüggő állapotban gátolni képes a Fe^{2+}-ionok további kifelé irányuló diffúzióját. Ha azonban az oldat hidrogén-karbonát mellett kén-hidrogént is tartalmaz, mint pl. egyes termálvizek, a hidrogén-szulfid, illetve szulfidionok bediffundálnak a karbonátrétegbe, és minthogy a FeS oldhatósági szorzata ($L_{FeS} = 3{,}7 \cdot 10^{-19}$) kisebb, mint a $FeCO_3$ oldhatósági szorzata, utóbbi továbbalakul, és a réteg FeS-ra nézve feldúsul. A végső termék a fémfelületen egy fekete szilárd kéreg, melynek fő komponensei $CaCO_3$ és FeS. Ez egyes esetekben rendelkezhet bizonyos mértékű diffúziógátló hatással. Ilyen kéreg termálvíz-vezetékekben külső áram alkalmazása nélkül is kialakulhat, azonban a réteg lényegesen lazább és kisebb védőképességű.

e) *Katódos védelem alkalmazásából eredő „hidrogénridegedés" veszélye kén-hidrogén-tartalmú vizes oldatokban*

A katódos védelem alkalmazásánál nagy kén-hidrogén-tartalmú közeggel érintkező acélok esetén tekintettel kell lennünk arra, hogy a katódos polarizáció esetleg elősegítheti a „hidrogénridegedés" veszélyét. Ha egy korrodeáló vasfelületet vizes közegben külső áram alkalmazásával katódossá teszünk, oxigén és más redukálható komponensek hiánya esetén a $2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ reakció játszódik le a fémfelületen. Ez a reakció több, egymást követő elemi lépésre bontható fel. E hidrogénfejlődéses típusú katódos folyamatnak *Okamoto* és munkatársai[18] által feltételezett vázlatos energiadiagramja a 7. ábrán látható. Az ábra bal oldalán

látható energiagát megfelel a hidrogénionok semlegesítődési folyamatának. Az utána következő intermedier állapot, mely gyengén adszorbeálódott hidrogénatomokat képvisel, a továbbiakban vagy hidrogénmolekulák képződéséhez, vagy az atomos hidrogén erősen kemiszorbeálódott állapotához vezethet. Minthogy az utóbbi „mérgezett" állapot



7. ábra
Katódos hidrogénfejlődés és hidrogénmérgezés feltételezett energiadiagramja (*Okamoto* szerint)

kialakulásának aktiválási energiája vasfelületen nagyobb, mint a hidrogénmolekulák képződésének aktiválási energiája, a „hidrogénmérgezés" csak bizonyos katalizátorok, pl. HS^--ionok jelenlétében következhet be. Így nagy kén-hidrogén-tartalmú vizes közegben, elsősorban $p_H = 7$ alatt, a katódos reakció során termelődött atomos hidrogén bediffundálhat a fémbe, és különösen kemény acéloknál (vagy szénacéloknál vagy nem-rozsdamentes ötvözött acéloknál) „hidrogénridegedést" okozhat. Egyes kőolajkutaknál, ahol az olajjal együtt felszínre kerülő vizes fázis kén-hidrogént tartalmaz, gyakran található hólyagosodás a lágyacélból készült csővezetékek, tartályok és más üzemi berendezések külső felületén, mely a kén-hidrogénnek a belső felületre gyakorolt hatására vezethető vissza[19]. Ugyanakkor nagyobb szilárdságú szerkezeti anyagoknál (pl. ötvözött acélok) komoly mértékű „hidrogénridegedés" tapasztalható[20,21]. Minthogy a hidrogénridegedés ezeknél a szerkezeti anyagoknál kén-hidrogén jelenlétében a katódos folyamat során termelődött atomos hidrogén hatására külső áram alkalmazása nélkül is komoly veszélyt jelenthet, a katódos védelem alkalmazása ilyen esetekben csak körültekintő előzetes vizsgálatok alapján ajánlatos, minthogy a külső árammal történő katódos polarizáció megnövelheti a „hidrogénridegedés" veszélyét. Ez talajmozgás hatásának kitett csővezetékeknél csőfaltöréshez vezethet.

3. Következtetések és összefoglalás

A katódos védelem áram- és potenciálkövetelményei jelentős mértékben változnak a közeg kémiai összetételétől függően. Ha a közeg komplexképző ágenseket és a fém kationjaival szilárd sókat képző, anódos depolarizációt okozó anionokat nem tartalmaz, a $Cu|CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben mért — 0,85 V védőpotenciál általában elegendő a teljes védelemhez. Ez a védőpotenciál csak viszonylag csekély védőáramot igényel, ha a közeg kalcium- és magnézium-hidrogén-karbonátokat tartalmaz, ugyanis a katódos polarizáció hatására bekövetkező p_H növekedés lehetővé teszi természetes védőrétegek kialakulását a fémfelületen. Szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó talajokban és általában kén-hidrogén-tartalmú vizes oldatokban a szulfidok anódos depolarizáló hatása következtében a vas- és acélszerkezetek felületét a teljes katódos védelem érdekében legalább —0,95 V-ra ($Cu|CuSO_4$ vonatkoztatási elektróddal szemben) kell polarizálni. Kén-hidrogénre nézve telített vizes oldatokban ennél még negatívabb védőpotenciál szükséges. Ez a negatívabb potenciál lényegesen megnöveli a katódos védelem áramkövetelményét és ennek megfelelően a védelmi rendszer üzemeltetési költségét. Tekintve, hogy kén-hidrogén-tartalmú vizes közegben a nagy katódos áramsűrűség megnövelheti a „hidrogénridegedés" veszélyét, különösen szükséges, hogy a katódos védelmet mesterséges védőbevonatokkal (szulfátredukáló baktériumok jelenlétében lehetőleg baktericid anyagokat is tartalmazó bevonatokkal) együttesen alkalmazzuk.

Theoretical studies on the potential and current requirements of cathodic protection on the basis of Pourbaix diagrams. *J. Horváth, M. Novák* and *J. Híres*

The potential and current requirements of cathodic protection in soils and aqueous solutions having different chemical compositions were demonstrated on the basis of potential-p_H equilibrium diagrams of the systems $Fe—H_2O$, $Fe—S—H_2O$ and $Fe—H_2CO_3—H_2O$. It was concluded that in aqueous media containing no complex-forming agents and anions which may form solid salts with the metal to be protected, the protective —0,85 V (against $Cu|CuSO_4$ reference electrode) generally accepted in the practice, may be quite sufficient. In aqueous media containing calcium and magnesium bicarbonates cathodic polarization promotes the formation of a solid, protective layer containing mainly $CaCO_3$, $MgCO_3$ and $FeCO_3$, which decreases current requirements. In soils and waters containing H_2S, however, more negative protective potentials are necessary. In soils containing sulphate-reducing bacteria a protective potential of —0,95 V (against $Cu|CuSO_4$ reference electrode) may be sufficient, in aqueous solutions saturated with H_2S however, potential requirements are much higher. Potential and current requirements are also demonstrated on schematic polarization diagrams.

[18] *G. Okamoto, M. Nagayama* and *N. Sato :* Proc. of 8th Meeting of C. I. T. C. E. Madrid, 1956.

[19] *R. T. Effinger, M. L. Renquist, A. Wachter* and *J. G. Wilson:* Amer. Petroleum Inst. Div. of Refining, 1951.

[20] *J. P. Fraser* and *R. S. Treseder:* Corrosion, *8.* 342. 1952.

[21] *T. Skei, A. Wachter, W. A. Bonneés* and *H. D. Burnham:* Corrosion, *9.* 163. 1953.

Szegedi Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VI. 21.

Vizsgálatok a D-xilóz, D-glükóz és D-mannóz gyűrűjének stabilitására

GERECS ÁRPÁD és FÓTI ANDRÁS

Előző közleményeinkben beszámoltunk néhány aldohexóz és aldopentóz 2,4-dinitro- és 4-nitrofenil-hidrazonjával végzett kísérleteinkről[1,2,3]. Megállapítottuk, hogy 0 C° körüli acetilezéssel az alábbi táblázatban megadott O-acetilszármazékok keletkeznek.

1. táblázat

Fenil-hidrazon	2,4-Dinitro	4-Nitro
D-Xilóz	*triacetát*(*)	tetraacetát
D-Arabinóz	tetraacetát	tetraacetát
D-Glükóz	*tetraacetát*(*)	*tetraacetát*(*)
D-Mannóz	*tetraacetát*(*)	pentaacetát
D-Galaktóz	pentaacetát	pentaacetát

A (*) jelzésű acetilvegyületeknek gyűrűs (piranóz) szerkezetet tulajdonítunk[3]. Ezek magasabb hőfokon végzett acetilezéssel nyílt szénláncú O-tetra-, illetve O-pentaacetátokká alakíthatók át[1,2,3]. Ezek a reakciók a specifikus forgatóképesség nagymértékű megváltozásával járnak:

2. táblázat

2,4-Dinitro-fenil-hidrazon	O-Triacetát	O-Tetraacetát	O-Pentaacetát
D-Xilóz	—7,8° (etilacetát)	+71,9° (etilacetát)	—
D-Glükóz	—	0° (kloroform)	+100° (kloroform)
D-Mannóz	—	—39,2° (kloroform)	+32,7° (kloroform)

képességgel nyomon kövessük, és így a szóban forgó D-glükóz-, D-xilóz- és D-mannóz-származékok piranózgyűrűjének relatív stabilitását számszerűen jellemezhessük. Erre vonatkozó kísérleteinket írjuk le az alábbiakban.

A kísérleteket a következő módon végeztük: 0,2 g (*) jelzésű 2,4-dinitro-fenil-hidrazon-acetátot 20,0 ml ecetsavanhidridben oldottunk, és az oldatot 120°-os olajfürdőben melegítettük. Időközönként 1 ml-es mintát vettünk ki az oldatból a forgatóképesség meghatározására. Preparatív célú kísérletekkel megállapítottuk, hogy ily módon acetilezve is a maximális számú O-acetilcsoportot tartalmazó nyílt szénláncú származékok keletkeznek*.

Ezeknél a kísérleteknél a forgatóképesség sohasem érte el azt az értéket, ami a 100%-os átalakulásnak felel meg. Sőt, amikor az itt keletkező egyenes szénláncú acetilszármazékok (O-pentaacetil-al-D-glükóz-, O-tetraacetil-al-D-xilóz-, O-pentaacetil-al-mannóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon) 1%-os ecetsavanhidrides oldatát 120°-on melegítettük, a forgatóképesség csökkent**.

Az eredményeket az alábbi táblázatokban foglaltuk össze.

A forgatóképességeknek a mellékreakciók által okozott csökkenése [3. a), 4. a), 5. a) táblázat] megközelítő számítás alapján a felezési időket a 6. táblázatban feltüntetett értékekre módosítja. Gyűrűjük stabilitása szempontjából e vegyületek sorrendje tehát a következő: $Gl_4 > Xi_3 > M_4$.

Ez a sorrendiség *Reeves* megállapításai tükrében[4] akkor volna egyértelmű, ha tisztázott volna, hogy e vegyületek cukorrészében milyen az első szén-

3. táblázat

0,1999 g O-tetraacetil-D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon (Gl_4), 20 ml ecetsavanhidrid, 120°

Idő, perc:	0	90	180	270	360	450	540	630	720
$[\alpha]_D^{20}$	+2°	+10°	+24°	+37°	+45°	+52°	+57°	+61°	+61°

100%-os átalakulás esetén: $[\alpha]_D^{20} = +79°$ (ecetsavanhidrid)
Felezési idő 100%-os átalakulásra vonatkoztatva: 300 perc.

A fajlagos forgatóképességek nagymértékű változása módot ad arra, hogy a (*) jelzésű O-acetil-hidrazonok melegen végzett acetilezésekor bekövetkező átalakulás időbeni lefolyását a forgató-

* A kísérletekhez 138—140° forrpontú ecetsavanhidridet használtunk. Ennek minősége befolyásolja az átalakulás időbeni lefolyását, ezért az összes kísérleteket azonos minőségű ecetsavanhidriddel végeztük. Azt is megállapítottuk, hogy az O-tetraacetil-D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazonból az O-pentaacetil-al-D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon mellett egy másik vegyület is keletkezik kb. 20% kitermeléssel, ha az ecetsavanhidrid nyomokban piridint tartalmaz. Az utóbbi vegyület szerkezetének megállapítása folyamatban van.

** Feltehetően itt és a gyűrűs vegyületek acetilezésénél az ecetsavanhidrid valamilyen szennyezésének reakciójáról van szó.

[1] *Gerecs Á., Somogyi L., Kónya A., Bukovecz M.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *30.* 95. 1962.

[2] *Gerecs Á., Somogyi L.* és *Bukovecz M.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 457. 1961; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *32.* 371. 1962.

[3] *Gerecs Á., Somogyi L.* és *Fóti A.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 179. 1962; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. megjelenés alatt.

[4] *R. E. Reeves:* J. Amer. Chem. Soc., *72.* 1499. 1950.

atom konfigurációja (α vagy β). *Reeves* konfirmációs vizsgálatok alapján arra a kvalitatív megállapításra jutott, hogy a Cl konformációban mind a D-glükóz, mind a D-xilóz esetében a β-, a D-mannóz esetében pedig az α-anomer a stabilabb. Ha fenntartással fogadható is el, hogy a Gl_4 és Xi_3 hidrazonokat β-konfigurációban kaptuk meg, annyi mindenesetre bizonyosra vehető, hogy a Gl_4 és Xi_3 esetében a cukorrész első szénatomjának konfigurációja azonos. Erre utal a két monóz konformációjának hasonlósága és az, hogy a két hidrazonszármazékot azonos módon állítottuk elő[1].

3. a) táblázat

0,0601 g O-pentaacetil-al-D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon, 6 ml ecetsavanhidrid, 120°

Idő, perc:	0	90	195	300
$[\alpha]_D^{20}$	+79°	+74°	+69°	+69°

Ezek alapján a felezési idők arra utalnak, hogy D-glükóz piranózgyűrűje stabilabb, mint a D-xilózé. Ez összhangban van preparatív eredményeinkkel is. Míg 2,4-dinitro-fenil-hidrazinnal és 0°-on végzett acetilezéssel D-glükózból is és D-xilózból is elő tudtuk állítani a gyűrűs acetilszármazékot[1], 4-nitro-fenil-hidrazinnal (melyben az aromás rész elektronvonzó jellege már gyengébb) és 0°-on végzett acetilezéssel csak a D-glükózból keletkezett gyűrűs acetilszármazék[3].

A vizsgált D-mannóz-származék (M_4) vonatkozásában egyelőre csak a kísérlet adta megállapításra szorítkozunk, vagyis arra, hogy az átalakulás felezési ideje egy nagyságrenddel kisebb, mint Gl_4 és Xi_3 esetében.

A vizsgálatokat folytatjuk.

4. táblázat

0,1998 g O-triacetil-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon (Xi_3), 20 ml ecetsavanhidrid, 120°

Idő, perc:	0	90	180	270	360	450	510	570
$[\alpha]_D^{20}$	—21°	—10°	+19°	+37°	+46°	+52°	+53°	+53°

100%-os átalakulás esetén: $[\alpha]_D^{20} = +70°$ (ecetsavanhidrid)
Felezési idő 100%-os átalakulásra vonatkoztatva: 198 perc.

4. a) táblázat

0,1005 g O-tetraacetil-al-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon, 10 ml ecetsavanhidrid, 120°

Idő, perc:	0	90	150	210
$[\alpha]_D^0$	+70°	+58°	+57°	+57°

Összefoglalás

Szerzők a D-xilóz, D-glükóz és D-mannóz 2,4-dinitro-fenil-hidrazonjainak gyűrűs szerkezetű O-acetátjait acetilezéssel a megfelelő nyílt szénláncú O-acetátokká átalakítva a reakciók időbeni lefolyását vizsgálták, és ily módon a fenti vegyületek gyűrűinek relatív stabilitására vontak le következtetéseket. Az átalakulás felezési ideje az adott kísérleti körülmények között a következő: D-glükóz, 270 perc; D-xilóz, 180 perc; D-mannóz, 30 perc. Feltételezik, hogy a szóban forgó D-glükóz- és D-xilóz-származékban az aldóz első szénatomjának konfigurációja azonos (valószínűleg β). Következésképpen a felezési idők alapján a D-glükóz

5. táblázat

0,2009 g O-tetraacetil-D-mannóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazonl (M_4), 20 ml ecetsavanhidrid, 120°

Idő, perc:	0	30	60	90	120	150	180	210	270	330
$[\alpha]_D^{20}$	—26°	—3°	+3°	+6°	+8°	+9°	+10°	+10°	+11°	+11°

100%-os átalakulás esetén: $[\alpha]_D^{20} = +24°$ (ecetsavanhidrid)
Felezési idő 100%-os átalakulásra vontakoztatva: 39 perc.

5. a) táblázat

0,0994 g O-pentaacetil-al-D-mannóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon, 10 ml ecetsavanhidrid, 120°

Idő, perc:	0	30	60	100	160	220
$[\alpha]_D^{20}$	+24°	+15°	+13°	+12°	+11°	+11°

6. táblázat

Gl_4	Xi_3	M_4
270 perc	180 perc	30 perc

gyűrűje stabilabb, mint a D-xilózé. A D-mannózszármazék vonatkozásában a szerzők egyelőre csak a kísérlet adta megállapításra szorítkoznak.

Untersuchungen über die Ringstabilität von D-Glucose, D-Xylose und D-Mannose. *Á Gerecs* und *A. Fóti*

Die Verfasser haben bei der Umwandlung der eine Ringstruktur besitzenden O-Acetate von D-Glucose-, D-Xylose- und D-Mannose-2,4-dinitrophenylhydrazon in die entsprechenden offenkettigen O-Acetate den zeitlichen Ablauf der Reaktionen untersucht und derart auf die relative Ringstabilität der betreffenden Verbindungen Folgerung gezogen. Die Halbierungszeiten ergaben sich wie folgt: D-Glucose-Derivat, 270 Min.; D-Xylose-Derivat, 180 Min.; D-Manose-Derivat, 30 Min. Es wurde angenommen, daß die betreffenden Derivate von D-Glucose und D-Xylose bezüglich des ersten Kohlenstoffatomes des Zuckerrestes mit derselben Konfiguration (wahrscheinlich β) erhalten wurden. Folglich weist D-Glucose eine höhere Stabilität, als D-Xylose auf. Bezüglich des untersuchten D-Mannose-Derivates beschränken sich die Verfasser vorläufig nur auf die experimentelle Feststellung der Halbierungszeit.

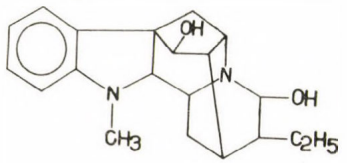
Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai-Technológiai Tanszéke.
Érkezett: 1962. VI. 21.

Ajmalinszármazékok előállítása, I.

BITE PÁL, PONGRÁCZNÉ STERK LILI és DISZLER ESZTER

A Rauwolfia-alkaloidok közül gyógyászatilag kétségtelenül a rezerpin a legértékesebb, ugyanakkor legnagyobb mennyiségben az ajmalin található a drogban. Az ajmalint *S.* és *R. H. Siddiqui* izolálták először[1] 1931-ben. A helyes szerkezeti képletét elsősorban *Robinson* és munkatársai kutatásaira[2] támaszkodva *Woodward*[3] közölte. *Robinson* 1957-ben[4] még mint farmakológiailag hatástalan vegyületet említi az ajmalint, de azóta mint jelentős antifibrilláns hatású anyag[5] bekerült a gyógyszerek közé.

A rezerpin kivonása után visszamaradó *R. vomitoria* drogból sikerült egyszerű eljárással[6] és igen jó termeléssel előállítanunk ajmalint.



Ajmalin

Ez lehetővé és indokolttá tette, hogy kémiai átalakításokkal a farmakológiai hatás módosítására és javítására törekedjünk. A hidroxilcsoportok felhasználásával észtereket és étereket állítottunk elő, a molekula más helyeire pedig, valószínűleg az aromás gyűrűre, halogén- és aminocsoportokat vittünk be. Az észterek előállítása az acetátok és a hemiszukcinát esetében savanhidriddel, egyébként savkloriddal történt, oldószerünk benzol, kloroform és piridin volt. A reakciók menetét és a kapott nyerstermékek tisztítását papírkromatográfiás vizsgálatokkal követtük. Eljárásunk gyorsan, egy óra alatt elvégezhető, és valamennyi kísérletünknél értékes segítséget adott. A kísérleti részben szereplő vegyületek közül az ajmalin, ajmalin-hidroklorid, dihidroajmalin, monoacetil-ajmalin, diacetil-ajmalin és benzoil-ajmalin az irodalomban már leírt vegyületek, az általunk közölt előállítások azonban az ismerteknél előnyösebbek.

Kísérleti rész*

Valamennyi származékot kristálymetanolos ajmalinból készítettük, mivel 100°-on foszfor-pentoxid felett 2 Hg-mm vákuumban sem vesztette el az ajmalin kristálymetanolját.

Papírkromatografálás

A papírkromatografálást 3,5 p_H-jú dinátrium-hidrogén-foszfát—citromsav pufferrel impregnált papíron n-butil-acetát : n-butanol : hangyasav = 25 : 5 : 1 rendszerrel végeztük. Az impregnálást a vizes fázissal, a futtatást a szerves fázissal. Whatman No. 1 papírt 6 × 20 cm-es csíkokra vágtuk. A kiindulási vonalat a papír alsó szélétől 4 cm magasan húztuk meg. Az impregnálás után kétszeri, szűrőpapírok közötti lepréselésen kívül még 10 percig kifüggesztettük a papírt az anyag felvitele előtt. A futtatást 3 literes megfordított helyzetű jenai reaktoredény alatt végeztük, előre megjelölt 13 cm távolságig. 22°-on 60 perc szükséges. Futtatás után 10 percig levegőn kifüggesztve tartottuk a papírt, utána 0,04%-os kloroformos brómfenolkékoldaton húztuk át, majd ismét kifüggesztettük 3—4 percre. A foltok erőssége nagymértékben megnövekszik, ha a kloroform elpárolgása után forrásban levő víz gőzébe helyezzük a kromatogramot.

Ajmalin (I)

1 kg *Rauwolfia vomitoria* gyökérkérget, amelyből előzőleg *Tuzson* és *Kiss* eljárásával a rezerpint már kivontuk, benzolnedves állapotban 100 ml tömény vizes ammónium-hidroxiddal alaposan összedörzsölünk és a p_H-t 8 és 9 közé beállítjuk. Ezután 6 l benzolt adunk hozzá, és szobahőmérsékleten 1,5 órát kevertetjük. A keveréket szűrjük, és a szűrletet

[1] *S. Siddiqui* and *R. H. Siddiqui* : J. Ind. Chem. Soc., *8*. 667. 1931.

[2] *F. A. L. Anet, D. Chakravarti, R. Robinson* and *E Schlittler* : J. Chem. Soc., *1954*. 1242.

[3] *R. B. Woodward* : Angew. Chem., *68*. 13. 1956.

[4] *R. Robinson* : Angew. Chem., *69*. 40. 1957.

[5] *H. Schmith., Mme Schmith* : Arch. int. pharmacodyn., *127*. 163. 1960.

[6] *Sterk L., Bite P., Diszler E.* : GO 849. sz. magyar abadalom .

* Az olvadáspontok nincsenek korrigálva.

[7] *Tuzson P.* és *Kiss Z.* : 144 187 l. sz. magyar szabadalom.

vákuumban szárazra pároljuk. 50—60 g narancssárga anyagot kapunk. Porítás után 50 ml 0°-os metanollal dörzsöljük össze, majd szűrőre visszük, és 0°-os metanollal kimossuk. A szűrőn maradt anyag halványsárga, kristályos, olvadáspontja 157—159°. 400 ml metanolban forralással oldjuk, szénnel derítjük. Lehűléskor 16 g ajmalin kristályosodik ki, az anyalúgból részleges bepárlással még további 4 g nyerhető. Össztermék 20 g, össztermelés 2%. Olvadáspont 159—160°. Papírkromatogram szerint tiszta, egységes anyag, $R_f = 0{,}39$. Mikroelemzés szerint egy mól kristálymetanolt tartalmaz.

Ajmalin-hidroklorid (II)

10 g (0,028 mól) fenti ajmalint 100 ml kloroformban feloldunk szobahőmérsékleten, és keverés közben hozzáadunk 34 ml n sósavat. Egy órát állni hagyjuk, majd leszűrjük, és jeges vízzel kétszer kimossuk. Termék 9,8 g, termelés 97%. Bomláspont 140°. Papírkromatogram szerint az anyag egységes.

Dihidroajmalin (III)[8]

1 g (0,0028 mól) ajmalint 66,6 ml absz. etanolban oldunk melegítéssel. Az oldathoz 2,4 g (0,045 mól) kálium-borohidrid és 33 ml 60%-os etanol szuszpenzióját adjuk olyan ütemben, hogy a gázfejlődés ne legyen túl heves, majd 10 percig vízfürdőn melegítjük, időnként rázogatva. 24 órás szobahőmérsékleten történő állás után az elegyet 50° alatt vákuumban szárazra pároljuk. A maradékhoz 3,3 ml tömény ammónium-hidroxidot tartalmazó 80 ml telített nátrium-szulfát-oldatot adunk. A kapott oldatot kloroformmal extraháljuk. A kloroformos oldatot szárítás után szárazra pároljuk, és a maradékot acetonból kristályosítjuk. A termék 0,54 g, termelés 59%. Op. 196—197°. A hidrobromid op.-ja 268—270°.

Az irodalomban közölt módon[8] nem sikerült a dihidroajmalint előállítani.

Monoacetil-ajmalin (IV)[9]

A diacetil-ajmalin (V) etanolos átkristályosításának anyalúgját tömény ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk és 2 órás állás után leszűrjük. A kiszűrt és kevés vízzel kimosott anyagot 60%-os etanolból kristályosítjuk. Termék 0,25 g, termelés 24,5% a kiindulási ajmalinra számolva. Op. 210—211°. Papírkromatogram szerint egységes anyag, $R_f = 0{,}72$.

Diacetil-ajmalin (V)[2]

1 g (0,0028 mól) ajmalint 10 ml absz. benzolban oldunk vízfürdőn, majd 10 ml (0,18 mól) ecetsavanhidridet adunk hozzá, és olajfürdőn 6 órán át forraljuk. Ezután 100° alatt vákuumban szárazra pároljuk, és a maradékot 60%-os etanolból kristályosítjuk. Termék 0,66 g, termelés 58%-os. Op. 189—191°. Papírkromatogram szerint egységes anyag, $R_f = 0{,}89$.

Benzoil-ajmalin (VI)[2]

1 g (0,0028 mól) ajmalint 10 ml. absz. benzolban szuszpendálunk, és 1 ml (0,086 mól) benzoil-klorid hozzáadása után 6 órán át forraljuk. Lehűlés után szűrjük, többször átmossuk benzollal, majd éterrel. A nyerstermék 1,05 g benzoil-ajmalin-hidroklorid. Metanolból átkristályosítva 0,7 g (termelés 54%), op. 263°. A klórhidrátot forró metanolban oldjuk, és tömény ammónium-hidroxid hozzáadásával meglúgosítjuk. A szabad észterbázis kristályosan kiválik. Op. 219°.

3,4,5-*Trimetoxi-benzoil-ajmalin* (VII)

1 g (0,0028 mól) ajmalint feloldunk 6 ml absz. kloroformban és hozzáadjuk 1,5 g (0,0068 mól) frissen készített 3,4,5-trimetoxi-benzoil-klorid 4 ml absz. kloroformmal készített oldatát. Szobahőmérsékleten történő 6 órás állás után a kloroformos oldatot 2,5%-os nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, majd vízzel mossuk. A kloroformos részt megszárítjuk, majd 10 ml etanol hozzáadása után a kloroformot vákuumban lepároljuk. A visszamaradó alkoholos oldatból a nyerstermék kristályosan válik ki. Súlya 0,68 g, op. 185—186°, 160°-tól zsugorodik. Etanolból átkristályosítva az op. 191—192°.

Analízis ($C_{30}H_{36}O_6N_2$, 520,6):
Számított: C: 69,24%, H: 6,96%, N: 5,4%
Talált: C: 68,4 %, H: 6,97%, N: 5,2%

m-Nitro-benzoil-ajmalin (VIII)

10 g (0,028 mól) ajmalint feloldunk 60 ml absz. kloroformban és hozzáadjuk 11 g (0,059 mól) m-nitro-benzoil-klorid 50 ml absz. kloroformmal készített oldatát. Az észterhidroklorid 5—10 perc alatt kristályosan leválik. Jeges vízben lehűtjük és rögtön szűrjük. Az anyalúg sötét narancssárga, a kiszűrt anyag csaknem fehér. Kloroformmal, majd éterrel mossuk és megszárítjuk. A nyerstermék 5,3 g. A nyersterméket 40 ml forró metanolhoz adjuk, így azonnal feloldódik, és lehűléskor kristályosan kiválik. 100°-on szárítva a kapott hidroklorid 5,6 g (termelés 39,4%). Op. 253—258°.

5 g nyers m-nitro-benzoil-ajmalin-hidrokloridot 20 ml forró metanolban oldunk és tömény ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk. Lehűléskor az észterbázis rövid hasábok alakjában kristályosodik. 3,1 g, op. 196—198°.

Analízis ($C_{27}H_{29}O_5N_3$, 475,52):
Számított: C: 68,2%, H: 6,15%, N: 8,84%
Talált: C: 68,1%, H: 6,16%, N: 8,68%

m-Amino-benzoil-ajmalin (IX)

1 g (0,0021 mól) VIII-at 50 ml etanol és 6 ml jégecet elegyében oldunk, és 1 g 7%-os csontszenes palládium katalizátorral hidrogénezzük. A redukció 20 perc alatt lejátszódik, a hidrogénfelvétel élesen áll le. A leszűrt oldatot vákuumban kb. 20 ml-re bepároljuk, vízzel felhígítjuk, és tömény ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk. Kloroformmal háromszor kirázzuk, és a kloroformos oldatot szárítás után szárazra pároljuk. A maradék kevés metanolban gyorsan feloldódik, majd kristályosan kiválik. A kapott termék 0,61 g (termelés 65%), op. 227—228°.

Analízis ($C_{27}H_{31}O_3N_3$, 445,54):
Számított: C: 72,8%, H: 7,01%, N: 9,43%
Talált: C: 71,92%, H: 7,15%, N: 9,25%

m-Dimetil-amino-benzoil-ajmalin (X)

10 g m-nitro-benzoil-ajmalin-klórhidrátot 300 ml etanolban szuszpendálunk, hozzáadunk 5 ml 40%-os formaldehidoldatot, és 10 g fenti csontszenes palládiummal hidrogénezzük. Kb. 3 óra alatt játszódik le a reduktív metilezés. A szűrletet tömény ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk és 140 ml vizet adunk hozzá. A szabad bázis kristályosan kiválik. A termék 8,4 g (termelés 90%), b. p. 120—122°.

3-*Nitro*-4-*metoxi-benzoil-ajmalin* (XI)

VIII szerint állítottuk elő a megfelelő savkloridból. 20 óra alatt vált ki teljesen az észtersó. A nyersterméket forró metanolban oldjuk, és a lombik falát üvegbottal dörzsölgetve vízzel hígítjuk az oldatot. A 100°-on szárított termék op.-ja 225—230°, termelése 53%.

Az észtersót metanolban oldjuk, és ammóniás lúgosítással szabadítjuk fel a bázist. Bomláspont: 149—155°.

Analzis ($C_{28}H_{31}O_6N_3$, 505,54):
Számított: C: 66,51%, H: 6,18%, N: 8,31%
Talált: C: 66,27%, H: 5,95%, N: 8,01%

3-*Amino*-4-*metoxi-benzoil-ajmalin-hidroklorid* (XII)

10 g X-hidrokloridot 40 ml etanolban szuszpendálunk, és 10 g fenti csontszenes palládiummal hidrogénezzük. 3 óra alatt veszi fel a számított hidrogént. A szűrletet kb. 20 ml-re bepárolva a termék kristályosan válik ki. Súlya 6 g (termelés 63,5%), op. 245—246°.

Analízis ($C_{28}H_{34}O_4N_3Cl$, 512,03):
Számított N: 8,2%
Talált N: 8,3%

[8] *R. Robinson :* Chem. & Ind., *1955.* 285.
[9] *S. Siddiqui, S. A. Warsi, M. Alauddin, V. Ahmad :* Pakistan J. Sc. and Ind. Research, *2.* 86. 1959.

3,5-*Dinitro-benzoil-ajmalin-hidroklorid* (XIII)

VIII szerint állítottuk elő a megfelelő savkloridból. 1 óra állás után szűrjük. A nyers észtersót 10-szeres forró metanolhoz adjuk, és a lombik falát üvegbottal dörzsölgetve petroléterrel hígítjuk az oldatot. A kapott kristályos anyag termelése 64%, op. 204—206°.

Analízis ($C_{27}H_{29}O_7N_4Cl$, 556,99):
Számított: C: 58,22%, H: 5,25%, N: 10,06%
Talált: C: 57,63%, H: 5,7 %, N: 9,47%

3,5-*Diamino-benzoil-ajmalin-hidroklorid* (XIV)

XII szerint végeztük a hidrogénezést XIII-ból. 45 perc alatt felveszi a számított hidrogén 80%-át, a hidrogénezés teljessé válásához további katalizátor és 2—3 óra szükséges. A katalizátortól megszűrt oldatot nitrogénáramban részlegesen bepároljuk, majd petrolétert adunk hozzá. A kristályos termék termelése 68%, bomláspont 295—298°.

Analízis ($C_{27}H_{33}O_3N_4Cl$, 497,02):
Számított N: 11,27%
Talált N: 10,30%

Monopiperonil-ajmalin (XV)

VII szerint állítottuk elő a megfelelő savkloridból 20 órás állással. A metanolból átkristályosított észterbázis termelése 68%, bomláspont: 130—131°.

Analízis ($C_{28}H_{30}O_5N_2$, 474,53):
Számított: C: 70,86%, H: 6,37%, N: 5,9%
Talált: C: 70,20%, H: 6,52%, N: 5,88%

A klórhidrát metanolból kristályosítva 247—248°-on bomlik.

Ajmalin-hemiszukcinát (XVI)

1 g (0,0028 mól) ajmalint és 1 g (0,0045 mól) borostyánkősavanhidridet 2,5 ml absz. piridinben 1 órán át forralunk. Lehűlés után vízzel hígítjuk, kloroformot adunk hozzá, és 6 n sósavval 4-es p_H-ra savanyítjuk. Elválasztás után kloroformmal többször extrahálunk, és az egyesített kloroformos oldatot megszárítás után bepároljuk. A maradékot petroléteres eldörzsölés és szűrés után metanolból kristályosítjuk. Termék 0,73 g, termelés 62%, op. 260—262°.

Analízis ($C_{24}H_{30}O_5N_2$, 426,3):
Számított: C: 67,6 %, H: 7,04%, N: 6,57%
Talált: C: 66,52%, H: 7,09%, N: 6,63%

Ditozil-ajmalin (XVII)

1 g (0,0028 mól) ajmalint 3 ml absz. piridinben oldunk és 2,92 g (0,015 mól) tozil-kloridot adunk hozzá. Néhány perc rázogatás után tiszta oldatot kapunk. 24 órás állás után az elegyet jeges vízre öntjük, ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk, majd szűrjük. A kapott amorf terméket 90%-os etanolból kristályosítottuk. Termék 0,9 g, termelés 50%, op. 193—194°.

Analízis ($C_{34}H_{38}O_6N_2S_2$, 634,4):
Számított C: 64,35%, H: 5,99%, N: 4,42%, S: 10,0 %
Talált C: 64,05%, H: 6,29%, N: 4,57%, S: 9,92%

Dinikotinil-ajmalin (XVIII)

XVII szerint állítottuk elő. Nyerstermék 0,86 g, op. 240—242°. Diklór-etánban oldjuk és acetonnal kicsapjuk. A kristályos termék 0,52 g, termelés 33%. Op. 247—249°.

Analízis ($C_{32}H_{32}O_4N_4$, 536,3):
Számított N: 10,44%
Talált N: 10,24%

Nitro-(diacetil-ajmalin) (XIX)

1 g (0,0024 mól) diacetil-ajmalin és 5 ml (0,053 mól) ecetsavanhidrid elegyét 0°-ra hűtjük, és 0,366 ml (0,0082 mól) 1,4 fajsúlyú salétromsavat csepegtetünk hozzá keverés közben. 1 órás 0° és 5° között történő keverés után jeges vízre öntjük, majd tömény ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk. A kapott amorf anyagot közvetlenül kristályosítani nem sikerült. Benzolban oldva alumínium-oxid oszlopon vittük át, majd vákuumban szárazra pároltuk a benzolos eluátumot. Az így kapott anyag absz. alkoholból kristályosodott. Termék 0,1 g, termelés 9,1%. Op. 221—223°.

Analízis ($C_{24}H_{39}O_6N_3$, 455,6):
Számított: C: 63,29%, H: 6,37%, N: 9,23%
Talált: C: 62,79%, H: 6,40%, N: 9,25%

Dinitro-(diacetil-ajmalin) (XX)

1,45 ml (0,0345 mól) 1,5 fajsúlyú salétromsavat —35°-ra hűtünk, majd keverés közben 1 g (0,024 mól) diacetil-ajmalin 10 ml kloroformmal készített oldatát csepegtetjük hozzá kb. 15 perc alatt, a hőmérsékletet —30° és —35° között tartva. Öt perc további keverés után a reakcióelegyet jeges vízre öntjük, és ammónium-hidroxiddal meglúgosítjuk. 20 ml kloroformot adva a keverékhez, választótölcsérbe visszük. Elválasztás után a kloroformos oldatot szárítjuk, majd szárazra pároljuk. A maradék 1,05 g. Absz. etanolból, majd acetonból kristályosítjuk. Termék 0,8 g, termelés 74,5%. Op. 260—261°.

Analízis ($C_{24}H_{28}O_8N_4$, 500,2):
Számított: C: 57,6%, H: 5,6%, N: 11,2%
Talált: C: 57,3%, H: 5,5%, N: 10,6%

Diamino-(diacetil-ajmalin)-trihidroklorid (XXI)

1 g (0,002 mól) XX-at 4,3 ml absz. etanol és 0,43 ml (0,014 mól) tömény sósav elegyében oldunk, és 1 g fentebbi palládium katalizátor jelenlétében hidrogénezzük. A hidrogénfelvétel kb. 2 óra alatt befejeződik. Szűrés után a vörös oldatot nitrogénáramban kristálykiválás kezdetéig bepároljuk, majd 0°-on hagyjuk állni. A kiváló kristályos anyag csaknem színtelen. Termék 0,6 g, termelés 55,8%. Op. 301—303°.

Analízis ($C_{24}H_{35}O_4N_4Cl_3$, 549,5):
Számított: Cl: 19,38%
Talált: Cl: 19,8 %

Ajmalin-2,4-dinitro-fenil-éter (XXII)

1 g (0,0028 mól) ajmalin, 20 ml absz. benzol, 2 ml trietil-amin és 0,8 g (0,0043 mól) 2,4-dinitro-fluor-benzol elegyét fél óráig forraljuk vízfürdőn. Lehűlés után vizet adunk hozzá, és kloroformmal többször extraháljuk. A vízzel kimosott, majd megszárított kloroformos oldatot szárazra pároljuk. A maradékot 96%-os alkoholból kristályosítjuk. Termék 0,75 g, termelés 54,7%. Op. 238—240°.

Analízis ($C_{26}H_{48}O_6N_4$, 492,7):
Számított: C: 63,41%, H: 5,70%, N: 11,38%
Talált: C: 63,2 %, H: 5,81%, N: 11,55%

Ajmalin-2,4-dinitro-fenil-éter-metil-jodid (XXIII)

1 g XXII-t 4 ml kloroformban oldunk és 1 ml (0,016 mól) metil-jodidot adunk hozzá. 24 órás szobahőmérsékleten történő állás alatt olajos kiválás keletkezett. Petrolétert adva az elegyhez, az olaj kristályossá válik. A kiszűrt anyag dioxánból kristályosítható. Termék 0,2 g, termelés 30%-os. Op. 191—192°.

Analízis ($C_{27}H_{31}O_6N_4I$, 634,6):
Számított: C: 51,10%, H: 4,88%, N: 8,83%, I: 20,03%
Talált: C: 50,74%, H: 4,94%, N: 8,89%, I: 18,32%

Ajmalin-2,4-diamino-fenil-éter-triklórhidrát (XXIV)

1 g (0,002 mól) XXIII-at 10 ml absz. etanol és 2 ml tömény sósav elegyében oldunk, és 1 g fenti csontszenes palládium katalizátor jelenlétében hidrogénezzük. A termék amorf, kristályosítani nem sikerült.

Összefoglalás

A rezerpin kivonása után visszamaradó *Rauwolfia vomitoria* drogból jó termeléssel előállítottuk az ajmalint. A farmakológiai hatás módosítása céljából származékokat állítottuk elő. Jelen közleményben észterek, éterek, továbbá aromás nitro- és aminoszármazékok előállításáról számolunk be.

Herstellungen von Ajmalin-Derivaten, I. *P. Bite, L. Pongrácz-Sterk, E. Diszler*

Es wurde der Ajmalin aus dem, nach der Extrahierung von Reserpin zurückbleibenden, Wurzelrind von *Rauwolfia vomitoria* mit guter Ausbeute hergestellt. Um die pharmakologische Wirkungen zu modifizieren, synthetisierten wir mehrere Derivate. In dieser Mitteilung veröffentlichen wir einige Ester, Äther, aromatische Nitro- und Aminoverbindungen des Ajmalins.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. VI. 29.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, XIII.

Váltóáram befolyása néhány galvánbevonat eloszlására

ERDEY-GRÚZ TIBOR és DÉVAY JÓZSEF

Korábbi közleményeinkben[1–6] megállapítottuk, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram megváltoztatja az elektródokon fellépő túlfeszültséget. A jelenség oka az, hogy az elektródok polarizálhatósága aszimmetrikus, ennek következtében a váltóáram hatására létrejövő periodikus potenciálingadozások eltolják az elektródpotenciál időbeli középértékét az egyenáramú elektrolíziskor észlelt potenciálhoz képest.

A váltóáram túlfeszültségcsökkentő hatása megváltoztatja az egyenáram eloszlását kénsavoldatban levő párhuzamosan kapcsolt higanykatódok között[7]. Az egyenáramnak a polarizálható elektródok közti megoszlását ugyanis részben a cella geometriai viszonyai (az anód és a különböző katódok közti oldatrészek ellenállásának viszonya), részben pedig a különböző katódok polarizációja szabják meg oly módon, hogy a katódok és az anód közti, az ohmikus ellenálláson létrejövő feszültségesésből és a kialakuló polarizációkból összetevődő potenciálkülönbség minden katódra nézve azonos legyen. Ha az elektródokon váltóáramot is vezetünk át és ennek az egyes katódok közti eloszlása nem egyenletes, akkor ezáltal különbözőképpen befolyásoljuk a katódok polarizációját. Ennek következtében a váltóáram hatására megváltozik az egyenáram eredeti eloszlása is.

A fentiek alapján lehetségesnek látszik galvánbevonatok egyenletességének váltóáram által való befolyásolása. Az alábbiakban az erre vonatkozó vizsgálataink eredményeit ismertetjük nikkel, ezüst réz és cink elektrolitikus leválasztásával kapcsolatban.

A kémiai irodalomban ismeretesek olyan vizsgálatok, amelyek során kiderült, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram hatására több különböző folyamat mehet végbe az elektródokon[8–10]. Ezek képezik az elvi alapját azoknak a galvanizálási eljárásoknak, amelyeknél az elektrolizáló áram irányváltása következtében fényes bevonatot nyernek[11–16]. Itt ugyanis a katódos áramlökés hatására leváló viszonylag durva szerkezetű fémbevonatot az anódos áram elektrolitikusan polírozza. Többen megfigyelték fémek leválasztásánál a váltóáram, illetve a periodikus áramirány-változtatás polarizációcsökkentő hatását is[11–23]. Ez a körülmény a gyakorlatban azért előnyös, mert a kisebb túlfeszültség miatt nagyobb elektrolizáló áramsűrűség alkalmazható, s így a galvanizálás ideje csökkent[24, 25]. A váltóáram hatásának kihasználása különösen előnyös a polarizációcsökkentő adalékanyag alkalmazásával szemben azért, mert az utóbbiakból az elektródokon nemkívánatos bomlástermékek keletkezhetnek. A váltóáram polarizációcsökkentő hatása miatt a galvánfürdő szóróhatásának romlását figyelték meg. Találhatók ezenkívül vizsgálatok a váltóáramnak a galvanizálás hatásfokára[26], valamint a levált fém szerkezetére kifej-

[1] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasdy I.* és *Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 244. 1961.

[2] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasdy I.* és *Mészáros L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 378. 1961.

[3] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasdy I., Horányi Gy.*, és *Mészáros L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 446. 1961.

[4] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Szegedi R.* és *Vajasdy I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 512. 1961.

[5] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Vajasdy I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 185. 1962.

[6] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy.* és *Vajasdy I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 373. 1962.

[7] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Szegedi R.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 384. 1961.

[8] *K. F. Bonhoeffer*: Z. Elektrochem, *51.* 24., 29, 60, 67. 1948.

[9] *K. F. Bonhoeffer* und *M. F. Franik*: Z. Elektrochem., *55.* 180. 1951.

[10] *K. F. Bonhoeffer* und *K. Vetter*: Z. phys. Chem., *196.* 127. 1950.

[11] *G. W. Jernstedt*: Proc. Amer. Electroplaters Soc., *36.* 63. 1949.

[12] *G. W. Jernstedt*: Plating, *35.* 708. 1948.

[13] *G. W. Jernstedt*: Metal Finishing, *45.* 68. 1947.

[14] *A. Bergman*: Metal Progr., *58.* 100. 261. 1950.

[15] *G. W. Slonin*: Iron Age, *167.* 94. 1951.

[16] *T. O. Hoar, J. A. S. Morvat*: Nature, *165.* 64. 1950.

[17] *E. Wohlwill*: Brit szabadalom 6276. 1909.

[18] *H. C. Cocks*: Metal Ind., *34.* 396. 424. 1929.

[19] *E. Molloy*: Electroplating and anodishing. George Newnes Ltd., 1948. 216. o.

[20] *W. Blum* and *G. B. Hogaboom*: Principles of electroplating and electroforming. McGraw-Hill Book Comp. 1949. 247. o.

[21] *Н. И. Степанов*: Изв. Акад. Наук, *8.* 1935. 1914.

[22] *N. A. Izgarischew, S. S. Berkman*: Z. Elektrochem., *31.* 180. 1925.

[23] *V. Kohlenschütter, H. Schödl*: Helv. Chim. Acta, *5.* 490. 593. 1922.

[24] *А. М. Озеров*: Журн. Прикл. Химии, *30.* 62. 1957.

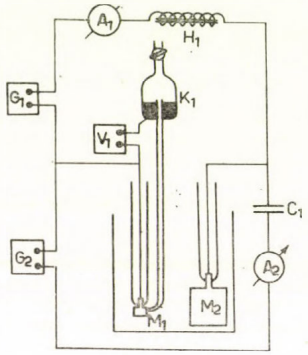
[25] *А. К. Кривцов*: Труды Ивановского химикотехнологического ин-та, вып VII. Госхимиздат 1957., стр 87.

[26] *N. A. Izgarischew* und *N. T. Kudrawzew*: Z. Elektrochem., *38.* 131. 1932.

tett hatásával kapcsolatban[27–30]. Nem található azonban irodalmi utalás arra vonatkozólag, hogy éppen a váltóáram eloszlásának tudatos szabályozásával értek volna el eredményeket a galvánbevonatok egyenletessé tételével kapcsolatban.

A mérési módszerek, mérési eredmények és azok értékelése

A váltóáramnak a galvanizáló fürdők katódjai polarizációjára kifejtett hatását az 1. ábrán vázolt berendezésben vizsgáltuk. Az elektrolizáló egyenáramot a G_1 elektronikus áramstabilizátor szolgáltatta. Az áramot az A_1 intenzitásmérő műszeren és a H_1 90 H önindukciójú tekercsen keresztül vezettük a galvanizáló cella M_1 katódjára és M_2 anódjára. A G_2 teljesítményerősítővel ellátott



1. ábra
A váltóáramnak az elektródpotenciálra kifejtett hatása vizsgálatára szolgáló berendezés

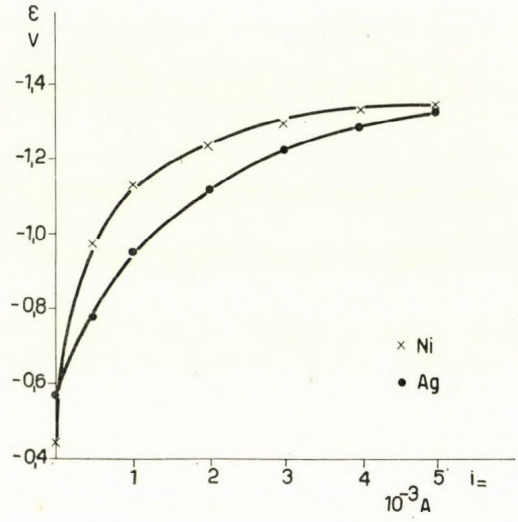
hangfrekvenciás generátorról az A_2 milliampermérőn és C_1 12 μF kapacitású kondenzátoron át vezettük a váltóáramot a cella két elektródjára. A kondenzátor és az önindukciós tekercs az egyen- és váltóáramú áramkörök szétválasztására szolgált. A katód elektródpotenciáljának a K_1 n kalomelelektródhoz képest mutatott időbeli középértékét a V_1 megfelelő szűrőkörrel ellátott egyenfeszültségű csővoltmérővel mértük.

Az M_1 és M_2 elektródok egyaránt a használt galvanizáló fürdőnek megfelelő fémből készültek oly módon, hogy a fémeket piceinnel üvegcsőbe erősítettük. Az anód felülete minden esetben a katód felületének sokszorosa volt. Az elektródokat mérés előtt dörzspapírral tisztítottuk.

A használt nikkelfürdő literenként 40 g kristályos nikkel-szulfátot és 35 g nátrium-citrátot, az ezüstfürdő 30 g ezüst-nitrátot, 20 g nátrium-cianidot és 20 g kálium-nitrátot, a cinkfürdő 150 g kristályos cink-szulfátot, 50 g ammónium-szulfátot és 10 g bórsavat, a rézfürdő pedig 200 g kristályos réz-szulfátot és 30 g koncentrált kénsavat tartalmazott.

[27] *A. T. Ваграмян, A. A. Сутягина*: Изв. А. Н. СССР, ОХН. 3. 410. 1952.
[28] *V. J. Marchese*: J. Electrochem. Soc., *99*. 39. 1952.
[29] *B. И. Скирстымонская*: Ж. Прикл. Химии, *19*. 617. 1937.
[30] *A. T. Ваграмян*: Электроосаждение металлов М. Изд-во А. Н. СССР, 1950.

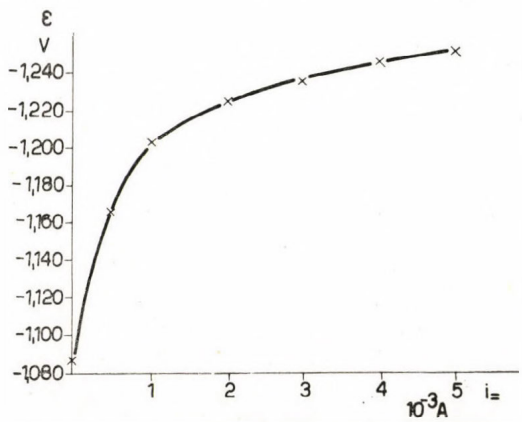
A méréseket oly módon végeztük, hogy minden egyes áramerősség-érték beállítása után 5 perc elteltével észleltük az elektródpotenciált. Ennyi idő után ugyanis az elektródpotenciál már csak jelentéktelen mértékben változott. A mérések szobahőmérsékleten történtek.



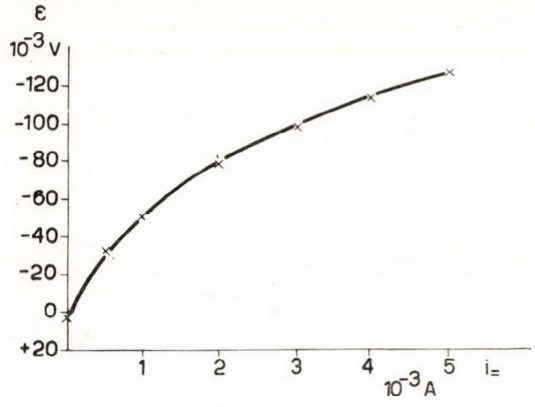
2. ábra
A nikkel- és ezüstelektród egyenáramú polarizációs görbéje

A 0,85 cm² felületű nikkel- és a 0,4 cm² felületű ezüstelektródnak a megfelelő galvanizáló oldatban történő egyenáramú polarizációjakor fellépő elektródpotenciált (ε, a n kalomelelektródra vonatkoztatva) mint az egyenáram intenzitásának ($i_=$) függvényét a 2. ábra mutatja. Láthatjuk, hogy nagyobb áramerősségeknél a polarizációs görbe meredeksége folyamatosan csökken, amiből következik, hogy az elektród polarizálhatósága bármely elektródpotenciálon a pozitív és negatív potenciálok felé aszimmetrikus. Ugyanez állapítható meg a 0,25 cm² felületű cink- és a 0,4 cm² felületű rézelektród 3. és 4. ábrán látható egyenáramú polarizációs görbéiről.

A nikkelelektród esetében az egyenáram $i_= = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ A és ezüstelektródnál $i_= = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ A áramerősségénél (az ennek megfelelő áramsűrűség hozzávetőleg egyenlő a galvanizálásban

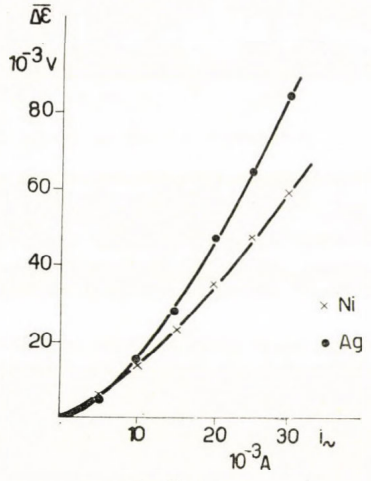


3. ábra
A cinkelektród egyenáramú polarizációs görbéje



4. ábra
A rézelektród egyenáramú polarizációs görbéje

szokásos áramsűrűséggel) a megfelelő oldatban megvizsgáltuk a szuperponált váltóáramnak az elektródpotenciálra kifejtett hatását. Mindkét esetben az $f = 150$ Hz frekvenciájú váltóáram (effektív intenzitása $i_{\sim}$) az elektródpotenciál időbeli középértékét (a középérték változása $\Delta\bar{\varepsilon}$) pozitív irányba változtatta meg az 5. ábra szerint.

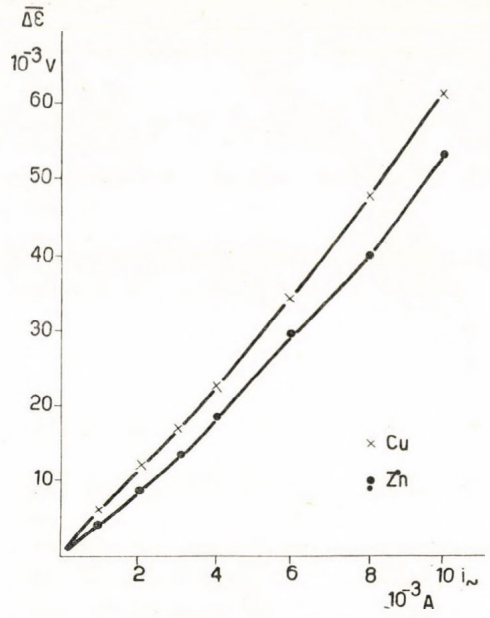


5. ábra
A váltóáram intenzitásának befolyása a nikkel- és ezüstelektródokon fellépő potenciálváltozásra

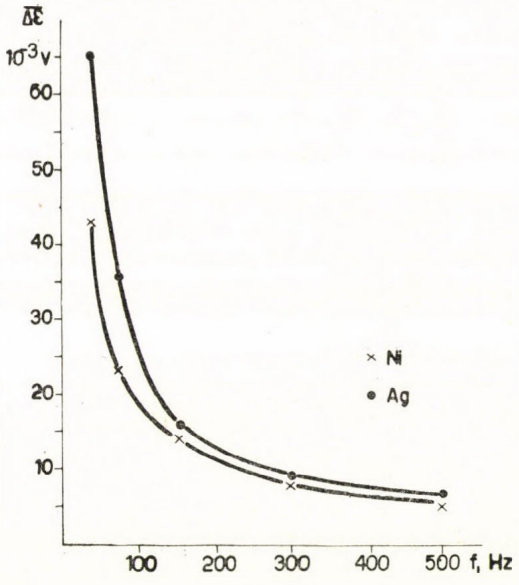
A változás, amit a polarizálhatóság aszimmetriája okoz, annál nagyobb, minél nagyobb $i_{\sim}$. Hasonló megállapítások érvényesek az $f = 150$ Hz frekvenciájú váltóáram által a cinkelektródon $i_{=} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ A, a rézelektródon pedig $i_{=} = 2 \cdot 10^{-3}$ A esetén létrehozott potenciálváltozásra (l. 6. ábrát).

A nikkel- és ezüstelektródok esetén az előbbiekkel megegyező körülmények között $i_{\sim} = 10 \cdot 10^{-3}$ A-nél a frekvencia hatását $\Delta\bar{\varepsilon}$-re a 7. ábrán láthatjuk: A potenciálváltozás annál kisebb, minél nagyobb a frekvencia.

Mivel a váltóáram megváltoztatja a nikkel-, ezüst-, réz- és cinkelektródok polarizációját, várható, hogy a galvánbevonatok egyenletesebbé tehetők megfelelő eloszlású váltóáram szuperponálása által. Az ebből a célból a nikkel és ezüst



6. ábra
A váltóáram intenzitásának befolyása a cink- és rézelektródokon fellépő potenciálváltozásra



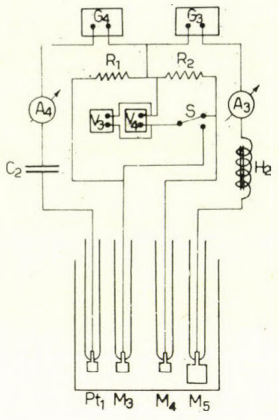
7. ábra
A váltóáram frekvenciájának befolyása a nikkel- és ezüstelektródokon fellépő potenciálváltozásra

esetén végzett modellmérésekre használt berendezést a 8. ábra mutatja.

Az elektrolitikus cellában elhelyezett fenti összetételű galvánfürdőbe az M_3 és M_4 két egyenlő felületű, nikkel, illetve ezüst katód merült. A galvanizáló egyenáramot G_3 elektronikus áramstabilizátor szolgáltatta. Az áramot az $R_1 = R_2 = 22\ \Omega$ ellenállásokon át kapcsoltuk az M_3 és M_4 katódokra, valamint az A_3 intenzitásmérő műszeren és a H_2 90 H önindukciójú tekercsen át a katódokhoz képest nagy felületű, de azonos fémből készült M_5 anódra. A galvanizáló áram intenzitásának s ezzel együtt a levált fém mennyiségének a katódok közti megoszlása az M_3, M_4 és M_5

elektródok egymáshoz képest elfoglalt — változtatható — helyzetétől függ.

Az egyes katódokon átfolyó áramerősség ugyanis az áramkörükbe bekapcsolt R_1, illetve R_2 ellenállásból és a katód—anód közti oldatrész ohmikus ellenállásából adódó ellenállástól és az elektródok polarizációjától függ. Az ezüstfürdő



8. ábra
Modellberendezés váltóáramnak a galvánbevonat eloszlására gyakorolt hatása vizsgálatára

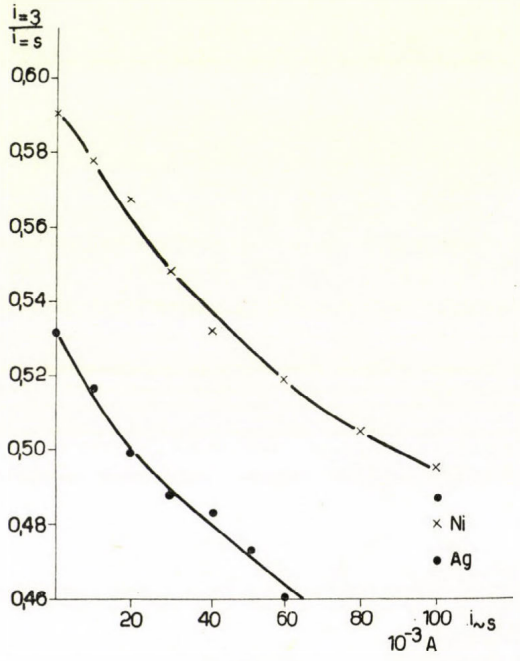
esetében ezeknél a méréseknél a KNO_3 koncentrációját az általában használatos 120 g/l koncentrációról 20 g/l-re kellett csökkentenünk azért, hogy az oldat vezetőképessége elég kicsi legyen. Csak ilyen vezetőképesség esetén lehetett ugyanis az áram eloszlását az elektródok kölcsönös helyzetének változtatásával szabályozni.

A galvanizáló áram eloszlását befolyásoló váltóáramot a G_4 teljesítményerősítővel ellátott hangfrekvenciás generátor szolgáltatta. Az áramot az R_1 és R_2 ellenállásokon, az A_4 milliampermérőn és C_2 12 μF kapacitású kondenzátoron át vezettük az M_3 és M_4, valamint a Pt_1 elektródokra. A Pt_1 elektród különböző elhelyezésével a váltóáramnak az M_3 és M_4 elektródok közti eloszlása szabályozható volt. A kondenzátor és az önindukciós tekercs az egyen- és váltóáramú áramkörök szétválasztására szolgált.

Az egyen-, valamint a váltóáram M_3 és M_4 közti eloszlását az általuk az R_1 és R_2 ellenállásokon létrehozott feszültségesések mérésével határoztuk meg. A feszültségesések mérésére az S átkapcsoló közbeiktatásával a V_2 váltófeszültségű és a megfelelő szűrőkkel ellátott V_3 egyenfeszültségű csővoltmérő szolgált.

Katódos nikkelleválasztás esetében a katódok felülete egyenként 0,85 cm², az összes (a galvanizálási áramsűrűségnek megfelelő) egyenáram intenzitása ($i_{=s}$ az A_3 műszerrel mérve) $5 \cdot 10^{-3}$ A, az ezüstleválasztás esetén pedig 0,4 cm² és $i_{=s} = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ A volt. Az elektródok elkészítése és mérés előtti előkészítése, valamint a mérések kivitelezése a már leírtakkal azonos volt.

A mérések során először adott elektródelhelyezés esetén a váltóáram összes intenzitását ($i_{\sim s}$, az A_4 műszerrel mérve) változtattuk $f = 150$ Hz-nél. A mérési eredményeket a 9. ábra tünteti fel. Az M_3 elektródon áthaladó egyen- és váltóáram intenzitását $i_{=3}$- és $i_{\sim 3}$-mal jelölve az ábrán feltüntetett esetben nikkelezésnél $\frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim s}} = 0{,}428$, ezüstözésnél pedig $\frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim s}} = 0{,}444$ volt a Pt_1, M_3 és M_4 elektródok adott elhelyezése következtében. Láthatjuk, hogy váltóáram alkalmazása nélkül ($i_{\sim s} = 0$) $\frac{i_{=3}}{i_{=s}}$ viszonylag nagy, vagyis M_3, M_4 és M_5 elektródok úgy voltak elhelyezve, hogy az egyenáram intenzitásának nagyobb része

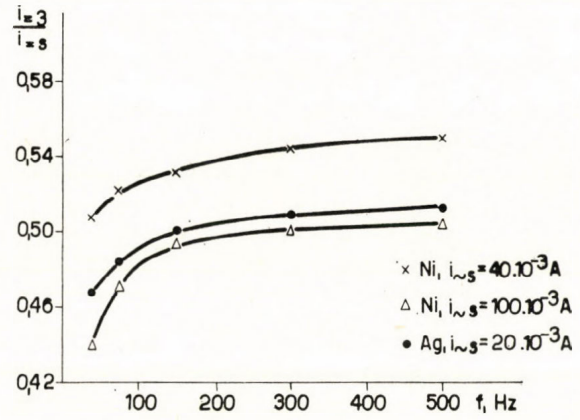


9. ábra
Modellméréssel kapott eredmények a váltóáram intenzitásának a nikkel- és ezüstbevonat eloszlására kifejtett hatásáról

az M_3 elektródon folyt át. $i_{\sim s}$ értékét fokozatosan növelve $\frac{i_{=3}}{i_{=s}}$ mindkét esetben csökken, vagyis a váltóáram egyre inkább az M_4 elektródra tereli az egyenáramot. A jelenség oka a fentiek szerint az, hogy mivel a váltóáram nagyobb része az M_4 elektródon folyik át (a kis $\frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim s}}$ viszonynak megfelelően), így ennek polarizációját az M_3-énál nagyobb mértékben csökkenti. Az elektródok polarizációjára kifejtett hatás következménye azután az egyenáram eloszlásának megváltozása.

Az előbbiekkel azonos körülmények között a váltóáram frekvenciájának az egyenáram eloszlására kifejtett hatását a 10. ábra szemlélteti. Láthatjuk, hogy a frekvencia növelése a váltóáramnak az egyenáram eloszlására kifejtett hatását csökkenti. A hatás itt azzal magyarázható, hogy — amint már láttuk — a váltóáramnak az elektródok polarizációjára kifejtett hatása annál kisebb, minél nagyobb a frekvencia.

A Pt_1 elektród helyzetének változtatásával befolyásolható a váltóáramnak az M_3 és M_4 elektródok közti eloszlása. Az eloszlás változtatásával (amelyre $\frac{i_{\sim 3}}{i_{\sim s}}$ jellemző) $\frac{i_{=3}}{i_{=s}}$ is megváltozik. Az $f = 150$ Hz frekvenciájú váltóáram hatására nikkelfürdő esetén $i_{\sim s} = 100 \cdot 10^{-3}$ A, ezüstfürdő esetén pedig $i_{\sim s} = 20 \cdot 10^{-3}$ A esetén fennálló viszonyokat a 11. ábra mutatja. Megállapítható, hogy a váltóáram annál jobban növeli az M_3 elektródon bekövetkező fémleválást, minél inkább növeljük a Pt_1 elektród megfelelő elhelyezésével az M_3 elektródon áthaladó váltóáram intenzitását az M_4 elektródon átfolyóéhoz képest. Ez a jelenség szintén a nagyobb intenzitású váltóáramnak a polarizációra kifejtett nagyobb hatásával magyarázható.

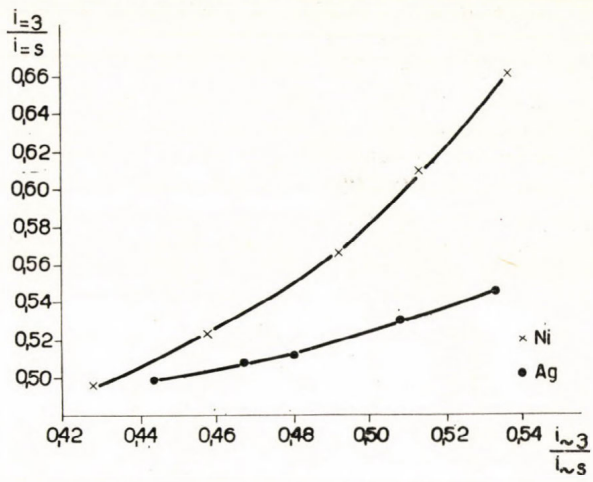


10. ábra
Modellméréssel kapott eredmények a váltóáram frekvenciájának a nikkel- és ezüstbevonat eloszlására kifejtett hatásáról

A fent ismertetett modellmérésekből kitűnik, hogy segédelektród (Pt_1) révén bevezetett váltóáram segítségével utóbbinak a katód polarizációjára kifejtett hatása következtében befolyásolható a párhuzamosan kapcsolt katódokon leválasztott fém mennyisége. Mivel galvanizálás alkalmával a bevonandó felület különböző helyei párhuzamosan kapcsolt katódoknak tekinthetők, szuperponált váltóáram révén befolyásolható a fémbevonat eloszlása (vastagsága) a felület különböző helyein.

A váltóáramnak a Ni-, Ag-, Zn- és Cu- galvánbevonatok egyenletességére kifejtett hatását a gyakorlatban is kipróbáltuk. A méréseket a 12. ábrának megfelelő kapcsolásban végeztük.

A galvanizálandó tárgyat a galvanizáló oldatba merülő M_6 és M_7 platina hálóelektródok alkották (együttes felületük kb. 1 dm). Az egyenáramot a T_1 akkumulátortelep szolgáltatta az R_3 ellenálláson és az A_5 intenzitásmérő műszeren, valamint az M_8, a megfelelő fémből készült anódon keresztül. R_3 ellenállás a megfelelő intenzitás beállítására szolgált. Az 50 Hz frekvenciájú váltóáramot a 110 V-os hálózatra kapcsolt T_2 toroid transzformátor szolgáltatta az A_6 ampermérőn és Pt_2 platinaelektródon keresztül. A levált fém meny-



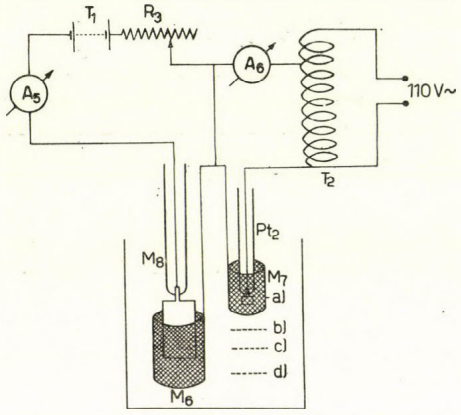
11. ábra
Modellméréssel kapott eredmények a váltóáram eloszlásának a nikkel- és ezüstbevonat eloszlására kifejtett hatásáról

1. táblázat

Galvánfürdő	$i_{\sim s}$ A	$\frac{m_7}{m_6}$
Ni	0	0,68
	0,1	0,71
	0,2	0,75
	0,3	0,84
	0,4	0,92
	0,5	0,92
	0,6	0,98
	0,7	1,05
	0,8	1,08
	0,9	1,10
	1,0	1,13
Ag	0	0,74
	0,1	0,81
	0,2	0,84
	0,3	0,82
	0,4	0,91
	0,5	0,97
	0,6	0,96
	0,7	1,01
	0,8	1,10
	0,9	1,16
	1,0	1,19
Zn	0	0,70
	0,1	0,84
	0,2	0,96
	0,3	1,04
	0,4	1,05
	0,5	1,05
	0,6	1,20
	0,7	1,34
	0,8	1,41
	0,9	1,48
	1,0	1,51
Cu	0	0,54
	0,1	0,74
	0,2	0,83
	0,3	0,97
	0,4	1,02
	0,5	1,14
	0,6	1,23
	0,7	1,23
	0,8	1,30
	0,9	1,45
	1,0	1,53

nyiségét a két hálóelektród súlyának mérésével állapítottuk meg. Az elektródok elhelyezése egy-egy mérési sorozatnál állandó volt.

A galvanizáló oldatok összetétele az előzőekben leírtaknak megfelelő volt azzal a különbséggel, hogy az ezüstöző fürdőben a KNO_3 koncentrációja az általában szokásos 120 g/l volt. A különböző galvánfürdők esetében az egyenáram intenzitása és az elektrolízis időtartama a következő volt:



12. ábra
Berendezés a váltóáram által a galvánbevonat eloszlására kifejtett hatás vizsgálatára

Ni: $i_{=s} = 0{,}27$ A, 2 óra; Ag: $i_{=s} = 0{,}70$ A, 0,5 óra; Zn: $i_{=s} = 1$ A, 1 óra; Cu: $i_{s=} = 0{,}5$ A, 1 óra.

A mérési eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. A táblázatban az M_6 és M_7 elektródokon levált anyagmennyiségek (m_6 és m_7) arányát tüntettük fel $i_{\sim s}$ függvényében különböző galvánfürdők esetén. Láthatjuk, hogy $i_{\sim s} = 0$-nál a leválás nagyobb része az M_8 anód elhelyezése következtében az M_6 elektródon megy végbe.

A váltóáram hozzávezetésére szolgáló Pt_2 elektród azonban az M_7 elektródhoz van közelebb, így ezen az elektródon nagyobb a váltóáram áramsűrűsége, mint M_6-on. Ennek következtében

2. táblázat

A Pt_2 elektród helyzete	$\frac{m_7}{m_6}$
a)	0,92
b)	0,80
c)	0,77
d)	0,62

a váltóáram az M_7 elektród polarizációját az M_6-énál nagyobb mértékben csökkenti, így $i_{\sim s}$ hatására a leválás egyre inkább az M_7 elektródra koncentrálódik.

A fentieken kívül nikkelező fürdő esetén kipróbáltuk a Pt_2 elektród elhelyezésének $\frac{m_7}{m_6}$-ra kifejtett hatását is. Az eredményeket $i_{\sim s} = 0{,}5$ A-nél a 2. táblázat tartalmazza, ahol a Pt_2 elektród a 12. ábrának megfelelően a), b), c), illetve d) helyzetben volt. A d) helyzetben a váltóáram eloszlása az M_6 és M_7 elektródok között sokkal egyenletesebb, mint az a) helyzetben, így a Pt_2 elektródnak M_7-től való távolítása ezen az elektródon a leválás csökkenését eredményezi.

Az ismertetett mérések alapján megállapíthatjuk, hogy galvánfürdők esetén a cella, illetve a katód geometriai viszonyaiból eredő egyenetlen fémleválás megfelelően elhelyezett segédelektród révén váltóáram szuperponálásával egyenletesebbé tehető.

A jelenség gyakorlati felhasználásához további vizsgálatok szükségesek a bonyolultabb összetételű galvanizáló oldatok széles skáláján, figyelembe véve a váltóáramnak a galvánbevonatok keménységére, kristályszerkezetére stb. kifejtett esetleges hatását.

Összefoglalás

Néhány modellvizsgálattal és galvanizálási vizsgálattal megállapítottuk, hogy egyszerű összetételű réz, nikkel, cink és ezüst galvanizáló fürdőkben az elektrolitikusan leválasztott fém eloszlása szuperponált váltóáram által befolyásolható. Ez felhasználható a galvánbevonatok egyenletesebbé tételére. A jelenség magyarázata az, hogy a váltóáram helyi áramsűrűségétől függően különböző mértékben változtatja meg a katód egyes részeinek polarizációját. Ennek következtében megváltozik az egyenáram eloszlása a katód egyes részein, s ezzel együtt változik a galvánbevonat vastagsága is.

Die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, XIII. Die Wirkung des Wechselstromes auf die Verteilung von einigen Galvanüberzügen. *T. Erdey-Grúz*, und *J. Dévay*

Mit einigen Modell- und Galvanisierungsversuchen wurde festegestellt, daß in Galvanisierbädern, Cu, Ni, Zn und Ag mit einfacher Zusammensetzung die Verteilung des Galvanüberzuges durch superponierten Wechselstrom beeinflußbar ist. Durch dieses Effekt ist eine gleichmäßigere Verteilung des Überzuges erreichbar. Die Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß der Wechselstrom abhängig von seinem lokalen Stromdichte das Potential der verschiedenen Kathodenteile im verschiedenen Maße verändert. Dadurch ändert sich die Verteilung des Gleichstromes und des Galvanüberzuges an der Oberfläche der Kathode.

Budapest, Eörvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.

Érkezett: 1962. VII. 11.

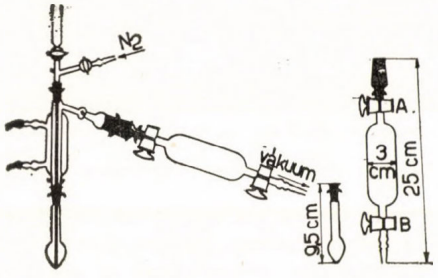
Redoxireakciók vizsgálata ^{18}O-nel jelzett vegyületek segítségével, I.

PAIS ISTVÁN, SCHULEK ELEMÉR és CORNIDES ISTVÁN

Régebbi munkáinkban[1,2,3,4] különböző elemek forró kénsavas oldatokban történő oxidációszám-változásait vizsgáltuk. A kénsavas forralások közben nemcsak oxidációs, hanem redukciós folyamatokat is észleltünk: így például a vanádium(V), a króm(VI), a tallium(III), a cérium(IV), a szelén(VI) részben vagy egészben alacsonyabb oxidációs állapotú formává alakul át. E folyamatok közben a redukció mértékének megfelelő mennyiségű oxigéngáz szabadul fel.

A lejátszódó kémiai folyamatok mechanizmusának megismerése céljából további vizsgálatainkban ^{18}O-izotópban dúsított kénsavat használtunk. A kénsav izotóptartalma atomszázalékban kifejezve 1,59%, kénsavtartalma pedig súlyszázalékban 77,7% volt.

A kísérletek végrehajtására kis készüléket szerkesztettünk, melyet a következő rajz ábrázol.



1. ábra

Egy kb. 6 ml össztérfogatot képviselő visszafolyó hűtőbe csiszolattal csatlakoztatható egy 7, illetőleg 4 ml össztérfogatú forralólombik. A hűtő felső csiszolatába hosszú szárú, a forralólombik aljáig érő tölcsér illeszkedik. A tölcsér oldalnyílásán keresztül nitrogén öblítőgázt, a tölcséres részen szükség esetén folyadékot tudunk a berendezésbe juttatni. A hűtő felső részén rövid elvezető cső található, amely kis cseppfogót is tartalmaz. A cseppfogó utáni üvegcsiszolatba illeszthető a reakciók során felszabaduló gáz alakú termékek összegyűjtésére szolgáló kb. 50 ml űrtartalmú gázpipetta.

A kísérleteket a következő módon hajtottuk végre: A kis lombikba közvetlenül bemértük a vizsgálandó szilárd anyag 0,04—0,15 g-nyi mennyiségét, majd 1 ml, ^{18}O-nel jelölt kénsavat öntöttünk rá. A lombik csiszolatát a bemért kénsav nedvesíti; a tölcsér illeszkedő csiszolatát desztillált tömény kénsavval, a többi csiszolatot vákuumcsapzsírral tömítettük. A készülék egyes részeit a kis üveghorgoknál acélrugókkal erősítettük össze.

A bevezető üvegcsövön keresztül lassú ütemben tömény kénsavas mosópalackon szárított nitrogéngázt buborékoltattunk át a rendszeren. 10 perc várakozás után a bevezető csapot és a gázáramot egyidejűleg lezártuk, majd a gázpipetta *A* csapját zárva, a nitrogéntartalmú teret olajos szivattyúval evakuáltuk. A szívatást megszüntetve a *B* csapot elzártuk, és az *A* csapot óvatosan kinyitottuk. A csökkentett nyomású (kb. 150 Hg-mm) térben levő kénsavas oldatot elektromos melegítéssel forrásba hoztuk, és a szükséges ideig (5 perc—15 óra) forrásban tartottuk.

A hevítést megszüntetve, a hosszú szárú tölcséren keresztül mindaddig vezettünk át a rendszeren nitrogéngázt, míg a belső nyomás el nem érte a külső légnyomást. Az *A* csapot is lezárva, a gázpipettát a készülékről leszereltük, és a benne levő gázelegy oxigéntartalmát, illetőleg ebben az ^{18}O-izotóp atomszázalékát tömegspektrométerrel határoztuk meg.

A rendelkezésünkre álló tömegspektrométer az ATLAS-Werke első CH_3-típusú készüléke, amely izotóparányok mérésére speciális felszereléssel nem rendelkezik. A méréseket a tömegspektrométeres kémiai analízisben nagy pontosság követelménye esetén szokásos „szendvics-módszer"-rel végeztük: az egyik izotópcsúcsot sorozatosan a másik csúcs 2—2 egymás utáni lemérése között mértük meg. A pontosság fokozása érdekében regisztráló műszer helyett 0,2% pontosságú galvanométert használtunk, és 5 mérés eredményéből középértéket számítottunk.

1. Vizsgálatok Cr(VI)-tal és Mn(VII)-tel

Első vizsgálatainknál a Cr(VI) és Mn(VII redukcióját tanulmányoztuk, és igen érdekes eredményekhez[5,6] jutottunk. Ha analitikai tisztaságú kálium-bikromátot, illetőleg kálium-permanganátot forraltunk „izotópkénsavval", a fejlődő oxigéngáz izotóptartalma még igen rövid (3—10 perces) forralás esetén is kis eltéréssel (az eltérés magyarázatára később visszatérünk) megegyezett a kiindulásnál használt kénsav ^{18}O-tartalmával.

Mérési eredményeinket az 1. táblázat tartalmazza.

Az ^{18}O felhasználásával foglalkozó irodalomból[7] ismeretes, hogy a permanganátionok, illetőleg a

[1] *SchulekE., Pais I.* és *Pataki L.* : Annales Univ. Sci. Budapest Sect. chim., *2.* 583. 1960.

[2] *Schulek E., Pataki L.* és *Pais I.* : Annales Univ. Sci. Budapest Sect. chim., *2.* 587. 1960.

[3] *Schulek E., Pataki L., Barcza L.* és *Pais I.* : Annales Univ. Sci. Budapest Sect. chim., *2.* 593. 1960.

[4] *Pais I., Schulek E.* és *Rózsahegyi M.* : Talanta, *10.* 1963.

[5] *Schulek E., Pais I.* és *Cornides I.* : J. Inorg. Nucl. Chem., *21.* 187. 1961.

[6] *Schulek E., Pais I.* és *Cornides I.* : Kernenergie, *5.* 355. 1962.

[7] *A. E. Brodsky* : Isotopenchemie. Berlin. 1961.

bikromátionok és az ^{18}O-at tartalmazó víz között csak igen kis sebességgel játszódik le kicserélődés, sőt bikromátionok esetén a közeg savasságának növelése a kicserélődési reakció sebességét csökkenti.

Kísérleti eredményeink és az említett irodalmi adatok alapján nem látszik valószínűnek, hogy itt egyszerű izotópkicserélődéssel állunk szemben. A folyamatokat véleményünk szerint a következő reakciómechanizmussal lehet magyarázni: A kálium-bikromát, illetőleg a kálium-permanganát

1. táblázat

	$K_2Cr_2O_7$ I.	$K_2Cr_2O_7$ II.	$KMnO_4$
$^{16}O_2/^{16}O^{18}O$	30,9	31,2	31,5
Átlagos hiba	0,3%	0,3%	0,6%
^{18}O-tartalom	1,592%	1,577%	1,56%
Átlagos hibahatár	±0,005	±0,005	±0,01

hatására az izotópkénsav jelzett peroxi-dikénsavvá alakul át, amely forralás közben igen gyorsan és kvantitatíve elbomlik. A peroxi-dikénsavban található ^{18}O a bomlás közben felszabaduló oxigéngázba kerül.

Feltevésünk további igazolására analitikai tisztaságú kálium-peroxi-diszulfátot is forraltunk izotópkénsavval. Minthogy a reakcióban nincs lehetőség ^{18}O-tartalmú peroxi-dikénsav kialakulására, várakozásunknak megfelelően az eredeti ^{18}O-tartalom 2%-át találtuk meg az összegyűjtött oxigéngázban. Ez az eredmény összhangban van azokkal a régebbi irodalmi adatokkal[7], amelyek szerint a szulfát- és a peroxi-diszulfát-ionok között csak 2—3 százaléknak megfelelő kicserélődési reakció áll fenn.

Elgondolásunk újabb bizonyítására ^{18}O-ban dúsított nátrium-bikromátot (^{18}O-tartalom: 3,06 atomszázalék), illetőleg kálium-permanganátot (^{18}O-tartalom: 2,32 atomszázalék) forraltunk ^{18}O-izotópot nem tartalmazó, kb. 77%-os közönséges kénsavoldattal. Várakozásunknak megfelelően a redukció közben fejlődő oxigéngáz ^{18}O-tartalma kis eltéréssel megegyezett a levegő átlagos $^{18}O/^{16}O$ arányával. Eredményeinket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

	Bemért anyag, mg	Forralási idő, perc	^{18}O-tartalom, atomszázalék
$KMn^{18}O_4$	47,8	10	0,220
$Na_2Cr_2{}^{18}O_7$	47,2	20	0,212

Ha a fenti adatokkal egyidejűleg mért levegőaránytól való eltérést az eredeti anyag ^{18}O-tartalmának százalékában fejezzük ki, a következő adatokat kapjuk: $KMnO_4$ esetén 0,9%, $Na_2Cr_2O_7$ esetén 0,4%. Ez utóbbi számok nagyságrendben jól egyeznek az 1. táblázatban szereplő mérési adatoknak az eredeti ^{18}O-összetételtől való eltérésével. Az egybehangzó adatok minden bizonnyal egy igen kis mértékű izotópcsere lehetőségét igazolják.

2. Vizsgálatok V(V)-tel, Ce(IV)-gyel, Tl(III)-mal és Se(VI)-tal

További munkánkban tájékoztató jellegű kísérleteket végeztünk néhány olyan elemmel, amely magasabb oxidációs állapotból oxigéngáz fejlődése közben alacsonyabb oxidációs állapotú formává alakul át. A felsorolt elemeknél a redukció csak tömény kénsavas forralásnál megfelelő mértékű, ezért a rendelkezésünkre álló hígabb izotópkénsavat 20%-os oleummal kb. 1 : 1 arányban elegyítve 100% kénsavtartalomra állítottuk be.

A folyamat közben kialakult új izotóparány összehasonlító adataként az előző részben ismertetett mérések tapasztalatai alapján 10 percig tartó kálium-bikromátos forralásnál fejlődő oxigéngáz elemzési értékét fogadtuk el. Eredményeinket a 3. táblázatban állítottuk össze.

3. táblázat

Az anyag összetétele	Forralási idő órákban	Kiindulási izotóp-arány	Mért izotóp-arány
$Ce(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$	15	0,86	0,200
CeO_2	15	0,86	0,206
V_2O_5	3	0,86	0,228
V_2O_3	6	0,86	0,238
Tl_2O_3	6	0,86	0,243
Na_2SeO_4	2	0,86	0,264
Na_2SeO_4	15	0,86	0,480

Az adatokból a következőket olvashatjuk le:
1. A Ce(IV) redukciója közben keletkező oxigéngáz nincs kapcsolatban a kénsavoldat ^{18}O-tartalmával.
2. A V(V) és a Tl(III) esetén a fejlődő oxigéngáz igen kevés ^{18}O-izotópot tartalmaz, s ez a mennyiség a forralási idő növelésével csak kismértékben nő.
3. A Se(VI) hosszú ideig tartó forralásánál az ^{18}O-tartalom relatíve magas értéket ér el, így ebben az esetben számolni lehet az előző pontban tárgyalt mechanizmus fellépésével. A V(V) és a Tl(III) esetében feltehetően kismértékű izotópcserével állunk szemben.

3. Vizsgálatok Mn(IV)-gyel

Ha analitikai tisztaságú mangán-dioxidot az előzőekben ismertetett módon készített, kb. 100%-os izotópkénsavval forralunk, igen érdekes eredményeket kapunk. A fejlődő oxigéngáz ^{18}O-tartalma gyakorlatilag megegyezik a kiindulási kénsav izotóptartalmával, de az $^{18}O/^{16}O$ arány a forralási idő növelésével jól észlelhetően csökken.

Méréseinket azonos mennyiségű mangán-dioxid és izotópkénsav felhasználásával végeztük, illetőleg más módon is gondoskodtunk a folyamatot érintő különböző paraméterek stabilizálásáról. Vizsgálataink eredményeit a 4. táblázat szemlélteti.

Megjegyezzük, hogy a fenti adatokkal jellemzett jelenséggel minőségileg analóg folyamatot észleltünk a kálium-bikromáttal folytatott vizsgálataink közben.

A jól észlelhető ^{18}O-tartalomcsökkenés magyarázatára a következő feltevésekkel élhetünk: 1. A reakcióban jelenlevő anyagok ^{16}O-tartalma kicserélődési reakcióba lép a már összegyűlt

4. táblázat

Bemért MnO_2, mg	Forralási idő, perc	Kiindulási izotóparány	Mért izotóparány
126,6	5	0,74	0,742
127,0	10	0,74	0,740
126,8	30	0,74	0,712
126,7	180	0,74	0,699
126,9	900	0,86	0,686

oxigéngáz ^{18}O-tartalmával. 2. Az oxigént szolgáltató reakció jellege az időben változik, s ezért csökken a fejlődő gáz $^{18}O/^{16}O$ aránya.

Az ^{18}O-tartalom csökkenését — más irodalmi adatok[8] analógiájára — a gáztérben végbemenő izotópcserével gondoltuk magyarázni. Elgondolásunk kísérleti igazolása céljából izotópkénsavat 3 órán keresztül forraltunk közönséges oxigéngázt tartalmazó térben, de izotópcserét nem sikerült megfigyelnünk. A jelenség tisztázására irányuló további kísérleteink folyamatban vannak.

Végezetül megemlítjük, hogy a rendelkezésünkre álló, ^{18}O-ban dúsított kálium-permanganát felhasználásával ellenőriztük a $KMnO_4-H_2O_2$-reakció mechanizmusát. Mérési eredményeink egyértelműen igazolják az irodalomból[9] már ismert tényt, hogy a reakció közben fejlődő oxigéngáz kvantitatíve a hidrogén-peroxidból származik.

A szerzők köszönetet mondanak *Szakállas István* technikusnak a tömegspektrométeres mérésekben való közreműködéséért.

Összefoglalás

A szerzők régebbi munkáikban már vizsgált redoxireakciók mechanizmusát tanulmányozták ^{18}O-ban dúsított vegyületek segítségével. Tömegspektrométeres mérésekből kiderült, hogy a kálium-permanganát és a kálium-bikromát forró kénsavas oldatokban bekövetkező redukciója közben fejlődő oxigéngáz nem az oxidálószerekből, hanem a kénsavból származik. A különböző elemeknél a redukció más-más mechanizmus szerint következik be. A mangán-dioxidos vizsgálatoknál izotópvisszacserére utaló eredményeket kaptak.

Untersuchung einiger Redoxreaktionen mit ^{18}O anreicherter Verbindungen. *I. Pais, E. Schulek* und *I. Cornides*

Es wurde der Mechanismus der in früheren Arbeiten schon untersuchten Redoxreaktionen mit ^{18}O anreicherter Verbindungen studiert. Aus massenspektrometrischen Messungen wurde festgestellt, daß das Sauerstoffgas, welches sich in siedenden schwefelsauren Lösungen bei Reduktion von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat entwickelt, aus der Schwefelsäure stammt. Die Reduktion folgt bei den verschiedenen Elementen auf Grunde abweichendes Mechanismus. Bei Untersuchungen mit MnO_2 ist an Isotopenrücktausch zu folgern.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete,
Kazincbarcika, Borsodi Vegyikombinát.

Érkezett: 1962. VII. 17.

[8] *A. H. W. Aten:* Előadás az 1960. évi koppenhágai izotópalkalmazási konferencián.

[9] *J. Halperin* and *H. Taube:* J. Amer. Chem. Soc., *72.* 3319. 1950.

„HUNGARIA"
MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR

BUDAPEST XXII. MALINOVSZKY MARSALL ÚTJA 92.

JELENTŐSEBB GYÁRTMÁNYOK

POLI(VINIL-KLORID)-BÓL

Vízvezetéki csövek, szerelvények / Mezőgazdasági öntözőcsövek / Hajlékony egészségügyi-, műszaki csövek / Műbőrök / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Kemény-lemezek, mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL

Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL

Fröccsöntött cikkek / „Hungarocell" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL

Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi-, gyermekápolási-, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL

Camping sátor / Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT:

BUDAPEST XVII.
(Rákoskeresztúr)
CINKOTAI ÚT 26. SZÁM
Telefon: 148—506, 341—500

TELEP:

BUDAPEST IV.
(Újpest)
VÁCI ÚT 71. SZÁM
Telefon: 292—910

GYÁRTMÁNYAINK:

Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgeátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintétikus mosószer alapanyagok (zsíralkohol-szulfátok, alkil-szulfonát, alkil-benzol-szulfonát)

Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. március

Lengyel Béla

1844—1913

Egykori tanítványainak nagy tábora alaposan megfogyatkozott már, de vannak még néhányan vegyészek, gyógyszerészek, orvosok, tanárok, mint volt hallgatói, akik jól emlékeznek magas, vállas alakjára, pompás kísérletekkel illusztrált remekbeszabott előadásaira és szép magyar beszédére. Tanulmányait a politechnikumon mint mérnökhallgató kezdte, de érdeklődése egyre inkább a kémia felé fordult, melynek rejtelmeibe nagyérdemű tanára *Preysz Mór* jóvoltából már mint a híres belvárosi reáltanoda növendéke bepillanthatott. Igy esett, hogy 1865-ben, hajlamának engedve, még mérnöki tanulmányainak befejezése előtt a tudományegyetemre is beiratkozott, ahol mint *Than Károly* tanítványa most már kizárólag kedvelt studiumának élhetett. Itt csakhamar asszisztens, majd a tudományos kutatásban is *Than* munkatársa lett. Nagy mestere felismervén e legelső kiváló tanítványának rátermettségét, továbbképzése és ismereteinek bővítése végett 1868-ban Heidelbergbe, a kémikusok akkori Mekkájába küldte *Bunsen* intézetébe, ahol már egy év múlva tanársegéd lett, majd 1870-ben a bölcsészettudományi doktorátust is megszerezte. Heidelberg nagy vonzóerejét csak fokozta, hogy ebben az időben működött ott *Helmholtz*, *Kopp* és *Kirchhoff* is. A német—francia háború kitörésekor hazatérve csakhamar magántanárrá képesítették, majd 1872-ben rendkívüli tanárrá, 1877-ben pedig nyilvános rendes tanárrá nevezték ki. Ugyanekkor állították fel a II. sz. kémiai intézetet, melynek igazgatásával *Lengyel Bélát* bízták meg.

Lengyel Béla tudományos munkássága során főként a szervetlen és analitikai kémia területén ért el jelentős eredményeket, de már a századfordulón sokat foglalkoztatták a radioaktivitás jelenségei is. Szervetlen-kémiai munkái közül különösen kiemelkednek az alkáliföldfémek kémiájával kapcsolatos kutatásai, melyek során neki sikerült először tiszta kalciumfémet nagyobb mennyiségben és stronciumot előállítani. Ugyancsak *Lengyel Béla* nevéhez fűződik a kalcium-hidrid és kalcium-nitrid felfedezése is, melyeket *Moissan*nal egyidejűleg, de tőle függetlenül állított elő. Igen nevezetesek voltak a szén és kén vegyületeire vonatkozó kutatásai is, melyek a szén-szubszulfid felfedezéséhez és szerkezetének megállapításához vezettek. Analitikával mint az Ásványvíz Vegyelemző Intézet vezetője szintén sokat foglalkozott. Hazánk számos ásványvizének analízise tőle származik. Több analitikai eljárást is kidolgozott, így a nitrit titrimetriás meghatározását kloridok jelenlétében hipoklorittal. A tanszék oktatási feladatának jelentékeny részét tette a hallgatók analitikai-kémiai képzése is. Ezt segítette elő 1895-ben megjelent „A quantitativ chemiai analysis elemei" című, még két évtized múltán is általánosan használt tankönyve. Általában nagy érdeme volt *Lengyel*nek, hogy fontos feladatának tekintette a hallgatóságnak tankönyvekkel való ellátását is. Míg *Than Károly* csaknem 15 évig dolgozott nagyszabású, három kötetre tervezett műve első két kötetének megírásán, ő a „bis dat qui cito dat" ésszerű — és a tankönyvírásban ma is érvényes — elvéből kiindulva már 1889-ben kiadta „Chemia" című művét, mely az első igazi egyetemi kémiatankönyv volt.

Könyvét csakúgy mint előadásait kiforrott didaktika és logikus felépítés jellemezte. Híresek voltak gyakori ismeretterjesztő előadásai is, melyek mindig telt házat vonzottak. Bár szigorúan került minden szubjektivitást, szóvirágot vagy hangzatos frázist, mindig lekötötte a hallgatóság figyelmét, amihez természetesen a kitűnő demonstráció is hozzájárult.

Népszerűségét azonban nemcsak közvetlenségének és a vizsgákon is megmutatkozó türelmének és igazságosságának köszönhette, hanem meg nem alkuvó magyarságának is. Történt pl. egyszer, hogy egy Habsburg-csemete, nevelője kíséretében egyik egyetemi előadásán megjelent, melynek végén a 14 éves kamasz a „köszönöm, nagyon meg vagyok elégedve" obligát kifejezéssel kezét előrenyújtva feléje közeledvén, a professzor a kézfogást ügyesen elhárította. Mondanunk sem kell, hogy a hallgatóság frenetikus tapsviharral honorálta az agg professzor kuruc gesztusát. — *Lengyel* egyébként mint elsősorban experimentális kutató, egyike volt ama kor legleleményesebb kísérletezőinek. Híres volt páratlan kézügyességéről és bravúros üvegtechnikai készségéről. Az egyetemi Üvegtechnikai Intézet felállításával ő vetette meg a hazai üvegtechnikai ipar alapját. Egyik adjunktusa (dr. Kiss Károly) lett az említett intézet vezetője, akinek tanítványai nevelték a mai magyar üvegtechnikusok kiváló gárdájának legjobbjait. — Nagy érdeme *Lengyel Béla*nak az Egyetemi Radiológiai Intézet felállításának kezdeményezése, ami tekintve akkori elmaradottságunkat, nagy előrelátásról tanúskodik.

Halálának ötvenedik évfordulója alkalmából őszinte hálával és tisztelettel emlékeznek a jeles tudósra és kiváló professzorra egykori tanítványai, és velük együtt hódol szellemének a múlt értékeit megillető megbecsüléssel az egész magyar vegyésztársadalom.

Proszt János

Rézkomplexek szerkezetének és katalitikus aktivitásának kapcsolata

Tájékoztató módszer vízben oldható rézkomplexek szerkezetének megállapítására

KOVÁTS ZOLTÁN

A komplexkémia alkalmazási területeinek száma az utóbbi időben az enzimológiával is bővült. Igen sok az olyan enzim, amely fehérje-fémkomplexnek tekinthető. Ezek szerkezete és funkciója között az összefüggés nyilvánvaló, de eddig legtöbb esetben ismeretlen a szerkezetben, illetve összetételben bekövetkező változásnak az enzim működésére gyakorolt hatása.

A fémtartalmú enzimekre vonatkozó irodalom annyira terjedelmes, hogy közülük a réztartalmúak részletesebb felsorolása is igen hosszú lenne. A külföldiek közül néhány fontosabb idevonatkozó munkát idézünk[1]. A hazai szerzők főleg fehérjék, aminosavak és aminok rézkomplexeinek katalitikus dezaminációjával[2], valamint rézkomplexek peroxidbontó aktivitásával[3] foglalkoztak.

Rézkomplexek enzimmodellként való viselkedését az utóbbi időben többek között *L. A. Nyikolajev*[4] tanulmányozta. Megállapította, hogy egyebek között a réz-ammin komplexek különböző mértékű kataláz- és peroxidázaktivitással rendelkeznek.

A peroxidbomlás mechanizmusát kvantummechanikai szinten *A. Goudot*[5] magyarázza. Szerinte a peroxidbontó aktivitás a komplex dsp^2 elektronszerkezetével, vagyis planáris téralkatával és négyes koordinációs számával kapcsolatos. A központi Cu^{2+}-ion körül egy síkban, négyzetesen elhelyezkedő ligandokon kívül azonban a komplex a síkjára merőleges tengely mentén még két hidrogén-peroxid-molekulát képes lazán, hatos koordinációt kialakítva megkötni. Ha azonban az 5. és 6. koordinatív helyet is stabilan kötött ligandok foglalják el, megszűnik a peroxidbontó aktivitás. A peroxid bomlása tehát meghatározott szerkezetű átmeneti komplexben következik be.

Erről a folyamatról egyik előző munkámban[6] sikerült bebizonyítanom, hogy a peroxid bomlása a ligandok oxidációjával jár. Újabb vizsgálataim során viszont azt is megfigyeltem, hogy az oldatban jelenlevő egyéb könnyen oxidálható anyag, esetünkben a fenol, oxidációjának sebességét is jelentékeny mértékben megváltoztatják az egyes komplexek. Ezt a jelenséget *Nyilasi* és *Boksay* szintén megfigyelte[7]. Némelyek jelenléte nagymértékben gyorsítja, másoké feltűnően meglassítja azt.

Az eddigiek alapján azt feltételezem, hogy amely komplex nagymértékben gyorsítja a hidrogén-peroxid bomlását, az négyes, amelyik pedig igen meglassítja, az hatos koordinációjú. A peroxidbontó aktivitást a téralkaton kívül feltehetően egyéb körülmények is befolyásolják. Mégpedig legnagyobb mértékben valószínűleg a komplexstabilitási állandója, valamint a kísérleti körülményeim között, lúgos kémhatású vizes oldatban a jelentékeny stabilitású hidroxo- ($k = 16{,}4$) és hidrátkomplexek képződésének lehetősége. Ugyancsak valószínű, hogy a fenol szintén ligandként kapcsolódhat a központi Cu^{2+}-ionhoz vegyes komplexet alkotva, ha az egyéb komplexképzők koncentrációja egy bizonyos értéknél kisebb.

A hidrogén-peroxid bomlásának sebességével feltehetően arányos a jelenlevő fenol színes oxidációs termékeinek képződéssebessége. Azonos körülmények közt, azonos idő elteltével mérve a fényáteresztés %-os csökkenését, a komplex peroxidbontó aktivitását számszerűen jellemző értékhez jutunk.

A vizsgált oldatok összetétele és összeöntésének sorrendje a következő:

0,01 mólos $CuSO_4$-oldat 1,00 ml,
0,01 mólos komplexképző vizes oldatban 1,00, 2,00, illetve 3,00 ml,
6% frissen desztillált fenolt tartalmazó 11 p_H-jú 0,1 mólos borát—nátron-puffer 5,00 ml,
desztillált víz a 9,00 ml-hez hiányzó mennyiségben,
0,7%-os H_2O_2 1,00 ml.

[1] *F. C. Brown* and *D. N. Ward* : J. Amer. Chem. Soc., *79*. 2647. 1957.; *H. R. Dalton* and *J. M. Nelson* : J. Amer. Chem. Soc., *61*. 2946. 1939.; *J. Z. Eiger* and *C. R. Dawson* : Arch. Biochem. Biophys., *21*. 194. 1949.; *D. Keilin, T. Mann* : Proc. Roy. Soc., *B 122*. 119. 1937.; *D. Kertész* and *R. Zitó* : Nature, *179*. 1017. 1957.; *F. Kubowitz* : Biochem. Z., *292*. 221. 1937.; *H. S. Mason* : Nature, *177*. 79. 1956.; *D. C. Gregg, W. H. J. Miller* : J. Amer. Chem. Soc., *62*. 1374. 1940.; *G. Hübscher, H. Baum* and *H. R. Mahler* : Biochim. Biophys. Acta, *23*. 43. 1957.; *E. Leone* : Biochem. J., *54*. 393. 1953.; *M. London* and *P. B. Hudson* : Biochim, Biophys. Acta, *21*. 290. 1956.; *H. R. Mahler, G. Hübscher* and *H. Baum*: J. Biol. Chem., *216*. 625. 1955.; *K. C. Robbins, E. L. Barnett* and *N. H. Grant* : J. Biol. Chem., *216*. 27. 1959.; *A. H. Rousch, A. J. Domnas* : Science, *124*. 125. 1956.; *C. R. Dawson, W. B. Tarpley, In. J. B. Summer* and *K. Myrbäck* : (Eds) The Enzimes, Vol. 2. 454. Academic Press, Inc., N. Y. 1951.; *H. R. Mahler* : J. Biol. Chem., *206*. 13. 1954.; *J. G. Hauge, F. L. Grane* and *H. Beinert* : J. Biol. Chem., *219*. 727. 1956.; *D. E. Green, H. R. Mahler* and *R. M. Bock* : J. Biol. Chem., *206*. 1. 1954.; *C. W. Chung, V. A. Najjar* : J. Biol. Chem., *218*. 617. 1956. *218*. 627. 1956.; *A. Medina, D. J. D. Nicholas* : Nature, *179*. 533. 1957.; *R. Bentley, A. Neuberger* : Biochem. J., *45*. 584. 1949.; *52*. 694. 1952.

[2] *Varga K.* : Disszertáció, 1947.; *Nyilasi J.* és *Kováts Z.* : Magy. Kém. Folyóirat, *59*. 33. 1953.; *59*. 129. 1953.; *Nyilasi J.* és *Varga É.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62*. 339. 1956.; *Nyilasi J.* : Magy. Kém. Folyóirat, *63*. 192. 1957.; *64*. 57. 1958.; *64*. 474. 1958.; *65*. 81. 1959.; *67*. 269. 1961.; *65*. 341. 1959.; *66*. 313. 1960.; *Nyilasi J.* és *Boksay Z.* : Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 52. 1961.; *67*. 541. 1961. *Kováts Z.* : Magy. Kém. Folyóirat, *65*. 192. 1959.

[3] *Erdey L.* és *Inczédy J.* : Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *17*. 93. 1958.

[4] *L. A. Nyikolajevics* : Zs. Fiz. Him., *25*. 1427. 1437. 1951.; *31*. 1387. 1957.

[5] *A. Goudot* : Zs. Fiz. Him., *34*. 2137. 1960.

[6] *Kováts Z.* : Magy. Kém. Folyóirat, *66*. 181. 1960.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *22*. 313. 1960.; Disszertáció, Budapest, 1960.

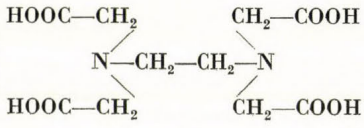
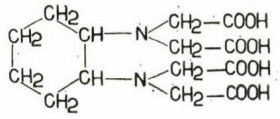
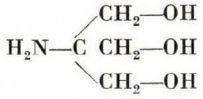
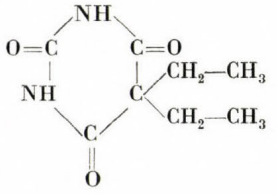
[7] *Nyilasi J.* : Magy. Kém. Folyóirat, *63*. 192. 1957. *Nyilasi J.* és *Boksay Z.* : Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 52. 1961

1. táblázat

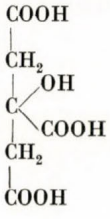
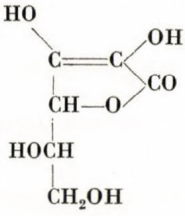
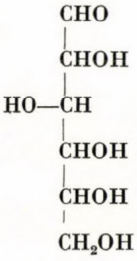
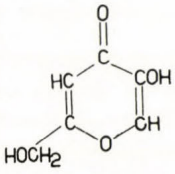
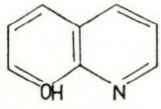
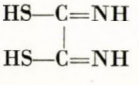
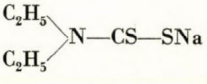
Különböző rézkomplexeket tartalmazó lúgos fenololdatok fényáteresztése a peroxid hozzáöntése után 15 *perccel*
100% = Cu^{2+} + komplexképző + fenol, peroxid nélkül

Komplexképző	ml	Fényáteresztés, %			
		510 mμ	546 mμ	578 mμ	
1. Glikokoll	1,00	19,1	20,9	39,2	$CH_2—NH_2$ | COOH
$k = 16{,}0$	2,00	19,1	20,5	36,5	
	3,00	63,2	69,2	80,3	
2. Valin	1,00	19,2	21,6	40,8	CH_3 CH_3 \ CH / | $CH—NH_2$ | COOH
	2,00	20,2	22,6	39,0	
	3,00	58,1	59,2	74,1	
3. Fenil-alanin	1,00	30,0	32,2	54,0	CH_2 — C$_6$H$_5$ | $CH—NH_2$ | COOH
$k = 14{,}9$	2,00	28,8	31,5	48,2	
	3,00	80,0	80,1	82,5	
4. Tirozin	1,00	20,1	22,2	41,3	CH_2 — C$_6$H$_4$(OH) | $CH—NH_2$ | COOH
	2,00	22,0	24,7	41,3	
	3,00	80,0	80,1	86,2	
5. Triptofán	1,00	23,9	47,2	47,2	CH_2 — C$_8$H$_5$N | $CH—NH_2$ | COOH
	2,00	40,0	45,8	62,3	
	3,00	89,5	90,3	92,5	
6. Prolin	1,00	18,9	20,8	38,5	$CH_2—CH_2$ | | CH_2 $CH—COOH$ \ / NH
	2,00	9,8	10,8	25,5	
	3,00	4,2	5,1	14,2	
	6,00	38,2	38,2	56,0	
					A rendszer csapadékos, szűrve mértem
7. Aszparaginsav	1,00	12,1	13,0	30,0	$CH_2—COOH$ | $CH—NH_2$ | COOH
$k = 15{,}2$	2,00	7,5	8,2	19,8	
	3,00	72,8	73,2	85,0	
8. Aszparagin	1,00	23,9	26,0	47,5	$CH_2—CO—NH_2$ | $CH—NH_2$ | COOH
	2,00	17,1	19,1	35,8	
	3,00	59,5	59,8	73,0	
9. Glutaminsav	1,00	20,5	22,8	43,8	$CH_2—CH_2—COOH$ | $CH—NH_2$ | COOH
	2,00	11,9	12,0	26,2	
	3,00	54,5	55,0	71,5	
10. Glutamin	1,00	21,1	23,6	45,0	$CH_2—CH_2—CO—NH_2$ | $CH—NH_2$ | COOH
	2,00	15,3	18,2	34,8	
	3,00	54,2	54,8	69,5	
11. L-Cisztin	1,00	7,2	8,8	18,2	$CH_2—S—S—CH_2$ | | $CH—NH_2$ $H_2N—CH$ | | COOH HOOC
$k = 19{,}2$	2,00	59,8	67,7	72,2	
	3,00	76,5	87,2	100,0	
					Szűrve mértem

1. táblázat (folytatás)

Komplexképző	ml	Fényáteresztés, %			
		510 mμ	546 mμ	578 mμ	
12. Diglicin $k = 11{,}7$	1,00 2,00 3,00	32,6 74,4 82,8	35,8 76,8 82,0	58,8 88,2 90,0	CH_2—NHCO—CH_2 COOH NH_2
13. Zselatin	1,00 2,00 3,00	79,8 78,0 68,9	81,1 79,1 70,5	90,7 91,0 85,2	Csapadékos rendszer, szűrve mértem
14. $(NH_4)_2SO_4$	1,00 2,00 3,00	52,5 41,3 27,6	55,6 42,5 29,8	80,1 70,1 59,2	
15. Etilén-diamin $k = 20{,}0$	1,00 2,00 3,00	1,9 48,0 92,8	1,8 51,3 93,2	6,2 67,1 98,4	H_2N—CH_2—CH_2—NH_2
16. Dietilén-triamin $k = 20{,}85$	1,00 2,00 3,00	5,3 96,5 97,4	5,5 97,5 96,2	14,8 99,0 97,0	H_2N—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—NH_2
17. Trietilén-tetramin	1,00 2,00 3,00	13,6 97,0 96,0	14,5 95,6 95,7	29,9 95,8 94,8	$H_2N\,(CH_2)_2\,NH\,(CH_2)_2\,NH\,(CH_2)_2\,NH_2$
18. EDTA $k = 18{,}3$	1,00 2,00 3,00	90,8 98,1 100,0	91,6 100,0 98,8	95,2 97,8 100,0	
19. Komplexon IV $k = 21{,}3$	1,00 2,00 3,00	88,2 100,0 100,0	88,3 99,2 100,0	94,0 100,0 100,0	
20. Trisz-puffer	1,00 2,00 3,00	20,8 8,8 3,6	22,2 9,8 3,8	43,8 24,5 12,4	
21. KH_2PO_4	1,00 2,00 3,00	32,2 11,0 9,2	35,2 12,4 9,5	58,0 32,6 23,6	
22. Veronál	1,00 2,00 3,00	52,5 42,0 32,2	55,3 44,9 34,2	75,2 69,0 59,0	 Pelyhes csapadék
23. Oxálsav	1,00 2,00 3,00	52,8 34,8 36,2	55,7 36,5 38,5	73,6 57,4 61,5	COOH COOH
24. Malonsav	1,00 2,00 3,00	62,8 65,0 66,3	66,7 69,0 69,8	81,6 83,0 82,8	COOH CH_2 COOH
25. Acetil-aceton	1,00 2,00 3,00	22,4 1,0 0,3	23,8 1,0 0,0	44,5 6,1 1,8	CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3
26. KNa-tartarát	1,00 2,00 3,00	40,7 41,3 28,2	43,6 44,2 29,4	65,3 65,3 49,4	COOH CHOH CHOH COOH

1. táblázat (folytatás)

Komplexképző	ml	Fényáteresztés, ml			
		510 mμ	546 mμ	578 mμ	
27. Nátrium-citrát	1,00	70,0	72,5	83,8	
	2,00	100,0	100,0	100,0	
	3,00	100,0	100,0	100,0	
28. Aszkorbinsav	1,00	31,8	37,8	58,2	
	2,00	15,6	18,0	36,0	
	3,00	16,2	17,6	32,2	
29. Glükóz	1,00	89,2	90,1	97,2	 Sok pelyhes csapadék, szűrve mértem
	2,00	88,8	90,1	95,8	
	3,00	87,6	87,2	93,8	
30. Kojisav	1,00	15,6	17,2	36,8	
	2,00	3,8	3,9	11,6	
	3,00	8,1	8,2	20,2	
31. 8-H-hidroxi-kinolin	1,00	95,6	98,2	100,0	 A rézkomplex vízben oldhatatlan, a csapadék kiszűrése után az oldat csaknem színtelen
	3,00	100,0	100,0	100,0	
32. Rubeánsav	1,00	100,0	100,0	100,0	
	3,00	100,0	100,0	100,0	
33. Na-dietil-ditiokarbamát	1,00	100,0	100,0	100,0	
	3,00	100,0	100,0	100,0	
34. Komplexképző nélkül					
1,00 ml 0,7%-os H_2O_2-ra		94,0	94,8	96,6	100% = Cu^{2+} + fenol, peroxid nélkül } szűrve
1,00 ml 0,01 mólos Cu^{2+}-ra		89,2	89,4	94,8	100% = fenol + H_2O_2 réz nélkül } szűrve
1,00 ml 0,7%-os H_2O_2-ra		62,0	66,8	84,5	100% = Cu^{2+} + fenol, peroxid nélkül } szűrés nélkül
1,00 ml 0,01 mólos Cu^{2+}-ra		88,4	89,0	93,6	100% = fenol + H_2O_2 réz nélkül } szűrés nélkül

A táblázatban felsorolt komplexképzőkkel előállított 10 ml végtérfogatú oldatokban a hidrogén-peroxid hozzáadásától számított 15 perc elteltével mértem a vörösbarna fenoloxidációs termékek oldatán a fényáteresztés százalékát Uvifot fotométerrel az 510, 546 és 578 millimikron hullámhosszaknál. 100%-os fényáteresztésűnek a 2 ml komplexképzővel előállított, de hidrogén-peroxidot nem tartalmazó oldatot tekintettem.

Az adatok tanulmányozása a következő megállapításokat teszi lehetővé:

1. A komplexképzők jelentős hányada többféle mólviszonyban is alkothat komplexeket a rézzel, mégpedig mind katalitikusan aktív, tehát *Goudot*

szerint négyes, mind pedig inaktív, hatos koordinációjút. A ligandoknak ezt a fokozatos kapcsolódását a központi fémionhoz *Bjerrum*[7] tanulmányozta ammónia esetén. Az a tény, hogy pl. a Cu^{2+}-iont és dietilén-triamint 1 : 1 mólarányban tartalmazó fenolos oldatok a megfigyelési idő alatt igen nagymértékben megbarnultak és fényáteresztő képességük 5,3, 5,5 és 14,8%-ra csökkent a vizsgált hullámhosszaknál, azt jelenti, hogy a dietilén-triamin mint háromértékű ligand igen nagy peroxidáz- és kataláz-aktivitású komplexet képez a rézzel. Ha a fém : ligand viszonyt ebben az esetben 1 : 2-re változtatjuk, a katalitikus aktivitás gyakorlatilag megszűnik, mivel *Goudot* elmélete szerint a két darab háromértékű ligand stabilan kapcsolódva a fémion mind a hat koordinatív helyére lehetetlenné teszi, hogy az elbontandó 2 hidrogén-peroxid-molekula is kötést létesítsen a központi fémionnal és részt vegyen a komplex molekula elektronjainak cseréjében. Ilyen körülmények között vagy további ligandfelesleg esetén nem megy végbe a vizsgált redoxifolyamat (illetve csak sokkal lassabban), s a rendszer fényáteresztő képessége alig változik. Ugyanez a helyzet a citrát esetén is, bár ennek Cu^{2+} : ligand 1 : 1 komplexe az ugyancsak háromértékű dietilén-triaminénál kevésbé aktív.

A trietilén-tetramin négyértékű ligand. Ha 1 Cu^{2+}-ra 1 trietilén-tetramin jut, akkor a komplex planáris, tetragonális szerkezetű, katalitikusan igen aktív. Az oldat fényáteresztése 15 perc elteltével 13,6, 14,5, illetve 29,9%-ra csökken. A második mól ligand hatására létrejöhet a hatos koordinációs számú komplex és a fényáteresztés csökkenése 15 perc alatt alig észrevehetővé válik.

Az EDTA és komplexon IV hatértékű ligandok. Oldataik fényáteresztő képessége napok múlva sem csökken szemmel látható mértékben, peroxidbontó képességük közel semmi.

Érdekes a kétértékű etilén-diamin 1, 2, illetve 3 móljával előállított rézkomplexek viselkedése. Az első kettő még jelentékeny aktivitású, a harmadik, ahol a hatos koordinációjú komplex kialakítására elegendő ligand van az oldatban, csaknem teljesen elveszti az aktivitását, fényáteresztése a jellegzetesen hatos koordinációjú EDTA és komplexon IV-hez igen hasonló mértékű.

Az α-amino-monokarbonsavakra is hasonló viselkedés a jellemző: a harmadik ligand kapcsolódása az aktivitás csökkenését idézi elő. A katalitikus aktivitás szempontjából tehát igen fontos a réz : komplexképző mólviszony.

2. A komplexek katalitikus aktivitásának vizsgálata bizonyos esetekben értékes felvilágosítást adhat a szerkezetükre vonatkozóan. Adataim pl. megerősítik *Laitinen*[8] és munkatársainak a bisz-(dietilén-triamin)-réz(II) komplex hatos koordinációjára vonatkozó feltevését, valamint *Keefer*[9], továbbá *Riley* és *Gallafent*[10] $[Cu(glik)_3]$-komplex létezésére vonatkozó megállapításait. *Kirschner*[11] kristályos állapotban infravörös spektrumok alapján hatos koordinációjúnak találta mind az EDTA, mind az aszparaginsav $\{K_2[Cu(aszp)_2]\}$ rézkomplexét. Az EDTA vizes oldatban is a hatos koordinációnak megfelelően viselkedik, az aszparaginsavkomplex viszont nem.

3. Az enzimmodellként felfogható rézkomplexek aktivitásának meghatározott ligandfölösleg hatására megfigyelt csökkenéséhez hasonló jelenséget figyelt meg *Karkhanis* és *Frieden*[12]. Az említett kutatók az ugyancsk réztartalmú tirozináze enzim aktivitását saját apoenzimjével tudták teljes mértékben megszüntetni, majd megfelelő mennyiségű Cu^{2+} hozzáadásával sikerült reaktiválniuk is. A modell analógiájára ez úgy magyarázható, hogy amíg az apoenzim (valószínűleg háromértékű) aktív csoportja 1 atom rézhez kapcsolódik, addig a negyedik stabilan kötött ligand lehet a szubsztrátum (tirozin, dopa, katechin, fenol), s az ötödik és hatodik koordinatív helyre kapcsolódó 1—1 hidrogén-peroxid-molekula elbomlása közben mehet végbe a katalitikus oxidáció. Ha azonban az apoenzim újabb mennyisége kerül az oldatba, háromértékű komplexképző csoportjai az aktív enzim fémionjaihoz kapcsolódnak és hatos koordinációjú komplexet alkotva inaktiválják az enzimet. Megfelelő mennyiségű Cu^{2+} hozzáadására a fémion : apoenzim viszony bizonyos idő elteltével újra az aktív állapotnak megfelelő értéket veszi fel.

4. Az enzimreakciókban használt pufferek bizonyos komponensei a fémtartalmú enzimek működését komplexképzéssel befolyásolhatják.

5. *Erdey*[13] és munkatársai megoldották a hidrogén-peroxid-oldat stabilizálását a benne szennyezésképpen előforduló réznyomok blokkolásával. Erre a célra ugyancsak azért felel meg az EDTA, mert hatos koordinációjú komplexet alkot a rézzel.

Összefoglalás

Előállítottam a Cu^{2+}-ion különböző komplexeit, amelyekben egyrészt a komplexképző minőségét, másrészt a fém : ligand arányt változtattam. A komplexeket enzimmodellként felfogva vizsgáltam azok kataláz-, illetve peroxidázaktivitását az összetételük függvényében.

Megállapítottam, hogy a katalitikus aktivitás nagymértékben változik a fém : komplexképző mólviszonyától függően. A kísérleti adatok legnagyobb része magyarázható *Goudot* elméletével. Ennek alapján a négyes koordinációs számú, planáris szerkezetű, dsp^2 elektronkonfigurációjú rézkomplexek képesek 2 molekula hidrogén-peroxidot lazán megkötni. Ebben a hatos koordinációs számú átmeneti komplexben megy végbe a hidro-

[7] *J. Bjerrum :* Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen, 1941.
J. Bjerrum : Chem. Revs., *46.* 381. 1950.

[8] *H. Laitinen, E. Onstott, J. Bailar Jr.* and *S. Swann :* J. Amer. Chem. Soc., *71.* 1550. 1949.

[9] *R. M. Keefer :* J. Amer. Chem. Soc., *68.* 2329. 1946.

[10] *H. L. Riley* and *V. Gallafent :* J. Chem. Soc., *1931.* 2029.

[11] *S. Kirschner :* J. Amer. Chem. Soc., *78.* 2372. 1956.

[12] *Y. Karkhanis, E. Frieden :* Biochem. Biophys. Res. Com., *4.* 303. 1961.

[13] *Erdey L. ;* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., *2.* 439. 1952.

gén-peroxid bomlása, ami saját régebbi megállapításom szerint egyben a ligandok oxidációját is okozza. — Ha a ligandfelesleg következtében hatos koordinációs számú stabil komplex képződhet, megszűnik a hidrogén-peroxid kapcsolódásának lehetősége, eltűnik a peroxidbontó aktivitás.

Ennek a gondolatmenetnek a segítségével bizonyos esetekben eldönthető, hogy a vizsgált rézkomplex négyes vagy hatos koordinációs számú-e annak alapján, hogy van-e peroxidbontó aktivitása vagy nincs.

Correlation between the structure and catalytic activity of copper-complexes. *Z. Kováts*

Various complexes of Cu^{2+} ion were prepared and both the quality of complexing agent and metal : ligand ratio were varied in them. The complexes were assumed as enzyme-models and the correlation between catalase- and peroxydase-activity resp. and their composition was investigated.

It was established, that the catalytic activity was altered to a great extent by varying the metal : complexing agent ratio. Most of the experimental data could be explained by Goudot's theory. According to this copper-complexes of the fourfold coordination number, i.e. having a planar structure and the dsp^2 electron configuration are able to bind 2 hydrogen peroxyde-molecules. It is this sixfold coordinated transition-complex where the decomposition of hydrogen peroxyde takes place, which causes according to our latest investigations the simultaneous oxydation of the ligands, too. If consequently by the presence of an excess of ligands a sixfold coordinated stable complex may be formed, the possibility of binding of hydrogen peroxyde stops and the peroxyde-decomposing activity disappears.

With the aid of this train of thought it can be decided in some cases as to an investigated copper-complex is a fourfold or a sixfold coordinated one, on ground of its peroxyde-decomposing activity.

Budapesti Orvostudományi Egyetem II. sz. Kórbonctani Intézete.

Érkezett: 1962. VI. 18.

Indukciós reakciók a peroxivegyületek körében, I.

A $H_2O_2-H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakció tulajdonságairól

CSÁNYI LÁSZLÓ és BÁTYAI JENŐ

Régóta ismeretes, hogy a hidrogén-peroxid permanganometriás mérése alkalmával, ha az oldat peroxi-diszulfátot is tartalmaz, negatív hiba lép fel. *Friend*[1] szerint a hiba a hidrogén-peroxid és a peroxi-diszulfát közötti mangán(II)ionok által katalizált reakciónak tulajdonítható, míg *Skrabal*[2] a permanganát és a peroxi-diszulfát között lejátszódó indukciós reakciót tekintia hiba forrásának. Korábbi vizsgálatainkkal[3] tisztáztuk, hogy a negatív hiba a hidrogén-peroxid és a peroxi-dikénsav között lejátszódó reakció következménye, amely *Friend*del ellentétben katalízis nélkül is jelentékeny mértékű lehet. *Skrabal* elképzelését vizsgálataink nem erősítették meg. Tájékozódó méréseink azt mutatták, hogy az indukciós hiba erősen függ a kísérleti körülményektől. Ezért az indukciós reakció mechanizmusának felderítése érdekében szükségessé vált ezen hatásokat részletesen megvizsgálni. Jelen közlemény főleg a $H_2O_2-H_2S_2O_8-KMnO_4$-rendszer viselkedésével foglalkozik, de kitérünk a cérium(IV)-szulfáttal végzett titrálások során szerzett tapasztalatainkra is.

[1] *J. A. N. Friend :* J. Chem. Soc., *85.* 527. 1904.; *87.* 1367. 1905.; *89.* 1092. 1906.

[2] *A. Skrabal* und *J. P. Vacek :* Österreich. Chem. Ztg., *13.* 27. 1901.

[3] *Csányi, L. J.* és *Solymosi F. :* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *13, 19.* 1957.

Kísérleti rész

Felhasznált anyagok:

A 0,1 n hidrogén-peroxid-oldat, p. a. tisztaságú, stabilizátormentes, Merck Perhydrolból, míg a 0,1 n kálium-peroxid-diszulfát-oldat p. a. Merck N-mentes anyagból készült.

A 0,1 n kálium-permanganát, 0,1 n cérium(IV)-szulfát és 0,1 n arzénessav mérőoldatokat p. a. anyagokból készítettük, és a hatóértéküket a szokásos módon határoztuk meg.

A méréseket a következő módon hajtottuk végre: 250 ml-es főzőpohárba bemértük a táblázatokban feltüntetett mennyiségű hidrogén-peroxidot, és megfelelő mennyiségű tömény kénsavval megsavanyítottuk. Ezután hozzáadtuk a 0,1 n peroxi-diszulfát-oldatot, majd a térfogatot 160 ml-re egészítettük ki. Az oldat savkoncentrációja a hígítás után mindig 0,1 mól/l volt. Az oldat keverésére nagy teljesítményű szinkron motorral forgatott üvegpropellert alkalmaztunk. A keverő fordulatszáma 1259 ford./perc volt, kivéve azon eseteket, amikor a fordulatszámot változtattuk. A keverés hatásfokának állandósítása érdekében a titrálópohárnak a keverőhöz viszonyított helyzetét is pontosan megszabtuk. A keverés megindítása után fél perc múlva megkezdtük az oldat permanganáttal [illetve cérium(IV)-szulfáttal] való titrálását. A titrálási sebesség állandósítása érdekében a büretta kifolyónyílására gumicső segítségével megfelelő nyílású üvegkapillárist erősítettünk, melyen keresztül a mérőoldat csaknem egyenletes sebességgel, vékony sugárban ömlött a meghatározandó oldatba. A kifolyási sebesség 2,48 ± 0,10 ml/perc volt. A cerimetriás vizsgálatokat az előbbiekkel teljesen hasonló módon végeztük. Az arzénessav hatásának megvizsgálásakor a hidrogén-peroxid és a peroxi-diszulfát mellett még 0,1 n arzénessavat is alkalmaztunk. Az oldat kezdeti térfogata, savkoncentrációja azonban ekkor is változatlan maradt.

Kísérleti eredmények

Az 1. táblázatban foglalt adatok szerint az indukciós hiba a savkoncentráció növelésének arányában csökken. Itt említjük meg, hogy a hidrogén-peroxid mérése után az oldat peroxi-diszulfát-tartalmát is meghatároztuk. A $H_2S_2O_8$-hibaértéke mindig egyezett a H_2O_2-hibáéval, ezért táblázataink-ban a $H_2S_2O_8$-hiba értékének feltüntetésétől eltekintünk.

1. táblázat

Az indukciós hibának a savkoncentrációtól való függése

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml	H_2SO_4, mól/l
10,00	10,20	8,27	1,93	0,01
10,00	10,20	8,41	1,79	0,10
10,00	10,20	8,46	1,74	0,10
10,00	10,20	9,29	0,91	0,25
10,00	10,20	9,51	0,69	0,50
10,00	10,20	9,53	0,67	0,50
10,00	10,20	9,87	0,33	1,0
10,00	10,20	9,85	0,35	1,0
10,00	10,20	9,92	0,28	1,5
10,00	10,20	9,94	0,26	1,5
10,00	10,20	9,99	0,21	2,0
10,00	10,20	10,02	0,18	2,0
10,00	10,20	10,04	0,16	3,0
10,00	10,20	9,98	0,22	4,0

A titrálás sebességének változtatása a hiba értékét is megváltoztatja. Minél kisebb sebességgel adagoltuk a mérőoldatot, annál nagyobb volt a hiba (2. táblázat). Megemlítjük, hogy a nagy és az igen kicsiny titrálási sebességeket egyszerűen a büretta csapjának szabályozásával állítottuk elő. Tájékozódás céljából két különböző csapnyílás esetében megmértük a leszakadó cseppek súlyát és a csepegtetés idejét:

Az egyik esetben a csepegési idő, $t_1 = 3{,}55$ mp, a csepp tömege = 29,05 mg volt. A kifolyási sebesség ezen adatok szerint $m_1 = 8{,}3$ mg/s.

A másik esetben $t_2 = 1{,}75$ mp, a csepp tömege = 29,5 mg, $m_2 = 16{,}9$ mg/s.

Ezen adatok alapján megállapítható, hogy ha a mérőoldat nem sugárban ömlik az oldatba, az egyes cseppek nagysága állandó és független attól, hogy mekkora a csepegési idő (azaz a cseppek milyen időközönként követik egymást).

2. táblázat

A titrálás sebességének hatása az indukciós reakcióra

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml	Idő, mp
10,00	9,14	9,05	0,09	15
10,00	9,14	8,94	0,20	30
10,00	9,14	8,75	0,39	62
10,00	9,14	8,46	0,68	110
10,00	9,14	7,57	1,57	270
10,00	9,14	7,57	1,57	300
10,00	9,92	9,82	0,10	15
10,00	9,92	9,48	0,44	60
10,00	9,92	8,49	1,43	335
10,00	9,92	8,27	1,65	480
10,00	9,92	8,07	1,85	594
10,00	9,92	7,88	2,04	750

Az oldat keverési sebességének változtatása az indukciós hiba értékét megváltoztatja. A keverési sebesség növelésével a hiba egy darabig növekszik, majd határt elérve tovább nem változik (3. táblázat).

3. táblázat

A keverési sebesség változtatásának hatása az indukciós reakcióra

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml	Ford./perc
10,00	9,34	8,75	0,59	300
10,00	9,34	8,51	0,83	470
10,00	9,34	8,36	0,98	680
10,00	9,34	8,20	1,14	810
10,00	9,34	8,13	1,21	1260
10,00	9,34	8,02	1,32	1260
10,00	9,34	8,05	1,29	1770
10,00	9,34	7,90	1,44	1960
10,00	9,34	7,81	1,53	3390
10,00	9,34	7,98	1,36	3390

Ha a titrált oldat térfogatát növeljük, a hiba is növekszik (4. táblázat). A hígítás hatása itt is, mint az előző esetben, telítési görbével jellemezhető.

4. táblázat

A térfogat hatása a H_2O_2—$H_2S_2O_8$ indukciós reakcióra

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml	Kezdeti térfogat, ml
10,00	9,69	8,51	1,18	30
10,00	9,69	8,32	1,37	60
10,00	9,69	8,32	1,37	60
10,00	9,69	8,22	1,47	90
10,00	9,69	8,02	1,67	120
10,00	9,69	7,98	1,71	160
10,00	9,69	7,98	1,71	200
10,00	9,69	7,93	1,76	250
10,00	9,69	7,93	1,76	300
10,00	9,69	7,96	1,73	500

A hidrogén-peroxid koncentrációjának növelése az indukciós hiba növekedéséhez vezet (5. táblázat). A peroxi-diszulfát koncentrációjának emelésekor a hiba hasonlóképpen növekszik (6. táblázat).

5. táblázat

Az indukciós hiba függése a hidrogén-peroxid-koncentrációtól

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
10,00	0,495	0,506	—
10,00	0,992	0,973	0,019
10,00	1,984	1,848	0,136
10,00	2,489	2,188	0,301
10,00	4,96	4,47	0,49
10,00	7,45	6,52	0,93
10,00	9,92	8,66	1,26
10,00	14,88	13,13	1,75
10,00	17,37	15,12	2,25
10,00	19,84	17,17	2,67

6. táblázat

Az indukciós hiba függése a peroxi-diszulfát-koncentrációtól

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml	F_i	$[H_2S_2O_8]/[H_2O_2]$
0,50	9,19	9,09	0,10	0,011	0,0545
1,00	9,19	9,03	0,16	0,0177	0,109
5,00	9,19	8,46	0,73	0,0863	0,545
10,00	9,19	7,88	1,31	0,166	1,09
20,00	9,19	7,59	1,60	0,211	2,18
40,00	9,19	7,30	1,89	0,269	4,36
100,00	9,19	6,61	2,58	0,390	10,9
140,00	9,19	6,57	2,62	0,400	15,25
200,00	9,19	6,52	2,67	0,408	20,80
280,00	9,19	6,42	2,77	0,430	30,3

A 7. táblázat adatai szerint a hiba egyenletesen oszlik el az egész titrálás alatt.

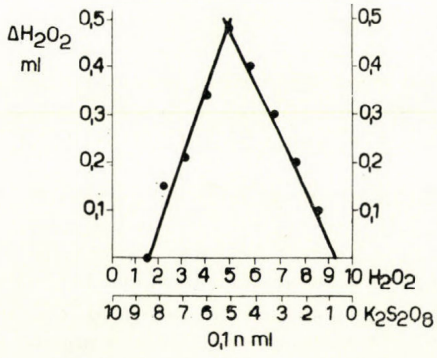
7. táblázat

Az indukciós hiba eloszlása a titrálás folyamán

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Hozzáadot 0,1 n $KMnO_4$ ml	Maradt 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml	Specifikus H_2O_2-hiba, ml
10,00	9,55	1,00	8,43	0,12	0,12
10,00	9,55	2,00	7,20	0,35	0,17
10,00	9,55	3,00	6,03	0,52	0,17
10,00	9,55	4,00	4,78	0,77	0,19
10,00	9,55	5,00	3,58	0,97	0,19
10,00	9,55	7,00	1,33	1,22	0,18
10,00	9,55	8,00	0,28	1,27	0,16
10,00	9,55	8,15	—	1,40	0,17

A mérések menete : A feltüntetett összetételű próbákhoz állandó kifolyási sebesség mellett a 3. oszlopban megadott permanganát-mérőoldatot engedtünk. Ezután a megtitrálatlanul maradt hidrogén-peroxid-mennyiséget arzenites módszerrel meghatároztuk. Ezek eredményét tüntettük fel a táblázat 4. oszlopában. A specifikus hiba alatt az 1 ml permanganát által előidézett H_2O_2-hibát értjük.

A 8. táblázatban foglalt adatok szerint, ha az összes oxidáló kapacitás értékét állandónak tartjuk és változtatjuk a hidrogén-peroxid, valamint a peroxi-diszulfát mennyiségét, a hiba maximumon fut át (1. ábra). A maximális hiba ott található,



1. ábra
Az indukciós hibának a reakciópartnerek koncentrációviszonyától való függése, állandó összes oxidáló kapacitás esetében

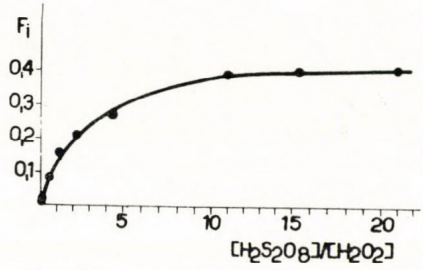
ahol a hidrogén-peroxid és a peroxi-dikénsav mólaránya 1 : 1. Ez arra mutat, hogy a hibához vezető reakcióban a hidrogén-peroxid és a peroxi-dikénsav 1 : 1 mólarány szerint vesz részt.

8. táblázat

Az indukciós hiba függése a komponensek koncentrációviszonyától, állandó összes oxidáló kapacitás esetében

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
8,65	0,90	0,90	0,00
7,75	1,80	1,65	0,15
6,82	2,73	2,52	0,21
5,91	3,64	3,30	0,34
5,00	4,55	4,07	0,48
5,00	4,55	4,05	0,50
4,15	5,40	5,00	0,40
3,25	6,30	6,00	0,30
2,35	7,20	7,00	0,20
1,45	8,10	8,00	0,10

A 2. ábra szerint, ha (6. táblázat adatai alapján) az indukciós faktor értékét ($F_i = \Delta H_2O_2$ ml/talált H_2O_2 ml) a $[H_2S_2O_8]/[H_2O_2]$ aránnyal szemben ábrázoljuk, telítési görbét nyerünk, melynek határértéke 0,43 körül van.



2. ábra
Az indukciós hiba változása a $[H_2S_2O_8]/[H_2O_2]$ koncentrációarány függvényében

Az indukciós hiba akkor is megfigyelhető, ha a hidrogén-peroxid titrálását cérium(IV)-szulfáttal hajtjuk végre. A H_2O_2-hiba és a $H_2S_2O_8$-hiba értékei ilyenkor is megegyeznek. Ha a 9. táblázatban fog-

9. táblázat

A H_2O_2-hiba értéke cérium(IV)-szulfátos méréseknél

$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml A)	Talált 0,1 n H_2O_2, ml B)	ΔH_2O_2, ml A)	ΔH_2O_2, ml B)	1 csepp 0,025 mól/l ferroin
10,99	9,10	—	8,00	—	1,10	—
10,99	9,10	8,87	—	0,23	—	+
10,99	9,10	8,58	—	0,52	—	—
10,99	9,10	—	8,60	—	0,50	+
10,99	4,55	—	4,20	—	0,35	—
10,99	4,55	4,35	—	0,20	—	+
10,99	4,55	4,23	—	0,32	—	—
10,99	2,27	—	2,10	—	0,17	—
10,99	2,27	2,17	—	0,10	—	+
10,99	2,27	2,10	—	0,17	—	—

Megjegyzés: A) cérium(IV)-szulfátos mérések, B) permanganátos mérések.

lalt adatokat az előzőekkel összehasonlítjuk, szembetűnően látszik, hogy az indukciós hiba itt kisebb, mint a permanganáttal végzett titrálások-

nál. Ennek legfőbb oka véleményünk szerint az, hogy az indikátorként alkalmazott ferroin gátlólag hat az indukciós reakció kifejlődésére. Ennek bizonyítására különböző ferroinmennyiségek jelenlétében is végeztünk permanganátos méréseket. A 10. táblázatban foglalt adatok szerint a ferroin valóban hibacsökkentő hatással rendelkezik, azonban meg kell állapítani, hogy cérium(IV)-szulfát alkalmazásakor a hiba még ferroin távollétében is kisebb, mint a permanganátos méréseknél.

10. táblázat

A ferroin hatása az indukciós hibára

0,0025 mól/l ferroin, ml	$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	ΔH_2O_2, ml
0,00	10,00	9,87	8,82	1,05
0,10	10,00	9,87	9,04	0,83
0,30	10,00	9,87	9,19	0,68
0,60	10,00	9,87	9,39	0,48
4,00	10,00	9,87	*9,69	0,18

*Az indikátorhiba értékével javított adat.

Megvizsgáltuk azt is, hogy hogyan változik az indukciós hiba arzénessav jelenlétében. Idevonatkozó néhány adatunkat a 11. táblázatban közöljük. Ezekből látható, hogy az arzénessav a H_2O_2-hibát gyakorlatilag megszünteti, de ugyanakkor hibás lesz az arzénessav mennyisége.

Vizsgálataink eredményét összegezve megállapíthatjuk, hogy a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-rendszerben megfigyelhető indukciós hiba erősen függ a kísérleti körülményektől. A reakcióban szereplő anyagok koncentrációjának növelése, a titrálás sebességének emelése, a titrált oldat keverési sebességének, valamint a hígításnak a növelése növeli az indukciós hibát. Hasonlóképpen növekszik a hiba a titrált oldat hőmérsékletének emelésekor is. A savkoncentráció növelése az előzőekkel ellentétben a hibát csökkenti. Megállapítottuk, hogy az indukciós reakció számára a legkedvezőbb kísérleti feltételek mellett az indukciós faktor határértéke kb. 0,43.

Úgy találtuk továbbá, hogy a szóban forgó reakció szempontjából idegen anyagok az indukciós reakciót jelentősen befolyásolhatják. Ezen hatásokat a következő közleményben tárgyaljuk.

Összefoglalás

A $H_2O_2-H_2S_2O_8-KMnO_4$- [illetve $-Ce(SO_4)_2$] rendszerben fellépő indukciós reakciót részletesen tanulmányoztuk és megállapítottuk, hogy a kísérleti körülmények (a titrálás sebessége, az oldat hígítása és savkoncentrációja, a partnerek koncentrációjának változtatása, az oldat keverési sebessége, a hőmérséklet) erősen befolyásolják az indukált változást.

11. táblázat

Arzenit hatása a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakcióra

Bemért (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	Talált (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	$\Delta K_2S_2O_8$, ml	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	ΔH_2O_2, ml	Bemért (0,1 n As_2O_3, ml)	Talált (0,1 n As_2O_3, ml)	ΔAs_2O_3, ml
10,99	10,77	0,22	2,71	2,55	0,16	—	—	—
10,99	10,62	0,37	2,71	2,70	0,01	11,05	10,70	0,35
10,99	10,67	0,32	5,43	5,20	0,23	—	—	—
10,99	10,57	0,42	5,43	5,40	0,03	11,05	10,60	0,45
10,99	10,62	0,37	10,85	10,55	0,30	—	—	—
10,99	10,32	0,67	10,85	10,85	0,00	11,05	10,45	0,60
10,99	10,37	0,62	10,85	10,83	0,02	11,05	10,40	0,65

Végezetül megvizsgáltuk, hogy a titrált oldat hőmérsékletétől hogyan függ az indukciós hiba. A 12. táblázat adatai azt mutatják, hogy a hőmérséklet emelésével az indukciós hiba növekszik.

12. táblázat

A hőmérséklet hatása az indukciós reakcióra

t, C°	$K_2S_2O_8$, 0,1 n, ml	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	ΔH_2O_2, ml
5	10,00	9,73	9,24	0,49
5	10,00	9,73	9,31	0,42
10	10,00	9,73	9,05	0,68
10	10,00	9,73	9,05	0,68
15	10,00	9,73	8,85	0,88
15	10,00	9,73	8,92	0,81
22	10,00	9,73	8,70	1,03
22	10,00	9,73	8,71	1,02

Induced reactions within peroxy compounds, I. On the properties of the induced reaction in the $H_2O_2-H_2S_2O_8$ system. *L. J. Csányi* and *J. Bátyai*

The induced reaction occurring in the $H_2O_2-H_2S_2O_8-KMnO_4$ [and $-Ce(SO_4)_2$, resp.] system was studied in detail and established that the induced change is strongly influenced by experimental conditions such as titration speed, dilution and acid concentration of solution, changing of concentrations of the partners, stirring rate, temperature.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.

Érkezett: 1962. VI. 30.

Indukciós reakciók a peroxivegyületek körében, II.

Idegen anyagok hatása a $H_2O_2-H_2S_2O_8$ indukciós reakcióra

CSÁNYI LÁSZLÓ, MUCSI LÁSZLÓ és NÉMETH KÁROLY

Korábbi tájékozódó méréseink[1] világosan mutatták, hogy a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-rendszer oxidimetriás analízisekor fellépő indukciós hiba idegen anyagok jelenlétében lényegesen megváltozhat. A hatás pozitív és negatív irányú is lehet, egyes anyagok növelik, mások pedig csökkentik az indukált reakció mértékét. Ezért az idegen anyagok hatásának részletesebb tanulmányozása mind analitikai, mind pedig szervetlen-kémiai szempontból is érdekesnek ígérkezett.

Kísérleti rész

Az előző közleményben[2] részletesen leírtuk, hogy az egyes kísérleti feltételek mi módon befolyásolják az indukciós hibát. Ennek birtokában az idegen anyagok hatásának tanulmányozásához olyan kísérleti körülményeket választhattunk, amelyek egyrészt a pontosság érdekében elég nagy hibát, másrészt kielégítő reprodukálhatóságot biztosítottak. A méréseket a következő módon végeztük: 250 ml-es Erlenmeyer-lombikba 5 ml 2%-os salétromsavat és 10 ml 0,1 n peroxi-dikénsavat mértünk, majd hozzáadtuk a 60 ml-es kezdeti térfogat beállításához szükséges mennyiségű desztillált vizet. Ezután bemértük a vizsgált sóoldatot és végül, közvetlenül a titrálás megkezdése előtt 10 ml 0,1 n hidrogén-peroxidot adtunk az oldathoz. Ezután erőteljes rázogatás közben, állandó titrálási sebesség betartásával, amelyet a büretta csapjára szerelt ütköző segítségével biztosítottunk, a hidrogén-peroxidot permanganáttal megtitráltuk. A titrálás időtartama minden mérésnél 120 ± 10 mp volt. Kezdetben a hidrogén-peroxid mérése után a peroxi-diszulfát-ionok mennyiségét is meghatároztuk. Az alkalmazott módszer leírása egy korábbi közleményünkben[3] található. Méréseink szerint a $H_2S_2O_8$-hiba minden esetben megegyezett a H_2O_2-hiba értékével, ezért a közreadott táblázatokban a peroxi-diszulfát analízisének eredményét külön nem tüntetjük fel.

A mérésekhez használt anyagok p. a. minőségű vegyszerek voltak. Egyes esetekben az anyagok tisztítása a p. a. minősítés ellenére is szükségessé vált. A szokásos módszerek mellett, ha az anyag minősége ezt megengedte, a *D'Ans* és *Matter*[4] által javasolt aktív magnézium-hidroxidos tisztítási módszert is alkalmaztuk.

1. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	ΔH_2O_2, ml
Li_2SO_4	0,00	10,10	9,29	0,81
	0,075	10,10	9,29	0,81
	0,15	10,10	9,30	0,80
	0,45	10,10	9,35	0,75
	0,75	10,10	9,43	0,67
Na_2SO_4	0,00	10,09	9,25	0,84
	0,055	10,09	9,27	0,82
	0,110	10,09	9,28	0,81
	0,330	10,09	9,33	0,76
	0,550	10,09	9,38	0,71
K_2SO_4	0,00	9,97	9,12	0,85
	0,048	9,97	9,12	0,85
	0,096	9,97	9,15	0,82
	0,288	9,97	9,24	0,73
	0,480	9,97	9,26	0,71
$(NH_4)_2SO_4$	0,00	10,05	9,20	0,85
	0,063	10,05	9,39	0,66
	0,126	10,05	9,44	0,61
	0,378	10,05	9,57	0,48
	0,630	10,05	9,76	0,29

Kísérleti eredmények

Méréseink szerint az alkálifémionok az indukciós hibát kismértékben csökkentik (1. táblázat).

Az alkáliföldfém-ionok az indukciós hiba csökkenését okozzák (2. táblázat).

2. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	ΔH_2O_2, ml
$Ca(NO_3)_2$	0,00	9,25	8,55	0,70
	0,035	9,25	8,55	0,70
	0,070	9,25	8,70	0,55
	0,210	9,25	8,75	0,50
	0,350	9,25	8,80	0,45
$Sr(NO_3)_2$	0,00	10,05	9,30	0,75
	0,038	10,05	9,40	0,65
	0,076	10,05	9,50	0,55
	0,228	10,05	9,65	0,40
	0,380	10,05	9,70	0,35
$Ba(NO_3)_2$	0,00	9,25	8,45	0,80
	0,030	9,25	8,60	0,65
	0,060	9,25	8,70	0,55
	0,180	9,25	8,75	0,50
	0,30	9,25	8,80	0,45

A cinkcsoport elemei a legkülönbözőbb tisztítási módszerek alkalmazása után is növelték az indukciós hibát (3. táblázat).

A bórsav, az alumínium(III)-, a tallium(III)- és cérium(III)-szulfát az indukciós hibát alig befolyásolták, illetve kismértékben csökkentették (4. táblázat).

Az ón(IV)- és az ólom(II)-nitrát, a nátrium-metaszilikát az indukciós hibát csökkentik. Az arzenátionok, valamint a bizmut(III)-nitrát ugyancsak a hiba csökkenését eredményezik (5. táblázat).

A szulfát- és a szelenátionok hibacsökkentő hatással rendelkeznek. A króm(III)-szulfát, a nátrium-molibdenát, -volframát, valamint -vanadát hasonlóképpen hibacsökkenést idéznek elő (6. táblázat).

A mangán(II)ionok, különösen nagyobb mennyiség alkalmazásakor, erős hibacsökkentő hatással rendelkeznek. A vas(III)ionok viszont hiba-

[1] *Csányi L. J.* és *Solymosi F.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *13.* 19. 1957.

[2] *Csányi L. J.* és *Bátyai J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 103. 1963.

[3] *Csányi L. J.* és *Solymosi F.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *13.* 257. 1958.

[4] *J. D'Ans* und *Matter, J.*: Angew. Chemie, *64.* 448. 1952.

növekedést okoznak. Különösen nagy a vas(III)-ionok hatása akkor, ha az kisebb mennyiségben vas(II)ionokat is tartalmaz (7. táblázat).

3. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
$BeSO_4$	0,00	10,07	9,35	0,72
	0,0235	10,07	9,10	0,97
	0,0470	10,07	8,90	1,17
	0,0705	10,07	8,60	1,47
	0,0940	10,07	8,25	1,82
	0,2820	10,07	8,05	2,02
$Mg(NO_3)_2$	0,00	10,10	9,50	0,60
	0,030	10,10	9,65	0,45
	0,060	10,10	9,70	0,40
	0,180	10,10	9,75	0,35
	0,300	10,10	9,85	0,25
$ZnSO_4$ (Chinoin p. a..)	0,00	10,10	9,35	0,75
	0,028	10,10	8,65	1,45
	0,056	10,10	8,35	1,75
	0,168	10,10	8,15	1,95
	0,280	10,10	7,90	2,20
$ZnSO_4$ (Merck p. a.)	0,00	10,10	9,35	0,75
	0,028	10,10	9,15	0,95
	0,056	10,10	9,00	1,10
	0,168	10,10	8,85	1,25
	0,280	10,10	8,70	1,40
$CdSO_4$	0,00	10,23	9,57	0,66
	0,037	10,23	9,55	0,68
	0,074	10,23	9,53	0,70
	0,222	10,23	9,48	0,75
	0,370	10,23	9,43	0,80
$Hg(NO_3)_2$	0,00	10,23	9,56	0,67
	0,025	10,23	9,45	0,78
	0,050	10,23	9,40	0,83
	0,150	10,23	9,37	0,86
	0,250	10,23	9,32	0,91

4. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
H_3BO_3	0,00	10,05	9,37	0,68
	0,133	10,05	9,40	0,65
	0,266	10,05	9,43	0,62
	0,798	10,05	9,45	0,60
	1,330	10,05	9,50	0,55
$Al_2(SO_4)_3$	0,00	9,82	8,97	0,85
	0,023	9,82	8,98	0,84
	0,046	9,82	8,97	0,85
	0,138	9,82	8,97	0,85
	0,230	9,82	8,97	0,85
$Tl(SO_4)_3$	0,00	10,05	9,35	0,70
	0,010	10,05	9,37	0,68
	0,020	10,05	9,37	0,68
	0,060	10,05	9,37	0,68
	0,100	10,05	9,40	0,65
$Ce_2(SO_4)_3$	0,00	10,08	9,40	0,68
	0,010	10,08	9,43	0,65
	0,020	10,08	9,45	0,63
	0,040	10,08	9,48	0,60
	0,050	10,08	9,52	0,56
	0,100	10,08	9,55	0,53
	0,250	10,08	9,75	0,33

5. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
$Sn(NO_3)_4$	0,00	10,05	9,33	0,72
	0,021	10,05	9,45	0,60
	0,042	10,05	9,60	0,45
	0,126	10,05	9,75	0,30
	0,210	10,05	9,87	0,18
$Pb(NO_3)_2$	0,00	10,05	9,35	0,70
	0,025	10,05	9,55	0,50
	0,050	10,05	9,68	0,37
	0,150	10,05	9,76	0,29
	0,250	10,05	9,85	0,20
Na_2SiO_3	0,00	10,07	9,35	0,72
	0,029	10,07	9,45	0,62
	0,058	10,07	9,65	0,42
	0,174	10,07	9,80	0,27
	0,290	10,07	9,95	0,12
Na_2HAsO_4	0,00	10,05	9,35	0,70
	0,026	10,05	9,45	0,60
	0,052	10,05	9,50	0,55
	0,156	10,05	9,65	0,40
	0,260	10,05	9,70	0,35
$Bi(NO_3)_3$	0,00	10,05	9,30	0,75
	0,0167	10,05	9,40	0,65
	0,0334	10,05	9,50	0,55
	0,1002	10,05	9,57	0,48
	0,1670	10,05	9,63	0,42

6. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
Na_2SO_4	0,00	10,09	9,25	0,84
	0,055	10,09	9,27	0,82
	0,110	10,09	9,28	0,81
	0,330	10,09	9,33	0,76
	0,550	10,98	9,38	0,71
Na_2SeO_4	0,00	9,97	9,25	0,72
	0,044	9,97	9,27	0,70
	0,088	9,97	9,35	0,62
	0,264	9,97	9,45	0,52
	0,440	9,97	9,56	0,41
$Cr_2(SO_4)_3$	0,00	10,10	9,35	0,75
	0,021	10,10	9,40	0,70
	0,042	10,10	9,47	0,63
	0,126	10,10	9,54	0,56
	0,210	10,10	9,63	0,47
Na_2MoO_4	0,00	9,93	9,25	0,68
	0,034	9,93	9,70	0,23
	0,068	9,93	9,78	0,15
	0,204	9,93	9,84	0,09
	0,340	9,93	9,96	0,07
Na_2WO_4	0,00	10,06	9,35	0,71
	0,028	10,06	9,45	0,61
	0,056	10,06	9,57	0,49
	0,168	10,06	9,63	0,43
	0,280	10,06	9,68	0,38
$NaVO_3$	0,00	9,97	9,25	0,72
	0,034	9,97	9,30	0,67
	0,068	9,97	9,45	0,52
	0,102	9,97	9,57	0,40
	0,136	9,97	9,65	0,32
	0,272	9,97	9,75	0,22

7. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
$Mn(NO_3)_2$	0,00	9,85	8,95	0,90
	0,033	9,85	9,10	0,75
	0,066	9,85	9,25	0,60
	0,198	9,85	9,30	0,55
	0,330	9,85	9,55	0,30
$MnSO_4$	0,00	10,10	9,35	0,75
	0,036	10,10	9,70	0,40
	0,072	10,10	9,85	0,25
	0,216	10,10	9,90	0,20
	0,360	10,10	—	—
$Fe(SO_4)_3$	0,00	10,15	9,45	0,70
	0,010	10,15	9,40	0,75
	0,020	10,15	9,35	0,80
	0,040	10,15	9,20	0,95
	0,060	10,15	9,13	1,02
	0,080	10,15	9,02	1,13
	0,120	10,15	8,90	1,25
	0,160	10,15	8,75	1,40
60% $Fe_2(SO_4)_3$ + 40% $FeSO_4$	0,00	10,10	9,35	0,75
	0,003	10,10	7,75	2,35
	0,0060	10,10	6,25	3,85
	0,012	10,10	4,05	6,05
	0,018	10,10	1,70	8,40
	0,0240	10,10	1,08	9,02
	0,030	10,10	2,00	8,10
	0,063	10,10	5,82	4,28
	0,160	10,10	7,25	2,85

A komplexben kötött vasionok hatása az akvofémionokéval ellentétes. Így pl. a vas(II)-tri-o-fenantrolin (ferroin), valamint a vas(III)-cianid-komplex erősen csökkenti az indukciós hibát (8. táblázat).

8. táblázat

	Csepp	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
Ferroin	0	10,07	9,35	0,72
	1	10,07	9,80	0,27
	3	10,07	10,00	0,07
	5	10,07	10,05	0,02
	Konc., mól/l			
$K_3[Fe(CN)_6]$	0,00	10,10	9,35	0,75
	0,025	10,10	9,40	0,70
	0,050	10,10	9,47	0,63
	0,100	10,10	9,52	0,58
	0,250	10,10	9,56	0,54

Ozmium-tetroxid jelenlétében érdekes hatást tapasztaltunk: a H_2O_2-hiba erősen megnövekedett, a $H_2S_2O_8$-hiba viszont csökkent. További kísérleteink világosan mutatták (ezekről későbbi közleményben fogunk részletesen beszámolni), hogy az ozmiumsav peroxi-diszulfát távollétében is jelentős hibát okoz. Ezért, ha a H_2O_2-hibát növelő hatástól eltekintünk, azt mondhatjuk, hogy az ozmiumsav a H_2O_2—$H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakciót gátolja (9. táblázat).

9. táblázat

0,01 M OsO_4, csepp	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
0	10,10	9,35	0,75
1	10,10	7,95	2,15
2	10,10	7,35	2,75
4	10,10	6,95	3,15
6	10,10	6,55	3,55
8	10,10	6,25	3,85
10	10,10	5,95	4,15

0,01 M OsO_4, csepp	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml	* Talált 0,1 n H_2O_2, ml	*ΔH_2O_2, ml
0	10,10	9,40	0,70	0,65	10,10	—
2	10,10	7,50	2,60	0,35	7,93	2,17
4	10,10	6,75	3,25	0,18	7,01	3,09
6	10,10	6,45	3,65	0,10	6,70	3,40
8	10,10	6,20	3,90	0,05	6,25	3,85

* $H_2S_2O_8$ távollétében nyert adatok.

A kobalt(II)-, a nikkel(II)ionok az indukciós hibát csökkentik. Hasonló a hatása az UO_2^{2+}-ionoknak is. A réz(II)- és az ezüst(I)ionok viszont az indukciós hibát növelik. A réz(II)ionok hatásának részletesebb ismertetésére a következő közleményben még visszatérünk (10. táblázat).

10. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	ΔH_2O_2, ml
$CoSO_4$	0,00	10,10	9,35	0,75
	0,0296	10,10	9,43	0,67
	0,0592	10,10	9,47	0,63
	0,1776	10,10	9,55	0,55
	0,2960	10,10	9,63	0,47
$Ni(NO_3)_2$	0,00	10,15	9,35	0,80
	0,026	10,15	9,40	0,75
	0,052	10,15	9,45	0,70
	0,162	10,15	9,53	0,62
	0,260	10,15	9,60	0,55
$UO_2(NO_3)_2$	0,00	9,93	9,25	0,68
	0,008	9,93	9,75	0,18
	0,016	9,93	9,80	0,13
	0,032	9,93	9,86	0,07
	0,064	9,93	9,90	0,03
$CuSO_4$	0,00	10,15	9,35	0,70
	0,000066	10,15	4,90	5,25
	0,00066	10,15	4,55	5,60
	0,0033	10,15	4,25	5,90
	0,0066	10,15	4,00	6,15
	0,0165	10,15	3,78	6,37
	0,033	10,15	4,70	5,45
	0,066	10,15	5,20	4,95
	0,198	10,15	6,20	3,95
	0,330	10,15	7,80	2,35
$AgNO_3$	0,00	9,76	9,05	0,71
	0,000096	9,76	8,75	1,01
	0,00096	9,76	8,35	1,41
	0,0096	9,76	7,95	1,81
	0,048	9,76	7,50	2,26
	0,096	9,76	6,40	3,36
	0,288	9,76	4,25	5,51
	0,480	9,76	3,25	6,51

A halogenidionok közül a fluorid hibanövelő, míg a klorid-, a bromid- és a jodidionok hibacsökkentő hatással rendelkeznek (11. táblázat).

11. táblázat

	Konc., mól/l	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml
		0,1 n H_2O_2, ml		
NaF	0,00	10,06	9,41	0,65
	0,0015	10,06	9,39	0,67
	0,0039	10,06	9,37	0,69
	0,0078	10,06	9,33	0,73
	0,0234	10,06	9,10	0,96
	0,039	10,06	8,89	1,17
NaCl	0,00	10,05	9,36	0,69
	0,029	10,05	9,55	0,50
	0,145	10,05	9,90	0,15
	0,290	10,05	10,05	0,00
NaBr	0,00	9,99	9,28	0,71
	0,0009	9,99	9,40	0,59
	0,0018	9,99	9,45	0,54
	0,0044	9,99	9,58	0,41
	0,0090	9,99	9,65	0,34
	0,0180	9,99	9,75	0,24
	0,0600	9,99	9,90	0,09
NaJ	0,00	9,99	9,27	0,72
	0,0011	9,99	9,82	0,17
	0,0035	9,99	9,96	0,03

Eredményeinket összegezve megállapíthatjuk, hogy a vizsgált ionok hatásuk alapján két csoportba sorolhatók:

I. Az indukciós hibát növelik: réz(II)-, ezüst(I)-, berillium(II)-, cink(II)-, kadmium(II)-, higany(II)-vas(III)ionok. Az anionok közül a fluorid rendelkezik hibanövelő hatással.

II. A hibát csökkentik: lítium-, nátrium-, kálium-, magnézium-, kalcium-, stroncium-, bárium-, ón(IV)-, ólom(II)-, bizmut(III)-, króm(III)-, cérium(III)-, alumínium(III)-, tallium(III)-, kobalt(II)-, nikkel(II)ionok. Az anionok közül a metaszilikát, foszfát, arzenát, szulfát, szelenát, molibdenát, volframát, borát és ferri-cianid.

Erős hibacsökkentő hatással rendelkeznek az ammónium-, az uranil-, a mangán(II)ionok; az anionok közül pedig a klorid-, bromid- és a jodid-, valamint az acetátionok.

Az itt ismertetett hatások magyarázatával egy későbbi közleményben foglalkozunk.

Összefoglalás

Az idegen ionoknak a $H_2O_2-H_2S_2O_8-KMnO_4$- [illetve $-Ce(SO_4)_2$] rendszerben fellépő indukciós reakcióra gyakorolt hatását megvizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy a) az ezüst(I)-, a réz(III)- és a vas(III)ionok az indukciós hibát növelik, míg b) az alkáli-, alkáliföldfém-ionok, az ón(IV)-, az ólom(II)- és néhány átmenetifém-ion [króm(III)-, nikkel(II)-, kobalt(II)-, cérium(III)-, a molibdenát- és a volframátionok] az indukciós reakciót csökkentik.

Induced reactions within the peroxy compounds, II. Effect of foreign substances on the induced reaction between $H_2O_2-H_2S_2O_8$. *L. J. Csányi, L. Mucsi* and *K. Németh*

The effect of foreign ions on the induced reaction occurring in the $H_2O_2-H_2S_2O_8-KMnO_4$ [and $-Ce(SO_4)_2$, resp.] system was studied and found that the induced error is increased by silver(I), copper(II) and iron(III) ions, while decreased by alkali-, alkali earth metal ions, tin(IV), lead(II), chromium(III), nickel(II), cobalt(II), cerium(III), molybdate and tungstate ion and especially by halide ions.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VI. 30.

Indukciós reakciók a peroxivegyületek körében, III.

A réz(II)ionok hatása a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakcióra

CSÁNYI LÁSZLÓ, BÁTYAI JENŐ és SOLYMOSI FRIGYES

Korábbi közleményeinkben ismertettük a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakció lényegesebb tulajdonságait[1], valamint az idegen anyagok hatását az említett reakcióra[2]. Jelen dolgozatban külön tárgyaljuk a réz(II)ionok hatásának tanulmányozása során elért eredményeinket. Ez a kérdés amellett, hogy közelebb vezethet az indukciós reakció mechanizmusának feltárásához, azért is érdekes, mert eddig az irodalomban nem található példa az indukciós reakciók katalízisére vonatkozólag.

[1] *Csányi L.* és *Bátyai J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 103. 1963.

[2] *Csányi L., Mucsi L.* és *Németh K.*: Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 107. 1963.

Kísérleti rész

A mérésekhez használt 0,1 n hidrogén-peroxid-oldatot stabilizátormentes Merck-féle Perhydrolból, a 0,1 n kálium-peroxi-diszulfát-oldatot Merck p. a. N-mentes anyagból készítettük. A mérőoldatként használt 0,1 n cérium(IV)-szulfát, valamint 0,1 n arzénessavoldat p. a. anyagokból a szokásos módon készült.

A mérések kivitele: 10 ml kb. 0,1 n hidrogén-peroxid-oldatot 5 ml 20%-os kénsavval megsavanyítottunk, hozzámértünk 10 ml 0,1 n kálium-peroxi-diszulfát-oldatot és a térfogatot 40 ml-re kiegészítettük. A rézionokat is tartalmazó próbáknál megfelelő töménységű réz(II)-szulfát-törzsoldatot használtunk, és gondosan ügyeltünk arra, hogy a kezdeti térfogat mindig 40 ml maradjon. Ezután élénk kevergetés közben a hidrogén-peroxidot 1 csepp 0,025 m ferroin indikátor jelenlétében cérium(IV)-szulfáttal megtitráltuk. A titrálás sebességét állandó értéken tartottuk, amelyet a büretta csapjára szerelt ütközővel biztosítottunk. A titrálás ideje minden mérésnél 120 ± 10 mp volt.

Méréseink más részénél (fordított titrálások) cérium-(IV)-szulfátot és peroxi-diszulfátot öntöttünk össze, és azt titráltuk meg kb. 0,1 n hidrogén-peroxid-oldattal. A savkoncentráció, valamint a próbák kezdeti térfogata az előzőekével megegyezett. A hidrogén-peroxid, illetve cérium-(IV)-szulfát megmérése után az oldat peroxi-diszulfát-tartalmát is meghatároztuk. A mérési eljárást korábbi közleményünkben[3] ismertettük.

Kísérleti eredmények

I. *Egyenes titrálások*

Az 1. táblázat adatai szerint a réz(II)ionok növekvő mennyiségének hatására nő az indukciós hiba. A növekedés kezdetben gyors, majd egyre inkább csökken, és végül kb. 10 mg/próba rézionmennyiségtől kezdve a hiba nem változik. Mint látható, a H_2O_2-hiba és a $H_2S_2O_8$-hiba értékek gyakorlatilag megegyeznek.

A titrált oldat savkoncentrációjának növelésével az indukciós hiba csökken (3. táblázat).

A titrálás sebességének csökkentése az indukciós hibát növeli (4. táblázat).

A titrált oldat térfogatának növelésekor — ha az oldat sav- és réz(II)ion-koncentrációját állandó értéken tartjuk — a hiba növekszik (5. táblázat).

Ha a meghatározandó oldathoz cérium(III)-nitrátot adunk, a hiba a koncentráció emelésével kismértékben növekszik (6. táblázat).

Fluoridionok hozzáadásakor a hiba növekszik, klorid-, bromid- és jodidionok alkalmazásakor viszont csökken (7. táblázat).

Ha a meghatározandó oldat hidrogén-peroxidon és peroxi-diszulfáton kívül még arzénessavat is tartalmaz, a hibák értéke jelentősen megváltozik.

1. táblázat

Cu, mg	Bemért	Talált	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$ ml
	0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml			
—	8,58	7,93	9,29	8,62	0,65	0,67
0,3978	8,58	7,70	9,29	8,43	0,88	0,86
0,7956	8,58	7,20	9,29	7,88	1,38	1,41
1,5912	8,58	6,99	9,29	7,67	1,59	1,62
3,1824	8,58	6,82	9,29	7,51	1,76	1,78
6,366	8,58	6,36	9,29	7,09	2,22	2,20
7,9572	8,58	6,28	9,29	6,92	2,30	2,37
9,9462	9,58	6,23	9,29	6,88	2,35	2,41
12,732	9,58	6,28	9,29	6,88	2,30	2,41
19,098	8,58	6,23	9,29	6,92	2,35	2,37
25,464	8,58	6,28	9,29	6,88	2,30	2,41

Állandó peroxi-diszulfát mellett a hidrogén-peroxidnak, állandó hidrogén-peroxid-koncentráció mellett a peroxi-diszulfátnak a mennyiségét változtatva egyaránt nő az indukciós hiba (2. táblázat).

A H_2O_2-hiba értéke erősen csökken, a $H_2S_2O_8$-hiba értéke változatlan marad, és hibás lesz az arzenit mennyisége is (8. táblázat). Az As_2O_3-hiba értéke a H_2O_2-hiba és a $H_2S_2O_8$-hiba értékének összegével egyezik.

2. táblázat

Bemért	Talált	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml			
1,65	0,84	7,86	7,19	0,81	0,67
2,48	1,60	7,86	6,94	0,88	0,92
3,31	2,30	7,86	6,87	1,01	0,99
4,14	3,05	7,86	6,77	1,09	1,09
4,97	3,64	7,86	6,64	1,33	1,22
6,63	5,10	7,86	6,19	1,53	1,67
8,29	6,73	7,86	6,09	1,56	1,77
11,60	9,54	7,86	5,91	2,06	1,95
13,25	11,05	7,86	5,84	2,20	2,02
14,91	12,76	7,86	5,72	2,15	2,14
16,57	14,27	7,86	5,69	2,30	2,17
8,87	8,24	1,61	0,92	0,63	0,69
8,87	7,87	3,21	1,93	1,00	1,28
8,87	7,45	4,82	3,31	1,42	1,51
8,87	7,19	6,43	4,64	1,68	1,79
8,87	6,95	8,03	5,80	1,92	2,23
8,87	6,36	11,24	8,50	2,51	2,74
8,87	6,11	12,85	9,92	2,76	2,93
8,87	6,02	14,46	11,60	2,85	2,86
8,87	5,77	16,07	12,93	3,10	3,14

Minden próba 2,38 mg réz(II)iont tartalmaz.

[3] *Csányi L. J.* és *Solymosi F.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *13*. 257. 1958.

3. táblázat

20%-os H_2SO_4, ml	Bemért	Talált	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
	0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml			
3	8,33	6,03	7,87	5,65	2,30	2,22
5	8,33	6,57	7,87	6,03	1,76	1,84
10	8,33	6,65	7,87	6,15	1,68	1,72
15	8,33	6,86	7,87	6,44	1,47	1,43
20	8,33	6,99	7,87	6,44	1,34	1,43

4. táblázat

Idő, mp	Bemért	Talált	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
	0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml			
20	8,47	6,61	7,99	6,13	1,86	1,86
35	8,47	6,56	7,99	6,13	1,91	1,86
39	8,47	6,52	7,99	6,04	1,95	1,95
70	8,47	6,47	7,99	6,00	2,00	1,99
120	8,47	6,42	7,99	5,90	2,05	2,09
245	8,47	6,32	7,99	5,82	2,15	2,17
289	8,47	6,27	7,99	5,79	2,20	2,20
363	8,47	6,22	7,99	5,72	2,25	2,27

Minden próba 2,38 mg réz(II)iont tartalmaz.

5. táblázat

Térf., ml	Bemért	Talált	Bemért	Talált	Cu, mg	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
	0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml				
25	6,28	1,53	8,64	7,16	7,95	1,53	1,48
50	6,28	1,73	8,64	7,00	15,90	1,73	1,64
100	6,28	1,96	8,64	6,72	31,80	1,96	1,92
150	6,28	2,12	8,64	6,56	47,70	2,12	2,08
200	6,28	2,18	8,64	6,52	63,60	2,18	2,12

6. táblázat

$Ce(NO_3)_3 . 6 H_2O$ g	Bemért	Talált	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
	0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml			
—	9,63	7,50	9,75	7,52	2,13	2,23
0,086	9,63	7,50	9,75	7,50	2,13	2,25
0,086	9,63	7,45	9,75	7,52	2,18	2,23
0,434	9,63	7,42	9,75	7,40	2,21	2,35
0,434	9,63	7,40	9,75	7,42	2,23	2,33
0,860	9,63	7,28	9,75	7,20	2,35	2,55
1,500	10,20	7,30	9,60	—	2,90	—
2,170	9,63	6,50	9,75	—	3,13	—
2,170	9,63	6,50	9,75	6,50	3,13	3,25

Minden próba 12,732 mg réz(II)iont tartalmaz.

II. *Fordított titrálások*

Amint a 9. táblázatból kitűnik, fordított titrálást végezve, a hidrogén-peroxid mennyiségét gyakorlatilag pontosan nyerjük, ellenben hiba lép fel a peroxi-diszulfátban. Arzenit jelenlétében a H_2O_2-hiba kissé megnő, a $H_2S_2O_8$-hiba változatlan marad, egyenes titrálásoknál a H_2O_2- és a $H_2S_2O_8$-hibák összegével megegyezik. Réz(II)ionok jelenlétében tekintélyesen megnő a cérium(IV)-re fogyott hidrogén-peroxid mennyisége, a peroxi-diszulfátot pedig nagyobb negatív hibával kapjuk. Arzénessav hozzáadásakor a H_2O_2-hiba (túlfogyás) jelentősen csökken, és helyette negatív irányú As_2O_3-hiba jelentkezik, a $H_2S_2O_8$-hiba változatlan marad.

A savkoncentráció emelése fordított titrálások esetében is csökkenti az indukciós hibát (10. táblázat).

A titrálás sebességének változtatásakor az egyenes titrálásoknál tapasztaltakkal ellentétes eredményre jutunk. Ebben az esetben a titrálás sebességének csökkentésekor a hiba csökken (11. táblázat).

Az oldat hígításakor a hiba növekszik (12. táblázat).

7. táblázat

Fluorid, mg	Bemért	Talált	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
	0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml			
—	9,35	9,12	10,53	10,25	0,23	0,28
—	9,35	6,98	10,53	17,98	2,37	2,55
1,90	9,35	5,65	10,53	7,30	3,70	3,23
3,80	9,35	4,80	10,53	—	4,55	—
3,80	9,35	9,30	—	—	0,05	—
38,0	9,35	9,80	—	—	+0,45	—
38,0	9,35	2,83	10,53	3,90	6,52	6,63
3,80	9,35	3,21	10,53	4,45	6,14	6,08
1,90	9,35	4,03	10,53	5,15	5,32	5,38
0,95	9,35	5,03	10,53	6,20	4,32	4,43
19,00	9,35	3,05	10,53	4,15	6,30	6,38
28,50	9,35	2,88	10,53	4,05	6,47	6,48
Klorid, mmól/l						
—	10,03	7,85	11,73	9,53	2,18	2,20
0,570	10,03	8,60	11,73	10,18	1,43	1,55
2,850	10,03	9,50	11,73	11,08	0,53	0,65
5,700	10,03	9,65	11,73	11,20	0,38	0,53
Bromid, mmól/l						
0,250	10,03	8,95	11,73	10,63	1,08	1,10
1,250	10,03	9,40	11,73	11,08	0,63	0,65
2,500	10,03	9,75	11,73	11,58	0,28	0,15
Jodid, mmól/l						
0,157	10,03	9,05	11,73	10,85	0,98	0,88
0,785	10,03	9,45	11,73	11,28	0,58	0,45
1,570	10,03	10,00	11,73	12,65	0,03	+0,92

A próbák 12,73 mg réz(II)iont tartalmaznak, az első mérés kivételével.

8. táblázat

Sor-szám	Bemért	Talált	Bemért	Talált	Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml	ΔAs_2O_3, ml
	0,1 n H_2O_2, ml		0,1 n $K_2S_2O_8$, ml		0,1 n As_2O_3, ml				
1.	8,62	8,48	10,23	9,25	10,23	9,00	0,14	0,98	1,23
2.	8,62	8,20	10,23	8,49	10,23	8,03	0,42	1,74	2,20
3.	8,62	8,20	10,23	7,95	10,23	7,45	0,42	2,28	2,78
4.	8,62	8,16	10,23	7,63	10,23	7,18	0,46	2,60	3,05
5.	8,62	8,03	10,23	6,16	10,23	6,65	0,59	3,07	3,58
6.	8,81	8,30	9,83	6,38	10,23	6,28	0,51	3,44	3,95
7.	8,81	8,18	9,83	6,17	10,23	5,96	0,63	3,66	4,27
8.	8,81	8,03	9,83	5,69	10,23	5,31	0,78	4,14	4,92
9.	8,81	7,95	9,83	5,65	10,23	5,31	0,86	4,18	4,92

Sorszám:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Cu próba mg/	0,3978	0,7956	1,591	3,182	6,366	12,73	2546	50,92	63,65

A hidrogén-peroxid, valamint a peroxi-diszulfát koncentrációjának emelésekor a hiba egyaránt növekszik (13. táblázat).

A klorid-, bromid- és jodidionok hatására éppen úgy, mint az egyenes titrálásoknál, az indukciós hiba csökken. A fluoridionok itt is hibanövekedést okoznak (14. táblázat).

A cérium(III)ionok hozzáadásakor a hiba nem változik. Ferroin indikátor hatására az indukciós reakció mértéke csökken (15. táblázat).

III. *A titrálás alkalmával fellépő indukciós nehézségek*

Az egyenes titrálások során észrevettük, hogy még a leggondosabban végrehajtott végpont-meghatározás esetében is több csepp hidrogén-peroxidra volt szükség a ferroin redukciójához, azaz a legnagyobb óvatosság ellenére is látszólag túltitráltuk az oldatot. A jelenség azért feltűnő, mert potenciometrikus ellenőrzés segítségével megállapítottuk, hogy a ferroin az ekvivalenciapontot ez esetben is helyesen jelzi. Ha ezen megfigyelés

9. táblázat

Bemért 0,1 n $Ce(SO_4)_2$, ml	Fogyott 0,1 n H_2O_2, ml	Bemért (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	Talált (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	Bemért (0,1 n As_2O_3, ml)	Talált (0,1 n As_2O_3, ml)	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml	ΔAs_2O_3, ml	Ferroin, csepp
10,10	10,15	10,80	10,70	—	—	+0,05	—0,10	—	1
10,10	10,12	10,80	10,75	—	—	+0,02	—0,05	—	1
10,10	10,15	10,80	10,75	—	—	+0,05	—0,05	—	1
10,10	10,10	10,80	10,75	—	—	0,00	—0,10	—	1
10,10	10,15	10,80	10,75	—	—	+0,05	—0,05	—	—
10,10	10,20	10,80	10,75	—	—	+0,10	—0,05	—	—
10,10	10,15	10,80	10,70	—	—	+0,05	—0,10	—	—
10,10	10,12	10,80	10,78	—	—	+0,02	—0,02	—	—
10,10	9,92	10,80	10,60	10,20	9,75	—0,18	—0,20	—0,45	1
10,10	9,93	10,80	10,55	10,20	9,70	—0,17	—0,25	—0,50	1
10,10	9,90	10,80	10,40	10,20	9,80	—0,20	—0,40	—0,40	1
10,10	9,92	10,80	10,50	10,20	9,75	—0,18	—0,30	—0,45	1
10,10	9,90	10,80	10,65	10,20	9,80	—0,20	—0,15	—0,40	—
10,10	9,92	10,80	10,60	10,20	9,75	—0,18	—0,20	—0,45	—
10,10	9,95	10,80	10,70	10,20	9,85	—0,20	—0,10	—0,35	—
10,10	12,20	10,80	8,50	—	—	+2,10	—2,30	—	
10,10	12,15	10,80	8,60	—	—	+2,05	—2,20	—	
10,10	12,18	10,80	8,55	—	—	+2,08	—2,25	—	
10,10	12,30	10,80	8,50	—	—	+2,20	—2,30	—	
10,10	10,15	10,80	8,80	10,20	7,95	+0,05	—2,00	—2,25	
10,10	10,13	10,80	8,90	10,20	7,95	+0,03	—1,90	—2,25	
10,10	10,20	10,80	8,65	10,20	7,90	+0,10	—2,15	—2,30	
10,10	10,15	10,80	8,70	10,20	8,00	+0,05	—2,10	—2,20	

Minden próba 12,73 mg réz(II)iont tartalmaz.

10. táblázat

20% H_2SO_4, ml	Bemért 0,1 n $Ce(SO_4)_2$, ml	Fogyott 0,1 n H_2O_2, ml	Bemért (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	Talált (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
3	9,40	11,50	11,67	9,34	+2,10	—2,33
3	9,48	11,70	11,75	—	+2,22	—
5	9,48	11,50	11,75	—	+2,02	—
10	9,40	11,20	11,67	9,77	+1,80	—1,90
15	9,40	10,83	11,67	10,07	+1,43	—1,60
20	9,40	10,70	11,67	10,27	+1,30	—1,40
20	9,48	10,95	11,75	—	+1,47	—

12,73 mg réz/próba jelenlétében.

11. táblázat

Idő, mp	Bemért 0,1 n $Ce(SO_4)_2$, ml	Fogyott 0,1 n H_2O_2, ml	Bemért (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	Talált (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
35	10,20	12,35	10,75	8,50	+2,15	—2,25
30	10,20	12,40	10,75	8,45	+2,20	—2,30
35	10,23	12,45	10,55	8,20	+2,22	—2,35
28	10,23	12,40	10,55	—	+2,17	—
125	10,20	12,00	10,75	8,70	+1,80	—2,05
112	10,20	12,20	10,75	—	+2,00	—
121	10,23	12,25	10,55	7,95	+2,02	—2,60
250	10,20	12,15	10,75	8,70	+1,95	—2,05
278	10,23	11,95	10,55	8,72	+1,72	—1,83
585	10,20	11,87	10,75	9,05	+1,67	—1,70
550	10,23	11,88	10,55	8,85	+1,65	—1,70

12. táblázat

Térfogat, ml	Bemért 0,1 n $Ce(SO_4)_2$, ml	Fogyott 0,1 n H_2O_2, ml	Bemért 0,1 n $K_2S_2O_8$, ml	Talált 0,1 n $K_2S_2O_8$, ml	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
50	9,48	11,45	10,75	—	+1,97	—
50	9,48	11,50	10,75	—	+2,02	—
50	9,48	11,52	10,75	—	+2,04	—
100	9,48	11,68	10,75	—	+2,20	—
100	9,48	11,73	10,75	—	+2,25	—
200	9,48	12,05	10,75	—	+2,57	—
200	9,48	12,00	10,75	—	+2,52	—
300	9,48	12,38	10,75	—	+2,90	—
300	9,48	12,40	10,75	—	+2,92	—

12,73 mg réz/próba jelenlétében

13. táblázat

Bemért 0,1 n $Ce(SO_4)_2$, ml	Fogyott 0,1 n H_2O_2, ml	Bemért 0,1 n $K_2S_2O_8$, ml	Talált 0,1 n $K_2S_2O_8$, ml	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
2,47	3,45	12,77	11,65	+0,98	—1,12
4,95	6,35	12,77	11,20	+1,43	—1,57
9,90	12,00	12,77	10,55	+2,10	—2,22
19,80	22,35	12,77	10,25	+2,55	—2,52
49,50	52,40	12,77	—	+2,90	—
9,90	10,60	3,19	2,50	+0,70	—0,69
9,90	11,10	6,38	5,25	+1,20	—1,13
9,09	11,95	12,77	10,50	+2,05	—2,27
9,90	13,30	25,54	—	+3,40	—
9,90	16,50	63,85	—	+6,60	—

25,46 mg Cu/80 ml jelenlétében.

14. táblázat

Klorid, mmól/l	Bemért 0,1 n $Ce(SO_4)_2$, ml	Fogyott 0,1 n H_2O_2, ml	Bemért 0,1 n $K_2S_2O_8$, ml	Talált 0,1 n $K_2S_2O_8$, ml	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
—	10,00	12,10	11,80	9,55	+2,10	—2,25
0,570	10,00	11,15	11,80	10,65	+1,15	—1,15
2,850	10,00	10,60	11,80	11,20	+0,60	—0,60
5,700	10,00	10,48	11,80	11,20	+0,48	—0,60
Bromid, mmól/l						
0,250	10,00	10,90	11,80	10,75	+0,90	—1,05
1,250	10,00	10,55	11,80	11,15	+0,55	—0,65
2,500	10,00	10,35	11,80	11,60	+0,35	—0,20
Jodid, mmól/l						
0,157	10,00	10,60	11,80	—	+0,60	—
0,785	10,00	10,27	11,80	—	+0,27	—
1,570	10,00	10,05	11,80	—	+0,05	—

12,73 mg Cu/40 ml jelenlétében.

mellé állítjuk azt a tapasztalatot, hogy a ferroin az indukciós hibát erősen csökkenti, arra a következtetésre jutunk, hogy az indikátor a titrálás alatt összetett redoxiváltozást (részben irreverzibilis átalakulást is !) szenved. Különösen jól észlelhető ez, ha a hidrogén-peroxid mérését ferroin jelenlétében cérium(IV)-szulfát helyett permanganáttal hajtjuk végre. Ilyenkor, ha réz(II)ion is jelen van az oldat-

15. táblázat

$Ce(NO_3)_3 . 6\ H_2O$, g	Bemért 0,1 n $Ce(SO_4)_2$, ml	Fogyott 0,1 n H_2O_2, ml	Bemért (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	Talált (0,1 n $K_2S_2O_8$, ml)	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_2$, ml
—	10,30	12,40	11,80	—	+2,10	—
—	10,30	12,45	11,80	—	+2,16	—
0,086	9,40	11,50	11,76	—	+2,10	—
0,086	9,48	11,50	11,67	—	+2,02	—
0,434	10,30	12,50	11,80	9,50	+2,20	—2,30
0,520	9,40	11,60	11,67	9,34	+2,20	—2,33
0,868	9,40	11,55	11,67	—	+2,15	—
2,170	10,30	12,52	11,80	9,75	+2,22	—2,05

0,025 M ferroin, csepp	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	Bemért 0,1 n $K_2S_2O_8$, ml	ΔH_2O_2, ml
—	10,08	6,40	10,10	3,68
—	10,08	6,45	10,10	3,63
1	10,08	7,70	10,10	2,38
4	10,08	8,15	10,10	1,93
9	10,08	8,75	10,10	1,33

12,73 mg Cu/40 ml jelenlétében.

16. táblázat

Cu, mg	Ferroin, csepp	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	Bemért 0,1 n $H_2S_2O_8$, ml	ΔH_2O_2, ml	A, ml
12,73	—	10,01	5,95	10,25	—4,06	—
12,73	1	10,01	8,35	10,25	—1,66	0,60
6,36	1	10,01	8,45	10,25	—1,56	0,50
3,18	1	10,01	8,52	10,25	—1,49	0,47
2,55	1	9,50	8,20	10,25	—1,30	0,35
0,25	1	10,01	8,97	10,25	—1,04	0,12
12,73	1	10,01	9,98	—	—0,03	—

17. táblázat

Hozzáadott anyag, csepp	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	Bemért 0,1 n $H_2S_2O_8$, ml	ΔH_2O_2, ml
Cerimetriás mérés				
—	10,05	6,80	10,15	3,25
1 HCl (0,02 n)	10,05	6,98	10,15	3,07
1 ferroin	10,05	7,95	10,15	2,10
1 HCl + 1 cs. ferroin	10,05	8,10	10,15	1,95
1 fenatrolin-HCl	10,05	7,05	10,15	3,00
1 fenantrolin-NO_3	10,05	7,20	10,15	2,85
1 ” ”	10,05	7,15	10,15	2,90
1 ” ”	10,05	7,18	10,15	2,87
Permanganometriás mérés				
1 fenantrolin-HCl	10,05	6,00	10,15	4,05
1 ” ”	10,05	6,03	10,15	4,02
1 fenantrolin-NO_3	10,05	6,25	10,15	3,80
2 HCl (0,02 n)	10,05	6,20	10,15	3,85
2 ”	10,05	5,95	10,15	4,10
2 ”	10,05	5,90	10,15	4,15
	10,05	5,88	10,15	4,17

12,73 mg Cu/40 ml jelenlétében.

ban, a ferroin színe már a permanganátszín megjelenése előtt eltűnik. A 16. táblázatból kiderül, hogy a ferroin színváltása (pontosabban az indikátor teljes elszíntelenedése) és a permanganátszín megjelenése közötti különbség A (ml-ben kifejezve), annál nagyobb, minél több réz(II)ion van

jelen az oldatban. Ez azért érdekes, mert a réz-ionok peroxi-diszulfát távollétében, legfeljebb saját színük folytán zavarják a végpont megállapítását (a ferroin által jelzett végpont és a permanganát színének megjelenése gyakorlatilag egybeesik). Megemlítjük továbbá, hogy a ferroin színét még nagy mennyiségű erős redukálószerrel [mint pl. ón(II)-klorid vagy vas(II)-szulfát] sem sikerült előhívni; hasonlóképpen az sem eredményes, ha hosszabb időt engedünk (pl. 24 órát) a redukciónak. Ez világosan mutatja, hogy a ferroin az indukciós reakció alatt elvesztette indikátorsajátságát. Ugyanerre utal az a megfigyelés is, hogy az indikátorfesték elroncsolása után megszűnik a ferroinnak az indukciós reakcióra gyakorolt gátló hatása is.

A kérdés további tisztázása érdekében megvizsgáltuk azt is, hogy az indikátor inhibitor hatása magához a komplexhez vagy pedig a ligandummolekulához van-e kötve. Ezen vizsgálataink azt mutatták, hogy nemcsak a komplex, hanem a fenantrolinmolekula is gátlólag hat, de a komplex hatásosabb (17. táblázat).

A ferroin indikációnál fellépő jelenség a fordított titrálások alkalmával is megfigyelhető.

Vizsgálataink eredményét összegezve megállapíthatjuk, hogy az indukciós reakció tulajdonságait a réz(II)ionok jelenléte nem módosítja lényegesen, csupán az indukciós hiba nő meg jelentős mértékben. Ezért állítjuk, hogy a réz(II)ionok katalizálják az indukált reakciót. A ferroin indikátor irreverzibilis oxidációja arra mutat, hogy az indukciós reakció alatt igen erős oxidáló tulajdonságú köztitermékek keletkeznek, amelyek a rendkívül ellenálló indikátorfestéket részben vagy teljesen is elroncsolhatják.

Összefoglalás

Részletesen megvizsgáltuk a réz(II)ionoknak a $H_2O_2-H_2S_2O_8-KMnO_4$- [illetve $-Ce(SO_4)_2$] rendszerben fellépő indukciós reakcióra gyakorolt hatását, és megállapítottuk, hogy azok az indukciós reakció tulajdonságait nem változtatják meg, csupán erősen katalizálják az indukált változást.

Induced reactions within peroxy compounds, III. Effect of copper(II) ions on the induced reaction of the $H_2O_2-H_2S_2O_8$ system. *L. J. Csányi, J. Bátyai* and *F. Solymosi*

The effect of copper(II) ion exerted on the induced reaction occurring in the $H_2O_2-H_2S_2O_8-KMnO_4$ [and $-Ce(SO_4)_2$, resp.] system was examined in detail and found that cupric ions do not change the properties of induced reaction only strongly catalyze the induced change.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VI. 30.

Metanol és formaldehid egymás melletti meghatározása

LÉGRÁDI LÁSZLÓ

A formaldehid metanol mellett az oxidációs módszerek közül a lúgos hidrogén-peroxidos[1] és a lúgos jodometriás[2] módszerrel határozható meg. Az aldehidreakción alapuló eljárások közül a hidroxil-amin-klórhidrátos,[3] valamint a nátrium-szulfitos módszert[4] nem zavarja a metanol jelenléte.

A metanol formaldehid melletti meghatározására az irodalomban ismertetett módszerek közül az egyik feles ammóniával a formaldehidet hexametilén-tetraminná alakítja, a metanolt és a feles ammóniát ledesztillálja, majd kénsavas semlegesítés után az oldatot ismét ledesztillálja, és 50 ml-es párlatból fajsúlymeghatározást végez[5]. A meghatározáshoz nagy mennyiségű anyag szükséges, és a kétszeri desztilláció pontatlanná teszi az eljárást. Másik módszernél elegendő a formaldehidtartalmat, valamint az elegy fajsúlyát meghatározni[5]. Itt is nagy mennyiségű anyag szükséges az elemzéshez, és a metanolt csak közvetett úton számítjuk. A metanolra nézve szintén indirekt út a formaldehid és metanol együttes oxidációja krómsavval,[6] a formaldehid külön meghatározása mellett.

Azonban a formaldehid krómsavas oxidációja nem egészen egyértelmű, így a módszer nem is teljesen megbízható.

A metanol meghatározása megbízható módon acetilezéssel[7] vagy bikromátos oxidációval[8] történhet. Formaldehid jelenlétében végezve ezeket a módszereket, megállapítottuk, hogy az acetilező módszernél leforrasztott üvegcsőben végezve az acetilezést, a formaldehid mennyiségétől függ annak zavaró hatása. Az 1. táblázat a metanol acetilezéssel történő meghatározási eredményeit mutatja különböző formaldehidmennyiségek jelenlétében.

[1] *O. Blank* und *B. Finkenbeiner :* Ber., *31.* 2979. 1898.
[2] *Romijn :* Abs. Analyst., *22.* 221. 1897.
[3] *H. Schultes :* Angew. Chem., 47. 258. 1934.
[4] MNOSZ 1631—51 Formalin, ipari, Magyar Szabványügyi Hivatal, Budapest.
[5] *H. W. Homer :* Transactions and Communications, 213. 1941, aug.
[6] *O. Blank* und *H. Finkenbeiner :* Ber., *39.* 1326. 1906.
[7] *J. Thinius :* Anleitung zur Analyse der Lösungsmittel, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1957. 72. o.
[8] *P. Jaulmes* et *R. Mestres :* Chimie Analytique, *40.* 413. 1958.

1. táblázat

Formaldehid zavarása a metanol acetilezésénél

A kísérlet száma	Bemért		Talált
	formaldehid, g	metanol, g	metanol, %
1.	0,0126	0,1470	103,6
2.	0,0119	0,1424	104,6
3.	0,04115	0,1699	103,7
4.	0,0585	0,1070	116,0
5.	0,0734	0,1477	99,8
6.	0,08915	0,1266	98,5
7.	0,1410	0,1786	69,7
8.	0,4300	0,1706	40,7
9.	0,8670	0,1790	14,6

Kis mennyiségű formaldehid jelenlétében a metanoltartalom magasabbnak adódik a valódinál, mivel a formaldehid addicionálja az ecetsavanhidridet α-glikol képződése közben. Alacsony metanoltartalom pedig úgy jön létre, hogy a formaldehid hangyasavvá oxidálódik, ez a metanollal észtert képez, ezenkívül lehetőség van a formaldehid-dimetilacetál képződésére is. A megadott körülmények mellett a formaldehid és metanol egymáshoz viszonyított mennyisége szabja meg a reakció lefutását. Az 5. és 6. kísérlet szerint, ha a formaldehidtartalom a metanolnak 50—70%-a, akkor a metanoltartalmat növelő, valamint csökkentő reakciók egymást kompenzálják, s ennek következtében a formaldehid a metanoltartalomban változást nem okoz.

Azonban nemcsak a metanol és formaldehid egymáshoz viszonyított aránya, hanem még más tényezők, így pl. a metanol mennyisége is befolyással vannak az eredményre, ezért mint meghatározást még az említett szűk intervallumban sem alkalmazhatjuk.

A metanol bikromátos oxidációja formaldehid jelenlétében a számítottnál magasabb értéket adott, ezért más utat kellett keresni a metanol formaldehid melletti meghatározására. Ezt a feladatot oly módon szándékoztuk elvégezni, hogy a formaldehidet lúgos közegben hidrogén-peroxiddal oxidáltuk, ily módon a metanol nem oxidálódik. Hogy ezek után a metanolt meg tudjuk határozni, célszerűen bikromátos oxidációval, az oldatban levő egyéb oxidálható anyagokat, így a hidrogén-peroxid-felesleget és a formaldehid oxidációjával keletkezett formiátot el kell távolítani, de oly módon, hogy eközben a metanoltartalomban veszteség ne keletkezzék. Ezt a feladatot ioncserélő gyantával szándékoztuk megoldani. A feladat megoldásához a következő kérdések voltak tisztázandók:

1. A formaldehid hidrogén-peroxidos oxidációja metanol jelenlétében.

2. Hidrogén-peroxid megkötése ioncserélő gyantán.

3. Nátrium-formiát megkötése ioncserélő gyantán.

4. Metanol viselkedése ioncserélő gyantán.

1. A formaldehid hidrogén-peroxidos oxidációjánál 50 ml normál nátrium-hidroxid-oldat szükséges egy meghatározáshoz. Ha ioncserélő gyantával akarjuk eltávolítani az oxidáció után a nemkívánatos ionokat, a nátrium-hidroxiddal is számolni kell. Bár a nátrium-hidroxid jelenléte nem zavarná a metanol bikromátos oxidációját, de a nátrium-formiát megkötését ioncserélő gyantán zavarja. Ezért a nátriumionokat is el kell távolítani. 50 ml normál nátrium-hidroxid-oldat eltávolítására kb. 35 ml kationcserélő volna szükséges, ami a meghatározást igen megnehezítené és pontatlanná tenné. Ha a formaldehid hidrogén-peroxidos meghatározásánál az anyagmennyiségeket arányosan 1/10-re csökkentjük, akkor ezek a következők: 5 ml normál nátrium-hidroxid-oldat, 0,25 g formalin és 0,5 ml hidrogén-peroxid. Kísérleteink alapján a reakció jódszámlombikban mennyiségileg elvégezhető a következő anyagmennyiségekkel is: 3 ml normál nátrium-hidroxid-oldat, 0,2 g formalin és 0,3 g hidrogén-peroxid (30%-os). A reakció lejátszódása után az esetleg jelenlevő formaldehidet a fenil-hidrazinos színreakcióval mutattuk ki[9]. Halvány rózsaszínt kaptunk, ami 20—30 γ CH_2O-nak felel meg, ez a bemért formalin 2—3 ezreléke. A reakció tehát kvantitatívnak vehető ilyen kis anyagmennyiségekkel is.

A másik probléma ennél a reakciónál, hogy ilyen kis anyagmennyiségek esetében esetleg metanolveszteség lép fel. Ezért a formaldehid hidrogén-peroxidos oxidációját az előző kis anyagmennyiségek mellett leforrasztott üvegcsőben végeztük el. Az anyag összeöntésekor erős pezsgés van, ezért 20—30 perces várakozás után forrasztjuk csak le az üvegcsövet.

2. A hidrogén-peroxid ioncserélő gyantán való megkötésének, illetve elbomlásának vizsgálatához H^+ alakú szulfonált polisztirol kationcserélő és OH^- alakú erősen bázikus anioncserélő gyantát használtunk. Kb. 0,1—0,2 g hidrogén-peroxidot vittünk fel 3 ml konc. lúggal, illetve vízzel 5 ml gyantára, pár percig állni hagytuk rajta, majd vízzel átmostuk és kálium-permanganáttal titráltuk a meg nem kötött hidrogén-peroxidot. Ily módon azt kaptuk, hogy a kationcserélő semleges közegből 2,7%-át, lúgos közegből 6%-át, az anioncserélő pedig 95%-át kötötte meg lúgos és semleges közegből is a hidrogén-peroxidnak. Ha fele mennyiségű hidrogén-peroxidot mértünk be, a meg nem kötött rész mennyiségileg azonos volt, tehát itt már csak 90% volt a megkötött hidrogén-peroxid a kiindulási anyagra vonatkoztatva. Ez azt jelenti, hogy akármilyen mennyiségű hidrogén-peroxidot is akarunk az oldatból eltávolítani, egy bizonyos határon belül, egy kis mennyiség éspedig mindig ugyanaz a kis mennyiség nem kötődik meg. 5 ml gyanta esetében kb. 2 mg H_2O_2 (100%-os) nem kötődött meg a beméréstől függetlenül (0,1—0,5 g 30%-os H_2O_2). Esetünkben kétféleképpen járhatunk el. Vagy vakpróbát alkalmazunk, vagy teljesen eltávolítjuk az oldatból a hidrogén-peroxidot. 5 ml hidroxid alakú gyanta

[9] *Kersey, Maddocks* and *Johnson*: Analyst, *45*. 203. 1940.

0,5 g 30%-os hidrogén-peroxidot képes megkötni, de 2—3 mg (100%-os) megkötetlen marad, ez csak nagyobb mennyiségű gyanta (20 ml) alkalmazásával távolítható el teljesen. Célszerűbb a nagy mennyiségű gyanta helyett a vakpróbás módszert alkalmazni. A hidrogén-peroxid megkötése a hidroxid alakú gyantán oly módon történik, hogy a hidrogén-peroxid oxidálja az ioncserélő gyantát. A gyantán átjött oldatot bikromátos oxidációval vizsgálva azt találtuk, hogy az elfolyó oldatban gyantából származó lebomlástermék nincs, mely szintén bikromátot fogyasztana, mivel különböző mennyiségű hidrogén-peroxid esetében is azonos bikromátfogyást kaptunk, illetve nagyobb mennyiségű gyantánál, ahol a hidrogén-peroxid teljesen megkötődött, bikromátfogyás már nem volt.

3. A nátrium-formiátnak, mely a formaldehid oxidációjaként keletkezik, lúgos közegből való megkötése ioncserélő gyantán csak kismértékű, ezért előzőleg a nátriumiont kationcserélővel el kell távolítani. 3 ml normál nátrium-hidroxid-oldat és 0,17 g nátrium-formiát/5 ml oldat megkötésére a legmegfelelőbbnek találtuk 6 ml hidrogén alakú kationcserélő és 8 ml hidroxid alakú anioncserélő együttes alkalmazását. Hidroxid helyett klorid alakú anioncserélő nem kötötte meg a formiátot. A 8 ml hidroxid alakú gyanta nagy feleslegben van a formiát számára, a számított kb. 2,5 ml lenne, azonban a formiát megkötés ezen nem volna teljes, másrészt ez a felesleg szolgál a hidrogén-peroxid megkötésére.

4. A metanol hidroxid alakú gyantán bizonyos mértékben adszorbeálódik. 5 ml hidroxidgyanta 0,02 g metanolból lúgos közegben átengedve, majd 20 ml hideg vízzel mosva, 20%-ot köt meg, ugyanilyen körülmények között klorid alakú gyanta csak 10%-ot. A metanol megkötésének veszélye szempontjából célszerűbb volna tehát kloridgyantát alkalmazni, de a formiát megkötés ezen nagyon nehezen megy. Forróvizes mosással viszont a hidroxidgyantáról is lemosható a metanol. 6 ml hidrogén alakú kationcserélő és 8 ml hidroxid alakú anioncserélő együttes alkalmazásánál vizsgálva a metanol adszorpcióját, megállapítottuk, hogy 0,09 g metanol 15 perc állás után a gyantáról 100 ml forró vízzel teljesen lemosható.

A metanol formaldehid melletti meghatározását tehát oly módon végeztük el, hogy a formaldehid és metanol elegyet lúgos hidrogén-peroxiddal bombacsőben oxidáltuk, majd az oldatot hidrogén alakú kationcserélőt és hidroxid alakú anioncserélőt tartalmazó oszlopra mostuk. Az oldat átengedése után a gyantát forró vízzel mostuk, az átjövő oldat metanoltartalmát pedig bikromátos oxidációval határoztuk meg. Párhuzamosan vakpróbát is kell végezni. A mérési eredményeket a 2. táblázat tartalmazza. A mérések eltérése nem nagyobb 2%-nál.

2. táblázat

Metanol meghatározása formaldehid mellett

Kísérlet száma	H_2O_2-felesleg, %	Gyanta szemcsemérete, mm	Metanol %	
			CH_2O nélkül	CH_2O mellett
1.	50	0,4—0,8	97,8	98,2
2.	12,5	0,4—0,8	97,8	97,0
3.	30,0	0,4—0,8	97,8	96,0
4.	30,0	0,2—0,5	99,1	99,5
5.	50,0	0,2—0,5	96,08	95,84
6.	12,5	0,2—0,5	96,15	97,88

Kísérleti rész

Használt oldatok, vegyszerek:
normál nátrium-hidroxid-oldat,
hidrogén-peroxid, 30%-os, p. a.,
0,36 normál kálium-bikromát-oldat,
65%-os kénsav,
0,1 normál nátrium-tioszulfát-oldat,
kálium-jodid p. a.,
keményítő indikátor oldat,
Varion AD (magyar gy.) erősen bázikus anioncserélő gyanta,
Varion KS (magyar gy.) erősen savas, szulfo-kationcserélő gyanta,
kémcső alakú üvegcső, 11—12 cm hosszú, 1,6—1,7 cm-∅-jű, 0,1 cm vastagságú.

Az ioncserélő gyanták előkészítése. Mivel a rendelkezésünkre álló magyar gyártmányú ioncserélő gyanta nem analitikai célra készült, erre külön elő kell készíteni: A gyantát a megfelelő méretű szitán átszitáljuk és vízgőzzel desztilláljuk. Mindaddig vezetünk be gőzt, míg az átjövő párlat már nem fogyaszt kénsavas közegben bikromátot. Ily módon a szerves anyagot távolítjuk el. Ezután 1 : 1 hígítású sósavval többször átmossuk az esetleges rozsdafoltok eltávolítása céljából. Ezután vízzel semlegesre mossuk, majd több cserélési ciklust végzünk feles normál sósavval, vízzel, majd feles 0,5 normál nátrium-hidroxid-oldattal, ismét vízzel mosva a gyantát. Ily módon legalább háromszor végzünk ioncserét, és végül az anioncserélőt lúgos, a kationcserélőt savas regenerálással, majd vizes mosással felhasználásra kész állapotba hozzuk. Az így előkészített gyanta sav-bázis titrálásnál, fémmeghatározásnál felhasználható, de oxidációs meghatározásoknál így is célszerű vakpróbát végezni.

Metanol meghatározása formaldehid mellett. Üvegcsőbe bemérjük a meghatározandó mintát, mely 1—2 ml térfogatban max. 0,1 g metanolt és max. 0,07 g formaldehidet tartalmaz, 3 ml normál nátrium-hidroxid-oldatot és 0,3—0,4 g hidrogén-peroxidot adunk hozzá. Harminc percig állni hagyjuk az elegyet, míg az erős pezsgés megszűnik, majd az üvegcsövet leforrasztjuk. Ezután vízfürdőben egy órát forraljuk.

Közben az előzőek szerint előkészített gyantával oszlopot készítünk, alul 8 ml hidroxid alakú anioncserélőt és felette 6 ml hidrogén alakú kationcserélőt helyezve el. A gyantaoszlop kb. 22 cm hosszú, 1,6 cm ∅-jű üvegcső, alul gumicső csatlakozással és Hoffmann-szorítóval elzárva, az üvegcső végébe üveggyapotot helyezünk. A gyanta 0,2—0,5 mm szemcsenagyságú és kb. 7 cm hosszúságban tölti ki az oszlopot. A gyantát 100 ml forró vízzel átmossuk. A Hoffmann-szorító meglazításával a gyantán levő vizet leengedjük, majd a Hoffmann-szorítót teljesen elzárjuk. Az oszlop tetejébe kis üvegtölcsért helyezünk el.

Az üvegcső kihúzott végét ampullareszelővel elvágjuk, az üvegcső tartalmát a tölcséren keresztül a gyantára öntjük, kevés vízzel az üvegcsövet bemossuk. A gyantát a rajta levő oldattal 15 percig állni hagyjuk. Közben a tölcsért leemeljük, vékony acéldrótot helyezünk a gyantaágyba, és annak mozgatásával kiűzzük a levegőbuborékot a gyantaszemek közül. Az oszlop alá 100 ml-es normállombikot helyezünk tölcsérrel. Ezután a Hoffmann-szorítót annyira kiengedjük, hogy 6 ml/perc sebességgel csepegjen az oldat a gyantáról a normállombikba. Az oldatot teljesen leengedjük, majd forró vízzel 15 ml/perc sebességgel, addig mossuk a gyantát, míg a 100 ml-es normállombik majdnem teljesen megtelik. A légbuborékokat mosás közben is kiűzzük a gyantaszemek közül. A normállombikot a jelig töltjük és 20 ml-es oldatrészletben bikromátos oxidációval meghatározzuk a metanoltartalmat, 25 ml bikromátot és 40 ml 65%-

os kénsavat adva hozzá, 30 perces vízfürdőn való melegítéssel. Lehűlés után 200 ml-es törzsoldatot készítünk, ebből 50-ml-t veszünk ki, 0,5 g kálium-jodidot adunk hozzá, és keményítő indikálása mellett tioszulfáttal titrálunk.

Vakpróbát is végzünk, valamennyi műveletet elvégezve metanol nélkül.

A metanoltartalom kiszámítása:

$$\frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0{,}00534 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 10}{\text{bemérés, g}} = \% \text{ metanol}$$

A metanol egyenértéksúlya a mólsúly hatodrésze.

V_1 = fogyott 0,1 n nátrium-tioszulfát-oldat ml a vakpróbánál,

V_2 = fogyott 0,1 n nátrium-tioszulfát-oldat ml a meghatározásnál,

F = 0,1 n nátrium-tioszulfát-oldat faktora.

Ez úton mondok köszönetet *Nagy Andrásné Vidéki Ibolya* vegyésztechnikusnak az elemzések lelkiismeretes és pontos gyakorlati elvégzéséért.

Összefoglalás

A metanol formaldehid mellett oly módon határozható meg, hogy a formaldehidet lúgos hidrogén-peroxiddal bombacsőben oxidáljuk. A hidrogén-peroxid-, valamint nátrium-hidroxid-felesleget és a keletkezett nátrium-formiátot szulfokationcserélőt és erősen bázikus anioncserélőt tartalmazó oszlopon távolítjuk el. A gyantáról lejövő oldat metanoltartalmát bikromátos oxidációval határozzuk meg.

Analysis of solutions containing formaldehyde and methyl alcohol. *L. Légrádi*

A method for determination of methyl alcohol in formaldehyde is given. The formaldehyde is oxidised in closed glass tube with hydrogen peroxide to formic acid in alkaline solution. The excess of sodium hydroxide and formate are eliminating by means of ion exchange resins. Sodium hydroxide and formate can be removed by a cation exchanger of sulfonic acid type and an anion exchanger of strongly basic type. Hydrogen peroxide is decomposed on passing the alkaline solution through an anion exchanger in free base form of strongly basic resin. After removal of interfering ions, methyl alcohol is desorbed from resin with hot water and determined by the sodium dichromate method.

Fűzfőgyártelep, Medicolor Vegyitermékek Gyára.
Érkezett: 1962. VII. 10.

Kinetikai analízis a szerves kémiában

Kis mennyiségű formaldehid és formaldehid-dimetilacetál egymás melletti kimutatása és kolorimetriás meghatározása

LÉGRÁDI LÁSZLÓ

A formaldehid kimutatására használt színreakciókat[1,2], a Rimini-próbát kivéve[3], a formaldehid-dimetilacetál is adja. Kis koncentrációjú formaldehid kimutatására, illetve meghatározására használt kolorimetriás módszerek[4–6] esetében a formaldehid-dimetilacetál szintén pozitív reakciót ad.

Eljárást dolgoztunk ki kis koncentrációjú formaldehid kimutatására és meghatározására formaldehid-dimetilacetál jelenlétében. Ismeretes, hogy egyes aldehidek, így a formaldehid is tömény oldatban m-fenilén-diaminnal sárgától a vörösig színreakciót adnak[7]. Az α,β-telítetlen aldehidek kolorimetrikus meghatározása is ismeretes m-fenilén-diamin-klórhidráttal képzett színreakció alapján[8]. Megállapítottuk, hogy a formaldehid és m-fenilén-diamin-diklórhidrát közötti reakció híg oldatokban, bizonyos körülmények között a formaldehidre jellemzővé és kvantitatívvá tehető, amit nagyobb mennyiségű formaldehid-dimetilacetál jelenléte sem zavar. Ily módon lehetővé válik kis mennyiségű formaldehid meghatározása formaldehid-dimetilacetál mellett.

A formaldehid-dimetilacetál ugyanazokat a színreakciókat adja, mint a formaldehid[1,2 4–6], ezért a formaldehid-dimetilacetál kimutatása, illetve kolorimetriás meghatározása formaldehid mellett csak akkor lehetséges, ha előbb a formaldehidet eltávolítjuk. A formaldehid eltávolítását lúgos közegben hidrogén-peroxidos oxidációval végeztük. Ilyen körülmények között a formaldehid-dimetilacetál nem oxidálódik. Kvantitatív meghatározásnál az oxidációt a formaldehid-dimetilacetál nagy illékonysága miatt leforrasztott üvegcsőben hajtottuk végre.

A formaldehid-dimetilacetál kolorimetriás meghatározására a fukszin és nátrium-hidrogén-szulfittal[9], valamint kromotrópsavval[5] végzett színreakciókat használják. Eljárásunknál a formaldehidre kidolgozott fenil-hidrazinos módszert[6] alkalmaztuk formaldehid-dimetilacetálra.

A formaldehid m-fenilén-diamin-diklórhidráttal híg oldatban nem ad reakciót, öt perces melegí-

[1] *K. Weber* und *B. Tollens*: Ber., *30*. 2510. 1897.

[2] *A. Michael* und *J. P. Ryder*: Z. anal. chem., *27*. 513. 1888.

[3] *Rimini*: Z. anal. Chem., *42*. 451. 1903.

[4] *A. R. Ubbelohde, J. W. Drinkwater* and *A. Egerton*: Proc. Roy. Soc., *153 A* 103. 1953.

[5] *C. E. Bricker* and *H. R. Johnson*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *17*. 400. 1945.

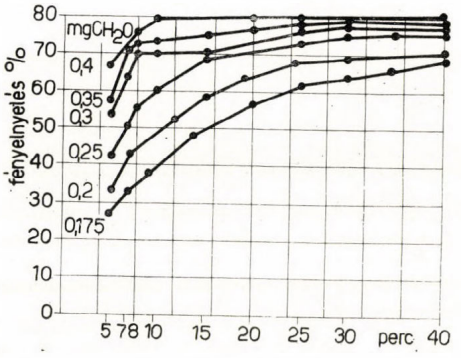
[6] *Kersey, Maddocks* and *Johnson*: Analyst, *65*. 203. 1940.

[7] *Bauer—Moll*: Die organische Analyse, 4. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 222. o. 1960.

[8] *R. B. Wearn, W. M. Murray, M. P. Ramsey* and *N. Chandler*: Anal. Chem., *20*. 922. 1948.

[9] *G. Zeidler* und *N. Pogranitzky*: Lack und Farben Z., 140. 1943.

tés után azonban sárgászöld szín keletkezik. Ez a szín az acetaldehidnél nem jelentkezik, így ez a reakció a homológoktól való megkülönböztetésre is szolgálhat. A furfurol sem adja a reakciót, így az α,β-telítetlen aldehidekre sem alkalmazható. Az o-nitro-benzaldehidnél, mely tömény oldatban szintén színreakciót ad a m-fenil-diaminnal[7], híg oldatban való melegítéskor kapunk ugyan sárga színt, de a keletkezett színes vegyület vízben nem oldódó termék, így az oldat lehűlés után homályos lesz, az anyag kiválik. A formaldehidnél viszont az alkalmazott kis koncentrációnál vízben teljesen oldódó termék keletkezik, tiszta, átlátszó, sárgászöld oldatot kapunk. A formaldehid és m-fenilén-diamin közti reakció nem aldehidreakció, hanem polimerizáció. A keletkezett szín erőssége függ a melegítési időtől, a hígítástól és a kiindulási anyagok koncentrációjától. Az abszorpciós maximumot 440 mμ-nál találtuk, a mólaránytól és a formaldehidkoncentrációtól függetlenül. Az 1. ábra a fényelnyelés százalékát ábrázolja a melegítési idő



1. ábra
A szín függése a melegítési időtől

függvényében különböző formaldehidkoncentrációnál, 5 ml melegítési térfogatnál és 1 : 1,15 m-fenilén-diamin: formaldehid mólaránynál.

A melegítési idő függvényében felvett fényelnyelés százaléka, az ún. melegítési görbe azonos térfogat esetében a formaldehidkoncentrációra és egyben a polimerizáció kinetikájára is jellemző. A görbe alakja, vagyis a polimerizáció időbeni lefutása különböző formaldehidkoncentrációnál más és más.

A mennyiségi kiértékeléshez célszerű olyan mólarányt választani, ahol a m-fenilén-diamin mennyiségének kismértékű eltolódása az eredményben változást nem okoz. Ilyen mólarány-tartomány méréseink alapján a 0,2—0,25 mg formaldehidnél 1 : 0,8—1 : 1,15 és 0,275—0,4 mg formaldehidnél pedig 1 : 0,9—1,2. Tehát 0,2—0,275 mg formaldehid esetében 1 : 0,9, 0,275—0,4 mg formaldehidnél pedig 1 : 1,1 m-fenilén-diamin : formaldehid mólarányt alkalmazunk. Ha 8 perc melegítés helyett pl. 15 percet alkalmazunk, akkor ezek a mólarány-tartományok még jobban kiszélesednek.

Az ismeretlen formaldehidkoncentrációjú oldat mennyiségi kiértékelését úgy végezzük tehát, hogy először a m-fenilén-diaminos színreakcióval, szemmel való kiértékeléssel megállapítjuk a koncentrációt kb. $\pm 20\%$ pontossággal. Ezután felvesszük a melegítési görbét két ismert és a meghatározandó oldattal. A három görbe összehasonlítása alapján a pontos koncentrációt meg tudjuk állapítani. Az összehasonlítás a párhuzamos részek egymástól való távolsága alapján történik.

A Beer-törvény esetünkben nem érvényes. Az ilyenkor szokásos kolorimetriás módszer, amikor ismert koncentrációjú oldattal mérőgörbét veszünk fel, a koncentrációt a fényelnyelés százalékának függvényében ábrázoljuk, és az ismeretlen koncentráció fényelnyeléséből ennek alapján meghatározzuk a koncentrációját, esetünkben nem alkalmazható. Egyrészt a melegítési időt nem tudjuk rögzíteni, mert a nyolc perc melegítés egyik esetben nem ugyanazt eredményezi, mint a másik esetben. Ezenkívül reprodukálható értékeket csak magasabb formaldehidtartalom esetében kapnánk, ahol a koncentrációval való fényelnyelés-változás igen kicsi.

Kísérleti rész

Használt oldatok, műszerek:

m-Fenilén-diamin-diklórhidrát (Spolchemie, Prága) tisztítása: vízben oldottuk és sósavval kicsaptuk. Klórtartalom alapján 98,1%-os, op. 322 C°. 0,25 g-ot 10 ml vízben forrón oldunk, és vízzel 100 ml-re hígítjuk. Naponta frissen kell készíteni.

Fenil-hidrazin, p. a.: 1 g fenil-hidrazint 10 ml vízben szuszpendálunk, 2 ml 37,5%-os sósavat adunk hozzá, 50—60 ml vízzel melegen feloldjuk a képződött klórhidrátot, majd 100 ml-re hígítjuk.

Sósav, 37%-os, p. a.

Hidrogén-peroxid, 30%-os, p. a.

Normál nátrium-hidroxid-oldat.

Kálium-[ferri-cianid], p. a.: 5%-os oldat, naponta frissen kell készíteni.

Formaldehid-dimetilacetál, fp. 42 C°.

Híg formaldehidoldat: frissen kell készíteni, mert híg oldatban észrevehető az oxidáció.

Jurány—Kovács-rendszerű extinkcióméter (előállító: Gyengeáramú Műszerjavító KTSZ, Budapest).

Kis mennyiségű formaldehid kimutatása formaldehid-dimetilacetál mellett

0,04—1 mg CH_2O-t 1—2 ml vízben tartalmazó oldatot 25 ml-es főzőpohárban 0,3 ml m-fenilén-diaminnal vízfürdőn 10 percig melegítünk. Formaldehid jelenlétében az oldat sárgászöld színű lesz. Acetaldehid, furfurol, formaldehid-dimetilacetál a reakciót nem adja, o-nitro-benzaldehid pedig sárga, hideg vízben nem oldódó terméket ad. Kimutatási határ 40 γ CH_2O.

Kis mennyiségű formaldehid kimutatása cseppreakcióval

Legalább 0,1 mg/ml CH_2O-tartalmú oldatból szűrőpapírra 1 cseppet cseppentünk, közvetlenül melléje 1 csepp m-fenilén-diamint. A szűrőpapírt melegítőlap fölé tartva, a két csepp érintkezési helyén a szűrőpapír megszáradás után megsárgul, nagyobb töménységnél megbarnul.

Formaldehid meghatározása formaldehid-dimetilacetál jelenlétében

a) Kiértékelés szemmel:

Összehasonlító oldat: 0,13—0,14 g/l formalinoldat (0,05 g CH_2O/l).

Vizsgálandó oldat: kb. 0,05 g/l CH_2O-ra hígítjuk.

Összehasonlító oldatból 2,3 ml-t, a vizsgálandóból szintén 2,3 ml-t veszünk ki 25 ml-es főzőpoharakba, mindegyikhez 0,25 ml m-fenilén-diamint adunk, és a térfogatot 5 ml-re egészítjük ki 2,75, illetve 75 ml víz hozzáadásával. A főzőpoharakat óraüveggel lefedve forró vízfürdőre helyezzük. A ráhelyezéstől számított nyolc perc melegítéssel kifejlődött sárgászöld színű oldatokat kémcsövekbe öntjük, és szemmel való színösszehasonlítással kiértékeljük. A kiértékelés pontossága $\pm 20\%$.

b) Kiértékelés extinkcióméterrel:

Először az előző pont szerint szemmel való kiértékeléssel megállapítjuk a körülbelüli formaldehidkoncentrációt. Ezután két ismert és a meghatározandó formaldehidoldattal felvesszük a melegítési görbét, 0,175—0,25 mg formaldehid tartományban 1 : 0,9 m-fenilén-diamin : formaldehid mólaránynál. Az ismert koncentrációkat úgy kell megválasztani, hogy a meghatározandó alá, illetve fölé kerüljön kb. 20%-kal.

4 db 25 ml-es főzőpohárba beosztott pipettával kimérjük a megfelelő mennyiségű meghatározandó formaldehidet és a hozzátartozó m-fenilén-diamin-oldatot, mind a négybe ugyanazt a mennyiséget, és mindegyikhez annyi desztillált vizet adunk, hogy a végső térfogat 5 ml legyen. Óraüveggel lefedve a poharakat, vízfürdőn (85—88 C°) 5, 8, 10 és 15 percig melegítjük, majd 25 ml-es normállombikba mossuk őket és jelig töltjük. Makroküvettát használva 440 mμ-nál megmérjük az oldatok fényáteresztését, és megrajzoljuk a meghatározandó oldat melegítési görbéjét, az abszcisszára a melegítési időt, az ordinátára a fényelnyelés százalékát véve föl. Ezután hasonló módon elkészítjük a meghatározandó oldatnál 20 százalékkal hígabb és 20 százalékkal töményebb formaldehidoldat melegítési görbéjét, szintén 5, 8, 10 és 15 perc melegítési időket alkalmazva. Ily módon három párhuzamosan futó görbét kapunk, középen a meghatározandó oldat, két szélen az ismert koncentrációjú oldat görbéje. Az ismeretlen oldat koncentrációját kiszámíthatjuk az ismeretlen koncentrációhoz tartozó görbének a két ismert koncentrációjú görbétől való távolsága alapján. Amilyen helyet foglal el az ismeretlen görbe a két ismert között, olyan helyet foglal el az ismeretlen koncentráció és a két ismert között. Előfordulhat, hogy a három görbe nem mindenhol párhuzamos egymással. A kiértékelést csak a párhuzamos részeknél végezhetjük. Ha a párhuzamos rész nem elég nagy (50%), akkor hosszabb görbét veszünk fel, több melegítési idővel, célszerűen még 20 és 25 percest is. Ily módon 2—3% pontossággal meg lehet állapítani az ismeretlen formaldehidoldat koncentrációját. Az ismeretlen és ismert koncentrációkhoz tartozó görbéket azonos időpontban kell felvenni, és a felvett görbék a következő meghatározáshoz nem használhatók.

Formaldehid-dimetilacetál kolorimetriás meghatározása

Mérőoldat: 0,8 g/100 ml. A formaldehid-dimetilacetál nagy illékonysága miatt a lemért, kevés vízzel telt mérőlombikhoz kb. 1 ml formaldehid-dimetilacetált adunk, összerázzuk és ismét lemérjük.

Ismeretlen oldat: kb. azonos koncentrációra hígítjuk, mint a mérőoldatot.

Eljárás: 4 db kémcső mindegyikébe 2 ml fenil-hidrazin-oldatot adunk, a mérőoldatból 0,5, 1 és 1,5 ml-t, az ismeretlenből pedig 1 ml-t. Ezután 10 ml vizet, 4 ml tömény sósavat és 1 ml kálium-[ferri-cianid]-ot mérünk be mindegyik kémcsőbe, és desztillált vízzel egyenlő magasságig töltjük, kb. 20—21 ml-ig. A sárga oldat lassan pirosodni kezd, és kb. 10 perc múlva skarlátpiros szín jelenik meg. Az összeöntés után 20 perc múlva kiértékeljük szemmel való összehasonlítás alapján. Másfél óra múlva már erősebb a piros szín, a koncentrációkülönbségek még észlelhetők, de hosszabb állás után fokozatosan eltűnnek. Kimutatási határ 4 mg formaldehid-dimetilacetál.

Formaldehid-dimetilacetál kimutatása formaldehid mellett

100 ml-es jódszámlombikba 5 ml 3%-os hidrogén-peroxidot, 5 ml normál nátrium-hidroxidot, 0,09—0,11 g formaldehidet és kb. 0,4 g formaldehid-dimetilacetált tartalmazó oldatot adunk, 1 órát vízfürdőn melegítjük csiszolt dugóval ledugaszolva, majd 200 ml-es törzsoldatot készítünk belőle. Legelőször meg kell vizsgálnunk, hogy a formaldehid teljesen eloxidálódott-e. Ezért 2 ml törzsoldatot veszünk, hozzáadunk 0,3 ml m-fenilén-diamint, és 25 ml-es pohárban 8 percig azbeszthálón melegítjük az elegyet. Ha teljes az oxidáció, az oldatnak nem szabad megsárgulnia. Ha formaldehid nincs jelen, akkor a formaldehid-dimetilacetált az előző színreakcióval kimutatjuk: 2 ml fenil-hidrazinhoz 10 ml törzsoldatot, 4 ml tömény sósavat és 1 ml kálium-[ferri-cianid]-ot adunk. Tíz perc állás alatt, formaldehid-dimetilacetál jelenlétében piros színt kapunk. Ily módon mennyiségi kiértékelést nem végezhetünk, mivel a nagy illékonyságú formaldehid-dimetilacetál egy része a formaldehid oxidációja alatt elpárolgott.

Kis mennyiségű formaldehid-dimetilacetál kimutatása formaldehid mellett

100 ml-es jódszámlombikba bemérünk 5 ml n nátrium-hidroxid-oldatot, 1 csepp tömény hidrogén-peroxidot (kb. 0,05 g), 2 ml vizsgálandó oldatot, mely kb. 4 mg formaldehidet és 4 mg formaldehid-dimetilacetált tartalmaz, és egy órát vízfürdőn melegítjük csiszolt dugóval ledugaszolva, majd az egész oldattal diacetálkimutatást végzünk: Kémcsőbe 2 ml fenil-hidrazint, 8 ml vizet, a jódszámlombik tartalmát, 4 ml tömény sósavat és 1 ml kálium-[ferri-cianid]-ot teszünk, 10 perc múlva formaldehid-dimetilacetál jelenlétében piros színt kapunk. Párhuzamos kísérletben a formaldehidre vizsgálunk: A vízfürdőn való melegítés után az oldatot semlegesítjük, 50 ml törzsoldatot készítünk belőle, ebből 4 ml-t kiveszünk 25 ml-es főzőpohárba, 0,5 ml m-fenilén-diamint adunk hozzá, és 8 percig vízfürdőn melegítjük. Nem szabad sárga színnek megjelenni.

Formaldehid-dimetilacetál kolorimetriás meghatározása formaldehid mellett

12—15 cm hosszú, 1,8—2,1 cm átmérőjű, egyik végén leforrasztott üvegcsőbe bemérünk 3 ml normál nátrium-hidroxid-oldatot, 0,3 g tömény hidrogén-peroxidot, 2 ml vizsgálandó oldatot, mely kb. 0,08 g formaldehidet és ugyanennyi formaldehid-dimetilacetált tartalmaz. Bemérés után fél óra múlva az üvegcsövet leforrasztjuk, és fém vízfürdőben 1 órát forraljuk. Ezután ampullareszelővel megnyitjuk az üvegcsövet, a benne levő oldatból 100 ml-es törzsoldatot készítünk. A törzsoldat 0,5 ml-es részletéből 0,8 ml m-fenilén-diamin hozzáadásával, az előzőekben ismertetett módon formaldehidkimutatást végzünk. Formaldehidnek nem szabad jelen lenni. Ezután 10 ml törzsoldatból elvégezzük a formaldehid-dimetilacetál kolorimetriás meghatározását.

A meghatározás kisebb anyagmennyiségekkel is elvégezhető (4—8 mg), ilyenkor törzsoldatot nem készítünk, a meghatározást az egész oldattal végezzük, és csak 1 csepp hidrogén-peroxidot alkalmazunk. A formaldehid kimutatását pedig párhuzamos meghatározásban végezzük el.

Ez úton mondok köszönetet *Lázár Klára* munkatársamnak a kísérletek lelkiismeretes és pontos elvégzéséért és *Lázár Erikának* az ábra megrajzolásáért.

Összefoglalás

A formaldehid és m-fenilén-diamin-diklórhidrát vizes oldatban lejátszódó polimerizációját vizsgáltuk kolorimetriás úton, extinkcióméterrel. A polimerizáció folyamata a melegítési görbe felvételével tanulmányozható. A melegítési görbe megszerkesztéséhez ugyanazt az összetételt és térfogatot vízfürdőn különböző ideig melegítjük, és mérjük a keletkezett szín fényelnyelését. Az így nyert görbe a kiindulási koncentráció szerint más és más lefutású és értékű. A kolorimetriában szokásos mérőgörbe felvételét itt nem alkalmazhatjuk. Viszont kinetikai úton pontos mennyiségi kiértékelést érhetünk el. Ismert és ismeretlen koncentrációjú formaldehidoldatoknak felvesszük a melegítési görbéjét. A görbék párhuzamos részeinek egymástól való távolságából az ismeretlen koncentráció 2—3% pontossággal meghatározható.

A fenti polimerizációs színreakciót felhasználhatjuk a formaldehid kimutatására formaldehid-dimetilacetál mellett.

A formaldehid-dimetilacetál formaldehid mellett kolorimetriásan úgy határozható meg, hogy a formaldehidet lúgos közegben hidrogén-peroxiddal oxidáljuk, és a formaldehid-dimetilacetált fenil-hidrazinos színreakcióval mennyiségileg kiértékeljük.

Kinetische Analyse in der organischen Chemie. Verfahren zum kolorimetrischen Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen von Formaldehyd nebst Formaldehyd-dimethylacetal. *L. Légrádi*

Es wurde die Polymerisation von Formaldehyd und m-Phenylen-diamin-hydrochlorid in wäßriger Lösung auf kolorimetrischem Wege mit Extinctiometer untersucht.

Der Prozeß der Polymerisation kann durch Aufnahme der sogenannten Erwärmungskurve untersucht werden. Zur Konstruktion der Erwärmungskurve werden Lösungen von derselben Zusammensetzung und von gleichem Volumen im Wasserbad bis zu verschiedenen Zeiten erwärmt und die Lichtabsorption der entstandenen Farbe gemessen. Der Ablauf und die Größe der so bekommenen Kurve ändert sich je nach der Konzentration des Monomers. Die in der Kolorimetrie übliche Meßkurve kann man hier nicht anwenden. Man kann aber auf kinetischem Wege eine genaue, quantitative Auswertung bekommen. Man nimmt die Erwärmungskurven der Formaldehyd-Lösungen von bekannter und unbekannter Konzentration auf. Aus den Entfernungen zwischen den parallellen Teilstrecken der Kurven kann man die unbekannte Konzentration mit 2—3%-iger Pünktlichkeit bestimmen.

Die obige Polymerisationsfarbreaktion kann man zum Nachweis von Formaldehyd neben Formaldehyd-dimethylacetal verwenden.

Formaldehyd-dimethylacetal neben Formaldehyd kann man kolorimetrisch bestimmen, indem man Formaldehyd mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium oxydiert und Formaldehyd-dimethylacetal mit Farbreaktion von Phenylhydrazin quantitativ auswertet.

Füzfőgyártelep, Medicolor Vegyitermékek Gyára.
Érkezett: 1962. VII. 10.

A szén-dioxid-desztilláció analitikai alkalmazása, II.

Dekarboxilezési reakciók vizsgálata vizes oldatban

MAROS LÁSZLÓ, PERLNÉ MOLNÁR IBOLYA, VAJDA MIKLÓS és SCHULEK ELEMÉR

A dekarboxilezés során keletkező szén-dioxid mérése több karbonsav szelektív meghatározását teszi lehetővé. Egyes esetekben a dekarboxilezés vizes oldatokban spontán bekövetkezik, más esetekben szelektív oxidálószerekkel oxidálhatók a karbonsavak úgy, hogy csak a karboxilcsoportból keletkezik szén-dioxid. A dekarboxilezésekre s az ezek során keletkező szén-dioxid mérésére számos módszer ismeretes[1]. Jelen közleményünkben az általunk korábban javasolt desztillációs és titrimetriás szén-dioxid-meghatározással[2] végzett dekarboxilezési vizsgálatainkat kívánjuk ismertetni. E módszerrel a dekarboxilezési reakciók során keletkező szén-dioxid gyorsan és nagy pontossággal mérhető 0,1 és 0,01 n méretben. A reagensek, valamint a levegő szén-dioxidjának zavaró hatása kiküszöbölhető.

Vizsgálataink első részében néhány, vizes oldatban forralással spontán dekarboxileződő karbonsav szén-dioxidon keresztül történő meghatározását végeztük el. Ismeretes, hogy az aceton-dikarbonsav, az acetecetsav (acetecetészter), valamint a szubsztit' `ált malonsav, illetőleg cián-ecetsav-származékok vizes oldatban a forrás hőmérsékletén dekarboxileződnek. Hasonlóan viselkedik a p-amino-szalicilsav[3] is. A kérdés ez esetben az volt, hogy a dekarboxilezés analitikai méretekben (híg oldatokban) milyen körülmények között kvantitatív.

Az aceton-dikarbonsav meghatározása üzemi problémaként merült fel. E vegyület a tapasztalat szerint szilárd állapotban szobahőmérsékleten is bomlékony.

$$HOOC-CH_2-CO-CH_2-COOH = 2\ CO_2 + CH_3-CO-CH_3 \qquad (1)$$

A dekarboxilezés során keletkező aceton desztilláció utáni jodometriás mérése az aceton-dikarbonsav, illetőleg a citromsav szelektív meghatározására alkalmas[4].

A bomlott aceton-dikarbonsav-készítmények azonban acetonnal szennyezettek. Ezek szén-dioxidon keresztül történő meghatározása pontosabb eredményt nyújt az aceton-dikarbonsav-tartalomra (1. táblázat).

A meghatározás gyakorlatilag igen egyszerű. (1. ábra). A desztillálókészüléket a lombikban levő híg savas oldat forralásával levegőtlenítjük és szén-dioxid-mentesítjük. A pentánnal fedett bá-

[1] *J. Mitchell, I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer* and *A. Weissberger :* Organic Analysis. Interscience Publishers, New York, 1956. III. kötet 45—51. o.

[2] *Maros L., Schulek E., Perlné Molnár I., Szakácsné Pintér M.* és *Zsindely S. :* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 501. 1961.; *67.* 531. 1961.; *67.* 533. 1961.; *68.* 213. 1962.; *68.* 357. 1962.

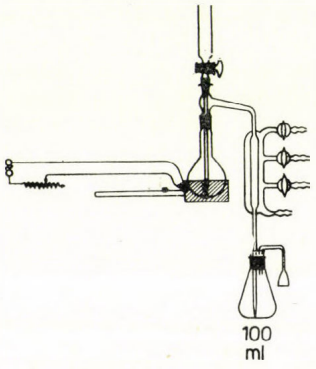
[3] *E. Schulek, L. Maros, I. P. Molnár :* Talanta, megjelenés alatt.

[4] *K. Taufel* und *F. Mayr :* Z. anal. Chem., *93.* 1. 1933.

1. táblázat

Az aceton-dikarbonsav meghatározása a dekarboxilezés során keletkező szén-dioxidon keresztül

Lemért aceton-dikarbonsav, g/100 ml	Lemért oldat, ml	Fogyott 0,1 n $Ba(OH)_2$-oldat, ml		Talált aceton-dikarbonsav	
		egyenként	ké.	mg	%
0,1845	10,06	5,07 5,07	5,07	18,52	99,7
	5,04	2,54 2,53	2,54	9,28	99,7
	2,01	1,02 1,01	1,01	3,69	99,5



1. ábra

rium-hidroxid-oldatot a szedőlombik felszerelése után, a hűtés lépcsőzetes fokozásával felszívatjuk a hűtőbe (részletesen l. „Az eljárás leírása" c. fejezetben). A vizsgálandó aceton-dikarbonsav-oldatot a forrás megszakítása nélkül, a csapos tölcséren keresztül csurgatjuk kis részletekben a desztillálólombikba. A szén-dioxid buborékmentesen nyelődik el a bárium-hidroxid-oldatban, melynek felesleget a szedőlombik leszerelése után timolkék indikátor jelenlétében savval titráljuk.

Az acetecetészter, illetőleg a szubsztituált malonészterek és cián-ecetészterek vizsgálata során a dekarboxilezést az észter hidrolízise előzi meg. A hidrolízis kielégítő sebességgel azonban csak lúgos oldatban megy végbe. E tény e vegyületek dekarboxilezésének vizsgálatánál, metodikailag némi módosítást igényel. Gondoskodnunk kell ugyanis arról, hogy a hidrolízis során a levegő szén-dioxidja ne nyelődjék el a hidrolízisre használt lúgos oldatban, s a hidrolízisre használt lúg karbonátmentes legyen. Tapasztalataink szerint a megfelelően tárolt bárium-hidroxid-oldat karbonátszennyezése a legkisebb az általánosan használatos „karbonátmentes" lúgok között.

Az észterhidrolízissel kapcsolatos dekarboxilezés során keletkező szén-dioxid meghatározása a következő módon végezhető el. A desztillálólombikba először pentánt, majd bárium-hidroxid-oldatot öntünk. A vizsgálandó észter vizes-alkoholos oldatát a pentánnal fedett bárium-hidroxid-oldatba pipettázzuk, s késedelem nélkül összeszereljük a készüléket. A lombikot elektromos fűtőtesttel enyhén melegítjük. A pentán elpárolgásával a készülékből a levegőt kiszorítja, s a forrás megindulásáig a pentán gőze tölti be a légteret. A hidrolízis befejezése után, a forrás megszakítása nélkül, a legkisebb hűtési fokozat mellett, felszereljük a hűtő szárára a pentánnal fedett bárium-hidroxidos szedőlombikot. A hűtés lépcsőzetes fokozásával emeljük a hűtő belsejében a bárium-hidroxid-oldat szintjét, majd a csapos tölcséren keresztül savat csurgatva a lombikba, felszabadítjuk és desztilláljuk a szén-dioxidot.

Az acetecetészter meghatározása a fenti módszerrel nagy pontossággal elvégezhető (2. táblázat).

2. táblázat

Acetecetészter meghatározása a hidrolízis és a dekarboxilezés során keletkező szén-dioxidon keresztül

Lemért acetecetészter, g/100 ml	Lemért oldat, ml	Fogyott 0,1 n $Ba(OH)_2$-oldat, ml		Talált acetecetészter	
		egyenként	ké.	mg	%
0,6431	10,00	9,70 9,70	9,70	63,05	98,0
	5,04	4,87 4,93	4,90	31,88	98,4
	2,01	1,95 1,94	1,95	12,69	98,2

A malonsav és a cián-ecetsav-észterek, valamint ezek szubsztituált származékai közül csak egyeseknél tapasztaltunk dekarboxileződést az általunk vizsgált kísérleti körülmények között (3. táblázat).

3. táblázat

A vegyület neve	A hidrolízis utáni dekarboxilezés mértéke, %	
	A hidrolízis ideje:	
	60 perc	120 perc
Ciklohexenil-cián-ecetészter	55,1	59,3
Ciklohexenil-etil-cián-ecetészter	36,4	51,3
Ciklohexenil-butil-cián-ecetészter	59,3	82,4
Dietil-malonsav-dietilészter	11,7	
Etil-butil-malonsav-dietilészter	5,38	

A malonsav, 2—50%-os kénsavas oldatban, spontán nem dekarboxileződik. Az általunk vizsgált szubsztituált malonsav-, illetőleg cián-ecetsav-származékok közül kvantitatív dekarboxileződést csak a fenil-etil-cián-ecetsav-etilészter esetében tapasztaltunk: ennek meghatározása a fenti kísérleti körülmények között elvégezhető (4. táblázat).

Hasonló körülmények között határozhatók meg a szénsav-észterek. E vegyületek nagy illékonysága azonban a hidrolízis körülményeinek pontos betartását teszi szükségessé. E vegyületeket vízfürdőn visszafolyó hűtőfeltéttel hidrolizáltatjuk huzamosabb időn keresztül. A reakció során keletkező bárium-karbonátból, savanyítás után, desztillációval izoláljuk a szén-dioxidot (5. táblázat).

Preparatív kísérleti szempontból merült fel a fenil-etil-cián-ecetsav-etilészter és a szénsav-dietilészter egymás melletti meghatározásának problémája. A meghatározást az a tény tette lehetővé, hogy a szénsav-dietilészter etilalkoholos oldatból

4. táblázat

A fenil-etil-cián-ecetsav-etilészter meghatározása a dekarboxilezés során keletkező szén-dioxidon keresztül

Lemért fenil-etil-cián-ecetsav-etilészter, g/100 ml	Lemért oldat, ml	Fogyott 0,1 n $Ba(OH)_2$-oldat, ml		Talált fenil-etil-cián-ecetsav-észter	
		egyenként	ké.	mg	%
0,9740	10,05	8,97 8,98 9,00	8,97	97,55	99,65
	4,99	4,44 4,45 4,47	4,45	48,34	99,06
	2,01	1,80 1,79 1,78	1,79	19,44	99,32

5. táblázat

A dietil-karbonát meghatározása a hidrolízis során keletkező szén-dioxidon keresztül

Lemért dietil-karbonát, g/100 ml	Lemért oldat, ml	Fogyott 0,1 n $Ba(OH)_2$-oldat, ml		Talált dietil-karbonát	
		egyenként	ké.	mg	%
0,6331	10,05	10,74 10,76	10,75	63,50	99,80
	5,03	5,39 5,40	5,39	31,84	99,97

desztillációval kvantitatíve izolálható a fenil-etil-cián-ecetsav-észter mellől. Az izolált komponenseket bárium-hidroxidos hidrolízis után, desztillációs módszerünkkel mérjük szén-dioxidon keresztül.

Az oxidációs dekarboxilezések közül a hangyasav higany(II)-kloridos, az oxálsav permanganátos[2], valamint az aldonsavak és cukordikarbonsavak perjodátos[5] oxidációja során keletkező szén-dioxid mérésén alapuló meghatározását korábbi közleményeinkben részletesen ismertettük. Az aldonsavak és cukordikarbonsavak perjodátos oxidációjának közbülső terméke a glioxilsav, mely gyengén savas vagy gyengén lúgos oldatban perjodáttal az alábbi egyenlet szerint gyorsan reagál.

$$CHO-COOH + JO_4^- = HCOOH + CO_2 + JO_3^- \qquad (2)$$

A glioxilsav a $-CHOH-CHOH-COOH$-, valamint a $-CHOH-CHNH_2COOH$-csoportok perjodátos oxidációjának jellemző közbülső terméke. A glioxilsav szén-dioxidon keresztül történő mérése az e csoportokat tartalmazó vegyületek szelektív meghatározását teszi lehetővé. E meghatározások során figyelembe kell vennünk azt a tényt, hogy az oxidációt csak hidegen végezhetjük, mivel a perjodát magasabb hőmérsékleten a reakció során keletkező hangyasavat és formaldehidet is oxidálja szén-dioxid keletkezése közben. A meghatározás során a következőképpen járunk el. A desztillálókészülék hűtőjének szárára azonos átmérőjű üvegcsövet csatlakoztatunk gumicsővel. A gumicsőre csavaros szorítót szerelünk. A készülék desztillálólombikjában bóraxszal tompított perjodátoldatot forralunk. Miután a hűtő végén élénken távozik a vízgőz, az üvegcső végét kiforralt desztillált vizet tartalmazó pohárba merítjük, majd kikapcsoljuk a fűtést. Késedelem nélkül elzárjuk a csavaros szorítót (a rendszert légtelenítettük). A desztillálólombik tartalmát lehűtjük, majd a vizsgálandó anyag kiforralt desztillált vízzel



2. ábra

készült oldatát a csapos tölcséren keresztül a desztillálólombikba szívatjuk. Megfelelő várakozás után etilénglikololdatot szívatunk a lombikba, s ezzel redukáljuk a perjodát feleslegét. Miután a hűtőszárra szerelt üvegcsőre kétfuratú parafadugóval felerősítettük a pentánnal fedett bárium-hidroxid-oldatos szedőlombikot (2. ábra), bekapcsoljuk a fűtést és a lombikot lassan felmelegítjük. A hűtőben maximális szinten hűtővizet cirkuláltatunk, s a csavaros szorító enyhe nyitásával a bárium-hidroxid-oldatot kb. kétharmad részig a hűtő belsejébe felszívatjuk. A desztillálólombik melegítésével a belső nyomás egyre fokozódik; a külső és a belső nyomás kiegyenlítődését a csavaros szorító óvatos nyitásakor észlelt bárium-hidroxid szintemelkedéssel ellenőrizhetjük. Miután a nyomás kiegyenlítődött, a csavaros szorítót nyitjuk, s a szén-dioxidot az ismert módon desztilláljuk. E módszer változatlanul alkalmas pl. a borkősav, a szerin és a treonin meghatározására. A glioxilsav mérésének eredményeit a 6. táblázatban foglaltuk össze.

Az aminosavak ninhidrines oxidációjakor keletkező szén-dioxid mérésére *Van Slyke* és munkatársai[6,7] javasoltak gáztérfogatos, illetőleg titrimetriás módszert. E reakció során keletkező szén-dioxid igen egyszerűen izolálható és mérhető az általunk javasolt „buborékmentes desztilláció" után. E mérések sajnos nem minden esetben vezettek kielégítő eredményre (7., 8. táblázat). Az aminosavak meghatározását 0,1 és 0,01 n méretben hajtottuk végre.

[5] *Maros L., P. Molnár I., Schulek E.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 527. 1961.

[6] *D. D. Van Slyke, R. T. Dillon:* Pr. Soc. exp. Biol. Med., *34.* 362. 1936.

[7] *D. D. Van Slyke, D. A. Mac. Fadyen* and *P. Hamilton:* J. Biol. Chem., *141.* 671. 1941.

6. táblázat

Glioxilsav meghatározása a perjodátos oxidáció során keletkező szén-dioxidon keresztül

Lemért glioxilsav (HOOC—CHO · H_2O), g/100 ml	Lemért oldat, ml	Fogyott 0,05 n $Ba(OH)_2$-oldat, ml		Talált glioxilsav	
		egyenként	ké.	mg	%
0,2392	10,05	10,78 10,78	10,78	24,80	100,8
	5,03	5,40 5,38	5,39	14,90	100,2
	2,01	2,17 2,16	2,16	4,97	100,9

7. táblázat

Néhány aminosav meghatározása a ninhidrines oxidáció során keletkező szén-dioxidon keresztül

Az aminosav neve	p_H = 2—3 között; %	p_H = 4—5 között; %
Glicin	94,7	97,7
Alanin	98,3	98,3
Leucin	99,7	99,7
Szerin	96,1	97,0
Metionin	100,1	100,1
Fenil-alanin	98,5	98,5
Tirozin	100,1	100,1
Glutaminsav	97,8	102,8
Lizin	96,9	102,8
Arginin	83,8	83,8
Hisztidin	100,8	102,8

8. táblázat

Alanin meghatározása a ninhidrines oxidáció során keletkező szén-dioxidon keresztül 0,1 n és 0,01 n méretben

Lemért alanin, g/500,00 ml	Lemért oldat, ml	Fogyott $Ba(OH)_2$-oldat, ml		Talált alanin	
		egyenként	ké.	mg	%
		(0,01 n)			
0,2283	10,05	10,05 10,02	10,04	4,47	97,5
	5,01	5,04 5,02	5,03	2,24	97,9
	2,01	2,01 2,00	2,01	0,89	97,5
		(0,1 n)			
1,0850	20,00	9,57 9,58 9,58	9,58	42,77	98,5
	10,02	4,80 4,78 4,81	4,80	21,38	98,3
	5,03	2,42 2,41 2,41	2,41	10,73	98,3

Az eljárások leírása

Kémszerek :

0,1 n, illetőleg 0,01 n bárium-hidroxid-oldat (5% bárium-kloriddal). A mérőoldatokat automata bürettában tároljuk a szokásos módon, felszínükre 0,5 cm vastagságban pentánt rétegezünk.

0,1, illetőleg 0,01 n sósav,
10%-os kénsav,
0,3%-os alkoholos timolkék indikátoroldat,
pentán,
horzsakő (2—3 mm),
kiforralt desztillált víz. 1—1,5 l desztillált vizet 10—15 szem horzsakő jelenlétében — a forrás megindulásától számítva 25—30 percig — élénken forralunk, rázogatás nélkül lehűtjük és üvegdugós üvegben tároljuk (naponta frissen készítjük).

Az aceton-dikarbonsav meghatározása a dekarboxilezés során keletkező szén-dioxidon keresztül

0,3—0,4 g aceton-dikarbonsavat analitikai pontossággal lemérünk, kiforralt desztillált vízben oldjuk, 100 ml-es mérőlombikba öblítjük, és térfogatát jelig kiegészítjük.

A desztillálókészülék csapos tölcsérének szárát kiforralt desztillált vízzel buborékmentesen feltöltjük (a vizet alulról szívatjuk fel, majd a csapot zárjuk). 100 ml-es desztillálólombikba 5 ml kénsavat öntünk, 10—15 szem horzsakövet szórunk, majd az oldat térfogatát desztillált vízzel 30—40 ml-re kiegészítjük. Összeszereljük a készüléket és bekapcsoljuk az elektromos fűtést. (A fűtőtest leírását első közleményünk tartalmazza[2].) A tolóellenállás szabályozásával élénk, egyenletes forrást biztosítunk. A hűtőköpenyben nem cirkuláltatunk hűtővizet: üres. Most előkészítjük a szedőlombikot; 100 ml-es üvegdugós Erlenmeyer-lombikot kiforralt desztillált vízzel néhányszor kiöblítünk, 5 ml pentánt, majd 15,00 ml 0,1 n bárium-hidroxid-oldatot csurgatunk bele. A lombik belső falán tapadó bárium-hidroxid-oldatot 5—10 ml kiforralt desztillált vízzel a pentán alá öblítjük. Miután a desztilláló hűtőjének végén 2—3 percig élénken távozott a vízgőz, nyitott alsó és zárt felső csapok mellett megindítjuk a hűtővíz áramlását a hűtőben. Az első hűtési fokozat mellett erősítjük a hűtő szárára kétfuratú parafadugóval a szedőlombikot, úgy, hogy a hűtőszár vége a lombik aljához szoruljon. Ezzel egyidőben bárium-hidroxid-oldattal nedvesített vattacsomót helyezünk a kehelytölcsérbe. Ezután a hűtő középső csapját kinyitjuk, és az alsó csapot elzárjuk. A fokozott hűtés révén a bárium-hidroxid-oldat szintje a hűtő belsejében felemelkedik. Az előkészített aceton-dikarbonsav-oldat 10,00 ml-es részletét a csapos tölcsérbe pipettázzuk, és kis részletekben (0,3—0,5 ml-enként) az élénken forró kénsavas oldatba csurgatjuk. Egy-egy részlet leeresztése után figyeljük a bárium-hidroxid-oldat szintjét a hűtőben. A leeresztés ütemét úgy szabjuk meg, hogy a bárium-hidroxid-oldat szintje, a hűtő belsejében mindig a hűtővíz hűtőköpenybeni szintje alatt maradjon. Ügyeljünk arra is, hogy az utolsó részlet leeresztésekor a csapos tölcsér szára ne ürüljön ki, és levegő ne jusson a desztillálólombikba. A vizsgálandó oldat leeresztése után 10 ml és 2×5 ml kiforralt desztillált vízzel utánaöblítjük a csapos tölcsért. Az öblítővizet szintén kis részletekben csurgatjuk az oldatba. A harmadik hűtési fokozatot akkor kapcsoljuk be, ha a bárium-hidroxid-oldat szintje jelentősen süllyed a hűtő belsejében. (A süllyedés legfeljebb az elszűkülő hűtőszárig terjedhet.) A bárium-hidroxid-oldat szintje a forrás csökkentése révén is emelhető, erre azonban a helyesen végzett desztilláció során rendszerint nincs szükség.

A desztilláció során a bárium-hidroxid-oldat szintje állandóan emelkedő—süllyedő mozgást végez. E tény lehetővé teszi a szén-dioxid-tartalmú víz és a bárium-hidroxid-oldat gyors elegyedését a hűtő belsejében. A desztilláció és a szén-dioxid elnyelődésének előrehaladtával a bárium-hidroxid-oldat szintje fokozatosan emelkedik a hűtőben, majd egy bizonyos magasságban állandósul. 25—30 perc elteltével (ennyi idő elégséges az aceton-dikarbonsav dekarboxilezésére és a szén-dioxid elnyeletésére), ismét az első hűtési fokozatra térünk át. E célból a hűtő alsó csapját nyitjuk, s a felső csap elvezető gumicsövének végét magasabb szintre helyezzük, hogy a hűtővíz szabad visszaáramlását biztosítsuk. A karbonátos bárium-hidroxid-oldat így kiszorul a hűtőből; ezután a kétfuratú parafadugó lejjebbcsúsztatásával annyira süllyesztjük a szedőlombikot, hogy a hűtőszár vége a folyadék felszíne fölé kerüljön. Most 2—3 percig folytatjuk a desztillációt, ezzel kiöblítjük a hűtő belsejét, majd kikapcsoljuk a fűtést. A szedőlombikot leszedjük a hűtő száráról, és tartalmát 10 csepp timolkék jelenlétében 0,1 n sósavval titráljuk.

A titrálás során élénk keverés közben cseppenként adagoljuk a mérőoldatot. A végpont közelében (a kék szín halványul), ledugaszolva erélyesen összerázzuk a lombikot. E műveletet a végpont eléréséig néhányszor megismételjük. A végpontban az oldat zöld színű. E meghatározás során desztillációs üres mérést nem kell végeznünk. A desztilláció és a titrálás során a rendszerbe kerülő levegő-szén-dioxid mennyisége kevesebb, mint a csepphiba (0,03 ml 0,1 n bárium-hidroxid-oldat). A titrálással párhuzamosan 15,00 ml pentánnal fedett bárium-hidroxid-oldatot titrálunk, s a két fogyás különbségével számolunk.

1 ml 0,1 n sósav 3,65 mg aceton-dikarbonsavat mér.

Az acetecetészter, a fenil-etil-cián-ecetsav-észter és a dietil-karbonát meghatározása a hidrolízis és dekarboxilezés során keletkező szén-dioxidon keresztül

0,6—0,7 g acetecetésztert, 1,0—1,2 g fenil-etil-cián-ecetsav-etilésztert, illetőleg 0,6—0,7 g dietil-karbonátot analitikai pontossággal lemérünk, kiforralt desztillált vízben (acetecetészter), illetőleg 1—2 csepp kénsavval kiforralt etil-alkoholban oldjuk (fenil-etil-cián-ecetsav-észter és dietil-karbonát), 100 ml-es mérőlombikba öblítjük, és térfogatát jelig kiegészítjük. A 150 ml-es desztillálólombikot kiforralt desztillált vízzel néhányszor kiöblítjük és 5 ml pentánt, majd 20 ml bárium-hidroxid-oldatot csurgatunk bele (az automata bürettában tárolt, kristálytiszta 0,1 n bárium-hidroxid-oldatot használjuk). Az előkészített oldat 10,00 ml-es részletét a desztillálólombikba pipettázzuk, s 10—15 szem horzsakő hozzáadása után az oldat térfogatát kiforralt desztillált vízzel 50—60 ml-re kiegészítjük. A dietil-karbonátot visszafolyó hűtővel, forró vízfürdőbe merítve hidrolizáltatjuk. Az acetecetészter és a fenil-etil-cián-ecetsav-észter meghatározása során a desztillálókészülékben hidrolizáltatunk. A dietil-karbonátot és az acetecetésztert 30—40 percig, a fenil-etil-cián-ecetsav-észtert 60 percig hidrolizáltatjuk. A desztillálókészülékben végzett hidrolízis során lassú ütemben melegítünk; az oldat csak a hidrolízis utolsó 5—10 percében forrjon. A hidrolízis után az összeszerelt desztillálókészülékben élénken forraljuk az oldatot (a hűtő most is üres). Miután a hűtő végén élénken távozik a vízgőz, a legkisebb hűtési fokozatot kapcsoljuk be, és felszereljük a pentánnal fedett 15,00 ml bárium-hidroxid-oldatot tartalmazó szedőlombikot. A továbbiakban a fent leírtak szerint desztilláljuk a szén-dioxidot. A csapos tölcsérből 2%-os sósavval savanyítjuk a csapadékos oldatot, a szén-dioxid-fejlődés megindulása után kisebb savrészleteket csepegtetünk az oldatba (a savanyítást 1—2 csepp metilvörössel is ellenőrizhetjük). Ne csurgassunk egyszerre oly nagy mennyiségű savat a lombikba, hogy a csapadék teljes egésze feloldódjék, mert az oldat áthabzik a hűtőbe, s a hirtelen felszabaduló nagy tömegű szén-dioxid átburobékolhat a szedőlombikon.

A csapadék teljes oldódása után 15—20 percig desztillálunk, majd a hűtés csökkentésével kiszorítjuk a karbonátos bárium-hidroxid-oldatot a hűtőből.

Leszerelés után a szedőlombik tartalmát az említett módon titráljuk.

1 ml 0,1 n sósav 6,50 mg acetecetésztert, 10,86 mg fenil-etil-cián-ecetsav-etilésztert, illetőleg 5,90 mg dietil-karbonátot mér.

Aminosav meghatározása a ninhidrines oxidáció során keletkező szén-dioxidon keresztül

Kémszerek mint fent, továbbá 2%-os citromsav, 2%-os kálium-citrát, ninhidrin (szilárd).

Az aminosav-meghatározáshoz 0,1, illetve 0,01 n (egyenértéksúly = molekulasúly/2) törzsoldatot készítünk. Az oldatot kiforralt desztillált vízzel készítjük, vagy forralással szén-dioxid-mentesítjük.

A meghatározás során 150 ml-es desztillálólombikba 3 ml kálium-citrát- és 9 ml citromsavoldatot öntünk, (p_H = 2—3) 0,20—0,40 g ninhidrint szórunk, s 10—15 szem horzsakő hozzáadása után térfogatát desztillált vízzel 30—40 ml-re kiegészítjük. (A 4,5 p_H-jú oldatokban történő meghatározáskor 6—6 ml citrátos-citromsavas tompítót használunk). A készülék 10—15 perces forralásos levegőtlenítése után az ismertetett módon felszereljük a szedőlombikot, mely 5 ml pentánnal fedett 15,00 ml 0,1 n, illetőleg 0,01 n bárium-hidroxid-oldatot tartalmaz.

A 0,01 n méretben történő meghatározások során megjelöljük a szedőlombikon az 50 ml térfogatnak megfelelő szintet. A bárium-hidroxid-oldatot a hűtés fokozásával felszívatjuk a hűtő belsejébe, majd az előkészített aminosav-oldat 10,00 ml-es részletét a csapos tölcsérből kis részletekben az élénken forró oldatba csurgatjuk. 10 ml és kétszer 5 ml kiforralt desztillált vízzel utánaöblítjük a csapos tölcsért. 30 perc forralás után a hűtés csökkentésével kiszorítjuk a bárium-hidroxid-oldatot a hűtőből, süllyesztjük a szedőlombikot, s 2—3 perces desztillációval kiöblítjük a hűtő belsejét.

A 0,01 n méretben történő meghatározás során a szedőlombik tartalmát kiforralt desztillált vízzel 50 ml-re egészítjük ki. A csapadékos oldatot 10 csepp timolkék hozzáadása után, élénk keverés közben 0,1 n, illetőleg 0,01 n sósavval zöld színig titráljuk.

Párhuzamosan valamennyi kémszer felhasználásával üres desztillációs mérést végzünk, s a két fogyás különbségével számolunk.

Összefoglalás

A buborékmentes desztilláción alapuló szén-dioxid-meghatározás alkalmas a vizes oldatban forralással spontán és oxidációval dekarboxilezhető karbonsavak meghatározására. Spontán dekarboxilezéssel határozható meg az aceton-dikarbonsav és a p-amino-szalicilsav. Az acetecetészter, a fenil-etil-cián-ecetsav-etilészter és a szénsav-észterek hidrolízis után mérhetők. Oxidációs dekarboxilezéssel mérhetők: a glioxilsav, az aldonsavak és cukordikarbonsavak (perjodátos oxidáció), a hangyasav [higany(II)-kloridos oxidáció], az oxálsav (permanganátos oxidáció), aminosavak (ninhidrines oxidáció). A reakciók során keletkező szén-dioxid izolálása és titrimetriás mérése 0,1 n és 0,01 n méretben végezhető el. A levegő szén-dioxidjának zavaró hatása pentán zárófolyadék használatával kiküszöbölhető.

Analytische Anwendung der Kohlendioxyd-destillation, II. *L. Maros, I. P. Molnár, M. Vajda* und *E. Schulek*

Die auf der blasenfreien Destillation beruhende Kohlendioxyd-Bestimmungsmethode eignet sich zur analytischen Bestimmung der in wäßrigen Lösung durch Kochen spontan und durch Oxydation dekarboxylierbaren Karbonsäuren. Mit spontaner Dekarboxylierung kann die Aceton-dikarbonsäure und p-Aminosalizylsäure bestimmt werden. Beim Acetessigester, Phenyläthylcyanessigsäureäthylester und bei den Kohlensäureestern muß der Bestimmung eine Hydrolyse vorausgehen. Mit oxydativer Dekarboxylierung können bestimmt werden: Glyoxylsäure, die Aldonsäuren und Zuckerdikarbonsäuren (Oxydation mit Perjodat), die Ameisensäure (Oxydation mit Quecksilber(II)-chlorid), die Oxalsäure (Oxydation mit Permanganat) und die Aminosäuren (Oxydation mit Ninhydrin). Die Isolation und titrimetrische Bestimmung des bei diesen Reaktionen gebildeten Kohlendioxyds läßt sich im 0,1 n und 0,01 n Maßstabe durchführen. Die störende Wirkung des Kohlendioxydgehaltes der Luft kann durch Anwendung von Pentan als Sperrflüssigkeit ausgeschaltet werden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VII. 18.

Két elektrolitot tartalmazó vizes oldatok sűrűségének meghatározása az oldat szerkezetének tanulmányozása céljából

LENGYEL SÁNDOR és FÉZLER GYULA

Tömény elektrolitoldatok szerkezetének modellje

A vizes elektrolitoldatok szerkezetvizsgálatával kapcsolatban érdekesnek ígérkezett két elektrolitot tartalmazó vizes oldatok sűrűségének tanulmányozása.

A szerzők egyike a tömény vizes elektrolitoldatok sűrűségének koncentrációfüggésére talált $s = \varrho_0 + a + \gamma c - \beta c \ln c$ empirikus egyenlet magyarázatául modellt állított fel ez oldatok szerkezetére (l.[1], a továbbiakban I). Az I-ben részletesen leírt modell alapjául szolgáló elképzelés szerint az elektrolit töményebb vizes oldata olyan egymáshoz illeszkedő ionhidrátokból épül fel, amelyekben a víz szerkezete eltér a tiszta vízétől, s amelyek egymáshoz lazábban illeszkednek, mint a tiszta vízben a molekularajok. Az elképzelés lényeges jellemvonása még, hogy a tömény oldat hígításakor az oldatban levő mindegyik ion körül egy az ion anyagi minősége által determinált hidrátszerkezet fokozatosan úgy épül fel, hogy közben e szerkezet belső részében a vízmolekulák konfigurációja nem változik. További lényeges jellemvonása az elképzelésnek, hogy a hidrátok egymás közötti illeszkedésének lazasága független a koncentrációtól mindaddig, míg ez utóbbi egy adott érték alá nem süllyed.

Az erre az elképzelésre alapozott modellben az iont egy az ion térszükségletével egyenlő térfogatú gömb képviseli, amelyet az ionközépponttól mért távolsággal változó sűrűségű kontinuum-oldószer vesz körül. Az így definiált hidrátok hézagokkal illeszkednek egymáshoz, amelyek össztérfogata — egy adott térfogatban — független a koncentrációtól. A modell alapján végzett számításokban minden ionfajta két paraméterrel jellemezhető: a térszükséglettel egyenlő térfogatú gömb r_i sugarával és a kontinuum-víz sűrűségét leíró

$$\varrho(r) = \varrho_0 + \frac{3000\,\beta_i}{8\,\pi L}\,\frac{1}{r^3} \qquad (1)$$

függvény β_i állandójával.

Két elektrolitot tartalmazó oldatok sűrűségének tanulmányozását ez a modell tette ismét aktuálissá. Felmerültek a kérdések: alkalmazható-e a modell ilyen elektrolitra? Felhasználhatók-e az egyes ionokra kiszámított paraméterek ilyen rendszerek sűrűségének kiszámítására? Hogyan változik az említett hézagtérfogat a két elektrolit arányának változásakor? Milyen függvénye az oldat sűrűsége a két elektrolit c_1, illetve c_2 koncentrációjának stb.?

Az egy elektrolitot tartalmazó oldatokra megállapított összefüggések alkalmazása két elektrolitot tartalmazó oldatokra

Tegyük fel, hogy az oldat az M_1X_1 és M_2X_2 (egyszerűség kedvéért) biner elektrolitokat tartalmazza c_1, illetve c_2 koncentrációban, és hogy az összes koncentráció elég nagy ahhoz, hogy a modell használhatóságát fel lehessen tételezni. Ez oldat modellje olyan hidrátokból áll, amelyek közepében az M_1, M_2, X_1, illetve X_2 ionokat képviselő r_{M_1}, r_{M_2}, r_{X_1}, illetve r_{X_2} sugarú gömb van. Ezeket az oldószer olyan kontinuumként veszi körül, amelynek sűrűségét a β_{M_1}, β_{M_2}, β_{X_2}, illetve β_{X_2} paraméterek jellemzik az (1) egyenlet szerint. A hidrátok egymáshoz hézagokkal illeszkednek, amelyeknek össztérfogatát, 1000 ml oldatban, v-vel jelöljük. Egy ionhidrát átlagos térfogata az I—(6) egyenletnek megfelelően

$$\frac{4\,R^3\,\pi}{3} = \frac{1000 - v}{2\,L(c_1 + c_2)} \qquad (2)$$

Egy ilyen oldat 1000 ml-ének 1000 s tömege az ionok tömegéből és a hidrátvíz összes tömegéből tevődik össze tehát

$$Lc_1\left(\int_{r_{M_1}}^{R} 4\,r^2\,\pi\,\varrho_{M_1}\,dr + \int_{r_{X_1}}^{R} 4\,r^2\,\pi\,\varrho_{X_1}\,dr\right) + Lc_2\left(\int_{r_{M_2}}^{R} 4\,r^2\,\pi\,\varrho_{M_2}\,dr + \int_{r_{X_2}}^{R} 4\,r^2\,\pi\,\varrho_{X_2}\,dr\right) + M_1 c_1 + M_2 c_2 = 1000\,s \qquad (3)$$

Itt M_1, illetve M_2 a két elektrolit molekulasúlya; az ionhidrátok átlagos térfogatának egyenlőségét a különböző ionfajtákra vonatkozólag eleve feltételeztük, s ennek megfelelően az integrálok felső határát egymás között egyenlőnek vettük [vö. az I—(4), I—(5) és I—(6) egyenletekkel].

Ha a (3) egyenletben a ϱ sűrűségek helyébe az (1) alakú függvényeket behelyettesítjük, az integrálást elvégezzük, továbbá a (2), valamint az I—(11) I—(15), I—(17), I—(19), I—(20) és I—(21) relációkat figyelembe vesszük, akkor az oldat sűrűségére a következő képletet nyerjük

$$s = \varrho_0 + \left(\gamma_1 + \beta_1 \ln\frac{\varrho_0}{\varrho_0 + a_1}\right) c_1 + \left(\gamma_2 + \beta_2 \ln\frac{\varrho_0}{\varrho_0 + a_2}\right) c_2 - (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \ln(c_1 + c_2) - \frac{v}{1000}\,\varrho_0 + (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \ln\left(1 - \frac{v}{1000}\right) \qquad (4)$$

Itt az 1, illetve 2 alsó indexszel a két elektrolitot jelöltük. Látható, hogy (4) a egyenletben csak az elektrolitokra vonatkozó a, β és γ állandók szerepelnek, az ionokra jellemző β_i és r_i paraméterek nem. Tehát az egyenlet független attól az önkényességtől, amellyel az utóbbi paraméterek értékének meghatározása szükségszerűen jár (l. I. 15. oldal).

Az is látható, hogy a fenti számítással nem jutunk egy olyan egyenlethez, amelyből kitűnik, hogy a két elektrolitot tartalmazó oldat sűrűsége milyen függvénye a koncentrációnak, mert a v hézagtérfogat ismeretlen függvénye az oldat összetételének. Viszont a sűrűségi adatok ismeretében

[1] *Lengyel S.:* Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 4. 1963.

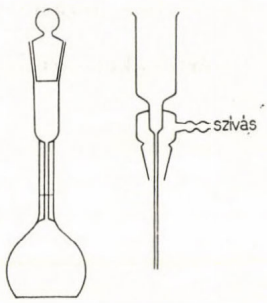
kiszámítható a v hézagtérfogat, mert ez az egyetlen ismeretlen a (4) egyenletben, ha olyan elektrolitok oldatáról van szó, amelyek α, β és γ állandója ismert.

A v hézagtérfogatra azonban csak akkor nyerhetők elég pontos értékek, ha a két elektrolitot tartalmazó oldat sűrűségének és főleg az összetételének a meghatározása nagyon pontos. Ellenkező esetben a számított v térfogat nagyságrendje megegyezik a hiba nagyságrendjével.

Két elektrolitot tartalmazó vizes oldatok sűrűségének meghatározása

Kísérleti munkánkban igyekeztünk nagy pontossággal ($1 \cdot 10^{-5}$) meghatározni olyan vizes oldatok sűrűségét, amelyek két elektrolitot tartalmaznak, s az oldat összetétele kielégítő pontossággal ismeretes.

Az irodalomban több módszer ismeretes pontos sűrűségmeghatározásra. Így a piknométeres[2], illetve differenciál-piknométeres[3], cseppejtéses[4], hőmérséklet úszós[5] módszer. Ezen módszerek mind-



1. ábra

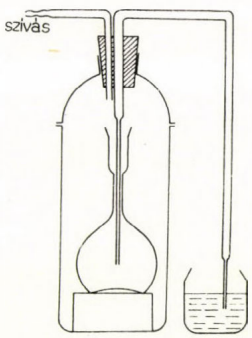
egyike eleget tesz a fenti követelménynek, ti. az $1 \cdot 10^{-5}$ pontosságnak. Azonban a differenciálpiknométeres módszer igen hosszadalmas, sorozatmérésre így alkalmatlan, és rendszerint csak kis ($s - s_0 < 0{,}001$) sűrűségkülönbségek mérésére alkalmazzák. A cseppejtési módszer igen pontos ($1 - 2 \cdot 10^{-6}$). Hátránya azonban, hogy különböző sűrűségekre kell kalibrálni, valamint, mivel tömény elektrolitoldatokkal dolgozunk, várható, hogy a csepp és vizsgált oldat között átoldás jön létre. A hőmérséklet úszós módszer igen pontos ($0{,}4 \cdot 10^{-6}$) sűrűségadatokat szolgáltat. A lebegési hőmérséklet megállapítása igen fáradságos, valamint csak egy bizonyos hőmérsékleti intervallumban, azaz szűk sűrűségi határok között használható, és így elektrolitoldatok sűrűségének mérésére alkalmatlan, ha széles koncentrációszakaszon kell mérni. Ezért a tömény elektrolitoldatok sűrűségének mérésére a piknométeres módszert választottuk.

Az általunk használt egynyakú piknométer térfogata kb. 30 ml, a nyak hossza 35 mm, átmérője 2 mm. Az oldat betöltése kapillártölcsér segítségével történik (1. ábra). A piknométert desztillált vízzel kalibráltuk oly módon, hogy a nyakon levő körkörös jeltől különböző magasságban álló folyadékfelszín távolságát határoztuk meg katetométer segítségével, 0,02 mm pontossággal, és mértük a hozzátartozó súlyt. A termosztát hőmérsékletét $\pm 0{,}002$ C° pontossággal 25 C°-on tartottuk. Ily módon mérve a sűrűséget, amennyiben a súlymérés pontossága $3 \cdot 10^{-4}$ g, az elkövetett hiba a sűrűségben $1 \cdot 10^{-5}$. A súlymérést hitelesített súlysorozattal végeztük.

Méréseinkhez p. a. minőségű KCl, NaCl, $NaNO_3$, KF és NH_4Cl-ot használtunk. Az esetleges nedvesség eltávolítására úgy jártunk el, hogy a bemérőedénykébe hozzávetőlegesen bemért sót, KCl és NaCl esetén 250 C°-on, $NaNO_3$ esetén 200 C°-on, KF esetén pedig 300 C°-on súlyállandóságig szárítottuk, és a pontos súlyt ezután állítottuk be. az NH_4Cl-ot szublimálás után használtuk fel bemérésre.

A koncentráció beállítására egy 100 ml-es, a szokásosnál jóval szűkebb nyakú (3 mm) normállombikot használtunk. A pontosan lemért szilárd elektrolitot szivornya segítségével (2. ábra), kis részletekben adagolt desztillált vízzel átszívattuk a normállombikba. A csaknem teljesen megtöltött normállombikot termosztátba helyeztük kb. fél órára, majd kapilláris segítségével jelig töltöttük.

A normállombikból a kész oldatot szivornyával szívattuk át a piknométerbe, miután az oldat kis mennyiségével a piknométereket többször kiöblítettük.



2. ábra

Az 1—5. táblázat a fent leírt módon meghatározott relatív, azaz 4 C°-os víz sűrűségére vonat-

1. táblázat

NH_4Cl—KCl—H_2O-*rendszer sűrűsége*

$c_{NH_4Cl} = 0{,}8000$ mól/l		$c_{NH_4Cl} = 2{,}0000$ mól/l	
c_{KCl}, mól/l	s_4^{25}	c_{KCl}, mól/l	s_4^{25}
0	1,01015	0	1,02797
0,2502	1,02145	0,3669	1,04413
0,6455	1,03910	0,7931	1,0626
1,1303	1,06037	1,4093	1,08877
1,7582	1,08749	1,8746	1,10829
2,3593	1,11301	2,2006	1,12190
2,8203	1,13231		

[2] *I. Kirschenbaum:* Physical Properties and Analysis of Heavy Water, 1951. 7. o.

[3] *E. X. Washburn* and *E. R. Smith:* J. Research Nat. Bur. Stand., *12.* 305. 1934.

[4] *H. G. Barborn* and *W. F. Hamilton:* Amer. J. Physiol., *69.* 654. 1924.

[5] *G. N. Lewis* and *R. T. McDonald:* J. Phys. Chem., *1.* 341. 1933.

2. táblázat

KCl—NH_4Cl—H_2O-*rendszer sűrűsége*

c_{KCl} = 0,8000 mól/l		c_{KCl} = 2,0000 mól/l	
c_{NH_4Cl}, mól/l	s_4^{25}	c_{NH_4Cl}, mól/l	s_4^{25}
0	1,03392	0	1,08685
0,3868	1,03984	0,3552	1,09183
0,7801	1,04560	0,7594	1,09735
1,5331	1,05640	1,6909	1,10962
2,4839	1,06937	2,2787	1,11709
3,5657	1,08349	2,8686	1,12447
4,6784	1,09742	3,2778	1,12952

3. táblázat

KCl—KF—H_2O-*rendszer sűrűsége*

c_{KCl} = 0,8000 mól/l		c_{KCl} = 2,0000 mól/l	
c_{KF}, mól/l	s_4^{25}	c_{KF}, mól/l	s_4^{25}
0	1,03392	0	1,08681
0,2984	1,04788	0,2091	1,09621
0,4309	1,05417	0,3719	1,1035
0,9551	1,07808	0,8567	1,1248
1,2161	1,08984	1,4970	1,15235
1,7884	1,11519	1,8371	1,16678
2,6372	1,15171	2,2387	1,18354

4. táblázat

NaCl—$NaNO_3$—H_2O-*rendszer sűrűsége*

c_{NaCl} = 2,0000 mól/l	
c_{NaNO_3}, mól/l	s_4^{25}
0	1,07539
0,7961	1,11678
1,0253	1,12846
1,3695	1,14599
1,7337	1,16438
1,9955	1,17746
2,1109	1,18325

5. táblázat

KCl—NaCl—H_2O-*rendszer sűrűsége*

c_{KCl} = 2,000 mól/l	
c_{NaCl}, mól/l	s_4^{25}
0	1,08685
0,8431	1,11817
1,1107	1,12786
1,4332	1,13962
1,7554	1,15110
2,1235	1,16422
2,4923	1,17733

koztatott s_4^{25} sűrűségértékeket tartalmazzák különböző összetételű KCl—NH_4Cl—H_2O, KF—KCl—H_2O, $NaNO_3$—NaCl—H_2O és NaCl—KCl—H_2O rendszerek esetében. Az s_4^{25} relatív sűrűség kiszámításához a tiszta víz relatív sűrűségét 25 C°-on 0,99707-nek vettük (l. pl. *Hodgman:* Handbook of Chemistry and Physics, 42nd ed., 1960—1961. 2143. oldal).

Az ionhidrátok illeszkedésének sűrűségére vonatkozó következtetések

A 3. és 5. táblázatban közölt adatokból kiszámítottuk a v hézagtérfogat nagyságát a $c_1 = 2{,}0000$ mól/l kálium-kloridot tartalmazó 25 C°-os vizes oldatokban, amelyek egyidejűleg különböző mennyiségű kálium-fluoridot, illetve nátrium-kloridot is tartalmaztak. Ehhez a (4) egyenletet a következő alakra hoztuk

$$v = \frac{1000}{\varrho_0 \log e}(\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \log\left(1 - \frac{v}{1000}\right) + S(c_1, c_2) \quad (5)$$

ahol

$$S(c_1, c_2) = 1000 + \frac{1000}{\varrho_0}\left[\left(\gamma_1 + \beta_1 \ln \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + a_1}\right) c_1 + \right.$$

$$\left. + \left(\gamma_2 + \beta_2 \ln \frac{\varrho_0}{\varrho_0 + a_2}\right) c_2 - (\beta_1 c_1 + \beta_2 c_2) \ln (c_1 + c_2)\right] - s \quad (6)$$

Ezután a különböző koncentrációkhoz tartozó $S(c_1, c_2)$-értékeket a 3., illetve 5. táblázat, valamint az I—1., I—2. és I—3. táblázatok adatainak felhasználásával kiszámítottuk; végül az (5) egyenletet minden egyes esetben iterációval megoldottuk v-re.

Az így nyert v-értékeket tartalmazzák a következő táblázatok.

6. táblázat

c_N C	0	0,84	1,11	1,43	1,76	2,12	2,49
v (ml)	2,59	2,17	2,20	2,07	2,10	2,08	2,00

7. táblázat

c_{KF}	0	0,21	0,37	0,86	1,50	1,84	2,24
v (ml)	2,59	2,93	3,29	4,04	4,75	5,04	5,42

Az I—7. táblázat tanúsága szerint tiszta nátrium-klorid-oldatban 25 C°-on $v = 2{,}11$ ml, tiszta kálium-fluorid-oldatban pedig $v = 6{,}53$ ml. A 6. és 7. táblázatból leolvasható, hogy nátrium-klorid hozzáadása egy kissé szorosabbá teszi az ionhidrátok illeszkedését, mint amilyennek ez a tiszta kálium-klorid-oldatban tapasztalható, viszont a kálium-fluorid hozzáadása erősen fellazítja az ionhidrátok illeszkedését, azaz növeli a közöttük levő hézagok térfogatát, amely nagyobb kálium-fluorid-koncentrációknál megközelíti a tiszta kálium-fluorid-oldatokra vonatkozó értéket.

A két elektrolitot tartalmazó oldatok szerkezetére vonatkozólag tehát az ionhidrátok illeszkedési szorosságának mértékére lehet következtetni az I cikkben, s a jelen cikkben ismertetett modell és feltevések alapján, az oldat sűrűségének tanulmányozásával.

Az irodalomban található, két elektrolitot tartalmazó vizes oldatok sűréségére vonatkozó adatokból csak akkor lehet egyértelmű következtetéseket levonni, ha a sűrűségmérés és a koncentráció-meghatározás elég pontos. Ellenkező esetben a v-ben mutatkozó hiba a számított értékkel egyenlő

nagyságrendű. A *Berecz* és munkatársai által közölt adatok[6,7] egy része felhasználható az említett célra. E szerzők adataiból v-re vonatkozólag a következő értékek adódnak sósavat és alkáli-halogenidet tartalmazó 25 C°-os vizes oldatok esetében.

M =	Li	Na	K
c_{MCl}	3,25	2,24	2,13
c_{HCl}	1,31	3,17	2,37
v (ml)	0,5	1,3	1,1

Összehasonlításul közöljük az egy elektrolitot tartalmazó oldatokra vonatkozó v értékeket ml-ben (l. I—7. táblázatot):

HCl	LiCl	NaCl	KCl
0,4	0,8	2,1	2,6

Az összehasonlításból látható, hogy a sósav, azaz a hidrogénionok jelenléte mindegyik esetben csökkenti az ionhidrátok közötti hézagtérfogatot, vagyis növeli az ionhidrátok illeszkedésének szorosságát.

[6] *Berecz E., András L.* és *Geiger I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *66*. 85. 291. 1960.
[7] *Berecz E.* és *Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 152. 1961.

Összefoglalás

1. Megmértük az $NH_4Cl—KCl$, $KCl—KF$, $NaCl—NaNO_3$ és $KCl—NaCl$ elektrolitpárokat tartalmazó 25 C°-os vizes oldatok sűrűségét különböző koncentrációknál.

2. Az [1] alatt idézett közleményben levezetett összefüggések felhasználásával következtetéseket vontunk le az ionhidrátok illeszkedési szorosságának mértékére vonatkozóan az 1. alatt említett elektrolitok esetében.

Studies on the structure of aqueous solutions containing two electrolytes by density determinations. *S. Lengyel* and *Gy. Fézler*

1. The density of the systems $NH_4Cl—KCl—H_2O$; $KCl—KF—H_2O$; $NaCl—NaNO_3—H_2O$ and $KCl—NaCl—H_2O$ were measured at 25 C° at various compositions.

2. Using the equations derived in reference [1] conclusions are drawn relating to the density of packing of the ionic hydrates in two of the systems mentioned in point 1.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.

Érkezett: 1962. VII. 19.

Foszforsav-butanol-észterek alkalmazása a molibdén kémiájában, II.

Mo(VI) elválasztása di-n-butil-foszfáttal

KISS ANDRÁS

Megelőző dolgozatomban beszámoltam a Mo(VI) di-n-butil-foszfáttal (továbbiakban DBP) történő extrakciójáról, és megállapítottam a jó hatásfokú extrakció optimális feltételeit[1]. Ezt követően megvizsgáltam a DBP[2] alkalmazásának lehetőségeit a Mo(VI) elválasztása céljából, és az idevonatkozó eredményekről az alábbiakban számolok be.

A DBP és a Mo(VI) közötti kémiai reakció gyakorlatban való értékesítése szempontjából legfontosabb kérdés az, hogy a Mo(VI) milyen hatásfokkal választható el a többi DBP-tal reagáló ionoktól. Vizsgálódásaim folyamán azt tapasztaltam, hogy a molibdén megfelelő körülmények mellett DBP-tal specifikusan elválasztható. Az elválasztás módszerét az alábbiakban ismertetem.

Mindenekelőtt megemlítem, hogy az elválasztást sósavas (0,5 n), illetve salétromsavas (10 n) kiindulási vizes fázis esetére dolgoztam ki. Az előbbit az a körülmény indokolja, hogy a vizsgálati oldatok savanyítását, különösen ha egyéb kationok analízisére is ki akarunk térni, legcélszerűbben sósavval végezhetjük, az utóbbi pedig azért szükséges, mert a molibdén vagy annak ötvözetei oldására általában salétromsavat vagy salétromsavas savkeveréket alkalmaznak (Mohr-sav). Előnyös lenne tehát a molibdént közvetlenül az oldó savkeverékből elválasztani.

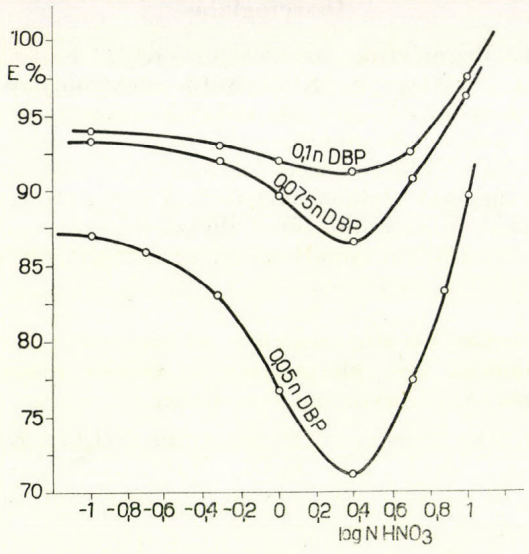
Az utóbbi miatt a Mo(VI) salétromsavas közegből történő kivonásával behatóbban kellett foglalkoznom.

Mo(VI) extrakciója salétromsavas közegből

Korábbi dolgozatomban[1] már megállapítottam, hogy a salétromsavas közegből végrehajtott extrakciók eredménye eltér a sósavas és kénsavas oldatokkal végzett kísérletek eredményétől. Az akkori vizsgálataimnál alkalmazott koncentrációviszonyok mellett azonban csak a nagy savkoncentrációk mellett mutatkozó eltérésekből lehetett végleges következtetéseket levonni. Kisebb eltérések mutatkoztak azonban közepes savkoncentrációk mellett is (1—2 n). A probléma tisztázására extrakciókat végeztem változatlan molibdén- és változó DBP-, illetve HNO_3-koncentrációk mellett. A kapott adatokat az 1. ábra szemlélteti.

Az ábrából jól láthatjuk, hogy a salétromsavas kivonást egy határozott minimumgörbe jellemzi. A görbe leszálló ágának megfelelő extrakciófokcsökkenés ugyanazon okokra vezethető vissza, melyeket a HCl és H_2SO_4 hatásával kapcsolatban

[1] *Kiss A.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 106. 1962.
[2] A DBP előállítását *Ujhelyi* módszere szerint végeztem. *Ujhelyi Cs.*: Magy. Kém. Folyóirat, *66*. 306. 1960.



1. ábra
Az extrakciófok függése a HNO_3- és DBP-koncentrációtól

Alkalmazták a DBP-ot a ritkaföldfémek[13], különösen a Ce(III)[14] elválasztására, valamint kidolgozott az ittrium és cériumcsoport DBP komplexeinek egymástól való elválasztása is[15]. Ugyancsak ismeretes a Nb extrakciója DBP-tal[16].

Miután a gyakorlatban számításba jövő ionok nagy részére vonatkozóan extrakciós adatokat nem találtam, megvizsgáltam számos fémion közelítő extrakciófokát 0,5 n sósavas, illetve 10 n salétromsavas vizes fázisból történő kivonás esetén, 0,2 n szén-tetrakloridban oldott DBP-tal. Az összesített eredményt az 1. táblázat tartalmazza. Az egyes ionok táblázatba történő besorolásai többnyire nem pontos, hanem félkvantitatív meghatározások alapján történtek.

Az 1. táblázat adataiból megállapítható, hogy az ionok négy csoportba sorolhatók. Sósavas közegből igen jól extrahálódik a Mo(VI), U(VI), Th(IV), Zr(IV), Ti(IV), Fe(III), In(III), kisebb mértékben az Sn(II—IV), Sb(III), illetve Ga(III). Néhány százalékos nagyságrendben extrahálódik a Ce(IV),

1. táblázat

0,2 n DBP/CCl_4					20 ml viz. f./20 ml org. f.				
0,5 n HCl					10 n HNO_3				
% $E > 90$	% $E = 50 - 90$	% $E = 1 - 10$	% $E < 1$		% $E > 90$	% $E = 50-90$	% $E = 1-10$	% $E < 1$	
U(VI)	Sn(II)	Ce(IV)	Cr(VI)	Cr(III)	U(VI)	V(V)	Cr(VI)	Cu	Co
Mo(VI)	Sn(IV)	La(III)	V(V)	Cu(II)	Mo(VI)	Fe(III)	W(VI)	Ce	La
Zr(IV)	Sb(III)	W(VI)	Re(VII)	Mn(II)	Zr(IV)		Sn(IV)	Al	Zn
Ti(IV)	Ga(III)	Be(II)	Co(II)	Ge(IV)	Ti(IV)		Sb(V)	Re	Mn
Th(IV)	Nb(V)	Sb(V)	Ni	Cd	Th(IV)		Be(II)	Ni	Ca
Fe(III)	Sc(III)		Al	Zn			In(III)	Bi	Cd
In(III)			Bi	Pb*			Ga(III)	Ge	Pb
			Ca	Sr				Sr	Ba
			Ba	Mg				Mg	

* 0,5 n H_2SO_4

korábbi dolgozatomban[1] már megállapítottam. Ugyancsak megállapítottam, hogy az igen nagy (10 n) salétromsav-koncentrációk mellett észlelt maximális extrakciófok a molibdén és DBP közötti molekulavegyület-képződéssel kapcsolatos. Ezek szerint a görbe minimuma azon salétromsav koncentrációnak felel meg, melytől kezdődően a kationcserés kapcsolódás helyett érvényre jut a DBP-tal való molekulavegyület-képződés.

Különböző ionok extrahálhatósága

Néhány ion DBP-tal történő szeparációja megtalálható az irodalomban. Így ismeretes a Zr(IV)[3,4], Th(IV)[5], U(VI)[6–10], Y[11], Pa[12] extrakciója DBP-tal.

W(VI), La(III), Be(II), míg a többi vizsgált ionok gyakorlatilag elhanyagolható mértékben vagy egyáltalán nem mutathatók ki az organikus fázisban.

A sósavas, illetve salétromsavas extrakciók eredménye főbb vonásokban egymással megegyezik, néhány lényeges dologban azonban eltérés tapasztalható. A sósavas közegből nem extrahálódó V(V) jelentős mértékben extrahálódik ($E_{org.}$ 60—70%) nagy HNO_3-koncentráció mellett, ugyanakkor az Sn, Sb, In, Ga, extrakciófoka 1—2%-ra

[3] *R. F. Rolf:* Anal. Chem., *33.* 125. 1961.
[4] *H. G. Ruyken* and *A. Hermann:* Chem. Techn., *14.* 122. 1962.
[5] *Kiss A.* és *Almássy Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *64.* 332. 1958.
[6] *B. B. Klima, R. R. Wiethaup* and *R. H. Guymon:* Nuclear Science Abstracts, *10.* 10 761. 1956.
[7] *C. A. Blake, D. J. Crouse, C. F. Coleman, K. B. Brown* and *A. D. Kelmers:* Nuclear Science Abstracts, *11.* 3361. 1957.
[8] *C. A. Blake, Jr., C. F. Baes, Jr., K. B. Brown, C. F. Coleman* and *J. C. White:* U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, A/conf. 15/P/1550 USA, June 1958. 1. o.
[9] *K. B. Brown, C. F. Coleman, D. J. Crouse, C. A. Blake* and *A. D. Ryon:* Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd Vol. 3. Geneva, 478. o.
[10] *Újhelyi Cs.:* Magy. Kém. Folyóirat, *66.* 306. 1960.
[11] *D. Dyrssen:* Acta Chem. Scand., *11.* 1277. 1957.
[12] *A. J. Fudge, J. L. Woohead:* Chem. Ind., 1122. 1957.
[13] *G. Duyckaerts, P. Dreze, A. Simon:* J. Inorg. Nucl. Chem., *13.* 332. 1960.
[14] *Brücker E.:* Atomki. Közl. IV. 1. sz. 36. 1962.
[15] *E. E. Krissz, Z. A. Seka:* Dokl. Akad. Nauk., *138.* 846. 1961.
[16] *E. M. Scadden, N. E. Ballou:* Anal. Chem., *25.* 1602. 1953.

csökken. HNO_3 alkalmazásakor a Ce, illetve La extrakciója elhanyagolhatóvá válik, a Cr(VI) viszont kismértékben extrahálódni kezd.

Komplexképzők hatása a DBP-tal reagáló ionok extrahálhatóságára

Láthatjuk, hogy a Mo(VI) DBP-tal történő kivonása nem specifikus. A molibdén elválasztása céljából megvizsgáltam, hogy különböző komplexképzők mennyiben gátolják a molibdén, valamint a többi DBP-fémkomplexek kialakulását. Megállapítottam, hogy a Mo(VI) jól extrahálódik komplexon III, borkősav, citromsav, foszforsav, valamint aszkorbinsav mellett. Fluoridok, oxalátok, illetve peroxidok meggátolják a reakciót.

A Mo(VI) kvantitatív kivonásának feltételeit 0,5 n sósavas, illetve 10 n salétromsavas vizes fázis alkalmazása esetén, valamint az alkalmazott komplexképzők extrakciófokra gyakorolt befolyását a 2. ábra tartalmazza.

A különböző komplexképzők befolyását a többi DBP-fémionkomplex kialakulására a 2. táblázat tartalmazza.

Az extrakciós vizsgálatokat a következőképpen végeztem: A 10 ml-es vizes fázist, mely 5 mg iont, illetve 200 mg komplexképzőt tartalmazott, s mely sósavra nézve 0,5 n volt, extraháltam 0,2 n szén-tetrakloridban oldott DBP-tal. A 2. táblázat adataiból láthatjuk, hogy az extrakció után mely ionok találhatók az organikus, illetve a vizes fázisban.

Az adatok tanulmányozásából világossá válik, hogy segédkomplexképzők alkalmazásával nem lehet elválasztani a molibdént az U-, Ti-, Th-, Sn-, In-, Ga-ionoktól.

A Mo(VI) organikus fázisból történő reextrakciója

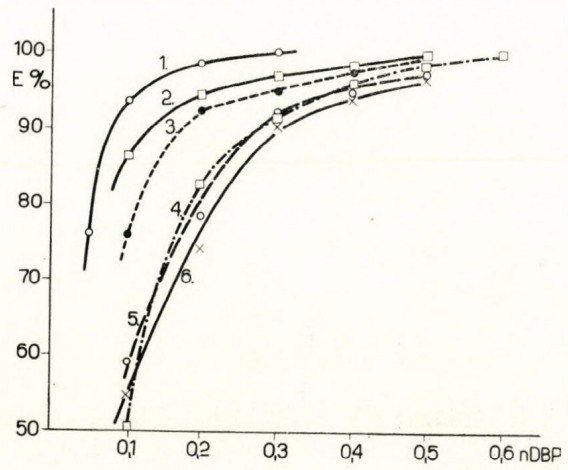
Bár az eddigiek alapján úgy látszik, hogy a molibdént a kísérő ionok egy részétől nem lehet elválasztani, mégis lehetőség adódik egy specifikus reakció kidolgozására, mellyel a molibdén minden kísérő ion vagy szennyezés mellől elválasztható.

Ismeretes a molibdén azon sajátossága, hogy H_2O_2-dal molibdén-peroxidot képez. Ha az extrakció után a molibdént és a többi DBP-fémionkomplexet együttesen tartalmazó organikus fázist

2. táblázat

5 mg ion				0,5 n HCl				200 mg komplexképző					
Kompl. III		Borkősav		Citromsav		H_3PO_4		Oxálsav		NaF		Aszkorb. sav	
org. f.	viz. f.	org. f.	viz. f.	org. f.	viz. f.	org. f.	viz. f.	org. f.	viz. f.	org. f.	viz. f.	org. f.	viz. f.
Mo	Fe	Mo	Fe	Mo	Fe	Mo	Fe	U	Mo	Fe	Mo	Mo	Fe
U	Zr	U	W	U		U	Ti csap.	Zr	Fe	U	(Fe)	U	
Ti	Sb	Ti		Ti		Sn	Zr csap.	(Ti)	(Zr)	(Zr)	Ti	Ti	
Th		Th		Th		Th			Th csap.	Th	(U)	Sn	
Sn		Zr		Sn		(Fe)			Ti		Zr		
In		Sn		Zr					Sn		Sn		
Ga													

( )-be azokat az ionokat foglaltam, melyek kisebb mennyiségben találhatók a kérdéses fázisban.



2. ábra

Mo(VI) extrahálhatósága komplexképzők jelenlétében. Az adatok 25 mg Mo-re, s CCl_4-ben oldott DBP-ra vontakoznak. Térfogatarány (1 : 1) 20 ml vizes fázis/20 ml organikus fázis. 1. 10 n HNO_3, 2. 0,5 n HCl, 3. 0,5 n HCl + 210 mg komplexon III, 4. 0,5 n HCl + 850 mg H_3PO_4, 5. 0,5 n HCl + + 250 mg borkősav, 6. 0,5 n HCl + 250 mg citromsav

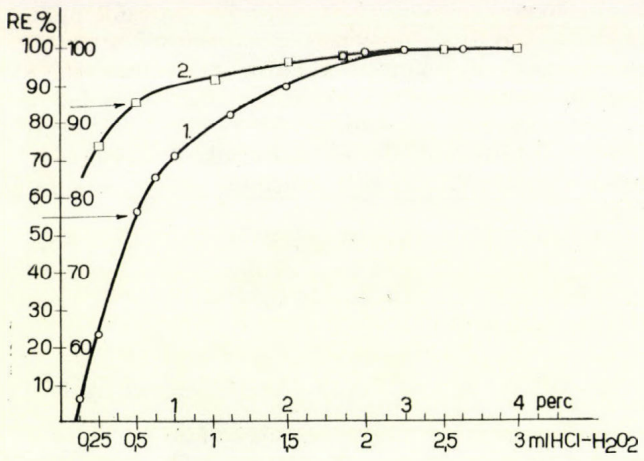
$HCl-H_2O_2$-dal reextraháljuk, a molibdén molibdén-peroxiddá átalakulva elveszti DBP-hoz való kötődését, és visszaoldódik a vizes fázisba. Ugyanakkor az összes többi fémkomplex az organikus fázisban marad. Így adva van az elv a molibdén elválasztására.

Ezekután foglalkoznom kellett a reextrakció optimális feltételeivel.

a) *A reextrakció optimális feltételei*

Mindenekelőtt megvizsgáltam a molibdén-peroxid megoszlási egyensúlyának kialakulását mint a reextrakció időfüggvényét, valamint megállapítottam azt a $HCl-H_2O_2$ oldattérfogatot, mely adott mennyiségű molibdén kvantitatív reextrakciójához szükséges. Ez esetben a DBP oldására víznél könnyebb oldószert használtam.

A vizsgálatnál a következő reagenseket alkalmaztam. Organikus fázis: 10 ml 0,5 n, benzinben oldott DBP, mely 1 mg Mo(VI)-ot tartalmazott. Vizes fázis: 1,5% H_2O_2-ot tartalmazó 0,5 n HCl. A vizsgálat adatait a 3. ábra tartalmazza.



3. ábra
A $HCl-H_2O_2$-os reextrakció idő- és térfogatfüggvénye
1. Reextrakciófok—idő (perc), 2. reextrakciófok—$-HCl-H_2O_2$ (ml)

A 3. ábra második görbéje 2,5—3 perc mellett éri el a telítési értéket, tehát ennyi rázási idő szükséges a fázisok közötti egyensúly beállításához. Ezeket a vizsgálatokat 1,5 ml vizes fázissal végeztem. Az első görbe mutatja, hogy adott mennyiségű molibdén kvantitatív reextrakciójához 10 ml-es organikus fázis esetén 2,5 ml, 1,5% H_2O_2-ot tartalmazó 0,5 n HCl szükséges.

b) *A molibdénnel együtt extrahálódó fémionok reextrakciója*

Az idevonatkozó vizsgálatokat a következőképpen végeztem. A 10 ml-es vizes fázist, mely a kérdéses DBP-tal reagáló iont tartalmazta, s mely sósavra nézve 0,5 n volt, 10 ml 0,5 n DBP-tal 1 percen át rázogattam. A vizes fázis eltávolítása után 2,5 ml ismertetett koncentrációjú $HCl-H_2O_2$-dal 3 percig reextraháltam, majd mértem a vizes fázisban található ion koncentrációját. Az idevonatkozó vizsgálatokat a 3. táblázat szemléletesen tartalmazza.

3. táblázat

Ion	Bemérés, mg	Visszakapott, mg	*E* összes, %
U(VI)	10	0,005	0,05
Th(IV)	5	0,005	0,1
Ti(IV)	5	0,015	0,3
Zr(IV)	5	<0,005	<0,1
In(III)	5	<0,005	<0,1
Ga(III)	5	<0,005	<0,1
Sn(IV)	5	0,003	0,06
Ce(IV)	10	0,0060	0,06
Be(II)	10	<0,005	<0,05

Extrakció: 10 ml viz. f./10 ml 0,5 n DBP/benzin
Reextrakció: 10 ml org. f./2,5 ml 1,5% H_2O_2-tartalmú 0,5 n HCl

Megállapíthatjuk, hogy az alkalmazott körülmények mellett a DBP-fémionkomplexek $HCl-H_2O_2$-dal szemben mutatott stabilitása olyan nagy, hogy azok gyakorlatilag számottevő mennyiségben nem oldódnak vissza a vizes fázisba. A kérdéses ionok esetében tehát általában érvényes, hogy az alkalmazott körülmények mellett

$$E_{össz.} = \frac{E_e \cdot E_{re}}{100} < 0{,}1\%$$

E_e = extrakciófok, E_{re} = reextrakciófok, $E_{össz.}$ = a két vizes fázis között mutatkozó extrakciófok. Igen érdekes, hogy a Ti(IV) peroxidkomplexe stabilis vegyületet alkot a DBP-tal.

Mo(VI) elválasztása

Az elmondottak alapján a molibdén elválasztását tehát a következőképpen végezhetjük. A molibdént és a kísérő ionokat tartalmazó 10 ml-es vizes fázist, melyet 0,5 n sósavra és 10 n salétromsavra előzőleg beállítottunk, s melyhez komplexon III-at és aszkorbinsavat adagoltunk, 1 percig extraháljuk 10 ml, 0,5 n benzinben oldott DBP-tal. A fázisok elválása és a vizes fázis eltávolítása után 2,5 ml, 1,5% H_2O_2-ot tartalmazó 0,5 n sósavval 3 percig reextrahálunk. A 4. illetve 5. táblázat mutatja, hogy az extrakciós folyamat alatt a különböző fémionok milyen fázisban találhatók meg. Megemlítem, hogy V(V), illetve Sb(III) jelenlétében, melyek 0,5 n DBP-tal már jelentősen extrahálódnak, kétszer 10 ml, 0,15 n DBP-tal végeztem az extrakciót.

4. táblázat

Mo *elválasztása sósavas közegből*

Organikus fázis: 0,5 n DBP/benzin
Vizes fázis: 0,5 n HCl + komplexon III + aszkorbinsav

Organikus fázis		Vizes fázis	
U	Ga	Fe	Sb
Mo	(Ce)	Al	Ge
Ti	(La)	Zn	Ce
Th	(W)	Mn	W
In	(Be)	Ni	La
Sn		Cr(VI)	Be
		Cr(III)	Re
		V	Ca
		Cu	Sr
		Co	Ba
		Bi	Mg
		Cd	K
		Pb	Na
		(Sn)	NH_4^+
		(Ga)	
		Zr	

1,5% H_2O_2-tart. 0,5 n HCl

org. f.		viz. f.
U	(Ce)	
Th	(La)	
Ti	(W)	Mo
In	(Be)	
Ga		
Sn		

(Fázisarány : 10 ml/10 ml)

A 4. táblázat adataiból látható, hogy sósavas közegben a molibdén valamennyi vizsgált fémion mellől specifikusan elválasztható. A salétromsavas extrakció (5. táblázat) kevésbé szelektív. Nagy hátránya, hogy csak igen kevés vas jelenlétében alkalmazhatjuk, ugyanis a $HCl-H_2O_2$-os reextrakciónál ferri-klorid keletkezik, és az a DBP egy részét kicsaphatja, bár zömével az organikus fázisban marad, rontja a fázisok elválási viszonyait.

5. táblázat

Mo *elválasztása salétromsavas közegből*

Organikus fázis: 0,5 n DBP/benzin
Vizes fázis: 10 n HNO_3

Organikus fázis		Vizes fázis	
U	Fe	Al	Be
Mo	V	Zr	Re
Zr	(In)	Mn	In
Th	(Ga)	Ni	Ga
Ti		Cr	Ge
		Cu	W
		Co	Ca
		Bi	Sr
		Cd	Ba
		Pb	Mg
		Sn	Na
		Sb	K
		Ce	
		La	

1,5% H_2O_2 tart.
0,5 n HCl

org. f.	viz. f.
U	
Zr	Mo
Ti	
Th	V
Fe (Cl_3)	
(In)	((Fe))
(Ga)	

(Fázisarány: 10 ml/10 ml)

Ugyancsak visszakerül a vizes fázisba a vanádium-peroxid is.

Az elválasztási lehetőségek értékelése

Az extrakció mint az anyagelválasztás mikrokémiai módszere, egyre szélesebb területen nyer alkalmazást. Az extrakciós módszerek gyorsaságuk és kitűnő szelektivitásuk miatt gyakran kerülnek előtérbe más elválasztási módszerekkel szemben.

A Mo(VI) DBP-os elválasztása során szerzett tapasztalataim alapján a következőkben szeretném a módszer előnyeit megemlíteni. A sósavas elválasztás specifikus. U, Th, Ti, illetve Sn távolléte esetén (a volfrám—molibdén-iparok területén gyakran ezek jelenlétével nem is kell számolni) komplexon III alkalmazása mellett reextrakció nélkül is jó szelektivitású elválasztást valósíthatunk meg.

Az eljárást alkalmazhatjuk a volfrám—molibdén-ipar területén is, miután tartarátok jelenlétében a volfrám teljes mennyisége komplexírozható.

Egyéb mikrokémiai műveleteknél lehetővé válik a Mo—Ti, Mo—U, Mo—Th, Mo—Zr, Mo—In ionpárok egy lépésben történő elkülönítése, miután reextrakciókor a molibdén visszakerül a vizes fázisba, míg a kérdéses másik ion az organikus fázisban marad.

Előnyös még a reextrakció kis térfogata, ami gyors mikrokémiai, illetve analitikai továbbkezelést tesz lehetővé.

Összefoglalás

A Mo(VI)-ot számos fémion mellől elválaszthatjuk DBP-os extrakcióval. Az elválasztást gyengén sósavas (0,5 n), illetve erősen salétromsavas (10 n) kiindulási vizes fázisból egyaránt elvégezhetjük. Sósav alkalmazásakor a Mo(VI) mellett jelentős mértékben extrahálódik az U(VI), Th(IV), Zr(IV), Ti(IV), Fe(III) Sn(II—IV), Sb(III), In(III), Ga(III). Salétromsavas extrakciónál részlegesen a V(V) is extrahálódik.

Komplexon III meggátolja a Zr(IV), Sb(III), illetve Fe(III) extrakcióját. A vasat leginkább aszkorbinsavval tarthatjuk vissza.

Specifikusan elválaszthatjuk a molibdént, ha a DBP fémionkomplexeket együttesen tartalmazó organikus fázist HCl—H_2O_2-dal reextraháljuk. A vizes fázisba csak a Mo(VI) kerül.

The separation of Mo(VI) by DBP. *A. Kiss*

The Mo(VI) can be separated from many other metal ions by extraction with DBP. The separation can be carried out in aqueous medium, containing 0,5 N HCl or 10 N HNO_3. In the case of extraction in presence of HCl beside the Mo(VI) U, Th, Zr, Ti, Fe, Sn, Sb, In, Ga can be extracted, too. In the case of extraction in presence of HNO_3 the major part of V()V will be in the organic phase, whereas for Sn, Sb, In, Ga the degree of extraction will be diminished very much.

The extraction of Zr, Sb, Fe is hindered by Complexon III. The iron can be retained by ascorbinic acid.

The Mo(VI) can be separated specifically if the phase containing the DBP-metallic ion complex will be reextracted by HCl—H_2O_2. The aqueous phase contains the Mo(VI) only. The peroxy-complex of Ti(IV) is readily soluble in DBP.

Budapest, Egyesült Izzólámpa és Villamossági RT. Fejlesztési Főosztály.

Érkezett: 1962. VII. 21.

Szénhidrogének kéntartalmának meghatározása a trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával, II.

Kőolajipari termékek kéntartalmának meghatározása

LÉVAY BÉLA, FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA és V. KRÁLIK ZSÓFIA

Amióta hazai kőolajipari feldolgozásunk nyersanyagai között mind nagyobb számban szerepelnek nagyobb kéntartalmú kőolajok, kőolajipari laboratóriumainkban nagyszámú kéntartalomvizsgálatot kell elvégezni.

Jelenleg a kőolajiparban kétféle kénmeghatározási eljárást használnak, a lámpában való égetést[1] (lámpakén) és a Grote—Krekeler szerinti[2] kénmeghatározást. Mindkét eljárás viszonylag lassú, a kéntartalom-meghatározás meggyorsítása jelentékeny munkaerő- és időmegtakarítást jelent.

Előző cikkünkben ismertettük a trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával[3] történő kénmeghatározási módszert, és kísérleteinkkel igazoltuk, hogy a módszer jól használható szénhidrogének kéntartalmának meghatározására. A kéntartalom 0,1—3% között $\pm$0,04 abszolút % pontossággal mérhető 2σ hibával számolva. Úgy láttuk, hogy ez az eljárás gyakorlatilag előnyösebb pl. az ^{55}Fe-izotóppal végzett vizsgálatoknál, mert olcsóbb, továbbá a trícium felezési ideje lényegesen hosszabb, ezért rutin analízisekre megfelelőbb, és a trícium fékezési sugárzásának átlagos hullámhossza is kedvezőbb.

A módszer alapelve az, hogy a kén tömegabszorpciós együtthatója 0,5—5 Å (2,2—22 keV) között nagyságrendileg nagyobb a szén és a hidrogén tömegabszorpciós együtthatójánál. E három elem abszorpciós együtthatójának ismeretében a minta kéntartalma meghatározható, ha megmérjük a fékezési röntgensugárzás intenzitását a mintán való áthaladás előtt (I_0) és után (I). Ezekből az adatokból — a minta sűrűségének (ϱ, g/cm^3) és a követta vastagságának (x, cm) ismeretében az ismeretlen kéntartalmú minta tömegabszorpciós együtthatója (μ'_{CHS}) a Lambert—Beer-törvény szerint:

$$\mu'_{CHS} = \frac{2{,}303 \cdot \lg (I_0/I)}{\varrho \cdot x} \qquad (1)$$

ill., ha az előválasztott impulzusszám (pl. 10^5) beérkezéséhez szükséges időt mérjük:

$$\mu'_{CHS} = \frac{2{,}303 \cdot \lg (t/t_0)}{\varrho \cdot x} \qquad (2)$$

ahol t_0 az előválasztott impulzusszám beérkezéséhez szükséges idő, ha a sugárzás az üres követtán halad át. A kéntartalom kiszámítása az

$$S\% = \frac{100}{\mu_S - \mu_{CHátlag}} (\mu'_{CHS} - \mu_{CHátlag}) \qquad (3)$$

egyenlettel történik. Itt $\mu_{CH_{átlag}}$ a szénhidrogén átlagos tömegabszorpciós együtthatója a vizsgált anyag esetében, μ_S pedig a kén tömegabszorpciós együtthatója.

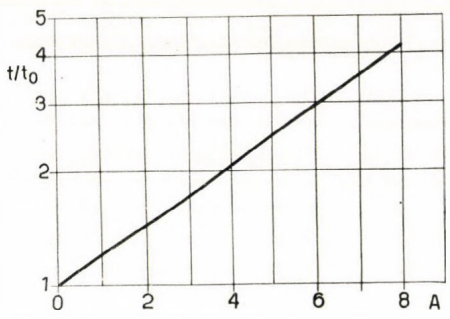
A használt tríciumtarget hullámhossza 1,10 Å, ennél a hullámhossznál $\mu_{CH_{átlag}} = 1{,}377 \pm 0{,}002$ cm^2/g, $\mu_S = 37{,}1 \pm 0{,}5$ cm^2/g. Ezeket az értékeket behelyettesítve a (3) egyenletbe:

$$S\% = 2{,}802\,(\mu'_{CHS} - 1{,}377) \qquad (4)$$

A %-os kéntartalom kiszámításához kalibrációs diagram készíthető. A (2) és a (4) egyenletből, ha a berendezésükben használt követta vastagságát $x = 0{,}501$ cm-t behelyettesítjük:

$$\lg (t/t_0) = 0{,}7755 \cdot A \qquad (5)$$

ahol $A = \varrho(S + 3{,}8588)$. Féllogaritmusos diagramon (t/t_0)-t A függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek segítségével a kéntartalom kiszámítható a sűrűség ismeretében (1. ábra). A kalibráló grafikon csak az adott kísérleti körülményekre érvényes, ha bármelyik tényező (a sugárforrás hullámhossza, a követta vastagsága, a követta ablakvastagsága stb.) megváltozik, új grafikont kell készíteni.



1. ábra
Kalibráló grafikon a kéntartalom kiszámításához

A mérőberendezés

A GM-csőből érkező impulzusokat Frieseke—Hoepfner automatikus számlálóberendezés számolja, amelyen időt, illetve impulzust lehet előválasztani. A számlálóhoz nyomtatóíró csatlakozik, amely az előválasztott impulzus beérkezéséhez szükséges időt lenyomtatja és a mérést automatikusan újra elindítja.

Kísérletek

Kísérleteink célja az volt, hogy a módszert a legkülönbözőbb kőolajipari termékek kéntartalmának meghatározására kipróbáljuk. A termékek legnagyobb része közvetlenül alkalmas a mérésre;

[1] MNOSZ 11 744—54.
[2] MNOSZ 11 733—54.
[3] *Fodorné Csányi P., Horányi Gy., Kaposi O.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 491. 1961.

a nagy viszkozitású félig szilárd, illetve szilárd, maradék jellegű anyagoknál toluolos oldatokkal kísérleteztünk.

I_0 értékét minden mérés előtt és után ellenőriztük, hogy kiküszöböljük az elektronikus berendezés működése során adódó bizonytalanságot. Ez — a mérési idő csökkentése céljából — nem az üres küvettával, hanem egy olyan alumínium lemezzel történt, amely kétszer olyan vastag, mint a küvetta ablaka. Az alumínium lemez és a küvetta-ablak elnyelésének aránya az egységhez közelálló ismert szám.

Mérési eredményeinket az 1. táblázat foglalja össze, amelyben mérési adataink mellett feltüntettük az Ásványolaj Minőségellenőrző Intézet mérési adatait és a két módszerrel kapott értékek közötti különbséget.

1. táblázat

Kőolajipari termékek kéntartalmának meghatározása abszorpciós és klasszikus módszerrel

Sorszám	Megnevezés	Kéntartalom, %		Eltérés, absz. %
		Abszorpciós módszer	Klasszikus módszer	
1.	krakkbenzin	0,80±0,06	0,77	—0,03
2.	kevert petróleum	0,25	0,16	—0,09
3.	gázolaj	0,14	0,12	—0,02
4.	,,	0,15	0,14	—0,01
5.	,,	0,16	0,11	—0,05
6.	,,	0,16	0,13	—0,03
7.	,,	0,20	0,18	—0,02
8.	,,	0,27	0,26	—0,01
9.	,,	0,34	0,29	—0,05
10.	,,	0,41	0,41	0
11.	,,	0,43	0,39	—0,04
12.	,,	0,53	0,53	0
13.	,,	0,66	0,61	—0,05
14.	,,	0,68	0,57	—0,11
15.	,,	0,70	0,68	—0,02
16.	,,	0,72	0,71	—0,01
17.	,,	0,84	0,82	—0,02
18.	,,	1,26	1,30	+0,04
19.	könnyű tüzelőolaj	0,55	0,58	+0,03
20.	,,	0,88	0,72	—0,16
21.	,,	1,16	1,14	—0,02
22.	,,	1,34	1,34	0
23.	ASz-9,5 motorolaj	0,53	0,57	+0,04
24.	,,	0,68	0,67	—0,01
25.	,,	0,80	0,86	+0,06
26.	,,	0,92	0,92	0
27.	,,	0,94	0,95	+0,01
28.	,,	0,93	0,94	+0,01
29.	,,	0,94	0,96	+0,02
30.	,,	1,07	1,08	+0,01
31.	,,	1,16	1,20	+0,04
32.	fűtőolaj + toluol	0,26°	0,25*	—0,01
33.	,,	0,54°	0,52*	—0,02
34.	fűtőolaj	0,91+	0,88	—0,03
35.	,,	2,77°	2,75	—0,02
36.	,,	4,10°	4,07	—0,03

° A toluol μ_{CH}-jával számolva.
+ 32. és 33. alapján számolva.
* Az összetétel és 34. alapján számolva.

Az Ásványolaj Minőségellenőrző Intézetben a benzin és petróleum kéntartalmát lámpában való égetéssel, a többi termékét Grote—Krekeler-módszerrel határozták meg.

Amint már előző cikkünkben[3] ismertettük, a kéntartalom meghatározásának pontosságát az impulzusszámlálás statisztikus hibája, a minta sűrűsége, az abszorpciós cella méretei, az alapanyag szén/hidrogén aránya és a kén tömegabszorpciós együtthatója szabja meg. A döntő tényező ezek közül a statisztikus hiba és az alapanyag szén/hidrogén aránya. 10^5 impulzus számlálásakor a standard eltérés $\sigma = 316$ impulzus, azaz 0,31% 1σ hibával számolva (ezen belül esik a mérési eredmények 68%-a) a kéntartalom ±0,03 abszolút % pontossággal adható meg. $3 \cdot 10^5$ impulzus számlálásakor a pontosság ±0,02 abszolút %. Az alapanyag szén/hidrogén aránya is nagyban befolyásolja a pontosságot, ugyanis a valódi szén/hidrogén arány helyett csak átlagos szén/hidrogén aránnyal számolhatunk. A (3) egyenletből látható, hogy a számlálóban két abszorpciós együttható különbsége szerepel, és a két abszorpciós együttható értéke általában nem nagyon különbözik egymástól. Ezért, ha a valódi szén/hidrogén arány nagymértékben eltér az általunk használt átlagos szén/hidrogén aránytól, a kénmérés pontossága igen lecsökken. Ennek elkerülésére benzinek esetében a fentiektől eltérő átlagos szén/hidrogén aránynak megfelelő tömegabszorpciós együtthatóval kell számolni.

$\mu_{CH_{átlag}}$ értékének meghatározásakor $3 \cdot 10^5$ impulzus beérkezéséhez szükséges időt mértük. Alacsony kéntartalom esetén (kb. 0,2% alatt) a pontosság növelése érdekében célszerű μ'_{CHS} meghatározásakor is $3 \cdot 10^5$ impulzust számlálni, bár ezzel a mérési idő megnő, vagy erősebb forrás szükséges. 0,20% kéntartalom fölött 10^5 impulzus számlálása is kielégítő eredményt ad. A pontosság megítélésében a MNOSZ szabvány előírásait vettük figyelembe.

Az 1. táblázat adatainak értékelésekor látható, hogy csak 3 minta eltérése haladja meg a ±0,06%-ot (2σ értékét).

Külön említést érdemel a 34., 35. és 36. sz. fűtőolajminta, amely szobahőfokon félig szilárd termék. Ezért különböző arányú toluolos oldatait használtuk fel. Bár a hígítással a relatív pontatlanság kétháromszorosára nőtt, az eredmény kielégítő pontosságú, ami azért meglepő, mert a kőolajmaradékban a kőolaj kismértékű hamuképző szennyeződéseivel is számolni kell. A hamu mennyisége kb. 0,03 s.-%, és rendszerint vanádium-, nikkel- és kobalt-oxidot tartalmaz. Ezek befolyásának tanulmányozása a kénmeghatározás pontosságára még további vizsgálatokat igényel.

A toluolos oldás alkalmazható erősen viszkózus és így a küvettába nehezen tölthető minták analízise esetén is.

E helyen is köszönetet mondunk *Lengyel Sándor* egyetemi tanárnak, aki munkánkat mindvégig figyelemmel kísérte, és *Szalontai József* műszerésznek, a kísérleti berendezés elkészítéséért.

Összefoglalás

A trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával történő kénmeghatározási módszert alkalmaztuk kőolajipai termékek kéntartalmának meg-

határozására. 34 minta analízisének eredményét hasonlítottuk össze a klasszikus kénmeghatározás eredményével, és azt találtuk, hogy mindössze három esetben mutatkozik a statisztikus hiba kétszeresénél nagyobb eltérés a két analízis eredménye között. 10^5 impulzus beérkezéséhez szükséges időt mérve, a kéntartalom így $\pm$0,06 absz. % pontossággal adható meg.

Schwefelbestimmung in Kohlenwasserstoffen mittels Absorption der Bremsstrahlung des Tritiums, II. *B. Lévay, P. F. Csányi* und *Zs. V. Králik*

Es wurde die Schwefelbestimmungsmethode mittels Absorption der Bremsstrahlung des Tritiums zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Erdölindustrieprodukte angewendet. Der Analysenbefund von 34 Proben wurde mit den Resultaten der klassischen Schwefelbestimmung verglichen, und es wurde nur in drei Fällen größere Abweichung zwischen den zwei Methoden als das doppelte des statistischen Fehlers gefunden. Wenn die zum Eintreffen von 10^5 Impulse notwendige Zeitdauer gemessen wird, kann man den Schwefelgehalt mit $\pm$0,06 abs. % Genauigkeit angeben.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VII. 25.

Kén-dioxid abszorpciója dimetil-formamidban

PFEIFER GYULA

A kén-dioxid dimetil-formamidban mért abszorpciójára rendkívül kevés irodalmi adat található. *Woodhouse*[1], valamint *Krzikalla* és *Woldan*[2] szerint az abszorpció mértéke a dimetil-formamid térfogategységére vonatkoztatva 0 C°-on 995, 25 C°-on 405 és 60 C°-on 177 tf. 0 C°-os 760 torr nyomású kén-dioxid.

A dimetil-formamid a kén-dioxidon kívül még igen sok gáznak rendkívül jó oldószere, így a hidrogén-cianid, sósav, hidrogén-bromid, bór-trifluorid, klór abszorpciója nagymértékű, aránylag jól oldja az ammóniát, kén-hidrogént, acetilént, viszont a szén-dioxid, szén-monoxid, metán, etán, propán, hidrogén, oxigén és nitrogén oldhatósága igen csekély. Az oldhatósági adatokat figyelembe véve, a dimetil-formamid ipari oldószerként jelentős alkalmazást nyerhet.

A kén-dioxid-abszorpció mértékének pontos meghatározására felvettük az abszorpciós izotermákat 20 és 60 C° között tiszta dimetil-formamidban, valamint 25, 50 és 75% vizet tartalmazó dimetil-formamidban.

Kísérleti rész

Az oldószerként használt Merck-gyártmányú dimetil-formamidot szárítás után desztilláltuk, a vizsgálatokhoz a 750 torr nyomáson 152 és 153 C° között átdesztilláló frakciót használtuk. E frakció sűrűsége 20 C°-on 0,950 g/ml volt.

Az abszorpciós adatok számításához szükséges tenzióértékeket Smith—Menzies-féle izoteniszkópos módszerrel határoztuk meg. A dimetil-formamid gőztenziójára vonatkozó adatokat az 1. táblázat tünteti fel.

A kén-dioxid-gázt palackból vettük, elnyeletés előtt tömény kénsavval mostuk.

A mérési módszer elve a következő: Ismert tömegű oldószert tartalmazó, temperált és előzetesen evakuált — azaz csak oldószert és oldószergőzöket tartalmazó — abszorber edénybe ismert térfogatú gázt adagolunk részletekben, s az egyensúly beállása után mérjük az egyensúlyi gáznyomást, valamint a térfogatcsökkenést. A hőmérséklet-, nyomás- és térfogatadatokból — az oldószertenzió és az edény holt térfogatának ismeretében — számítjuk az egyensúlyi parciális gáznyomást, valamint az abszorbeált gáztérfogatot.

A méréseket és a számításmódot *Bodor* és munkatársai által kidolgozott módszer szerint végeztük[3, 4].

1. táblázat

Dimetil-formamid gőztenziója a hőmérséklet függvényében

t, C°	p, torr
10	1,32
15	1,90
20	2,65
25	3,66
30	5,00
35	6,70
40	8,90
45	11,80
50	15,70
60	26,90

Abszorpciós vizsgálatok tiszta dimetil-formamidban

A kén-dioxid abszorpcióját tiszta dimetil-formamidban 800 torr össznyomásig 20, 30, 40, 50 és 60 C°-on mértük meg, 3—4 párhuzamos méréssel. Mérési eredményeinket a 2. táblázatban közöljük,

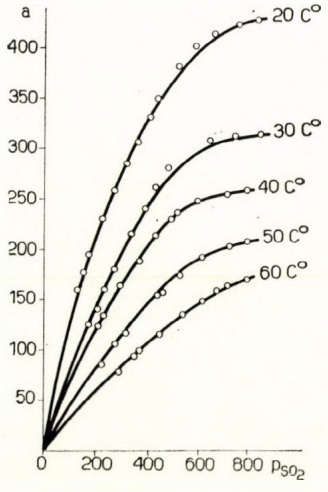
[1] *J. C. Woodhouse:* U. S. 2 251 216. 1941.
[2] *Krzikalla—Woldan:* N-Substituted Carbon Amides as Absorption Agents for Acid Gases. P. B. Report 641. 1942.
[3] *Bodor, E., Bor Gy., Mohai B.* és *Sipos G.:* Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, *1.* 55. 1957.
[4] *Bodor E.* és munkatársai: ibid. *1.* 63. 1957.

2. táblázat

Kén-dioxid abszorpciója tiszta dimetil-formamidban

t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g	t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g
20,0	135	159		292	164
	155	177		363	188
	179	195		423	214
	225	231		489	230
	270	258		511	237
	314	284		594	248
	357	307		715	254
	401	332		(760)	(257)
	431	350		793	258
	512	382	50,0	225	86
	582	402		278	106
	660	414		315	117
	758	424		432	154
	(760)	(424)		454	157
	842	428		521	174
				610	192
30,0	177	125		722	203
	207	141		(760)	(205)
	235	160		795	208
	270	180	60,0	286	79
	334	216		343	94
	384	240		363	99
	425	262		444	116
	475	281		533	136
	641	308		612	149
	745	313		677	158
	(760)	(313)		719	164
	845	314		(760)	(167)
40,0	210	124			
	230	134			

ahol t a mérés hőmérséklete (C°), p a kén-dioxid-gáz parciális nyomása (torr) és a az abszorpció mértéke (n ml gáz/g abszorbens). A táblázat adatait az 1. ábrán tüntettük fel.



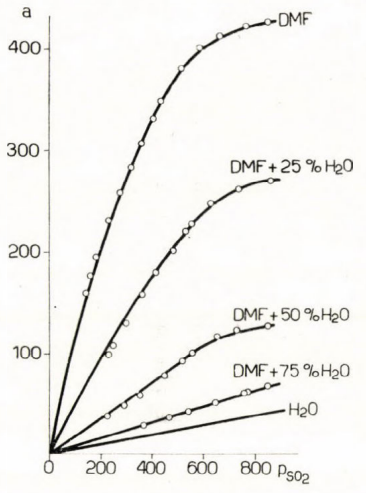
1. ábra
Kén-dioxid abszorpciós izotermái tiszta dimetil-formamidban

A 760 torr kén-dioxid-nyomásra vonatkozó abszorpcióértékeket az 1. ábráról extrapolálással állapítottuk meg. Ezen értékeket a 2. táblázatban zárójelben közöltük.

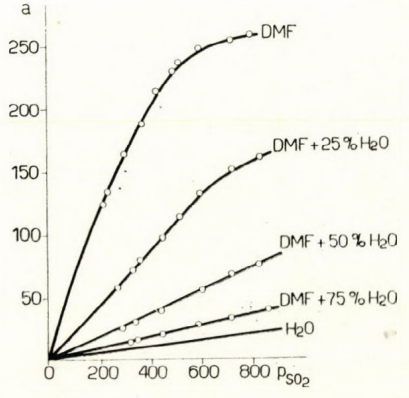
Az 1. ábrán megadott görbék alapján megállapíthatjuk, hogy a gázok oldódását leíró Henry-törvény csak magasabb hőmérsékleten érvényes, illetve az érvényességi terület a hőmérséklet csökkenésével a kisebb parciális nyomások felé tolódik el.

Abszorpciós vizsgálatok különböző víztartalmú dimetil-formamiddal

Meghatároztuk a kén-dioxid abszorpcióját 25, 50 és 75% vizet tartalmazó dimetil-formamidban is. A különböző összetételű dimetil-formamid—víz-oldatokat az egyes komponensekből — a sűrűség ismeretében — térfogat szerinti elegyítéssel készítettük. A holttérfogat számításához szükséges oldószersűrűséget az egyes fajtérfogatok additivitásából, a gőztenziót pedig az egyes komponensek parciális nyomásából számítva — ideális oldatot feltételezve — nyertük. Mérési eredményeinket a 3—5. táblázatban, valamint a 2—4. ábrán közöljük.

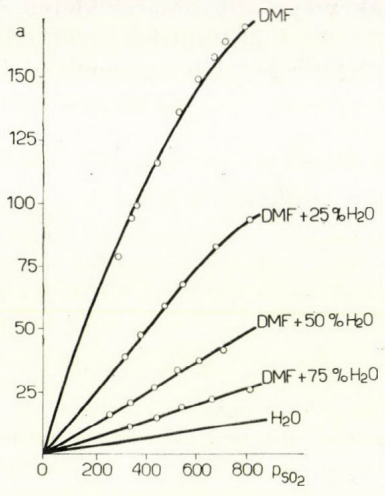


2. ábra
Kén-dioxid oldhatósága különböző víztartalmú dimetil-formamidban 20 C°-on



3. ábra
Kén-dioxid oldhatósága különböző víztartalmú dimetil-formamidban 40 C°-on

Az ábrákon csak a 20, 40 és 60 C°-on végzett mérések adatait tüntettük fel, s megadtuk a kén-dioxid abszorpciós izotermáit tiszta vízben is, iro-



4. ábra
Kén-dioxid oldhatósága különböző víztartalmú dimetil-formamidban 60 C°-on

3. táblázat

Kén-dioxid abszorpciója 25% vizet tartalmazó dimetil-formamidban

t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g	t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g
20,0	224	100		356	80
	244	108		443	98
	296	130		515	114
	360	158		594	132
	417	181		720	151
	484	202		(760)	(154)
	530	221		829	162
	554	228	50,0	313	51
	627	249		328	52,5
	734	263		674	61
	(760)	(264)		469	74
	854	271		562	90,5
				607	98
30,0	232	66		685	109,5
	254	74		717	115
	305	90		(760)	(118)
	330	97		814	123
	380	113		840	129
	437	127	60,0	312	39
	488	141		374	47,5
	561	163		473	59
	611	180		550	67,5
	632	185		680	83
	737	206		(760)	(90)
	804	214			
40,0	268	58			
	328	72			

4. táblázat

Kén-dioxid abszorpciója 50% vizet tartalmazó dimetil-formamidban

t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g	t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g
20,0	225	38,5		602	56,0
	288	49,5		719	68,0
	350	59,0		(760)	70,0
	446	78,5		820	76,0
	516	93,0	50,0	255	18,5
	557	101,5		274	21,0
	650	117,5		389	28,0
	726	123,5		448	33,5
	(760)	(124,0)		543	39,5
	842	127,0		665	48,0
				681	50,5
30,0	263	32,0		(760)	(55,0)
	300	38,0		828	99,5
	342	41,0	60,0	252	16,0
	412	50,0		338	20,6
	494	63,0		432	26,8
	522	64,5		525	33,5
	627	79,5		612	37,5
	741	93,5		710	41,5
	(760)	(94,0)		(760)	(46,0)
	823	101,0			
40,0	285	25,5			
	337	30,8			
	439	39,5			

5. táblázat

Kén-dioxid abszorpciója 75% vizet tartalmazó dimetil-formamidban

t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g	t, C°	p_{SO_2}, torr	a, n ml/g
20,0	367	29,0		587	28,0
	465	36,8		716	33,5
	540	42,5		(760)	(35,7)
	648	52,0		858	40,3
	755	61,0	50,0	314	11,1
	(760)	(61,0)		424	16,5
	770	61,5		515	20,2
	849	67,6		619	23,6
30,0	281	18,0		719	27,5
	396	24,2		(760)	(29,0)
	504	31,0		858	32,5
	600	37,0	60,0	334	11,0
	633	39,2		442	14,8
	701	43,0		545	19,0
	(760)	(46,5)		663	22,2
	762	46,6		(760)	(25,0)
	815	49,2		812	25,8
40,0	314	14,0			
	344	16,4			
	445	21,0			

dalmi adatokra támaszkodva[5]. Megállapítható, hogy az abszorpció 25% víztartalmú dimetil-formamid esetében a tiszta dimetil-formamidban mért abszorpciónak majdnem felére csökken, s így az ipari gyakorlat számára nem mutatkozik megfelelőnek.

A Henry-törvény érvényességi területére vonatkozó, a tiszta dimetil-formamidban mért értékek alapján tett megállapításunk a vizes dimetil-formamidban mért abszorpció esetén is fennáll, kiegészítve azzal, hogy a víztartalom növekedésével az érvényességi terület is nő.

[5] *Bodor E.* és munkatársai: Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, 5. 85. 1961.

Ezt a munkát a római „Instituto di Chimica Applicata e Industriale" laboratóriumában végeztem. *Eugenio Mariani* professzor úrnak és *Alessandro R. Giona* mérnök úrnak szíves támogatását e helyen is megköszönöm.

Összefoglalás

Vizsgáltuk a kén-dioxid abszorpcióját dimetil-formamidban 800 torr össznyomásig 20 és 60 C° közötti hőmérséklettartományban, az oldószer gázzal való telítésének elvén alapuló módszerrel. 760 torr parciális gáznyomásnál az alábbi gáztérfogatok oldódnak:

Hőmérséklet, C°	20	30	40	50	60
$\frac{SO_2, nml}{g\ DMF}$	424	313	257	205	167

Közöljük a különböző víztartalmú dimetil-formamidban mért oldhatósági adatokat is.

Die Absorption von Schwefeldioxyd in Dimethylformamid. *Gy. Pfeifer*

Es wurde die Absorption von Schwefeldioxyd in Dimethylformamid bis zu 800 Torr Gesamtdruck zwischen 20 und 60 C° untersucht, auf dem Prinzip der Sättigung des Lösungsmittels durch das geprüfte Gas. Bei 760 Torr Partialdruck erhielt das Gas die folgenden Löslichkeitswerte:

Temperatur, °C	20	30	40	50	60
$\frac{SO_2, Nml}{g\ DMF}$	424	313	257	205	167

Es werden auch Löslichkeitswerte in Dimethylformamid mit verschiedenem Wassergehalt mitgeteilt.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet, Szervetlen-Kémiai Osztály

Érkezett: 1962. VII. 30.

Néhány ortokovasav-származék oszcillopolarográfiás vizsgálata, II.

Hidrolízissebesség meghatározása

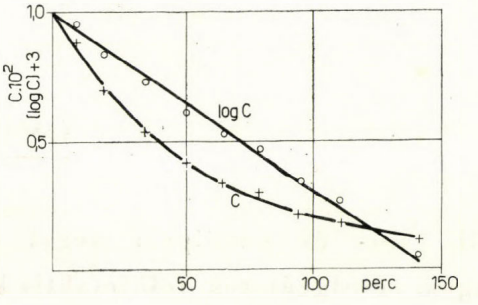
(Előzetes közlemény)

DAMOKOS TAMÁS

Szilánszármazékok hidrolízissebességével foglalkozó közlemény az irodalomban viszonylag kevés jelent meg; *Reuther*[1], majd később *Shaffer* és *Flanigen*[2, 3] végzett ilyen méréseket konduktometriás módszerrel. Tekintettel arra, hogy — mint azt e sorozat első közleményében[4, 5] leírtuk — az alkoxi-szilánok és helyettesített alkoxi-szilánok koncentrációja oszcillopolarográfiás úton jól mérhető, ugyanakkor, amikor hidrolízistermékeik oszcillopolarográfiás szempontból hatástalanok, megkíséreltük az alkoxi-szilán-származékok hidrolízissebességének oszcillopolarográfiás úton történő meghatározását. Hasonló vizsgálatokról más vegyületekkel (elsősorban alkaloidokkal) kapcsolatban már beszámoltak *(Dušinsky*[6, 7], *Molnár*[8]*)*.

A kísérletekhez felhasznált vegyületek a *Proszt*, *Nagy* és *Lipovetz* által kidolgozott, oldószer nélküli Grignard-eljárással[9, 10] készültek. Az alkalmazott kísérleti berendezés ugyanaz volt, mint amelyet az első közleményben[4, 5] már ismertettünk.

Dimetil-dietoxi-szilán hidrolízisét vizsgálva alapoldatként 10% etilalkoholt tartalmazó, 7,0 p_H-jú, 0,25 mólos foszfátpuffert használtunk. A viszonylag nagy töménységű puffer alkalmazására a kellő fajlagos vezetőképesség elérése érdekében van szükség. A méréseket 20,00 ± 0,05 C° hőmérsékleten végeztük. A dimetil-dietoxi-szilán bemért koncentrációja $1 \cdot 10^{-2}$ M volt. A koncentráció hidrolízis okozta csökkenését az oszcillopolarografikus $dE/dt = f(E)$ görbén látható bevágás mélységének csökkenése alapján követtük nyomon úgy, hogy az oszcillogramot időről időre lefényképeztük. Ilyen módon kapott kísérleti eredmények grafikus ábrázolását mutatjuk be az 1. ábrán. A koncentráción kívül annak logaritmusát is ábrázoltuk az idő függvényeként; a logaritmikus összefüggés egyenes vonalat eredményez, jeléül annak, hogy a reakció az alkalmazott körülmények között dimetil-dietoxi-szilánra nézve elsőrendű. A fenti mérések alapján a felezési idő 44 percnek adódott. Ebből az értékből az első-



1. ábra
Dimetil-dietoxi-szilán koncentrációjának változása

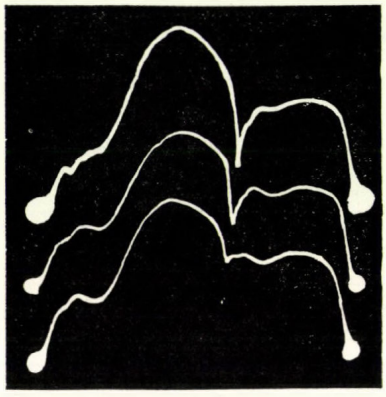
[1] *H. Reuther :* Z. anorg. allgem. Chemie, *272.* 122. 1953
[2] *L. H. Shaffer* and *E. M. Flanigen :* J. Phys. Chem., *61.* 1591. 1957.
[3] *L. H. Shaffer* and *E. M. Flaningen :* J. Phys. Chem., *61.* 1595. 1957.
[4] *T. Damokos :* Chemické Zvesti, XVI. 325. 1962.
[5] *Damokos T. :* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 175. 1962.
[6] *G. Dušinsky :* Chemické Zvesti, XIV. 764. 1960.
[7] *G. Dušinsky :* Československ. farm., *10.* 181. 1961.
[8] *Molnár L. :* Az 1961. évi nemzetközi analitikai kongresszuson elhangzott előadás.
[9] *Nagy J. :* Per. Polytechn., *2.* 241. 1958.
[10] *Proszt J., Lipovetz I.* és *Nagy J. :* Magyar szab. Po—126—668; Po—146—825.

rendű reakciókra vonatkozó ismert összefüggés

$$k = \frac{\ln 2}{t_{½}}$$

alapján az adódik, hogy a dimetil-dietoxi-szilán hidrolízisének sebességi állandója az alkalmazott kísérleti körülmények között $1{,}57 \cdot 10^{-2}$ perc^{-1}.

Hasonló méréseket végeztünk előkísérletképpen fenil-trietoxi-szilánnal is. Ebben az esetben is észlelhető volt a bevágás mélységének az idő előrehaladtával való csökkenése (2. ábra). Az ábrán



2. ábra
Fenil-trietoxi-szilán oszcillogramjai 1—1 órai időközökben felvéve (a görbéknek csak a katódos ága látható)

az oszcillogramoknak csak a katódos ága látható; a három görbe felvétele között 1—1 óra telt el.

A továbbiakban az előző közleményben[4, 5] tárgyalt, valamennyi vegyület hidrolízisének kinetikáját kívánjuk rendszeres vizsgálat tárgyává tenni.

A szerző köszönetét fejezi ki *Proszt János* egyetemi tanárnak, az MTA l. tagjának és *Nagy Józsefnek* hasznos tanácsaikért, továbbá *Nagy Józsefnek* és *Pálossy Lászlónénak* a vizsgálati anyagok rendelkezésre bocsátásáért.

Összefoglalás

Alkoxi-szilán-származékok hidrolízisének sebessége oszcillopolarográfiás úton meghatározható. A vizsgálatok szerint a dimetil-dietoxi-szilán hidrolízise vizes oldatban elsőrendű reakció, a sebességi állandó értéke $1{,}57 \cdot 10^{-2}$ perc^{-1} 20 C°-on, 7,0 p_H mellett.

Oscillopolarographic investigation of alkoxysilane derivatives, II. (Preliminary communication)

T. Damokos

The oscillopolarographic technique provides a possibility for the determination of the rate of hydrolysis of alkoxysilane derivatives. The hydrolysis of dimethyl diethoxysilane in aqueous solution proceeds according to the first order, the rate constant being $1{,}57 \cdot 10^{-2}$ minute^{-1} at 20 C° and p_H 7,0.

Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VII. 30.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT:
BUDAPEST XVII.
(Rákoskeresztúr)
CINKOTAI ÚT 26. SZÁM
Telefon: 148—506, 341—500

TELEP:
BUDAPEST IV.
(Újpest)
VÁCI ÚT 71. SZÁM
Telefon: 292—910

GYÁRTMÁNYAINK:

Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgeátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószer alapanyagok (zsíralkohol-szulfátok, alkil-szulfonát, alkil-benzol-szulfonát)

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. április

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

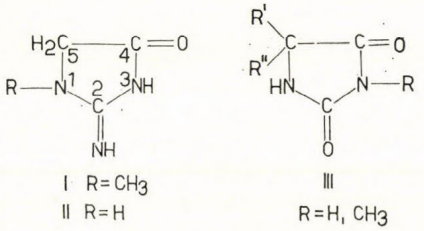
Hidantoinok, tiohidantoinok, glikociamidinok, XI.*

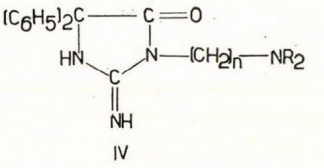
Néhány 2-(dialkil-amino-alkil-imino)-5-imidazolidinon előállítása

LEMPERT KÁROLY**, LEMPERTNÉ SRÉTER MAGDA, BREUER JUDIT, PATAKY ISTVÁN és PFEIFER A. KLÁRA

Az utóbbi időben több szerző is észlelte a kreatinin (I) gátló hatását különböző kísérleti görcsökkel szemben[1–3]. Mivel az I fiziológiai körülmények között a szervezetben és az agyvelőben is jelen van, felmerült az a gondolat, hogy ott mint „természetes" görcsgátló játszhatna szerepet[4]. E hipotézisnek különböző kísérleti tények ellentmondanak ; ugyanis a csökkent görcskészség állapotában,[5] mégpedig egyrészt mind a maximális elektrosokkot követő refraktér periódus folyamán[6,7], mind tiroxin beadása után,[8] másrészt mind in vivo, mind in vitro körülmények között,[9] a Jaffe-színreakció segítségével[10] meghatározott kreatininszint az agyban nem emelkedik, hanem éppen ellenkezőleg, csökken. Ezt az ellentmondást talán azzal a még igazolandó feltevéssel lehetne megoldani, hogy nem maga a kreatinin a tulajdonképpeni görcsgátló, hanem valamely származéka, amely a kreatinin metiléncsoportjának valamilyen metabolittal való kondenzációja útján jön létre ; a kondenzáció mindkét metilénhidrogén elvesztése közben történnék meg, és így a termék jelenléte a Jaffe-reakcióval már nem lenne kimutatható[8].

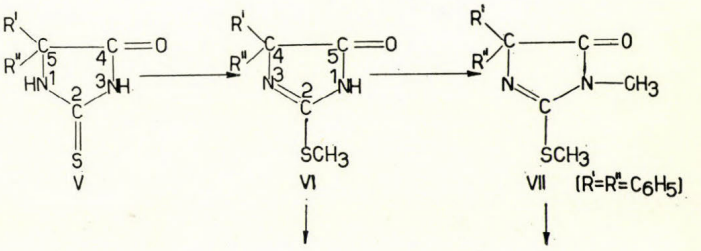
Ezeket a megfontolásokat munkahipotézisként fogva fel, utalást nyerünk arra, hogy a kreatinin — illetve demetilezett analogonja, a glikociamidin (II) — származékainak melyik csoportjában érdemes hatásos görcsgátlók után kutatást folytatni. Az elmondottak alapján erre a célra olyan glikociamidinszármazékok jöhetnek szóba, amelyek 5 helyzetben diszubsztituáltak,* és emellett a vízben való oldhatóság javítása céljából, esetleg még egy bázikus oldalláncot is tartalmaznak.





E sorozat II. közleményében[11] beszámoltunk egy ennek a felépítési elvnek megfelelő vegyületcsoport — nevezetesen a 3-(dialkil-amino-alkil)-5,5-difenil-glikociamidinok (IV) — néhány képviselőjének előállításáról, valamint farmakológiai vizsgálatuk eredményéről is. Mivel ezek a vegyületek nem rendelkeztek különösebb farmakológiai tulajdonságokkal és meglehetősen nehezen hozzáférhetők, a következőkben a 2-(dialkil-amino-alkil-imino)-5-imidazolidinok (VIII és IX), az előbbi vegyületek izomerjei felé terelődött figyelmünk.

Ez utóbbi típusok legegyszerűbben a következő reakcióséma szerint állíthatók elő :**



* Ezek a vegyületek egyben az 5 helyzetben diszubsztituált hidantoinsorbeli ismert görcsgátlók (III) analogonjai.

** Egy további előállítási módszert illetően l. *Lempert K.* és *Lempert-Sréter M.* : Experientia, *15.* 412. 1959. Vö. még *Breuer J.* és *Lempert K.* : Experientia, *16.* 107. 1960.

* X. közlemény: *Lempert K., Doleschall G.* : Experientia (Basel), *18.* 401. 1962.

** Jelenlegi cím: Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Intézete.

[1] *J. F. Cade*: Med. J. Australia, *1947.* II, 621.

[2] *J. Cheymol* and *K. Gay* : Thérapie, *5.*, 30. 1950.

[3] *Pfeifer A. K., Pataky I.* és *Hajdu P.* : Acta Physiol. Hung., *3.* 153. 1952.

[4] *Cselikovics F., Király I., Pfeifer K. A., Pataky I., Istvánffy M.* : Acta Physiol. Hung., *12.* Suppl. 54. 1957,

[5] *Pfeifer K. A., Pataky I., Sátory É., Győrvári V. Lempert K.* és *Istvánffy M.* : Acta Physiol. Hung., *14.* Suppl. 42. 1958.

[6] *Pataky I., Pfeifer K. A.* és *Ribári O.* : Acta Physiol. Hung., *11.* Suppl. 91. 1957.

[7] *Győrvári V., Lempert K., Pataky I.* és *Pfeifer K. A.* : Acta Physiol. Hung., *12.* Suppl. 55. 1957.

[8] *Vértes P., Pfeifer K. A., Pataky I.* és *Sátory É.* : Acta Physiol. Hung., *12.* Suppl. 55. 1957.

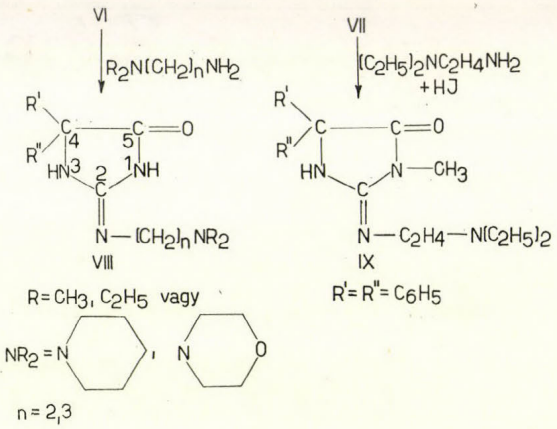
[9] *Győrváry V., Pataky I., Pfeifer K. A., Sátory É.* és *Király I.* : Acta Physiol. Hung., *14.* Suppl. 43. 1958.

[10] Összefoglaló közlemény: *Lempert K.* : Chem. Reviews, *59.* 719. 1959.

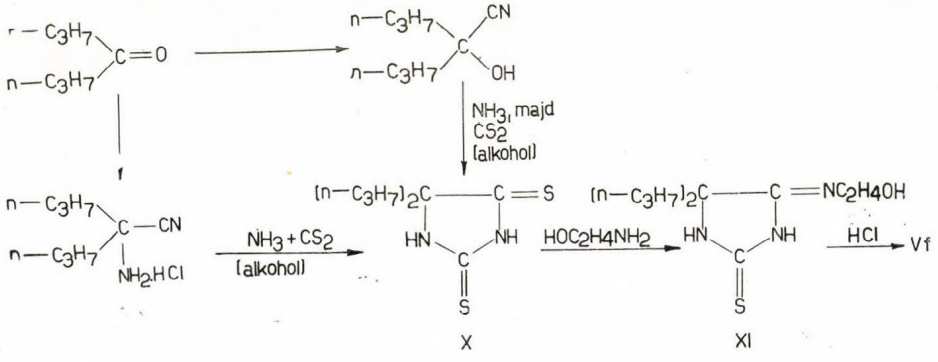
[11] *Lempert K., Breuer J., Lempert-Sréter M., Pataky I. Pfeifer K.* : Magy. Kém. Folyóirat, *65.* 110. 1959.

V, VI és VIII :

a) $R' = R'' = C_6H_5$
b) $R' = C_6H_5$, $R'' = p\text{—}ClC_6H_4$
c) $R' = C_6H_5$, $R'' = CH_3$
d) $R' = C_6H_5$, $R'' = H$
e) $R' = R'' = CH_3$
f) $R' = R'' = n\text{—}C_3H_7$



Az alapanyagul szolgáló 2-tiohidontoinok közül a DL-5-fenil-5-p-klórfenil-2-tiohidantoin (Vb) volt ismeretlen vegyület. Ezt az ismert Biltz-szintézis szerint állítottuk elő a p-klór-benzil[12] és tiokarbamid kondenzációjával, a p-klór-benzilt p-klór-dezoxi-benzoinból[13] szelén-dioxidos oxidációval, a p-klór-dezoxi-benzoint pedig klór-benzolból fenil-ecetsav-kloriddal Friedel—Crafts-féle acilezéssel. Említésre méltó még az 5,5-di(n-propil)-2-tiohidantoin (Vf) előállítása : ezt a megfelelő 2,4-ditiovegyületből (X)[17] kaptuk ; utóbbit vagy di(n-propil)-keton-cianhidrinből absz. alkoholos ammónia, majd szénkéneg behatása útján nyertük, vagy — és ez az út bizonyult kedvezőbbnek — úgy, hogy a 2-(n-propil)-nor-valinonitril-hidrokloridot egyidejűleg reagáltattuk mindkét reagenssel. E vegyület részleges deszulfurálása legjobban etanol-amin behatásával, majd sósavas hidrolízissel sikerült a XI vegyületen át (vö.[15, 16]).

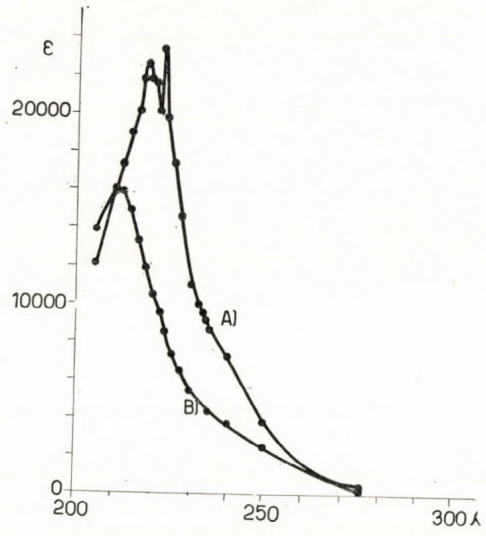


A tiohidantoinok (V) S-metilezését 2-metil-merkapto-4,4-diszubsztituált-2-imidazolin-5-onokká (VI és VII) metil-jodiddal végeztük alkoholos kálilúgos közegben *Carrington* és *Waring*[18] szerint, vagy metil-jodiddal (vö. [15]), illetve metil-p-toziláttal lúg távollétében. A VI vegyületek izolálása tiszta állapotban nem bizonyult feltétlen szükségesnek : több esetben az ezeknek a vegyületeknek előállításával kapott nyers reakcióelegyeket vetettük alá a további átalakításnak.

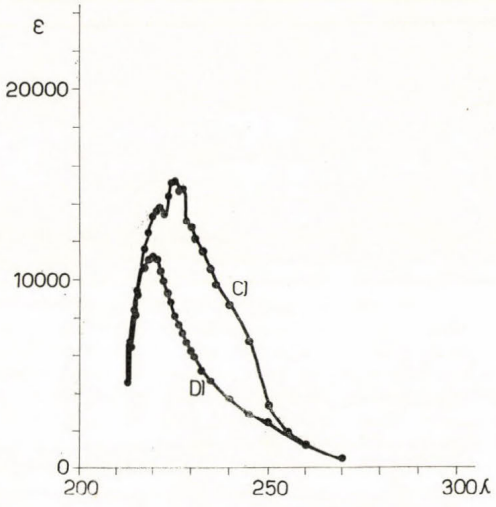
Az 1-helyzetben szubsztituálatlan 2-metil-merkapto-4,4-diszubsztituált-2-imidazolin-5-onok (VI) monoprimer-monotercier-diaminokkal könnyen reakcióba vihetők alkoholos oldatban forralással. Ha azonban a 2-metil-merkapto-2-imidazolin-5-on 1-helyzetben is szubsztituálva volt (pl. VII), a reakció csupán az illető diamin valamely sójának (pl. hidrogén-jodidjának) jelenlétében ment végbe (vö.[11, 19]).

Minthogy az e dolgozatban leírt típusú vegyületek ultraibolya színképét eddig még nem tették közzé, az 1. és 2. ábrában közöljük két vegyületünk : a 2-(β-dietil-amino-etil-imino)-4,4-difenil-5-imidazolidinon-dihidroklorid, illetve a 2-(β-morfolino-etil-imino)-4,4-difenil-5-imidazolidinon, valamint összehasonlításul a már régebben[11] leírt izomerjük : a 3-(β-dietil-amino-etil)-5,5-difenil-glikociamidin-dihidroklorid, illetve a 3-(β-morfolino-etil)-5,5-difenil-glikociamidin színképét. A két-két izomer UV színképe feltűnően különbözik : a 2-(dialkil-amino-alkil-imino)-5-imidazolidinonok abszorpciós sávja szélesebb, összetettebb és extinkciójuk magasabb, a megfelelő 3-dialkil-amino-alkil-glikociamidinok UV abszorpciós görbéje viszont egyszerű, sima.

[12] *M. T. Clark, E. C. Hendley* and *O. K. Neville* : J. Amer. Chem. Soc., *77*. 3280. 1955.
[13] *S. S. Jenkins* and *E. M. Richardson* : J. Amer. Chem. Soc., *55*. 1618. 1955.
[14] *H. C. Carrington, C. H. Vasey* and *W. S. Waring* : J. Chem. Soc., *1953*. 3110.
[15] *R. Hazard, P. Cheymol, P. Chabrier* et *Smarzewski K.*: Bull. soc. chim. France, *1949*. 228.
[16] *H. C. Carrington* : J. Chem. Soc., *1947*. 684.
[17] *H. C. Carrington* : J. Chem. Soc., *1947*. 681.
[18] *H. C. Carrington* and *W. S. Waring* : J. Chem. Soc., *1950*. 361.
[19] *K. Lempert, J. Breuer* und *M. Lempert-Sréter* : Chem. Ber., *92*. 235. 1959. *K. Lempert* und *J. Breuer* : Chem. Ber., *92*. 1710. 1959.



1. ábra



2. ábra
Bázisosan szubsztituált 5,5-difenil-glikocianidinok ultraibolya abszorpciós színképe

A 2-(-dialkil-amino-alkil-imino)-5-imidazolidinon bázisok (VIII és IX), illetve sóik közül azok, amelyek 5-helyzetben két arilcsoportot tartalmaznak, jelentős hatást fejtenek ki a központi idegrendszerre. Gyakorlatilag hatástalanok viszont az 5-helyzetben alkilezett származékok. Az 5,5-diarilszármazékok közül különösen kettőt vizsgáltak részletesebben. Ezek a *Sevenal*lal azonos erejű görcsgátlóknak bizonyultak, gátolják a sztrichningörcs kifejlődését és emellett „minor" trankvilláns hatással is rendelkeznek. Analgetikus hatásuk is van, de kis adagokban adagolva, antagonizálják a morfinanalgéziát ; még kisebb adagokban adagolva morfinnal együtt, viszont meggátolják a morfinmegszokás kialakulását. (Morfinmegszokáson itt azt a jelenséget értjük, hogy huzamosabb alkalmazás után patkányokon a morfinnak már nincs analgetikus hatása.) Kísérletileg alkoholhoz hozzászoktatott patkányok e vegyületek segítségével leszoktathatók az alkoholról. A vegyületek akut és krónikus toxicitása csekély[19a, b]. A farmakológiai vizsgálatok eredményeiről részletesebben másutt fogunk beszámolni.

A 2-(dialkil-amino-alkil-imino)-5-imidazolidinon előállításához kapcsolódva, egy rokon szerkezetű barbitursav-2-imid-származékot, a DL-2(γ-morfolino-propil-imino)-2,5-dihidro-5-alkil-5-(1'-ciklohexenil)-4,6(1H, 3H)-pirimidindiont (XIII) is előállítottuk a megfelelő 2-tiobarbitursavból (XII, Intranarcon, Kemithal) teljesen analóg módon.

Kísérleti rész*

p-Klór-dezoxi-benzoin

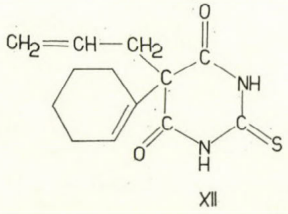
Fenil-ecetsavból és klór-benzolból a klórmentes alapvegyület[20] analógiájára. A sárgásbarna, nehezen kristályosodó nyersterméket kétszeri vákuum-szublimálással (0,2—0,3 mm, fürdőhőmérséklet 140—150 C°) tisztítottuk. Termelés: 18,3 g (39,6%), enyhén sárgás kristályok, op.: 105—106° (irod. op.[13]: 107°).

p-Klór-benzil

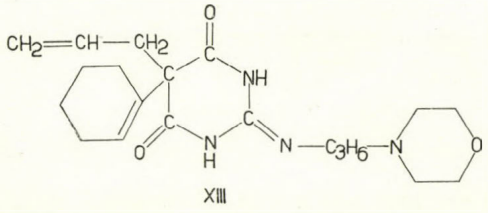
2,00 g (8,68 mmól) p-klór-dezoxi-benzoin, 1,81 g (16,3 mmól) szelén-dioxid és 8 ml ecetsavanhidrid keverékét 2,5 órán át forraltuk. Lehűlés után a kivált szelént szűrtük, és a szűrletből víz hozzáadásával leválasztottuk a narancssárga terméket. A nyers p-klór-benzilt (0,68 g, 32,0%) 80%-os alkoholból csontszenes derítés közben kétszer kristályosítottuk. Sárga kristályok, op.: 70° (irod. op.[12]: 73°)

DL-5-*Fenil*-5-(*p-klór-fenil*)-2-*tiohidantoin* (Vb)

2,0 g (8,16 mmól) p-klór-benzil, 1,38 g (18,1 mmól) tiokarbamid, 0,34 g (6,11 mmól) kálium-hidroxid és 20 ml alkohol elegyét 3 órán át forraltuk, majd lehűlés után 70 ml vizet adtunk hozzá. A kivált csapadékot szűrtük, a szűrletet szén-dioxid bevezetésével semlegesítettük, miközben Vb



XII



XIII

[19a] *Pfeifer A. K.* és munkatársai: Előadás a MÉT Budapesti XXIV. vándorgyűlésén, 1958. júl. 5.-én; vö. Acta Physiol. Acad. Sci. Hung., *14.* Suppl. 42. 1958.

[19b] *Pfeifer A. K.* és munkatársai: Előadás az I. Magyar Gyógyszerterápiás Konferencián, Budapesten, 1960.

* Az összes általunk megadott olvadáspont korrigálatlan.

[20] *C. F. H. Allen* and *W. E. Barker* : Org. Synth., Coll. Vol. II. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1943. 156. o.

halvány rózsaszínű kristályai váltak ki. Termelés: 1,1 g (44,4%), op.: 240—243° (65%-os alkoholból).

Analízis ($C_{15}H_{11}N_2OSCl$, 302,8):
Számított: C: 59,50%, H: 3,64%, N: 9,25%
Talált: C: 59,51%, H: 4,01%, N: 9,29%
59,67 3,81 9,24

DL-5-*Metil*-5-*fenil*-2-*tiohidantoin* (Vc)

4,12 g (25 mmól) DL-α-fenil-alanint[21] 30 ml ecetsavanhidriddel 2 órán át forraltunk, lehűlés után 2,28 g (30 mmól) ammónium-rodanidot adtunk a reakcióelegyhez, és 1 óra alatt 75—80°-ra melegítettük fel. A lehűtött oldatot jégre öntöttük, mire Vc l-acetilszármazéka néhány óra alatt megszilárduló olaj formájában vált ki. A nyers l-acetilszármazékot (3,6 g) 20 ml konc. sósavval való szárazra párlással dezacetileztük. Termelés: 3,23 g (63,0%). Az Vc olvadáspontja vizes metanolból való kristályosítás után (1 : 1 térf.): 183 C° (irod. op.[14]: 188°).

DL-5-*Fenil*-2-*tiohidantoin* (Vd)

Ugyanígy, de előzetes forralás nélkül 2,75 g (18,2 mmól) DL-α-fenil-glicin[22], 1,8 g (23,6 mmól) ammónium-rodanid és 30 ml ecetsavanhidrid elegyéből. Termelés: 3,95 g, nyers l-acetilszármazék, illetve 3,15 g (90%) Vd. Alkohol—butanolból való kristályosítás után fehér kristályok, op.: 220 C° (irod. op.[23, 24]: 225—227°).

5,5-*Dimetil*-2-*tiohidantoin* (Ve)

15 g (94 mmól) 5,5-dimetil-2.4-ditiohidantoint[15, 16] 225 ml 20%-os sósavval 4 órán át forraltuk. Lehűléskor a sárgás oldatból 8,9 g (66%) Ve kristályosodott ki. Op.: 176—177 C° (irod. op.[16]: 178—179°).

Di(n-propil)-keton-ciánhidrin

Di-(n-propil)-ketonból —, melyet a megfelelő karbinol krómsavas oxidációja útján 72,5%-os termeléssel nyertünk *Sherill*[25] szerint — az aceton-ciánhidrin[26] előállításával analóg módon. Minthogy ez a vegyület vákuumdesztillációnál bomlik, a nyers termékkel dolgoztunk tovább.

2-*(n-Propil)-nor-valinonitril-hidroklorid*

a) 500 ml-es gömblombikban 10,5 g (0,21 mól) nátrium-cianid 22 ml és 12,3 g (0,23 mól) ammónium-klorid 30 ml 35°-os meleg vizes oldatának elegyéhez 28,2 ml konc. ammónium-hidroxidot ($d = 0,9$; 0,42 mól), azután rázogatás közben 23 g (0,21 mól) di(n-propil)keton 70 ml alkoholos oldatát adtuk hozzá. A lombikot gumidugóval szorosan lezártuk, majd időnként összerázva, vízfürdőn 5 órán át 70°-on tartottuk; eközben az oldat hamarosan sötétbarnává színeződött. Lehűlés után a reakciókeveréket jéghűtés közben lassan 280 ml 10%-os sósavba öntöttük, azután az át nem alakult ketont (3 g, 13%) a savanyú oldatból éterrel extraháltuk, majd a savanyú oldatot jéghideg ammónium-hidroxid segítségével jéghűtés közben erősen meglúgosítottuk, majd újból kivontuk éterrel. A magnézium-szulfáton szárított éteres oldatból száraz sósavgáz bevezetésekor a 2-(n-propil)-nor-valinonitril-hidroklorid fehér kristályok alakjában vált ki; vákuumexszikkátorban foszfor-pentoxid és kálium-hidroxid felett szárítottuk. Termelés: 39,2%, op.: 125—128°.

[21] *R. E. Steiger*: Org. Synth., Coll. Vol. III. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955. 88. o.
[22] L. [21], 84. o.
[23] *J. M. Swan*: Austral. J. Sci. Res., *A 5*. 711. 1952.
[24] *W. B. Whalley, E. L. Anderson, F. DuGan, J. W. Wilson* and *G. E. Ullyot*: J. Amer. Chem. Soc., 77. 748. 1955.
[25] *M. L. Sherill*: J. Amer. Chem. Soc., *52*. 1990. 1930.
[26] *T. H. Clarke* and *H. J. Bean*: Org. Synth., Coll. Vol. II. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1943. 29. o.

Analízis ($C_8H_{17}ClN_2$, 176,7):
Számított: C: 54,42%, H: 9,63%, Cl: 20,10%, N: 15,87%
Talált: C: 55,41%, H: 9,50%, Cl: 20,68%, N: 15,53%
55,21 9,48 20,71 15,42

Egy második kísérletben, 0,5 mólos méretben a termelés 59% volt, illetve a regenerált keton leszámításával 66%.

b) A nyers di-(n-propil)-keton-ciánhidrin metanolos oldatát jéghűtés közben ammóniával telítettük, 3 napig jégszekrényben állni hagytuk, majd fél órán át forraltuk. A metanol lehajtása után a maradékot vákuumdesztillálták (fp.: 85°/12 mm). A kapott színtelen olajat éterben oldottuk, és az oldatot száraz sósavvgázzal telítettük. A fehér kristályos csapadék olvadáspontja és keverék-op. alapján az a) szerint nyert termékkel azonosnak bizonyult.

5,5-*Di(n-propil)*-2,4-*ditiohidantoin* (X)

a) *Carrington*[17] eljárását a következőképpen módosítottuk: 25 g (0,22 mól) di-(n-propil)-ketonból nyert ciánhidrint 80 ml 10%-os alkoholos ammóniával (0,47 mól) éjjelen át állni hagytuk, majd további 20 ml (0,12 mól) 10%-os alkoholos ammóniából, 32 ml (0,53 mól) szénkénegből és 36 ml absz. benzolból álló keveréket adtunk hozzá. Az oldat gyengén felmelegedett, megsötétült és sárga csapadék kezdett kiválni. 4—5 órás szobahőmérsékleten való állás után jól záró edényben 24 órán át 40°-on tartottuk. A kristályos csapadékot (valószínűleg ammónium-ditiokarbamát) szűrtük, a nagyon kellemetlen szagú szűrletet vákuumban szárazra pároltuk (a desztillátumból 8 g = 32% di(n-propil)-ketont nyertünk vissza), a maradékot — barnásvörös kristálytömeg — 10%-os nátronlúgban oldottuk, majd sósavval megsavanyítottuk. Világosbarna, kapargatásra gyorsan megszilárduló olaj vált ki. Termelés: 8,0 g X, azaz 16,8%, illetve a regenerált keton leszámításával 22,4%.

b) 56,6 g (317 mmól) 2-(n-propil)-nor-valinonitril-hidrokloridot 117 ml 10%-os absz. alkoholos ammónia (3,43 mól), 40 ml szénkéneg (675 mmól) és 83 ml absz. benzol keverékével zárt edényben 24 órán át 40°-on tartottuk. A kivált csapadékot szűrtük, az oldószert lehajtottuk. Visszamaradt 54 g (79%) citromsárga, gyorsan megkristályosodó anyag.

Mivel a nyersterméket nem tudtuk jól kristályosítani, a következő lépéshez további tisztítás nélkül használtuk fel.

5,5-*Di(n-propil)*-2-*tiohidantoin*-4-*(β-hidroxi-etilimid)* (XI)

54 g (250 mmól) fenti nyers 5,5-di(n-propil)-2,4-ditiohidantoint 200 ml 50%-os vizes etanol-aminnal $^1/_2$ órán át forraltunk. A kezdetben sötétzöld oldat fokozatosan kivilágosodott. Lehűléskor 34,2 g (56,4%) XI vált ki fehér kristályok alakjában. (Egyes esetekben az oldat kevés olajat is tartalmazott, amely megnehezítette a XI kristályosodását, úgyhogy ettől vízgőz-desztillációval kellett megszabadítani.) Alkoholból való átkristályosítás után a XI op.-ja: 218—220 C°.

Analízis ($C_{11}H_{21}N_3OS$, 243,4):
Számított: C: 54,44%, H: 8,54%, N: 17,28%
Talált: C: 54,28%, H: 8,95%, N: 17,44%

5,5-*Di*-*(n-propil)*-2-*tiohidantoin* (Vf)

12 g (49,5 mmól) XI-et 120 ml 20%-os sósavval 7 órán át forraltunk. A halványsárga oldat lehűtésekor 9,2 g (93%) Vf vált ki, op.: 159—160 C° (benzol—benzinből).

Analízis ($C_9H_{16}N_2OS$, 200,3):
Számított: C: 53,98%, H: 8,00%, N: 13,99%
Talált: C: 54,05%, H: 8,13%, N: 13,94%

2-*Metil-merkapto*-4-*fenil*-4-*(p-klór-fenil)*-2-*imidazolin*-5-*on* (VIb)

2,55 (8,42 mmól) Vb-t oldottunk 0,47 g (8,42 mmól) 12%-os vizes kálilúg és 20 ml metanol keverékében, 0,57 ml (9,2 mmól) metil-jodidot adtunk hozzá, és éjszakán át állni hagytuk. Víz hozzáadásakor a reakciótermék kivált. Termelés: 2,55 g (95,5%), op.: 156—162 C°. A terméket további tisztítás nélkül dolgoztuk fel.

2-*Metil-merkapto*-4,4-*di(n-propil)*-2-*imidazolin*-5-*on* (VIf)

2,0 g (10 mmól) Vf-t oldottunk 0,56 g (10 mmól) kálium-hidroxid, 8 ml víz és 16 ml metanol elegyében, majd 0,686 ml (11 mmól) metil-jodidot adtunk hozzá és éjjelen át állni hagytuk; ezalatt az oldat p_H-ja 11-ről 6-ra csökkent. 50 ml víz hozzáadása után 3×15 ml benzollal, majd 15 ml peroxidmentes éterrel extraháltuk, magnézium-szulfáton kevés nátrium-hidrogén-szulfit jelenlétében szárítottuk, és az oldószert vákuumban lehajtottuk. Maradék: 1,75—2,04 g (82—95%) sárgás olaj, mely azonnal kristályosodott. Benzol—benzinből (1 : 2 térf.) kristályosítottuk, a kristálykiválás megindulása után még további benzint adtunk hozzá, és így a nyerstermék 76—80%-át tömör fehér kristályok alakjában nyertük vissza. Op.: 103—105 C°.

Analízis ($C_{10}H_{18}N_2OS$, 214,3):			
Számított:	C : 56,10%,	H : 8,41%,	N : 13,09%
Taklált:	C : 56,09%,	H : 8,58%,	N : 13,24%
	56,00	8,63	13,22

VIf-*hidrojodid és -hidroklorid*

a) 2,0 g (10 mmól) Vf 15 ml éteres megszűrt oldatához 0,718 ml (11,5 mmól) metil-jodidot adtunk, és két napig sötétben állni hagytuk. Az oldat fokozatosan vörösbarnává színeződött és olaj vált ki. 2,5 ml aceton hozzáadása után az olaj legnagyobb része oldatba ment, és rövid kapargatás után megindult a kristályosodás. Rövid állás után a kivált kristályokat megszűrtük, éterrel mostuk. Termelés: 1,3 g, sárgás kristályok, melyek levegőn állás közben, de vákuum-exszikkátorban való szárításkor is gyorsan elszíneződtek. Az anyalúgból benzin hozzáadásával további 0,18 g anyagot nyertünk. (Össztermelés: 43,3%), op. metil-etil-ketonból benzinnel való kicsapás után: 107—111 C°.

b) Mivel a hidrojodid átoldás után is gyorsan elszíneződik, 1,32 g-ját (3,84 mmól) metanolos oldatban rázattuk 8 mmól frissen leválasztott és először vízzel, majd metanollal alaposan kimosott ezüst-kloriddal, és ily módon hidrokloriddá alakítottuk át. Az ezüstsóktól megszűrt oldatot szárazra pároltuk, és a színtelen, gyantaszerű maradékot 8 ml metil-etil-ketonnal kapargattuk, mire fehér kristályporrá esett szét; ezt szűrtük és éterrel mostuk. Termelés: 0,73—0,79 g (75,8—82,3%), op. 8% metanolt tartalmazó metil-etil-ketonból való kristályosítás után: 162—163 C°.

Analízis ($C_{10}H_{19}ClN_2OS$, 250,8):			
Számított:	C : 47,9%,	H : 7,57%,	N : 11,16%
Talált:	C : 47,96%,	H : 7,59%,	N : 11,12%
	47,70	7,97	11,15

VIf *p-tozilátja*

6,48 g (32,4 mmól) Vf 30 ml acetonos megszűrt oldatához 6,04 g (32,4 mmól) p-toluol-szulfonsav-metilésztert adtunk 5 ml acetonban, 3 órán át forraltuk, majd az oldószert vákuumban lehajtottuk. A sárga, gyantaszerű maradékot 35 ml éterrel kapargattuk, mire gyorsan fehér porrá alakult; ezt szűrtük és éterrel jól kimostuk. Termelés: 11,48 g (91,7%), op. metil-etil-keton—éterből való kristályosítás után: 128—129 C°.

Analízis ($C_{17}H_{26}N_2O_4S_2$, 386,5):			
Számított:	C : 52,85%,	H : 6,74%,	N : 7,25%
Talált:	C : 52,84%,	H : 6,81%,	N : 6,99%
	52,73	6,73	

A tozilát vizes oldatát vizes kálium-karbonát-oldattal kezelve, kb. 70%-os termeléssel vissza tudtuk nyerni a VIf-et (op.: 112—113 C°).

A 2-*(dialkil-amino-alkil-imino)*-4,4-*diszubsztituált*-5-*-imidazolidinon*okat (VIII és IX) részben a megfelelő 2-metil-merkapto-2-imidazolin-5-on (VI) és a megfelelő diamin alkoholos oldatának forralása útján nyertük [A) eljárás], részben a 2-metil-merkapto-2-imidazolin-5-on izolálása nélkül közvetlenül a 2-tiohidantoinokból (V) [B) eljárás]. Az 1-metil vegyület (IX) esetében pedig az 1-metil-2-metil-merkapto-4.4-difenil-2-imidazolin-5-on (VII)[18] butilalkoholos oldatát forraltuk N,N-dietil-etilén-diaminnal utóbbi hidrojodidja jelenlétében [C) eljárás]. A következőkben mindhárom eljárást egy-egy példán részletesen ismertetjük, a további példákat táblázatban foglaltuk össze (l. 1. táblázatot).

A) *eljárás:* 2-*(γ-dimetil-amino-propil-imino)*-4,4-*difenil*-5-*imidazolidinon* (VIIIa; R = CH_3 és $n = 3$)

8,46 g (30 mmól) VIa és 3,88—3,96 ml γ-dimetil-amino-propil-amin (6—8% felesleg) elegyét 52 ml alkoholban fülke alatt 1,5 órán át forraltuk. A még meleg oldathoz 15 ml vizet öntöttünk az edény falának kapargatása közben, majd lehűlés után (ezalatt az oldat kristálypéppé dermedt), további 45 ml vizet adtunk hozzá. Egy órai állás után jégszekrényben a kivált kristályokat szűrtük, vízzel mostuk. Termelés: 9,1 g (88%) hemihidrát, op. 60%-os metanolból való kristályosítás után: 191—192 C°.

A hidroklorid előállítása céljából a bázis metanolos oldatát metanolos sósavval megsavanyítottuk, vákuumban szárazra pároltuk, és 90%-os alkoholból kristályosítottuk. Termelés: 90% hemihidrát, op.: 244—246 C°.

B) *eljárás:* DL-2-*(γ-dimetil-amino-propil-imino)*-4-*-metil*-4-*fenil*-5-*imidazolidinon* (VIIIc; R = CH_3 és $n = 3$)

3,82 g (18,5 mmól) Vc-t oldottunk, 1,04 g (18,5 mmól) kálium-hidroxid, 5 ml víz és 38 ml alkohol elegyében, 1,21 ml (19,4 mmól) metil-jodidot adtunk az oldathoz, és éjjelen át állni hagytuk. A következő napon a gyengén savanyú oldathoz (p_H = 6,5) 2,41 ml (19,4 mmól) γ-dimetil-amino-propil-amint öntöttünk és 2 órán át forraltunk. Ezután 38 ml oldószert közönséges nyomáson gőzfürdőn lehajtottunk, az olajos maradékhoz 1 ml konc. ammónium-hidroxidot adtunk: kapargatásra az egész folyadék hirtelen kristálypéppé dermedt. Éjjelen át jégszekrényben állni hagytuk, majd szűrtük és 2,5 ml konc. ammónium-hidroxiddal mostuk. Termelés: 3,55 g (69,5%). A termék butanol—aceton elegyből (3:2 térf.) kristályosítható. Op.: 199—200 C°.

C) *eljárás:* 1-*metil*-2-*(β-dietil-amino-etil-imino)*-4,4-*-difenil*-5-*imidazolidinon-hidrojodid* (IX. HI)

1,5 g (5 mmól) VII[18], 2,4 ml (17,5 mmól) β-dietil-amino-etil-amin, 0,7 ml (kb. 7 mmól) jód-hidrogén (*d* = 1,96) és 20 ml n-butanol elegyét 5 órán át forraltuk. Az oldószer lehajtása után visszamaradt kristálytömeget 3×10 ml éterrel eldörzsöltük tisztítás céljából, majd absz. alkoholból kristályosítottuk. Termelés: 2,2 g (89,5%), fehér kristályok, op.: 196—198 C°.

DL-2-*(γ-Morfolino-propil-imino)*-2,5-*dihidro*-5-*allil*-5-*-(1'-ciklohexenil)*-4,6 (1H, 3H)-*pirimidindion* (XIII)

2,86 g (10 mmól) DL-5-allil-5-(1'-ciklohexenil)-2-tiobarbitursavas (XII) nátrium, („Intranarcon-Natrium", Chinoin) 15 ml metanol, 10 ml víz és 0,685 ml (11 mmól) metil-jodid elegyét éjjelen át állni hagytuk. Az oldatot 50 ml víz hozzáadása után 3×12 ml benzollal, majd 5 ml peroxidmentes éterrel extraháltuk, az extraktumot magnézium-szulfáton szárítottuk, utána szárazra pároltuk. XII S-metil-származékra nemkristályosodó sárgás, viszkózus olaj alakjában (2,2 g, 79,2%) maradt vissza. Ezt 30 ml absz. alkoholban oldottuk, 1,2 ml (8,3 mmól) γ-morfolino-propil-amint (5% felesleg) adtunk hozzá és 2,5 órán át forraltuk. Az oldószer lehajtása után 3,15 g sárga, viszkózus olaj maradt vissza, melynek benzolos oldatából benzinnel fehér kristályok csaphatók ki; op. : 194—195 C°, bomlás közben.

Analízis ($C_{20}H_{30}N_4O_3$, 374,5):			
Számított:	C : 64,20%,	H : 8,03%,	N : 14,95%
Talált:	C : 64,23%,	H : 7,97%,	N : 14,89%
	64,31	8,01	14,91

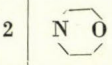
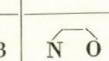
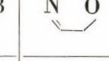
A mikroelemzések elvégzéséért *Batta Ilonának*, *Fodor Máriának* és *Kutasi Lászlónénak*, az Intranarcon rendelkezésünkre bocsátásáért a Chinoin Gyógyszer- és Vegyszergyárnak ezúton mondunk köszönetet.

Összefoglalás

A központi idegrendszerre kifejtett hatásuk tanulmányozása céljából 2-metil-merkapto-2-imidazolin-5-onok (VI) és diaminok reakciójával előállítottunk néhány 2-(dialkil-amino-alkil-imino)-5-imidazolidinont (VIII és IX).

1.

2- *(Dialkil-amino-alkil-imino)-*

Vegyület	*n*	NR_2	Módszer[a]	Kiindulási anyag[b]	Diamin (mól/mól kiindulási anyag)	Oldószer ml/mmól alkohol	Idő	Termelés %	Átkristályosítva	Op., C° [c]
VIIIa	2	NEt_2	A	VIa	1,06—1,08	2	90′	89	vizes alkohol	182—184
VIIIa	2		A	VIa	1,11	2	80′	kvant.	metanol	242—244*
VIIIa	3	NMe_2	A	VIa	1,06—1,08	1,7	90′	88	60%-os metanol	191—192
VIIIa	3	NEt_2	A	VIa	1,20	2	70′	81	benzol—benzin	185—187
VIIIa	3		A	VIa	1,20	1,6	60′	82	metanol	207—208
VIIIa	3		A	VIa	1,20	1,8	60′	71	absz. alkohol	231—233
VIIIb	3	NMe_2	A	VIb	1,15	3,6	90′	70	[f]	
VIIIc	3	NMe_2	B	Vc	1,05	2,3[g]	120′	70[h]	butanol—aceton	199—200
VIIId	3	NMe_2	B	Vd	1,10	5,2[i]	120′			
VIIIe	2	NEt_2	A	VIe-HI[k]	1,50	2,5	60′	51[l]	benzol	162—164
VIIIe	3	NMe_2	A	VIe-HI[k]	1,20[m]	2,5	60′	58[n]	benzol	163—166
VIIIe	3		A	VIe-HI[k]	1,20[m]	2,5	60′	59[l]	benzol	180—182
VIIIf	3	NMe_2	A	VIf. Tozilát VIf	—[m] —	3,5 3	135′ 195′	4° 44[p]	benzol—benzin	123—125
VIIIf	3		A	VIf. Tozilát VIf	1,02	2,9	90′	32°	benzol—éter	145—147
IX			C	VII	2,50[q]	4[r]	300′	90[s]		

[a] L. a szövegben.
[b] A reakciót 5—30 mmól-os méretben végeztük.
[c] Korrigálatlan.
[d] Szukcinát: B . $C_4H_6O_4$, op. : 170—172 C°.
[e] Higroszkópos.
[f] További tisztítás nélkül hidrokloriddá alakítottuk.
[g] Vizes alkohol.
[h] Izolálás bázis alakjában: l. szöveg.
[i] Vizes metanol.
[j] Izolálás: a reakcióelegyet szárazra pároltuk, a maradékot 2 n sósavban oldottuk, híg ammónium-hidroxid-oldattal kicsaptuk, leszívattuk, és híg ammóniaoldattal mostuk. Termelés: 30%.
[k] L. [15].
[l] Izolálás: a reakcióelegyet szárazra pároltuk, a maradékot kevés vízben oldottuk, 0 C°-on ammóniagázzal telítettük, hidegen gyorsan leszívattuk (mosni nem szabad!), foszfor-pentoxid felett vákuumban szárítottuk.
[m] Ekvivalens mennyiségű kálilúg jelenlétében.
[n] Izolálás: a reakcióelegy szárazrapárlása után a szilárd maradékot többszörösen forró benzollal extraháltuk, az oldószert lehajtottuk, és a maradékot benzolból kristályosítottuk.
[o] Izolálás: a reakcióelegyet szárazrapároltuk, a maradékot vízzel extraháltuk, a vizes oldatot 0 C°-on ammóniagázzal telítettük, hidegen gyorsan leszívattuk (mosni nem szabad!).
[p] Izolálás: a reakcióelegyet szárazra pároltuk, a maradékot benzol jelenlétében n sósavban oldottuk, a vizes-savas oldatot ammóniagázzal telítettük, sít. mint [o] alatt.
[q] 0,2 ekvivalens jód-hidrogénsav (a diamin összmennyiségére számítva) jelenlétében.
[r] n-Butanol.
[s] Hidrojodidként.
[t] Izolálás: l. a szövegben.

* A régebben — *Lempert K.* és *Lempert-Sréter M.*: Experientia, *15*. 412. 1959. — megadott olvadáspont 194—195 C°) sajtóhiba folytán téves.

táblázat

5-imidazolidinonok

Bruttó képlet	Számított — talált			Só	Átkristályosítva	Op., C° c	Bruttó képlet (B = Bázis)	Számított — talált		
	C%	H%	N%					C%	H%	N%
$C_{21}H_{26}N_4O \cdot {}^1/_2H_2O$	70,2 70,26	7,5 7,36	15,6 15,25	hidroklorid	90%-os alkohol	186—188	B . 2 HCl . $^1/_2H_2O$	58,4 58,76	6,72 6,86	13,0 12,69
$C_{21}H_{24}N_4O_2$	69,25 69,38	6,60 6,68	15,4 15,6	ortofoszfát	90%-os alkohol	213—214	B . H_3PO_4 . $^1/_2H_2O$	53,5 53,8	5,95 6,11	11,89 11,53
$C_{20}H_{24}N_4O \cdot {}^1/_2H_2O$	69,55 69,28	7,24 7,46	16,23 15,64	hidroklorid	90%-os alkohol	244—246[d]	B . 2 HCl . $^1/_2H_2O$	57,45 57,62	6,46 6,61	13,39 13,36
$C_{22}H_{28}N_4O \cdot {}^1/_4H_2O$	71,7 71,82	7,73 7,63	15,19 15,24	szukcinát	alkohol +aceton	162—164	B . $C_4H_6O_4$	64,70 64,66	7,06 7,29	11,61 11,75
$C_{23}H_{28}N_4O$	73,40 73,32	7,45 7,26	14,90 15,20	hidroklorid	alkohol+ MeEt-keton majd éter	270—271	B . 2 HCl . $^1/_2H_2O$	60,3 60,6	6,77 6,66	12,25 12,25
$C_{22}H_{26}N_4O_2$	69,85 69,90	6,88 7,05	14,82 14,60	hidroklorid[e]	absz. alkohol +éter	219—220	B . 2 HCl . $^1/_2H_2O$	57,45 57,75	6,30 6,28	12,18 11,77
$C_{20}H_{23}ClN_4O$				hidroklorid	absz.alkohol +éter	238—240	B . 2 HCl	54,15 54,04	5,64 5,79	12,63 12,33
$C_{15}H_{22}N_4O$	65,74 65,85	8,03 8,01	20,43 20,42	hidroklorid (nagyon higroszkópos)						
$C_{14}H_{20}N_4O$				bázisos karbonát[j]	vizes alkohol	222—224	B_3 . H_2CO_3 . H_2O	60,01 60,05	7,44 7,47	19,52 19,54
$C_{11}H_{22}N_4O$	58,45 58,63	9,74 9,51	24,8 24,96							
$C_{10}H_{20}N_4O$	56,65 56,49	9,43 8,94	26,40 26,42	hidroklorid	alkohol+ MeEt-keton	207—209	B . 2 HCl . $^1/_2H_2O$	41,0 41,26	7,51 7,24	19,10 19,15
$C_{13}H_{24}N_4O \cdot {}^1/_2H_2O$	60,0 59,58	9,24 9,29	21,50 21,66	hidroklorid	alkohol+ MeEt-keton	235—237	B . 2 HCl . $^1/_2H_2O$	46,90 47,23	7,81 7,72	16,80 16,30
$C_{14}H_{28}N_4O \cdot {}^1/_4H_2O$	61,65 61,69	10,46 11,37	20,55 20,46							
$C_{16}H_{30}N_4O_2$	61,95 62,04	9,68 9,87	18,05 18,00	hidroklorid	kloroform +alkohol, majd éter	225—230				
				hidrojodid	absz. alkohol	196—198	B . HI	53,60 53,79	5,90 5,74	11,40 11,18

Hydantoine, Thiohydantoine und Glykocyamidine, XI. Darstellung einiger 2-(Dialkylaminoalkylimino)-5-imidazolidinone. *K. Lempert, M. Lempert—Sréter, J. Breuer, I. Pataky* und *K. A. Pfeifer*

Zwecks Untersuchung ihrer Wirksamkeit auf das Zentralnervensystem wurden einige 2-(Dialkylaminoalkylimino)-5-imidazolidinone (VIII, IX) durch Umsetzung von 2-Methylmercapto-2-imidazolin-5-onen (VI) mit Diaminen dargestellt.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete Kórélettani Osztálya, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke és Budapesti Orvostudományi Egyetem Gyógyszertani Intézete.

Érkezett: 1962. V. 31.

Radioaktív anyagok anódos elektrolízisének kinetikus vizsgálata

MÁDI ISTVÁN

A szélsőségesen nagy higítású ionoldatokból platinaelektródok felületén végbemenő elektrolitikus anyagleválás bonyolult folyamatát az adszorpció és ionkicserélődés sebessége döntően befolyásolhatja, ezért ezen egyszerű heterogén folyamatok vizsgálata nagy segítséget nyújthat az elektrolízis kinetikájának tanulmányozásához. *Imre Lajos*[1,2] ezzel kapcsolatos kísérleteiből azt a következtetést vonta le, hogy az ionoldatokkal érintkező poláros kristályok felületén lejátszódó adszorpciós és kicserélődési folyamatok reakciókinetikai és termodinamikai vizsgálata során szerzett tapasztalatok[3,4] a radioaktív anyagok katódos leválásának tanulmányozásához is számos támpontot nyújtanak. Ezen eredmények alapján megkísérelhetjük azt is, hogy az anódos leválás még bonyolultabb folyamatának egyes részleteit értelmezzük.

Radioaktív anyagok anódos elektrolízisével kapcsolatos vizsgálataink azt igazolták,[5] hogy számos atomfajta leválik a platinaanód felületén azokon kívül, melyek anódos leválását már más kutatók is megfigyelték. Előző közleményeinkben[6–8] beszámoltunk a ^{144}Ce, ^{90}Y, ^{166}Ho, ^{175}Yb, ^{144}Pr anódos leválásával kapcsolatos vizsgálatainkról. A folyamatot befolyásoló tényezőket nemcsak az alkalmazott kapocsfeszültség, hanem elsősorban az elektrolizálandó oldat sajátságai szempontjából tanulmányoztuk. Azt tapasztaltuk, hogy az oldat hidrogénion-koncentrációja nagymértékben befolyásolja a radioaktív anyagok anódos leválását.

E közleményünkben is néhány radioaktív atomfajta (^{212}Pb, ^{144}Ce, ^{204}Tl, ^{111}Ag, ^{147}Pm) anódos leválásának kinetikus és sztatikus vizsgálata során nyert kísérleti eredményeinket ismertetjük. Ezen tapasztalatok alapján dolgoztuk ki elektrokromatografiás eljárásunkat,[9–11] melyet számos esetben sikerrel alkalmaztunk radioaktív atomfajták hordozómentes formában való elkülönítésére.

Kísérleti eredmények

Radioaktív anyagok indifferens elektródokon való anódos leválásának vizsgálata preparatív magkémiai szempontból azért fontos, mert anódos elektrolízissel számos esetben nagy tisztaságú radioaktív készítményt állíthatunk elő. Ha e módszerrel olyan oldatból akarunk egy radioaktív atomfajtát elkülöníteni, mely sokféle radioaktív izotópot tartalmaz (pl. az uránhasadási termékek oldatából), akkor sikert csak úgy remélhetünk, ha előzetesen egyenként tanulmányozzuk mindazon ionfajta anódos lecsapódását befolyásoló tényezőket, melyek a vizsgálati oldatban jelen vannak. Ezen közleményünkben leírt kísérleteknek éppen az volt a célja, hogy minél több radioaktív atomfajta anódos lecsapódását tanulmányozzuk, a leválást befolyásoló tényezők minél szélesebb körű figyelembevételével. Munkánk során tehát főleg preparatív magkémiai szempontokat tartottunk szem előtt.

A kísérleti módszert előző közleményeinkben[6–8] már részletesen leírtuk. Azokat a vizsgálatokat is hasonló körülmények között végeztük, melyeket ebben a közleményben ismertetünk: az elektrolizálandó radioaktív anyagot tartalmazó oldat mindig 20 ml 0,01—0,0001 n salétromsav, a platinaanód felülete 3,14 cm^2, a platinatűkatód százszor kisebb felületű. Elektrolízis közben az oldatot erélyesen kevertük, és az előre meghatározott elektrolízisidő letelte után feszültség alatt emeltük ki az elektródokat az oldatból. Az ^{111}Ag elektrolízisének kivételével kísérleteinknél olyan alacsony kapocsfeszültségeket alkalmaztunk, melyeknél a tűkatódon még nem vált le radioaktív anyag.

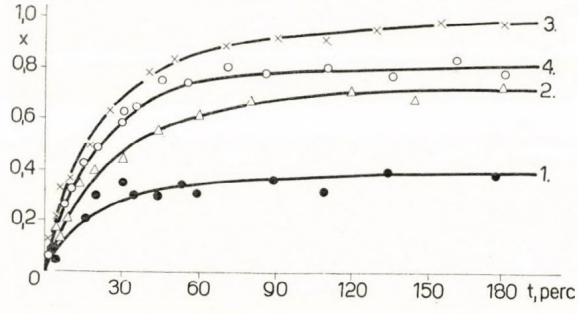
Elsősorban az ^{212}Pb anódos leválását vizsgáltuk meg részletesen. Az anódtérben végbemenő folyamat bruttó egyenlete a következő:

$$Pb^{2+} + 6\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4\,H_3O^+ + 2\,e^- \qquad (1)$$

Az ^{212}Pb igen jó modellanyag ilyen vizsgálatoknál is. Folyamatos leválasztása emanáló tórium-228 készítményből igen egyszerű, és viselkedésére vonatkozóan számos tapasztalat áll már rendelkezésünkre[12–17]. Gondos munkával igen nagy tisztaságú és megfelelő kémiai állapotú preparátumot készíthetünk. Ez azért fontos, mert a radioaktív anyagok kémiai állapota messzemenően meghatározza a kísérleti eredmények reprodukálhatóságát. Különösen a radiokolloidok képződése zavarhatja meg a méréseket[18–20]. Az emanáló preparátumot tartalmazó edényből — megfelelő exponálási idő után — kiemelt platina lemezről a radioaktív anyagot 5 n salétromsavval oldottuk le, és az ol-

[1] *Imre L.*: Közp. Fiz. Kut. Int. Közl., *7.* 1—2. sz. 1959.
[2] *Imre L.* és *Fejes G.*: Acta Univ. Debr., VII/2. 71. 1961.
[3] *Imre L.*: Kolloid-Z., *154.* 119. 1957.
[4] *Imre L.*: Kolloid-Z., *166.* 122. 1959.
[5] *Mádi I.*: Doktori értekezés. 1959.
[6] *Mádi I.*: J. Inorg. Nucl. Chem., *22.* 169. 1961.
[7] *Mádi I.*: J. Inorg. Nucl. Chem., *24.* 1501. 1962.
[8] *Mádi I.*: Acta Univ. Debr., VII/2. 85. 1961.
[9] *Mádi I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 129. 1962.
[10] *Mádi I.*: Naturwiss., *48.* 155. 1961.
[11] *Mádi I.*: Acta Univ. Debr., VII/2. 105. 1961.
[12] *M. Haissinsky*: Electrochimie des substances radioactives. Paris, 1946.
[13] *G. Hevesy* und *F. Paneth*: Monatsh., *36.* 75. 1915.
[14] *G. Hevesy* und *F. Paneth*: Physik. Z., *15.* 797. 1914.
[15] *O. Erbacher* und *K. Philipp*: Z. physik. Chem., *51.* 309. 311. 1928.
[16] *G. Hevesy* und *F. Paneth*: S. B. Akad. Wiss. Wien, *122.* 1037. 1913.
[17] *G. Hevesy* und *F. Paneth*: S. B. Akad. Wiss. Wien, *123.* 1619. 1914.
[18] *M. Haissinsky*: J. Chim. phys., *32.* 116. 1935.
[19] *M. Haissinsky*: J. Chim. phys., *33.* 97. 1936.
[20] *M. Haissinsky*: J. Chim. phys., *43.* 66. 1946.

datot vízfürdőn bepároltuk. Ezután 1 n salétromsavban feloldottuk az ^{212}Pb-ot, és az oldatot folyamatos hígítással állítottuk be a kivánt p_H-értékre. A hígítást kétszer desztillált vízzel végeztük. Az elektródokat meghatározott kapocsfeszültségnél az ^{212}Pb-ot tartalmazó 20 ml, 0,002 n salétromsavas oldatba merítettük, és az oldat erélyes keverése közben kívánt ideig elektrolizáltunk. Meghatározott idő letelte után feszültség alatt kiemeltük az elektródokat az oldatból és az anódon levált radioaktív anyagot 20 ml 2 n salétromsavval leoldottuk. (Ez az oldat ugyanolyan pohárkában volt, mint az elektrolizálandó 20 ml oldat, hogy az alábbiakban ismertetett γ-szcintillációs méréseknél a geometriai viszonyok azonosak legyenek.) Tapasztalataink szerint 2 n salétromsavban az anódon levált ^{212}Pb-nak mintegy 99%-a leoldódik néhány óra alatt a platina lemezről. Az oldatban maradt, illetve az anódon levált — és arról ugyancsak 20 ml salétromsavas oldatban leoldott — radioaktív anyag aktivitását γ-szcintillációs mérés útján határoztuk meg. (A anódként alkalmazott platina lemez mérés közben is az oldószerben maradt, hogy a le nem oldódott, kb. 1% ^{212}Pb-ot is mérjük.) A radioaktív méréseket minden esetben 7 órával az elektrolízis befejezése után végeztük, hogy mind az oldatban maradt, mind az anódon levált ^{212}Pb radioaktív egyensúlyba jusson bomlástermékeivel. Az ^{212}Pb különböző kapocsfeszültségnél végbemenő anódos leválásának időbeli lefutására vonatkozó kísérleti adatainkat az 1. ábrán tüntettük fel. Az ábrán látható min-

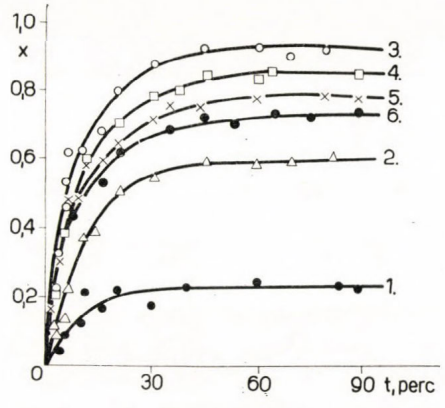


1. ábra

A ^{212}Pb anódos leválásának időbeli lefutása különböző kapocsfeszültségnél
Kapocsfeszültség, áramintenzitás:
1. 1,0 V, 0,1 mA, 2. 1,5 V, 0,16 mA,
3. 2,0 V, 0,24 mA, 4. 3,0 V, 0,63 mA

den adatot új ^{212}Pb-tartalmú 0,002 n salétromsavas oldattal és regenerált elektróddal végzett mérésből kaptunk. Az ábrán az anódon levált radioaktív anyagmennyiséget (x) tüntettük fel (a rendszerben jelenlevő egész radioaktív anyagmennyiség törtrészében kifejezve) az elektrolízisidő (t) függvényében. Az ábra adataiból kitűnik, hogy minden kapocsfeszültségnél egyensúlyi állapot alakul ki az anódon levált és oldatban maradt ^{212}Pb mennyisége között. Az egyensúlyi eloszlási koefficiens értéke $\left(\frac{x}{1-x}\right)_e$ a kapocsfeszültség növelésével maximumgörbe szerint változik.

A 2. ábrán feltüntetett kísérleti adatainkból látható, hogy 0,001 n salétromsavban a ^{204}Tl anódos leválására vonatkozóan is hasonló eredményt kaptunk: az egyensúlyi eloszlási koefficiens értéke meghatározott kapocsfeszültségnél maximális értéket vesz fel. A radioaktív méréseknél úgy jártunk el, hogy az anódként alkalmazott



2. ábra

A ^{204}Tl anódos leválásának időbeli lefutása különböző kapocsfeszültségnél
Kapocsfeszültség, áramintenzitás:
1. 0,8 V, 0,03 mA, 2. 1,0 V, 0,07 mA,
3. 1,2 V, 0,12 mA, 4. 2,0 V, 0,20 mA,
5. 3,0 V, 0,44 mA, 6. 4,0 V, 0,75 mA

platina lemezt GM-számlálócső alá helyezve, az anódra levált radioaktív anyagmennyiséget közvetlenül mértük, az oldatot pedig a platinaanód felületével azonos alapterületű platina tálkában bepároltuk és aktivitását az anódéval azonos geometriai feltételek mellett mértük. A ^{212}Pb-mal végzett mérési eredmények grafikus ábrázolásához hasonlóan az anódon levált ^{204}Tl viszonylagos mennyiségét tüntettük fel az elektrolízisidő függvényében.

A ^{204}Tl anódos leválásánál a folyamat bruttó egyenlete a következő:

$$2\,Tl^+ + 9\,H_2O \rightleftarrows Tl_2O_3 + 6\,H_3O^+ + 4\,e^- \qquad (2)$$

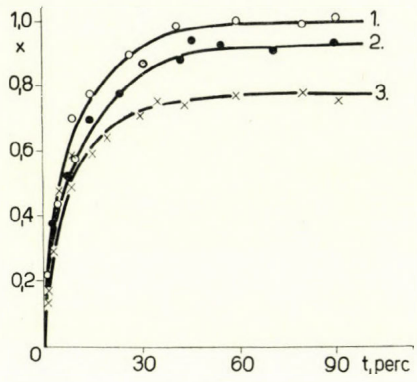
Ezen egyenlet alapján várható, hogy az elektrolizálandó oldat hidrogénion-koncentrációja a ^{204}Tl anódos leválását befolyásolja, mert a kritikus leválási potenciál értéke következőképpen változik a hidrogénion-koncentrációval :[21]

$$\varepsilon_l = \varepsilon^0 + \frac{RT}{\nu F}\ln (a_{H_3O^+})^6 + \frac{RT}{\nu F}\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)_e \qquad (3)$$

Ezért a hidrogénion-koncentrációnak a ^{204}Tl anódos lecsapodására gyakorolt hatását is megvizsgáltuk. 3 V kapocsfeszültséggel különböző koncentrációjú oldatban végeztük az elektrolízist, és azt tapasztaltuk, hogy mind a lecsapódási folyamat sebessége, mind az egyensúlyi eloszlási koefficiens értéke nagymértékben függ az oldat hidrogénion-koncentrációjától. Kísérleti adatainkat a 3. ábrán tüntettük fel.

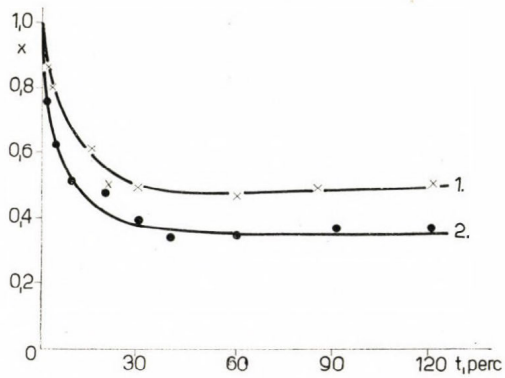
[21] *L. B. Rogers* and *A. F. Stehney*: J. Electrochem. Soc., *95*. 33. 1949.

Megvizsgáltuk az anód felületén lecsapódott ^{204}Tl visszaoldódásának időbeli lefutását is. Ezeket a méréseket következőképpen végeztük: 3 V kapocsfeszültséggel elektrolizáltuk az egyensúlyi állapot bekövetkezéséig (50 perc) a ^{204}Tl-ot tartalmazó 20 ml 0,001 n salétromsavas oldatot. Feszültség alatt kiemeltük az elektródokat, és az anódon levált radioaktív anyag aktivitását meghatároztuk. Ezután az anódként alkalmazott platina lemezt 20 ml salétromsavoldatba merítettük, és az oldatot erélyesen kevertük. A kívánt idő letelte után kiemeltük a platina lemezt az oldatból és aktivitását újra meghatároztuk, az előző méréssel azonos geometriai feltételek mellett. A két aktivitásmérés alapján az adott t idő alatt leoldódott ^{204}Tl mennyiségét meghatározhattuk. Ily módon az anód felületén lecsapódott ^{204}Tl visszaoldódásának időbeli lefutását meghatározhattuk. A 4. ábrán feltüntetett kísérleti adatokból látható, hogy az anód felületén lecsapódott Tl_2O_3 visszaoldódása is egyensúlyi állapothoz vezet 0,001 n és 0,0001 n salétromsavas közegben. Valószínű, hogy ez az egyensúlyi állapot is mint oxidációs-redukciós egyensúlyi állapot fogható fel a (2) egyenletnek megfelelően.



3. ábra

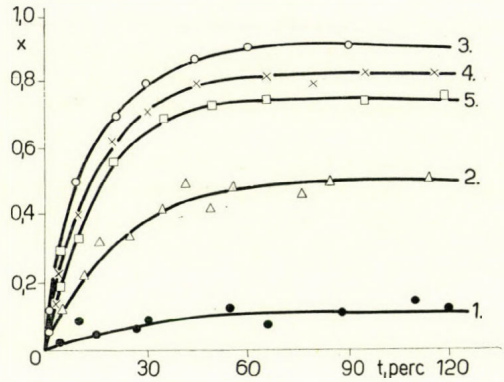
Hidrogénion-koncentráció hatása a ^{204}Tl anódos leválására
Kapocsfeszültség: 3 V
1. $p_H = 5$, 2. $p_H = 4$, 3. $p_H = 3$



4. ábra

A paltinaanód felületén levált Tl_2O_3 visszaoldódásának időbeli lefutása
1. $p_H = 4$, 2. $p_H = 3$

A ^{144}Ce urániumhasadási termék anódos elektrolízisének időbeli lefutására vonatkozó kísérleteinknél is a ^{212}Pb és ^{204}Tl anódos leválásánál tapasztalt jelenséget figyeltük meg 0,01 n salétromsavas közegben. Az 5. ábrán feltüntetett adatok szerint az egyensúlyi eloszlási koefficiens számértéke maximumot ér el, és a maximum 3 V kapocsfeszültség környezetében van. A radioaktív



5. ábra

A ^{144}Ce anódos leválásának időbeli lefutása különböző kapocsfeszültségnél
Kapocsfeszültség, áramintenzitás:
1. 0,8 V, 0,12 mA, 2. 1,2 V, 0,50 mA,
3. 3,0 V, 0,9 mA, 4. 3,5 V, 1,50 mA,
5. 4,0 V, 2,5 mA

méréseket a ^{204}Tl méréséhez hasonlóan végeztük, minden esetben az elektrolízis befejezése után mintegy 3 órával, hogy mind az anódon levált, mind az oldatban maradt ^{144}Ce radioaktív egyensúlyba jusson ^{144}Pr leányelemével.

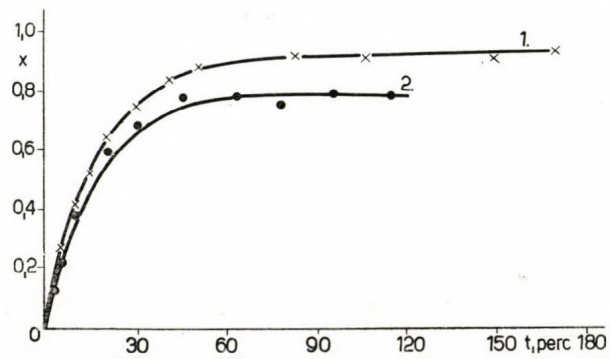
A ^{144}Ce elektrolízisénél is várható, hogy az elektrolizálandó oldat hidrogénion-koncentrációja az anódos leválást befolyásolja, mivel az anódtérben végbemenő folyamat bruttó egyenlete a következő:

$$Ce^{3+} + 6\,H_2O \rightleftarrows CeO_2 + 4\,H_3O^+ + e^- \qquad (4)$$

Ezért a kritikus leválási potenciál értéke következőképpen változik a hidrogénion-koncentrációval:

$$\varepsilon_l = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln (a_{H_3O^+})^4 + \frac{RT}{\nu F} \ln \left(\frac{x}{1-x}\right)_e \qquad (5)$$

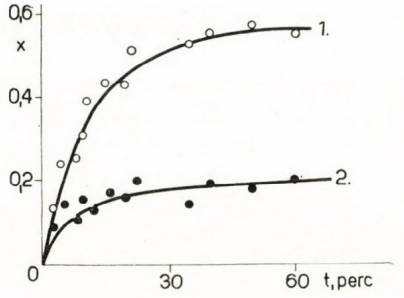
0,01 és 0,001 n salétromsavas oldatban végzett kinetikus méréseink ezt a várakozást igazolják (6. ábra).



6. ábra

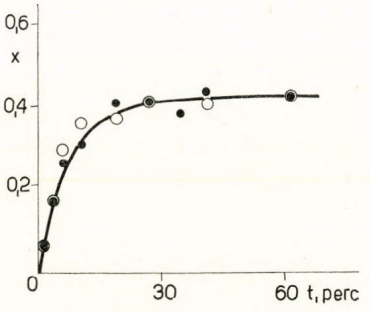
A hidrogénion-koncentráció hatása a ^{144}Ce anódos leválására
Kapocsfeszültség: 3 V
1. $p_H = 3$, 2. $p_H = 2$

Megvizsgáltuk az ^{111}Ag anódos leválását is. Mivel az ^{111}Ag alacsony kapocsfeszültségnél is leválik a tűkatód felületén, méréseinket szimmetrikus elektródrendszerrel végeztük, azaz az ^{111}Ag anódon és katódon végbemenő egyidejű leválásának időbeli lefutását tanulmányoztuk. Az ^{111}Ag-öt tartalmazó 0,001 n salétromsavas oldatba 0,2 V kapocsfeszültséggel két, egyenként 3,14 cm^2 geometriai felületű elektródot merítettünk. Meghatározott idő után feszültség alatt kiemeltük az elektródokat, és az anódra, valamint a katódra levált radioaktív anyagmennyiséget GM-számlálócső segítségével közvetlen mértük, az oldatot pedig platina tálkában bepároltuk, és aktivitását az elektródokéhoz hasonlóan mértük. A 7. ábrán



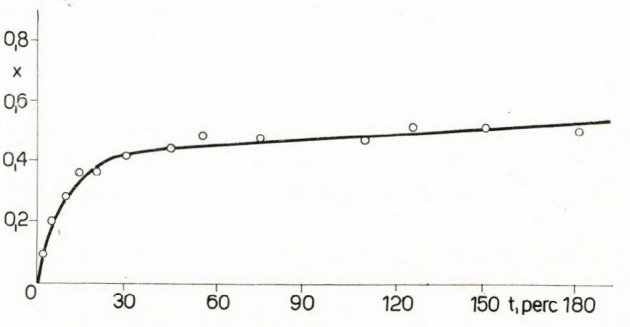
7. ábra
A ^{111}Ag együttes leválása 1. platinakatód, 2. platinaanód felületén
Kapocsfeszültség: 0,2 V

feltüntetett kísérleti adataink szerint a jelenlevő ^{111}Ag-mennyiségnek az anódon mintegy 20%-a, a katód felületén pedig mintegy 60%-a vált le. Az ^{111}Ag anódos leválásánál feltételezhetnénk, hogy Ag_2O keletkezik az anódtérben. Valószínűbb azonban, hogy az anód felületén bekövetkező ionadszorpcióval magyarázhatjuk kísérleti eredményeinket. Ezt a magyarázatot alátámasztják a 8. ábrán feltüntetett mérési adatok, melyek az



8. ábra
A ^{111}Ag platina lemez felületén végbemenő adszorpciójának időbeli lefutása

^{111}Ag platinafelületen bekövetkező adszorpciójára vonatkoznak. Ezeket a méréseket úgy végeztük, hogy az ^{111}Ag-öt tartalmazó 0,001 n salétromsavoldatba egymással szemben két, egyenként 3,14 cm^2 felületű, tehát az előzőekben elektródként alkalmazottakhoz hasonló platina lemezt merítettünk. Meghatározott ideig kevertük az oldatot, majd kiemeltük a két platina lemezt és aktivitásukat, valamint az oldat aktivitását az előzőekhez hasonló módon meghatároztuk, azaz a ^{111}Ag adszorpciójának időbeli lefutását vizsgáltuk. A 8. ábrán feltüntetett minden adatot regenerált platina lemezzel és új oldattal végzett kísérletből kaptunk. Az ábrán az egyik lemezen levált relatív mennyiséget (●), a másikon levált mennyiséget (○) jellel jelöltük. A 8. ábra adatai szerint mindkét platina lemezen az eredetileg jelenlevő ^{111}Ag-nek mintegy 40%-a, azaz a két lemezen mintegy

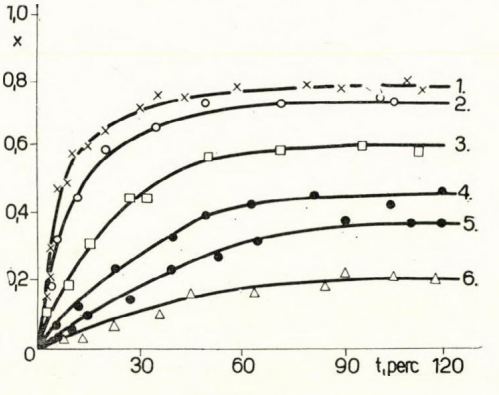


9. ábra
^{147}Pm anódos leválásának időbeli lefutása
Kapocsfeszültség: 3 V, áramintenzitás: 0,48 mA, $p_H=3$

80%-a válik le, a 7. ábra adatai szerint viszont 0,2 V kapocsfeszültségnél az anód felületén mintegy 20%. Ebből arra következtethetünk, hogy az anód felületén is ionadszorpció következik be, de az anódos polarizáció miatt visszaszorul a ^{111}Ag adszorpciója.

Előző közleményünkben[9] ismertettük az ^{90}Y, ^{166}Ho, ^{175}Yb, ^{144}Pr anódos elektrolízisével kapcsolatos kísérleteinket, melyeknél nem tételezhetjük fel, hogy az anódos leválás vegyértékváltozással járna. Az utóbbi atomfajtákhoz hasonlóan viselkedik a ^{147}Pm uránhasadási termék, mely szintén lecsapódik az anód felületén (9. ábra), bár lényegesen kisebb mértékben, mint pl. a ^{212}Pb vagy a ^{204}Tl.

Kísérleteinknél felhasznált preparátumok közül a ^{212}Pb természetesen hordozómentes volt. A rendelkezésünkre álló ^{204}Tl és ^{144}Ce preparátumok vi-

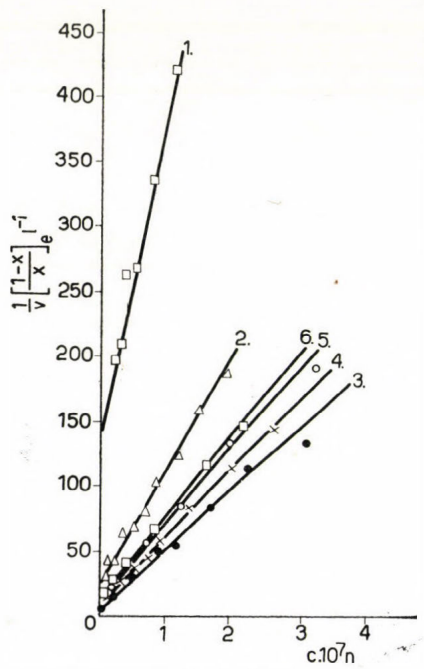


10. ábra
A Tl^+ anódos leválásának időbeli lefutása különböző koncentrációjú $TlNO_3$-oldatok elektrolízisénél. (A lecsapódási folyamatot ^{204}Tl-mal jeleztük)
1. $c_0 = 0{,}26 \cdot 10^{-7}$ n, 2. $c_0 = 0{,}39 \cdot 10^{-7}$ n,
3. $c_0 = 0{,}79 \cdot 10^{-7}$ n, 4. $c_0 = 1{,}30 \cdot 10^{-7}$ n,
5. $c_0 = 1{,}98 \cdot 10^{-7}$ n, 6. $c_0 = 4{,}00 \cdot 10^{-7}$ n

szont csekély hordozót tartalmaztak [$c_{^{204}Tl} = 1 \cdot 10^{-8}$ n $TlNO_3$, $c_{^{144}Ce} = 2{,}1 \cdot 10^{-8}$ n $Ce_2(SO_4)_3$], ezért megvizsgáltuk azt is, hogy az oldat Tl^+-koncentrációjának növelése milyen hatással van az anódos leválásra. Ha 3 V kapocsfeszültséggel különböző koncentrációjú (0,001 n salétromsavas), ^{204}Tl-mal jelzett $TlNO_3$-oldatot elektrolizálunk, akkor azt tapasztaljuk, hogy az anódon lecsapódó tallium relatív mennyisége (az egész rendszerben levő tallium törtrésze) csökken a koncentráció növelésével. Kísérleti adataink a 10. ábrán láthatók, melyen a különböző koncentrációjú $TlNO_3$-oldatok anódos elektrolízisének időbeli lefutására vonatkozó mérési adatainkat tüntettük fel. Ezen kísérleti adatokból kiértékelhető, anódra vonatkoztatott egyensúlyi eloszlási koefficiensek $\left(\frac{1-x}{x}\right)_e$ segítségével izotermát szerkesztettünk a következő — Langmuir-féle — egyenlet alapján :

$$\frac{1}{v}\left(\frac{1-x}{x}\right)_e = \frac{1}{z}c + \frac{1}{z}K_a \qquad (6)$$

x_e az anód felületén egyensúlyi állapotban lecsapódott, $(1-x)_e$ az oldatban található radioaktív



11. ábra

A Tl^+ anódos leválására jellemző izotermák különböző kapocsfeszültségnél

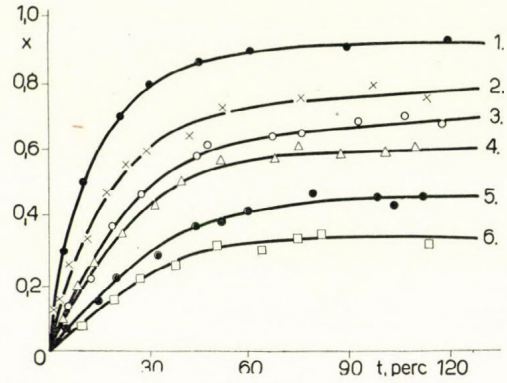
Kapocsfeszültség:

1. 0,8 V, 2. 1,0 V, 3. 1,2 V,
4. 2,0 V, 5. 3,0 V, 6. 4,0 V

$\left(\text{Az } \frac{1}{v}\left(\frac{1-x}{x}\right)_e \text{ értékeket (liter)}^{-1}\text{-ben adtuk meg}\right)$

anyag mennyisége, v az oldat térfogata, c az egyensúlyi koncentráció, z a felület aktív centrumainak számértéke, K_a az anód felületén lecsapódott anyag oldékonysága, tehát az az egyensúlyi koncentráció, melynél az összes aktív centrumok fele befedett. A 10. ábra adataiból kiértékelhető egyensúlyi eloszlási koefficiensek segítségével szerkesztett izoterma a 11. ábra 4. egyenese.

Az izotermaméréseket — 0,001 n salétromsavas közegben — mindazon kapocsfeszültségnél elvégeztük, melyeknél a ^{204}Tl anódos leválásának időbeli lefutását meghatároztuk. A különböző koncentrációjú $TlNO_3$-oldatokat az adott kapocsfeszültségnél mindig 50 percig elektrolizáltuk, és az anódon levált, valamint oldatban maradt radioaktív anyag aktivitásának mérésével csak a végső eloszlási koefficiensek értékét állapítottuk meg



12. ábra

A Ce^{3+} anódos leválásának időbeli lefutása különböző koncentrációjú $Ce_2(SO_4)_3$-oldatok elektrolízisénél. (A leválási folyamatot ^{144}Ce-mal jeleztük)

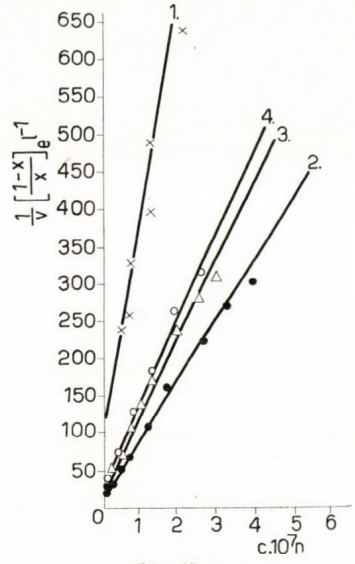
1. $c_0 = 1{,}1 \cdot 10^{-8}$ n, 2. $c_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-8}$ n,
3. $c_0 = 5{,}5 \cdot 10^{-8}$ n, 4. $c_0 = 7{,}1 \cdot 10^{-8}$ n,
5. $c_0 = 13{,}6 \cdot 10^{-8}$ n, 6. $c_0 = 18{,}4 \cdot 10^{-8}$ n

Az eloszlási koefficiensek ismeretében izotermaegyeneseket szerkesztettünk. Kísérleti adataink a 11. ábrán láthatók. Az izotermaegyenes hajlásszögéből az anódfelületen levő aktív centrumok számértéke meghatározható, és amint a 11. ábra adataiból látható, az aktív centrumok számértéke is maximumot ér el egy meghatározott kapocsfeszültségnél.

Hasonló eredményt kaptunk akkor is, ha a ^{144}Ce-tartalmú 0,01 n salétromsavoldat koncentrációját $Ce_2(SO_4)_3$ hozzáadásával növeltük. A 12. ábrán a különböző koncentrációjú $Ce_2(SO_4)_3$-oldatok 3 V kapocsfeszültséggel történő anódos elektrolízisének időbeli lefutására vonatkozó kísérleti adatok láthatók. Az ábra adataiból kiértékelhető egyensúlyi eloszlási koefficiensek segítségével szerkesztett izoterma a 13. ábra 2 egyenese. Ezenkívül még 1,2, 3,5, 4 V kapocsfeszültségnél az egyensúlyi állapot bekövetkezéséig (120 percig) elektrolizáltuk a megfelelő koncentrációjú (mindig 0,01 n salétromsavas) $Ce_2(SO_4)_3$-oldatokat, és az így kapott egyensúlyi eloszlási koefficiens értékek segítségével szerkesztettük meg az izotermákat. Méréseink eredményét a 13. ábrán tüntettük fel.

Az elektrolizálandó oldat hidrogénion-koncentrációjának a radioaktív anyagok anódos lecsapódására gyakorolt hatását izotermamérésekkel is megvizsgáltuk. Előző közleményünkben[9] már beszámoltunk azokról az eredményekről, melyeket ezzel kapcsolatban a ^{144}Ce anódos leválásánál tapasztaltunk. Ezen közleményünkben a ^{204}Tl-mal kapcsolatos méréseinket ismertetjük. 3 V kapocsfeszültségnél 0,001 n és 0,0001 n salétromsavban vizsgáltuk meg az egyensúlyi eloszlási

koefficiensnek az oldat $TlNO_3$-koncentrációja növelésével bekövetkező változását, és ezen adatok segítségével a két p_H-értéknél izotermát szerkesztettünk. Kísérleti adatainkat a 14. ábrán tün-



13. ábra

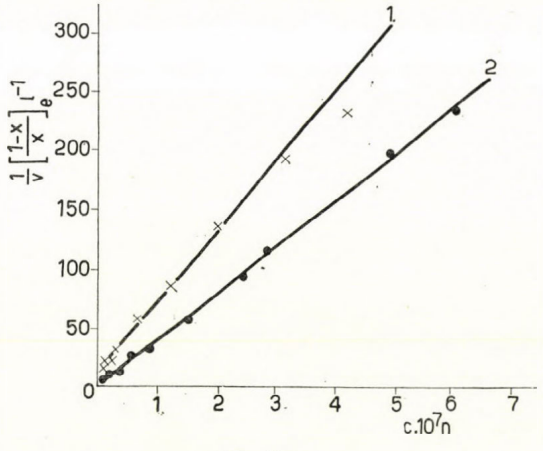
A Ce^{3+} anódos leválására jellemző izotermák különböző kapocsfeszültségnél

Kapocsfeszültség:

1. 1,2 V, 2. 3,0 V,
3. 3,5 V, 4. 4,5 V

$\left(\text{Az } \frac{1}{v}\left(\frac{1-x}{x}\right)_e \text{ értékeket (liter)}^{-1}\text{-ben adtuk meg}\right)$

tettük fel. Az ábra adataiból látható, hogy az aktív centrumok számértéke függ az elektrolizálandó oldat hidrogénion-koncentrációjától. Ez várható is, mert a kritikus leválási potenciál és az oldat



14. ábra

A Tl^+ anódos leválására jellemző izotermák különböző hidrogénion-koncentrációjú oldatokban

Kapocsfeszültség: 3 V. 1. $p_H = 3$, 2. $p_H = 4$

hidrogénion-koncentrációja közötti összefüggésre a (3) és (6) alapján a következő egyenlet érvényes :

$$\varepsilon_l = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{vF} \ln (a_{H_3O^+})^6 - \frac{RT}{vF} \ln K_a v + \frac{RT}{vF} \ln z \quad (7)$$

Ha ugyanis a Tl^+-koncentráció nagyon csekély, akkor a (6) egyenlet következőképpen alakul :

$$\frac{1}{v}\left(\frac{1-x}{x}\right)_e = \frac{1}{z} K_a \quad (6a)$$

A kísérleti eredmények értelmezése

Az előző fejezetben ismertetett kísérleteinkből kitűnik, hogy minden kapocsfeszültségnél egyensúlyi állapot alakul ki az anódon levált és oldatban maradt radioaktív anyag mennyisége között. Ezt az egyensúlyi állapotot elektrokémiai részfolyamatok, kicsapódás és visszaoldódás folyamatán keresztül éri el a rendszer. Ezen elektrokémiai részfolyamatok időbeli lefutását befolyásoló tényezők határozzák meg a radioaktív anyag anódos leválását.

A vizsgált ionok átviteli száma a nagy idegen elektrolit koncentráció miatt gyakorlatilag zérus, ezért a lecsapódási folyamat sebességét elsősorban az ionokra jellemző diffuzióállandó (D) számértéke, az anód felületének nagysága (F_e), az oldat térfogata (v), az anód felületén kialakuló Nernst-féle adhéziós réteg vastagsága (Δl), a t időpontban még oldatban található radioaktív anyag mennyisége $(1-x)$ befolyásolja. Mind az ionok deszolvatálódása, mind az elektronátadás aktiválási energiát igényel,[22] ezért a fenti tényezőkön kívül az aktiválási energiát (E) is figyelembe kell venni. Az anódos lecsapódás folyamatát tehát a következő differenciálegyenlettel írhatjuk le :

$$\frac{dx_+}{dt} = \frac{DF_e}{\Delta l} \frac{1}{v}\left(1-x\right) e^{-\frac{E_+}{RT}} \quad (8)$$

A kísérleteinknél alkalmazott ionfajták csak nyomnyi mennyiségben, vagy legalábbis kisebb koncentrációban voltak jelen, mint amennyi egy monomolekulás réteg létrejöttéhez szükséges lett volna, ezért az anód felületéről való visszaoldódás sebessége függ az anódon t időpontban már lecsapódott radioaktív anyag mennyiségétől (x), valamint a visszaoldódási folyamat aktiválási energiájától, a következő egyenletnek megfelelően :

$$\frac{dx_-}{dt} - = k_2 x e^{-\frac{E_-}{RT}} \quad (9)$$

(E_- a visszaoldódás aktiválási energiája, k_2 pedig konstans.)

Mind a lecsapódás, mind a visszaoldódás aktiválási energiája függ a potenciál értékétől. A potenciál ugyanis a lecsapódási folyamat aktiválási energiáját $\alpha v F \varepsilon$ értékkel csökkenti, a visszaoldódás aktiválási energiáját pedig $\beta v F \varepsilon$ értékkel növeli. Az aktiválási energiák potenciáltól való függését tehát így fejezhetjük ki :

$$E_+ = {}_0E_+ - \alpha v F \varepsilon \qquad E_- = {}_0E_- + \beta v F \varepsilon$$

ahol v az 1 mól oxidációjához illetőleg redukciójához szükséges Faraday-egységek száma, ε az elektródpotenciál, α a lecsapódásra, β pedig a visszaoldódásra jellemző faktor és egyensúlyi állapotban $\alpha + \beta = 1$.

Ha tehát a radioaktív anyag anódos lecsapódását mint elektrokémiai részfolyamatok összegét

[22] *T. Erdey-Grúz* und *M. Volmer* : Z. physik. Chem., *150.* 203. 1930.; *157.* 165. 1931.

fogjuk fel és figyelembe vesszük, hogy egyensúlyi állapotban a $\frac{dx_+}{dt} = \frac{dx_-}{dt}$ érvényes, aminek következtében

$$k_2 = \frac{DF_e}{\Delta l} \frac{1}{v} \left(\frac{1-x}{x}\right)_e e^{\frac{{}^0E_- - {}^0E_+}{RT}} e^{\frac{\nu F\varepsilon}{RT}}$$

akkor a bruttó folyamatot a következő differenciálegyenlettel írhatjuk le :

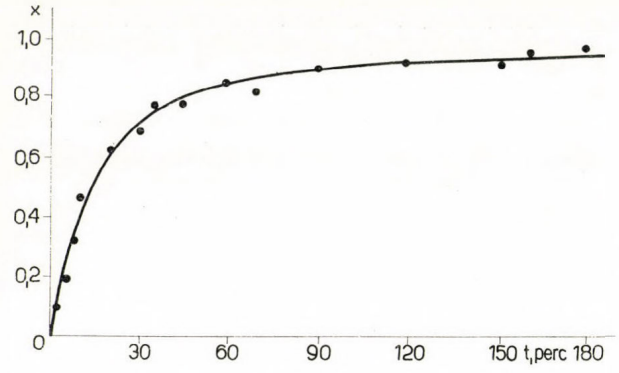
$$\frac{dx}{dt} = \frac{DF_e}{Dl} \frac{1}{v} e^{-\frac{{}^0E_+ - \alpha\nu F\varepsilon}{RT}} \left[1 - x - \left(\frac{1-x}{x}\right)_e x\right] \quad (10)$$

A differenciálegyenlet megoldása a következő :

$$\ln [1 - (1+K)x] = -(1+K) \frac{DF_e}{\Delta l} \frac{1}{v} e^{-\frac{{}^0E_+ - \alpha\nu F\varepsilon}{RT}} t \quad (11)$$

mivel $t = 0$ időpontban az $x = 0$. [Az elektródra vonatkoztatott egyensúlyi eloszlási koefficiensek számértékére a következő jelölést vezettük be : $\left(\frac{1-x}{x}\right)_e = K$]

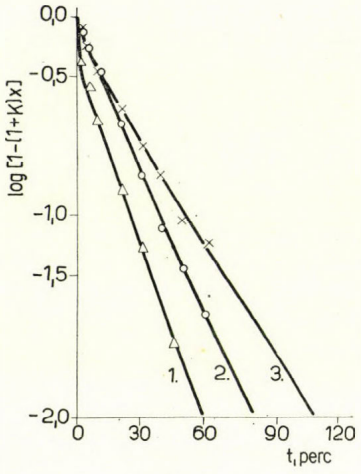
A (11) egyenletet fenti formájában csak akkor alkalmazhatjuk kísérleti eredményeink leírására, ha folyamatban levő elektródpotenciál-méréseink eredményei alapján a potenciál függvényében vizsgálhatjuk az anódos leválás sebességét. Ezen közleményünkben ismertetett kísérleteknél főleg preparatív magkémiai szempontokat tartottunk szem előtt, ezért méréseinknél kapocsfeszültség-variánst alkalmaztunk. E kísérleti eredmények leírására a (11) egyenletet következőképpen alkalmazhatjuk : Adott kapocsfeszültségnél és állandó hőmérsékleten a $\frac{DF_e}{\Delta l} \frac{1}{v} e^{-\frac{{}^0E_+ - \alpha\nu F\varepsilon}{RT}} = k$ konstans, és ezen konstans értékét a különböző radioaktív ionfajták anódos leválására vonatkozóan kísérletileg meghatározhatjuk, ha a $\ln [1 - (1+K)x]$ értékeket az idő függvényében grafikusan ábrázoljuk. Az így kapott egyenes iránytangenséből a reakciósebességi állandó számértéke meghatározható.



15. ábra

A ^{212}Pb anódos leválásának időbeli lefutása
Kapocsfeszültség: 3 V, áramintenzitás: 0,45 mA, $p_H = 3$

A ^{212}Pb, ^{144}Ce, ^{204}Tl anódos leválására jellemző sebességi állandók számértékét ezen grafikus analízis segítségével határoztuk meg. Hogy összehasonlítható adatokat kapjunk, a ^{212}Pb elektrolízisét 0,001 n salétromsavas közegben is megvizsgáltuk 3 V kapocsfeszültségnél. Kísérleti adatainkat a 15. ábrán tüntettük fel. A 15. ábra, valamint a 6. ábra 1. és 3. ábra 3. görbéje alapján a sebességi görbéket a fenti módon megszerkesztettük (16. ábra), és grafikus analízissel a reakciósebességi



16. ábra

Radioaktív anyagok anódos leválására jellemző sebességi görbék
1. ^{204}Tl (a 3. ábra 3. adatai alapján),
2. ^{144}Ce (a 6. ábra 1. adatai alapján),
3. ^{212}Pb (a 15. ábra adatai alapján)

állandók számértékeire a következő adatokat kaptuk :

$Pb^{2+} \mid Pb^{4}_{+}$	$Ce^{3+} \mid Ce^{4+}$	$Tl^{+} \mid Tl^{3+}$
0,0400 min^{-1}	0,0541 min^{-1}	0,0610 min^{-1}

A (11) egyenletből látható, hogy az anódos lecsapódás folyamata — a vizsgált rendszerekben — elsőrendű kémiai reakció. Ez összhangban van azokkal a kísérleti eredményekkel, melyeket *Vetter* és munkatársai[23-24] $Tl^{3+}|Tl^{+}$, valamint $Ce^{4+}|Ce^{3+}$ redoxielektródok kinetikájának vizsgálatával kapcsolatban makromennyiségű tallium és cérium jelenlétében észleltek.

A platinaanód felületén lecsapódott ^{204}Tl visszaoldódására vonatkozó kinetikus méréseink szerint a visszaoldódás sebessége a platina felületén levált oxidált forma mennyiségétől függ. Ezért a visszaoldódási folyamatot katódos részfolyamatként foghatjuk fel, és ez a felfogás szintén összeegyeztethető *Vetter* és munkatársai[23] eredményével, miszerint konstans potenciálnál mért katódos áramsűrűség a Tl^{3+}-koncentrációtól függ.

Az 1., 2. és 5. ábrán feltüntetett kísérleti adataink szerint az anód felületén levált, illetve oldatban maradt radioaktív anyag egyensúlyi eloszlására jellemző $\left(\frac{x}{1-x}\right)_e$-érték a kapocsfeszültséggel maximumgörbe szerint változik. Az 1., 2. és 5. ábrából kiértékelhető adatokat az 1., 2. és 3. táblázat tartalmazza.

[23] *K. J. Vetter* und *G. Thiemke* : Z. Elektrochem., *64*. 805. 1960.
[24] *K. J. Vetter* : Z. physik. Chem., *196*. 360. 1951.

1. táblázat

A ^{212}Pb anódos elektrolízisénél kapott egyensúlyi eloszlási koefficiensek értéke

Kapocsfeszültség V-ban	Anódon levált ^{212}Pb %-ban	Az eloszlási koefficiens számértéke
1,0	39	0,64
1,5	73	2,70
2,0	98	45,00
3,0	79	3,80

2. táblázat

A ^{204}Tl anódos elektrilízisére vonatkozó egyensúlyi eloszlási koefficiensek értéke

Kapocsfeszültség V-ban	Anódon levált ^{204}Tl %-ban	Az eloszlási koefficiens számértéke
0,8	23	0,29
1,0	60	1,50
1,2	91	10,11
2,0	86	6,0 0
3,0	78	3,54
4,0	73	2,70

3. táblázat

A ^{144}Ce anódos elektrolízisére vonatkozó egyensúlyi eloszlási koefficiensek értéke

Kapocsfeszültség V-ban	Anódon levált ^{144}Ce %-ban	Az eloszlási koefficiens számértéke
1,2	10	0,11
3,0	90	9,00
3,5	82	4,55
4,0	74	2,84

Izotermaméréseink szerint a platinaanód felületén levő aktív centrumok számértéke is maximumot ér el egy meghatározott kapocsfeszültségnél. A 11. és 13. ábrán látható izotermaegyenesek hajlásszögéből az aktív centrumok számértékét meghatároztuk. A 11. ábra adataiból kiértékelt — az egyes kapocsfeszültségértékekhez tartozó — aktív centrumok számértékét a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

A ^{204}Tl anódos leválására jellemző aktív centrumok számértéke

Kapocsfeszültség V-ban	$\frac{1}{z}$ g-ekv.$^{-1}$	z g-ekv.
0,8	$245{,}1 \cdot 10^{7}$	$0{,}41 \cdot 10^{-9}$
1,0	$75{,}0 \cdot 10^{7}$	$1{,}30 \cdot 10^{-9}$
1,2	$47{,}5 \cdot 10^{7}$	$2{,}10 \cdot 10^{-9}$
2,0	$54{,}0 \cdot 10^{7}$	$1{,}85 \cdot 10^{-9}$
3,0	$58{,}7 \cdot 10^{7}$	$1{,}70 \cdot 10^{-9}$
4,0	$62{,}5 \cdot 10^{7}$	$1{,}60 \cdot 10^{-9}$

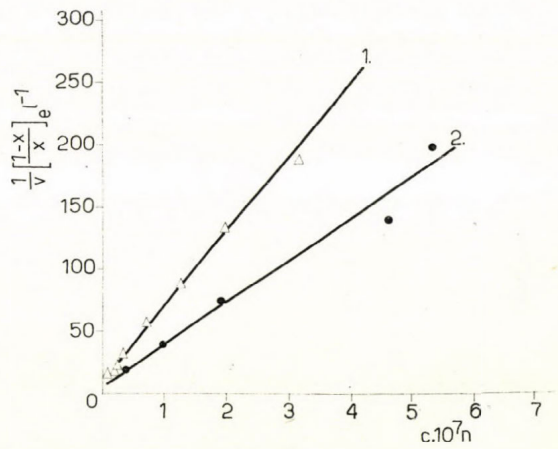
Hasonlóan értékeltük ki a 13. ábra adataiból a ^{144}Ce anódos lecsapódására jellemző aktív centrumok számértékét. A megfelelő adatokat az 5 táblázat tartalmazza.

5. táblázat

A ^{144}Ce anódos leválására jellemző aktív centrumok számértéke

Kapocsfeszültség V-ban	$\frac{1}{z}$ g-ekv.$^{-1}$	z g-ekv.
1,2	$281{,}0 \cdot 10^{7}$	$0{,}35 \cdot 10^{-9}$
3,0	$80{,}0 \cdot 10^{7}$	$1{,}25 \cdot 10^{-9}$
3,5	$107{,}5 \cdot 10^{7}$	$0{,}93 \cdot 10^{-9}$
4,0	$117{,}5 \cdot 10^{7}$	$0{,}85 \cdot 10^{-9}$

Az izotermaegyenesek grafikus analízise útján meghatározhatjuk az anód felületén levő aktív centrumok számértékét, valamint az anódon levált radioaktív anyag oxidtermékeinek oldékonyságát. Hogy a ^{204}Tl és ^{144}Ce anódos leválására jellemző izotermáknál összehasonlítható értékeket kapjunk, teljesen azonos körülmények között végeztük méréseinket : 0,001 n salétromsav, 3 V kapocsfeszültség stb. Mérési adatainkat a 17. ábrán tüntettük fel. Ezen egyenesek hajlásszögének tangensei — a (6) egyenlet értelmében — a megfelelő ionokra jellemző aktív centrumok számának reciprokát, az ordinátából kimetszett rész pedig a (6) egyenlet értelmében az $\frac{1}{z} K_a$ értéket adja meg. A 17. ábra adataiból grafikus analízissel a



17. ábra

1. Tl^{+} és 2. Ce^{3+} anódos leválására jellemző izotermák
Kapocsfeszültség: 3 V, p_H : 3

$Tl^{+}|Tl^{3+}$, valamint a $Ce^{3+}|Ce^{4+}$ rendszerben a következő adatokat kaptuk az anódfelület aktív centrumai (z) és az oldékonyság (K_a) értékére :

	$Tl^{+}\|Tl^{3+}$	$Ce^{3+}\|Ce^{4+}$
z	$1{,}70 \cdot 10^{-9}$ g-ekv.	$2{,}60 \cdot 10^{-9}$ g.-ekv.
K_a	$10{,}10 \cdot 10^{-8}$ g-ekv.	$3{,}00 \cdot 10^{-8}$ g-ekv.

Jelenlegi ismereteink szerint kísérleti eredményeinket csak úgy értelmezhetjük, ha figyelembe vesszük, hogy a platinaanód felületén létrejövő kemoszorpciós oxidrétegnek a radioaktív anyagok anódos leválása szempontjából nagy szerepe van, mivel ezen oxidréteg keletkezését, valamint az anódos oxidációban játszott szerepét szá-

mos kísérleti tény igazolja[25–35]. Előző közleményünkben[7] ezzel a problémával részletesen foglalkoztunk, ismertettünk néhány kísérleti megfigyelést is, melyek kvalitatív értelemben a feltevést igazolják. Jelen közleményünkben a kérdés vizsgálatára nem térünk ki, mivel jelentősebb következtetéseket ezzel kapcsolatban sem vonhatunk le méréseinkből addig, amíg a radioaktív anyagok anódos leválásának vizsgálatánál elktródpotenciálméréseket nem végzünk. Közleményünkben ismertetett kísérleti eredmények preparatív magkémiai alkalmazásáról később számolunk be.

A szerző köszönetet mond *Imre Lajos* egyetemi tanárnak, munkája során nyújtott segítségéért.

Összefoglalás

Közleményünkben néhány radioaktív atomfajta anódos leválásának kinetikus és sztatikus vizsgálata során szerzett tapasztalatainkat ismertetjük. Kísérleti adatainkból kitűnik, hogy minden kapocsfeszültségnél egyensúlyi állapot alakul ki az anódon levált és oldatban maradt radioaktív anyag között. Ezt az egyensúlyi állapotot kicsapódás és visszaoldódás folyamatán keresztül éri el a rendszer, és ezen részfolyamatok időbeli lefutását befolyásoló tényezők határozzák meg a radioaktív anyag leválását.

Megállapítottuk, hogy a ^{212}Pb, ^{144}Ce, ^{204}Tl anódos leválásánál az egyensúlyi eloszlási koefficiens számértéke egy meghatározott kapocsfeszültségnél maximális értéket vesz fel. Izotermamódszerrel meghatároztuk a platinaanód felületén levő aktív centrumok számértékét. Azt találtuk, hogy a platinaanódok felületén levő aktív centrumok számértéke is maximumgörbe szerint változik a kapocsfeszültséggel.

Vizsgálatainkból kitűnik, hogy az elektrolizálandó oldat hidrogénion-koncentrációja az anódos lecsapódás időbeli lefutását, az egyensúlyi eloszlási állandó értékét, az anód felületén levő aktív centrumok számértékét befolyásolja.

[25] *F. P. Bowden :* Pr. Roy. Soc. (B), *125.* 446. 1929.
[26] *N. A. Isgaryschew* und *E. A. Efimow :* J. phys. Chem. USSR, *27.* 130. 1953.
[27] *E. A. Efimow* und *N. A. Isgaryschew :* J. phys. Chem. USSR, *31.* 1141. 1957.
[28] *K. L. Damaschke, L. Rothbühr* und *F. Tödt :* Z. Naturforsch., *10. b.* 215. 1955.
[29] *A. Hickling :* Discuss. Faraday Soc., *32.* 427. 1936.
[30] *M. Becker* und *M. Breiter :* Z. Elektrochem., *60.* 1080. 1956.
[31] *T. Erdey-Grúz* und *I. Safarik :* Acta Chim Acad. Sci. Hung., *13.* 159. 1957.
[32] *T. Erdey-Grúz* und *I. Vajasdy :* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *29.* 47. 1961.
[33] *K. J. Rosental, V. J. Veselowsky :* DAN SzSzSzR., *11.* 637. 1956.
[34] *A. N. Frumkin, E. Aikasjan :* DAN SzSzSzR, *100.* 315. 1955.
[35] *N. A. Balaschova :* Z. physik. Chem., *207.* 340. 1957.

Kinetic study of the anodic deposition of radioactive substances. *I. Mádi*

In this communication some experience gained during a kinetic and static study of the anodic deposition of some radioactive elements will be described. The experimental results show that for each applied voltage an equilibrium is reached between the radioactive substance deposited on the anode and left in the solution. The system reaches equilibrium as a result of competition between deposition and dissolution. The anodic deposition of the radioactive substance is determined by factors determining the time dependence of these processes.

These studies show that when these atoms are anodically deposited, a plot of the equilibrium distribution coefficient as a function of the applied voltage passes through a maximum. The number of active centres on the surface of the platinum anode was determined for the anodic deposition of ^{144}Ce and ^{204}Tl by the isotherm method. It was found that the number of active centres as a function of the applied voltage also gave a maximum.

Our experiments have shown that the hydrogen ion concentration of the electrolyte has an effect on the anodic deposition as a function of time, on the equilibrium distribution coefficient, and on the number of active centres on the surface of the anode.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1962. VI. 24.

Indukciós reakciók a peroxivegyületek körében, IV.

A H_2O_2—$H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakció mechanizmusáról

CSÁNYI LÁSZLÓ, BÁTYAI JENŐ és SOLYMOSI FRIGYES

E sorozat első három közleményében ismertettük a H_2O_2—$H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakció fontosabb tulajdonságait[1], az idegen anyagoknak az indukciós reakcióra gyakorolt hatását[2], valamint részletesen tárgyaltuk a réz(II)-ionok katalitikus viselkedését[3]. Jelen dolgozatban kísérletet teszünk a feltárt sajátságoknak egységes nézőpont szerinti összefoglalására, valamint az indukciós reakció valószínű mechanizmusának felállítására. Ahhoz azonban, hogy az összegyűjtött anyagban könnyebben tájékozódhassunk, szükséges, hogy a H_2O_2—$H_2S_2O_8$, H_2O_2—As_2O_3, $H_2S_2O_8$—As_2O_3 tiszta és a rézzel katalizált reakciókat is közelebbről megismerjük. Ezért jelen dolgozatban az említett reakciókra vonatkozólag is közlünk néhány adatot.

[1] *Csányi L. J., Bátyai J. :* Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 103. 1963.
[2] *Csányi L. J., Mucsi L. :* Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 107. 1963.
[3] *Csányi L. J., Bátyai J.* és *Solymosi F. :* Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 110. 1963.

Kísérleti rész és eredmények

A mérésekhez Merck-gyártmányú stabilizátormentes Perhydrolt és p. a. tisztaságú nitrogénmentes kálium-peroxi-diszulfátot használtunk. Az egyéb anyagok ugyancsak p. a. tisztasági fokú készítmények voltak.

Az 1. táblázatban összefoglaltuk a H_2O_2—$H_2S_2O_8$-reakcióra vonatkozó méréseinket.

1. táblázat

Idő, óra	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	Bemért (0,1 n $H_2S_2O_8$, ml)	Talált (0,1 n $H_2S_2O_8$, ml)	ΔH_2O_2, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
0	8,23	8,20	7,08	7,05	0,03	0,03
24	8,23	7,35	7,08	6,15	0,88	0,93
48	8,23	6,72	7,08	5,30	1,51	1,78
72	8,23	5,80	7,08	4,05	2,43	3,03
95	8,23	5,30	7,08	3,80	2,93	3,28
120	8,23	4,85	7,08	3,25	3,38	3,83
144	8,23	4,70	7,08	2,95	3,53	4,13
168	8,23	4,40	7,08	2,90	3,83	4,18
178	8,23	4,20	7,08	2,58	4,03	4,50
189,5	8,23	4,10	7,08	2,30	4,13	4,78
(79,50 mg Cu/250 ml jelenlétében)						
1′	8,23	8,13	7,08	6,38	0,10	0,70
30′	8,23	5,48	7,08	4,53	2,75	2,55
60′	8,23	4,33	7,08	3,28	3,90	3,80
80′	8,23	3,58	7,08	2,48	4,65	4,60
100′	8,23	2,68	7,08	1,43	5,55	5,65
125′	8,23	2,33	7,08	0,83	5,90	6,25
150′	8,23	1,93	7,08	0,58	6,30	6,50
170′	8,23	1,78	7,08	0,43	6,45	6,65
210′	9,23	1,68	7,08	0,38	6,65	6,70
270′	8,23	1,43	7,08	0,28	6,80	6,80

A 2. táblázat a hidrogén-peroxid, a 3. táblázat pedig a peroxi-diszulfát önbomlásának sebességére ad felvilágosítást.

2. táblázat

A hidrogén-peroxid bomlása 30 C°-on

Idő, nap	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	Elbomlott H_2O_2, ml	Fémion, mg/250 ml
0	8,45	8,45	—	—
1	8,45	8,35	0,10	—
2	8,45	8,23	0,22	—
3	8,45	8,15	0,30	—
4	8,45	8,10	0,35	—
5	8,45	8,05	0,40	—
6	8,45	8,00	0,45	—
7	8,45	7,95	0,50	—
Réz(II)-szulfát jelenlétében				
0	8,40	8,40	—	79,50
1	8,40	8,00	0,40	79,50
2	8,40	7,83	0,57	79,50
3	8,40	7,60	0,80	79,50
4	8,40	7,40	1,00	79,50
5	8,40	7,23	1,17	79,50
6	8,40	7,10	1,30	79,50
7	8,40	6,95	1,45	79,50

3. táblázat

A peroxi-diszulfát bomlása 30 C°-on

Idő, óra	Bemért ($H_2S_2O_8$, ml)	Talált ($H_2S_2O_8$, ml)	Elreagált $H_2S_2O_8$, ml	Talált H_2O_2, ml	Talált H_2SO_5, ml	Fémion, mg/250 ml
0	8,20	8,15	0,05	0,00	0,00	—
24	8,20	7,80	0,40	0,05	0,23	—
48	8,20	6,70	1,50	0,10	0,65	—
72	8,20	5,95	2,25	0,15	0,75	—
96	8,20	5,85	2,35	0,20	1,30	—
120	8,20	5,80	2,40	0,30	1,45	—
144	8,20	5,70	2,50	0,30	1,50	—
178	8,20	5,55	2,65	0,30	1,50	—
192	8,20	5,42	2,78	0,30	1,55	—
Réz(II)-szulfát jelenlétében						
0	8,05	7,65	0,40	0,05	0,13	79,50
2	8,05	7,00	1,05	0,10	0,23	79,50
4	8,05	6,70	1,35	0,10	0,63	79,50
26	8,05	6,15	1,90	0,30	0,87	79,50
31	8,05	6,10	1,95	0,30	0,90	79,50
34	8,05	5,65	2,40	0,20	0,77	79,50
50	8,05	5,50	2,55	0,20	0,85	79,50
58,5	8,05	4,95	3,10	0,20	1,80	79,50
72,5	8,05	4,75	3,30	0,10	2,15	79,50
97,5	8,05	4,25	3,80	0,15	2,25	79,50
122	8,05	3,95	4,10	0,20	2,55	79,50
129	8,05	3,90	4,15	0,20	2,70	79,50
145	8,05	3,75	4,30	0,20	2,80	79,50
154	8,05	3,60	4,45	0,20	2,80	79,50

A 4. táblázatban a H_2O_2—As_2O_3-, az 5. táblázatban a $H_2S_2O_8$—As_2O_3-reakciót mutatjuk be. Mindegyik táblázatban a réz(II)-vel katalizált reakcióra is közlünk adatokat.

4. táblázat

Idő, perc	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	ΔH_2O_2, ml	Bemért (As_2O_3, ml)	Talált (As_2O_3, ml)	ΔAs_2O_3, ml
0	8,80	8,75	0,05	9,60	9,55	0,05
4	8,80	8,60	0,20	9,60	9,30	0,30
10	8,80	8,30	0,50	9,60	9,05	0,55
20	8,80	8,05	0,75	9,60	8,80	0,80
30	8,80	7,70	1,10	9,60	8,45	1,15
60	8,80	7,15	1,65	9,60	7,90	1,70
90	8,80	6,75	2,05	9,60	7,55	2,05
120	8,80	5,05	2,75	9,60	6,95	2,65
180	8,80	5,30	3,50	9,60	6,20	3,40
210	8,80	4,90	3,90	9,60	5,75	3,85
240	8,80	4,45	4,35	9,60	5,30	4,30
270	8,80	4,15	4,65	9,60	5,00	4,60
79,50 mg Cu/250 ml jelenlétében						
0	8,80	8,20	0,60	9,60	8,75	0,85
5	8,80	8,00	0,80	9,60	8,65	0,95
10	8,80	7,60	1,20	9,60	8,40	1,20
20	8,80	7,10	1,70	9,60	7,95	1,65
30	8,80	6,75	2,05	9,60	7,45	2,15
45	8,80	6,50	2,30	9,60	7,30	2,30
60	8,80	6,60	2,50	9,60	7,10	2,50
90	8,80	6,05	2,75	9,60	6,75	2,85
120	8,80	5,33	3,47	9,60	6,50	3,10
150	8,80	4,65	4,15	9,60	5,50	4,10
180	8,80	4,25	4,55	9,60	4,70	4,90
210	8,80	3,90	4,90	9,60	4,55	5,05

5. táblázat

Idő, perc	Bemért 0,1 n As_2O_3, ml	Talált 0,1 n As_2O_3, ml	ΔAs_2O_3, ml	Bemért 0,1 n $H_2S_2O_8$, ml	Talált 0,1 n $H_2S_2O_8$, ml	$\Delta H_2S_2O_8$, ml
0	8,85	8,85	0,00	8,90	8,90	0,00
10	8,85	8,80	0,05	8,90	8,83	0,07
20	8,85	8,70	0,15	8,90	8,75	0,15
45	8,85	8,35	0,50	8,90	8,50	0,40
60	8,85	8,25	0,60	8,90	8,35	0,55
120	8,85	7,90	0,95	8,90	7,85	1,05
180	8,85	7,80	1,05	8,90	7,80	1,10
300	8,85	7,40	1,45	8,90	7,40	1,50
420	8,85	7,00	1,85	8,90	7,10	1,80
540	8,85	6,55	2,30	8,90	6,50	2,40
1335	8,85	4,15	4,70	8,90	4,00	4,90
1515	8,85	3,85	5,00	8,90	4,95	4,95
79,50 mg Cu/250 ml jelenlétében						
2	8,85	6,85	2,00	8,90	7,00	1,90
5	8,85	6,00	2,85	8,90	6,10	2,80
8	8,85	5,40	3,45	8,90	5,50	3,40
10	8,85	5,05	3,80	8,90	5,10	3,80
13	8,85	4,85	4,00	8,90	4,70	4,20
15	8,85	4,65	4,20	8,90	4,50	4,40
20	8,85	4,20	4,65	8,90	4,10	4,80
30	8,85	3,70	5,15	8,90	3,65	5,25
45	8,85	3,15	5,70	8,90	3,05	5,85
60	8,85	2,75	6,10	8,90	2,60	6,30

A sebességi viszonyok jobb áttekinthetősége céljából az alábbi táblázatban összefoglaltuk az egyes reakcióknál az 1/3 átalakuláshoz szükséges időket percben kifejezve (6. táblázat).

a hidrogén-peroxidot cérium(IV)-szulfáttal megtitráljuk, az indukciós hiba gyakorlatilag zérusra csökken, és az oldat a végpont elérése után gyenge sárga színeződést mutat [nem cérium(IV)-szín !]. Hasonlóképpen erősen csökken a hiba a réz(II)-ionok által katalizált indukciós reakció alkalmával is, a különbség mindössze annyi, hogy réz(II) jelenlétében az oldat intenzívebb sárga színű. Megemlítjük, hogy a biftalát cérium(IV)-szulfátot nem fogyaszt és nem reagál a peroxi-diszulfáttal, sem pedig a hidrogén-peroxiddal. Réz(II)ionok jelenlétében, szobahőmérsékleten, ugyancsak nincs reakció az említett anyagokkal, sem azok együttes oldatával.

Az acetanilid a biftaláthoz hasonlóan viselkedik, azaz az indukciós reakció alatt enyhén polimerizálódik, amelynek következtében az oldat barna színeződést nyer. Az indukciós hiba ez esetben is csökken.

Az akril-nitril (1,5%-os vizes oldata) ugyancsak csökkenti az indukciós hibát, azonban szemmel látható változás sem a tiszta, sem a réz(II)ionok katalizálta indukciós reakció alatt nem tapasztalható. A hidrogén-peroxid nem, a peroxi-diszulfát viszont hosszabb állás után, különösen melegítés hatására, megindítja az akril-nitril polimerizációját, amelynek eredményeképpen fehér pelyhes csapadék leválása figyelhető meg. Ezüst(I)- és réz(II)ionok hozzáadása a polimerizáció sebességét erősen megnöveli. Érdemes az említésre továbbá,

6. táblázat

$H_2O_2-H_2S_2O_8$	$H_2S_2O_8$	H_2O_2	$H_2S_2O_8-As_2O_3$	$H_2O_2-As_2O_3$	Katalizátor
5178	20 300	57 000	563	134	—
30	7 680	20 000	6	105	Cu (12,7 mg)

A fenti összehasonlításból kitűnik, hogy a réz(II)ionok igen erősen gyorsítják a hidrogén-peroxid és a peroxi-diszulfát, továbbá a peroxi-dikénsav és az arzénessav közötti reakciókat, míg a peroxi-dikénsav és a hidrogén-peroxid önbomlásának, valamint a hidrogén-peroxid és az arzénessav közötti reakciónak a sebességét lényegesen kisebb mértékben befolyásolják.

Korábban végzett méréseink szerint a hidrogén-peroxid és peroxi-diszulfát közötti reakció sebessége erősen függ az oldat hidrogénion-koncentrációjától. Úgy találtuk, hogy a savkoncentráció emelése erősen csökkenti a reakció sebességét[4].

Megemlítjük, hogy néhány polimerizációra hajlamos anyagnak (biftalát, acetanilid, akril-nitril) a fentebb említett reakciókra, valamint az indukciós reakcióra gyakorolt hatását is megvizsgáltuk. Ezek eredményét az alábbiakban foglaljuk össze.

Ha az előző közleményekben leírt módon összeállított próbákhoz (10 ml 0,1 n hidrogén-peroxid + 10 ml 0,1 n kálium-peroxi-diszulfát + 5 ml 20% kénsav + 15 ml víz) még 20 ml hidegen telített kálium-biftalát-oldatot is adunk és hogy ha a peroxi-diszulfát mellé hidrogén-peroxidot is teszünk, a polimerizáció sebessége feltűnő mértékben csökken.

Ha a hivatkozott korábbi dolgozatok megállapításait a fenti eredményekkel kiegészítjük, akkor a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakció sajátságait az alábbiakban összegezhetjük:

1. Indukciós hiba lép fel minden esetben, amikor a hidrogén-peroxidot peroxi-diszulfát jelenlétében 1-ekvivalenses oxidálószerrel titráljuk. Cérium(IV)-szulfát alkalmazásakor a hiba kisebb, mint a permanganáttal végzett titrálásoknál.

2. Az indukciós reakció következtében mind a hidrogén-peroxid, mind pedig a peroxi-dikénsav mennyiségében hiba lép fel. E hibák értéke egymással gyakorlatilag megegyezik.

3. Az indukciós reakció mértéke a reakció komponenseinek koncentrációjától függ. Minél nagyobb a partnerek koncentrációja, annál nagyobb a hiba.

4. Az oldat savkoncentrációjának a növelése a hibát csökkenti. A $H_2O_2-H_2S_2O_8$-reakció sebessége hasonlóképpen fordítva arányos az oldat savkoncentrációjával.

[4] *Majzik M.*: Egyetemi pályamunka, Szeged, 1954.

5. A titrálás sebességének növelése egyenes titrálásoknál a hibát csökkenti, fordított titrálásoknál viszont növeli.

6. A titrált oldat térfogatának növelése — ha az egyéb tényezők állandó értéken maradnak — növeli az indukciós hibát.

7. A titrált oldat hőmérsékletének emelése az indukciós hibát növeli.

8. A titrált oldat keverési sebességének növelése hibanövekedéshez vezet.

9. Az indukciós reakció számára optimális kísérleti feltételek mellett az indukciós faktor határértéke 0,43 körül van.

10. Arzénessav jelenlétében a H_2O_2-hiba gyakorlatilag megszűnik, és helyette As_2O_3-hiba jelentkezik. A $H_2S_2O_8$-hiba továbbra is megmarad.

11. Az indukciós reakció alatt az acetanilid, biftalát kismértékű polimerizációja figyelhető meg, melynek eredményeképpen az oldat barna, illetve sárga színeződést nyer. Az említett anyagok jelenlétében az indukciós hiba erősen csökken. Az akril-nitril annak ellenére, hogy a hibát ugyancsak csökkenti, az indukciós reakció alatt nem polimerizálódik.

12. Az indukciós reakcióra gyakorolt hatásuk alapján a vizsgált anyagok két nagy csoportba oszthatók:

a) Az indukciós hibát növelik: a réz(II)-, ezüst(I)- és a vas(III)ionok. Ezek az ionok mind a hidrogén-peroxid önbomlásának, mind pedig a peroxi-diszulfáttal végrehajtott oxidációs reakcióknak jó katalizátorai. Az előbbieken kívül azt találtuk, hogy a cinkcsoport ionjai, valamint a fluoridionok is hibanövekedést okoznak.

b) Az indukciós hibát csökkentik: az alkáli-, az alkáliföldfém-ionok, az alumíniumcsoport tagjai, valamint az ón(IV)-, ólom(II)-, bizmut(III)-, króm(III)-, cérium(III)-, kobalt(II)- és nikkel(II)-ionok. Az anionok közül a metaszilikát, foszfát, arzenát, szulfát, szelenát, molibdenát, volframát és ferri-cianid. Erős hibacsökkentő hatással rendelkeznek az ammónium-, az uranil- és a mangán(II)-ionok, az anionok közül pedig a klorid-, bromid-, jodid-, valamint az acetátionok.

13. A réz(II)ionok az indukciós reakciót katalizálják, jelenlétük az indukciós reakció tulajdonságait nem változtatja meg.

14. Az indukciós reakció alatt erős oxidáló tulajdonságú köztitermékek keletkeznek, amelyek, ha a koncentrációjuk elég nagy [pl. réz(II)ionok jelenlétében], a rendkívül ellenálló ferroin indikátort részben vagy teljesen elroncsolják.

15. Fordított titrálást végezve [cérium(IV)-szulfátot titrálunk hidrogén-peroxiddal peroxi-diszulfát jelenlétében] az indukciós hiba erősen lecsökken. Ha az oldat még arzénessavat is tartalmaz, mivel az arzénessav a cérium(IV)ionokkal reakcióba lép, a H_2O_2-hiba kissé megnő és As_2O_3-hiba is jelentkezik, a $H_2S_2O_8$-hiba változatlan marad. Réz(II)ionok jelenlétében tekintélyes hidrogén-peroxid túlfogyást tapasztalunk (pozitív irányú H_2O_2-hiba) és a H_2O_2-hibával egyező nagyságú, de ellentétes irányú $H_2S_2O_8$-hibát találunk. Arzénessav hozzáadásakor a H_2O_2-hiba erősen csökken, helyette As_2O_3-hiba lép fel, a $H_2S_2O_8$-hiba ilyenkor is változatlan marad.

Diszkusszió

Az indukciós reakció létrejöttének és sajátságainak magyarázására az alábbi lehetőségek jöhetnek szóba.

Feltételezhetjük azt, hogy az indukciós hiba azáltal jön létre, hogy a hidrogén-peroxid mérése alkalmával keletkezett cérium(III)ionokat a jelenlevő peroxi-diszulfát cérium(IV)ionokká visszaoxidálja, amelyek azután hidrogén-peroxidot fogyasztanak. Ily módon, a cérium(III)ionok által katalizált H_2O_2—$H_2S_2O_8$-reakció révén, valóban egyenlő nagyságú H_2O_2- és $H_2S_2O_8$-hiba keletkeznék. Figyelembe véve azonban azt, hogy a cérium(III)ionok és a peroxi-dikénsav közötti reakció igen lassú és csak 100 C° körüli hőmérsékleten, ezüstkatalízis alkalmazásával válik kielégítő sebességűvé, ezért ezt az utat nem tekinthetjük kielégítő magyarázatnak. Ez a magyarázat nemcsak azért nem kielégítő, mert a cérium(III) gyenge redukálószer, hanem azért is, mert a korábbi tapasztalatok szerint[5] a cérium(III)ionok peroxi-dikénsav által történő oxidációjának a sebessége az oldat hidrogénion-koncentrációjának emelésével növekszik. Az indukciós reakció savfüggése viszont ellentétes irányú. További ellenvetésül szolgálhat az a tapasztalat, hogy a cérium(III)ionok hozzáadása a nem katalizált indukciós reakció esetében a hibát nem növeli, hanem csökkenti. Megemlítjük továbbá, hogy olyan esetben is megfigyeltünk indukciós reakciót, amikor kizárt annak lehetősége, hogy az oldatban jelenlevő oxidálószer a titrálás alatt keletkezett cérium(III)ionokat cérium(IV)-gyé oxidálja. Ez az eset áll fenn pl. a H_2O_2—Br_2-rendszerben[6]. Ezért állítjuk, hogy nem a cérium(III)ionok által katalizált H_2O_2—$H_2S_2O_8$-reakció a hiba forrása. Bizonyos esetekben azonban, mint pl. a réz(II)ionok által katalizált indukciós reakciókban, a cérium(III)ionok peroxi-diszulfát által történő oxidációja is szerepet játszhat.

A H_2O_2—$H_2S_2O_8$—$KMnO_4$-rendszer vonatkozásában a mangán(II)ionok szerepét illetően ugyanezt mondhatjuk. Korábbi adataink világosan mutatták[7], hogy az indukciós hiba magyarázatára a mangán(II) katalízis feltételezése nem megfelelő.

Az indukciós reakció keletkezésének megfelelőbb magyarázata a következő:

Ismeretes, hogy ha a hidrogén-peroxidot egyekvivalenses oxidálószerekkel, mint pl. a cérium(IV)-szulfát, kálium-permanganát*, reagáltatjuk, az alábbi reakciók játszódnak le[10]:

[5] *H. H. Willard* and *Ph. Young*: J. Amer. Chem. Soc., *50*. 1384. 1928.

[6] *Csányi L. J.* és *Schneider J.*: Magy. Kém. Folyóirat.

[7] *Csányi L. J.* és *Solymosi, F.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *13*. 19. 1957.

* Megjegyezzük, számos kísérleti megfigyelés azt mutatja, hogy a permanganát a cérium(IV)ionokhoz hasonlóan egyekvivalenses reakciópartnerként is szerepelhet[8, 9].

[8] *W. C. E. Higginson* and *J. W. Marshall*: J. Chem. Soc., *1957*. 447.

[9] *L. J. Csányi* és *M. Szabó*: Talanta, *1*. 359. 1958.

[10] *Sh. Baer* and *G. Stein*: J. Chem. Soc., *1953*. 3176.

$$H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow HO_2 + Ce^{3+} + H^+ \quad (1)$$

$$HO_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2 + Ce^{3+} + H^+ \quad (2)$$

A reakció sebességmeghatározó lépcsője az (1) reakció[11, 12], amely alkalmával igen erős redukáló tulajdonságú HO_2-gyök (gyengén savas oldatban O_2^--gyökion) keletkezik. Mivel az

$$O_2 + e + H^+ \rightleftarrows HO_2$$

egyensúlyhoz tartozó oxidációs normálpotenciál[13] értéke — 0,13 V, ezért könnyen érthető, hogy a képződött HO_2-gyök az oldatban jelenlevő peroxi-diszulfátot megtámadja:

$$HO_2 + S_2O_8^{2-} \rightarrow O_2 + HSO_4^- + SO_4^- \quad (3)$$

A (3) reakcióban keletkezett szulfátgyökion igen erős oxidálószer, ezért, ha az oldat redukálószert tartalmaz, azzal könnyen reakcióba lép. Mivel a hidrogén-peroxid redoxi szempontból amfoter tulajdonságú, a következő reakció játszódik le:

$$H_2O_2 + SO_4^- \rightarrow HO_2 + HSO_4^- \quad (4)$$

és ismét HO_2-gyök keletkezik. Ha azt tesszük fel, hogy a szulfát-gyökion először az oldószerrel reagál:

$$H_2O + SO_4^- \rightarrow OH + HSO_4^- \quad (5)$$

és a keletkezett OH-gyök támadja meg a hidrogén-peroxidot:

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O \quad (6)$$

akkor is a (4) reakcióval egyező eredményhez jutunk.

A (4) reakcióban termelődött HO_2-gyök azután újabb peroxi-diszulfátot támad, és így láncszerűen jelentős mennyiségű hidrogén-peroxid és peroxi-diszulfát bomlik el.

Az említett reakciók során eltűnt hidrogén-peroxid és peroxi-diszulfát mennyisége nyilvánvalóan attól függ, hogy milyen viszonyban állanak egymással a (2) és (3) konkurráló reakciók sebességei. Minél nagyobb w_3/w_2 [a (3) és (2) kompeticiós reakciók sebességének viszonya], annál nagyobb a hiba. Ezért minden olyan tényező, amely a (2) reakció sebességét csökkenti, az indukciós hiba növekedését eredményezi. Ezért befolyásolja pl. a titrálás sebességének változtatása az indukciós hibát. Kis titrálási sebesség mellett ugyanis egyszerre kevés oxidálószer jut az oldatba, és emiatt a mérőoldat lokális koncentrációja is kisebb lesz, mint gyorsabb titrálásnál. Ennek megfelelően a (2) reakció csökkentebb mértékben játszódik le, ami a hiba megnövekedését vonja maga után.

A titrált oldat térfogatának növelése, az oldat keverési sebességének emelése hasonlóképpen a lokális mérőoldat-koncentrációt csökkenti, ezért hibanövekedést okoz.

A savkoncentráció emelése a hidrogén-peroxid és a peroxi-dikénsav közötti reakció sebességét csökkenti, ezért az indukciós hiba is csökken a savkoncentráció emelésekor. Ez a viselkedés azon túl, hogy a H_2O_2-hiba és a $H_2S_2O_8$-hiba nagysága egymással megegyezik, arra mutat, hogy az indukciós hiba valóban a H_2O_2—$H_2S_2O_8$-reakció [(3) és (4) lépések] következménye.

Úgy találtuk, hogy optimális feltételek mellett az indukciós faktor határértéke 0,43, továbbá, hogy az indukciós faktor a $(H_2S_2O_8)/(H_2O_2)$ koncentrációarány függvényében telítési görbe szerint változik. Ezek alapján a szóban forgó indukciós reakciót a korábbi szisztematika szerint[14] kapcsolt reakciónak kellene tekintenünk. Ezzel szemben több megfigyelés az indukciós reakció láncjellegére utal. Korábbi közleményünkben leírtuk[1], hogy kis titrálási sebesség esetén, amikor már diszkrét cseppek képződnek, a csepegési idő további növelésével az indukciós hiba még jelentős növekedést mutat. Mint kimutattuk, ilyen esetekben a cseppek nagysága azonos, ezért a becseppenéskor előálló lokális mérőfolyadék-koncentráció is minden esetben azonos lesz. Ez alapján azt várhatnánk, hogy az indukciós hiba akkor sem változik, amikor a csepegési időt tovább növeljük. Ezzel szemben a hiba nő, amit csak úgy lehet értelmezni, hogy az (1) reakcióban képződött HO_2-gyök reakcióláncot indít meg, amely számára hosszabb csepegési idő esetében több idő áll rendelkezésre, mint nagyobb csepegési frekvenciánál, mivel a HO_2-gyöknek a (2) reakció szerinti megsemmisülése hosszabb csepegési idő esetében kisebb valószínűségű.

A reakció láncjellege mellett szól továbbá a haloidok inhibeáló hatása is. A haloidionok ugyanis a szulfátgyökionnal könnyen reakcióba lépnek, és így a lánc letörésével a hibát minimálisra csökkentik. Az a tény, hogy az egyes haloidionoknak már kis mennyisége is erős gátló hatást fejt ki, arra mutat, hogy a lánchossz elég nagy. A halogenid inhibíció alatt csak minimális szabad halogén képződik, ami azzal magyarázható, hogy a szulfátgyökion hatására képződött halogénmolekula az (1) reakcióban újonnan létrehozott HO_2-vel reakcióba lép és haloiddá visszaalakul. Megfigyeltük, hogy nemcsak a haloidionok, hanem a halogénmolekulák is erősen csökkentik az indukciós reakció mértékét. Ez azért lehetséges, mert a képződött HO_2-gyököt oxidálják, ami meggátolja a reakciólánc kialakulását. A halogének hatásáról egyébként egy későbbi közleményben[6] részletesen is beszámolunk.

Az indukciós hiba kinetikus természetét húzza alá az a körülmény, hogy a reakcióban szereplő anyagok koncentrációjának a növelése, a hőmérséklet emelése a hiba növekedését eredményezi.

Az a körülmény, hogy az indukciós reakció alatt olyan stabilis molekula, mint a ferroin indikátor, részben vagy teljesen elroncsolódik, a (3) reakció felvételének helyességét támogatja,

[11] *J. H. Baxendale :* J. Chem. Soc., Spec. Publ., *1.* 40. 1954.

[12] *P. B. Sigler* and *B. J. Masters :* J. Amer. Chem. Soc., *79.*, 6353. 1957.

[13] *W. M. Latimer :* The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions. Prentice-Hall Inc., New York, 1952.

[14] *R. Luther* and *N. Schilow :* Z. phys Chem., *46.* 777. 1903.

a szulfátgyökion ugyanis egyike a legerélyesebb oxidáló anyagoknak.

Az indukciós reakciónak gyökökön keresztül történő lejátszódását bizonyítja az a megfigyelés is, hogy a titrálás alatt az acetanilid és a biftalát polimerizációja megfigyelhető. Ezen anyagok természetesen, mert a láncvivőket megsemmisítik, az indukciós hibát erősen csökkentik. Az a tény viszont, hogy az akril-nitril polimerizációja az indukciós reakció alatt nem figyelhető meg, úgy értelmezhető, hogy az akril-nitril HO_2-gyökkel nem késztethető polimerizációra. A szulfátgyökion viszont, amint ezt mások és saját kísérleteink is bizonyítják, gyors polimerizációt képes kiváltani. Tapasztalatunk szerint a hidrogén-peroxid jelenléte a polimerizáció sebességét erősen csökkenti, feltehetően azért, mert a hidrogén-peroxid nagyobb sebességgel reagál a szulfátgyökionnal, mint az akril-nitril. Ezért az itt közölt észlelések alapján arra lehet következtetni — bár ennek megerősítése még további adatokat kíván —, hogy az akril-nitril OH-, illetve SO_4^--gyök; az acetanilid és biftalát pedig HO_2-gyök specifikus monomer. (Megemlítjük, hogy *Bottomley*[15] a biftaláttal kapcsolatban korábban már tett hasonló megjegyzést.)

Arzénessav hozzáadása az indukciós hibák viszonyát megváltoztatja: a H_2O_2-hiba minimális értékre csökken, és helyette As_2O_3-hiba lép fel, a $H_2S_2O_8$-hiba valamelyest megnő. Réz(II)ion katalizátor jelenlétében is nagyjából ugyanaz a helyzet, azonban az As_2O_3-hiba és a $H_2S_2O_8$-hiba értéke nagyobb, mint arzénessav távollétében. Az arzenit szerepének értelmezésére feltételezzük azt, hogy a (4) reakció helyett a következő játszódik le:

$$As(III) + SO_4^- \rightarrow As(IV) + SO_4^{2-} \qquad (7)$$

A (7) reakció, figyelembe véve az As(III)/As(IV) és a H_2O_2/HO_2 elektronátmenetekhez tartozó 0,7, illetve 1,5 V potenciálértékeket, nagyobb sebességű, mint a (3) reakció. A 6. táblázat adatai ugyancsak emellett tanúskodnak, az As_2O_3—$H_2S_2O_8$-reakció kb. tízszer gyorsabb a H_2O_2—$H_2S_2O_8$-reakciónál. Ez alapján azt várnánk, hogy arzénessav jelenlétében az indukciós hibák lényegesen megnőnek. A valóságban azonban kisebb hibanövekedést tapasztalunk.

A (7) reakcióban keletkezett As(IV) elég erős redukálószer: az As(IV)/As(V) átmenet potenciálja 0,3—0,4 V-ra tehető (9), ezért fennáll annak lehetősége, hogy a következő reakció lejátszódjék:

$$As(IV) + S_2O_8^{2-} \rightarrow As(V) + SO_4^- + SO_4^{2-} \qquad (8)$$

A (3), (7) és (8) lépések zárt reakcióláncot alkotnak, amely egyszerűen értelmezi egyfelől a H_2O_2-hiba lecsökkentését (mivel az (1), (3) és (4) lépcsőkből álló láncot az előbb említett reakciólánc váltja fel), másfelől az As_2O_3-hiba megjelenését és a $H_2S_2O_8$-hiba megmaradását.

[15] *G. A. Bottomley:* Anal. Chim. Acta, *4*. 566. 1950.

Természetesen nem zárhatjuk ki annak lehetőségét, hogy a (8) reakció mellett az As(IV) egy részét a cérium(IV)ionok is oxidálják:

$$As(IV) + Ce^{4+} \rightarrow As(V) + Ce^{3+} \qquad (9)$$

Ha azonban a (9) lenne a domináló lépés a (8) reakció rovására, akkor, mert az (1), (3), (7) és (9) lépések nyílt láncot képeznek [tekintettel arra, hogy az As(IV) láncvivő a (9) lépcsőben, nem hoz létre újabb aktív köztiterméket] nem tudnánk értelmezni a $H_2S_2O_8$-hiba megmaradását. Alapfeltevésünk ugyanis az volt, hogy az (1) reakcióban termelődött HO_2 koncentrációja a (2) reakció nagy sebessége miatt igen kicsiny, ezért nem elegendő észrevehető nagyságú hiba előidézéséhez. Emiatt a (9) reakciót, mint a (8) reakcióval konkurráló lépést legfeljebb annak megindokolására vehetjük fel, hogy arzenit hozzáadáskor a hibák értéke nem növekszik olyan mértékben, mint amilyen mértékű növekedést a tiszta reakciók sebességviszonyai alapján várhatnánk (l. fentebb).

Mivel az arzénessav elég erős redukálószer, nem hagyhatjuk teljesen figyelmen kívül azt, hogy a titrálás alatt oxigéngáz is fejlődik. Az

$$As(IV) + O_2 + H^+ \rightarrow HO_2 + As(V)$$

reakciót azonban, mely szerint az As(IV) egy nála lényegesen erősebb redukálószert hozna létre, mint termodinamikailag nem lehetséges lépést el kell hagynunk. Ezzel szemben az

$$As(III) + \tfrac{1}{2}O_2 + 2\,H^+ \rightarrow As(V) + H_2O \qquad (10)$$

és az

$$As(III) + O_2 + 2\,H^+ \rightarrow As(V) + H_2O_2 \qquad (11)$$

reakciókkal, mint elvileg lehetséges lépésekkel, különösen rézkatalizátor jelenlétében, alárendeltebb mértékben számolnunk kell. Ezek a reakciók néhány %-os eltérést hozhatnak létre az As_2O_3-hiba értékében.

Azt a lehetőséget, hogy az As(IV) az oldatban jelenlevő hidrogén-peroxiddal reagál,

$$As(IV) + H_2O_2 \rightarrow As(V) + HO + OH^- \qquad (12)$$

elvileg ugyancsak meg kell engedni. A (12) reakcióban képződött OH-gyök a (6) reakció szerint HO_2-gyököt hozhat létre, tehát ily módon az (1), (3), (7), (12), (6) és (3) egymást követő reakciók ugyancsak zárt láncot képeznének. Ekkor azonban a H_2O_2-hiba másfélszerese lenne a $H_2S_2O_8$- és az As_2O_3-hibák értékének, ami a tapasztalattal ellentétben áll. Ezért tehát legvalószínűbb az, hogy az arzénessav hatását az (1), (3), (7) és (8) zárt reakciólánc írja le helyesen.

Kiegészítésül még utalnunk kell arra, hogy ha arzénessavat peroxi-diszulfát mellett cérium(IV)-szulfáttal titrálunk, az arzénessav pontosan mérhető, holott az előbbiek alapján azt várhatnánk, hogy ilyenkor is indukciós reakció jön létre. A hiba elmaradásának oka az lehet, hogy az ozmiumsav, amely az arzénessav és cérium(IV)-szulfát közötti reakciót rendkívüli mértékben meggyorsítja, hatástalan marad a peroxi-diszulfát—arzénessav reakcióra, és ezért az arzén(III) teljes mennyisége a pillanatszerű reakció szerint fog oxidálódni.

A réz(II)ionok, amint a 6. táblázat adatai mutatják, erősen gyorsítják a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-, az $As_2O_3-H_2S_2O_8$- és a $H_2O_2-As_2O_3$-reakciókat. Ezért várható, hogy az indukciós hiba is tekintélyesen megnövekszik réz(II)ionok jelenlétében. Részletes vizsgálataink kimutatták, hogy az indukciós reakció tulajdonságait a réz(II)ionok egyáltalában nem változtatják meg, jelenlétük csupán hibanövekedést okoz. Ez a megállapítás mint alább kiderül, nemcsak az egyenes, hanem a fordított titrálásokra is érvényes.

A fordított titrálásoknál tapasztalt viselkedés a következőképpen értelmezhető: Ha cérium(IV)-szulfátot peroxi-diszulfát mellett hidrogén-peroxiddal titrálunk, akkor a jelenlevő nagy cérium(IV)-felesleg miatt a konkurráló (2) reakcióban jóval több HO_2-gyök semmisül meg, mint egyenes titrálásoknál, és ezért a hiba is jelentősen lecsökken. De csökkennie kell a hibának azért is, mert az SO_4^--gyök számára nem lesz jelen hidrogén-peroxid, ezért zárt reakciólánc nem alakulhat ki. A titrálás folyamán keletkezett cérium(III)ionok a szulfátgyök hatására cérium(IV)-gyé oxidálódnak, és emiatt a peroxi-diszulfát rovására megnő a cérium(IV)ionok mennyisége. Ez a növekedés azonban nem számottevő. Lényegesen más a helyzet akkor, amikor az oldat réz(II)ionokat is tartalmaz. Ilyenkor, mert a réz(II)ionok erősen gyorsítják a peroxi-diszulfáttal lefolytatott oxidációs reakciókat, nagyobb mértékű lesz a cérium(III)-ionok akceptor szerepe is, és ezért jelentős hidrogén-peroxid-túlfogyást és nagy negatív $H_2S_2O_8$-hibát kapunk. A hibák értéke a kísérleti körülményektől éppen úgy függ, mint egyenes titrálásoknál. Egyedüli eltérés az, hogy itt a titrálás sebességének növelése nem csökkenti, hanem növeli a hibákat. Ez érthető, mivel, ha a hidrogén-peroxidot nagy sebességgel adagoljuk a nagyobb lokális hidrogén-peroxid-koncentráció nagyobb HO_2-gyökkoncentrációt hoz létre, mint lassú titrálásnál. A haloidionok itt éppen úgy, mint egyenes titrálásoknál erősen gátolják az indukciós reakciót. Ennek oka az, hogy a haloidionok, mert erősebb redukálószerek a cérium(III)-nál, a szulfátgyököket megsemmisítik. Megemlítjük, hogy a haloidionok inhibitor hatása a peroxi-diszulfáttal végrehajtott oxidációs reakcióknál általános jelenség[16].

Az idegen ionok hatása az indukciós reakcióra

Kísérleteink szerint az indukciós hibát növelő ionok elsősorban azok, amelyek a peroxi-diszulfáttal végrehajtott oxidációs reakcióknak jó katalizátorai. Ilyenek az ezüst(I)-, a réz(II)- és a vas(III)-ionok. Ezek hatása valószínűleg abban áll, hogy a peroxi-diszulfát —O.O— kötését lazítván növelik meg az elektronátmenet valószínűségét.

Ami a cinkcsoport elemeit illeti, ezek nem tartoznak az oxidációs katalizátorok közé. Továbbmenőleg, mivel ugyanazon vegyület esetében is (l. a [2] közlemény 3. táblázatát) a különböző gyári készítmények hatása különböző volt, és mert a különböző tisztítási eljárások is eltérő aktivitású anyagokat szolgáltattak, arra a véleményre hajlunk, hogy a cinkcsoport elemei teljesen tiszta állapotban az indukciós reakciót nem katalizálják. A kérdés végleges tisztázására kísérleteink folyamatban vannak.

A fluoridionok hibanövelő hatása véleményünk szerint több okra vezethető vissza. Egyfelől, mert a hidrogén-fluorid gyenge sav, alkáli-fluorid adagolásakor az oldat p_H-ja növekszik, ami tapasztalataink szerint hibanövekedést okoz. Másfelől ismeretes az is, hogy a fluoridionok stabilis komplexet képeznek a cérium(IV)ionokkal, és emiatt a cérium(III)/cérium(IV) oxidációs potenciál jelentősen negatívvá válik. E potenciálnövekedés maga után vonhatja a cérium(III)- és a peroxi-diszulfát-ionok közötti reakció sebességének növekedését, amely hibanövekedést okozhat. Arra a kérdésre, hogy a réz(II)ionok által katalizált $H_2O_2-H_2S_2O_8$ reakcióban rendelkezhetnek-e a fluoridionok promotor szereppel, jelen kísérleteink alapján választ adni nem tudunk. Mindenesetre a kérdést érdemesnek tartjuk a közelebbi megvizsgálásra.

Az alkáli- és alkáliföldfém-ionok hibacsökkentő hatása annak következménye, hogy a vizsgált sók megnövelik az indukáló reakció sebességét. Az indukáló reakció sebességének növelésekor csökken a köztitermék koncentrációja, amellyel együtt csökken az indukált változás mértéke is. Ennek bizonyítására a következő méréseket végeztük el: 10 ml 0,1 n hidrogén-peroxidot 5 ml 2%-os salétromsavval megsavanyítottunk, és az oldatot 120 ml-re kiegészítettük és 0 C°-ra lehűtöttük. Ezután fordított pipetta segítségével 9,5 ml 0,1 n permanganátot adtunk egyszerre az oldathoz, és mértük a kálium-permanganát hozzáadásától a teljes elszíntelenedésig eltelt időt, miközben az oldatot motor segítségével erősen kevertük. A permanganát elszíntelenedésének ideje több mérés átlagában 21 mp volt. A következőkben hasonló módon jártunk el, de az oldathoz különböző sókból [KNO_3, NH_4NO_3, $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ stb.] 5—5 g-ot hozzáadtunk. A sók feloldása után az ugyancsak 0 C°-ra hűtött oldathoz adtuk a kálium-permanganátot. A reakcióidő az alkalmazott neutrális sók jelenlétében 4—6 mp-re csökkent. Bár ez az észlelési mód meglehetősen durva, mégis jól mutatja, hogy a neutrális sók jelenléte gyorsítólag hat az indukáló reakcióra.

A többi hibacsökkentő hatással rendelkező ionok, mint pl. alumínium(III)-, tallium(III)-, cérium(III)-, ón(IV)-, ólom(II)ion szerepe valószínűleg az alkáli- és alkáliföldfémekével megegyezik. Ezen ionok a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-reakció sebességét nem befolyásolják, ellenben mint neutrális sók az indukáló reakciók sebességét növelik meg. A molibdenát-, volframát- és vanadátionok valószínűleg azáltal csökkentik az indukciós hibát, hogy peroxivegyület képzése közben a hidrogén-peroxidot elvonják a $H_2O_2-H_2S_2O_8$-reakcióból. Ezek jelenlétében a $H_2S_2O_8$-hiba kisebb a H_2O_2-hiba értékénél. Külön kísérletben megállapítottuk, hogy

[16] *Y. K. Gupta* and *S. Ghosh*: J. Inorg. Nucl. Chem., *11*. 62. 1959.

a molibdenát-, volframát-, valamint a vanadátionok peroxi-dikénsav távollétében is hibát okoznak. Ilyenkor tehát a képződött molibdenát, volframát és vanadát peroxiszármazékából, valamint a szabad hidrogén-peroxidból álló rendszer szolgáltatja a H_2O_2-hibát. Mivel az említett peroxiszármazékok reakcióképesebbek a peroxi-diszulfátnál, érthető, hogy az indukáló reakcióban keletkező köztitermék nem a peroxi-diszulfáttal, hanem a hidrogén-peroxid típusú molibdenát-, volframátvegyületekkel lép inkább reakcióba, ezért a $H_2S_2O_8$-hiba csökken. Megfigyeltük továbbá, hogy nagyobb mennyiségű molibdenát, volframát és vanadát jelenlétében a permanganát elszíntelenedésének, azaz az indukáló reakciónak a sebessége jelentősen csökken. Mivel ilyenkor a permanganát átmenetileg hosszabb ideig van jelen az oldatban, ezért az aktív köztitermék koncentrációja csökken. Emiatt az említett anyagok nagyobb mennyiségének jelenlétében a H_2O_2-hiba is kisebb lesz.

A kobalt- és nikkelionok hibacsökkentő hatása valószínűleg ugyancsak neutrális sóhatás, annak ellenére, hogy ezen ionok a hidrogén-peroxid bomlásának jó katalizátorai. Abból viszont, hogy ezek az ionok a peroxi-diszulfáttal végrehajtott oxidációs reakciók sebességét nem befolyásolják, arra a következtetésre jutottunk, hogy a H_2O_2—$H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakció szempontjából sokkal inkább a rezisztensebb peroxi-diszulfát, mint a hidrogén-peroxid aktiválása bír fontossággal.

Az erős hibacsökkentő hatással rendelkező ammónium-, haloid-, acetátionok, amint ezt már kifejtettük, azért csökkentik az indukciós reakciót, mert a szulfátgyökionnal könnyen reakcióba lépnek. Megfigyeléseink szerint (4) az említett ionok a hidrogén-peroxid és a peroxi-diszulfát közötti reakció lejátszódását is gátolják.

Az uranilionok véleményünk szerint azért csökkentik erősen az indukciós hibát, mert a hidrogén-peroxiddal peroxidtípusú vegyületet képeznek, amely a permanganáttal lassan reagál. E lassú reakció miatt, amint az előzőekben már kifejtettük, a mérőfolyadék lokális koncentrációja elég nagy maradhat, ami a HO_2-koncentráció csökkenését és ezzel együtt a hiba csökkenését is okozza. Olyan nagy uranilion-mennyiség jelenlétében, amely a hidrogén-peroxid teljes megkötéséhez elegendő, az indukciós hiba gyakorlatilag megszűnik.

Fejtegetéseink összegezéseképpen a H_2O_2—$H_2S_2O_8$-rendszerben fellépő indukciós reakciókat a következő modellel érzékeltethetjük:

$$\begin{array}{ccc} & \overset{(1)}{} & \overset{(2)}{} \\ Ox + H_2O_2 & \longrightarrow & HO_2 + Ox \longrightarrow O_2 \\ \uparrow & & \\ +(4)\,I & & \\ \uparrow & & \downarrow \\ SO_4^- & \rightleftarrows & S_2O_8^{2-} \\ \downarrow & & \uparrow \\ +(7)\,II & & +(8) \\ & & \overset{(9)}{} \\ As(III) & \longrightarrow & As(IV) + Ox \longrightarrow As(V) \end{array}$$

Arzénessav távollétében az I, jelenlétében a II zárt reakciólánc szolgáltatja a hibát. A katalizátorionok a $S_2O_8^{2-} \rightleftarrows 2\,SO_4^-$ reakció sebességét növelik meg. Mind az I, mind a II zárt reakciólánc szerint átalakult anyagmennyiség a (2) és (3) kompeticiós reakciók sebesség viszonyától függ, mely viszonyt a kísérleti feltételek megváltoztatásával jelentősen befolyásolhatjuk. Az inhibitorok vagy a (3) reakció partnereivel, vagy annak reakciótermékével való reakciójuk folytán fejtik ki hatásukat.

Összefoglalás

A H_2O_2—$H_2S_2O_8$—$KMnO_4$-[illetve —$Ce(SO_4)_2$] rendszerben fellépő indukciós reakció mechanizmusát tisztáztuk. Megállapítottuk, hogy a hidrogén-peroxidnak egyekvivalenses oxidálószerekkel történő reakciója során keletkezett erős redukáló tulajdonságú HO_2-gyök idézi elő a peroxi-diszulfátionok redukcióját. Az előbbieken kívül értelmeztük az idegen ionoknak az indukált reakcióra gyakorolt hatását is.

Induced reactions within the peroxy compounds, IV. On the mechanism of the induced reaction in the H_2O_2—$H_2S_2O_8$ system. *L. J. Csányi, J. Bátyai* and *F. Solymosi*

The mechanism of the induced reaction in the H_2O_2—$H_2S_2O_8$—$KMnO_4$ [and —$Ce(SO_4)_2$, respectively] system was studied and found that the reduction of peroxydisulphate ions is caused by strongly reducing HO_2 radical formed during the reaction between hydrogen peroxide and 1-equivalent oxidants. Besides the effect of foreign ions exerted on the induced reaction was also interpreted.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszék,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VI. 30.

Indukciós reakciók a peroxivegyületek körében, V.

A H_2O_2—OsO_4—$KMnO_4$- [$Ce(SO_4)_2$-] rendszer vizsgálata

CSÁNYI LÁSZLÓ, KASZAI SÁNDOR és MOLNÁR ILONA

Korábbi vizsgálataink során megfigyeltük, hogy a hidrogén-peroxid oxidimetriás meghatározása alkalmával, ha az oldat ozmiumsavat is tartalmaz, tekintélyes negatív hiba lép fel. Mivel az alkalmazott savkoncentráció mellett az ozmium-tetroxid a hidrogén-peroxid bomlását alig katalizálja, közelfekvő annak feltételezése, hogy a H_2O_2—OsO_4—$KMnO_4$- [illetve $Ce(SO_4)_2$] rendszerben a hidrogén-peroxid indukált bomlása játszódik le. E rendszer részletes tanulmányozását nemcsak azért tartjuk érdekesnek, mert a nyert eredmények hozzájárulhatnak a peroxivegyületek körében gyakori indukciós reakciók pontosabb megismeréséhez, hanem azért is, mert felvilágosító adatokat remélhetünk az ozmiumsav-katalízis mechanizmusának felderítéséhez.

Kísérleti rész

A felhasznált mérőoldatokat (0,1 n $KMnO_4$-, 0,1 n As_2O_3-oldat) a szokásos módon p. a. anyagokból készítettük és standardizáltuk.

Ozmiumsavoldat: 0,01 mól OsO_4 0,1 n kénsavban; a hígabb ozmiumsavoldatokat e törzsoldat 0,1 n kénsavval való hígításával készítettük.

0,44 n (kb. 2%) salétromsavoldat: p. a. tisztasági fokú tömény sav hígításával készült.

Az idegen ionok hatásának megvizsgálásához ugyancsak p. a. készítményeket alkalmaztunk.

Az indukált bomlás tanulmányozásához igyekeztünk olyan kísérleti körülményeket keresni, amelyek mellett egyrészről aránylag nagy hiba áll elő, másrészről, amely feltételek a legnagyobb reprodukálhatóságot biztosítják. Mivel az indukált bomlás mértéke jelentősen függ a kísérleti körülményektől, módszeres vizsgálataink kezdetben a legkedvezőbb kísérleti feltételek megállapítására irányultak.

Úgy találtuk, hogy a savkoncentráció emelése az indukciós hiba csökkenéséhez vezet. Ezért méréseinket kis savkoncentrációk mellett végeztük. Ha erre külön utalás nem történik, a 150 ml-es kezdeti térfogatú próbák 20 ml 0,44 n salétromsavat tartalmaztak.

A titrálandó oldat kevergetésének sebessége ugyancsak erősen befolyásolja a mérési eredményeket. Ezért a keverési sebesség változásából eredő eredményingadozások elkerülése céljából nagy teljesítményű szinkron motort alkalmaztunk, amely propeller alakú üvegkeverőt forgatott. Mechanikai áttétel segítségével a keverő fordulatszámát 300—3400 ford./perc érték között változtattuk. Megjegyezzük, hogy méréseink kezdetén mágneses keverőt alkalmaztunk, ez azonban, részint a hálózati feszültségingadozás miatt előálló fordulatszámváltozás, részint pedig a különböző keverők (üvegcsőbe forrasztott lágyvas darab) keverési hatásfokának változása miatt nem biztosított kielégítő reprodukálhatóságot.

A titrálási sebesség (a mérőoldat kifolyási sebessége) reprodukálhatósága érdekében kezdetben a büretta csapjára ütközőt szereltünk. Ez a megoldás azonban nem bizonyult kielégítőnek, ezért azt a megoldást választottuk, hogy a büretta kifolyónyílására gumicső segítségével megfelelő átmérőjű kapillárist erősítettünk. Ily módon jól reprodukálható és kielégítően egyenletes titrálási sebességet érhettünk el (1. táblázat). A mérőoldat kifolyási sebessége 1—10 ml tartományban: 2,52 ± ± 0,18 ml/perc.

A hidrogén-peroxid az alkalmazott kis savkoncentráció és a nagy hígítás mellett a permanganáttal lassan reagál: a fenti kifolyási sebesség mellett 30—60 másodpercig (1,2—2,5 ml 0,1 n permanganát kifolyásáig) az oldat intenzív ibolyaszínű. Midőn ezen lassú reakciószakasz alatt elegendő mangán(II)ion keletkezik, az oldat hirtelen elszíntelenedik, és csak a végponttól kezdve jelentkezik újra a permanganát színe. Mivel a mérőoldat kifolyási sebessége kicsiny, ezért a reakciónak csekély kezdeti sebessége a végpont meghatározás pontosságát nem ronthatja. A reakció kis kezdeti sebessége azonban, amint ezt a 2. táblázat adatai mutatják, a mérési eredmények szempontjából mégsem közömbös. Ugyanez olvasható ki a 3. táblázatból is. Ezen adatok szerint a kezdeti lassú

1. táblázat

A mérőoldat kifolyási sebessége

0,1 n $KMnO_4$, ml	Idő, perc	ml/perc
1,00	0,370	2,70
2,00	0,762	2,62
3,00	1,168	2,57
4,00	1,550	2,58
5,00	1,990	2,51
6,00	2,390	2,50
7,00	2,390	2,50
8,00	3,242	2,47
9,00	3,700	2,44
10,00	4,269	2,34
		ké.: 2,523

2. táblázat

A H_2O_2—$KMnO_4$-reakció kezdeti sebességének hatása az indukciós hibára

Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	0,1 n As_2O_3, ml	0,1 n $KMnO_4$, ml	OsO_4	ΔH_2O_2
8,92	7,02	—	*1,90	+	1,82
—	7,10	9,90	**2,80	—	—
8,92	6,82	—	*2,10	+	2,02
—	6,90	9,90	**3,00	—	—
8,92	6,92	—	*2,00	+	2,02
—	6,90	9,90	3,00	—	—
8,92	6,90	—	*2,02	+	2,07
—	6,85	9,90	**3,05	—	—

A mérés menete: A lemért hidrogén-peroxid-oldathoz 20 ml 2%-os HNO_3-at adtunk, vízzel 150 ml-re kiegészítettük és a keverést megindítottuk (1260 ford./perc). Ezt követően 2 ml, $6 \cdot 10^{-4}$ mól OsO_4-ot mértünk az oldathoz, és állandó kifolyási sebesség mellett a titrálást megkezdtük. Kezdetben a permanganát színe megmaradt. A bürettát akkor zártuk el, midőn az oldat hirtelen elszíntelenedett. Ezt a fogyást feljegyeztük (*-gal jelölt értékek). Ezután az oldathoz a feltüntetett mennyiségű arzénessavat hozzáadtuk, melynek feleslegét permanganáttal meghatároztuk (**-gal jelzett adatok). E mérés segítségével meghatároztuk az oldatban megtitrálatlanul maradt hidrogén-peroxid mennyiségét.

3. táblázat

Mangán(II)ionok hatása az indukciós hibára

Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	OsO_4	2 ml 1%-os $Mn(NO_3)_3$-oldat	ΔH_2O_2, ml
10,00	10,00	—	—	0,00
10,00	6,45	+	—	—3,55
10,00	6,55	+	—	—3,45
10,00	6,37	+	—	—3,63
10,00	5,67	+	+	—4,33
10,00	5,67	+	+	—4,33
10,00	5,67	+	+	—4,33

reakció alatt felhalmozódott permanganát, amely egy bizonyos idő után pillanatszerűen tűnik el, indukciós hibát gyakorlatilag nem idéz elő. Ezért is, valamint azért is, mert a reakció bevezető, lassú szakasza a legnagyobb körültekintés ellenére sem reprodukálható, úgy jártunk el, hogy a titrálás megkezdése előtt minden próbához 2 ml kb. 1%-os mangán(II)-nitrát-oldatot adtunk. Ezen mangán-(II)-mennyiséggel már biztosítható volt, hogy a kálium-permanganát kezdettől fogva pillanatszerűen reagáljon.

Ismeretes, hogy az ozmium-tetroxid a hidrogén-peroxidot semleges és lúgos közegben pillanatszerűen bontja, savas közegben azonban a bomlási reakció kis sebességű. Ezért, hogy az esetleges bomlási reakció folytán előálló bizonytalanságot elkerüljük, a megfelelő töménységű ozmiumsavat mindig pontosan 1 perccel a titrálás megkezdése előtt mértük az oldathoz.

Az indukciós reakció tanulmányozásához az előzőek alapján a következő előírást alakítottuk ki: 250 ml-es főzőpohárba mértünk 20 ml 2%-os salétromsavat, 10 ml 0,1 n hidrogén-peroxid- és 2 ml mangán-nitrát-oldatot. Ezt követően a térfogatot 150 ml-re kiegészítettük, és a keverést megindítottuk. (Ha erre külön utalás nem történik, a keverés sebessége: 1260 ford./perc.) Ezután 2 ml, $6 \cdot 10^{-4}$ mól ozmiumsav-oldatot pipettáztunk a próbához. Az ozmiumsav hozzáadásától számított 1 perc múlva a mérést megkezdtük, és a permanganátszín megmaradásáig folytattuk a titrálást. Ily módon, a titrálási sebesség változtatása nélkül, a végpont +0,08 ml pontossággal volt meghatározható. Megemlítjük, gondosan ügyeltünk arra, hogy a kapilláris mindig a titrált oldat felszíne felett maradjon.

Az előbbiekben ismertetett direkt mérési módszer mellett több ízben szükségünk volt olyan eljárásra is, melynek segítségével a reakciót valamely tetszőleges időpontban le tudtuk állítani. Erre pedig az adott módot, hogy a hidrogén-peroxid az arzénessavval ozmium-tetroxid jelenlétében pillanatszerűen reagál. Ha tehát a titrálás bármelyik szakaszában az oldathoz ismert mennyiségű arzénessavat mértünk, az arzénessav visszatitrálása segítségével módunk volt az indukciós reakció mértékére vonatkozólag pontos felvilágosítást nyerni. Megemlítjük, hogy ez az indirekt eljárás a direkt mérésnél pontatlanabb, mivel az arzénessav, ozmiumsav jelenlétében, a hidrogén-peroxid—permanganát-reakcióból származó oxigén egy részét is megtámadja. Ez a zavaró reakció kb. 2% nagyságú hibát okoz.

Kísérleti eredmények

I. *A nem befolyásolt reakció tanulmányozása*

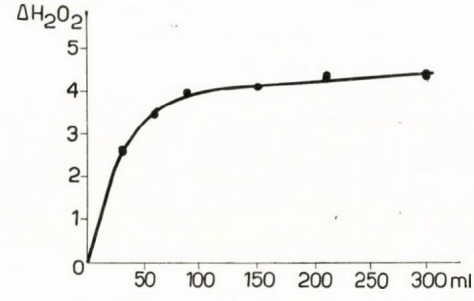
1. A 4. táblázatból kitűnik, hogy a titrálási sebesség milyen erősen befolyásolja a mérési eredményeket. A titrálási sebesség csökkentésével a hiba kezdetben erősen növekszik, míg kb. 5 perctől kezdve már határértéket ér el.

4. táblázat

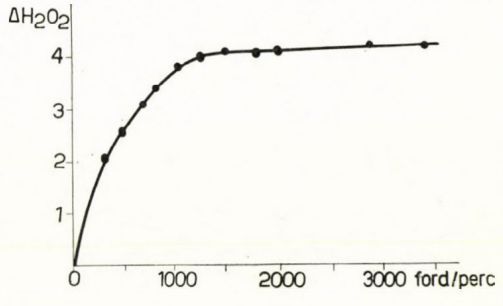
A titrálás sebességének hatása az indukciós reakcióra

Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	OsO_4	Idő, perc	ΔH_2O ml
9,30	9,30	—	—	0,00
9,30	8,69	+	0,23	—0,61
9,30	8,57	+	0,26	—0,73
9,30	7,31	+	0,72	—1,99
9,30	7,03	+	0,84	—2,27
9,30	6,79	+	1,22	—2,61
9,30	5,99	+	1,99	—3,31
9,30	5,33	+	2,08	—3,97
9,30	4,32	+	3,26	—4,98
9,30	3,72	+	4,61	—5,58
9,30	3,66	+	4,83	—5,64
9,30	3,45	+	6,95	—5,85
9,30	3,18	+	9,82	—6,12

+ jelzés = $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ mól OsO_4.



2. Ha a titrált oldat térfogatát, állandó savkoncentrációt biztosítva, változtatjuk, az indukciós hiba is lényegesen megváltozik. Az 1. ábra szerint a hígítás növelésével a hiba növekszik.



3. A keverési sebesség növelése a hiba erős növekedéséhez vezet (2. ábra). Az előírásban megadott egyéb tényezők mellett kb. 1300 ford./perc esetében érjük el a határértéket, ezért a későbbiek során mindig ezzel a sebességgel kevergettük az oldatot.

4. A savkoncentráció emelése az indukciós hiba csökkenéséhez vezet (5. táblázat). A 6. táblázat adatainak tanúsága szerint a különböző minőségű savaknak a hibacsökkentő hatása különböző. Azonos koncentrációk esetében a hibacsökkenés tekintetében a következő sorrend adódott: $HClO_4 > > HNO_3 > H_2SO_4 > H_3PO_4$.

5. táblázat

Az oldat savkoncentrációjának hatása az indukciós hibára

Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	OsO_4	HNO_3, n	ΔH_2O_2, ml
9,30	9,30	—	—	0,00
9,30	4,77	+	0,0147	—4,53
9,30	4,75	+	0,0147	—4,55
9,30	5,38	+	0,0588	—3,92
9,30	5,38	+	0,0588	—3,92
9,30	5,42	+	0,07	—3,88
9,30	5,96	+	0,1176	—3,34
9,30	5,95	+	0,1176	—3,35
9,30	6,65	+	0,236	—2,65
9,30	6,75	+	0,236	—2,55
9,30	7,39	+	0,354	—1,91
9,30	7,41	+	0,354	—1,89
9,30	7,54	+	0,7000	—1,77
9,30	7,81	+	1,000	—1,49
9,30	7,80	+	1,000	—1,50
9,30	8,50	+	2,65	—0,80
9,30	8,67	+	3,000	—0,63
9,30	8,63	+	3,000	—0,67
9,30	8,96	+	5,000	—0,34
9,30	9,00	+	5,000	—0,30

6. táblázat

A sav minőségének hatása az indukciós reakcióra

Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	OsO_4	Savkonc., n	ΔH_2O_2, ml
		a) HCl		
9,32	9,32	—	—	0,00
9,32	6,85	+	0,07	—2,47
9,32	6,86	+	0,07	—2,46
9,32	8,66	+	0,70	—0,66
9,32	8,61	+	0,70	—0,71
9,32	8,83	+	7,75	—0,49
9,32	8,87	+	7,75	—0,45
		b) $HClO_4$		
9,32	9,32	—	—	0,00
9,32	5,53	+	0,069	—3,79
9,32	5,58	+	0,069	—3,74
9,32	7,61	+	0,690	—1,71
9,32	7,63	+	0,690	—1,69
9,32	8,26	+	3,780	—1,06
9,32	8,21	+	3,780	—1,11
		c) H_2SO_4		
9,32	9,32	—	—	0,00
9,32	4,75	+	0,03	—4,57
9,32	4,76	+	0,09	—4,56
9,32	5,68	+	0,30	—3,64
9,32	5,70	+	0,30	—3,62
9,32	6,44	+	1,10	—2,88
9,32	6,41	+	1,10	—2,91
9,32	8,34	+	3,32	—0,98
		d) H_3PO_4		
9,32	9,32	—	—	0,00
9,32	4,36	+	0,07	—4,96
9,32	4,72	+	0,70	—4,60
9,32	4,71	+	0,70	—4,61
9,32	5,85	+	3,00	—3,47
9,32	6,75	+	7,25	—2,57
9,32	6,72	+	7,23	—2,60

5. Ha a mérendő hidrogén-peroxid mennyiségét növeljük, elég széles koncentrációtartományon belül, arányosan nő az indukciós hiba (7. táblázat).

7. táblázat

A hidrogén-peroxid-koncentráció változtatásának hatása az indukciós reakcióra

Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	OsO_4	H_2O_2, n · 10^3	ΔH_2O_2, ml
3,76	2,71	+	3,3	— 1,05
3,76	2,71	+	3,3	— 1,05
7,53	4,50	+	6,6	— 3,03
11,30	6,36	+	9,9	— 4,94
11,30	6,38	+	9,9	— 4,92
15,04	7,90	+	13,2	— 7,14
15,04	7,93	+	13,2	— 7,11
22,56	11,31	+	19,8	—11,25
22,56	11,38	+	19,8	—11,18
30,08	14,92	+	26,4	—15,16
37,60	18,61	+	33,0	—18,99

6. Az ozmium-tetroxid-koncentráció emelésekor az indukciós hiba erősen növekszik. Amikor az ozmiumsav koncentrációja aránylag már elég nagy, eléri a 10^{-4} mól/l értéket, a hidrogén-peroxid—permanganát-reakció észrevehetően lassúbbodik. Mivel pedig a reakció sebességének csökkenése hibacsökkenéshez vezet, ezért azt tapasztaljuk, hogy az ozmium-tetroxid-koncentráció továbbnövelésével a hiba kisebb mértékben növekszik, mint hígabb ozmiumsavoldat alkalmazásakor (8. táblázat).

8. táblázat

Az ozmiumsavkoncentráció változtatásának hatása az indukciós reakcióra

Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	OsO_4, m · 10^6	ΔH_2O_2, ml
9,30	9,30	—	0,00
9,30	9,15	0,01	—0,15
9,30	8,96	0,10	—0,34
9,30	8,15	1,0	—1,15
9,30	8,15	1,0	—1,15
9,30	6,20	5,0	—3,10
9,30	6,22	5,0	—3,08
9,30	5,06	10,0	—4,24
9,30	5,12	10,0	—4,18
9,30	3,45	50,0	—5,85
9,30	3,47	50,0	—5,83
9,30	2,99	100,0	—6,31
9,30	2,91	100,0	—6,39
9,30	1,83	500,0	—7,47
9,30	1,86	500,0	—7,44

7. A már ismertetett indirekt módszer segítségével megvizsgáltuk, hogy milyen módon oszlik el az indukciós hiba a titrálás folyamán. E célból állandó kifolyási sebesség mellett különböző mennyiségű permanganátot adtunk az oldathoz, és utána meghatároztuk a visszamaradó hidrogén-peroxid mennyiségét. A specifikus hiba, $\Delta H_2O_2^*$ (az 1 ml permanganát reakciója által előidézett hiba), a titrálás különböző szakaszaiban gyakorlatilag állandónak bizonyult (9. táblázat).

9. táblázat

Az indukciós hiba eloszlása a titrálás folyamán

Bemért	Talált	ΔH_2O_2	Előre hozzáadott	Fogyott	0,1 n As_2O_3	ΔH_2O_2*
0,1 n H_2O_2, ml			0,1 n $KMnO_4$, ml			
14,37	12,31	1,06	1,00	12,54	24,85	1,06
14,37	10,35	2,02	2,00	14,50	24,85	1,01
14,37	8,29	3,08	3,00	16,56	24,85	1,02
14,37	4,70	4,67	5,00	20,15	24,85	0,93
14,37	0,74	6,63	7,00	24,11	24,85	0,95
14,37	0,00	6,83	7,55	—	—	0,90

8. Végeztünk olyan méréseket is, amelyek során az adott kifolyási sebesség mellett 0,5—0,5 ml-es permanganátrészleteket adtunk a titrálandó oldathoz, és az egyes részletek hozzáadása után 15, 30 és 50 mp-et vártunk. Ha a nyert eredményeket egybevetjük a folyamatos titrálás adataival, megállapítható, hogy a várakozási idő közbeiktatása kismértékű hibanövekedést okoz. Az eltérés annál nagyobb, minél hosszabb a várakozási idő (10. táblázat).

10. táblázat

A szakaszosan végzett titrálás hatása az indukciós reakcióra

Bemért	Talált	OsO_4	Várakozási idő, mp	ΔH_2O_2, ml
0,1 n H_2O_2, ml				
9,58	9,58	—	—	0,00
5,64	9,58	+	—	—3,94
5,58	9,58	+	15	—4,00
5,35	9,58	+	30	—4,25
5,27	9,58	+	50	—4,31

9. Optimális kísérleti feltételeket teremtve megvizsgáltuk, hogy mekkora az indukciós hiba maximális értéke. A 11. táblázatban foglalt adataink szerint az indukciós faktor kb. 7,5 határértékkel rendelkezik.

11. táblázat

Bemért	Talált	ΔH_2O_2, ml	OsO_4, $m \cdot 10^4$	ΔH_2O_2*	F_1	F_0
0,1 n H_2O_2, ml						
1,92	0,68	1,24	6,67	0,65	1,82	1,93
3,84	1,16	2,68	6,67	0,70	2,31	3,78
5,76	1,37	4,39	6,67	0,76	3,20	6,34
7,68	1,49	6,19	6,67	0,81	4,15	10,55
9,60	1,62	7,98	6,67	0,83	4,93	16,30
14,40	2,18	12,22	6,67	0,85	5,60	25,00
18,14	2,54	15,60	6,67	0,86	6,15	38,70
27,21	3,25	23,96	6,67	0,88	7,37	482,0
48,00	5,78	42,22	6,67	0,88	7,30	310,0

10. Az 1—9. pontokban ismertetett vizsgálatokat céri-szulfát alkalmazásával is megismételtük. Eredményeink a permanganáttal nyert adatokkal kvalitatív egyeznek, azonban jelentős kvantitatív eltérést találunk. Cérium(IV)-szulfát alkalmazásakor az indukciós hiba minden esetben kisebb, mint permanganát használatakor. Megfigyeltük, hogy az indukciós hibát részben az csökkenti, hogy a céri-szulfát nagyobb sebességgel reagál a hidrogén-peroxiddal, részben pedig az a körülmény, hogy az indikátorként használt ferroin védőhatást gyakorol. A ferroinnak a hibát csökkentő hatása a permanganáttal végzett titrálásoknál is jól megfigyelhető. Az előbbieken kívül érdemes még az említésre az is, hogy a ferroin indikátor a titrálás előrehaladása alkalmával irreverzibilisen roncsolódik. Az indikátorfesték színe már a végpont előtt teljesen eltűnik.

II. *Idegen ionok hatása a hidrogén-peroxid indukált bomlási reakciójára*

Az előzőekben ismertetett eredményeket felhasználva olyan kísérleti körülmények mellett, amelyek nagy hibát biztosítottak, megvizsgáltuk, hogy a különböző ionok milyen hatást gyakorolnak az indukciós reakcióra. Az alább ismertetett méréseink során mindig 10 ml kb. 0,1 n hidrogén-peroxidot, 20 ml 2%-os salétromsavat és 2 ml 1%-os mangán(II)-nitrátot használtunk. Az egyes próbák

12. táblázat

Az alkálifém- és ammóniumionok hatása az indukciós reakcióra

	Bemért	Talált	Sókonc., $m \cdot 10^3$	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
	0,1 n H_2O_2, ml				
$LiNO_3$	8,98	8,98	—	—	0,00
	8,98	5,50	—	+	—3,48
	8,98	5,41	1,0	+	—3,57
	8,98	5,38	1,0	+	—3,60
	8,98	5,35	5,0	+	—3,63
	8,98	5,50	5,0	+	—3,48
	8,98	5,32	10,0	+	—3,66
	8,98	5,38	10,0	+	—3,60
	8,98	5,50	50,0	+	—3,48
	8,98	5,50	50,0	+	—3,48
$NaNO_3$	9,00	9,00	—	—	0,00
	9,00	4,93	—	+	—4,07
	9,00	4,93	1,0	+	—4,07
	9,00	4,93	1,0	+	—4,07
	9,00	4,83	5,0	+	—4,18
	9,00	4,85	5,0	+	—4,15
	9,00	4,93	10,0	+	—4,07
	9,00	4,93	10,0	+	—4,07
	9,00	4,93	50,0	+	—4,05
	9,00	4,93	50,0	+	—4,07
KNO_3	9,58	9,58	—	—	0,00
	9,58	5,64	—	+	—3,94
	9,58	5,64	1,0	+	—3,94
	9,58	5,64	1,0	+	—3,94
	9,58	5,62	5,0	+	—3,96
	9,58	5,64	5,0	+	—3,94
	9,58	5,66	10,0	+	—3,92
	9,58	5,64	10,0	+	—3,94
	9,58	5,66	50,0	+	—3,92
NH_4NO_3	9,39	9,39	—	—	0,00
	9,39	4,74	—	+	—4,65
	9,39	4,82	1,0	+	—4,57
	9,39	4,89	1,0	+	—4,50
	9,39	4,74	5,0	+	—4,65
	9,39	4,87	5,0	+	—4,52
	9,39	4,80	10,0	+	—4,59
	9,39	4,82	10,0	+	—4,57
	9,39	4,80	50,0	+	—4,59
	9,39	4,82	50,0	+	—4,57

ozmiumsavra nézve $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ m töménységűek voltak, a kezdeti térfogat 150 ml, a keverési sebesség 1260 ford./perc, a mérőoldat kifolyási sebessége 2,52 ± 0,18 ml/perc volt. Eredményeinket az alábbiakban foglaljuk össze:

1. Az alkálifémionok, ideszámítva az ammóniumionokat is (Li, Na, K, NH_4), még nagyobb mennyiségben sem befolyásolják az indukciós reakciót (12. táblázat).

2. Az alkáliföldfémionok (Ca, Sr, Ba) az alkáliákhoz hasonlóan hatástalanok (13. táblázat).

13. táblázat

Alkáliföldfém-ionok hatása az indukciós reakcióra

	Bemért	Talált	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
	0,1 n H_2O_2, ml				
$Ca(NO_3)_2$	9,32	9,32	—	—	0,00
	9,32	5,01	—	+	—4,31
	9,32	5,12	1,0	+	—4,20
	9,32	5,10	1,0	+	—4,22
	9,32	5,22	5,0	+	—4,10
	9,32	5,11	5,0	+	—4,21
	9,32	5,11	10,0	+	—4,21
	9,32	5,10	10,0	+	—4,22
	9,32	5,36	50,0	+	—3,96
	9,32	5,40	50,0	+	—3,92
$Sr(NO_3)_2$	9,32	9,32	—	—	0,00
	9,32	4,83	—	+	—4,57
	9,32	4,95	1,0	+	—4,60
	9,32	4,82	1,0	+	—4,68
	9,32	5,01	5,0	+	—4,64
	9,32	4,98	5,0	+	—4,55
	9,32	5,00	10,0	—	
	9,32	4,96	10,0	+	—4,39
	9,32	5,00	50,0	+	—4,64
	9,32	4,86	50,0	+	—4,69
$Ba(NO_3)_2$	9,39	9,39	—	—	0,00
	9,39	4,82	—	+	—4,57
	9,39	4,79	1,0	+	—4,60
	9,39	4,71	1,0	+	—4,68
	9,39	4,75	5,0	+	—4,64
	9,39	4,84	5,0	+	—4,55
	9,39	4,92	10,0	+	—4,47
	9,39	5,00	10,0	+	—4,39
	9,39	4,75	50,0	+	—4,64
	9,39	4,70	50,0	+	—4,69

3. A Be-, Mg-, Zn-, Cd-ionok ugyancsak hatástalannak bizonyultak (14. táblázat). Meg kell azonban jegyeznünk, hogy említett ionok csak abban az esetben nem növelték meg az indukciós hibát, ha az alkalmazott sók kémiailag teljesen tiszta állapotban voltak jelen. A szennyezések eltávolítására *D'Ans* és *Matter*[1] szerint aktív felületű magnézium-hidroxidot alkalmaztunk. Ugy gondoljuk, hogy a berillium- és kadmiumionoknál tapasztalt kismértékű hibanövekedés a tisztítás ellenére visszamaradó szennyezéseknek tulajdonítható. Ezen ionok hidroxidvegyületeinek oldékonysági szorzata ugyanis kisebb, mint a magnézium-hidroxidé.

Az előbbi ionokkal szemben a higany(II)ionok az indukciós hiba erős növekedését okozzák.

[1] *J. D'Ans* und *J. Matter*: Angew. Chem., *64*. 448. 1952.

14. táblázat

A cinkcsoport elemeinek hatása az indukciós reakcióra

	Bemért	Talált	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
	0,1 n H_2O_2, ml				
$Be(NO_3)_2$	9,58	9,58	—	—	0,00
	9,58	5,52	—	+	—4,06
	9,58	5,48	1,0	+	—4,10
	9,58	5,34	5,0	+	—4,24
	9,58	5,08	10,0	+	—4,50
	9,58	4,65	50,0	+	—4,93
$Mg(NO_3)_2$	9,32	9,32	—	—	0,00
	9,32	5,58	—	+	—3,74
	9,32	5,58	1,0	+	—3,74
	9,32	5,62	1,0	+	—3,70
	9,32	5,63	5,0	+	—3,69
	9,32	5,62	5,0	+	—3,70
	9,32	5,58	10,0	+	—3,74
	9,32	5,64	10,0	+	—3,68
	9,32	5,56	50,0	+	—3,76
	9,32	5,58	50,0	+	—3,74
$Zn(NO_3)_2$	9,57	9,57	—	—	0,00
	9,57	5,71	—	+	—3,86
	9,57	5,66	1,0	+	—3,91
	9,57	5,64	1,0	+	—3,93
	9,57	5,69	5,0	+	—3,88
	9,57	5,67	5,0	+	—3,90
	9,57	5,69	10,0	+	—3,88
	9,57	5,71	10,0	+	—3,86
	9,57	5,69	50,0	+	—3,88
	9,57	5,69	50,0	+	—3,88
$Cd(NO_3)_2$	9,70	9,70	—	—	0,00
	9,70	5,65	—	+	—4,05
	9,70	5,76	1,0	+	—3,94
	9,70	5,70	5,0	+	—4,0
	9,70	5,75	10,0	+	—3,95
	9,70	5,80	50,0	+	—3,90
$Hg(NO_3)_2$	9,57	9,57	—		0,00
	9,57	5,37	—	+	—4,20
	9,57	5,33	1,0	+	—4,24
	9,57	5,11	1,0	+	—4,46
	9,57	4,77	5,0	+	—4,80
	9,57	4,82	5,0	+	—4,75
	9,57	4,23	10,0	+	—5,34
	9,57	3,76	50,0	+	—5,81

4. Ha a reakcióelegyben bórsavat oldunk fel, ennek koncentrációjával arányosan növekszik az indukciós hiba. Hasonlóképpen hibanövekedést tapasztaltunk alumíniumionok alkalmazásakor is. Feltehető, hogy az utóbbi esetében a jelenlevő szennyezésektől származik a tapasztalt aktivitás (15. táblázat). A szennyezések eltávolítására az alumínium-hidroxid rendkívül kis oldékonysága miatt a D'Ans és Matter-eljárás nem alkalmas.

A szilikátionok hatását vízüveg formájában vizsgáltuk, és úgy találtuk, hogy magnézium-hidroxidos tisztítás ellenére is növelik a hibát. A minőségi elemzés szerint a hibanövekedés vasszennyezések következménye. Az ólomionok gyakorlatilag nem befolyásolják az indukciós hibát (15. táblázat).

5. A halogenidionok az indukciós reakciót erősen befolyásolják. Fluoridionok hozzáadásakor a hiba növekszik, míg klorid-, bromid- és jodidionok esetében az adott sorrendben egyre növekvő mértékű hibacsökkenés tapasztalható. Megemlítjük

15. táblázat

	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
H_3BO_3	9,57	9,57	—	—	0,00
	9,57	5,64	—	+	—3,93
	9,57	5,64	1,0	+	—3,93
	9,57	5,58	1,0	+	—3,99
	9,57	5,30	5,0	+	—4,27
	9,57	5,34	5,0	+	—4,23
	9,57	5,07	10,0	+	—4,50
	9,57	5,14	10,0	+	—4,43
	9,57	4,34	50,0	+	—5,23
	9,57	4,32	50,0	+	—5,25
$Al(NO_3)_3$	9,57	9,57	—	—	0,00
	9,57	5,60	—	+	—3,88
	9,57	5,63	1,0	+	—3,94
	9,57	5,64	1,0	+	—3,93
	9,57	5,20	5,0	+	—4,37
	9,57	5,18	5,0	+	—4,39
	9,57	4,84	10,0	+	—4,73
	9,57	4,87	10,0	+	—4,70
	9,57	4,22	50,0	+	—5,35
Na_2SiO_3	9,58	9,58	—	—	0,00
	9,58	5,64	—	+	—3,94
	9,58	5,68	1,0	+	—3,90
	9,58	5,53	5,0	+	—4,05
	9,58	5,48	10,0	+	—4,10
	9,58	5,38	50,0	+	—4,20
$Pb(NO_3)_2$	9,45	9,45	—	—	0,00
	9,45	5,68	—	+	—3,77
	9,45	5,68	1,0	+	—3,77
	9,45	5,72	1,0	+	—3,73
	9,45	5,78	5,0	+	—3,67
	9,45	5,79	5,0	+	—3,66
	9,45	5,88	10,0	+	—3,57
	9,45	5,92	10,0	+	—3,53
	9,45	5,72	50,0	+	—3,73

továbbá, hogy ha az oldathoz jódot vagy brómot adunk, az indukciós hiba ugyancsak erősen csökken (16. táblázat).

6. Amint a 17. táblázat adatai mutatják, a lantán(III)-, a cérium(III)-, valamint az uranilionok az indukciós hibát erősen csökkentik. Különösen erős az uranilionok hatása.

7. A mangán(II)ionok, amint ez már a 2. és 3. táblázatból is látható, az indukciós hiba növekedését okozzák. Ezzel szemben a króm(III)ionok erős hibacsökkentő hatással rendelkeznek (18. táblázat).

8. A vasionok kis mennyiségben erősen növelik a hibát, nagyobb mennyiség esetében viszont hibacsökkenés tapasztalható. A kobaltionok az indukciós hibát alig befolyásolják. A nikkel(II)ionok viszont az indukciós hiba erős növekedéséhez vezetnek (19. táblázat).

9. A réz(II)-, valamint az ezüst(I)ionok az indukciós hibát erősen megnövelik (20. táblázat).

A kísérleti eredmények megtárgyalása

A 11. táblázat adataiból kitűnik, hogy a legkedvezőbb kísérleti feltételek mellett az $F_i = f(Ac/I)_0$ függvény határértéke 7,3—7,5, ami azt jelenti, hogy 1 ekvivalens permanganát reakciója hatására kereken 7,5 ekvivalens hidrogén-peroxid

16. táblázat

A haloidionek hatása az indukciós reakcióra

	Bemért (0,1 n H_2O_2, ml)	Talált (0,1 n H_2O_2, ml)	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
NaF	9,45	9,45	—	—	0,00
	9,45	5,59	—	+	—3,86
	9,45	5,56	1,0	+	—3,89
	9,45	5,53	1,0	+	—3,92
	9,45	5,39	5,0	+	—4,06
	9,45	5,45	5,0	+	—4,00
	9,45	5,27	10,0	+	—4,18
	9,45	5,29	10,0	+	—4,16
	9,45	4,62	50,0	+	—4,83
	9,45	4,57	50,0	+	—4,88
KCl	9,43	9,43	—	—	0,00
	9,43	5,52	—	+	—3,91
	9,43	5,58	1,0	+	—3,85
	9,43	5,55	1,0	+	—3,88
	9,43	6,09	5,0	+	—3,34
	9,43	6,12	5,0	+	—3,31
	9,43	6,55	10,0	+	—2,88
	9,43	6,47	10,0	+	—2,96
	9,43	7,03	50,0	+	—2,40
	9,43	6,99	50,0	+	—2,44
KBr	9,44	9,44	—	—	0,00
	9,44	5,63	—	+	—3,81
	9,44	6,44	1,0	+	—3,00
	9,44	6,43	1,0	+	—3,01
	9,44	6,93	5,0	+	—2,51
	9,44	6,92	5,0	+	—2,52
	9,44	7,21	10,0	+	—2,23
	9,44	7,18	10,0	+	—2,26
	9,44	7,72	50,0	+	—1,72
	9,44	7,78	50,0	+	—1,66
KJ	9,46	9,46	—	—	0,00
	9,46	5,63	—	+	—3,83
	9,46	5,87	0,2 · 10^3	+	—3,57
	9,46	5,77	0,2 · 10^3	+	—3,69
	9,46	6,72	0,66 · 10^3	+	—2,74
	9,46	6,72	0,66 · 10^3	+	—2,74
	9,46	7,72	2,0 · 10^3	+	—1,74
	9,46	7,69	2,0 · 10^3	+	—1,77
	9,46	7,85	3,3 · 10^3	+	—1,61
	9,46	7,87	3,3 · 10^3	+	—1,59
	9,46	8,53	6,6 · 10^3	+	—0,93
	9,46	8,53	6,6 · 10^3	+	—0,93
	9,46	8,92	33,3 · 10^3	+	—0,54
	9,46	8,82	33,3 · 10^3	+	—0,64
	9,46	9,05	100,0 · 10^3	+	—0,41
	9,46	9,03	100,0 · 10^3	+	—0,43
	9,46	9,18	160,0 · 10^3	+	—0,26
J_2	9,44	9,44	—	—	0,00
	9,44	9,02	tel. oldat	+	—0,42
	9,44	8,97	tel. oldat	+	—0,47

bomlik el oxigénfejlődés közben. Ezen eredmény alapján a következő formális bruttó indukciós egyenletet írhatjuk fel:

$$20\ H_2O_2 + 8\ KMnO_4 + 24\ HNO_3 + 150\ H_2O_2 = 8\ Mn(NO_3)_2 + 8\ KNO_3 + 95\ O_2 + 182\ H_2O$$

A felírt bruttó egyenlet felhívja a figyelmet arra, hogy a szóban forgó indukciós reakció az indukált láncreakciók csoportjába sorolható. A *Medalia*[2] által javasolt kapcsolási index, F_c, értékének vál-

[2] *A. I. Medalia:* Anal. Chem., *27.* 1678. 1955.

17. táblázat

	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
$La(NO_3)_3$	9,40	9,40	—	—	0,00
	9,40	5,12	—	+	—4,28
	9,40	5,15	1,0	+	—4,25
	9,40	5,16	1,0	+	—4,24
	9,40	5,20	5,0	+	—4,20
	9,40	5,22	5,0	+	—4,18
	9,40	5,34	10,0	+	—4,06
	9,40	5,34	10,0	+	—4,06
	9,40	5,55	50,0	+	—3,85
	9,40	5,54	50,0	+	—3,86
$Ce(NO_3)_3$	9,45	9,45	—	—	0,00
	9,45	5,38	—	+	—4,10
	9,45	5,48	1,0	+	—3,97
	9,45	5,74	5,0	+	—3,71
	9,45	6,45	10,0	+	—3,00
	9,45	6,86	50,0	+	—2,59
$UO_2(NO_3)_2$	9,58	9,58	—	—	0,00
	9,58	5,64	—	+	—3,94
	9,58	5,84	1,0 · 10	+	—3,74
	9,58	6,40	5,0 · 10	+	—3,18
	9,58	6,73	10,0 · 10	+	—2,85
	9,58	7,81	50,0 · 10	+	—1,77

18. táblázat

	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
$Mn(NO_3)_2$	9,40	9,40	—	—	0,00
	9,40	5,13	—	+	—4,27
	9,40	5,98	0,02	+	—3,42
	9,40	5,84	0,066	+	—3,56
	9,40	5,66	0,33	+	—3,74
	9,40	5,35	1,0	+	—4,05
	9,40	5,36	1,0	+	—4,04
	9,40	4,48	5,0	+	—4,92
	9,40	4,46	5,0	+	—4,94
	9,40	4,34	10,0	+	—5,06
	9,40	4,31	10,0	+	—5,09
	9,40	5,12	50,0	+	—4,28
$Cr(NO_3)_3$	8,85	8,85	—	—	0,00
	8,85	4,85	—	+	—4,00
	8,85	4,93	1,0	+	—3,92
	8,85	4,85	1,0	+	—4,00
	8,85	5,08	5,0	+	—3,77
	8,85	5,12	5,0	+	—3,73
	8,85	5,38	10,0	+	—3,47
	8,85	5,38	10,0	+	—3,47
	8,85	6,62	50,0	+	—2,23
	8,85	6,52	50,0	+	—2,33

tozása is indukált láncreakcióra utal (11. táblázat). A reakció részleteinek megértéséhez jó segítséget nyújt az alábbi potenciálegyensúlyok figyelembevétele[3]:

$$HO_2 + e + H^+ \rightleftarrows H_2O_2 \qquad 1{,}50\ V$$

$$O_2 + e + H^+ \rightleftarrows HO_2 \qquad -0{,}13\ V$$

Ezen adatok alapján érthető, hogy a hidrogén-peroxidnak erős, egyekvivalenses oxidálószerekkel történő reakciója két lépésben játszódik le[4]:

$$H_2O_2 + Ox \longrightarrow HO_2 + Red + H^+ \qquad (1)$$

$$HO_2 + Ox \longrightarrow O_2 + Red + H^+ \qquad (2)$$

19. táblázat

	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
$Fe(NO_3)_3$	9,46	9,46	—	—	0,00
	9,46	5,65	—	+	—3,81
	9,46	5,23	0,066	+	—4,23
	9,46	4,72	0,33	+	—4,74
	9,46	4,50	1,00	+	—4,96
	9,46	4,52	1,00	+	—4,94
	9,46	4,66	2,00	+	—4,80
	9,46	5,08	3,30	+	—4,38
	9,46	5,47	5,00	+	—3,99
	9,46	5,42	5,00	+	—4,04
	9,46	6,03	10,00	+	—3,43
	9,46	6,07	10,00	+	—3,39
	9,46	5,97	50,00	+	—3,49
$Co(NO_3)_2$	9,45	9,45	—	—	0,00
	9,45	5,99	—	+	—3,46
	9,45	5,97	1,0	+	—3,48
	9,45	5,94	1,0	+	—3,51
	9,45	5,96	5,0	+	—3,49
	9,45	5,94	5,0	+	—3,51
	9,45	5,91	10,0	+	—3,54
	9,45	5,89	10,0	+	—3,56
	9,45	5,74	50,0	+	—3,71
	9,45	5,72	50,0	+	—3,73
$Ni(NO_3)_2$	9,57	9,57	—	—	0,00
	9,57	5,68	—	+	—3,89
	9,57	5,03	0,066	+	—4,54
	9,57	2,14	0,33	+	—7,43
	9,57	1,97	1,00	+	—7,60
	9,57	1,93	1,0	+	—7,64
	9,57	1,81	5,0	+	—7,76
	9,57	1,82	5,0	+	—7,75
	9,57	1,96	10,0	+	—7,61
	9,57	1,93	10,0	+	—7,64
	9,57	3,30	50,0	+	—6,27

20. táblázat

	Bemért 0,1 n H_2O_2, ml	Talált 0,1 n H_2O_2, ml	Sókonc., m · 10^3	OsO_4	ΔH_2O_2, ml
$Cu(NO_3)_2$	9,20	9,20	—	—	0,00
	9,20	5,22	—	+	—3,98
	9,20	1,96	0,02	+	—7,24
	9,20	1,65	0,066	+	—7,55
	9,20	1,62	0,33	+	—7,58
	9,20	1,75	1,0	+	—7,45
	9,20	1,72	1,0	+	—7,48
	9,20	2,30	5,0	+	—6,90
	9,20	2,27	5,0	+	—6,93
	9,20	2,64	10,0	+	—6,56
	9,20	2,69	10,0	+	—6,51
	9,20	4,14	50,0	+	—5,06
	9,20	4,12	50,0	+	—5,08
$AgNO_3$	9,30	9,30	—	—	0,00
	9,30	5,08	—	+	—4,22
	9,30	4,88	0,33	+	—4,42
	9,30	4,75	1,0	+	—4,55
	9,30	4,77	1,0	+	—4,53
	9,30	4,46	5,0	+	—4,84
	9,30	4,52	5,0	+	—4,78
	9,30	4,12	10,0	+	—5,18
	9,30	4,08	10,0	+	—5,22
	9,30	3,16	50,0	+	—6,14
	9,30	3,10	50,0	+	—6,20

[3] *W. M. Latimer:* The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions. Prentice-Hall Inc., New York, 1952.

[4] *Sh. Baer* and *G. Stein:* J. Chem. Soc., *1953.* 3176.

Baxendale[5], valamint *Sigler* és *Masters*[6] vizsgálataiból adódó becslések szerint a fenti oxidációs potenciáloknak megfelelően az (1) reakció mintegy nyolcszor lassúbb a (2) reakciónál. Ezért várható, hogy az (1) reakció során képződött erős redukáló tulajdonságú HO_2-gyök az oldatban jelenlevő oxidálószereket is megtámadja. A H_2O_2—OsO_4-rendszerben ilyen oxidálószer lehet maga az OsO_4[8], vagy e két partner kölcsönhatásából származó (eddig még ismeretlen felépítésű) peroxi-ozmiumsav. A H_2O_2—OsO_4-rendszer polarográfiás vizsgálata alapján[7] ugyanis arra az eredményre jutottunk, hogy semleges és igen gyengén savas közegben ($p_H = 7{,}5-6{,}0$ között) peroxi-ozmiumsav keletkezik. [Savasabb oldatban ($p_H = 6{,}0-3{,}5$ között) nagy valószínűséggel az Os(VIII)—Os(VI) elektronátmenet szolgáltatja a kinetikus áramot. Erősen savas oldatban az ozmium-tetroxid redukciója Os(III)-ig fut le, amely csak kis sebességgel képes a hidrogén-peroxid hatására visszaoxidálódni, ezért a kinetikus áram megszűnik.] Ezen eredmények figyelembevétele alapján azt mondhatjuk, hogy semleges és igen gyengén savas oldatban a peroxi-ozmiumsav, savasabb oldatban pedig az Os(VIII)—Os(VII)—Os(VI) elektronátmenet játszik lényeges szerepet a hidrogén-peroxid indukált bomlásában. A részleteket tekintve úgy gondoljuk, hogy a HO_2 erős redukáló tulajdonságú gyök Os(VIII)-at (illetve peroxi-ozmiumsavat) támad. A reakció közben keletkező alacsonyabb oxidációsszámú ozmiumvegyület a hidrogén-peroxiddal lép reakcióba és OH-gyök keletkezik. Ily módon, extra oxidálószer hozzáadása nélkül, láncszerűen, tetemes mennyiségű hidrogén-peroxid bomlik el. Sémaszerűen:

$$HO_2 + Os(VIII) \rightarrow Os(VII) + O_2 + H^+ \quad (3)$$

$$H_2O_2 + Os(VII) \rightarrow OH + OH^- + Os(VIII) \quad (4)$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O \quad (5)$$

Ha semleges vagy igen gyengén savas oldatról van szó, a következőt írhatjuk:

$$H_2O_2 + OsO_4 \rightarrow OsO_4 \cdot H_2O_2 \quad (6)$$

$$HO_2 + OsO_4 \cdot H_2O_2 \rightarrow O_2 + OsO_4 \cdot HO + H_2O \quad (7)$$

$$OsO_4 \cdot HO + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + OsO_4 + H_2O \quad (8)$$

Kísérleti eredményeink a felírt reakciósémával teljesen összhangban állnak:

1. Úgy találtuk, hogy a permanganát adagolási sebességének növelése a hidrogén-peroxid indukált bomlását jelentős mértékben csökkenti. Nagy adagolási sebesség mellett ugyanis egyszerre viszonylag sok permanganát jut az oldatba, és mivel annak diffúziója korlátozott sebességű, a lokális permanganátfelesleg hatására a (2) reakció nagymértékben lejátszódhat. Ezért a HO_2-koncentráció végig a titrálás folyamán kicsiny marad, következésképpen az indukált bomlás is csupán alárendelt mértékben játszódhatik le.

2. A titrált oldat térfogatának emelése, ha az egyéb tényezőket konstans értéken tartottuk, az indukciós hiba növekedését eredményezte. Ezt a hatást oly módon értelmezzük, hogy állandó titrálási sebesség és erős keverés esetében az oldat térfogatának emelésével egyre kisebb lokális permanganátfelesleg áll rendelkezésre a (2) reakció lejátszódásához. Ezért a HO_2-gyök koncentrációja a térfogat növekedésének hatására egy darabig növekedhet. Ezen hatás ellenkezőjét különösen jól mutatják a 2. táblázatban közölt adatok, melyek szerint, ha a permanganát átmenetileg feleslegben van jelen, az indukciós hiba gyakorlatilag zérusra csökken.

3. A keverési sebesség növelésével az indukciós hiba növekszik. A keverési sebesség növelése a permanganát egyenletesebb eloszlását segíti elő, ezáltal a lokális permanganátkoncentráció csökken. A lokális koncentrációcsökkenés pedig a HO_2-gyök koncentrációjának növekedésére ad alkalmat. Mivel pedig a keverés sebességének növelésével a diffúzió sebessége nem növekedhet minden határon túl, egy bizonyos elég nagy keverési sebességtől kezdve az indukált bomlásnak is határértéket kell elérnie.

4. Úgy találtuk, hogy a savkoncentráció emelése a hibát csökkenti. A savak minőségének vizsgálata alapján a következő hatásossági sorrendet állapítottuk meg: $HClO_4 > HNO_3 > H_2SO_4 > H_3PO_4$, mely sorrend teljesen egybevág az említett savak erősségének sorrendjével. A sósav a fenti sorozatba azért nem illeszthető be, mert a kloridionok, amint erről később még szó lesz, specifikus hatással rendelkeznek. A savkoncentráció-emelés hatására előálló hibacsökkenés oly módon magyarázható, hogy az Os(VIII)—Os(VII)—Os(VI)-rendszerek potenciálja a hidrogénion-koncentráció növelésének hatására erősen pozitívvá válik, ami megnehezíti a (4) reakció alapján az OsO_4 regenerálódását. Emiatt csökken az OH-koncentráció, és így csökken az (5) reakció mértéke, azaz az indukciós hiba is.

5. Adataink szerint (9. táblázat) az indukciós hiba egyenletesen oszlik el a titrálás alatt. A titrálás vége felé megmutatkozó kismértékű csökkenés azzal magyarázható, hogy a hidrogén-peroxid koncentrációjának csökkenésével egyre kisebb mértékben játszódnak le a (4) és (5) reakciók.

6. Az indukciós hiba kinetikus természetét húzza alá az a körülmény, hogy a hidrogén-peroxid és az ozmiumsav koncentrációjának növelése egyaránt az indukált bomlás növekedését eredményezi.

7. Az indukált bomlás láncjellegének alátámasztását látjuk abban a megfigyelésünkben, hogy a szakaszosan végzett titrálás alkalmával (10. táblázat adatai, l. még a 4. táblázatban foglalt adatok közül azokat, amelyeknél a titrálás ideje nagyobb mint 4 perc; ezeknél a méréseknél ugyanis a permanganát cseppenként jut a meghatározandó oldatba) az indukciós hiba nagyobb, mint folyamatos titrálás esetében. Szakaszos titrálás vagy cseppenkénti permanganátadagolás esetében ugyanis a HO_2 és OH (illetve $OsO_4 \cdot HO$) láncvivők hatá-

[5] *J. H. Baxendale :* J. Chem. Soc. Spec. Publ., *1.* 40. 1954

[6] *P. B. Sigler* and *B. J. Masters :* J. Amer. Chem. Soc., *79.* 6353. 1957.

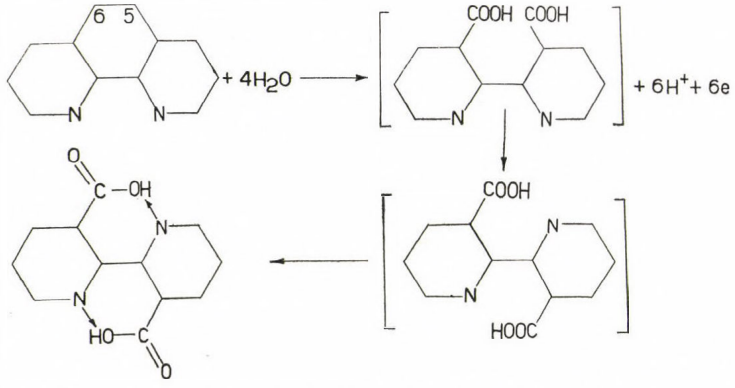
[7] *Csányi L.* és *Fülöp K. :* Magy. Kém. Folyóirat, *64.* 47. 1958.

[8] *Csányi L. :* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *21.* 35. 1959.

sára nagyobb mértékű indukciós hiba jöhet létre, mint folyamatos titrálás esetében, amikor a (2) kompeticiós reakció miatt az (1) reakcióban képződött HO_2-gyök koncentrációja az oldathoz folyamatosan jutó Ox hatására csökken.

Ugyancsak a reakció láncjellegét támogatja a tapasztalt halogenid és halogén inhibició is. A jodid-, bromid- és kloridionok, de a jód és bróm is, erősen csökkentik az indukciós hibát. A hibacsökkentés véleményünk szerint két okra vezethető vissza. A lényegesebb ok az, hogy az említett ionok a láncvivőkkel reagálván, azokat megsemmisítik. A halogenidionok főleg az OH- (illetve $OsO_4 \cdot HO$) gyökkel, a halogénmolekulák pedig a HO_2-gyökkel reagálnak. A hibacsökkenés másik oka az, hogy különösen a jodid- és a bromidionok, de a klorid is komplexeket képeznek az ozmiumsavval, és ezen keresztül csökkentik annak aktivitását. Mivel a fluoridionokat az említett intermedierek nem képesek oxidálni, a hibacsökkentő hatás fluorid jelenlétében elmarad. A fluoridionok jelenlétében tapasztalt hibanövekedés arra vezethető vissza, hogy — mert a hidrogén-fluorid gyenge sav — a lúgos kémhatású alkáli-fluorid hozzáadásakor a titrált oldat p_H-ja növekszik, és ezzel együtt nő a hiba is.

8. A cérium(IV)-szulfáttal végzett titrálások során tapasztalt kisebb mértékű indukciós hiba egyrészt arra vezethető vissza, hogy az (1) és (2) reakciók sebessége céri-szulfát esetében nagyobb, mint kálium-permanganátnál. A másik ok pedig az, hogy az indikátorként használt ferroin az indukált bomlást előidéző gyökökkel reakcióba lép, és így a láncvivők fogyasztásával inhibitor hatást fejt ki. A ferroinmolekulát felépítő, 1,10-o-fenantrolin-molekulában ugyanis az 5 és 6 szénatomok közötti kötés támadható a legkönnyebben. Ez a kötés az OH- (illetve $OsO_4 \cdot HO$) gyökök hatására felhasad, és továbboxidálódván karboxilcsoporttá alakul. Ily módon tehát 2,2′-dipiridil-3,3′-dikarbonsav keletkezik, amelyben a savas csoportok a cisz-helyzetből transz-helyzetbe átfordulván a bázikus nitrogénatomokkal belső sót képeznek, és ezáltal a komplexképző tulajdonság megszűnik:



A ferroin végpont előtt bekövetkező irreverzibilis oxidációjának itt vázolt útját kísérletesen is igyekeztünk bizonyítani. E célból összegyűjtöttük az indukciós reakció során keletkezett anyagot, és ezt a külön elkészített 2,2′-dipiridil-3,3′-dikarbonsav tulajdonságaival kromatográfiásan összehasonlítottuk. Az oxidációs termék kromatográfiás sajátságai az említett dikarbonsavéval kielégítően egyeznek, ezért kvalitatíven helytállónak látszik feltételezésünk. Mivel kvantitatív értékelésre az általunk követett módszer nem volt megfelelő, nem zárhatjuk ki azt, hogy az irreverzibilis oxidáció még előrehaladottabb oxidációs állapotban levő fenantrolintermékekhez is elvezet.

9. Az idegen ionok hatásának tanulmányozása során gyűjtött adatok szerint az alkáli-, az alkáliföldfémionok továbbá a cinkcsoport elemei, ólom-, alumínium-, szilikátionok az indukált bomlást nem befolyásolják. A berillium-, alumínium-, higany- és a szilikátionok esetében tapasztalt hibanövekedés véleményünk szerint szennyezéseknek tulajdonítható.

Az indukált bomlás jelentős növekedését általában azok az ionok idézik elő, amelyek a hidrogén-peroxid önbomlási reakciójának is jó katalizátorai. Ilyenek a vas(III), réz(II), ezüst(I), nikkel(II), mangán(II) stb.

A halogénionokon kívül a [ferri-cianid]-, valamint az uranilionok, a cérium(III), a króm(III) és a lantán(III) az indukciós hibát jelentős mértékben csökkentik. A [ferri-cianid] és az ozmium-tetroxid közötti kölcsönhatás optikailag kimutatható, és valószínűleg e komplexképződés miatt csökken a katalitikus aktivitás, nemcsak ebben a reakcióban, hanem pl. a cérium(IV) és az arzénessav közötti reakcióban is. A króm(III)-, lantán(III)-, cérium-(III)-ionok és feltehetően az uranilionok is kölcsönhatásba lépnek az ozmiumsavval, és így jön létre a katalitikus aktivitás csökkenése. E feltételezés alátámasztására közvetlen kísérleti bizonyítékaink még nincsenek, de valószínűnek tartjuk, hogy a polisavképzésre hajlamos ozmium éppen úgy, mint a polimolibdénsav a króm(III)-mal[9], stabilis komplexet képez az említett háromértékű ionokkal. E kérdés tisztázására spektrofotometriás méréseink folyamatban vannak.

Összefoglalás

Megfigyeltük, hogy az ozmium-tetroxid jelenléte a hidrogén-peroxid indukált bomlását idéző, ha a hidrogén-peroxidot egyekvivalenses reagensekkel [pl. $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_3$ stb.] oxidáljuk. Az indukált láncreakció tulajdonságait, mechanizmusát részletesen tárgyaljuk, és kitérünk az idegen ionok hatásának kérdésére is.

[9] *H. T. Hall* and *H. Eyring*: J. Amer. Chem. Soc., 72. 782. 1950.

Induced reactions within the peroxy compound, V. Investigation of the $H_2O_2-OsO_4-KMnO_4$ [or $Ce(SO_4)_2$] system. *L. Csányi, S. Kaszai* and *I. Molnár*

It has been observed, that the decomposition of hydrogen peroxide is induced if hydrogen peroxide is oxidized by 1-equivalent reagents (e. g. by potassium permanganate or cerium(IV) sulphate). The main features of this induced chain decomposition as well as the effects of foreign substances are described in detail.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VI. 30.

Megjegyzések a Holler- és Schwerdtfeger—McDorman-féle korróziósebesség-számítási módszerhez

NOVÁK MIHÁLY, HORVÁTH JÓZSEF és HIRES JÓZSEF

Az a törekvés, hogy az elektrokémiai korrózió sebességének meghatározására olyan módszert dolgozzanak ki, amely a korrózió folyamatának megszakítása nélkül ad felvilágosítást a pillanatnyi sebességértékre, több eljárásmódot eredményezett, és ezek a polarizációs görbék különböző paramétereit használják fel a korróziós áram meghatározására. Az egyik ilyen eljárást *Holler*[1], valamint *Schwerdtfeger* és *McDorman*[2] dolgozták ki, akik a polarizációs görbéken talált töréspontok, valamint a lineárisnak felvett polarizáló áram és a túlfeszültség összefüggése alapján, trigonometrikus úton a következő összefüggést állapították meg:

$$I_{korr.} = \frac{I_k \cdot I_a}{I_k + I_a}$$

ahol I_k a katódos, I_a pedig az anódos polarizációs görbén jelentkező töréspont áramértéke.

A módszer kidolgozása óta elvégzett vizsgálatokból és *Stern*[3] elméleti vizsgálataiból azonban az következik, hogy a polarizációs görbéken nincsenek töréspontok, vagy ha fellépnek is, csak látszólagosak, másrészt, hogy a lináris összefüggés az áram és a túlfeszültség között csupán a kezdeti szakaszra érvényes. Mindamellett *Stern* elmélete lehetőséget ad arra, hogy egy, a *Schwerdtfeger—McDorman*-féle formulához hasonló egyenletet vezethessünk le, amelynek egy speciális eseteként tárgyalható a *Schwerdtfeger—McDorman*-formula.

Mint *Stern* kimutatta[4], az alkalmazott polarizáló áram megadható a

$$I_{alk.} = I_{lk} - I_{la}$$

egyenlettel, amelyben I_{lk} a katódlokáláram, I_{la} az anódlokáláram, amelyekre érvényesek a

$$I_{lk} = I_{korr.} \cdot 10^{-\frac{\varepsilon}{\beta}}$$

és

$$I_{la} = I_{korr.} \cdot 10^{\frac{\varepsilon}{\beta}}$$

összefüggések, feltételezve, hogy $\beta_a = \beta_k$, ahol β a polarizációs görbe logaritmikus szakaszának meredeksége, ε a túlfeszültség.

Így $I_{alk.} = I_{korr.}\left(10^{-\frac{\varepsilon}{\beta}} - 10^{\frac{\varepsilon}{\beta}}\right)$

Átalakítva $I_{alk.} = I_{korr.}\left(e^{\frac{\varepsilon}{\beta}\ln 10} - e^{-\frac{\varepsilon}{\beta}\ln 10}\right)$

$$I_{alk,} = -2\, I_{korr.} \sin h \frac{\varepsilon}{\beta} \ln 10$$

és

$$\varepsilon = \frac{\beta}{\ln 10} \sin h^{-1}\left(\frac{I_{alk.}}{2\, I_{korr.}}\right)$$

Mivel

$$\sin h^{-1} X = X - \frac{1 \cdot X^3}{2 \cdot 3} + \frac{1 \cdot 3 \cdot X^5}{2 \cdot 4 \cdot 5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot X^7}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} + \ldots$$

$$\varepsilon = -\frac{\beta}{2 \ln 10} \cdot \frac{I_{alk}}{I_{korr.}} + \frac{\beta}{48 \cdot \ln 10} \cdot \frac{I_{alk.}^3}{I_{korr.}^3}$$

Ha csak az első tagot: $\frac{\beta}{2 \ln 10} \cdot \frac{I_{alk,}}{I_{korr.}}$ tekintjük, amely tehát a lineáris összefüggést adja meg $I_{alk.}$ és ε között, akkor, ha a katódos polarizáló áramot I_k-val és az anódos polarizáló áramot I_a-val jelöljük

$$\varepsilon_k = \frac{\beta}{2 \cdot \ln 10} \cdot \frac{I_k}{I_{korr.}}$$

$$\varepsilon_a = \frac{\beta}{2 \cdot \ln 10} \cdot \frac{I_a}{I_{korr.}}$$

Összegezve az anódos és katódos polarizáló áramokat (negatív előjelet nem véve figyelembe, mivel itt az áram abszolút értékére vagyunk kíváncsiak) kapjuk:

$$\frac{2{,}3\, \varepsilon}{\beta}\left(\frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_k}\right) = \frac{1}{I_{korr.}}$$

Abból azonban, hogy a kezdeti lineáris szakaszon belül nem tettünk megszorítást az I_k és I_a áramértékekre vonatkozóan az következik, hogy ezek az ε túlfeszültséggel együtt a kezdeti lineáris szakasz bármely összetartozó értékhármasa lehetnek. Ez nyilvánvalóvá válik a következő átalakításból:

$$\frac{2{,}3}{\beta}\left(\frac{\varepsilon}{I_a} + \frac{\varepsilon}{I_k}\right) = \frac{1}{I_{korr.}}$$

ahol $\frac{\varepsilon}{I}$ az ún. „polarizációs ellenállás", amely a kezdeti lineáris szakaszra jellemző állandó, így, ha $\frac{\varepsilon}{I_a} = K_a$, és $\frac{\varepsilon}{I_k} K_k$

$$\frac{2{,}3}{\beta}(K_a + K_k) = \frac{1}{I_{korr.}}$$

[1] *H. D. Holler:* J. Electrochem. Soc., *97.* 277. 1950.
[2] *W. J. Schwerdtfeger* and *O. N. McDorman:* J. Electrochem. Soc., *99.* 407. 1952.
[3] *M. Stern* and *A. L. Geary:* J. Electrochem. Soc., *104.* 56. 1957.
[4] *M. Stern:* Corrosion, *14.* 440. 1958.

A kezdeti lineáris szakasz meredeksége pedig bármely, a lineáris szakaszon levő pontból számolva ugyanakkora.

A Holler- és Schwerdtfeger—McDorman-formula a

$$\frac{2{,}3\,\varepsilon}{\beta}\left(\frac{1}{I_k}+\frac{1}{I_a}\right)=\frac{1}{I_{korr.}}$$

egyenlet határértékeként adható meg, ha $\frac{2{,}3\,\varepsilon}{\beta}=1$. Ez az eset pedig akkor áll elő, ha — katódpolarizációt tekintve —

$$I_k = I_{korr.}\cdot 10^{-\frac{\varepsilon}{\beta}}$$

$$\frac{I_k}{I_{korr.}} = e^{-\frac{\varepsilon}{\beta}\ln 10}$$

$$\frac{I_k}{I_{korr,}} = e$$

azaz, ha a külső polarizáló áram értéke e-szerese a korróziós áramnak. Ez áramérték azonban már a kezdeti lineáris szakaszból az ezt követő logaritmikus szakaszba való átmenet területére esik, és nehezen határozható meg.

Természetesen a

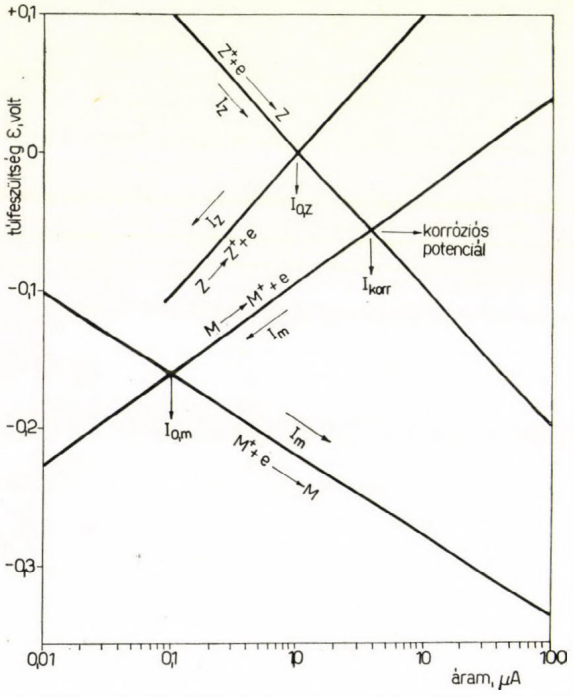
$$\frac{2{,}3\,\varepsilon}{\beta}\left(\frac{1}{I_k}+\frac{1}{I_a}\right)=\frac{1}{I_{korr.}}$$

egyenlet a sorbafejtésnél tett egyszerűsítő feltételek miatt nem ír le minden esetet pontosan, csupán azokat, amelyekre érvényesek ezek a feltételek. Ha például az 1. ábrán látható rendszert tekintjük, amelynél $\beta_a = 0{,}06$ és $\beta_k = 0{,}1$, valamint $\frac{\varepsilon}{I} = 0{,}004$, és ha a két β érték számtani középértékével számolunk, akkor az így kapott $I_{korr.} = 4{,}35\ \mu A$, azaz kb. 9%-kal tér el a tényleges $4\,\mu A$-es korróziós áramtól. Ha $\beta_a = \beta_k$, a hiba 0%-ra csökken.

Az előző levezetéssel nemcsak a Schwerdtfeger—McDorman-formulát építettük be a Stern-elméletbe, hanem sikerült összefüggést találni arra az esetre is, mikor $\beta_k = \beta_a$, $\frac{\varepsilon}{I_a} \neq \frac{\varepsilon}{I_k}$, és ezzel mintegy a *Stern* által megadott

$$\frac{\varepsilon}{I} = \frac{\beta_a\cdot\beta_k}{2{,}3\cdot I_{korr.}(\beta_a+\beta_k)}$$

kiegészítő egyenletét találtuk meg.



1. ábra

Túlfeszültség és áramsűrűség közötti összefüggés két egyidejűleg lejátszódó elektrokémiai reakcióból összetevődő korrodeáló elektródrendszer esetén

$\overrightarrow{I_z}$ és $\overrightarrow{I_m}$ — redukciós irányban folyó áram Z és M anyag esetén

$\overleftarrow{I_z}$ és $\overleftarrow{I_m}$ — oxidációs irányban folyó áram Z és M anyag esetén

$I_{o,z}$ és $I_{o,m}$ — kicserélődési áramok,

$I_{korr.}$ — korróziós áram

Összefoglalás

A korróziósebességnek lineáris polarizáció adatokból történő meghatározására *Holler*, valamint *Schwerdtfeger* és *McDorman* által kidolgozott eljárást beépítettük a Stern-féle elméletbe. Ezen elmélet alapján új egyenletet dolgoztunk ki a korróziósebesség meghatározására.

Remarks on the methods for determining corrosion rates developed by Holler, Schwerdtfeger and McDorman. *M. Novák, J. Horváth* and *J. Hires*

The method for determining corrosion rates from linear polarization data, developed by *Holler* and *Schwerdtfeger* and *McDorman* respectively has been incorporated into the theory of *Stern*. On the basis of this theory a new equation for corrosion rate determinations has been developed.

Szegedi Tudományegyetem Általános- és Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VII. 26.

Kísérletek 1-fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propanol-1 előállítására

ECSERY ZOLTÁN és MÜLLER MIKLÓSNÉ

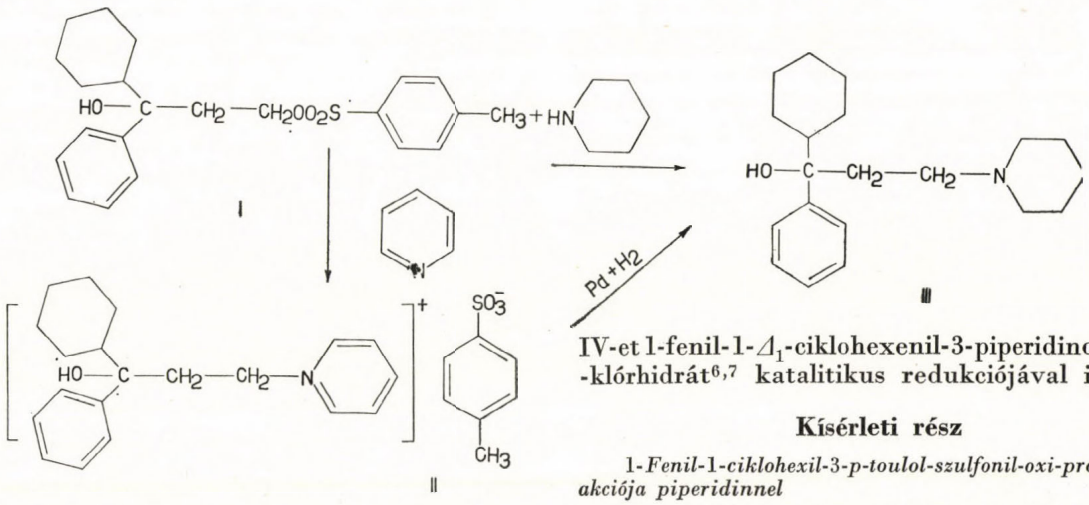
Az 1-fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propanol-1-klórhidrátot (III) a gyógyászatban a Parkinson-kór gyógyszereként alkalmazzák[1]. Előállítása a 3-N-piperidino-propiofenonnak ciklehexil-magnézium-halogeniddel való reagáltatásával[2] (maximálisan

[1] *M. Negwehr :* Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma. 430. o. Akademie-Verlag Berlin 1961.

[2] *A. W. Ruddy* and *J. S. Buckley :* J. Amer. Chem. Soc., *72*. 718. 1950. 2 680 115. sz. USA szabadalom, 646 198. sz. angol szabadalom, A 674/53. sz. japán szabadalom.

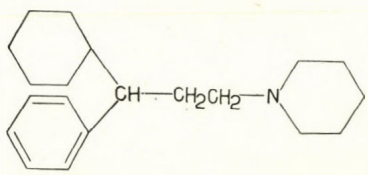
41%-os kitermelés), az 1,1-difenil-3-piperidino-propanol katalitikus redukciójával[3], a 3-piperidino-propionsav-észternek fenil-magnézium-bromid és ciklohexil-magnézium-bromid keverékével való reagáltatásával[4] történik. Előállították továbbá 1-fenil-ciklohexil-3-klór-propanolnak és piperidinnek a melegítésével is[4].

Azt találtuk, hogy csaknem kvantitatív kitermeléssel lehet az 1-fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propanol-1-et előállítani, ha 1-fenil-1-ciklohexil-3-p-toluol-szulfonil-oxi-propanol-1-et[5] (I) melegítünk piperidinnel. A reakciót előnyösen piperidin feleslegben 100—120 C°-on hajtjuk végre, majd a feleslegben alkalmazott piperidint vákuumdesztillációval távolítjuk el.



Minthogy a piridin hidrogénezése piperidinné csak magasabb hőfokon és nyomás alatt hajtható végre, viszont az N-alkil-piridinium kvaterner sók már normál nyomáson piperidinszármazékká hidrogénezhetők, I-nek piridinnel való melegítésével előállítottuk a 3-fenil-3-ciklohexil-3-hidroxi-propil-piridinium-p-toluol-szulfonátot (II, mely alkohol—éter elegyből kristályosodó jól definiált vegyület, és ennek normál nyomáson való katalitikus hidrogénezésével jó kitermeléssel kaptuk a kívánt III-at.

Megpróbáltuk III-at 1 fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propánból[6] (IV) is előállítani. Először a



IV

vegyület 1-es szénatomjának halogénezését kíséreltük meg a következőképpen: megvilágítás mellett brómmal brómoztuk, 5,5-dimetil-1,3-dibróm-hidantoinnal reagáltattuk, szulfuril-kloriddal klóroztuk, de minden esetben a változatlan kiindulási anyagot kaptuk vissza. Hasonló eredményhez jutottunk akkor is, ha ólom-peroxiddal jégecetes közegben vagy kálium-permanganáttal savanyú vizes közegben kíséreltük meg a vegyület oxidálását.

IV-et a 682 261. sz. angol szabadalom szerint állítottuk elő azzal a módosítással, hogy a fenil-ciklohexil-aceto-nitrilt nátrium-amid-felesleg jelenlétében xilol—benzol elegyben forraltuk 2-piperidino-etil-kloriddal és hosszabb reakciós időt alkalmaztunk. Így mindjárt lehasadt a nitrilcsoport, és egy lépésben megkaptuk a IV-et. Előállítottuk a IV-et 1-fenil-1-Δ_1-ciklohexenil-3-piperidino-propán-klórhidrát[6,7] katalitikus redukciójával is.

Kísérleti rész

1-Fenil-1-ciklohexil-3-p-toulol-szulfonil-oxi-propanol-1 reakciója piperidinnel

0,39 g 1-fenil-1-ciklohexil-3-p-toluol-szulfonil-oxi-propanolt és 2,2 ml piperidint 5 órán át melegítünk 110—120 C°-on. Utána vákuumban szárazra pároljuk, és a maradékot benzolban és 20%-os szódaoldatban intenzív keverés közben feloldjuk. A vizes szódás részt elválasztjuk a benzolos oldattól, majd a benzolos részt kirázzuk 5×20 ml vízzel. Ezután a benzolos oldatot neutrális nátrium-szulfáton megszárítjuk, a benzolt ledesztilláljuk és a maradékot vákuumban állandó súlyig szárítjuk.

Súlya: 0,301 g, sárgás kristályok, op.: 114—115 C°.

Metilalkoholból átkristályosítva: op.: 116 C°. Klórhidrát op.: 250 C°.

Autentikus III-mal nem ad op.-depressziót.

3-Fenil-3-ciklohexil-3-hidroxi-propil-piridinium-p-toluol-szulfonát előállítása

1 g (0,00258 mól) 1-fenil-1-ciklohexil-1,3-propándiol-3-p-toluol-szulfonsav-észtert 0,206 ml (0,00258 mól) absz. piridinben 8 órán át 85—90 C°-on melegítünk. Színtelen gyantás terméket kapunk, mely eldörzsölésre kristályosodik. Súlya: 1,17 g (97%) fehér kristályok.

A terméket 1 rész alkohol, 10 rész éter elegyéből átkristályosítva 0,95 g II-t kapunk. Op.: 144—145 C°.

Analízis:

Számított:	C: 69,4%,	H: 7,07%,	N: 3,0%,	S: 6,87%
Talált:	C: 69,0%,	H: 7,07%,	N: 3,1%,	S: 7,1%
	69,1%,	6,96%,	3,2%,	6,9%

3-Fenil-3-ciklohexil-3-hidroxi-propil-piridinium-p-toluol-szulfonát hidrogénezése

0,9 g II-t feloldunk 30 ml absz. etanolban, 0,9 g 10% Pd-tartalmú csontszenes palládium katalizátort teszünk hozzá, és hidrogénatmoszférában rázzuk 3½ órán keresztül. Ezután leszűrjük a katalizátort, és a szüredéket vákuumban szárazra pároljuk. A maradékhoz 20 ml 20%-os szódaoldatot és 20 ml

[3] *D. W. Adamson, P. A. Barrett* and *S. Wilkinson:* J. Chem. Soc. (London), *1951.* 52.

[4] *H. Pfanz* und *E. Jasmann:* Arch. der Pharm. u. Ber. der Deutsch. Pharm. Ges., *291.* 36. 1958.

[5] *M. Harfenist* and *E. Magnien:* J. Amer. Chem. Soc., *78.* 1060. 1956.

[6] *A. W. Ruddy:* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 4096. 1951. 682 261. angol szabadalom.

[7] *M. Jackman, F. C. Nachod* and *S. Archer:* J. Amer. Chem. Soc., *72.* 716. 1950.

benzolt adunk, majd addig kevergetjük, míg feloldódik. A két fázist elválasztjuk, és a benzolos részt 2×20 ml vízzel kimossuk, majd neutrális nátrium-szulfáton megszárítva bepároljuk. Maradék 0,58 g fehér kristályos anyag, op.: 103—109 C°.

5 ml metanolból átkristályosítva 0,42 g, op.: 116 C°. Klórhidrát op.: 250 C°. Autentikus III-mal nem ad depressziót.

1 *Fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propán előállítása*

a) 30 g fenil-ciklohexil-acetonitrilt 64 ml 50%-os xilolos nátrium-amid szuszpenzióval melegítünk fél óráig 65 C°-on. Majd 30 C°-ra hűtjük, és 27 g 2-piperidino-etil-klorid-klórhidrátot adunk hozzá keverés közben. Az elegy egészen forrásig melegszik. Utána 6 órát forraljuk keverés közben visszacsepegő hűtővel, majd lehűtjük, és óvatosan 100 ml vizet adagolunk hozzá. Ezután a két fázist elválasztjuk, a szerves részt vízzel kimossuk, nátrium-szulfáton megszárítjuk és bepároljuk. A maradék gyantás anyagot 10%-os sósavval elkeverjük, majd 10 órai állás után a kivált kristályokat szűrjük, vízzel mossuk és szárítjuk. Termék 25 g, op.: 220 C°. Alkoholból átkristályosítva op.: 228—229 C°.

Analízis:
Számított N: 4,36%
Talált N: 4,55%

A tiszta klórhidrátból bázist felszabadítva op.: 48 C°.

b) 1 g 1-fenil-1-$\Delta_1$ciklohexenil-3-piperidino-propán-klórhidrátot feloldunk 20 ml alkoholban, hozzáadunk 0,1 g 10% Pd-tartalmú csontszenes palládium katalizátort, s hidrogénáramban rázzuk. 3 óra 50 perc alatt 72,5 ml normál térfogatú hidrogén fogy. A katalizátort ezután kiszűrjük, és az alkoholos oldatot szárazra pároljuk. Fehér kristályos anyagot kapunk, op.: 220—221 C°.

Alkoholból átkristályosítva op.: 228—229 C°, az a) eljárás szerint készült anyaggal nem ad depressziót.

Összefoglalás

1-Fenil-1-ciklohexil-3-toluol-szulfonil-oxi-propanol-1-et piperidinnel reagáltatva csaknem kvantitatív kitermeléssel állítottuk elő az 1-fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propanol-1-et (III). Piridinnel melegítve a fenti toluol-szulfonsav-észtert a 3-fenil 3-ciklohexil-3-hidroxi-propil-piridinium-p-toluol-szulfonátot kaptuk, melynek hidrogénezésével szintén III-hoz jutottunk. Az 1-fenil-1-ciklohexil-3-piperidino-propánból (IV) III előállítására végzett oxidációs és halogénezési kísérletek eredménytelenek voltak. IV-et egy lépésben állítottuk elő fenil-ciklohexil-acetonitrilből és 2-piperidino-etil-kloridból nátrium-amid-felesleg jelenlétében, valamint 1-fenil-1-Δ_1-ciklohexenil-3-piperidino-propán-klórhidrát katalitikus hidrogénezésével.

Untersuchungen zur Herstellung von 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-piperidino-propanol-1. *Z. Ecsery* and *E. Müller*

1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-toluolsulfonyloxy-propanol-1 liessen wir mit Piperidin reagieren, auf welche Weise wir mit fastquantitativer Ausbeute das 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-piperidino-propanol-1 (III) hergestellt haben. Nach Erwärmen des oben erwähnten p-Toluol-sulfonsäureesters mit Pyridin erhielten wir 3-Phenyl-3-cyclohexyl-3-hydroxypropyl-pyridinium-p-toluolsulfonat, nach dessen katalytischer Hydrierung gelangten wir ebenfalls zur III. Die zur Herstellung von III aus 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-piperidino-propan (IV) durchgeführte Oxydations- und Halogenierung-Experimente waren erfolglos. IV wurde aus Phenyl-cyclohexyl-acetonitril und 2-Piperidino-äthyl-chlorid in Gegenwart von überflüssigem Natriumamid und aus 1-Phenyl-1-Δ_1-cyclohexenyl-3-piperidino-propan-hydrochlorid mit katalytisch erregtem Wasserstoff in einer Operation dargestellt.

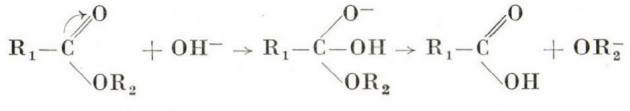
Budapest, Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára.

Érkezett: 1962 VIII. 15.

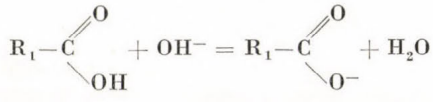
Az ortohangyasav-etilészter vizsgálata

BARCZA LAJOS és BURGER KÁLMÁN

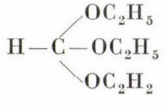
Az ortosav-észterek (különösen az ortohangyasav-észterek) az általánosan használt észtermeghatározási módon[1] nem határozhatók meg. Vizsgálataink szerint az ortohangyasav-etilészter lúgosan még extrém körülmények között leforrasztott ampullában, több órás melegítés után) sem határozható meg. Az észterek lúgos hidrolízisénél ugyanis a nukleofil hidroxidion az észter elektrofil karbonilcsoportján támad:







ezzel szemben az ortohangyasav-etilészter:



szabad karbonilcsoportot nem tartalmaz. Az ortosav-észterek tehát csupán elnevezésükben észterek, valójában acetálok. Az acetálok és éterek oxigéncsoportjai viszont ugyancsak nukleofil jellegűek, tehát ezek a vegyületek lúgosan nem hidrolizálhatók, és vízzel szemben szobahőmérsékleten meglehetősen ellenállók.

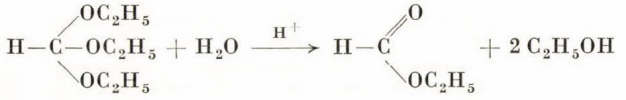
Az ortohangyasav-észterek az acetálokhoz hasonlóan[2] kvantitatíve csak savas hidrolízis után határozhatók meg. Mivel azonban ezek az észterek vízzel nem elegyednek, vizes savoldattal a hidrolízis lassan halad, emellett az eredmények értékeléséhez az alkalmazott sav pontos mennyiségét is ismerni kell.

[1] Pl. *Houben—Weyl:* Methoden der org. Chemie II. Analytische Methoden, 942 o. G. Thieme Verl., Stuttgart 1953.

[2] Id. m.: 422. o.

Az előbbi meggondolások alapján azonban várható, hogy víz jelenlétében az ortohangyasav-etilészter, ortohangyasav-észterben is oldódó sav hatására bomlani fog. Már előkísérleteink bebizonyították, hogy a vízzel nem elegyedő ortohangyasav-etilészter még makroméretben is (10 ml) azonos mennyiségű víz jelenlétében már egy csepp jégecet hatására erős felmelegedés közben elegyedik a vízzel. A keletkező elegy lúgos titrálása során megállapítottuk, hogy a reakció során szabad sav és könnyen szappanosítható észter keletkezett.

Kimutattuk, hogy ez a sav hangyasav, és a mellette levő észter hangyasav-etilészter. A reakciót tehát a következő egyenlettel szemléltethetjük:



illetve a keletkezett hangyasav-etilészter részben elhidrolizál:

$$HCOOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow HCOOH + C_2H_5OH$$

Vizsgálataink szerint az ortohangyasav-észter—víz arányt erősen a víz javára eltolva, a forrás hőmérsékletén a fenti reakció sav távollétében is végbemegy. Ilyenkor nyilvánvalóan a víz disszociációja során keletkező hidrogénionok koncentrációja elegendő a reakció megindításához.

Mindezek alapján az ortohangyasav-etilészter meghatározható akár a teljes bomlást követő hangyasavméréssel, akár a belőle keletkezett hangyasav-etilészter elszappanosításával. Mindkét megoldás körülményeit tisztáztuk, ezt megelőzően azonban ismertetjük az ortohangyasav-etilészter szennyeződéseinek kimutatására kidolgozott eljárásainkat.

I. Vizsgálati módszerek az ortohangyasav-etilészter szennyeződéseire

1. *Szabad hangyasav meghatározása*

Hangyasav jelenlétének vizsgálata két szempontból is lényeges. Az egyik az, hogy szabad sav jelenlétében az ortohangyasav-etilészter már víznyomok jelenlétében is bomlana hangyasav-etilészter és alkohol, illetve további hangyasav keletkezése közben. Másrészt az esetleges hangyasavtartalmat a későbbi mérések során figyelembe kell venni.

A minták esetleges szabad hangyasavszennyezésének meghatározására kb. 0,2 g mintát alkoholban oldunk, és az oldatot fenolftalein mellett lúggal megtitráljuk.

A vizsgált minták szabad savszennyezést nem tartalmaztak, ezért további modellkísérleteinkhez az előbbi alkoholos oldathoz ismert mennyiségű kevés hangyasavat mértünk, és megállapítottuk, hogy az az ajánlott módon meghatározható.

2. *Szabályos hangyasav-etilészter-szennyeződés kimutatása*

Bár a hangyasav-etilészter az ortohangyasav-etilésztertől erősen eltérő forráspontja alapján a gyártás folyamán könnyen elválasztható, azonban víznyomok jelenlétében utólag képződhet.

A kimutatás alapja az ortohangyasav-etilészter és a hangyasav-etilészter igen eltérő hidrolízissebessége. (Ez a különbség azonban a várhatóan igen eltolt arányok miatt meghatározásra már nem használható fel.)

A kimutatásnál 50 ml-es üvegdugós Erlenmeyer-lombikba 10—15 ml frissen kiforralt és lehűtött desztillált vizet öntünk, 1—2 csepp fenolftaleinoldatot és 1 csepp 0,1 n nátronlúgot cseppentünk hozzá. A vörös színű oldathoz kb. 0,2 g (16—18 csepp) anyagot mérünk, és a keveréket fél percig rázzuk. A vizes fázis valódi észterek (és szabad sav) távollétében legalább öt percig megtartja színét.

E módszerrel hangyasav-etilésztert a mintákban nem találtunk. (Egyben ismét bizonyítottuk, hogy hangyasavszennyezés sincs.)

3. *Kloroform kimutatása*

Az ortohangyasav-etilészter kloroformtartalmát teljes elszappanosítás után kloridként lehet kimutatni. A kloroform elszappanosítására az V. Magyar Gyógyszerkönyv módszerét[3] alkalmaztuk, 4 órás reakcióidővel. A vizsgált mintákban kloroformot sem találtunk.

II. Az ortohangyasav-etilészter meghatározása a teljes bontás után keletkezett formiát mérése alapján

Az ortohangyasav-etilésztert ecetsavval hidegen bontottuk, majd a keletkezett hangyasav-etilésztert lúgosan hidrolizáltattuk. A keletkezett formiátot bróm-klórral mértük.

A bróm-klóros hangyasavmérés feltételeit előző munkánkban[4] behatóan vizsgáltuk, itt csupán felhívjuk a figyelmet ezeknek a körülményeknek (p_H, BrCl-felesleg stb.) gondos betartására. A mérést az etilalkohol nem zavarja.

Kémszerek:

Jégecet (krómsaválló),
2 n nátronlúg.
0,1 n bromát-bromid oldat (analitikai pontossággal lemért 2,7835 g kálium-bromátot és 3,9670 g kálium-bromidot oldunk 1000,0 ml-re).
Kristályos nátrium-acetát.
20%-os sósav (desztillált).
Kálium-jodid.
0,1 n nátrium-tioszulfát-mérőoldat.
Keményítő indikátor (1%-os keményítő oldat, 0,1% szalicilsavval lebontva, illetve tartósítva).

Kb. 0,5—0,6 g mintát analitikai pontossággal 50,0 ml-es mérőlombikba mérünk, 5 csepp jégecetet és kb. 1 ml vizet adunk hozzá. A reakcióelegyet addig rázogatjuk, míg a két fázis már nem válik el, és a reakcióelegy feltisztul (kb. 1—2 perc). A lombikot vízzel jelig töltjük. E törzsoldat 5,00 ml-es részletét Schulek-féle brómozólombikba mérjük, 20 ml 2 n nátronlúgot adunk hozzá, és szobahőmérsékleten kb. 1 óra hosszat állni hagyjuk. Ezután annyi bromidtartalmú bromátmérőoldatot adunk hozzá, hogy a sósavas savanyítás hatására keletkező bróm-klór 100%-nál nagyobb feleslegben legyen jelen. (Az itt leírt méretben végzett analízis esetén 20,0 ml

[3] V. Magyar Gyógyszerkönyv. Budapest 1954. I. 119. o.
[4] *Schulek E., Burger K.* és *Gaizer F.*: Acta Pharm. Hung., *31.* 241. 1961.

mérőoldat szükséges.) 5—6 ml 20%-os sósavval savanyítunk, majd 5 perc múlva a brómozólombik csapos feltétjén keresztül 2,5 g kristályos nátrium-acetátot tartalmazó oldatot engedünk a lombikba. 10 perc várakozás után hasonló módon kb. 0,2 g kálium-jodidot tartalmazó frissen készített kálium-jodid-oldatot engedünk a reakcióelegybe és további 5 ml 20%-os sósavat. A kivált jódot kb. 2 perc múlva 0,1 n nátrium-tioszulfát-mérőoldattal megtitráljuk.

1 ml 0,1 n bróm-klór mérőoldat 7,41 mg ortohangyasav-etilésztert mér.

III. Az ortohangyasav-etilészter meghatározása a bontás során keletkező hangyasav-etilészter elszappanosításával

Mint már említettük, a víz forráshőmérsékletén az ortohangyasav-etilészter víz hatására gyorsan bomlik. Kevés hangyasav mellett fő tömegében hangyasav-etilészter keletkezik. A hangyasav-etilészter könnyen szappanosodik, s a többi észterhez hasonlóan ezen az alapon egyszerűen meghatározható.

A módszerrel kapcsolatban a következőkre hívjuk fel a figyelmet:

a) Mivel a keletkező hangyasav-etilészter meglehetősen alacsony forráspontú anyag (fp. = 54,4°) a vizes forralásnál jó hatású visszafolyó hűtőről kell gondoskodni.

1. táblázat

Lemért minta, mg	Fogyott 0,1 n BrCl-mérőoldat, ml		Talált ortohangyasav-etilészter, mg	Hatóanyag-tartalom, %
	egyenként	ké.		
58,92	7,82 7,78 7,86	7,82	57,98	98,4
47,66	6,27 6,31 6,32 6,30	6,30	46,71	98,0
61,92	8,30 8,32 8,16 8,26	8,26	61,18	98,8
58,50	7,69 7,73 7,71	7,71	57,10	97,6

Középérték: 98,2%

2. táblázat

A minta mennyisége, mg	Hozzámért 0,1 n nátronlúg, ml	A lúgfeleslegre fogyott 0,1 n HCl, ml	Talált ortohangyasav-etilészter		
			mg	%	középérték
76,6		5,63	75,58	98,67	
83,3		5,20	81,95	98,37	
72,6		5,88	71,88	99,01	
85,2		5,04	84,32	98,97	
81,8	10,73	5,43	80,47	98,37	98,70
75,9		5,68	74,84	98,60	
73,8		5,82	72,77	98,60	
75,3		5,71	74,40	98,80	
77,6		5,55	76,77	98,93	

b) Még jó hűtés esetén sem célszerű az adott (2 perces lebontási időt túllépni, ugyancsak a hangyasav-etilészter-veszteségek elkerülése érdekében.

c) A keletkezett észter elszappanosításánál a lúgot kb. 100% feleslegben kell alkalmazni.

A módszer leírása

Kémszerek :

0,1 n nátronlúg,
0,1 n sósavoldat,
1%-os alkoholos fenolftaleinoldat.

Kb. fél m hosszú golyós visszafolyós hűtőhöz csiszolattal csatlakozó 50 ml-es gömblombikban, melynek külön becsiszolt dugója is van, a vizsgálandó anyag 0,07—0,08 g-os mennyiségét analitikai pontossággal mérjük, majd a hűtőhöz erősítjük. A csiszolatot vízzel nedvesítjük meg, a lombikba a forráselmaradás meggátlása érdekében néhány üveggyöngyöt vetünk. Ezután a hűtőn keresztül 10 ml frissen kiforralt és lehűtött vizet öntünk a lombikba, és tartalmát kis lánggal a forrás megkezdésétől számított két percen át élénken forraljuk, gondoskodva a visszafolyó hűtő erős hűtéséről. 2 perc múlva a lombik hűtésével egy időben 10,00 ml 0,1 n nátronlúgot csurgatunk az elegyhez a hűtőn keresztül. A hangyasav-etilésztert újabb 5 perces forralással elszappanosítjuk, majd az egész rendszer rázogatása közben a hűtőt ötször 4 ml frissen kiforralt és lehűtött desztillált vízzel leöblítjük. A lúg feleslegét a lombikban néhány csepp fenolftaleinoldat indikálása mellett 0,1 n sósavoldattal mérjük.

1 ml 0,1 n nátrium-hidroxid-oldat 14,82 mg ortohangyasav-etilésztert mér.

Egy ortohangyasav-etilészter minta analízisének részletes adatait az 1. és 2. táblázatban ismertetjük.

Összefoglalás

Az ortohangyasav-etilészter — mint ortosavészter — kémiai tulajdonságaiban nem az észterekhez, hanem az acetálokhoz hasonlít, így lúgosan nem szappanosítható. Megállapítottuk azonban, hogy ecetsavtól (víz jelenlétében) vagy forró víztől szabályos hangyasav-észterré bomlik. Ez a vegyület már meghatározható észterként, vagy teljes lúgos hidrolízise után a keletkezett hangyasav alapján, bróm-klórral.

Analytische Untersuchungsmethoden des Ortho-Ameisensäure-Äthylesters. *L. Barcza* und *K. Burger*

Die Orthosäureester und so auch das Äthylester der Orthoameisensäure benehmen sich in ihren Reaktionen als Azetale, können darum mit Lauge nicht hydrolysiert werden.

Es wurde festgestellt, daß in der Anwesenheit von Wasser auf die Wirkung von Essigsäure, oder auch von siedendem Wasser das Äthylester der Orthoameisensäure auf Äthylalkohol und normale Ameisensäureäthylester zerfällt. Letzteres kann mit Lauge leicht hydrolysiert werden.

So kann das Äthylester der Orthoameisensäure nach Überführung in das normale Ester hydrolytisch, oder am Grund der nach der Hydrolyse entstandenen Ameisensäure mit Brommonochlorid Maßlösung oxydimetrisch bestimmt werden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VIII. 9.

A katalizátor és a reagáló atomok között létrejövő kötések energiájának kinetikus meghatározási módszere

TÉTÉNYI PÁL, SCHÄCHTER KLÁRA és BABERNICS LAJOS

A katalizátor kiválasztásának elmélete[1] szempontjából a katalizátor felülete és a reagáló molekulák atomjai között a katalitikus reakció során létrejövő kötések energiájának ismerete rendkívül nagy fontosságú. Ezen értékek segítségével — a felületi komplex szerkezetének ismeretében — előre kiszámítható a különböző katalitikus reakciók aktiválási energiájának értéke.

A kötési energiák értékét termokémiai úton különböző fémek oxidja, hidridje és karbidja esetében meghatározták. Ezek az értékek azonban eltérőek a felületi atomok és a reagáló molekulák O-, H- és C-atomjai között kialakuló kötések energiájának értékétől, és — bár segítségükkel különböző reakciók aktiválási energiáját sok esetben sikeresen számították ki [2, 3] — a katalitikus reakciók jellemzésére nem elegendőek, nem adnak magyarázatot például a készítési mód által a katalizátor aktivitásában előidézett változások okaira.

A reagáló molekula és a katalizátor atomjai között kialakuló kötések energiájának meghatározására szolgáló kinetikus módszer[1] lehetővé teszi a *felületi* atomok által létrehozott kötések energiájának meghatározását. Előbbi közleményeinkben[4,5] beszámoltunk a Me—H, Me—C és Me—O kötések meghatározásáról nikkel- és platinakatalizátorok esetében. Ezen értékek kiszámítása a ciklohexán és alkohol dehidrogénezésének aktiválási, valamint a hidrogén adszorpciós energiája és a kötési energia értékek közötti, alábbi összefüggések felhasználásával történt :

$$-\frac{4}{3}\varepsilon_1 = 2\,Q_{HMe} + Q_{CMe} + Q_{OMe} - Q_{CH} - Q_{OH} \qquad (1)$$

$$-\frac{4}{3}\varepsilon_2 = 2\,Q_{HMe} + 2\,Q_{CMe} - 2\,Q_{CH} \qquad (2)$$

$$\Delta H_{H_2} = 2\,Q_{HMe} - Q_{HH} \qquad (3)$$

ahol ε_1 és ε_2 az izo-propilalkohol illetve a ciklohexán dehidrogénezésének aktiválási energiája, ΔH_{H_2} pedig a hidrogén adszorpciós hője. A különböző Q_{xy} kötési energia értékek közül a Q_{CH}, Q_{OH} és Q_{HH} értékek táblázatból ismertek. A többi három kötési energia érték, amelyek a hidrogén, az oxigén és a szén, valamint a katalizátor felületének atomjai között létrejött kötéseket jellemzik, a három egyenletből kiszámítható. A módszer segítségével kapott értékeket az 1. táblázat tünteti fel.

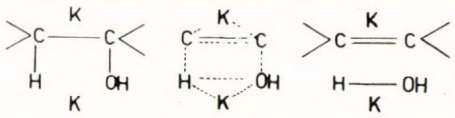
Az ismertetett módszer helyességének, a kapott kötési energia értékek használhatóságának ellenőrzésére vizsgáltunk egy további reakciót, tercier butilalkohol dehidratálását nikkel- és platinakatalizátoron. Az irodalom alkoholok fémeken történő dehidratálására nézve kevés adatot tartalmaz, a fémek általában mint dehidrogénező katalizátorok ismeretesek és használatosak, miután alacsony hőmérsékleten elsősorban a különböző alkoholok dehidrogéneződése játszódik le. Terc-butilalkohol esetében azonban a dehidrogénezés nem lehetséges, e körülmény folytán ez az alkohol igen alkalmas a dehidratálási folyamat szelektív vizsgálatára.

1. táblázat

A kinetikus módszerrel megdatározott kötési energia értékek nikkel- és platinakatlizátorok esetében

Me \ X	H	O	C
Ni	64,1	39,0	19,9
Pt	65,6	33,6	13,5

Az alkoholdehidratálás a katalízis multiplett elmélete értelmében a következőképpen írható fel :[6]



ahol K szimbolizálja a katalizátor atomjait. Megjegyzendő, hogy a multiplett elmélet értelmében a reakcióséma felírásakor tulajdonképpen a katalizátor felületének még két atomja feltüntetendő, — mégpedig a katalitikus folyamat eredményeképpen felszakadó kötések mentén — csak ilyen módon képzelhető ugyanis el a mikroszkópikus reverzibilitás feltételének teljesülése[7].

A feltüntetett reakcióséma alapján a heterogén katalitikus alkoholdehidratálás energiagátját fémkatalizátorok esetében a következő kifejezések adják meg :[1]

$$E' = 2\,Q_{CMe} + Q_{HMe} + Q_{OMe} - Q_{CH} - Q_{CO} \qquad (4)$$

amennyiben a felületi komplex képződése a sebességmeghatározó lépés, és

$$E'' = -2\,Q_{CMe} - Q_{HMe} - Q_{OMe} + Q_{OH} + Q_{C=C} \qquad (5)$$

amennyiben a felületi komplex bomlása a sebességmeghatározó.

A (4) és (5) egyenletek alapján kiszámítható az alkoholdehidratálás energiagátja. A számításhoz szükséges értékeket a fémfelület és a reagáló

[1] *A. A. Balandin :* Zs. Obscsej Himii, *16.* 793. 1946.
[2] *A. A. Balandin :* Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, *97.* 667. 1954.
[3] *A. A. Balandin, A. A. Ponomarjov :* Zs. Obscsej Himii, 26. 1146. 1956.
[4] *Tétényi P., Babernics L.* és *Schächter K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *66.* 378. 1960.
[5] *Tétényi P., Babernics L.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., közlésre leadva.
[6] *A. A. Balandin :* Acta Physicochimica URSS, *2.* 345. 1935.
[7] *A. A. Balandin:* Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, *97.* 449. 1954.

molekulák atomjai közötti kötésekre vonatkozóan az 1. táblázat adatai szolgáltatják.

A molekuláknak a reakcióban részt vevő (a reakció során felszakadó vagy képződő) kötéseire vonatkozó energiaértékek ismertek. A számításoknál a következő értékeket használtuk fel :[8]

$Q_{C-H} = 90{,}5$; $Q_{O-H} = 110{,}6$; $Q_{O-C} = 77{,}1$;
$Q_{C=C} = 46{,}7$ (az első reagáló kötés).

Fenti adatok és az 1. táblázat adatainak felhasználásával a dehidratálási reakció energiagátjára az alábbi értékeket kapjuk:

Nikkel esetében:

$E' = -24{,}7$ kcal/mól
$E'' = 14{,}4$ kcal/mól

Platina esetében :

$E' = -41{,}4$ kcal/mól
$E'' = 31{,}1$ kcal/mól

Fentiekből nyilvánvaló, hogy mindkét katalizátor esetében a felületi komplex képződését kell sebességmeghatározó folyamatnak tekintenünk, már a dehidratálási reakció endoterm volta miatt is. Figyelembe véve a Polányi-egyenlet *Balandin* által végzett, nagy kísérleti anyagon igazolt egyszerűsítéséből adódó összefüggést:[9]

$$E = -\frac{4}{3}\varepsilon \qquad (6)$$

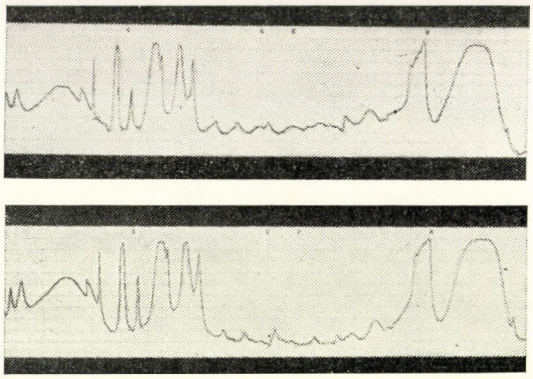
a reakció aktiválási energiája a fenti E' értékek alapján nikkel esetében 18,5 kcal/mól, platina esetében 31,0 kcal/mól. Ebből az következik, hogy a dehidratálási reakcióknál általában ismert preexponenciális tényező értékeket figyelembe véve, a dehidratálási reakciónak hordozó nélküli fémkatalizátorainkon is mérhető sebességgel kell lejátszódnia. A továbbiakban ismertetendő kísérleti munka eredményei ezt a megállapítást igazolják.

Kísérleti rész

A terc-butilalkohol dehidratálását a már ismertetett áramló rendszerű reaktorban végeztük[10]. Katalizátorként az előbbi munkáknál[5, 10] is használt hordozó és promotor nélküli nikkel- és platinakatalizátorokat alkalmaztunk. A használt terc-C_4H_9OH fizikai konstansai a következők voltak:

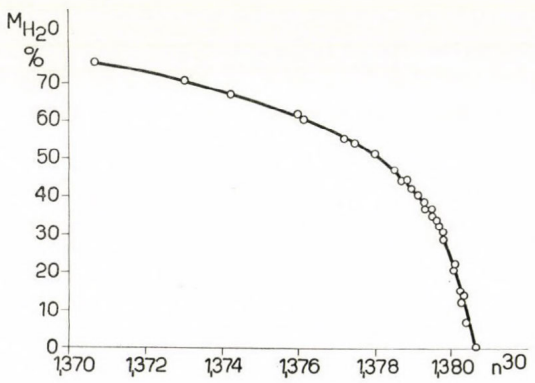
$d^{28} = 0{,}7808$ $\qquad$ $n^{28} = 1{,}3838$

A terc-butilalkohol bomlását jelentős gázkiválás kísérte. A nikkel katalizátoron lejátszódó alkoholbomlás esetében képződött gáz kromatográfiai vizsgálata azt mutatja, hogy a dehidratálásnál képződött butilén mellett a gázban egyéb bomlási folyamatok termékei is találhatók. A folyékony katalizátum spektroszkópiai ellenőrzése (1. ábra) azonban megmutatta, hogy vizen kívül (amelyet a katalizátumból eltávolítottunk a spektrum felvétele előtt) más folyékony halmazállapotú termék a folyamat eredményeképpen nem képződik. A



1. ábra
a) A terc-butilalkohol és b) a dehidratálás után kapott likvid katalizátum infravörös spektruma

terc-butilalkohol dehidratálási százalékát ezért a katalizátum víztartalma alapján, a terc-butilalkohol—víz összetételű elegy törésmutatójának felhasználásával határoztuk meg. A törésmutatók meghatározását Zeiss-márkájú merülő refraktométer segítségével, $\pm 0{,}00002$ pontossággal végeztük. Az elegyösszetétel meghatározására különböző, ismert összetételű H_2O—terc-C_4H_9OH-ele-



2. ábra
A terc-C_4H_9OH—H_2O-elegyek törésmutatójának függése a százalékos összetételtől

gyek törésmutatói alapján szerkesztett kalibrációs görbét használtunk, amelyet a 2. ábra szemléltet.

A dehidratálási reakció látszólagos aktiválási energiáját az elreagált alkoholmennyiség hőfokfüggéséből számítottuk a

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) \qquad (7)$$

Arrhenius-típusú egyenlet alapján (ahol w az időegység alatt elreagált alkohol mennyisége). A kísérleti értékeket a 2. és 3. táblázat tartalmazza. A $\log w - \frac{1}{T}$ értékekből szerkesztett grafikonokat a 3. és 4. ábra tünteti fel. E grafikonokból látható, hogy a kísérleti értékek a (7) egyenletet kielégítik. A kapott látszólagos aktiválási energia értékek:

Ni esetében : 18,0 és 17,4 kcal/mól,
Pt esetében : 27,4 és 27,0 kcal/mól.

A fent ismertetett adatokból látható, hogy a régebben meghatározott kötési energia értékek alap-

[8] *T. L. Cottrell:* The Strength of Chemical of Bonds, London, 1954.
[9] *A. A. Balandin :* Adv. in. Catalysis, V. 10. p. 96.
[10] *Tétényi P. Babernics L., Pethő Á. :* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *28.* 375. 1961.

2. táblázat

A terc-butilalkohol dehidratálás látszólagos aktiválási energiája nikkelkatalizátoron

Betáplálási sebesség: 44,03 ml/perc

a/$Q = 18000 \pm 700$ cal/mól, $w_0 = 1{,}38 \cdot 10^8$

Sorszám	t, C°	w, ml/perc	w, számított
2.	325	4,61	4,27
6.	332	5,19	5,25
1.	339	6,05	6,31
3.	354	8,80	9,33
5.	360	10,23	10,11

b) $Q = 17400 \pm 1200$ cal/mól, $w_0 = 3{,}23 \cdot 10^8$

Sorszám	t, C°	w, ml/perc	w, számított
2.	211	1,54	1,55
7.	226	3,39	2,75
1.	233	3,92	3,39
6.	233	3,39	3,39
5,	241	5,02	4,79
8,	250	7,09	6,47

3. táblázat

A terc-butilalkohol dehidratálás látszólagos aktiválási energiája platinakatalizátoron

Betáplálási sebesség: 18,2 ml/perc, katalizátormennyiség 1 g

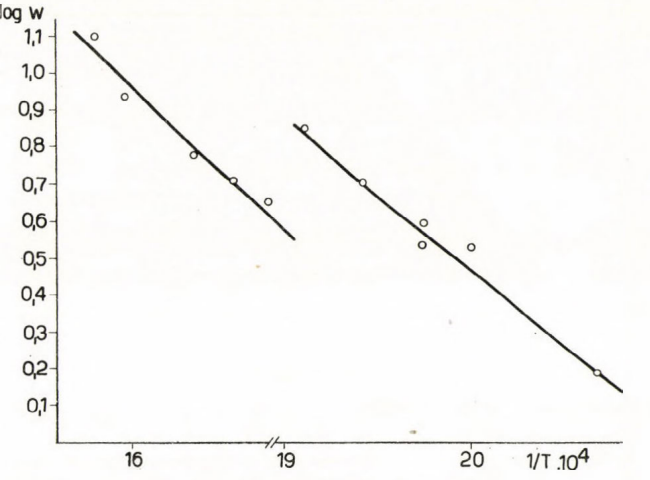
a) $Q = 27\,400 \pm 800$ cal/mól, $w_0 = 9{,}8 \cdot 10^9$

Sorszám	t, C°	w, ml/perc	w, számított
2.	310	0,58	0,49
4.	320	0,80	0,74
1.	340	1,63	1,59
3.	350	2,47	2,29
5.	360	3,10	3,22

b) $Q = 27\,000 \pm 1200$ cal/mól, $w_0 = 3{,}6 \cdot 10^9$

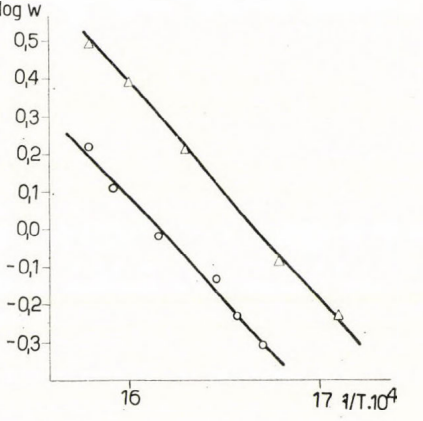
Sorszám	t, C°	w, ml/perc	w, számított
6.	325	0,50	0,51
3.	330	0,58	0,56
7.	334	0,74	0,67
4.	346	0,95	1,00
5.	355	1,32	1,38
2.	360	1,69	1,62

ján számított aktiválási energia értékek mind nikkel, mind platina esetében megközelítik a kísérletileg meghatározott értékeket, bár meg kell jegyezni, hogy a nikkel esetében kapott igen jó egyezés nyilvánvalóan véletlen, miután az aktiválási energia és a termokémiai kötési energia értékek meghatározása általában 1 kcal/mól pontosságú. Figyelembe kell vennünk azt a körülményt is, hogy az aktiválási energia és az energiagát közötti (6) összefüggés erősen közelítő jellegű. Mindennek ellenére a kapott eredmények a régebbi munkák során meghatározott kötési energia értékek reális voltát, a katalizátorkiválasztás módszerének alkalmazhatóságát bizonyítják.



3. ábra

A terc-butilalkohol dehidratálását jellemző Arrhenius-egyenesek nikkelkatalizátoron



4. ábra

A terc-butilalkohol dehidratálását jellemző Arrhenius-egyenesek platinakatalizátoron

Összefoglalás

Szerzők vizsgálták terc-butilalkohol dehidratálását nikkel-és platinakatalizátorokon. A meghatározott aktiválási energia értékek jól egyeznek a régebben meghatározott kötési energia értékek alapján előre számítható aktiválási energia értékekkel, ami a kötési energiák meghatározási módjának helyességét bizonyítja.

Invistigation of the kinetic determination of the bond strengths between the catalyst and the atoms. *P. Tétényi, K. Schächter* and *L. Babernics*

It was investigated the dehydratation of the tert. butyl alcohol. The obtained activation energy values were comparised with the calculated one, and was stated their satisfactory accordance. As for the calculation the determined earlier bond strengths of H, C, and O with Ni and Pt were used, the usefullnes and reality of the kinetic method of their determination was proved.

Budapest, Országos Atomenergia Bizottság Izotóp Intézete.

Érkezett: 1962. VIII. 21.

Gáz és szemcsés halmaz között lejátszódó hőcsere és diffúzió időbeli lefolyása ipari készülékekben

SASVÁRI GYÖRGY* és SEITZ KÁROLY

Szemcsés halmaz és gáz között az iparban jobbára kétféle kölcsönhatást hasznosítanak, a hőcserét és az anyagátadást. E két kifejezés nem fedi a valóságban lejátszódó összetett folyamat lényegét. A hőcserénél a folyamat az egyik közeg hűlésére, a hőátadásra és a másik közeg melegedésére, az anyagátadásnál pedig az egyik közeg hígulására, az anyagátadásra és a másik közeg dúsulására tagozódik.

A szakirodalom ezt a folyamat lényegét alkotó kettősséget ritkán veszi figyelembe. A szakmunkák a folyamatkomplexum elemi folyamataival külön-külön foglalkoznak. A szokásos módszer az, hogy az egyik közeg tömegét a másikhoz képest igen nagynak tekintik. Így annak hőmérséklete vagy koncentrációja a folyamat alatt a másik közegéhez képest oly kevéssé változik, hogy gyakorlatilag állandónak tekinthető. Ez az egyszerűsítés néhány esetben valóban helytálló, pl. ezzel a módszerrel jól írható le egy test hűlése vagy egy kokszhalmaz égése a szabad levegőn. A folyamat az iparban azonban készülékben játszódik le, és itt a két egymásra ható közeg tömege, hőkapacitása és reagáló anyagtartalma legtöbbször azonos nagyságrendű.

Mindaddig, amíg az egyik közeg tömegét a másikéhoz képest igen nagynak tekintjük és így annak hőmérséklete, illetve koncentrációja gyakorlatilag állandó, a folyamat leírásához egyetlen összefüggés elegendő. Amint azonban mindkét közeg hőmérséklete, illetve koncentrációja egymástól függően változik, két egyenletből álló egyenletrendszerre van szükség, amelyek közül az egyik az első, a másik pedig a második közeg változását írja le az idő függvényében.

A szemcsés halmazból és gázból álló rendszer vizsgálata a legáltalánosabb alakban igen bonyolult volna. Emiatt a következő egyszerűsítő feltételeket alkalmazzuk.

1. A halmazt egymás közt egyenlő gömb alakú szemcsék alkotják.
2. A halmazt átható gázban a konvekció annyira élénk, hogy a hő-, illetve koncentrációgradiens elhanyagolható.
3. A készülék, amelyben a folyamat lejátszódik, tökéletesen tömített és hőszigetelt.
4. A halmaz szemcséi annyira kicsik, hogy bennük a hőgradiens elhanyagolható.
5. Áramló rendszer esetében az áramlás sebessége olyan nagy, hogy az áramlás irányába eső hőáramlás, illetve diffúzió elhanyagolható.

I. A halmaz melegedése

Ha gömb alakú test meleg gázba merül, akkor a benne fellépő hőgradiens sugárirányú, melegedését eszerint ismert módon a Fourier-differenciálegyenlet gömbkoordinátákra transzformált alakja írja le[1].

$$c\gamma \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) \quad [\text{kcal } m^{-3} s^{-1}] \qquad (1)$$

Itt r a gömb változó sugara, m,
c a gömb anyagának fajhője, kcal kg^{-1} fok^{-1},
γ a gömb fajsúlya, kg m^{-3},
T a gömb hely és idő szerint változó hőmérséklete, C°,
t az idő, s,
λ a gömb anyagának hővezetési tényezője, kcal m^{-1} s^{-1} fok^{-1}.

A melegedő gömb felületén fennálló, időben változó hőgradiens kifejezhető a gázhőmérséklet (T'), a gömb felületi hőmérséklete (T), a hővezetési tényező (λ) és a hőátadási tényező (α) segítségével[2].

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_R = \frac{\alpha}{\lambda}\left(T' - T\right) \quad [\text{fok. m}^{-1}] \qquad (2)$$

Miután feltételezésünk értelmében a halmaz szemcséiben a hőgradiens elhanyagolható, így a szemcsék felületi hőmérséklete átlagos hőmérsékletükkel helyettesíthető. Az (1) egyenlet eszerint r szerint parciálisan integrálva átlagolható. Az integrált átlagolás után az (1) egyenlet alakja :

$$\frac{R}{3} c\gamma \frac{dT}{dt} = \alpha(T' - T) \quad [\text{kcal/m}^2 \text{ s}] \qquad (3)$$

A (3) egyenlet felírásánál kihasználtuk a (2) egyenletet is.

A (3) egyenlet a melegedő szemcse hőállapotát írja le, ha a környező gáz T' hőmérséklete állandó. Ez azonban, miután a szemcse által felvett hőmennyiséget a környező gáz adja át, ugyancsak változik az időben. Az egyenletrendszer megalkotásához fel kell tehát írni a (3) összefüggést az egy szemcsét körülvevő gázcellára vonatkozóan is. Ehhez meg kell határoznunk a gázcella térfogatát. Ha a melegedő halmaz össztérfogata V m^3, a halmaz súlya S kg és a halmaz anyagának térfogatsúlya γ kg m^{-3}, akkor az egy szemcséhez tartozó gázcella W térfogata

$$W = \frac{4}{3} R^3 \pi \left(\frac{V\gamma}{s} - 1\right) = \frac{4}{3}\pi (R'^3 - R^3) \quad [\text{m}^3] \qquad (4)$$

A gázra vonatkozó jelöléseket vesszővel látjuk el, és a (4) képletben szereplő $\left(\frac{V\gamma}{s} - 1\right)$ tényezőt η jellel rövidítjük. A gázcellát oly gömbhéjnak tekintjük, amelynek külső sugara a (4) egyenlet értelmében R', belső sugara pedig R vagyis a szemcsesugár. A (4) egyenlet felhasználásával a (3) egyenlet alakja a gázcellára vonatkozóan :

$$\frac{R}{3} \eta c'\gamma' \frac{dT'}{dt} = -\alpha(T' - T) \quad [\text{kcal m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \qquad (5)$$

* A dolgozat *Sasvári György* kandidátusi értekezésének lényeges eredményeit foglalja magában.

[1] *A. Kneschke*: Differentialgleichungen und Randwertprobleme. 1960. Berlin, VED Verlag Technik. II. kötet, 246—248. o.

[2] H. *Gröber, S. Erk, U. Grigull* : Grundgesetze der Wärmeübertragung. 1961. Berlin, Springer-Verlag. 201—205. o.

A (3) és (5) egyenletekből most már megalkotható a melegedés időbeli lefolyását leíró differenciálegyenlet-rendszer.

$$\frac{R}{4}\eta c'\gamma'\frac{dT'}{dt} = -\alpha(T'-T)$$
$$\frac{R}{3}c\gamma\frac{dT}{dt} = \alpha(T'-T) \qquad (6)$$

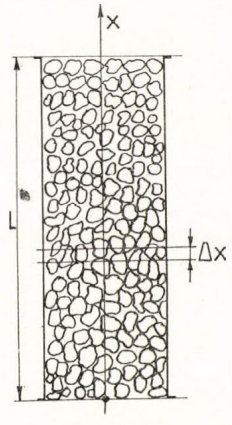
A (6) egyenletrendszer megoldása $T(0) = T_0$ és $T'(0) = T'_0$ kezdeti feltételek mellett

a szemcsénél: $T = Ae^{at} + B$ a gázcellánál: $T' = B - qAe^{at}$ (7)

ahol az együtthatók értéke

$$q = \frac{\gamma c}{\gamma' c' \eta} \qquad A = \frac{T_0 - T'_0}{1+q}\ [C^\circ]$$
$$a = -\frac{3\alpha}{R\gamma c}(q+1)\ [s^{-1}] \qquad B = \frac{T'_0 + qT_0}{1+q}\ [C^\circ] \qquad (8)$$

A (6)—(8) összefüggésekkel leírt folyamat csak elméleti érdekességű, a valóságban aligha fordul elő. A három idézett képlettel jelzett folyamat



1. ábra

nyugvó halmazt ír le, amelynek hézagterében a meleg gáz ugyancsak nyugalomban van. Nyilvánvaló, hogy a halmaz- és a gáztérfogat közel esik egymáshoz, és emiatt a nyugvó gáz hőkapacitása több nagyságrenddel kisebb a halmazénál. A gáz emiatt azonnal lehűl anélkül, hogy a halmaz hőmérsékletét észrevehetően emelte volna. A valóságban a melegítés mindenkor áramló gáz segítségével történik.

A (6) egyenletrendszert úgy kell átalakítanunk, hogy az áramló gázból és nyugvó halmazból vagy áramló gázból és ugyancsak áramló halmazból álló rendszer hőállapotát írja le. A Δx elemi hosszúságú készülékszakaszban a v' sebességgel áramló gáz $\Delta t'$, a v sebességgel haladó halmaz Δt ideig tartózkodik. Ha a v' és v sebességek állandók, akkor a tartózkodási idő mind a gázra, mind pedig az anyagra vonatkozóan az alábbi egyszerű összefüggéssel fejezhető ki

$$\Delta t' = \frac{\Delta x}{v'} \qquad \Delta t = \frac{\Delta x}{v} \qquad (9)$$

A (9) összefüggéseket helyettesítjük a (6) egyenletrendszerbe.

$$\frac{R}{3}\eta v' c'\gamma'\frac{dT'}{dx} = -\alpha(T'-T)$$
$$\frac{R}{3}vc\gamma\frac{dT}{dx} = \alpha(T'-T) \qquad [kcal/m^2\,s] \qquad (10)$$

A (10) egyenletrendszer független változója most már nem az idő, hanem a készülék hosszirányú x abszcisszája, vagyis távolság.

A (10) egyenletrendszer azt az esetet írja le, amelynél mind a gáz, mind a szemcsés halmaz a készülék alján, vagyis az ábra szerinti koordinátarendszerben az $x = 0$ helyen lép be és a készülékhez képest ugyanabban az irányban mozdul el. A (10) egyenletrendszer így a szemcsés halmaz egyenáramú melegítését jellemzi. A (10) egyenletrendszer megoldása $T(0) = T_0$ és $T'(0) = T'_0$ peremfeltételekkel

a szemcsénél: $T = Ae^{ax} + B$ a gázcellánál: $T' = B - qAe^{ax}$ (11)

ahol az együtthatók értéke

$$q = \frac{v\gamma c}{v'\gamma' c'\beta} \qquad A = \frac{T_0 - T'_0}{1+q}$$
$$a = -\frac{3\alpha}{Rv\gamma c}(q+1) \qquad B = \frac{T'_0 - vT_0}{1+q} \qquad (12)$$

Ha a szemcsés halmaz változatlanul az ábra szerinti készülék $x = 0$ helyén, a gáz viszont a készülék $x = L$ helyén lép a készülékbe, és egymással ellentétes irányban mozdul el, illetve áramlik, akkor eljutunk a gyakorlatban igen fontos ellenáramú melegítés modelljéhez. A szemcsés halmaz ellenáramú melegítését leíró egyenletrendszer csak egyetlen előjelben tér el a (10) egyenletrendszertől, de jobb érthetőség kedvéért leírjuk:

$$\frac{R}{3}\eta v' c'\gamma'\frac{dT}{dv} = \alpha(T'-T)$$
$$\frac{R}{3}vc\gamma\frac{dT}{dx} = \alpha(T'-T) \qquad [kcal/m^2\,s] \qquad (13)$$

A (13) egyenletrendszer megoldása $T(0) = T_0$ és $T'(L) = T'_0$ peremfeltételekkel

a szemcsénél: $S = Ae^{ax} + B$ a gázcellánál: $T' = qAe^{ax} + B$ (14)

ahol az együtthatók értéke

$$q = \frac{v\gamma c}{\eta v'\gamma' c'} \qquad A = \frac{T_0 - T'_0}{1 - qe^{aL}}$$
$$a = \frac{3\alpha}{Rv\gamma c}(q-1) \qquad B = \frac{T'_0 - qT_0 e^{aL}}{1 - qe^{aL}} \qquad (15)$$

Utolsónak tárgyaljuk azt az esetet, amikor a halmaz a készülékhez képest mozdulatlan, de hézagaiban a gáz v' sebességgel áramlik. Nyilvánvaló, hogy a halmaz melegedése nem lesz független a művelet kezdetétől eltelt időtől, és ezen át az áramló gáz hőmérséklete szintén nem időfüggetlen. A folyamatot leíró egyenletrendszer eszerint két egymástól független változótól fog függeni.

$$\frac{R}{3} v'\gamma' c'\eta \frac{\partial T'}{\partial x} = -\alpha (T' - T)$$

$$\frac{R}{3} \gamma c \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha (T' - T) \qquad [\mathrm{kcal/m^2 s}] \quad (16)$$

A (16) parciális differenciálegyenletekből álló egyenletrendszer megoldása $T(0) = T_0$ kezdeti és $T'(0) = T'_0$ peremfeltétel mellett a szemcsére vonatkozóan :

$$T = T'_0 + (T'_0 - T_0)\left\{e^{bx}\left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b^i x^i}{i!(i-1)!} \Gamma(i, at) - e^{-at} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(ab)^i}{(i!)^2} x^i t^i\right] - 1\right\} \quad (17a)$$

a gázra vonatkozóan :

$$T' = T'_0 + (T'_0 - T_0)\left[e^{-bx}\left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{b^i x^i}{i!(i-1)!} \Gamma(i, at)\right) - 1\right] \quad (17b)$$

ahol az együtthatók értéke, ill. a rövidítések jelentése

$$p' = \frac{R}{3}\gamma' c' \eta$$

$$a = \frac{\alpha}{p}$$

$$b = \frac{\alpha}{v' p'} \qquad \Gamma(i, at) = \int_0^{at} e^{-\lambda} \lambda^{i-1} \, d\lambda \quad (18)$$

$$p' = \frac{R}{3}\gamma' c' \eta$$

$$p = \frac{R}{3}\gamma c$$

Ezzel a szemcsés halmaz gázzal történő melegítésének egyszerűsített modellel közelíthető lehetőségeit nagyjából ki is merítettük.

II. Anyagátadás felületi diffúzió révén szemcsés halmaz és gáz között

A szemcsés halmazon átáramló gázból a halmaz felületével reagáló gázkomponens a szemcsék felületét nem közvetlenül éri el, hanem át kell hatolnia a szemcsefelületen kialakuló határrétegen. A reagáló gázkomponens a szemcsefelület felé amiatt mozdul el, mert a gáztér és a szemcsefelület között a reagáló komponensre vonatkozóan koncentrációkülönbség áll fenn, és ez megindítja a reagáló összetevő molekuláris diffúzióját a felület felé.

A molekuláris diffúziót *Fick* I. és II. törvénye írja le. Fick II. törvénye teljesen izomorf a hővezetés Fourier-féle alaptörvényével, amely gömbkoordinátákban kifejezve e munka (1) képlete. A különbség annyi, hogy a hővezetési tényezőt a D diffúzióállandó, a hőmérsékletet pedig a C' koncentráció helyettesíti :

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C'}{\partial r}\right) \quad [\mathrm{s^{-1}}] \quad (19)$$

A (19) összefüggésre közvetlenül alkalmazható az a gondolatmenet, amelyet a (4) és (5) képleteknél követtünk. Így ezt nem ismételjük meg, hanem felírjuk mind a szemcsés halmazra, mind pedig a gázra vonatkozóan a (6) összefüggésekkel analóg egyenletrendszert.

$$\frac{R}{3}\eta \frac{dC'}{dt} = -\beta(C' - C'_f)$$

$$\frac{R}{3}\frac{dC}{dt} = \beta(C' - C'_f) \quad (20)$$

ahol C' a gázkoncentráció a szemcséket körülvevő térben, $\mathrm{m^3/m^3}$,

C'_f a gázkoncentráció a szemcsék felületén, $\mathrm{m^3/m^3}$,

C a szemcse koncentrációja az adszorbeált gázra vonatkozóan, $\mathrm{m^3/m^3}$.

Ha a diffundáló komponens a szemcse anyagával reagál, vagy a szemcse felületén adszorbeálódik és a reakció vagy adszorpció lényegesen gyorsabb a diffúziónál, akkor a gázkoncentrációt a szemcse külső vagy belső felületén $C'_f = 0$-nak tekinthetjük és a (20) egyenletrendszer az alábbi egyszerűbb alakra hozható

$$\frac{R}{3}\eta \frac{dC'}{dt} = -\beta C'$$

$$\frac{R}{3}\frac{dC}{dt} = \beta C' \quad (21)$$

A (20) és (21) képletekben szereplő C szemcsekoncentráció a szemcsében jelenlevő adszorbeált gáztérfogat és a szemcsetérfogat hányadosa. Ennek számításánál a gáztérfogatot nem az adszorpció utáni kondenzált állapotban, hanem a szemcsék közötti tér nyomásának és hőmérsékletének megfelelő tényleges gáztérfogat értékével kell helyettesíteni. Ez azzal a szokatlan eredménnyel jár, hogy az így nyert C szemcsekoncentráció számértéke mindenkor sokkal nagyobb az egységnél, a (20) és (21) képletek azonban ilyen helyettesítéssel jól használhatók és valószínű eredményeket szolgáltatnak. Nincs akadálya annak sem, hogy a (20) és (21) képletekben a térfogati koncentráció helyett súlykoncentrációt alkalmazzunk, a vonatkozó fajsúlyokkal történő beszorzás közvetlenül ide vezet. Értelmetlen lenne azonban mólkoncentrációkat alkalmazni, mert az adszorbeáló szemcse és az adszorbátum között nincsen sztöchiometrikus kapcsolat. Nyilvánvaló, hogy kemoszorpció vagy felületi reakció esetében a mólos koncentráció figyelembevétele lesz a leghelyesebb. A (20), illetve (21) egyenletrendszerben szereplő β tényező pontos analogonja a hőátadási tényezőnek, dimenziója $\mathrm{m^3/m^2 s}$, rövidítve m/s és azt mondja meg, hogy mennyi jut a reagáló gázösszetevőből az időegységben a halmaz egységnyi felületére, ha az összetevő koncentrációja éppen 1, azaz a halmazt átható gáz teljesen a kérdéses összetevőből áll. A β neve felületi gázcsere tényező. A szakirodalomban használják az anyagátadási tényező megnevezést is[3].

A halmaz melegedésénél a gáz és a szilárd anyag mozgásának azonos vagy ellentétes iránya kétféle variációt határozott meg. Ez a két variáció termé-

[3] *E. Eckert* : Wärme — und Stoffaustausch. 1959. Berlin, Springer-Verlag. 149. o.

szetesen fennáll a felületi gázcsere esetében is. A halmaz melegedésénél az átadás iránya azonban csak kétféle lehet. Vagy a halmazt átható gáz melegíti a szemcséket, azaz a hőátadás a gázból a halmaz felé irányul, — ezzel az esettel foglalkoztunk — vagy pedig a halmaz melegíti a gázt, amely esetben a hőátadás iránya a szemcsékből a gáz felé mutat. A hőcserénél egyéb lehetőség elvileg nincs. Más a helyzet a most tárgyalt felületi diffúzió eseténél. Itt előfordulhat, a melegedésnek, illetve a hűlésnek megfelelő mindkét eset, tehát hígulhat a gáz és dúsulhat a halmaz, vagy ellenkezőleg, dúsulhat a gáz és hígulhat a halmaz. Előfordulhat azonban egy harmadik eset is, amikor a folyamat alatt mind a szemcsék, mind pedig a gáz koncentrációja csökken. Ez az eset pl. a szilárd tüzelőanyag égése. Az égés folyamán ugyanis csökken a szemcse szénkoncentrációja, ugyanakkor csökken a táplevegő oxigénkoncentrációja is. A halmaz és gáz közt lejátszódó felületi diffúzió (20), illetve (21) egyenletrendszer alapján minden tárgyalt folyamat az alábbi függvénysémával jellemezhető :

$$\pm z' = az \qquad \pm y' = bz \tag{22}$$

A (22) képletben y az anyag és z a gáz koncentrációját jelzi. A két koncentráció első deriváltjának erőjelét az elképzelhető esetekben az alábbi táblázat mutatja be :

Gáz	Szemcse	Nyugvó		Félig áramló		Ellenáram		Egyenáram	
		z'	y'	z'	y'	z'	y'	z'	y'
1. Hígul	Dúsul	—	+	—	+	+	+	—	+
2. Hígul	Hígul	—	—	—	—	+	—	—	—
3. Dúsul	Hígul	+	—	+	—	—	—	+	—
4. Dúsul	Dúsul	+	+	+	+	—	+	+	+

A táblázat első sorát alapul véve a (6), illetve (21) egyenletrendszerek alapján felírható az egyenáramú folyamat egyenletrendszere :

$$\frac{R}{3}\eta v' \frac{\mathrm{d}C'}{\mathrm{d}x} = -\beta C' \qquad \frac{R}{3} v \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}v} = \beta C' \tag{23}$$

A (23) egyenletrendszer megoldása $C(0) = 0$ és $C'(0) = C'_0$ peremfeltételekkel

a szemcsénél 1 gázcellánál

$$C = \frac{b}{a} C'_0 (1 - e^{-ax}) \qquad C' = C'_0 e^{-ax} \tag{24}$$

ahol az együtthatók értéke

$$a = \frac{3\beta}{\eta v' R} \qquad b = \frac{3\beta}{vR} \tag{25}$$

A (10) és (21) egyenletek alapján pedig megadható az ellenáramú folyamat egyenletrendszere

$$\frac{R}{3}\eta v' \frac{\mathrm{d}c'}{dx} = \beta C' \qquad \frac{R}{3} v \frac{\mathrm{d}C'}{\mathrm{d}x} = \beta C' \tag{26}$$

A (26) egyenletrendszer megoldása $C(0) = 0$ és $C'(L) = C'_0$ peremfeltételekkel

a szemcsénél a gázcellánál

$$C = \frac{b}{a} C'_0 e^{-aL}(e^{ax} - 1) \qquad C' = C'_0 e^{a(x-L)} \tag{27}$$

ahol az együtthatók értéke :

$$a = \frac{3\eta}{\eta v' R} \qquad b = \frac{3\beta}{vR}$$

A gyakorlatban állandóan előforduló és igen fontos esetet jellemez a táblázat 2. sora. Mint mondottuk, ilyen előjelekkel a (21) egyenletrendszer alkalmas a tüzelőanyag-szemcsékből álló halmaz égésének leírására. A tüzelőanyag-szemcse éghető anyagkoncentrációja azonban nehezen kezelhető fogalom. A tüzelőanyagok általában annyi éghető anyagot tartalmaznak, hogy az égés folyamán csaknem teljesen elfogynak. Az izzó szénszemcse, amelynek felszínén az égési reakció folyik, a folyamat alatt állandóan zsugorodik, és ilyen módon a koncentrációcsökkenést legfeljebb a kiindulási szemcsére és nem a tényleges szemcsére lehetne vonatkoztatni. Emiatt a folyamatot leíró differenciálegyenlet-rendszer egyik változójának nem a szemcsekoncentrációt, hanem a szemcse változó sugarát választjuk. Nyilvánvaló, hogy a szemcse C éghető anyag koncentrációja és a szemcse változó r sugara között az alábbi kapcsolat áll fenn :

$$C = C_0 \frac{r^3 - \varphi^3 R^3}{R^3(1 - \varphi^3)} \tag{29}$$

ahol φR a visszamaradó hamuszemcse sugara.

A (29) figyelembevételével már felírható a folyamatot leíró differenciálegyenlet-rendszer, ha figyelembe vesszük, hogy a tüzelőanyag szemcsék zsugorodása kihat a körülöttük kialakult gázcellák térfogatára. Ha az égés izzó tűzrétegben, rostélyon történik, akkor a parázsréteg roskad és a hézagtér a szemcsék zsugorodásának megfelelően csökken. Az egyedi szemcséhez tartozó gázcella térfogata a szemcsetérfogattal párhuzamosan kisebbedik. Ha azonban a szénporlángban a szénszemcse elégése lebegő állapotban következik be, akkor, miután a lángban a szemcsék középpontjainak egymástól való távolsága statisztikai átlagban a folyamat alatt nem változik, az egy szemcséhez tartozó gázcella térfogata csak annyiban nő, amennyire a szemcse térfogata csökken. Miután a szemcse térfogatcsökkenése a gázcella térfogatához képest itt elhanyagolható, a gázcella térfogata közelítőleg állandó marad. Nyilvánvaló ebből, hogy a roskadó parázsréteg égését, illetve a szénszemcsék égését a szénporlángban más és más egyenletrendszer fogja jellemezni.

Figyelembe kell vennünk ezenfelül, hogy a leírandó folyamatnál nem egyenlő térfogatok, hanem egyenlő mólszámok reagálnak, és emiatt a (23) illetve (26) egyenletrendszereket úgy kell átírni, hogy azok a reagáló mólok számának egyenlőségét fejezzék ki. Végül azzal az egyszerűsítő feltétellel élünk, hogy az égő szénszemcse éghető része kizárólag elemi szénből áll.

Jelöljük az elemi szén mólsúlyát M, fajsúlyát γ, az oxigén mólsúlyát M' és fajsúlyát γ' jellel és vegyük figyelembe a szemcse és a gázcella párhuzamos zsugorodását. Ezek segítségével felírható a parázsrétegben égő tüzelőanyagszemcse égését jellemző differenciálegyenlet-rendszer, figyelembe véve a (29) összefüggést.

$$r\frac{dC'}{dx} = -\frac{3\beta}{\eta v'}C' \equiv -aC'$$

$$\frac{dr}{dx} = \frac{\beta(1-\varphi^3)M\gamma'}{vC_0M'\gamma}C' \equiv bC' \qquad (30)$$

A (30) egyenletrendszerben szereplő β felületi gázcsere tényező számításánál a diffúzióállandó olyan anyagpárra vonatkozik, ahol a diffundáló komponens az O_2, a közeg pedig változó CO_2-tartalmú N_2. Meg kell jegyeznünk, hogy a diffúzió sebességét vagy a külső gáztérből a szemcsefelület felé haladó O_2, vagy a felületen keletkezett és a gáztér felé haladó CO_2-molekulák diffúziójának sebessége határozza meg aszerint, hogy melyik a lassúbb folyamat. Miután a fenti összetételű közegben mind az O_2, mind a CO_2 diffúzióállandója ismeretlen, példánk kidolgozásánál az O_2 levegőben történő diffúziójának állandóját vettük figyelembe. Itt utalunk arra, hogy ha a (30) illetve (32) egyenletrendszerbe az O_2-koncentráció helyett a CO_2-koncentrációt alkalmazzuk, akkor a (31), illetve (33) megoldások határfeltételeit megfelelően módosítani kell.

A (30) egyenletrendszert előjel tekintetében ellenáramú rendszerként írtuk fel, mert a rostélyon égő szénszemcsehalmaz valóban ellenáramú rendszer. A táplevegő a rostélyon át alul lép be, felül távozik, a friss tüzelőanyagot pedig az izzó réteg felületére adagolva felül juttatják a réteghez, és az az égés után hamu, illetve salak formájában a rostély hézagain át alul hagyja el a tűzteret. A (30) egyenletrendszer megoldása $r(0) = R$ és $C'(L) = C_0'$ peremfeltételekkel az L készülékhosszra vonatkozólag :

$$\frac{1}{a}\left[e^{-\frac{K}{a}}\,li\left(r\,e^{\frac{K}{a}}\right)\right]_R^{\varphi R} = L \qquad (31)$$

ahol $K = bC_0' - a\ln R$.

Másodszor felírjuk a szénporlángban égő szénszemcsére vonatkozó egyenletrendszert, figyelembe véve, hogy a szénszemcse térfogata a lángban a gázcellákhoz képest elhanyagolható.

$$\frac{dC'}{dx} = -\frac{3\beta}{R^3\eta'v'}r^2C' \equiv -ar^2C'$$

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{\beta(1-\varphi^3)M\gamma'}{v\,C_0M'\gamma}C' \equiv -bC' \qquad (32)$$

$$\text{itt } \eta' = \eta + 1 = \frac{V\gamma}{s}$$

A (32) egyenletrendszert az egyenáramnak megfelelő alakban írtuk fel, mert a szénporlángban a szénszemcse égése valóban egyenáramban történik. A (32) egyenletrendszer megoldása $r(0) = R$ és $C'(0) = C_0'$ peremfeltételekkel a szükséges L készülékhosszra vonatkoztatva

$$L = -\frac{1}{K}\left(\frac{3K}{v}\right)^{\frac{1}{3}}\left[\frac{1}{3}\ln\frac{\lambda r - 1}{(\lambda^2r^2 + \lambda r + 1)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{\sqrt{3}}\operatorname{arc\,tg}\frac{2\lambda r + 1}{\sqrt{3}}\right]_R^{\varphi R} \qquad (33)$$

A (33) egyenletben szereplő jelölések és rövidítések kifejtve :

$$a = \frac{3\beta}{R^3\eta'v'} \qquad K = bC_0' - \frac{a}{3}R^3$$

$$b = \frac{\beta(1-\varphi^3)M\gamma'}{vC_0M'\gamma} \qquad \lambda = \left(\frac{a}{3K}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (34)$$

Külön kell foglalkoznunk az alkalmazott φ tényezővel. Ez nem egyéb, mint az égő szénszemcse kezdeti és végső sugarának aránya. Ha a szén hamutartalma súlyszázalékban kifejezve h és a hamu fajsúlya γ_h, akkor a φ tényező az alábbi összefüggésből számítható :

$$\varphi = \frac{1}{100}\left(\frac{\gamma h}{\gamma_h}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (35)$$

Végezetül ellenőrizzük egy jól ismert ipari folyamat, a szénporláng égésének rekonstrukciójával a levezetett összefüggések helyességét.

A szénporláng egy 2 m átmérőjű forgókemencében ég. A kemence cementet éget, napi teljesítménye 200 t klinker, fajlagos kalóriaszükséglete 1800 kcal/kg klinker. Az alkalmazott szén fűtőértéke $4 \cdot 10^6$ kcal/t. Az égéshez így 1,04 kg/s szénre van szükség. Feltételezzük, hogy a szénben a teljes fűtőértéket elemi szén szolgáltatja. Másodpercenként eszerint 0,52 kg/s C ég el. Ehhez 1,39 kg/s O_2 szükséges. Ha a légfelesleg-tényező $n = 1{,}3$, akkor a kemence levegőszükséglete 7,8 kg/s. A levegő a gyári csarnok hőmérsékletéről 1400 C°-ra melegszik fel, átlagos hőmérsékletét a melegedési görbe felfelé konvex volta miatt a teljes hőmérsékletkülönbség $^2/_3$-ára becsüljük. Ez 1200 K°. A levegő adódó térsebessége ezen a hőmérsékleten 26,6 m^3s^{-1} és ez 3,14 m^2 kemenceszelvény figyelembevételével 8,46 ms^{-1} lineáris sebességet ad meg.

A szénpor olyan finom, hogy a 0,063 szitán kb. 20% maradékot hagy. Ilyen finomság mellett még bőven tartalmaz 10^{-4} m átmérőjű szemcséket. Számításunk célja az, hogy a láng hosszát meghatározzuk és nyilvánvaló, hogy a lánghosszat a tovább égő aránylag nagy szemcsék égési ideje fogja meghatározni. Az alkalmazott szén nedvességtartalma 15%, és a vízmentes szénre vonatkoztatott hamutartalom 40%. A hamu térfogatsúlya $2{,}4 \cdot 10^3$ kg/m³. Ebből a szemcse kezdeti és végső sugarának aránya $\varphi = 3{,}33 \cdot 10^{-1}$.

Az égő szénszemcséket a gyors gázáram magával ragadja és a gáz és a szemcse sebessége az áramlás irányában gyakorlatilag azonosnak tekinthető. Az igen kicsi, égő szemcse azonban súlyánál fogva igen lassan aláhullik a gázáramban, és így áramló közegben ég el. A szemcse lebegési sebességét Stokes-képletéből számítva helyettesítjük a felületi gázcserét kis Re-számok tartományában kifejező Ranz—Marshall-féle képletbe[2]

$$\beta = (2 + 0{,}54\,Re^{0,5})\frac{D}{2R} \qquad (36)$$

A levegő kinematikus viszkozitása 1200 K°-on $2{,}78 \cdot 10^{-4}$ m²/s. Az adott átmérővel és a fent számított sebességgel, valamint a kinematikus viszkozitás itt adott értékével a felületi gázcsere tényező $\beta = 6{,}22$ m/s.

A kialakuló láng hosszát a (33) képletből számítjuk az alábbi számértékek helyettesítésével.

$$\beta = 6{,}22 \text{ ms}^{-1} \qquad v = v' = 8{,}46 \text{ ms}^{-1}$$

$$\eta = 4{,}17 \cdot 10^{4} \qquad \gamma = 1{,}6 \cdot 10^{3}$$

$$M' = 32 \text{ kg kmól}^{-1} \qquad C_0' = 2{,}1 \cdot 10^{-1}$$

$$\gamma' = 3{,}25 \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-3}$$

$$M = 12 \text{ kg kmól}^{-1}$$

$$C_0 = 5 \cdot 10^{-1}$$

Fenti értékek helyettesítésével:

$$a = 4{,}17 \cdot 10 \cdot \text{m}^{-3} \qquad b = 7{,}1 \cdot 10^{-5} \qquad K = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$$

és végül az L lánghossz:

$$L = 5{,}8 \text{ m}$$

Az ilyen méretű cementégető forgókemencékben a szénporláng vizuális hossza 10 m körül van, az egyezés így nagyságrendileg jó. Figyelembe kell ezenfelül venni, hogy a szénporláng hossza nem szabatos fizikai fogalom, mert nem azonos a szénszemcsék tényleges égési idejének megfelelő távolsággal. A szemcsék gyulladása is igénybe vesz némi időt és azok a szemcsék, amelyekből az éghető tartalom már teljesen kiégett, a forró gázáramban tovább izzanak. A vizuális lánghosszba mind a gyulladásnak, mind pedig az utóizzásnak megfelelő távolság beszámít.

Végezetül általánosságban szeretnők megállapítani, hogy a levezetett összefüggések az ipari folyamatoknál végzett mérésekkel természetesen csak közelítőleg egyezhetnek. Az összefüggések értéke nem is az, hogy segítségükkel a folyamatidő vagy a szükséges készülékméret teljes pontossággal számítható, hanem sokkal inkább az, hogy segítségükkel a folyamatot befolyásoló tényezők súlya felmérhető. A képletek birtokában lemérhető, hogy az egyes üzemi tényezők változtatása milyen irányban és milyen mértékben fogja befolyásolni a folyamatot. Tekintsük példaképpen a (33) képlet állandóit. A képletre rátekintve látható, hogy az a tényező a lánghossz kialakulására döntő befolyással van. Ha szemügyre vesszük a (34) magyarázatot, akkor megállapítható, hogy a tényező értéke a szemcsesugár harmadik hatványával arányos, a többi tényezővel pedig csak az első hatvány szerint. Ebből nyilvánvaló, hogy ha az üzemi cél pl. valamely szénportüzelésű kemencénél a lánghossz csökkentése, ami egyben a lánghőmérséklet emelésével egyértelmű, akkor a leghatásosabb módszer az eltüzelt szénpor átlagos szemcseátmérőjének csökkentése lesz.

Összefoglalás

A szerzők a gázzal áthatott szemcsés halmaz melegedésére, illetve koncentrációváltozására vonatkozóan differenciálegyenlet-rendszereket állítanak fel. Ezek megoldásai minden időpontban, illetve minden készülékkeresztmetszeten megadják mind a halmaz, mind a gáz pillanatnyi hőmérsékletét, illetve koncentrációját. A levezetett összefüggések használhatóságát egy ipari példán igazolják.

Wärme- und Stoffaustausch zwischen Gas und körnigen Haufen in industriellen Anlagen. *Gy. Sasvári* und *K. Seitz*

Die Verfasser stellen Differentialgleichungssysteme auf, welche die Erwärmung bzw. die Konzentrationsänderung in einem gasdurchspülten körnigen Haufen beschreiben. Die Lösungen dieser Gleichungssysteme geben die Temperatur bzw. die Konzentration des festen Stoffes bzw. des Gases in jedem Zeitpunkt, oder in jedem Apparaturquerschnitt an. Die Gültigkeit der abgeleitenen Gleichungen wird an einem industriellen Beispiel bewiesen.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett: 1962. XI. 16.

Keresse fel a

NEMZETKÖZI MŰSZAKI KÖNYVKIÁLLÍTÁST

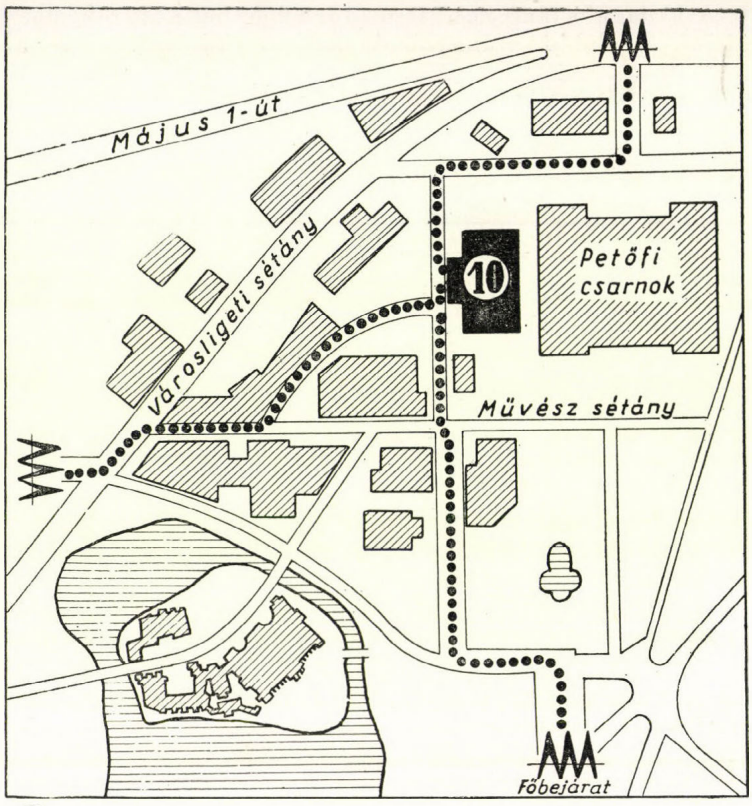
a

Budapesti Nemzetközi Vásár

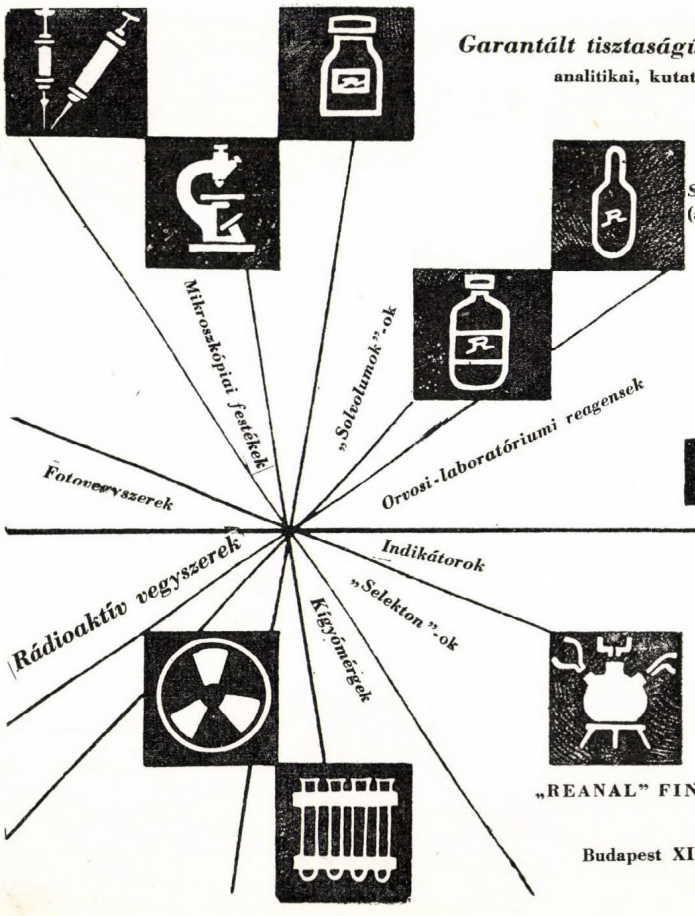
10. számú pavilonjában

Anglia, Amerika, Bulgária, Csehszlovákia, Hollandia, Jugoszlávia, Lengyelország, Magyarország, Német Demokratikus Köztársaság, Német Szövetségi Köztársaság, Románia és a Szovjetunió kiadóinak legújabb műszaki könyveit és folyóiratait állítjuk ki

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ



10 = NEMZETKÖZI MŰSZAKI KÖNYVKIÁLLITÁS



Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

Speciális vegyszer-kollekciók

(amino-savak, peptidek, nukleozidok, nukleotidok, indikatorok

Anorganikus és organikus reagensek

reanal

Biokémiai készítmények:

Amino-savak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purinok és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók

„REANAL" FINOMVEGYSZERGYÁR

Budapest XIV., Telepes u. 53.

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. május

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Az ülepedési sebességet és a fajlagos üledéktérfogatot befolyásoló tényezők vizsgálata

GÁCSINÉ BOLDOG PIROSKA

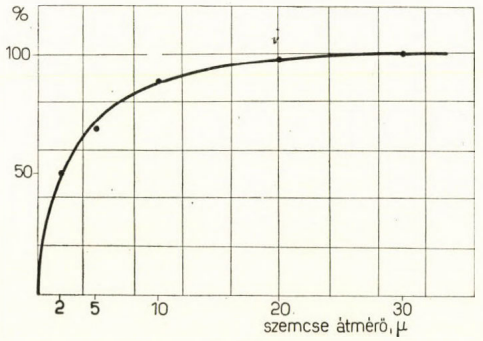
Az ülepítést a különböző iparágakban — vegyipar, élelmiszeripar, kerámiaipar, festékipar stb. — elterjedten alkalmazzák. Az ülepítés művelete abban áll, hogy a folyadékban lebegő szilárd részecskék a fajsúlykülönbség következtében az ülepítő tartály alsó részében gyűlnek össze, s így a felső rétegben viszonylag tiszta folyadékrész képződik[1].

Az iparban a folyékony heterogén rendszerek szétválasztásánál — ahol mód van rá — szívesebben alkalmazzák a szűrést vagy a centrifugálást, de vannak folyamatok, melyeknél az ülepítést kell alkalmazni, bár ez a művelet kis szemcseátmérő esetén lassú és igen nagy méretű berendezést igényel.

E tanulmány célja; az ülepedési időt és a fajlagos üledéktérfogatot befolyásoló egyes paraméterek vizsgálata, különös tekintettel az ülepedés műveletének hatásosságára illetve gazdaságosságára.

Kísérleteinkben ötféle tényező hatását vizsgáltuk. Matematikailag : $G = f(c, t, \mu, I_e, I_v)$, ahol c a hidrogénion-koncentráció, t a hőmérséklet, μ a viszkozitás, I_e a szuszpenzión átvezetett egyenáram, I_v a szuszpenzión átvezetett hangfrekvenciás váltóáram. Ezen paraméterek hatását egy konkrét anyag a zettlitzi iszapolt kaolin-szuszpenzió ülepítésénél tanulmányoztuk.

A kísérlet előtt az alkalmazott kaolin egyes paramétereit vizsgálat tárgyává tettük. A kísérleti anyag fajsúlya 2,64 g/cm³, szemcseeloszlását pedig az 1. ábra szemlélteti[2].



1. ábra
Zettlitzi iszapolt kaolin szemcseeloszlás-görbéje a Robinson—Köhn-módszerrel meghatározva

A diagramból látható, hogy a zettlitzi iszapolt kaolin maximális szemcsemérete 30 mikron, míg a minimális 2 mikron. Így a kísérleti anyag az ülepedési paraméterek mérése és megfigyelése szempontjából kedvezőnek mondható.

A hidrogénion koncentrációjának szerepe a fajlagos üledéktérfogat kialakításában

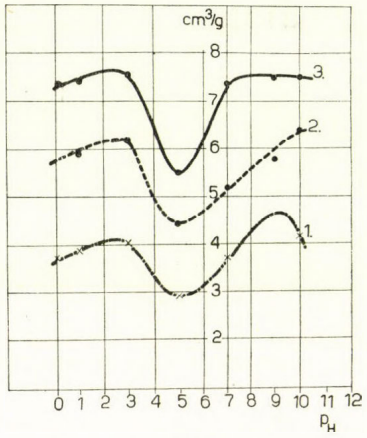
A jobb megfigyelés, illetve a hidrogénion-koncentráció szemcseméret szerinti hatása céljából a kísérleti anyagot három szemcsetartományra választottuk szét. A szétválasztást centrifugával végeztük[3]. A szemcseintervallumok : „durva" (kb. 20—30 mikron), „közepes" (kb. 10—20 mikron) és „finom" (kb. 2—10 mikron)[4]. Az egyes frakciók határszemcseméreteit mikroszkópikus úton állapítottuk meg. Ennek megfelelően az adatok a gyakoriság elve alapján meghatározott körülbelüli értékek.

Az így szétválasztott szemcsetartományokból 10 súly-%-os szuszpenziót készítettünk, amelyet 0,1, 1,0, 3,0, 5,0, 7,0, 9,0, 10,0 p_H-értékekre állítottunk be. Az egyes p_H-kat úgy értük el, hogy sósavba vagy nátronlúgba mártott üvegbottal kevertük meg a szuszpenziót és a mártást—keverést a megfelelő p_H-érték eléréséig ismételtük. A hidrogénion-koncentrációt Delta KTSZ gyártmányú GS 7023 típusú p_H-mérővel mértük. A kísérletet 50 cm³-es ülepítőhengerekben végeztük, úgy hogy az előre elkészített és a megfelelő p_H-értékre beállított kaolinszuszpenziót intenzív keverés után öntöttük a mérőhengerekbe, és a teljes kiülepedés után olvastuk le az üledéktérfogatot. Teljes kiülepedés alatt értjük azt az állapotot, amikor egy óra alatt az üledékszint-süllyedés már nem haladja meg az 1 mm-t. Ez kb. 24 óra múlva következett be. Az így kialakult üledéktérfogatot illetve üledékmagasságot „stabil"-nak nevezzük. A méréseket háromszor ismételtük, és az eredményeket a három mérés átlagpontjai alapján diagramban ábrázoltuk. A mérések közötti maximális szórás $\pm 2\%$ volt. A mérések eredményeit a 2. ábra szemlélteti.

A 2. ábra görbéi hasonló lefutásúak, de az átlagos szemcsenagyságtól függően, kisebb szemcsék

[1] *A. G. Kaszatkin :* Alapműveletek, gépek és készülékek a vegyiparban. Budapest, Műszaki Kiadó, 1956. 139—142. o.
[2] *Vendel M. :* A kőzetmeghatározás módszertana. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1959. 494—496. o.
[3] *Ja. M. Brajnesz :* Vegyipari műveletek, gépek és készülékek. Budapest, Tankönyvkiadó, 1951. III. fejezet.
[4] *Grofcsik J. :* A kerámia elméleti alapjai. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1956. 323—327. o.

esetében magasabban, nagyobb szemcsék esetében alacsonyabban helyezkednek el. Mindhárom frakció esetében 5 p_H mellett kaptuk a legkisebb fajlagos üledéktérfogatot.[5] Tekintettel arra, hogy a szuszpenzió p_H-értéke vegyszeres kezelés nélkül 5—6 között van, megállapítható, hogy ezen értéktől való eltérés laza szerkezetű üledéket eredményez. A görbék a legtömörebb iszapot adó 5 p_H-ra mint tengelyre szimmetrikusak. Az ábra szerint a görbéken három zónát különböztetünk meg. Az I. zóna 0—3 p_H, a II. 3—5 p_H, míg a III. 5—8 p_H-intervallum szerint különböztethető meg. Mindhárom szemcseméretnél a zónahatárok között a görbeszakaszok majdnem azonos iránytangenssel rendelkező lineáris lefutásúak. A görbék 5 p_H-nál bekövetkezett fajlagos üledéktérfogat minimumértékei a „durva" jelű anyagnál 2,9 cm^3/g, a „közepes" jelűnél 4,5 cm^3/g, míg a „finom" jelűnél 5,5 cm^3/g értéket mutatnak.



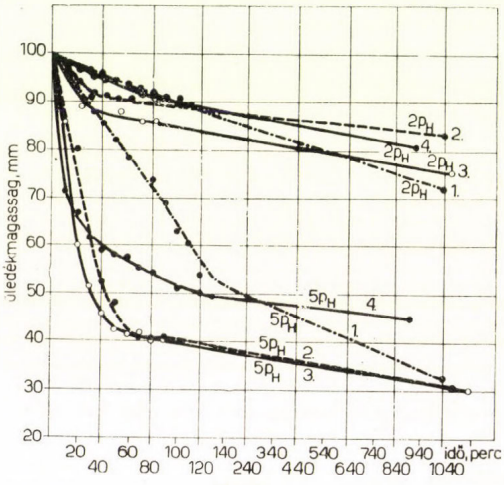
2. ábra
Centrifugával szétválasztott 10 súly-%-os kaolinszuszpenzió fajlagos üledéktérfogat-változása a p_H függvényében
1. Durva I., 2. durva II., 3. finom

A hőmérséklet és a viszkozitás hatása az ülepedési sebességre

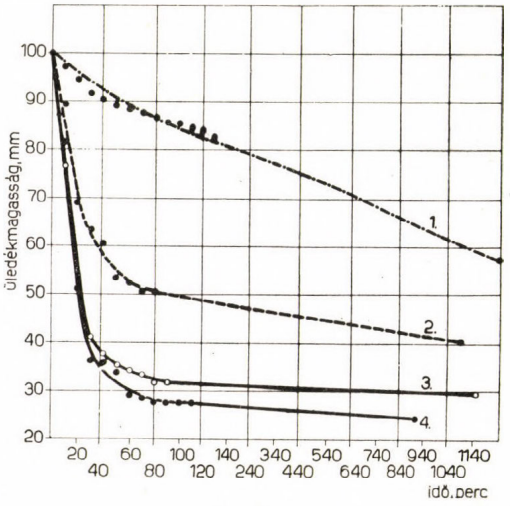
Ennél a vizsgálatnál arra akartunk választ kapni, hogy a hőmérsékletnek van-e közvetlen hatása az ülepedési sebességre. Ez a kérdés azért indokolt, mivel a hőmérséklet — az ülepedést legjelentősebben befolyásoló fizikai paramétert — a viszkozitást jelentős mértékben megváltoztatja, így feltehető, hogy a hőmérsékletnek csak közvetett hatása érvényesül az ülepedésnél. A hőmérséklet hatását az első kísérletsorozatnál a viszkozitás figyelembevétele nélkül vizsgáltuk.

Különböző koncentrációjú (1, 5, 10, 15 súly-%-os) 2, 5, 7, 12 p_H-jú kaolinszuszpenziót ülepítettünk 20, 40, 60, 80 C°-on. Az iszapot minden esetben úgy készítettük el, hogy az előre bemért, 0,45 mm-es szitán átszitált anyagra öntöttük rá a mért mennyiségű desztillált vizet és 12 órán át állni hagytuk. Állás után beállítottuk a megfelelő p_H-értéket, és állandó keverés alatt pipettával szívtuk és töltöttük a szuszpenziót a mm-es beosztású csövekbe, amelyekben az ülepítést végeztük. Majd a csöveket a kívánt hőmérsékletű vízfürdőbe tettük, melyet merülőforralóval fűtöttünk, és kontakt hőmérővel állítottuk be az ellenőrző hőmérőn leolvasott állandó hőmérsékletre. Az üledékmagasságot 10 percenként mértük. A közölt adatokat három párhuzamos mérés alapján határoztuk meg. A mérések közötti maximális szórás ±2% volt.

A különböző koncentrációjú, azonos hőmérsékletű szuszpenziók viselkedését vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a hígabb szuszpenziók gyorsabban ülepedtek, lazább szerkezetű üledéket képeztek, és az üledék feletti folyadékoszlop minden esetben teljesen átlátszó volt. Kísérleti adatok alapján megállapítottuk, hogy az üledékmagasság-görbék relatív helyzete az idő függvényében hidrogénionkoncentráció és hőmérséklet paraméterek esetén ábrázolva szabálytalan. Feltehető, hogy szabály-



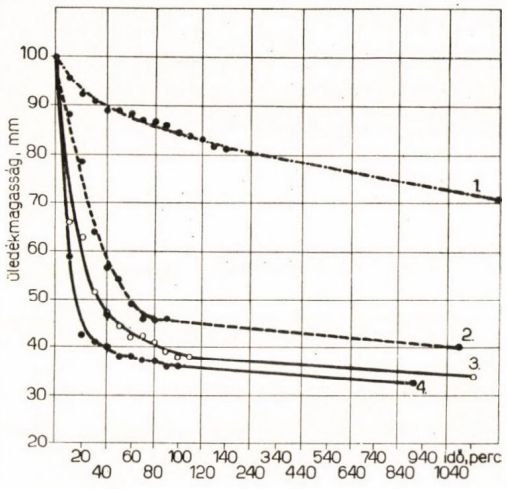
3. ábra
10 súly-%-os 2 és 5 p_H-jú kaolinszuszpenzió üledékmagasság-változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten
1. 20 C°, 2. 40 C°, 3. 60 C°, 4. 80 C°



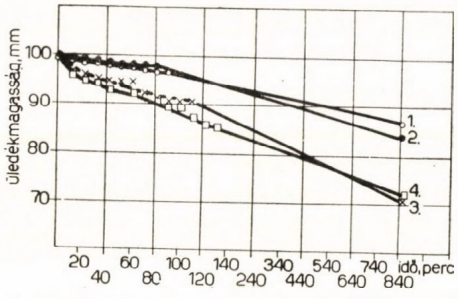
4. ábra
10 súly-%-os 7 p_H-jú kaolinszuszpenzió üledékmagasság-változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten
1. 20 C°, 2. 40 C°, 3. 60 C°, 4. 80 C°

[5] *Dr. Buzágh A.:* Kolloidika. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1952. II. 149—150. o.

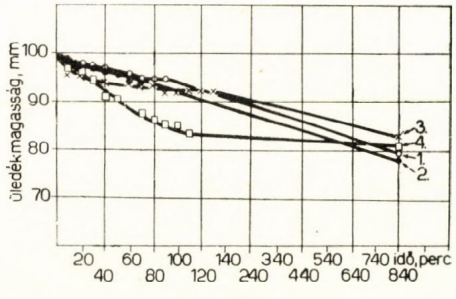
talanságukat a kisebb vagy nagyobb mértékű flokuláció okozza. A flokuláció kiküszöbölése céljából a szuszpenziót intenzív keverésnek vetettük alá. A keverési időt tetszőlegesen 32 órában állapítottuk meg. Kétféle kísérletet végeztünk 10



5. ábra
10 súly-%-os 12 p_H-jú kaolinszuszpenzió üledékmagasság-változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten
1. 20 C°, 2. 40 C°, 3. 60 C°, 4. 80 C°



6. ábra
10 súly-%-os 32 órát kevert 2 p_H-jú kaolinszuszpenzió üledékmagasság-változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten
1. 20 C°, 2. 40 C°, 3. 60 C°, 4. 80 C°

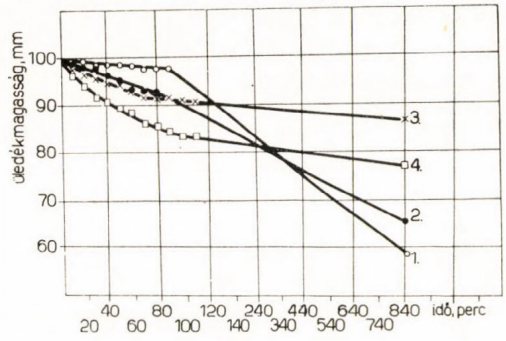


7. ábra
10 súly-%-os 32 órát kevert 5 p_H-jú kaolinszuszpenzió üledékmagasság-változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten

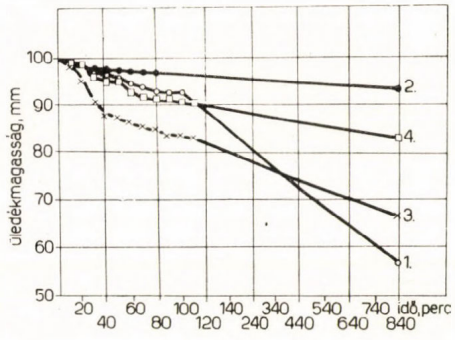
súly-%-os szuszpenzióval, 20, 40, 60, 80 C°-on 2, 5, 7, 12 p_H mellett.

Az egyik kísérletsorozat előkezelés nélküli szuszpenzióval, a másik 32 óráig intenzíven kevert szuszpenzióval történt. Az első kísérletsorozat eredményeit a 3—5. ábra, a másodikét pedig a 6—9. ábra szemléltetik.

Összehasonlítva a 3—5. és 6—9. ábrákat, jól látszik a különbség a két ülepítés között. A görbék hőmérséklet szerinti elhelyezkedése a keverés



8. ábra
10 súly-%-os 32 órát kevert 7 p_H-jú kaolinszuszpenzió üledékmagasság-változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten
1. 20 C°, 2. 40 C°, 3. 60 C°, 4. 80 C°



9. ábra
10 súly-%-os 32 órát kevert 12 p_H-jú kaolinszuszpenzió üledékmagasság-változása az idő függvényében különböző hőmérsékleten

utáni ülepítésnél is szabálytalan, de az üledékszint-süllyedés sokkal kisebb mértékű, vagyis a görbék sokkal magasabban (50—100 mm között) helyezkednek el, mint a keverés nélküli ülepítésnél, ahol a süllyedés 100—20 mm között van. Ez a tény arra enged következtetni, hogy az ülepedési sebesség, ha nő is a hőmérséklettel, nagymértékben függ a flokuláció fokától, amint a 6—9. ábrákból is látható. Megjegyezni kívánjuk, hogy a koaguláció csökkenésével lazább szerkezetű üledéket kaptunk.

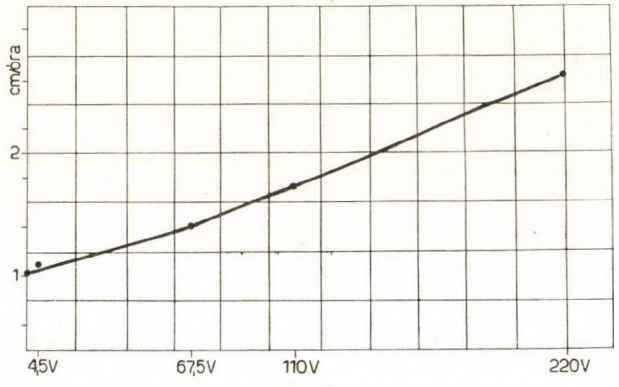
A második kísérletsorozatunknál — a hőmérsékletnek a viszkozitásra gyakorolt hatása ismeretében — vegyszeres adagolással biztosítottuk a viszkozitás állandóságát. Vegyszerként magnézium-kloridot használtunk. Azonos mennyiségű és szemcseeloszlású kaolin ülepedési sebességét vizsgáltuk 4 cP viszkozitású vizes magnézium-klorid-oldatban 20 C° illetve 80 C° hőmérsékleten. A viszkozitás állandóságát a magnézium-klorid-oldat koncentrációjának változtatásával biztosítottuk. Méréseink szerint a hőmérsékletnek az ülepedési sebességre gyakorolt közvetlen hatása nem állapítható meg, mivel a két különböző hőfokon (20 C°, 80 C°) történő ülepítésnél az ülepe-

dési idő többszöri mérésünk szerint is közel azonos volt.

A szuszpenzión átvezetett egyenáram hatása az ülepedési sebességre és a „stabil" üledéktérfogatra

A kísérlethez 10 súly-%-os kaolinszuszpenziót használtunk. A mechanikailag jól felkevert szuszpenziót függőlegesen elhelyezett 25 mm belső átmérőjű csövekbe pipettával juttattuk be. Az áramforrás negatív pólusát a felső, a pozitívet pedig az alsó elektródhoz csatlakoztattuk. Az elektromos tér feszültségét az áramkörbe iktatott feszültségszabályozóval állítottuk be a kívánt értékre. Az áram bekapcsolása után óránként olvastuk le az üledékszint-süllyedést. A különböző feszültségek hatására bekövetkezett ülepedési sebesség változást a 10. ábra szemlélteti.

A különböző feszültségű egyenáramnak a „stabil" üledéktérfogatra gyakorolt hatását 24 órát



10. ábra
10 súly-%-os szuszpenzió ülepedési sebesség változása a feszültség függvényében

ülepített kaolinszuszpenzión vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a „stabil" üledéktérfogat 30 perc alatt 220 V egyenáram hatására felére csökkent. Ugyanezen időtartam alatt az áram nélküli ülepítésnél az üledékszint-változás értéke 1 mm volt.

Megjegyzendő, hogy áram alatti ülepítésnél 110 V felett az anyag kb. 50—60 C°-ra felmelegedett, így az üledéktérfogat változását részben az áram, részben a hőmérséklet, illetve ennek hatására bekövetkezett viszkozitáscsökkenés okozta. Az áramfelvétel jelentős, így ez a módszer ipari alkalmazásra — legalábbis ilyen feltételek mellett — nem gazdaságos.

Hangfrekvenciás generátorral előállított váltóáram hatása

Mérést végeztünk hangfrekvenciás generátorral előállított váltóárammal. Az áramfelvétel kb. ugyanannyi, mint 220 V egyenáram esetén, a szintsüllyedés viszont ebben az esetben látszólag csak a melegedés hatására gyorsul. Azt tapasztaltuk, hogy a felmelegedéssel nőtt a süllyedés mértéke, és azután újra csökkent. Az észlelt összsüllyedés nem volt jelentékeny.

Összefoglalva, kísérleteink alapján a következőket állapítottuk meg :

1. Híg szuszpenziók csak a végső térfogat kialakulásakor képeznek meniszkuszt, míg sűrű szuszpenzióknál a kezdettől fogva kialakult üledékszint süllyed.

2. A fajlagos üledéktérfogat és az ülepedési sebesség függ a szuszpenzió hidrogénion-koncentrációjától.

3. Az ülepedési sebesség — általában az ülepedés első szakaszában — a hőmérséklet hatására növekszik. Ez a hatás azonban nem a hőmérséklet közvetlen, hanem a viszkozitást csökkentő hatásának tulajdonítható.

4. Az ülepedési sebességre bizonyos mértékben a flokuláció is hatással van.

5. Az ülepedési sebesség a feszültséggel lineárisan nő.

6. A végső („stabil") üledéktérfogat kvalitatív megfigyelés alapján növekvő feszültséggel csökken és 220 V egyenáramnál az üledék közel plasztikus állapotban van.

7. A váltóáram — várható módon — a frekvenciától függetlenül hatástalan.

Hálás köszönetemet fejezem ki *Korach Mór* professzornak, a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete igazgatójának, aki elméleti útmutatásaival segített munkámban.

Köszönet illeti *Szentes Márta* laboránst, aki lelkiismeretes munkájával a kísérletek elvégzésében volt segítségemre.

Összefoglalás

Ülepedési sebesség és a fajlagos üledéktérfogat változását vizsgáljuk hidrogénion-koncentráció, hőmérséklet, viszkozitás, egyenáram és hangfrekvenciás váltóáram hatására. A kísérlethez zettlitzi iszapolt kaolint használtunk.

Megállapítottuk, hogy

1. a fajlagos üledéktérfogat és az ülepedési sebesség függ a szuszpenzió p_H-értékétől,

2. az ülepedési sebesség — általában az ülepítés első szakaszában — a hőmérséklettel nő. Ez a hatás azonban nem a hőmérséklet közvetlen, hanem a viszkozitást csökkentő hatásának tulajdonítható,

3. az ülepedési sebesség a feszültséggel lineárisan nő,

4. a váltóáram — mint várható volt — a frekvenciától függetlenül hatástalan az ülepedési sebességre.

Исследование константов, влияющие на скорость осаждения и на удельный обьём осадки.

Пирошка Гачине-Болдог

Определяли изменение скорости осаждения и удельного объема осадки в зависимости от p_H, температуры, вязкости, напряжения постоянного тока и звуковой фреквенции переменного тока.

[6] *J. Németh :* Vegyipari kísérletek. BME jegyzet, Budapest, 1957. 10. o.

[7] *H. Lehmann—Lorenz :* p_H-Messungen in Suspensionen tonmineralhaltiger Rohstoffe. Goslar, 1961.

[8] *H. Salmang :* Die Keramik. Physikalische und chemische Grundlagen. Berlin, Springer Verlag, 1951. Band II

Для испытания применяли зеттлийский обогощёный каолин.

Установили что

1. Удельный обьем осадки и скорость осаждения зависит от значения p_H.

2. Скорость осаждения в общем случае — в первый период осаждения — с повышением температуры увеличивается. Этот эффект вызван влиянием температуры на вязкость.

3. Скорость осаждения с напряжением линейно увеличивается.

4. Переменный ток — как ожидалось — независимо от его частоты не влиял на скорость осаждения.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett: 1962. VII. 24.

Elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórása

VÉRTES ATTILA, FODOR ÉVA és KARAFIÁTH ANDRÁS

A β-sugárzás különböző anyagokon történő visszaszóródásának mennyiségi viszonyaira vonatkozóan *R. H. Müller* állapított meg — a mérési adatokat nagy pontossággal leíró — empirikus összefüggéseket[1]. Ezek szerint az elemek százalékosan kifejezett β-sugár-visszaszórását a következő egyenlet írja le :

$$R = aZ + b \qquad (1)$$

ahol R a visszaszóródott elektronok mennyisége a vizsgált anyagba ütköző elektronok százalékában kifejezve. a és b a periódusos rendszer azonos periódusába tartozó elemekre jellemző állandók.

A vegyületek β-sugár-visszaszórására vonatkozóan pedig — igen nagy számú mérésre támaszkodva — a fenti szerző azt találta, hogy a vegyületekhez tartozó „R"-értékek is az (1) egyenlettel számíthatók oly módon, hogy Z helyébe egy ún. átlagrendszámot ($\bar{Z}$) kell írni, amelynek definíciója a következő :

$$\bar{Z} = \frac{\Sigma_i k_i A_i Z_i}{M} \qquad (2)$$

ahol k_i az i-edik elem atomjainak a száma a vegyület molekulájában, A_i az i-edik elem atomsúlya, Z_i az i-edik elem rendszáma, M a kérdéses vegyület molekulasúlya.

Tehát a vegyületek β-sugár-visszaszóró képességét leíró összefüggés :

$$R = a \frac{\Sigma_i k_i A_i Z_i}{M} + b \qquad (3)$$

Meg kell azonban jegyezni, hogy a hidrogént tartalmazó vegyületek β-sugár-visszaszórásának számítására a (3) egyenlet — a hidrogén anomális viselkedése miatt — nem alkalmazható. A hidrogén rendellenes viselkedésének figyelembevételére *D. C. Müller*[2] a (3) egyenletet egy korrekciós taggal egészítette ki :

$$R = a \frac{\Sigma_i k_i A_i Z_i}{M} + b + R_H f_H \qquad (4)$$

ahol R_H empirikus állandó, f_H = hidrogén súlytörtje a vegyületben.

A *Holló* és munkatársai által kidolgozott eljárás szerint pedig a hidrogén anomalitását úgy kell figyelembe venni, hogy a hidrogén rendszáma helyett egy fiktív ($Z_H = -7{,}434$) hidrogénrendszámot kell a (3) egyenletbe helyettesíteni[3].

Tekintettel arra, hogy sem a (3), sem a (4) egyenlettel meghatározott R-értékek nem függnek a vegyület molekuláinak szerkezetétől, kötéstípusaitól, hanem csak a vegyületet felépítő elemek súlytörtjétől, kézenfekvő lenne az a feltevés, hogy vizes elektrolitoldatok esetében a β-sugár visszaszóródás mértéke ugyancsak a (3) egyenlettel számítható oly módon, hogy az átlagrendszámot (Z) a víz és az oldott anyag átlagrendszámaiból, azoknak az oldatban levő súlytörtjeikkel súlyozottan számítjuk :

$$R = a(f_{H_2O}\,\bar{Z}_{H_2O} + f_{el.}\,\bar{Z}_{el.}) + b$$

ahol f_{H_2O} = a víz súlytörtje az oldatban,
$\bar{Z}_{H_2O}$ = a víz átlagrendszáma (=6,273)*,
$f_{el.}$ = az oldott anyag súlytörtje az oldatban,
$\bar{Z}_{el.}$ = az oldott anyag átlagrendszáma.

Ezen feltevés szerint (ti. a Müller-féle formulát alkalmazva) az elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórását a súlyszázalék függvényében egy több egyenes szakaszból álló görbének kellene leírni. Pontosabban ezeknek az egyenes szakaszoknak iránytangense a súly-% növekedtével — a *Müller*[1] által meghatározott konstansok értelmében — (l. 1. táblázatot) egyre kisebb értékű.

1. táblázat

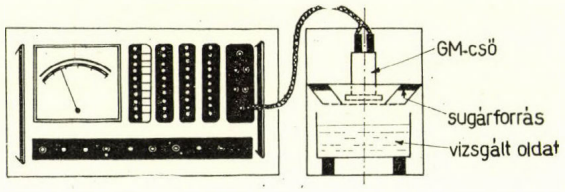
Z	a	b
2-től 10-ig	1,2311	— 2,157
10-től 18-ig	0,96731	+ 0,476
18-tól 36-ig	0,68582	+ 5,556
36-tól 54-ig	0,34988	+17,664
54-től 86-ig	0,26225	+22,396

[1] *R. H. Müller :* Anal. Chem., *29*. 969. 1957.
[2] *D. C. Müller :* Anal. Chem., *29*. 975. 1957.
[3] *Holló J., Szejtli J.* és *Vértes A. :* Magy. Kém. Folyóirat, *66*. 9. 1960.
* *Holló J.* és munkatársai által közölt eljárás[3] szerint számítva.

A kísérleti adatok azonban azt mutatják, hogy az elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórása, a súlyszázalék függvényében, igen jó közelítéssel egyetlen egyenessel és nem több egyenes szakasszal írható le.

A mérőberendezés és mérési eredmények

Méréseinket az 1. ábrán látható mérőberendezés segítségével végeztük. Sugárforrásként ittrium-

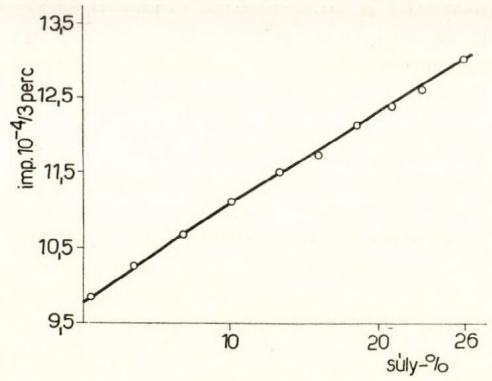


1. ábra
A mérőberendezés vázlata

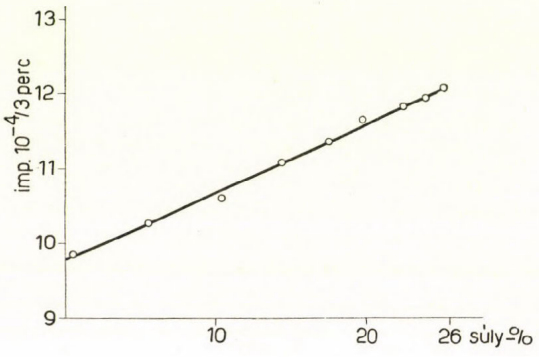
90 leányelemével egyensúlyban levő stroncium-90 készítményt használtunk. Ily módon a stroncium-90 meglehetősen hosszú felezési ideje (20 év)

2. táblázat

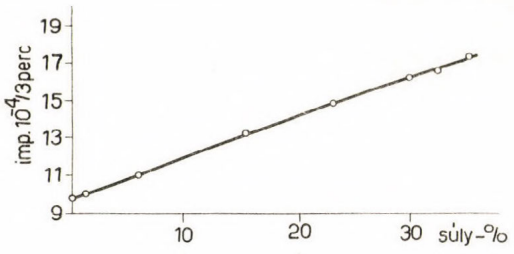
Mért anyag	Koncentráció, súly-%	Impulzus/perc
KCl	0,731	98 500
	3,622	102 710
	6,880	106 850
	10,120	111 187
	13,245	114 953
	15,694	117 745
	18,334	121 500
	20,847	123 800
	22,802	126 047
	25,923	130 228
NaCl	0,574	98 615
	5,478	102 672
	10,433	106 077
	14,450	110 474
	17,322	113 583
	19,077	116 330
	22,462	118 129
	24,195	119 550
	25,106	120 286
KBr	1,297	100 770
	5,927	110 305
	15,230	131 724
	22,912	148 013
	29,878	161 707
	32,229	165 374
	35,055	172 453
KI	6,022	118 514
	11,55	136 895
	16,57	152 950
	21,04	165 900
	21,33	167 400
	24,52	176 320
	27,70	185 230
	43,48	213 620



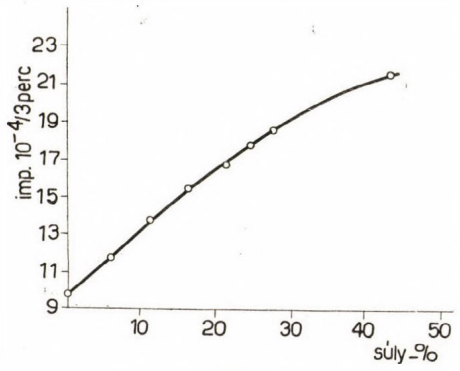
2. ábra
KCl vizes oldatának β-sugár-visszaszórása a súly-% függvényében



3. ábra
NaCl vizes oldatának β-sugár-visszaszórása a súly-% függvényében



4. ábra
KBr vizes oldatának β-sugár-visszaszórása a súly-% függvényében



5. ábra
KI vizes oldatának β-sugár-visszaszórása a súly-% függvényében

biztosította a sugárforrás aktivitásának állandóságát a mérések időtartama alatt. Másrészt a stroncium-90 leányelemének az ittrium-90-nek meglehetősen nagy energiájú, 2,2 MeV-os β-sugárzása van, ami azért előnyös, mert 0,7 MeV-nál kisebb energiájú elektronsugárzás esetén a β-sugár-visszaszóródás mértéke energiafüggő,[4] tehát különböző energiájú sugárforrást használva, 0,7 MeV-os küszöbérték alatt nem reprodukálhatók a β-visszaszóródásos mérések. Méréseink folyamán a vizsgált minta rétegvastagságát mindig olyannak választottuk, hogy az már nagy biztonsággal telített visszaszórást szolgáltatott[5, 6]. Méréseink eredményeit a 2. táblázat és a 2., 3., 4., 5. ábra tartalmazza.

Következtetések

Amint már fentebb említettük, az elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórását az oldatok átlagrendszámának vagy az ezzel arányos súlyszázalékos összetételének függvényében — a R. H. Müller-féle formulák értelmében — a koncentráció növekedtével csökkenő differenciálhányadosú egyenes szakaszokból álló görbével írhatnánk le. Mérési adataink szerint viszont ennek a függvénynek a súlyszázalék szerinti differenciálhányadosai igen jó közelítéssel állandóak. Ebből a tényből olyan következtetésre jutottunk, hogy az elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórását a *Müller* által meghatározott képletekben nem szereplő, más tényező is befolyásolja. Feltevésünk szerint ez a hatás az oldatok sűrűségének a β-sugár-visszaszóródást determináló képességéből származik, ugyanis az elektrolitoldatok sűrűség—súlyszázalék függvényének differenciálhányadosa a koncentráció növekedtével egyre nő, és ez a tendencia — amely a Müller-formulákból számítható β-sugár-visszaszóródás—súlyszázalék függvénynél tapasztaltakkal ellentétes — eredményezheti az elektrolitoldatok esetében a β-sugár-visszaszóródás és a súlyszázalék közti összefüggés linearitását. Feltevésünk helyességének megvizsgálására definiáltunk két olyan számot, melyek közül az egyik arra jellemző, hogy a Müller-formulákkal számított és a mért β-sugár-visszaszóródás—súlyszázalék görbék differenciálhányadosai a híg koncentrációintervallumban (0—5 súly-%) mennyire térnek el egymástól (Δm); a másik pedig a sűrűség súlyszázalékos összetétel szerinti változásának mértékére jellemző ($\Delta\varrho$).

Ezek:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{elm.}} - m_{\text{mért}}}{m_{\text{elm.}}} \cdot 100 \qquad (6)$$

és

$$\Delta\varrho = \frac{(\varrho_{22} - \varrho_{20}) - (\varrho_4 - \varrho_2)}{(\varrho_{22} - \varrho_{20})} \cdot 100 \qquad (7)$$

ahol $m_{\text{elm.}}$ a Müller-formulák segítségével meghatározott β-sugár-visszaszóródás—súlyszázalék görbe első lineáris szakaszának differenciálhányadosa, $m_{\text{mért.}}$ a mérési adatokból meghatározott differenciálhányados, ϱ_x a vizsgált x súlyszázalékos oldat sűrűsége 20 C°-on. A mért impulzusértékek százalékos β-visszaszóródási értékekké való átszámításához szükséges úgynevezett készülékállandók meghatározásához a víz (97780 imp./3 perc) a butilalkohol (76881 imp./3 perc) és propilalkohol (78247 imp./3 perc) β-sugár-visszaszóródási értékeit határoztuk meg. A számolás mechanizmusa azonos volt a már korábban közölt módszerrel[5, 7]. Számításaink eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Vizsgált oldat	Δm	$\Delta\varrho$*
KCl	11,19	11,64
NaCl	13,35	11,78
KBr	21,98	20,85
KI	28,43	23,35

* A sűrűségadatok 20 C°-ra vonatkoznak, és azokat az International Critical Tables 1928-as kiadásából nyertük.

A 3. táblázat adataiból (bár számuk nem elég nagy ahhoz, hogy messzemenően általános következtetést vonhatnánk le belőlük), illetve ezen adatok tendenciájából arra lehet következtetni, hogy elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórása és sűrűsége között meglehetősen szoros kapcsolat van, és a Müller-féle formulákat az elektrolitoldatok β-sugár-visszaszórásának meghatározására csak a sűrűséget is figyelembe vevő tényezővel bővítve lehetne alkalmazni. Ennek a tényezőnek empirikus úton való meghatározásához azonban meglehetősen sok mérési adat értékelése szükséges, ami egy későbbi munka feladata lehet.

Összefoglalás

Megmértük a KCl-, NaCl-, KBr- és KI-oldat β-sugár-visszaszórását a súlyszázalék függvényében. Mérési adataink arra engednek következtetni, hogy elektrolitoldatok koncentrációjának β-sugárzás visszaszórásán alapuló meghatározásánál az oldatok átlagrendszámán kívül a közeg sűrűségét is figyelembe kell venni.

β-Strahlenreflexion von Elektrolytlösungen.

A. Vértes, É. Fodor und *A. Karafiáth*

Wir haben die β-Strahlenreflexion der wässerigen Lösungen von KCl, NaCl, KBr und KI in der Funktion von Gewichtsprozent gemessen. Auf Grund unserer Messungen setzen wir voraus, daß die β-Strahlenreflexion der Elektrolytlösungen ausser der »Durchschnittsordnungszahl« der Lösungen auch von ihrer Dichte abhängig ist.

[4] *T. Lengyel:* Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., *21.* 1. 51. 1959.

[5] *Vértes A.:* Élelmezési Ipar, *8—9.* 262. 1958.

[6] *L. R. Zumwalt:* Nucleonics, *12.* 1. 55. 1954.

[7] *Holló J., Vértes A.* és *Szejtli J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 18. 1961.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.

Érkezett: 1962. VIII. 21.

Lágy β-sugárzó izotópok mérése folyadékszcintillátorral, egycsatornás mérőberendezésben, I.

Az elektronsokszorozó zajának, a küvetta és az oldószerek foszforeszcenciájának vizsgálata

ORMOS GYÖRGY és FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA

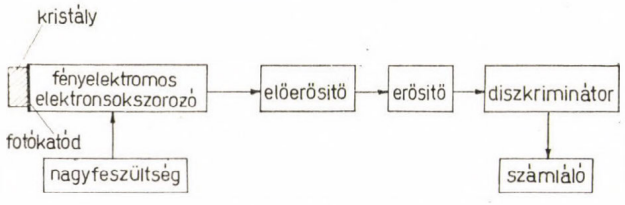
Lágy β-sugárzó izotópok (^{14}C, ^{35}S, ^{3}H) mérését folyadékszcintillátorral, szobahőmérsékleten az EKCO N 664 A típusú mérőfejjel tanulmányoztuk. Az egycsatornás számlálóval történő méréseknél a fényelektromos elektronsokszorozó zaja és a foszforeszcencia[1] okoz nagy problémát. A zaj nagysága szabja meg a detektálható legkisebb aktivitást, illetve a detektált aktivitási adatok pontosságát, a foszforeszcencia pedig a naponként elvégezhető mérések számát befolyásolja.

Az egycsatornás mérőberendezésben a zaj csökkentésének két módját alkalmazzák általában, az elektronsokszorozó hűtését (trícium mérésekor pl. —20 C°-ra), illetve a zajok diszkriminátorral történő kiszűrését (impulzusanalízissel).

A berendezés

Az EKCO N 664 A típusú egycsatornás mérőfej az N 530 típusú számlálóval a gyár által megadott értékek szerint —20 C°-on 1600 V munkafeszültségen, 1000-szeres erősítésnél 5 V diszkriminátorállásban 20%-os hatásfokkal méri a tríciumot víz alakban. A szén- és a kénizotóp mérése szobahőmérsékleten történik 250-szeres erősítés mellett 1300—1600 V feszültségen.

Az EKCO mérőfej 9514 S típusú fényelektromos elektronsokszorozót tartalmaz, amelyről a jelek az előerősítő, erősítő és a diszkriminátor után kerülnek a számlálószerkezetbe (1. ábra). A mérő-



1. ábra
Az EKCO típusú mérőberendezés kapcsolási rajza (Számláló N 530, szcintillációs mérőfej N 664 A.)

fejet ólomárnyékolás veszi körül. A küvetta cserélése közben a fotokatód nem kaphat fényt, mert a tető felnyitásakor az elektronsokszorozót védő fényzár automatikusan bezárul, így a küvetták cserélésekor a nagyfeszültséget nem kell lekapcsolni. A küvettát rugós szerkezet nyomja a fotokatódhoz, az optikai átmenetet pedig szilikonfürdő biztosítja.

A 20 ml térfogatú küvetta pirexüvegből készült, és a számlálási hatásfok növelése céljából optikai reflektorként titán-dioxiddal borították a fotokatód üvegablakával nem érintkező felületrészt.

Kísérletek

A fotokatód termosztálása

Kísérleteink célja volt, hogy a berendezést szobahőmérsékleten alkalmazzuk trícium, szén- és kénizotóp mérésére. A mérőfejet szobahőmérsékleten nem lehetett használni, mert zaja a melegedés következtében állandóan emelkedett, és 5—6 óra után sem állt be a hőegyensúly. Eredetileg a berendezésben nem volt megoldva a fotokatód termosztálása, ennek biztosítása a további mérések elengedhetetlen feltételévé vált. A termikus egyensúly beállását főképpen a burkoló ólomfal nagy hőkapacitása gátolta. Az árnyékolás és termosztálás egyidejű megoldására az ólompalást belső falát fel kellett fúrni, hogy a termosztáló köpeny elférjen. A megmaradt kb. két cm vastagságú ólomfal biztosította a kellő árnyékolást. Lényegében hasonló megoldást alkalmaz már az újabb típusoknál a gyártó cég is az 1961. decemberi katalógus szerint.

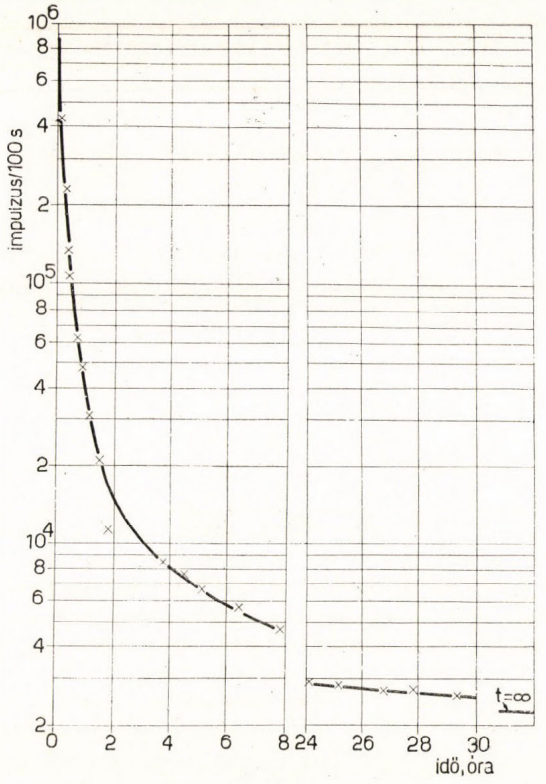
Ezzel a megoldással az elektronsokszorozó zaja adott hőmérsékleten állandó érték, így lehetővé vált az egycsatornás berendezés rendszeres vizsgálata szobahőmérsékleten.

A mérőfej vizsgálatát 250-szeres erősítésnél 1600 V munkafeszültségen végeztük. Ezeket az értékeket azért választottuk így meg, mert 250-szeres erősítés és 1600 V feszültség esetében a zavaró jelenségek (az elektronsokszorozó zaja, foszforeszcencia stb.) jól észlelhetők, és a mérési körülmények jól megközelítik a ^{14}C és a ^{35}S mérési körülményeit.

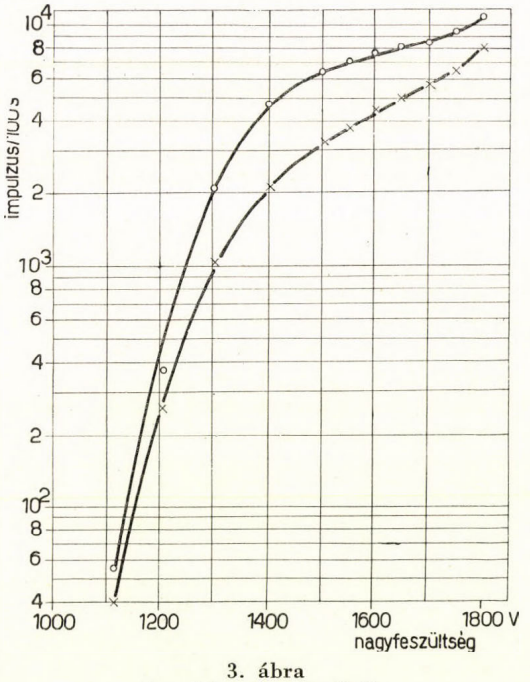
A fotokatód fényleadása megvilágítás után

Ha a fotokatód nagyfeszültségmentes állapotban fényt kap, akkor újból sötétbe helyezve az abszorbeált energiát csak hosszabb idő alatt sugározza ki elektronok kibocsátása révén. Az ebből eredő impulzusok időegység alatti száma az idő függvényében a 2. ábrán látható. A fényleadási görbe azt mutatja, hogy az elektronsokszorozó visszahelyezése után legalább 30 óra várakozás szükséges a mérések megkezdéséig. Rendszeres mérések során ez nem okoz zavart, mert a fényzár védi a fotokatódot. Hosszú idő eltelte után a fennmaradó impulzusok száma a fényelektromos elektronsokszorozó zaja. A zaj karakterisztikáját a 3. ábra mutatja.

[1] *Fodorné Csányi P., Lévay B. és Kőhegyi F.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 482. 1962.



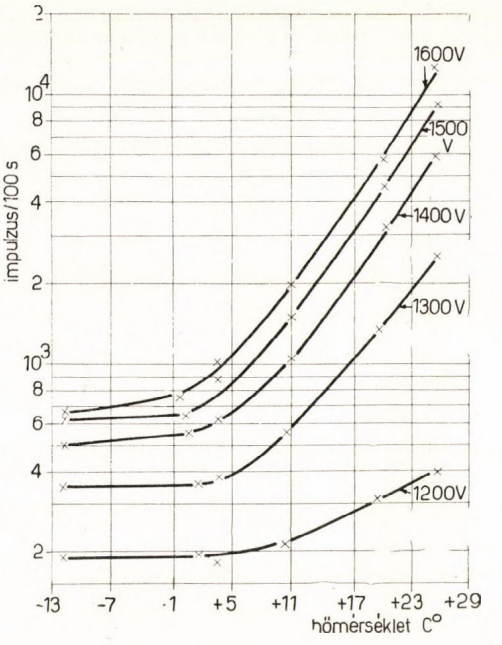
2. ábra
A fotokatód fényleadása megvilágítás után
1600 V feszültség, 250-szeres erősítés,
5 V diszkriminátorállás, 10 C° hőmérséklet



3. ábra
A zaj karakterisztikája
o +23 C°-on ×+17 C°-on
Erősítés 250-szeres, diszkriminátorállás 5 V

A fényelektromos elektronsokszorozó zajának hőfokfüggése

A 9514 S típusú elektronsokszorozó igen kis zajú és nagy (2000 A/lumen) fényérzékenységű cső. Különböző hőmérsékleteken és munkafeszültségeknél mértük az elektronsokszorozó zaját, ezek az értékek a 4. ábrán láthatók.



4. ábra
A fényelektromos elektronsokszorozó zajának függése a hőmérséklettől különböző feszültségeknél
Erősítés 250-szeres, diszkriminátorállás 5 V

Kb. 10 C° felett, ahol adott esetben már a termikus emisszió dominál, a görbe alakja jól egyezik az irodalomban közölt exponenciális hőmérséklet-függéssel,[2] vagyis féllogaritmusos léptékben egyenest ad. A zaj szempontjából —5 C°-on volna legcélszerűbb dolgozni, mert a zaj értéke további hűtéssel alig csökkenthető. Ezt a hőmérsékletet azonban csak hűtőkeverék használatával lehetne elérni, ami a munkát körülményessé tenné, ezért csapvízhűtéssel egy magasabb, állandó hőmérsékletet biztosítottunk. Mérési hőmérsékletünkön (+10 C°) az elektronsokszorozó zaja kb. 1800 impulzus/100 s.

A foszforeszcencia vizsgálata

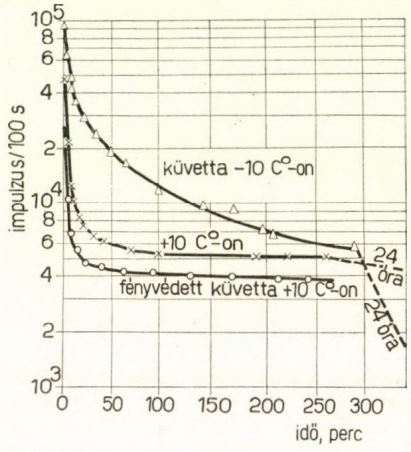
Az egycsatornás berendezés használata esetén az elektronsokszorozó zaja mellett a legnagyobb problémát a foszforeszcencia okozza[1]. Természetes fény hatására a küvetta üvege, a reflektor és a szcintillátor oldószere is foszforeszkál, s a foszforeszcencia olyan erős lehet, hogy a mérést lehetetlenné teszi. Az egycsatornás mérőfejnél a foszforeszcencia jelentősége azért nagy, mert míg a koincidenciakapcsolású berendezésben a koincidenciakör a foszforeszcencia legnagyobb részét kiszűri (ugyanis ez csak véletlen koincidenciát okoz), az egycsatornás berendezések használhatósága sorozatmérésekre attól függ, hogy mennyiben sikerül a foszforeszcenciát megszüntetni, illetve annyira lecsökkenteni, hogy a mérést ne zavarja.

[2] *C. G. Bell, F. N. Hayes :* Liquid Scintillation Counting. Pergamon Press, London, 1958.

Munkánk során különböző anyagú küvetták, oldószerek és szcintillátoroldatok foszforeszcenciáját vizsgáltuk meg. Az anyagokat a szokásos laboratóriumi körülményeknek megfelelő intenzitású természetes, illetve lámpafénnyel világítottuk meg. A megvilágítás időtartama legalább 15 perc volt, tapasztalataink szerint ennyi idő alatt a fényabszorpció gyakorlatilag telítési értéket ér el.

A küvetták foszforeszcenciája

Először a berendezéshez tartozó eredeti küvettákat vizsgáltuk meg. A csapvíz hőmérsékletén és −10 C°-on mért lecsengési görbéket az 5. ábra



5. ábra
Az EKCO küvetta foszforeszcenciájának kisugárzása
Erősítés 250-szeres, diszkriminátorállás 5 V
(Az impulzus/100 s értékekből a zaj értékét levontuk.)

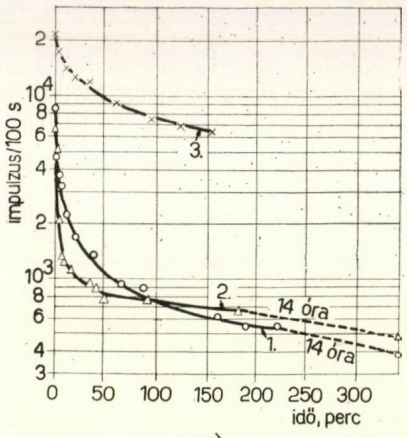
mutatja. A foszforeszcencia okozta impulzusszám +10 C°-on kb. 45 000 impulzus/100 s-ról indul és 4 órai sötétben tartás után is még kb. 5000 impulzus/100 s-ot ad a zaj levonása után. A lecsengési görbe −10 C°-on elnyújtottabb ugyan, de hosszú idő eltelte után a maradék foszforeszcencia kisebb mint szobahőmérsékleten.

A foszforeszcencia csökkentésére a küvetta reflektáló felületét fekete lakkréteggel vontuk be. A lecsengést a küvetta aljának megvilágítása után mértük (5. ábra). A kezdeti foszforeszcencia így lényegesen kisebb volt, és 50 perc után már csak nagyon lassan csökkent, azonban a maradék foszforeszcencia még mindig több ezer impulzus/100 s.

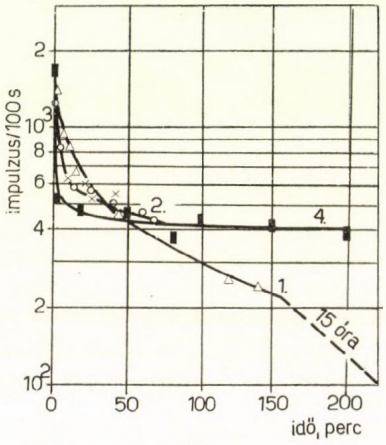
Ezek az eredmények azt mutatták, hogy az eredeti küvetták nem használhatók még akkor sem, ha pl. sötétben végzett mintaváltás útján biztosítva van, hogy mérés előtt 24 óráig nem kapnak fényt.

Razoterm üvegből az eredetivel azonos alakú és méretű küvettákat csináltattunk. A küvetták egy részénél a fotokatóddal érintkező sík lapot üvegtechnikai forrasztással illesztették a testhez, a többi küvetta egyetlen darabból készült.

A 6. a) ábra 1. és 2. görbéjéből kitűnik, hogy a razoterm küvetták foszforeszcenciája 1 órai sötétben tartás után csak 800—1000 impulzus/100 s, és a ragasztáshoz használt alacsony olvadáspontú üveg alig foszforeszkál. Az 1. és a 3. görbe két azonos minőségű üvegből készült küvetta fényleadá-



a)



b)

6. ábra
Küvetták foszforeszcenciájának kisugárzása
1600 V feszültség, 250-szeres erősítés,
5 V diszkriminátorállás, 10 C° hőmérséklet
(A foszforeszcenciaértékekből a zaj értékét levontuk.)
a) Reflektor nélküli küvetták: 1. ragasztás nélküli, 2. üvegtechnikai úton ragasztott, 3. ragasztás nélküli, eltérő hőkezeléssel készült razoterm küvetta
b) Alumínium reflektorral bevont küvetták: 1. ragasztás nélküli, 2. üvegtechnikai úton ragasztott razoterm küvetta, 4. kvarcküvetta

sát mutatja. Az eltérést valószínűleg a hőkezelés különbözősége okozta.

Az így kapott foszforeszcencia már elég kicsi ahhoz, hogy sorozatméréseket lehessen végezni, ezért további vizsgálatainkat ezekkel a küvettákkal végeztük.

A kis foszforeszcenciát mutató küvettákra (1. és 2.) optikai reflektornak alumínium réteget vittünk fel, vákuumban való gőzölögtetéssel, majd mechanikai és fényvédelem céljából matt fekete lakkal vontuk be (6. ábra). Az így elkészített küvetta foszforeszcenciája lényegesen kisebb az eredeti küvettáénál.

Végezetül megkíséreltük kvarcküvetták alkalmazását, ugyanis *Lloyd* és munkatársai[3] szerint a tiszta kvarcküvetta gyakorlatilag nem foszforeszkál. Az alumínium reflektorral bevont küvetta adatai szerint [6. b) ábra] a kvarcküvetta is lénye-

[3] *R. A. Lloyd, S. C. Ellis, K. H. Hallowes:* Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences, Vienna, 3—10 May, 1961.

gesen foszforeszkált, csak foszforeszcenciája sokkal hamarabb megszűnik. A különböző anyagú küvetták foszforeszcenciaértékeinek összehasonlítása az 1. táblázatban látható.

1. táblázat

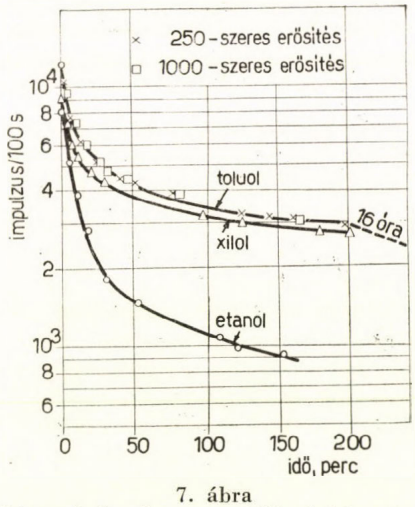
Különböző anyagú küvetták foszforeszcenciájának összehasonlítása 250-szeres erősítés, 1600 V feszültség és 5 V diszkriminátorállás mellett +10 C°-on

A küvetta anyaga	Foszforeszcencia, impulzus/100 s			
	idő órában			
	0	1	2	15
Pirex, TiO_2-reflektorral	45 000	5 200	5 000	4 500
Razoterm, alumínium reflektorral	1 500	360	250	80
Kvarc, alumínium reflektorral	1 800	400	400	—

Az oldószerek foszforeszcenciája

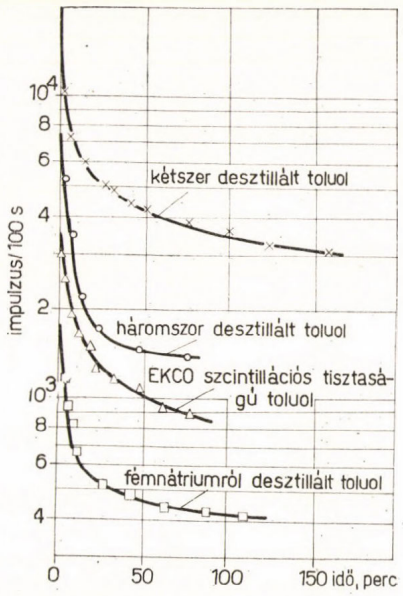
Vizsgálatainkhoz kiindulásul „Reanal" p. a. toluolt, xilolt és abszolút etanolt használtunk. A toluolt háromszori frakcionált desztilláció után fémnátriummal 2 órán át főztük, majd ledesztilláltuk. A különböző tisztaságú oldószerek foszforeszcenciáját az EKCO szcintillációs tisztaságú toluoljához hasonlítottuk.

A kísérletek szerint a toluol és a xilol foszforeszcencia szempontjából közel azonosan viselkedett (7. ábra), az etanol azonban lényegesen



7. ábra
Oldószerek foszforeszcenciájának kisugárzása
1600 V feszültség, 5 V diszkriminátorállás,
10 C° hőmérséklet
(A foszforeszcenciaértékekből a zajt és a küvetta foszforeszcenciáját levontuk.)
Az oldószerek minősége: abszolút etanol, kétszer desztillált toluol, kétszer desztillált xilol

kisebb foszforeszcenciát mutatott. Az oldószerek foszforeszcenciájának kiindulási értéke viszonylag nagy, a kisugárzás sebessége pedig kicsi, tehát nem használhatók mérésre. A tisztítás során a toluol foszforeszcenciája lényegesen lecsökkent (8. ábra), és a nátriumról frissen desztillált toluolé kisebb



8. ábra
Különböző tisztaságú toluol foszforeszcenciája
1600 V feszültség, 250-szeres erősítés,
5 V diszkriminátorállás, 10 C° hőmérséklet
(A foszforeszcenciaértékekből a zajt és a küvetta foszforeszcenciáját levontuk.)

volt, mint az EKCO szcintillációs tisztaságú toluol foszforeszcenciája. Az oldatok foszforeszcenciaértékeinek összehasonlítása a 2. táblázatban látható.

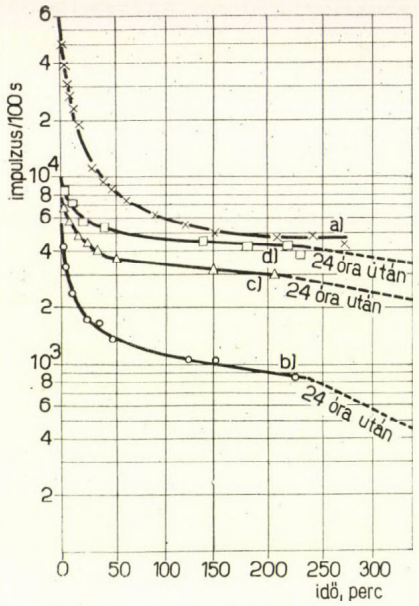
2. táblázat

Különböző oldószerek foszforeszcenciájának összehasonlítása az idő és a tisztaság függvényében
250-szeres erősítés, 1600 V feszültség, 5 V diszkriminátorállás mellett, +10 C°-on

Oldószer	Foszforeszcencia, impulzus 100/s		
	idő órában		
	0	1	2
Abszolút etanol	8 000	1 400	1 000
Xilol, kétszer desztillált	9 500	3 800	3 000
Toluol, kétszer desztillált	11 000	3 900	3 200
" háromszor "	6 000	1 500	—
" fémnátriumról "	1 800	450	400
Toluol, EKCO szcintillációs tisztaságú	3 500	950	800

Szcintillátoroldatok foszforeszcenciája

Fémnátriumról desztillált és p. a. minőségű toluolból szcintillátoroldatot készítettünk, amelynek összetétele az EKCO gyár által megadottnak felelt meg [3,0 g/l p-terfenil + 0,3 g/l 1,4-bisz (2,5-fenil-oxazolil)-benzol (POPOP)]. Az oldószer tisztasága a szcintillátoroldat foszforeszcenciájára is nagy hatással van (9. ábra). A foszforeszcenciával együtt a természetes radioaktivitás okozta impulzusokat is mértük, a kísérleti körülmények között azonban ennek értéke nem haladta meg a 100 impulzus/100 s értéket, így ez a foszforeszcencia mellett elhanyagolható volt.

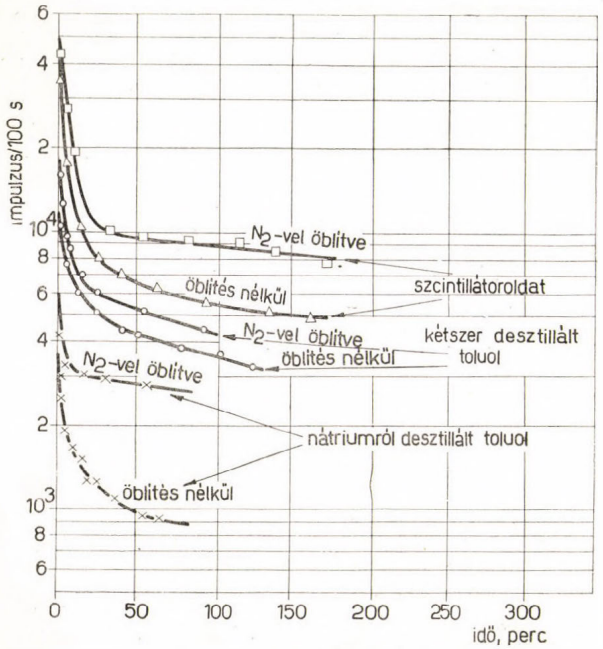


9. ábra
Szcintillátoroldatok foszforeszcenciájának kisugárzása
1600 V feszültség, 5 V diszkriminátorállás,
10 C° hőmérséklet

a) kétszer desztillált toluolból készített szcintillátoroldat, 250-szeres erősítés;
b) nátriumról desztillált toluolból készített szcintillátoroldat, a háttér levonása után, 250-szeres erősítés;
c) nátriumról desztillált toluolból készített szcintillátoroldattal mért háttér, 250-szeres erősítés;
d) nátriumról desztillált toluolból készített szcintillátoroldattal mért háttér, 1000-szeres erősítés

Az oldott oxigén hatása a foszforeszcenciára

Az oxigén hatását a foszforeszcenciára több kísérletben vizsgáltuk. Az oldószerből, illetve az oldatból gondosan tisztított nitrogéngáz átbuborékoltatásával távolítottuk el az oxigént. Az oxigén eltávolítása minden esetben foszforeszcencianövekedést okozott (10. ábra). Ez a megfigyelés ellenkezik *Lloyd* és munkatársai[3] mérési eredményeivel — bár az oxigén eltávolítása azonos módon történt —, mert e szerzők azt tapasztalták, hogy az oxigén eltávolításával a foszforeszcencia kiindulási értéke lényegesen csökken. Más irodalmi adatok szerint[4] azonban az oxigénnek kioltó hatása van, eltávolításával 20—30%-kal növekedik a detektorban a fénykihozatal.



10. ábra
Az oxigén eltávolításának hatása a foszforeszcenciára
1600 V feszültség, 250-szeres erősítés,
5 V diszkriminátorállás, 10 C° hőmérséklet
(A foszforeszcenciaértékekből a zajt és a követta foszforeszcenciáját levontuk.)
A szcintillátoroldat kétszer desztillált toluolból készült

Értékelés

A kísérleti eredmények szerint alumínium reflektorral bevont razoterm üvegből készült küvettákat használva, 1 órai sötétben tartás után a követta és a nátriumról desztillált toluol együttes foszforeszcenciája kb. 800—1000 impulzus/100 s. Ez az érték azt jelenti, hogy a fényelektromos elektronsokszorozó zajával együtt +10 C°-on 1600 V feszültségen, 250-szeres erősítés mellett 5 V diszkriminátorállásban a nem kívánatos impulzusok száma kb. 2800 impulzus/100 s. Ennek a zajból származó része konstans, azonban a foszforeszcencia értéke az időben változik, ami a mérést bizonytalanná teszi. 1 órai várakozás azt jelenti, hogy napi 3—4 ^{14}C-, illetve ^{35}S-izotópot tartalmazó minta mérhető mintaváltó készítése nélkül. Tríciumtartalmú minták mérésénél a helyzet sokkal kedvezőtlenebb, a mérés előtt 10—12 órai sötétben tartás szükséges. A mérés sebességének növelésére mintaváltó készíthető, amely azonban lényeges konstrukciós változtatásokat igényel. Másik lehetőség az, hogy a foszforeszcencia és a fluoreszcencia hullámhosszának behatóbb tanulmányozásával megkíséreljük a *Lloyd* és munkatársai[3] által ajánlott optikai üvegszűrők alkalmazását.

E helyen is köszönetet mondunk *Lengyel Sándor* egyetemi tanárnak, aki munkánkat tanácsaival segítette és *Szalontai József* műszerésznek a mérőberendezés átalakításáért.

Összefoglalás

Az EKCO N 664 A típusú folyadékszcintillátoros mérőfej alkalmasságát vizsgáltuk lágy β-sugárzó (^{14}C, ^{35}S és ^{3}H) izotópok mérésére +10 C°-on. Méréseink szerint a gyár által készített küvették foszforeszcenciája 1600 V feszültségen 250-szeres erősítés mellett igen erős, lecsengési sebessége lassú, és a maradék foszforeszcencia több óra után is túlságosan magas ahhoz (több ezer impulzus/100 s), hogy a küvettákat kielégítően lehessen alkalmazni sorozatmérésekre.

Az általunk készíttetett alumínium reflektorral bevont küvették foszforeszcenciája a fenti mérési paraméterek mellett 1 órai sötétben tartás után 300—400 impulzus/100 s.

[4] *R. W. Pringle, L. D. Black, B. L. Funt, S. Sobering*: Phys. Rev., *92*. 1582. 1953.

Az oldószerek foszforeszcenciáját tanulmányozva részletesen vizsgáltuk a toluol foszforeszcenciájának függését az oldószer tisztaságától. A háromszor desztillált és fémnátriummal főzött toluol foszforeszcenciája kisebb volt az EKCO szcintillációs tisztaságú toluoljáénál (1 órai sötétben tartás után 400—500 impulzus/100 s).

Végeredményben a fotoelektromos elektronsokszorozó zaja, a küvetta és az oldószer foszforeszcenciája együttesen kb. 2800 impulzus/100 s értéket adott. 1 órai sötétben tartás után, amely a naponként mérhető ^{14}C-, illetve ^{35}S-tartalmú minták számát 3—4-re korlátozza. Tríciumtartalmú minták mérése előtt 10—12 órai sötétben tartás szükséges.

A zaj csökkentése a hőmérséklet csökkentésével viszonylag könnyen megoldható, a mérések számát mintaváltó elkészítésével vagy esetleg a foszforeszcenciát kiszűrő optikai szűrő alkalmazásával lehet növelni.

Messung von Radioisotopen kleiner β-Energie mit Flüssigkeitsszintillator. *Gy. Ormos* und *P. Csányi-Fodor*

Es wurde der Meßkopf des Flüssigkeitsszintillations-Zählers von EKCO N 664 A Typen für Radioisotope kleiner β-Energie bei 10 °C geprüft. Die von der Fabrik verfertigten Küvetten erwiesen einen starken Phosphoreszenzeffekt nach unseren Messungen, der neben 1600 V Hochspannung und 250-facher Verstärkerung eine große Zählungsgeschwindigkeit ergeben hat, die sich sehr langsam verminderte, und auch nach einigen Stunden zu hoch war (mehr tausend Impulse/100 s) um die Serienmessungen befriedigend durchzuführen.

Die von uns verfertigten mit reflektierender Aluminiumschicht bezogenen Küvetten ergaben nach einer Stunde im Dunkeln unter den erwähnten Umständen 300—400 Phosphoreszenz-Impulse/100 s.

Beim Messen der Lösungsmittelphosphoreszenz wurde der Zusammenhang der Phosphoreszenz mit der Reinheit des Toluols eindringend untersucht. Das dreimal destillierte und danach mit Natriummetall aufgekochte Toluol zeigte bereits eine geringere Phosophreszenz, als das EKCO szint. rein Toluol (nach einer Stunde im Dunkeln 400—500 Impulse/100 s).

Das Geräusch des Elektronenvervielfachers, die Küvette-, und Lösungsmittelphosphoreszenz gaben zusammen ungefähr ein Leerwert von 2800 Impulse/100 s, die im Dunkeln notwendige eine Stunde Wartungszeit beschränkt die Zahl der in einem Tag meßbaren ^{14}C- bzw. ^{35}S-haltigen Proben auf 3—4. Tritiumhältige Proben müssen vor der Messung 10—12 Stunden lang im Dunkeln gehalten werden.

Es gibt Möglichkeiten einerseits mit der Verminderung der Temperatur das Geräusch zu verringern, anderseits die Zahl der in einem Tag durchführbaren Messungen die Phosphoreszenz ein Filter benützend zu absorbieren, oder mit Verwendung eines Probenwechslers zu steigern.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VIII. 22.

cisz-Butén hidrogénezésének kinetikai vizsgálata mikroreaktorral

PFEIFER GYULA

Az utóbbi években egyre elterjedtebben kezdik alkalmazni a mikroreaktoros technikát heterogén katalitikus reakciók tanulmányozására[1, 2]. A módszer kétségtelen előnye, hogy a reakciós berendezés felfogható izoterm reaktornak, mivel az igen kis anyagmennyiségekkel történő munka során csak minimális hőmennyiség szabadul fel, a katalizátorágyban nem lép fel lokális túlhevülés.

Weger és *Hoelscher*[3] vizsgálatai szerint az olefinek hidrogénezésénél a kémiai reakció a katalizátor felületén játszódik le, molekulárisan adszorbeált olefin és molekulárisan vagy atomosan adszorbeált hidrogén között. A reakciósebesség egyenlete *Laidler*[4] szerint, a Langmuir—Hinshelwood-mechanizmusnak megfelelően, ha a hidrogén a buténnél gyengébben adszorbeálódik, a következő:

$$r = \frac{k' \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A)^2} \qquad (1)$$

ahol r a reakciósebesség, mól/óra·g katalizátor,
p_A az olefin parciális nyomása, atm,
p_B a hidrogén parciális nyomása, atm,
k' reakciósebességi állandó,
K_A, K_B adszorpciós állandók.

Giona és munkatársai[5] vizsgálták az izo-butén hidrogénezésének mechanizmusát folyamatos

[1] *R. J. Kokes, H. Tobin* and *P. H. Emmett*: J. Amer. Chem. Soc., 77. 5860. 1955.
[2] *W. K. Hall* and *P. H. Emmett*: J. Amer. Chem. Soc., 79. 2091. 1957.
[3] *E. Weger* and *H. E. Hoelscher*: A. I. Ch. E. Journal, 3. 153. 1957.
[4] *K. J. Laidler*: Disc. Faraday Soc., 8. 47. 1950.
[5] *A. R. Giona, J. C. Vlugter, W. J. van de Weerdt*: Calore, 1960. No. 12. 3.

mikroreaktorral, meghatározták a reakció kinetikai állandóit különböző hőmérsékleteken, valamint az aktiválási energia értékét. Jelen dolgozatunkban a cisz-butén hidrogénezésére vonatkozó kísérleteink eredményeiről számolunk be.

Kísérleti rész

A berendezés részletes leírása *Giona* már idézett közleményében[5] található. A reaktor pirex üvegcső volt, 10 mm belső átmérővel, elektromos fűtéssel. A kísérleteknél 510 mg (0,25 ml) I. G. Farben gyártmányú, nikkel-volfrám-szulfid típusú katalizátort használtunk (I. G. 5615, Ni/W = $^1/_2$, S = 24%). A katalizátorrétegen a mérések előtt két órán keresztül, 400 C°-on hidrogént vezettünk át.

A cisz-butént palackból nyertük (Phillips Petroleum Co. gyártmány).

A kromatográfiás oszlop 4 mm belső átmérőjű, 15,25 m hosszú rézcső volt, dimetil-szulfolánnal nedvesített Cromosorb hordozóval töltve. Vivőgázként hidrogént alkalmaztunk. A mérések hőmérséklete 22 C° volt.

A kísérleti eredmények értékelése

Méréseinket 135, 150 és 165 C°-on végeztük, mértük a belépő és kilépő gázok összetételét, a gáz áramlási sebességét. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Szám	t, C°	Belépő gáz, l/ó			C_4%, kilépő	Kilépő C_4 összetétel, %			
		H_2	C''_4 cisz	H_2/C''_4 cisz		nC_4	C''_{4-1}	C''_4 transz	C''_4 cisz
1	135	12,20	2,38	5,13	16,42	1,6	1,9	7,9	88,6
2		7,36	1,73	4,26	19,15	2,2	2,6	11,0	84,2
3		6,30	2,35	2,68	27,30	1,4	2,3	8,8	87,5
4		4,21	1,77	2,38	29,72	2,0	2,9	12,0	83,1
5		2,07	1,73	1,20	45,80	1,8	3,4	13,0	81,8
6	150	0,61	0,96	0,64	62,10	2,2	4,3	20,5	73,0
7		11,67	1,11	10,51	8,69	3,6	4,0	13,9	78,5
8		8,98	1,06	8,46	10,67	3,8	3,7	15,1	77,4
9		6,26	1,16	5,40	15,71	3,4	4,0	14,6	78,0
10		6,56	1,81	3,64	21,80	2,5	3,5	10,4	83,6
11		1,64	2,32	0,70	58,90	1,3	3,2	10,4	85,1
12		0,87	1,73	0,50	67,20	1,2	3,7	10,8	84,3
13		0,62	2,24	0,28	78,80	0,8	3,4	9,4	86,4
14	165	11,96	1,07	11,20	8,23	5,6	6,0	19,7	68,7
15		8,83	1,02	8,65	10,44	6,1	6,6	21,5	65,8
16		11,54	2,32	4,97	16,73	4,2	5,9	17,8	72,1
17		6,98	2,28	3,07	24,82	3,9	6,0	18,4	72,7
18		3,54	1,91	1,85	35,50	4,1	7,0	21,6	67,3
19		4,04	2,14	1,89	36,10	3,5	6,3	19,4	70,8
20		1,16	1,84	0,63	62,55	2,9	6,9	24,2	66,0

A táblázat jelölései:
nC_4 = n-bután
C''_{4-i} = izo-bután
$C''_{4\ transz}$ = transz-bután
$C''_{4\ cisz}$ = cisz-bután

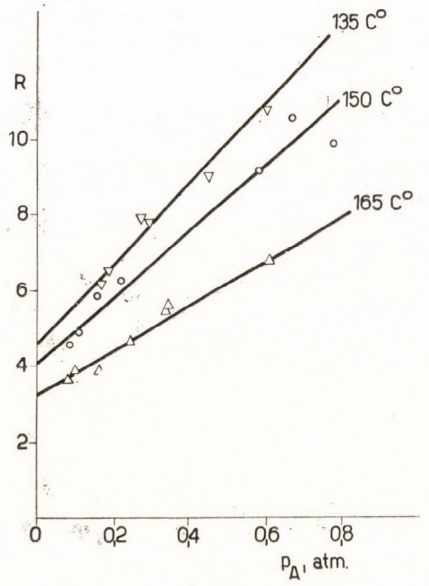
2. táblázat

Sz.	t, C°	p_A	p_B	p_C	$r_{mért}$	R	$r_{számított}$
1	135	0,1614	0,8373	0,0013	$3{,}58 \cdot 10^{-3}$	6,15	$3{,}39 \cdot 10^{-3}$
2		0,1877	0,8102	0,0021	$3{,}60 \cdot 10^{-3}$	6,51	$3{,}52 \cdot 10^{-3}$
3		0,2704	0,7277	0,0019	$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	7,96	$3{,}52 \cdot 10^{-3}$
4		0,2926	0,7044	0,0030	$3{,}34 \cdot 10^{-3}$	7,85	$3{,}45 \cdot 10^{-3}$
5		0,4514	0,5445	0,0041	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$	9,05	$2{,}76 \cdot 10^{-3}$
6		0,6072	0,3860	0,0068	$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	10,82	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$
7	150	0,0855	0,9130	0,0015	$3{,}74 \cdot 10^{-3}$	4,58	$3{,}31 \cdot 10^{-3}$
8		0,1035	0,8945	0,0020	$3{,}82 \cdot 10^{-3}$	4,93	$3{,}68 \cdot 10^{-3}$
9		0,1530	0,8443	0,0027	$3{,}72 \cdot 10^{-3}$	5,90	$4{,}35 \cdot 10^{-3}$
10		0,2133	0,7840	0,0027	$4{,}24 \cdot 10^{-3}$	6,28	$4{,}68 \cdot 10^{-3}$
11		0,5827	0,4135	0,0038	$2{,}84 \cdot 10^{-3}$	9,20	$2{,}84 \cdot 10^{-3}$
12		0,6630	0,3330	0,0040	$1{,}97 \cdot 10^{-3}$	10,60	$2{,}24 \cdot 10^{-3}$
13		0,7810	0,2158	0,0032	$1{,}70 \cdot 10^{-3}$	9,95	$1{,}41 \cdot 10^{-3}$
14	165	0,0800	0,9177	0,0023	$5{,}62 \cdot 10^{-3}$	3,62	$5{,}31 \cdot 10^{-3}$
15		0,0995	0,8973	0,0032	$5{,}87 \cdot 10^{-3}$	3,90	$6{,}03 \cdot 10^{-3}$
16		0,1636	0,8329	0,0035	$9{,}12 \cdot 10^{-3}$	3,87	$7{,}68 \cdot 10^{-3}$
17		0,2419	0,7533	0,0048	$8{,}42 \cdot 10^{-3}$	4,65	$8{,}35 \cdot 10^{-3}$
18		0,3438	0,6489	0,0073	$7{,}36 \cdot 10^{-3}$	5,51	$8{,}00 \cdot 10^{-3}$
19		0,3439	0,6497	0,0064	$7{,}12 \cdot 10^{-3}$	5,60	$8{,}00 \cdot 10^{-3}$
20		0,6083	0,3826	0,0091	$5{,}04 \cdot 10^{-3}$	6,81	$4{,}97 \cdot 10^{-3}$

Minden mérést atmoszférikus nyomáson végeztünk.

A mérési eredményekből világosan kitűnik, hogy a reagáló gázok koncentrációváltozása igen kicsi, így megközelítettük a differenciális reaktor ideális körülményeit. A számításokat éppen ezért a belépő és kilépő gáz parciális nyomásainak középértékeivel végezhetjük.

Tschernitz és társai által közölt[6] módszer szerint számításokat végezve megállapítottuk, hogy a reakció molekulárisan adszorbeált hidrogén és



1. ábra

adszorbeált cisz-butén között megy végbe, a reakció mechanizmusa azonos a *Giona*[5] által vizsgált izo-butén hidrogénezési reakció mechanizmusával. A reakciósebesség számítását a következő összefüggések alapján végezhetjük :

A bevezetőben közölt (1) egyenletből a K_B és k' állandókat összevonva, a következő egyenletet kapjuk :

$$r = \frac{k \cdot K_A \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A)^2} \qquad (2)$$

ahol p_A a cisz-butén és p_B a hidrogén közepes parciális nyomása. A felületi reakcióra érvényes összefüggés alapján

$$\sqrt{\frac{p_A \cdot p_B}{r}} = R \qquad (3)$$

Az összetartozó p_A és R értékeket ábrázolva az egyes hőmérsékletekhez tartozó adatok egyenest adnak, ennek egyenlete :

$$R = a_0 + a_1 \cdot p_A \qquad (4)$$

A fenti összefüggésekből következik, hogy

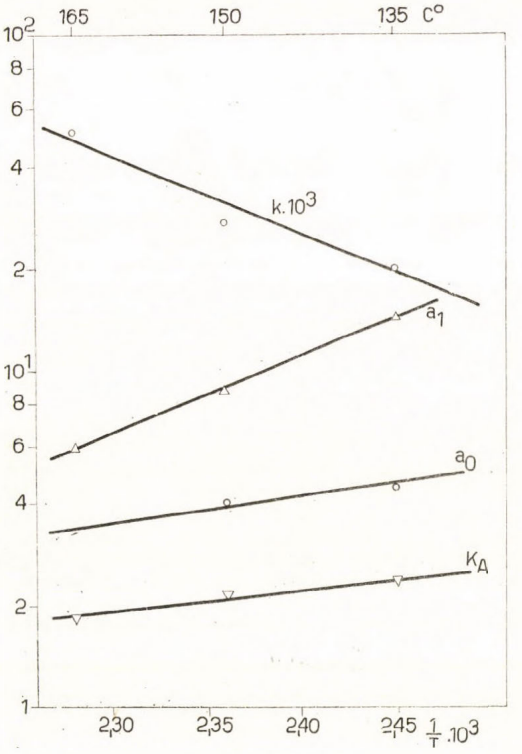
$$k = \frac{1}{a_0 \cdot a_2} \qquad (5)$$

és

$$K_A = \frac{a_1}{a_0} \qquad (6)$$

[6] *J. Tschernitz, S. Bronstein, R. B. Beckmann, O. A. Hougen :* Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., *42.* 883. 1946.

A 2. táblázatban közöljük a közepes parciális nyomások értékeit (p_C a n-bután parciális nyomása), valamint a mért és a számított reakciósebesség-értékeket és az R értékeit. A különböző hőmérsékletekhez tartozó $p_A - R$ értékeket az 1. ábrán rajzoltuk meg. Az ábra alapján meghatározott a_0 és a_1 értékeket, valamint az ezekből számított k és K_A adatokat a 3. táblázatban közöljük.



2. ábra

3. táblázat

t, C°	a_0	a_1	k	K_A
135	4,55	10,88	0,0202	2,39
150	4,10	8,78	0,0278	2,14
165	3,25	5,94	0,0518	1,83

A 3. táblázat adatait a 2. ábrán tüntettük fel. A 3. ábrán a reakciósebesség-értékeket rajzoltuk meg a cisz-butén közepes parciális nyomásának a függvényében. A görbét a számított r-értékek alapján rajzoltuk meg, így jól látható a mért és a számított reakciósebesség közötti eltérés. Mivel ez az eltérés nem nagy, megállapítható, hogy a reakciósebesség egyenlete hűen tükrözi a lejátszódó folyamatot.

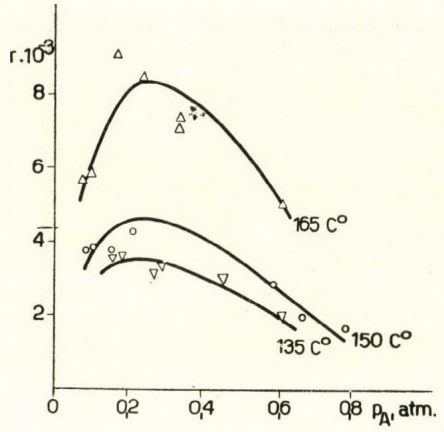
A 3. ábrából világosan kitűnik az is, hogy a reakció sebessége a hőmérséklet növelésével rohamosan nő, és 0,2—0,3 atm cisz-butén parciális nyomásnál maximumot ér el.

A reakciósebességi állandó értékeiből számítható az aktiválási energia értéke, az alábbi összefüggés alapján :

$$E = -\frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_2}{k_1} \qquad (7)$$

Az egyenlet alapján számított aktiválási energia 11 · 150 cal/mól, ami jóval kisebb az izo-butén hidrogénezésének 27 · 210 cal/mól aktiválási energiájánál[5].

A számításoknál nem vettük figyelembe a cisz-butén izomerizációját.



3. ábra

A kísérleteket a Római „Istituto di Chimica Applicata e Industriale" laboratóriumában végeztem. *Alessandro R. Giona* vegyészmérnök úrnak szíves támogatását e helyen is köszönöm.

Összefoglalás

Folyamatos mikroreaktorral vizsgáltuk a cisz-butén hidrogénezését izoterm körülmények között, 135, 150 és 165 C°-on, atmoszférikus nyomáson. Meghatároztuk a reakciósebesség egyenletét, a reakció aktiválási energiáját.

Kinetic investigation of cis-buten's hydrogenation in a microreactore. *Gy. Pfeifer*

The hydrogenation of cis-butene in a continuous microreactore has been examined under isothermal conditions at 130, 150 and 165 °C and at atmospheric pressure. The equation of the rate of reaction and the activation energy of the reaction have been determined.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet, Szervetlen Kémiai Osztály.

Érkezett: 1962. VIII. 23.

A bikromátoldatok sugárkémiai folyamatainak p_H-függése

KÓSA-SOMOGYI ISTVÁN, KISS ISTVÁN és SCHILLER RÓBERT

A bikromátoldatok sugárkémiai folyamatai iránt egyre fokozódó érdeklődés nyilvánul meg. Ennek egyik oka feltehetően az, hogy a részfolyamatok egyensúlyát az oldat összetétele (koncentráció, p_H stb.) jelentősen befolyásolja, s olyan redoxiegyensúlyok kialakulása is várható, amelyek alkalmasak a víz radiolízisének részletes tanulmányozására. Érdekessége továbbá a bikromátoldatokban végbemenő sugárkémiai változásoknak, hogy a sugárzás hatására bekövetkező redoxifolyamatok valószínűleg az elektrokémiai redukcióhoz hasonlóan több fokozatban játszódnak le. Végül, gyakorlati jelentősége a rendszer vizsgálatának az, hogy egyes elképzelések szerint megfelelő körülmények között az oldott krómsók gátolhatják a víz sugárbomlását és különböző fémek sugárkorróziós folyamataira is hatással vannak[1].

A $Cr^{6+} \mid Cr^{3+}$ átalakulás redoxipotenciálja $E_0 = 1{,}3$ V $p_H = 0$-nál, s ennek alapján ionizáló sugárzás hatására a bikromátoldatok redukciója várható[2]. A kapott eredmények valóban egyértelműen azt mutatják, hogy erősen savas oldatokban ionizáló sugárzás hatására a hatértékű króm háromértékűvé redukálódik. Az átalakulás hozama $G = 0{,}8 - 3{,}8$ ion/100 eV érték között változik a sugárzás fajtájától és a besugárzás körülményeitől függően.

A reakció mechanizmusára vonatkozó vélemények erősen különböznek egymástól. *Fricke* és *Brownscombe*[3] szerint a redukciót a víz radiolízisénél keletkező H_2O_2 okozza. Megállapították, hogy a redukció ionhozama függ az oldat savkoncentrációjától. A 0,8 n H_2SO_4-oldatban $G = 3{,}8$ ion/100 eV értéket kaptak. Kísérleteik szerint G értéke elég széles koncentrációtartományban független az oldat króméttartalmától. Szervetlen adalékanyagok a redukció sebességét nem változtatták meg, ugyanakkor szerves vegyületek nyomnyi mennyiségei jelentősen gyorsították a folyamatot. A szerzők kizárólag a H_2O_2-nak tulajdonították a redukciót. Ezt a későbbi kutatások nem támasztották alá. A savasság és a szerves anyagok katalitikus hatását a szerzők nem értelmezték.

Haissinsky,[4] valamint *Lefort* és munkatársai[5] a fentiekhez teljesen hasonló körülmények között $G = 3{,}9$ ion/100 eV ionhozamot mértek. Ők a redukciót a víz elbomlásakor keletkezett OH-gyököknek tulajdonították. Szerintük a besugárzott oldatban a hidrogénatomokon kívül az OH-gyökök is redukálhatnak, amikor a következő reakciók játszódhatnak le:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,OH + 8\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 6\,H_2O_2 + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,OH + 8\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 3\,O_2 + 7\,H_2O$$

[1] *G. H. Cartledge :* Dechema Monographien, *30.* 42. 1958—1959.

[2] *F. S. Dainton, E. Collinson :* Ann. Rev. Phys. Chem., 99. 1951.

[3] *H. Fricke, E. R. Brownscombe :* J. Amer. Chem. Soc., *55.* 2358. 1933.

[4] *M. Haissinsky :* Discuss. of Faraday Soc., *12.* 133. 1952.

[5] *M. Lefort, P. Radhakrishna, M. Haissinsky :* J. Chim. Phys., *48.* 485. 1955.

Véleményük szerint a redukció bizonyos esetekben részleges reoxidációval párosul, úgyhogy dinamikus egyensúly kialakulását is lehetségesnek tartják[4]. A részleges oxidáció tényét később *Lefort* és *Lederer*[6] jelzett krómmal végzett kísérletekkel bebizonyította.

A *Haissinsky* és munkatársai által javasolt OH-gyök okozta redukció lefolyása számunkra valószínűtlennek tűnik, minthogy az $OH^- \mid OH$ átmenet redoxipotenciálja erősen pozitív érték (2,0 V). Ha feltételeznénk is az OH okozta redukciót, akkor is figyelembe kell venni, hogy az OH-gyökök nem közvetlenül redukálnak ilyen több oxigénatomot tartalmazó anionokat, hanem az OH-gyök az ionokkal instabil peroxidtípusú vegyületeket hoz létre, és ezek elbomlása okozza a redukciót.

Veszelovszkij és munkatársai[7] szerint $K_2Cr_2O_7$ híg vizes oldatában ^{60}Co γ-sugárzásának hatására a következő reakció játszódik le:

$$Cr_2O_7^{2+} + 6\,H + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Méréseiknél $3 \cdot 10^{-3}$ n $K_2Cr_2O_7$ koncentrációjú kénsavra 0,8 n oldatban $G = 0{,}8$ ion/100 eV értéket kaptak. Megállapították, hogy a hidrogénnel telített oldatokban a G értéke a besugárzás folyamán változik; $1{,}6 \cdot 10^{19}$ eV/ml-nél kisebb elnyelt dózis esetén a G[Cr(III)] kb. másfélszer nagyobb, mint a levegővel telített oldatoknál. Nagyobb dózisoknál G fokozatosan csökken, és eléri a levegővel telített oldatokban mért értéket. A hozam ezen változását a szerzők nem értelmezték. Véleményünk szerint G növekedése valószínűleg a $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ folyamattal kapcsolatos.

További figyelemre méltó kísérleti eredményük, hogy a levegővel telített oldatokban a besugárzás hatására ózon is keletkezik. A *Veszelovszkij* és munkatársai által elfogadott mechanizmus megalapozottabbnak és elfogadhatóbbnak látszik az előbb említetteknél, azonban — amint alábbi eredményeink mutatják — ez sem alkalmas a bikromátoldatokban észlelt valamennyi sugárkémiai folyamat értelmezésére.

Sworski[8] a Tl^+-ionoknak a Cr(VI) sugárkémiai redukciójára kifejtett hatását tanulmányozta és azt találta, hogy a Cr(VI) redukciója a Ce^{4+} redukciójával teljesen megegyező módon játszódik le. Ennek megfelelően savas oldatokban a hozam a $G = 1/3\ (2\,G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH})$ összefüggéssel írható le, amely számszerűleg $G = 0{,}78$ ion/100 eV értéket szolgáltat. Ezek az eredmények jól tükrözik a bikromátoldatokban lejátszódó sugárkémiai folyamatok sokrétűségét.

A felsorolt eredmények sok tekintetben ellentmondanak egymásnak, vagy csak meghatározott körülmények között értelmezik a jelenségeket. A reakciómechanizmus több fontos kérdésének tisztázása céljából mindenekelőtt szükségesnek láttuk a folyamatok p_H-függésének vizsgálatát, amelyre vonatkozóan az eddig megjelent közleményekben nem találhatunk kielégítő kísérleti adatokat. A különböző p_H-jú bikromátoldatokkal végzett vizsgálatok eredményei egyben értékes adatokat szolgáltatnak általában a sugárkémiai redoxifolyamatok p_H-függésének tisztázásához is.

Kísérleti rész

Sugárforrásként 64 curie aktivitású ^{60}Co preparátumot használtunk. Az oldatokat kétszer desztillált kénsavval és háromszor desztillált $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ ohm^{-1} cm^{-1} vezetőképességű vízzel készítettük. A $K_2Cr_2O_7$ Merck p. a. tisztaságú, az egyéb alkalmazott vegyszerek p. a. tisztaságúak voltak.

A besugárzást a ^{60}Co preparátum köré helyezett kémcsövekben végeztük el, amelyek mindegyike 4 ml oldatot tartalmazott. A kémcsöveket kiforrázott gumidugókkal zártuk le. Méréseinket levegővel telített oldatokkal végeztük, mivel *Veszelovszkij* és munkatársaihoz[6] hasonlóan azt találtuk, hogy az ismételten kifagyasztott és ezt követően 10^{-5} Hg-mm nyomásra leszívatott és ily módon légtelenített zárt próbák a fentiekkel egyező eredményt adtak.

Az oldatok által elnyelt energia nagyságát Fricke-féle vas(II)-szulfátos dozimeterrel határoztuk meg. A vas(II) koncentrációját spektrofotométerrel mértük. Az elnyelt energia számításánál a *Hochanadel*[9] által megadott $G_{Fe^{3+}} = 15{,}6$ ion/100 eV értékkel számoltunk.

A bikromát redukciójának mérésénél a Cr(VI) koncentrációját határoztuk meg spektrofotométerrel. Reagensként difenilkarbazid 1 : 1 térfogatarányban kevert aceton és víz elegyben oldott 0,25%-os oldatát alkalmaztuk 0,2 n kénsavas közegben[10]. Az oldatok savkoncentrációját kénsavval 0,05 p_H-egységnyi pontossággal állítottuk be Radiometer PHM 4b típusú p_H-mérővel. A lúgos oldatokat NH_4OH adagolásával készítettük.

A kísérleti eredmények tárgyalása

A H_2SO_4-ra 0,8 n és $a_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mól/l kiindulási koncentrációjú $K_2Cr_2O_7$-oldatban a sugárzás hatására bekövetkező Cr(VI)-koncentráció (a) változása látható az 1. ábrán. Az eredmények azt mutatják, hogy e kis dózisértékeknél a koncentráció lineárisan változik a besugárzási idővel, illetve az abszorbeált (D) dózissal. Az

$$a_0 - a = G \cdot D$$

egyenlet alapján az egyenes hajlásszögéből a Cr(VI) → Cr(III) redukciós folyamat kezdeti G értékét kiszámíthatjuk. A számítás szerint $G = 0{,}8$ ion/100 eV, ami jól egyezik más szerzők[6,7] adataival.

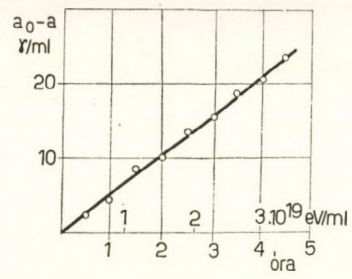
[6] *M. Lefort, M. Lederer:* Compt. rend., *242.* 2458. 1956.

[7] *V. I. Veszelovszkij, C. I. Zalkind, N. B. Miller, N. A. Aladszolova:* Szbornyik rabot po ragyiacionnoj himii. Akad. Nauk., Moszkva, 1955.

[8] *T. J. Sworski:* J. Phys. Chem., *63.* 823. 1959.

[9] *C. I. Hochanadel:* J. Phys. Chem., *56.* 587. 1952.

[10] *E. B. Sandell:* Colorimetric Determination of Traces of Metals. Sec. Ed. 1950. 260. o.



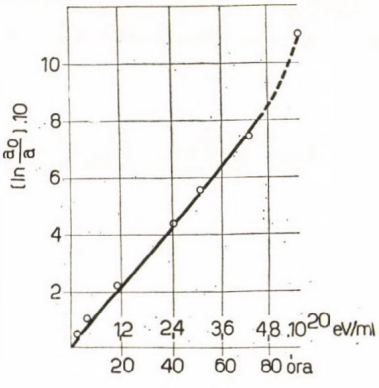
1. ábra
H_2SO_4-ra 0,8 n $5 \cdot 10^{-4}$ mól/l kiindulási koncentrációjú $K_2Cr_2O_7$-oldatban a Cr(VI)-koncentráció sugárzás hatására bekövetkező változása a dózis függvényében

A 2. ábrán az előbb említett koncentrációjú bikromátoldat kezdeti és pillanatnyi Cr(VI)-koncentráció logaritmusának különbsége látható a besugárzási idő, illetve dózis függvényében. A görbe egyenes szakasza azt mutatja, hogy Cr(VI) mennyiségének csökkenése az

$$a = a_0 e^{-kt}$$

egyenlettel adható meg, vagyis a Cr(VI) sugárkémiai redukciója elsőrendű kémiai reakció képét mutatja, legalábbis az adott kísérleti körülmények között a $4{,}5 \cdot 10^{20}$ eV/ml abszorbeált dózisig.

Az a kísérleti tény, hogy az erősen savas bikromátoldatok sugárkémiai redukciója a bikromátra nézve elsőrendű folyamat, arra mutat, hogy a bikromátionok redukciója a víz radiolízise során keletkező stacionárius koncentrációjú bomlástermékek hatására megy végbe. Mivel a gyökös jellegű termékek koncentrációja állandó, a molekuláris termékek azonban a sugárzás folyamán felhalmozódhatnak, ezért fel kell tételeznünk, hogy a redukciót az adott kísérleti körülmények között a gyökös termékek okozzák.

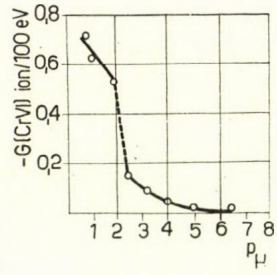


2. ábra
A kiindulási és pillantanyi Cr(VI)-koncentráció logaritmusainak különbsége a dózis függvényében

Az $5 \cdot 10^{-4}$ mól/l koncentrációjú $K_2Cr_2O_7$-oldatok sugárkémiai redukciója G-értékének p_H-függését a 3. ábra mutatja. A görbe három szakaszra bontható. Az első szakasz a 0—2,3 p_H-tartományt foglalja el. A második szakasz a $p_H = 2{,}3$ körüli éles törés, s ezt követi a harmadik szakasz, amely a lúgos tartományig folytatódik.

A redukciós folyamat G-értékének p_H-függését a víz radiolízisekor keletkező primer és szekunder termékek reakciójának, valamint magának a bikromát redukciójának p_H-függése okozza.

A redukciós folyamatok sebességét megszabó reakciók elsőrendűsége, valamint a folyamat p_H-függése alapján, továbbá figyelembe véve, hogy a besugárzott oldatok O_2-tartalma nem befolyásolja a $Cr_2O_7^{2-}$-ionok redukcióját, a bikromátoldatok



3. ábra
Az $5 \cdot 10^{-4}$ mól/l kezdeti koncentrációjú oldatok G-értékének változása az oldat p_H-jával

sugárkémiai redukcióját a következő mechanizmus alapján értelmezhetjük:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,H + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad (1)$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (2)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,HO_2 + 8\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,O_2 + 7\,H_2O \qquad (3)$$

A HO_2 hatására enyhén savanyú vagy semleges közegben oxidációs folyamat is végbemehet:

$$2\,Cr^{3+} + 6\,HO_2 + 7\,H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6\,H_2O_2 + 8\,H^+ \qquad (4)$$

A $p_H < 2{,}6$ tartományban a molekuláris radiolízis termékek közül a H_2O_2 is okozhat redukciós folyamatot. Megfigyeléseink szerint a H_2O_2 hatására a $Cr_2O_7^{2-}$-ionok CrO_5-té alakulnak, amelynek megjelenése kék színéről felismerhető[12].

$$Cr_2O_7^{2-} + 4\,H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,CrO_5 + 5\,H_2O \qquad (5)$$

A CrO_5 a H^+-ionok hatására katalitikusan bomlik:

$$2\,CrO_5 + 6\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O + 3{,}5\,O_2 \qquad (6)$$

Ezen intermedier viszonylagos stabilitása azonban azt eredményezi, hogy a reakció sebességmeghatározó folyamata a (6) lesz, összhangban azzal, hogy a bikromátredukció folyamata elsőrendű reakciónak mutatkozik.

A reakció sebességét tehát végül is a gyökös termékek stacionárius koncentrációja határozza meg.

Az OH-gyökök hatása oxidációs folyamatban is megnyilvánul a 2,5-nél nagyobb p_H-jú oldatokban:

$$2\,Cr^{3+} + 6\,OH + H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8\,H^+ \qquad (7)$$

Ezen folyamatokat alapul véve a G-érték 0,5—2,3 p_H-szakaszon észlelt egyenletes csökkenése az (1), (3) és (5) egyenletek alapján a H^+-ionok koncentrációcsökkenésével magyarázható.

[11] *Sz. J. Psezseckij, M. T. Dmitrijev:* Zs. Fiz. Him., 32. 2686. 1958.

[12] *H. Remy:* Lehrbuch der anorg. Chem. 8. Auflage, Band II. 158. o.

A H-atomokért az (1) és (2) reakció verseng. Kis p_H-nál a (2) reakciót a (3) követi, tehát a H-atomok mindenképpen redukálni fogják a bikromátot. Kisebb H^+-koncentrációnál a (3) reakció visszaszorul, vagyis a (2) folyamatot a (4) oxidáció követi.

A *G*-érték p_H-függésében mutatkozó törést azzal értelmezhetjük, hogy $p_H = 2{,}5$-nél (4) előtérbe lép (3)-mal szemben, tehát egy gyors oxidációs reakció szorítja háttérbe a H^+-t fogyasztó (3), sőt (1) redukáló folyamatot is. Nagyobb p_H-nál az (5) folyamat visszaszorul és a (7) oxidáló reakció mind jelentősebbé válik.

A $p_H = 2{,}5$ savasságnál mutatkozó éles törés kialakulásánál a H_2O_2 felbomlása is szerepet játszhat. A H_2O_2 felbomlási folyamatára *Csernüch* és munkatársai,[13] valamint *Haissinsky*[14] által ajánlott mechanizmus szerint a felbomlást a gyenge savként viselkedő HO_2-gyök disszociációja okozza:

$$HO_2 \rightleftarrows H^+ + O_2^-$$

Az O_2^- a hidrogén-peroxidnak adja át elektronját:

$$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow H_2O_2^- + O_2$$

$$H_2O_2^- \rightarrow OH + OH^-$$

Az O_2^--ion folyamatos elhasználódása miatt a HO_2-gyök stacionárius sebességgel állandóan disszociál. A HO_2 disszociációállandója *Haissinsky* szerint[14] 10^{-2} érték körül van, vagyis a méréseinknél tapasztalt $p_H = 2{,}0$ érték körüli törés helyével jól megegyezik.

A törés kialakulásához a hidrogén-peroxid és polaron reakciója is hozzájárul[15]. Savas oldatokban a polaron az oxóniumionnal reagál:

$$H_2O^- + H_3O^+ \rightarrow 2\,H_2O + H$$

$p_H = 2$ körüli savkoncentrációnál azonban a fenti reakció helyett a következő folyamat játszódik le, amely (9) alapján a Cr^{3+} oxidációjának kedvez:

$$H_2O^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + OH^-$$

A p_H értékét 4 fölé emelve a víz radiolízisénél keletkező redukáló és oxidáló termékek hatása olyan stacionárius állapothoz vezet, amelyben a Cr(VI) koncentrációja gyakorlatilag nem változik. A rendszerben azonban ilyen körülmények között oxidációt nem sikerült kimutatni. A $p_H = 1$ savkoncentrációjú és sugárkémiai úton teljesen redukált, majd $p_H = 4$ értékre lúgosított Cr(III)-oldatok ismételt besugárzás hatására nem oxidálódtak.

A feltételezett reakciómechanizmusok további igazolása céljából folyamatban vannak az átalakulások során képződő O_2 meghatározására, a H_2O_2-koncentráció követésére stb. irányuló méréseink.

[13] *V. J. Csernüh, Sz. J. Psezseckij, G. Sz. Tyurikov:* Gyejsztvije ionyizirujuscsih izlucsenyij na nyeorg. i org. szisztyemi. Ak. Nauk SzSzSzR, Moszkva, 1958.

[14] *M. Haissinsky:* Ind. Atomiques, 3—4. 3. 1959.

[15] *I. T. Allan, G. Scholes:* Nature, *187*. 218. 1960.

Összefoglalás

A H_2SO_4-ra nézve 0,8 n és $5 \cdot 10^{-4}$ mól/l koncentrációjú $K_2Cr_2O_7$-oldatok a ^{60}Co sugárzásának hatására teljesen redukálódnak. A sugárkémiai redukció hozama $G = 0{,}8$ ion/100 eV. Az oldat p_H-ja jelentős hatással van a redukciós folyamatra. $p_H = 2{,}5$ értéknél a redukció sebessége éles törésel lecsökken. A törés a vizes oldatok radiolízisekor lejátszódó másodlagos folyamatok sajátságos p_H-függésével (HO_2-disszociáció útján képződő H_2O_2 felbomlása), valamint a Cr(VI) redukciós folyamatainak p_H-függésével kapcsolatos.

A bikromát sugárkémiai redukciója a 10^{-3}—10^{-4} mól/l $Cr_2O_7^{2-}$-koncentrációintervallumban kénsavra 0,8 n oldatokban elsőrendű folyamat képét nyújtja, tehát a redukciós folyamatokat a víz stacionárius koncentrációjú gyökjellegű bomlástermékei idézik elő.

$p_H = 4$ felett a redukciós és oxidációs folyamatok egyensúlyba kerülnek, s így a Cr(VI) koncentrációja a besugárzás hatására gyakorlatilag nem változik.

The p_H-dependence of the radiolytical processes of dichromate solutions. *I. Kósa-Somogyi, I. Kiss* and *R. Schiller*

$5 \cdot 10^{-4}$ M $K_2Cr_2O_7$ solutions in 0,8 N sulphuric acid are completely reduced under the action of ^{60}Co γ-radiation. The yield of the radiolytical reduction is $G = 0{,}8$ ions/100 eV. The reduction process is considerably affected by the p_H of the solution. A sharp break is observed in the reduction yield at $p_H = 2{,}5$. The marked decrease in yield is attributed to the individual p_H-dependence of the secondary processes involved in the radiolysis of water (decomposition of H_2O_2 formed as a result of HO_2 dissociation) as well as to the p_H-dependence of the reduction processes of Cr(VI).

The radiolytical reduction of dichromate solutions in the concentration range from 10^{-3} to 10^{-4} M $(Cr_2O_7)^{2-}$ in 0,8 N sulphuric acid appears to be a first-order reaction, induced by the radical products of steady concentration formed in the radiolysis of water.

The reducing and oxidizing processes attain equilibrium above the value $p_H = 4$, consequently the concentration of Cr(VI) remains virtually unchanged under the action of radiation.

Budapest, Központi Fizikai Kutató Intézet, Magkémia I. Laboratórium.

Érkezett: 1962. VIII. 27.*

* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei című folyóirat szerkesztőségének 1961. VI. 14-én beküldve. A Közlemények profilváltozása miatt jelenik meg a Magyar Kémiai Folyóiratban.

Szilárd fázisú reakciók katalízise

Az ammónium-perklorát cink-oxiddal katalizált bomlása és robbanása*

SOLYMOSI FRIGYES és RÉVÉSZ LÁSZLÓ

A különböző szilárd anyagok termikus bomlását az utóbbi időben meglehetősen széles körben tanulmányozták. A vizsgálatok során több szerző megfigyelte, hogy idegen anyagok hozzátétele a bomlás sebességét jelentősen befolyásolja és nem egy esetben különösen nagy katalitikus effektusok lépnek fel. Míg azonban a tiszta anyagok bomlását alaposan tanulmányozták, a szilárd fázisban fellépő katalitikus jelenségekkel csak elvétve foglalkoztak. Vizsgálataink során célul tűztük ki a szilárd anyagok katalitikus bomlásának beható tanulmányozását és a katalizátorok hatásmechanizmusának tisztázását.

Modellanyagnak az ammónium-perklorátot választottuk, amely egyike a legfontosabb szilárd rakétahajtó anyagoknak. Bár az oxisavak ammóniumsóinak bomlása rendkívül összetett folyamat, az ammónium-perklorát bomlására vonatkozó ismereteink — érthető okokból — az utóbbi időkben jelentősen bővültek. Katalizátoroknak különböző oxidokat alkalmaztunk, melyek szerkezete és különböző fizikai-kémiai sajátságai jól ismertek. Jelen dolgozatban a cink-oxid jelenlétében végzett kísérletekről számolunk be.

I. Kísérleti rész

1. *Anyagok*

A cink-oxid „Finom vegyszer" p. a. készítmény volt, amelyet kísérleteink előtt 800 C°-on 5 órán át hőkezeltünk. A cink-oxid—lítium-oxid, illetve cink-oxid—alumínium-oxid katalizátorok előállításakor cink-oxidot lítium-nitrát-, illetve alumínium-nitrát-oldatba szuszpendáltunk, 110°-on beszárítottunk, majd megfelelő eldörzsölés után a nitrátot 400°-on elbontottuk. Az így nyert oxidkeveréket 800°-on szintén 5 óráig égettük. Kísérleteinkben Merck p. a. ammónium-perklorátot alkalmaztunk, amelyet dörzsöléssel addig porítottunk, míg az átlagos szemcsenagyság $4 \cdot 10^{-3}$ cm-t el nem érte. Az ammónium-perklorát és a katalizátor összekeverését úgy végeztük, hogy az eldörzsölt ammónium-perklorátot és cink-oxidot megfelelő arányban összemértünk és golyósmalomban — golyók alkalmazása nélkül — több órán át tartó keveréssel homogenizáltuk. Az így nyert porkeveréket tablettává préseltük össze.

2. *Mérési eljárás*

A méréseket elsősorban atmoszféranyomású levegőn hajtottuk végre, de összehasonlításul néhány kísérletet vákuumban is végeztünk.

Levegőn. Az előkészített ammónium-perklorát-tablettát megfelelő hőmérsékleten temperált és csiszolattal ellátott kémcsőbe ejtettük, amelyet gázbürettával kötöttünk össze. A reakcióedény és a gázbüretta közé kálium-jodid-oldatot tartalmazó mosót kapcsolva a fejlődött klórt és klór-dioxidot megkötöttük, illetve meghatároztuk. A reakció előrehaladását a fejlődött gázok térfogatának mérésével követtük.

Vákuumban. A vákuumban végzett kísérleteknél a bomlás során keletkezett termékeket, a nitrogén és oxigén kivételével, cseppfolyós levegővel hűtött csapdában kifagyasztottuk, és csak a permanens gázok nyomását mértük. A kísérlet kezdete előtt a reakcióedényt minden esetben kb. 10^{-5} torr-ra szívattuk le.

* Előzetes közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 459. 1961.

II. Kísérleti eredmények ismertetése

Mivel a katalitikus kísérletek nagyrészét atmoszféranyomáson végeztük, hasonló körülmények között megvizsgáltuk a tiszta ammónium-perklorát bomlását is[1]. A tiszta ammónium-perklorát atmoszféranyomáson lefolyó bomlásának jellegzetességei nagy vonalakban megegyeztek a vákuumban tapasztaltakkal[2, 3]. A bomlás ebben az esetben is csak 30—33%-ig játszódott le. (Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a reakció megszűnése levegőn közel sem volt oly határozott és éles, mint vákuumban és több esetben a bomlás a 33%-os átalakulást is meghaladta.) A sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia értékek általában jó egyezést mutattak a korábbi szerzők által vákuumban mért értékekkel[3].

1. *Tájékozódó kísérletek*

A cink-oxid hatására vonatkozó tájékozódó vizsgálatainkat az 1 : 1 mólarányban összekevert ammónium-perklorát—cink-oxid-rendszerrel kezdtük. A nagyobb katalitikus hatás elérése érdekében az ammónium-perklorát—cink-oxid porkeveréket tablettává préseltük. Legmegfelelőbbnek a 2700 kg/cm² nyomást találtuk. A tabletták ammónium-perklorát-tartalma kb. 0,2 g volt. 240 C° alatt a reakció sebessége cink-oxid jelenlétében jelentősen megnőtt. A bomlás még alacsony hőmérsékleten, 200—210°-on is, kb. 85—90%-ig végbement. A %-os átalakulást a tabletta súlyváltozásából állapítottuk meg. Magasabb hőmérsékleten, 230—240 C° felett, az α—idő görbék lefutása teljesen megváltozott. Az indukciós periódus a hőmérséklet növelésével csökkent, a gyorsulási szakasz rövidebb lett és a reakció robbanásszerűen játszódott le, amikor az anyag teljes egészében elbomlott. A cink-oxid mennyiségének csökkentésekor a katalitikus effektus változatlanul igen nagy maradt, és pl. 240 C° felett az ammónium-perklorát még 0,1 súly-% cink-oxid hozzákeverésekor is felrobbant. Nagyobb mennyiségű cink-oxid alkalmazásakor (1 : 3—1 : 8 ammónium-perklorát—cink-oxid mólviszony) a reakció lefutása módosult, és a bomlás még 240 C°-on is mérhető sebességgel ment végbe. Ebben az esetben tehát hasonlóan, mint a tiszta ammónium-perklorátnál, csak sebességmaximumot, degenerált explóziót észleltünk. Mindezek a kísérletek arra mutattak, hogy a cink-oxid hatása mennyisé-

[1] *Solymosi F.* és *Révész L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 255. 1962.

[2] *L. L. Bircumshaw* and *B. H. Newman*: Proc. Roy. Soc., *A 227.* 115. 1954. *A. 227.* 228. 1955.

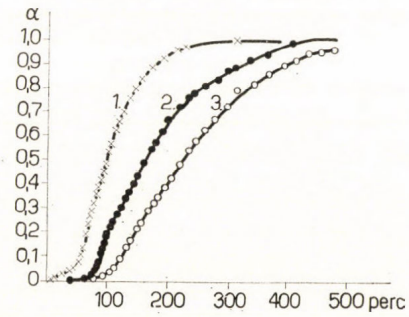
[3] *A. K. Galwey* and *P. W. M. Jacobs*: Proc. Roy. Soc., *A 254.* 455. 1960.

gétől függően egészen eltérő lehet. Ennek megfelelően vizsgáltuk az ammónium-perklorát bomlását a kisebb mennyiségű cink-oxid hozzáadásakor, majd az 1 : 1 mólarányban összekevert, végül pedig a nagy mennyiségben (1 : 8 mólarány) alkalmazott cink-oxid jelenlétében.

2. *Kis mennyiségű cink-oxid jelenlétében végzett mérések*

a) *Levegőn 240 C° alatt végzett mérések*

A kevesebb cink-oxidot tartalmazó ammónium-perklorát-keverékkel részletes méréseket 240 C° alatt a 16 : 1, 50 : 1, 100 : 1 mólarányú összetételekkel végeztünk. Az 1. ábrán néhány α—t gör-



1. ábra
Az ammónium-perklorát termikus bomlása cink-oxid jelenlétében. Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16 : 1
α—t görbe: 1. 226,5 C°-on, 2. 218 C°-on, 3. 215 C°-on

bét tüntettünk fel. Az ammónium-perklorát bomlása, az autokatalitikus jelleg megtartása mellett, már egészen kis mennyiségű cink-oxid hozzáadásakor is 30%-os átalakulás helyett kb. 75—80%-ig játszódott le. A cink-oxid hatására az indukciós periódus értéke (τ) csökkent (τ-val az általunk alkalmazott kísérleti módszerrel megállapítható reakció kezdetét jelöljük), és ez a cink-oxid mennyiségének növelésével méginkább kifejezésre jutott. Az α—t görbék matematikai approximációját a korábban már alkalmazott egyenletekkel kíséreltük meg[1]. A 2. ábrán az α—t görbéket a Prout—Tompkins-egyenlet szerint történő ábrázolásban mutatjuk be

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_1 t + C_1 \qquad (1)$$

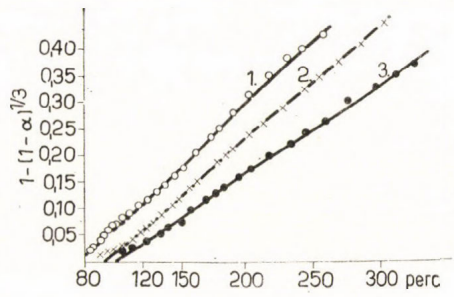
ahol $\alpha = \frac{V_t}{V_f}$; V_t a t időben mért gázmennyiség, illetve a vákuumos kísérletekben a nyomásérték, V_f a bomlás megszűnésekor mért gázmennyiség, illetve nyomásérték. A mérési pontok két egyenest határoznak meg, ahol az első rövid szakasz a gyorsulási (k_1), a másodikban pedig a letörési reakcióra (k_2) jellemző. A méréseket az Avrami—Erofejev-

$$-\log(1-\alpha) = (k_3 t)^n \qquad (n = 4, 3, 2) \qquad (2)$$

valamint a „contracting cube" egyenlet

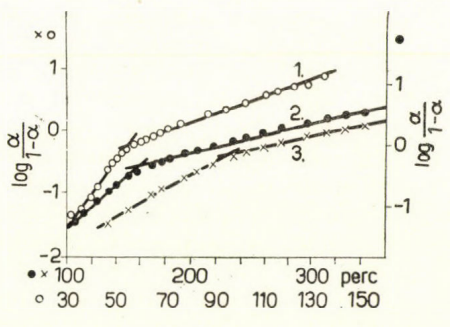
$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k_4 t \qquad (3)$$

alapján is értékeltük. A (2) egyenlet nem adta vissza a méréseket, kitűnően alkalmazható volt viszont a (3) egyenlet. Ebben az esetben minden

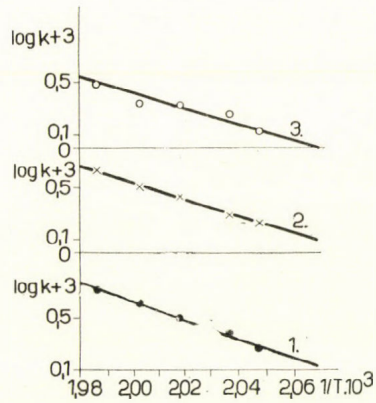


3. ábra
Az ammónium-perklorát cink-oxiddal katalizált termikus bomlásának kinetikus analízise a $1-(1-\alpha)^{1/3} = k_4 t$ egyenlet szerint
1. 218 C°-on, ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16:1, 2. 222,5 C°-on, ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 100 : 1, 3. 215,5 C°-on, ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 50 : 1

összetételnél $\alpha = 0{,}05-0{,}8$ között jól definiált egyeneseket nyertünk. A sebességi állandók és az aktiválási energia értékeit az 1. táblázat tartalmazza. Néhány Arrhenius-függvényt a 4. ábrán tüntettünk fel.



2. ábra
Az ammónium-perklorát cink-oxiddal katalizált termikus bomlásának kinetikai analízise a Prout—Tompkins-egyenlet szerint
1. 230 C°-on, ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16:1, 2. 215,5 C°-on, ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 50 : 1, 3. 215 C°-on, ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 100 : 1



4. ábra
Az $1-(1-\alpha)^{1/3} = k_4 t$ egyenlet szerint számított sebességi állandók logaritmusa mint $1/T$ függvénye
1. Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány: 1. 16 : 1, 2. 50 : 1, 3. 100 : 1

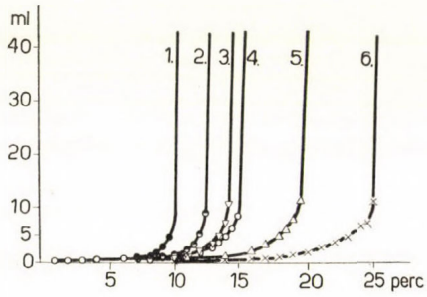
1. táblázat

A cink-oxiddal katalizált ammónium-perklorát bomlásának kinetikai adatai

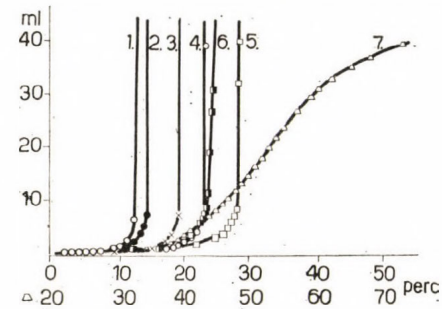
Reakció-hőmérséklet, C°	NH_4ClO_4+ZnO 16 : 1					NH_4ClO_4+ZnO 50 : 1					NH_4ClO_4+ZnO 100 : 1		
	$\tau_{max.}$	τ	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	$k_4 \cdot 10^2$	$\tau_{max.}$	τ	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	$k_4 \cdot 10^2$	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	$k_4 \cdot 10^2$
215,5	120	100	2,2	0,592	1,86	133	102	1,67	0,49	1,66	1,12	0,414	1,32
218	95	77	3,91	0,697	2,37	105	69	2,06	0,532	1,93	1,95	0,551	1,81
222,5	80	60	3,5	0,950	3,13	76	54	2,18	0,688	2,66	2,07	0,644	2,12
226,5	65	48	3,37	1,35	4,08	63	44	3,0	0,803	3,19	2,04	0,641	2,18
230,5	46	36	5,23	1,44	5,21	48	33	5,14	1,02	4,31	2,31	0,982	3,05
Aktiválási energia, kcal:	30,6	30,7	29,7	33,7	33,3	32,3	32,3	31,3	22,5	29,5	24	26	27,9

b) *Levegőn 240 C° felett végzett mérések*

240 C° felett a reakció rendkívüli hevességgel ment végbe és meghatározott indukciós periódus után az ammónium-perklorát felrobbant. Az előző összetételeken kívül megvizsgáltuk az 5 : 1, 10 : 1, 25 : 1 és 200 : 1 mólarányú anyagkeverékek robbanását is. Néhány robbanási görbét az 5. és 6. ábrán mutatunk be. A robbanás miatt részletes



5. ábra
Az ammónium-perklorát robbanása cink-oxid jelenlétében különböző hőmérsékleten
Ammónium-perklorát: cink-oxid mólarány 16 : 1
1. 265 C°, 4. 256 C°,
2. 263 C°, 5. 252 C°,
3. 260 C°, 6. 248 C°



6. ábra
Az ammónium-perklorát robbanása különböző mennyiségű cink-oxid jelenlétében 256,5 C°-on
Ammónium-perklorát cink-oxid mólarány:
1. 200 : 1, 4. 25 : 1,
2. 100 : 1, 5. 10 : 1,
3. 50 : 1, 6. 1 : 1,
7. 1 : 8

kinetikai analízist természetesen nem végezhettünk és csak a különböző hőmérsékleten kapott robbanási idők értékeit, illetve ezeknek a

$$\tau e^{-E/RT} = \text{konstans} \qquad (4)$$

egyenlet alapján számított hőmérsékleti koefficiensét hasonlítottuk össze. Amint a 6. ábrán feltüntetett mérésekből, valamint a 2. táblázat adataiból látható, az indukciós periódusok a cink-oxid mennyiségének növelésével az 1 : 1 mólarányig kismértékben nőnek, az aktiválási energiák azonban gyakorlatilag nem változnak. Mivel a szilárd anyagok bomlásának az önfűtéses szakaszból az explózióba történő átmenete az anyagmennyiségtől nagymértékben függ, a 16 : 1 és az 50 : 1 arányú keverékekkel néhány olyan mérést is végeztünk, amikor az ammónium-perklorát mennyiségét változtattuk. Az anyagmennyiség változtatásának természetesen határt szab a mérési módszer érzékenysége, mivel kisebb bemérés esetén a reakció csak megfelelően érzékeny módszerrel követhető. Az ammónium-perklorát mennyiségének csökkentésével (100, illetve 50 mg-ra) a robbanási idők mindkét összetételnél kismértékben csökkentek, az aktiválási energia értékek azonban gyakorlatilag nem változtak. Ez arra mutat, hogy az ammónium-perklorát nagyobb bemérése következtében előálló fokozott önfűtés csak egészen kis hatást gyakorol a τ hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia értékére.

c) *Vákuumban végrehajtott kísérletek*

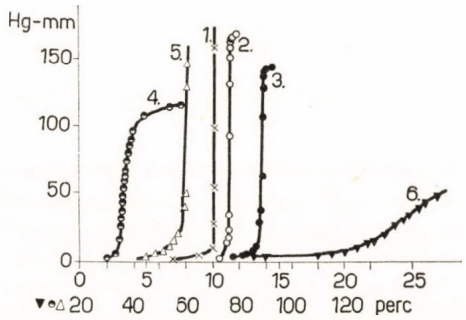
Vákuumban csak a 16 : 1 mólarányban alkalmazott cink-oxid hatását vizsgáltuk. Az anyagkeverék viselkedése vákuumban néhány tekintetben eltért a levegőn mutatott sajátságoktól, mivel a robbanás itt már lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten fellépett. Ezt szemléltetik a 7. ábrán feltüntetett eredmények is, amelyekből kitűnik, hogy már 224 C°-on, amikor levegőn még a degenerált robbanás görbéjét észleltük, az ammónium-perklorát, bár meglehetősen hosszú indukciós periódus után, de felrobbant. 240 C° alatt az indukciós periódusok $\tau_{exp.}$ és $\tau_{max.}$ hőmérsékletfüggéséből 34 kcal-t számítottunk. 240 C° felett a robbanás sokkal hevesebb volt, az aktiválási energia pedig jelentősen kisebb. Az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Az ammónium-perklorát robbanásáig eltelt idők hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia értékek, különböző mennyiségű cink-oxid jelenlétében

NH_4ClO_4 : ZnO mólarány:	5 : 1	10 : 1	16 : 1	25 : 1	50 : 1	100 : 1	200 : 1
Aktiválási energia, kcal:	29,6	27,6	29,8 28,3* 30,9** 26,6	27,0	31,2 31,6* 29,2**	29,5	27,9

A tabletták ammónium-perklorát tartalma: 0,20 g
*0,10 g
**0,05 g



7. ábra
Az ammónium-perklorát bomlása és robbanása cink-oxid jelenlétében vákuumban különböző hőmérsékleten
Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16 : 1
1. 268 C°, 4. 239 C°,
2. 264 C°, 5. 224 C°,
3. 258 C°, 6. 219 C°

3. táblázat

Az ammónium-perklorát bomlása és robbanása vákuumban
Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16 : 1

242 C° alatti hőmérséklet, C°	$\tau_{max.}$ illetve a robbanásig eltelt idő percben	240 C° feletti hőmérséklet, C°	Robbanásig eltelt idő percben
219	119	249,5	20^{25}
224	59^{50} robb.	250	20
226	80	253	19
228	57^{20} robb.	254,5	17^{05}
232	54	256,5	15^{25}
235	38^{30} robb.	258	17
235,5	31	258,5	14^{25}
239	34^{10} robb.	261,5	13^{25}
242	35^{40} robb.	264	12^{10}
		267	12^{50}
		268,5	10
Aktiválási energia, kcal:	34,0		21,4

2. *Az* 1 : 1 *mólarányú ammónium-perklorát—cink-oxid-keverék vizsgálata*

Levegőn 240 *C° alatt.* Az α—t görbék alakja az előzőekhez hasonló. A bomlás lefutása azonban már közel sem oly szabályos, mint a kevesebb cink-oxidot tartalmazó keverékeknél. Ennek megfelelően a kísérleti adatok matematikai értékelése is nehezebb. A sebességi állandók kiszámítására még legmegfelelőbbnek a Prout—Tompkins-egyenlet bizonyult. A (3) egyenlet alkalmazásakor két szakaszból álló görbét kaptunk. Az indukciós periódusok értékeit és a Prout—Tompkins-egyenlet szerint számított sebességi állandókat a 4. táblázatban közöljük. 240 C° felett a reakció minden esetben robbanásszerűen játszódott le. Az indukciós periódusok hőmérsékletfüggéséből meglehetősen kicsiny, 17,1 kcal aktiválási energia adódott. Tapasztalatunk szerint az 1 : 1 arányú keverékben a robbanás közel sem játszódott le oly hevesen, mint a kevesebb cink-oxidot tartalmazó mintákban.

Az 1 : 1 arányú keverékekkel néhány kísérletet vákuumban is végeztünk. Az előzőekkel megegyezésben a reakció gyorsabb, és már 230 C°-on „enyhe" („mild") explózió lépett fel.

3. *Ammónium-perklorát—cink-oxid* (1 : 8) *rendszer vizsgálata*

Nagyobb mennyiségű cink-oxid jelenlétében az ammónium-perklorát bomlása a kevesebb cink-oxidot tartalmazó keverékekhez viszonyítva lelassul, az indukciós periódus meghosszabbodik, de a cink-oxid katalitikus hatása változatlanul megmarad. Az 1 : 8 összetételű keverékekben a reakció minden esetben 70—80%-ig játszódott le. A $\tau_{max.}$ hőmérsékletfüggése 34 kcal, a τ hőmérsékletfüggése pedig 29 kcal aktiválási energiát eredményezett. A Prout—Tompkins-egyenlet alapján számított gyorsulási szakasz (k_1) sebességi állandójának hőmérsékletfüggéséből az aktiválási energia 24,7 kcal-nak adódott. A letörési szakasz sebességi állandójának hőmérsékletfüggését nem értékeltük, mivel itt az eredmények nagymértékű szórást mutattak. Néhány mérést 240 C° felett is végeztünk. Ebben az esetben, mint már említettük, még 270°-on is csak degenerált robbanást észleltünk. A sebességmaximumok hőmérsékletfüggéséből 29,4 kcal aktiválási energia adódott.

4. *Az ammónium-perklorát bomlása kis mennyiségű lítium-oxiddal, illetve alumínium-oxiddal adalékolt cink-oxid jelenlétében*

A továbbiakban megvizsgáltuk az ammónium-perklorát bomlását különbözőképpen dotált cink-oxid jelenlétében. Ismeretes, hogy a cink-oxid hibahelyszerkezetét és elektromos vezetőképességét kis mennyiségű, eltérő vegyértékű ion beépí-

tése nagymértékben befolyásolja. A jelen esetben a cink-oxidba 1 mól-% alumínium-oxidot és 1 mól-% lítium-oxidot építettünk be. Kísérleteinkben elsősorban a 16 : 1 mólarányban összekevert ammónium-perklorát—cink-oxid-rendszer viselkedését tanulmányoztuk. A dotált cink-oxid katalizátorok jelenlétében az ammónium-perklorát bomlásának néhány jellegzetessége, így az α—t, sebesség—t görbék alakja, megegyezett a tiszta cink-oxid esetében találttal, viszont jelentős különbség mutatkozott az indukciós periódus és a reakciósebesség értékében. Az 1 mól-% alumínium-oxid beépítésekor a bomlás hamarabb megindult, az indukciós periódus megrövidült, és a reakció is gyorsabban játszódott le. A lítium-oxiddal történő adalékolás megnövelte az indukciós periódust és csökkentette a reakció sebességét. Az ammónium-perklorát bomlása azonban ebben az esetben is 85—95%-ig végbement. A különböző egyenletek alapján számított sebességi állandókat, az indukciós periódusok és az aktiválási energia értékeit a 6. és 7. táblázatban foglaltuk össze. A 8. és 9. ábrán a sebességi állandók logaritmusait $1/T$ függvényében mutatjuk be.

4. táblázat

Az ammónium-perklorát cink-oxiddal katalizált bomlásának kinetikai adatai
Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 1 : 1

Reakcióhőmérséklet, C°	215	219	222,5	223	224,5	225,5	227	229,5	230	232	Aktiválási energia, kcal
Indukciós periódus, $\tau_{max.}$ percekben	(233)	95	91	74	66	62 73	65	50	53	46	29,4
Indukciós periódus, τ percekben	108	77	—	61^{30}	55	50 64	58	41	47	37	30,3
$k^1 \cdot 10^2$	2,53	3,18	3,80	—	4,65	4,7	5,42	6,21	6,45	7,46	31,0
$k_2 \cdot 10^2$	0,53	0,59	—	—	0,92	0,94	—	1,49	1,11	1,46	30,6

τ a bomlásmegindulásáig eltelt idő.
$\tau_{max.}$ a sebességmaximumig eltelt idő.

5. táblázat

Az 1 mól-% alumínium-oxidot tartalmazó cink-oxiddal katalizált ammónium-perklorát bomlásának kinetikai adatai

Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16 : 1

Hőmérséklet, C°	214	217,5	221,5	224	227,5	Aktiválási energia, kcal
Indukciós periódus $\tau_{max.}$	136	108	86	72	59	30,3
Indukciós periódus, τ (talppont)	104	76	62,5	56,25	44	32,2
$k_1 \cdot 10^2$	2,16	2,98	3,36	4,21 4,6	5,09	29,4
$k_2 \cdot 10^2$	0,665	0,876	0,969	1,31 1,52	1,70	31,3
$k_1 \cdot 10^2$	0,233	0,281	0,355	0,504 0,436	0,571	32,1

6. táblázat

Az 1 mól-% lítium-oxidot tartalmazó cink-oxiddal katalizált ammónium-perklorát bomlásának kinetikai adatai

Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16 : 1

Hőmérséklet, C°	214	217,5	221,5	224	227,5	231,5	Aktiválási energia, kcal
Indukciós periódus, $\tau_{max.}$ percekben	157	162	110	86	69	53	34,0
Indukciós periódus, τ percekben	115	96	90	64,5	48,7	36,7	32,7
$k_1 \cdot 10^2$	1,67	1,81	2,11	3,08 2,79	3,23	4,97	33,8
$k_2 \cdot 10^2$	0,518	0,67	0,808	0,997	1,03	1,63	31,9
$k_1 \cdot 10^2$	0,146	0,226	0,255	0,328 0,273	0,377	0,53	31,3

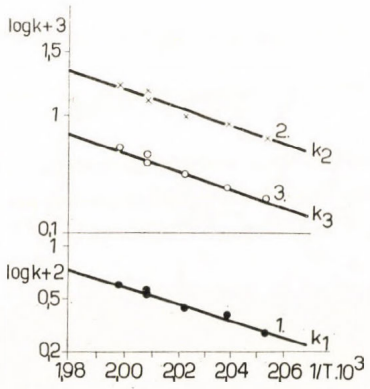
7. táblázat

Az ammónium-perklorát bomlásának indukciós periódusai az 1 mól-% lítium-oxiddal és az 1 mól-% alumínium-oxiddal adalékolt cink-oxid jelenlétében

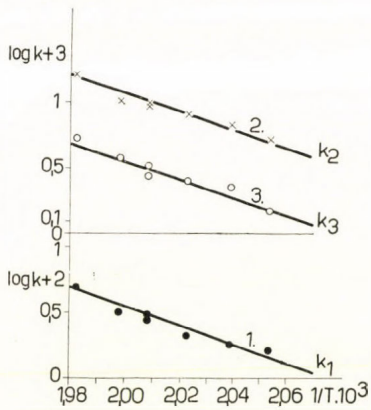
Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 1 : 1

Hőmérséklet, C°	215	219	224,5	225,5	230	234,5	Aktiválási energia, kcal
NH_4ClO_4+ZnO+ $+1\%\ Li_2O$, 1 : 1, τ :	245	198	135	137	96	66	34,1
NH_4ClO_4+ZnO+ $+1\%\ Al_2O_3$, 1 : 1, τ :	109	88	60	59	49	57	31,0

τ : percekben



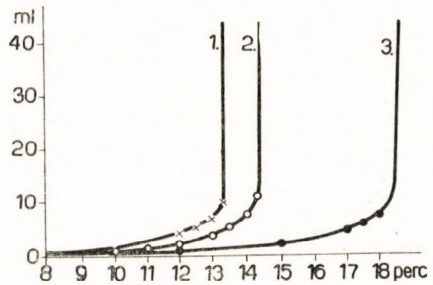
8. ábra
Az 1 mól-% lítium-oxidot tartalmazó cink-oxiddal katalizált ammónium-perklorát-bomlás sebességi állandói $1/T$ függvényében
1. Prout—Tompkins-egyenlet, gyorsulási szakasz (k_1)
2. Prout—Tompkins-egyenlet, letörési szakasz (k_2)
3. $1-(1-a)^{1/3} = k_4 t$



9. ábra
Az 1 mól-% alumínium-oxidot tartalmazó cink-oxiddal katalizált ammónium-perklorát-bomlás sebességi állandói $1/T$ függvényében
1. Prout—Tompkins-egyenlet, gyorsulási szakasz (k_1)
2. Prout—Tompkins-egyenlet, letörési szakasz (k_2)
3. $1-(1-a)^{1/3} = k_4 t$,

A táblázat adataiból látható, hogy az aktiválási energia értékek itt is jól megközelítik a 32 kcal-t. Abban az esetben, ha a cink-oxidot 1 : 1 mólarányban kevertük össze az ammónium-perkloráttal, a katalizátor adalékolásának hatása még inkább kifejezésre jutott. Erre vonatkozó adatainkat a 7. táblázatban közöljük.

A lítium-oxid és alumínium-oxid beépítésének hatására vonatkozóan néhány mérést 240 C° felett is végeztünk. Az ammónium-perklorát itt is minden esetben felrobbant. A tiszta cink-oxid hozzáadásakor mért robbanási idő az alumínium-oxid beépítésétől csökkent, a lítium-oxid beépítésétől pedig megnőtt. Jól szemlélteti az idegen ionok beépítésének hatását a 10. ábra, ahol a 261 °-on végzett kísérletek eredményeit tüntettük fel.



10. ábra
Az ammónium-perklorát robbanása a lítium-oxiddal és az alumínium-oxiddal adalékolt cink-oxid jelenlétében 261 C°-on
Ammónium-perklorát : cink-oxid mólarány 16 : 1
1. $ZnO+1\%\ Al_2O_3$, 2. ZnO, 3. $ZnO+1\%Li_2O$

5. *Egyéb megfigyelések*

Értékes adatokat eredményezett az anyagkeverék megfigyelése és vizsgálata a reakció alatt és után. A reakció egyes szakaszaiban (indukciós periódus, gyorsulási, letörési szakasz) a tiszta ammónium-perklorát-tablettán különösebb változásokat nem észleltünk. A kevés cink-oxidot (50 : 1, 100 : 1 mólarány) tartalmazó keverékeknél alacsonyabb hőmérsékleten, pl. 220°-on, az anyag felületén barnás foltok mutatkoztak, melyek a reakció megindulásakor eltűntek a tabletta méretének fokozatos csökkenése kíséretében. Az 1 : 1 keverékekben az indukciós periódus alatt szemmelláthatő változás nem ment végbe. A gyorsulási szakaszban a tabletta kismértékben megduzzadt és kisebb-nagyobb puffadások képződtek a felületén. Az anyag csak a sebességmaximumon túl, a letörési szakaszban omlott össze. Egészen eltérő viselkedést tapasztaltunk magasabb hőmérsékleten 230—270° között, ahol a reakció robbanásszerűen játszódott le. Az 1 : 1 keverékekben az indukciós periódus végéig a tabletta megduzzadt és repedések keletkeztek rajta. A gyorsulási szakaszban további kiterjedés mutatkozott és a nagy

sebességnövekedés pillanatában a tabletta egyes helyeken megolvadt. Érdekes megfigyelésünk volt, hogy az idegen ionokat tartalmazó cink-oxid esetében, az ammónium-perklorát leghamarabb az alumínium-oxiddal és legkésőbb a lítium-oxiddal adalékolt cink-oxid jelenlétében olvadt meg. A kevés cink-oxidot tartalmazó keverékeken az indukciós periódus alatt barnás foltok jelentek meg, a robbanás megindulásakor a tabletta egyik széle meggyulladt, és az égés rendkívül erős gázfejlődés kíséretében fokozatosan terjedt át az egész tablettára.

A kísérlet lezajlása után a tiszta ammónium-perklorát-tablettán szabad szemmel semmiféle változást nem észleltünk. Hasonlóan nem látszik különösebb változás az 1 : 8 mólarányban összekevert anyagon sem, de enyhe mechanikai behatásra a tabletta szétesik. Ezzel szemben az 1 : 1 keveréknél a kísérlet után, a reakcióedény falán 1—2 cm magasságban (a reakcióedény belső átmérője 1 cm volt) megszilárdult olvadék maradt. Az analitikai vizsgálatok szerint a maradék anyag, el nem bomlott ammónium-perkloráton és a jelenlevő cink-oxidon kívül, tartalmaz vízben jól oldódó cinksót is, cink-perklorátot vagy cink-kloridot. Ez a megfigyelés a cink-perklorát és a cink-klorid hatásának vizsgálatát tette szükségessé. Kísérleteink szerint a cink-perklorátnak már egészen kis mennyiségben történő hozzákeverése az ammónium-perkloráthoz nagymértékben megnövelte a bomlás mértékét és sebességét. Hasonló, de valamivel kisebb hatást kaptunk cink-klorid jelenlétében is. Megfigyeltük, hogy az ammónium-perklorát a bomlás során mindkét esetben megolvadt.

III. A kísérleti eredmények értékelése

A tiszta ammónium-perklorát alacsony hőmérsékleten, 200—300 C° között, végbemenő bomlása korábbi szerzők egyöntetű véleménye szerint az elektronátviteli mechanizmus szerint játszódik le[2, 3]. A sebességmeghatározó lépés a perklorátionról az ammóniumionra történő elektronátcsúszás

$$ClO_4^- + NH_4^+ \rightleftarrows ClO_4 + NH_4$$

perklorát- és ammóniumgyök képződése közben. A reakció aktiválási energiája vákuumban[3] és atmoszféranyomású levegőn[1] egyaránt 32 kcal körüli érték, amely megfelel az elektronnak a vegyértéksávból a vezető sávba való átviteléhez szükséges energiának. A magas hőmérsékleten, 350—440 C° között lejátszódó bomlás aktiválási energiája *Galwey* és *Jacobs* mérései szerint 40 kcal-nak,[4] *Bircumshaw* és *Phillips* kísérleteiben pedig 73 kcal-nak adódott[5]. A sebességmeghatározó lépés ebben a hőmérséklettartományban, az előző szerzők szerint a hidrogénion átmenete az ammóniumionról a perklorátionra, míg az utóbbiak szerint a klór—oxigén-kötés felszakadása.

A cink-oxid az ammónium-perklorát bomlására rendkívül nagy hatást gyakorol. 240 C° alatt a jelentős sebességnövekedésen kívül a tiszta ammónium-perklorát esetében megfigyelt 30—33%-os bomlás helyett 80—100%-os átalakulást kaptunk. 240 C° felett az ammónium-perklorát már 0,1 súly-% cink-oxid jelenlétében is felrobban, és az explózió rendkívüli hevességgel az ammónium-perklorát égésének kíséretében játszódik le. Az 1 : 1 mólarányú keverékekben már csak enyhe robbanás figyelhető meg, fényvillanás egyetlen esetben sem lép fel. Az 1 : 8 anyagkeverékek esetében az explózió elmaradt, és csak degenerált robbanást észleltünk. Figyelembe véve, hogy a tiszta ammónium-perklorát csak 440 C° felett robban fel, kísérleteink azt mutatják, hogy a cink-oxid az ammónium-perklorát robbanási hőmérsékletét kb. 200 C°-kal leszállítja. A cink-oxiddal katalizált ammónium-perklorát-bomlás sebességi állandóinak hőmérsékletfüggése 240 C° alatt 32 kcal körüli aktiválási energia értéket, tehát az elektronátviteli mechanizmusnak megfelelő aktiválási energiát eredményezett. Hasonló aktiválási energiát kaptunk 240 C° felett a robbanásig eltelt idők hőmérsékletfüggéséből is. Mivel a tiszta ammónium-perklorát robbanásának aktiválási energiája a protonátviteli mechanizmus aktiválási energia értékének (41 kcal) felelt meg,[6] eredményeinkből arra lehet következtetni, hogy a cink-oxid jelenlétében megváltozik a robbanás sebességmeghatározó lépése és az ammónium-perklorát robbanása is az elektronátviteli mechanizmus szerint megy végbe.

További kérdés marad azonban a cink-oxid katalizáló hatásának mibenléte. Magyarázatként két lehetőség kínálkozik, az egyik az, hogy a cink-oxid a mangán-dioxidhoz[7] és a vas-dioxidhoz[1] hasonlóan a perklorátanionról az ammóniumionra történő elektronátcsúszást, a ClO_4- és NH_4-gyökök képződését segítené elő, illetve az ionok visszaképződését akadályozná. A másik magyarázat szerint a sebességnövekedést az ammónium-perklorát megolvadása idézné elő, amely úgy jöhetne létre, hogy a cink-oxid és az ammónium-perklorát közötti szilárd fázisú reakció során cink-perklorát képződik, amely az ammónium-perkloráttal alacsonyabb olvadáspontú eutektikumot adna. Abban az esetben — ha a fémoxid mint elektronátviteli katalizátor vesz részt a folyamatban — várható, hogy a katalizátor elektromos sajátságainak változása hatást gyakorol a katalizált bomlás reakciókinetikai paramétereire is. A defektvezető réz-oxid esetében ezt a feltételezést a közelmúltban már egyértelműen sikerült bizonyítani[8]. A cink-oxid, mint ismeretes, az *n*-típusú félvezetők csoportjába tartozik, ami azt jelenti, hogy nagyobb vegyértékű ionok beépítésekor az alábbi egyenlet szerint

$$Al_2O_3 = 2\,Al^{\bullet}_{(Zn)} + 2\,ZnO + 2\ominus + \frac{1}{2}\,O_2$$

[4] *A. K. Galwey* and *P. W. M. Jacobs* : J. Chem. Soc., *1959.* 837.

[5] *L. L. Bircumshaw* and *T. R. Phillips* : J. Chem. Soc., *1957.* 4741.

[6] *A. K. Galwey* and *P. W. M. Jacobs* : J. Chem. Soc., *1960.* 5031.

[7] *A. K. Galwey* and *P. W. M. Jacobs* : Trans. Faraday Soc., *55.* 1165. 1959.

[8] *F. Solymosi* and *E. Krix* : J. of Catalysis, sajtó alatt.

az elektronkoncentráció és ezen keresztül a vezetőképesség nő, kisebb vegyértékű ionok beépítésekor pedig az

$$\frac{1}{2} O_2 + Li_2O + 2 \ominus = 2 Li \bullet' (Zn) + 2 ZnO$$

egyenlet szerint csökken. Kísérleteinkben a cink-oxid dotálása nagy hatást gyakorolt a reakció sebességére és különösen az indukciós periódusok értékére. Az alumínium-oxid beépítése az indukciós periódust csökkentette, a reakció sebességét pedig megnövelte. A lítium-oxid beépítése ezzel szemben a reakció megindulását nagymértékben gátolta, s a sebességi állandó csökkenését eredményezte. Hasonló értelemben változtak a robbanásig eltelt idők értékei is. Az aktiválási energia azonban, mint az várható is volt, a hibahatáron belül gyakorlatilag nem változott. A cink-oxid elektromos sajátságainak hatása a bomlás és a robbanás lefutására valószínűsíteni látszik az első feltételezést, mely szerint a cink-oxid a perklorát-ionról az ammóniumionra történő elektronátcsúszást segítené elő, pl. a rácsközti helyen levő cinkionok közreműködésével.

Jelentős bizonyítékok szólnak viszont a második elképzelés mellett is, mivel az anyagkeverékek olvadását különösen az 1 : 1 összetételek bomlása során jól meg lehetett figyelni. Ezenkívül az a tény, hogy a defektvezető oxidok (CuO,[8] Cu_2O[9]) különösen jó katalizátoroknak bizonyultak, szintén ellene szól az első elképzelésnek. Az a tapasztalatunk, hogy a reakció után a szilárd maradékban vízben jól oldódó cinksót találtunk, ezenkívül pedig az, hogy a cink-perklorátnak és a cink-kloridnak az ammónium-perkloráthoz történő hozzákeverése 240 C° alatt megnövelte a bomlás sebességét, 240 C° felett pedig az ammónium-perklorát robbanását idézte elő, nézetünk szerint döntő bizonyítékként szolgál a második elképzelés, tehát az anyag megolvadásának lényeges szerepe mellett. Eszerint valószínűnek kell tartanunk, hogy a cink-oxid adalékolásának a bomlás lefutására gyakorolt hatása nem a katalizátor elektronkoncentrációjának változására, hanem — feltehetően a cink-oxid különböző mértékű zsugorodásán keresztül — az ammónium-perklorát és a cink-oxid közötti szilárd fázisú reakció sebességének megváltoztatására vezethető vissza.* Ezt támasztaná alá az a megfigyelésünk, hogy az ammónium-perklorát megolvadása leghamarabb az alumínium-oxiddal, legkésőbb pedig a lítium-oxiddal adalékolt cink-oxid jelenlétében lépett fel.

Ez úton fejezzük ki köszönetünket *Szabó Zoltán* professzornak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának értékes tanácsaiért és *Takács Ferencné* vegyésztechnikusnak a kísérletek elvégzésében nyújtott segítségéért.

Összefoglalás

Részletesen foglalkoztunk az ammónium-perklorát bomlásával különböző mennyiségű tiszta és idegen ionokkal adalékolt cink-oxid jelenlétében. A cink-oxid hozzáadása hatásosan megnövelte a reakció sebességét és mértékét, és az ammónium-perklorát explóziós hőmérsékletét kb. 200 C°-kal leszállította. Jelentős hatást gyakorolt a bomlás lefutására, elsősorban az indukciós periódusok és a reakciósebességi állandók értékeire, a cink-oxidnak lítium-oxiddal, illetve alumínium-oxiddal történő adalékolása is. A reakció sebességi állandói, valamint a robbanásig eltelt idők hőmérsékletfüggéséből 32 kcal körüli aktiválási energia adódott, amely azt jelenti, hogy a cink-oxiddal katalizált bomlás és a cink-oxiddal iniciált robbanás az elektronátviteli mechanizmus szerint játszódik le. A cink-oxid szerepét az ammónium-perklorát megolvadásának előidézésével magyaráztuk.

Catalysis of solid phase reactions. Zinc oxide influenced thermal decomposition of ammonium perchlorate. *F. Solymosi* and *L. Révész*

We have dealt in detail with the decomposition of ammonium perchlorate in presence of different amounts of pure, and doped with foreign ions, zinc oxide. The rate and extent of the reaction were markedly increased by the addition of zinc oxide, and the temperature of explosion of ammonium perchlorate was lowered with about 200° C. Doping of zinc oxide with lithium and aluminium oxides, resp., considerably influenced the decomposition, first of all the values for induction periods and rate constants of the reaction. From the dependance of rate constants and times to explosion on temperature about 32 kcal activation energy was obtained, that is both the decomposition catalyzed by zinc oxide and the explosion iniciated by zinc oxide take place according to the electron transfer mechanism. The role of zinc oxide was interpreted so that it promotes the melting of ammonium perchlorate.

Szegedi Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. VIII. 30.

[9] *P. W. M. Jacobs* and *A. R. Taric Kureishy* : J. Chem. Soc., *1962.* 556.

* A lítium-oxid és az alumínium-oxid hatását a cink-oxid zsugorodására részletesen *Marshall, Enright* és *Weyl* tanulmányozták,[10] és kimutatták, hogy a lítium-oxid a cink-oxid zsugorodását elősegíti, az alumínium-oxid pedig gátolja.

[10] *P. A. Marshall, D. P. Enright* and *W. A. Weyl* : Proc. 2nd Intern. Symposium on Reactivity of Solids, Göteborg, 1954. I. 273.

Barnakő depolarizátoros elemek feszültségnövelésének lehetősége

KERTI JÓZSEF* és MAJOR JÁNOS

A galvánelemeknél általános követelmény a súlyegységre vonatkoztatott tárolóképesség növelése. Az elemből kinyerhető energiának egyik tényezője a kapocsfeszültség. Mivel a feszültség a kisütőáram (terhelés) növelése esetén csökken az áramtermelő folyamatok irreverzibilitása következtében, a teljesítmény csak a tárolóképesség rovására növelhető[1]. A feszültségcsökkenés egyrészt az elem belső ellenállásán létrejövő feszültségesés következménye, másrészt az elektródok polarizációjára vezethető vissza. Mind a belső ellenállás, mind a polarizáció növekszik a kisütés folyamán. Mint a galvánelemeknél általában, a katódpolarizáció a barnakő depolarizátoros elemeknél is lényegesen nagyobb mértékű, mint a cinkanód polarizációja,[2] s ennek folytán a depolarizáció fokozására irányuló törekvés egyértelmű a katódpolarizáció csökkentésével.

A barnakő depolarizátoros szárazelemek katódfolyamata lényegében a mangán-dioxid redukciója háromértékű mangán-oxiddá[3]. A bruttó reakció közelítőleg a következő:

$$2\,MnO_2 + H_2O + 2\,e = MnO\,.\,MnO_2 + 2\,OH^- \qquad (1)$$

A katódtér a kisütés folyamán lúgban fokozatosan feldúsul, a p_H növekedése kísérleteink szerint főleg a depolarizációs massza belsejében számottevő. A külső és belső elektrolit p_H-ja terhelés alatt 5—6 egységgel is különbözhet, s ez a kapocsfeszültség számottevő csökkenésére vezet a következő okok miatt:

a) *Nernst* törvénye alapján könnyen belátható,[4] hogy a p_H egy egységgel való növekedése az egyensúlyi katódpotenciált 58 mV-tal tolja el negatív irányba, tehát ugyanennyivel csökkenti az elem elektromotoros erejét. A katódpotenciál szempontjából természetesen az a p_H mérvadó, mely a depolarizációs masszával közvetlenül érintkező oldatréteg aciditásának felel meg. Gyors kisütés esetén a diffúzió nem képes az elemen belüli koncentrációkülönbségeket megakadályozni, s ezért a katódpotenciál akkor is eltolódhat, ha az elemben még elegendő sav van a katódfolyamatban termelt lúg megkötésére. Ezen ok miatt további meggondolásainknál a depolarizációs masszában levő lúgmegkötő vegyületet is depolarizátornak tekintjük.

b) Az áramtermelő folyamatok a depolarizációs masszában a p_H növekedése esetén lelassulnak, egyidejűleg a massza porozitása csökken, ez még inkább csökkenti a reakciósebességet a diffúzió akadályozása következtében.

c) Pertrix-rendszerű (magnézium-klorid alapú elektrolitot tartalmazó) elemekben a katódfolyamat vízfogyasztással jár [l. a (3) reakciót], ennek folytán a p_H-emelkedés a massza kiszáradását és megkeményedését sietteti.

d) A p_H emelkedésekor csökken az elektrolit vezetőképessége, s ezt a porozitáscsökkenés és vízfogyás még tovább rontja. Ezért az elem belső ellenállása is erősen függ a terheléstől és az ezzel kapcsolatos helyi katódikus ellúgosodástól.

A lúgmegkötés módszerei az ipari gyakorlatban

Bármennyire csábító is az elektrolitoldat megsavanyításának gondolata, ez az út mégsem járható. Az elem különböző káros következmények miatt nem tartalmazhat szabad savat. A barnakő savanyú közegben az oldatból elemi klórt szabadít fel, ez gyorsan korrodeálja a cinkanódot, s egyidejűleg a kocsonyásított elektrolitot is kiszorítja a cellából. A savanyú elektrolit önmagában véve is veszélyes a cink korróziója miatt, mert irodalmi adatok szerint[5] a cink korróziója 4 p_H alatt rohamosan növekszik a p_H további csökkentése esetén. A szabad sav tehát mind az anódikus, mind a katódikus önkisülést meggyorsítja.

E problémák miatt a gyakorlatban olyan vegyületeket visznek be a depolarizációs masszába, melyek alkalmasak a lúg megkötésére, azonban a p_H értékét nem csökkentik a megengedett határ alá. A lúgmegkötő depolarizációs hatású vegyülettől függően két fő csoportra oszthatjuk a barnakő depolarizátoros szárazelemeket:

1. Az ammónium-kloridos (ún. Leclanché-rendszerű) elemek elektrolitja telített szalmiáksóoldat, ezenkívül a masszába még szilárd szalmiáksót is kevernek. Az áramtermelő folyamat megközelítőleg a következő:

$$Zn + 2\,MnO_2 + 2\,NH_4Cl = Zn(NH_3)_2Cl_2 + MnO\,.\,MnO_2 + H_2O \qquad (2)$$

A kisütés során keletkező ammónia részben a (2) reakció értelmében komplex vegyületben kötődik meg, részben adszorbeálódik a porózus depolarizátormasszában. Ezek a folyamatok csak gátolják, de megakadályozni nem tudják a p_H emelkedését a kisütés alatt. Ez a magyarázata annak, hogy az elem feszültsége kisütés közben fokozatosan csökken. (A kezdeti kb. 1,8 V-ról egészen a 0,6 V végfeszültségig. A teljesítményváltozás még nagyobb

* Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

[1] *R. Huber:* Die Trockenbatterie. *R. Oldenbourg, München*, 1958.

[2] *V. G. Homjakov, V. P. Masovec, L. L. Kuzmin:* Az elektrokémiai iparágak technológiája. Tankönyvkiadó' Budapest, 1952.

[3] *C. Drotschmann:* Trockenbatterien. Weinheim, Verlag Chemie, Leipzig. 1951.

[4] *G. Kortüm:* Lehrbuch der Elektrochemie. Wiesbaden, 1948.

[5] *Pesty László:* Galvánelemek. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1955.

arányú, ha meggondoljuk, hogy a teljesítmény, állandó ellenállást feltételezve, a feszültség négyzetével arányos.)

2. A magnézium-kloridos (ún. Pertrix-rendszerű) elemekben telített magnézium-klorid formájában viszik be a cellába a hidroxidionok megkötésére szolgáló magnéziumionokat. Az áramtermelő folyamat:

$$Zn + 2\,MnO_2 + MgCl_2 + H_2O = ZnCl_2 + \\ + MnO \,.\, MnO_2 + Mg(OH)_2 \qquad (3)$$

A p_H stabilitása ennél a rendszernél sem sikerül, s habár a kisütési görbe némileg eltér a szalmiákos rendszerétől, a feszültség a kisütés alatt is a megadott határok között változik.

A gyakorlatban megkíséreltek még különböző egyéb megoldásokat is,[6] mivel mindkét rendszernek megvannak az előnyei, illetve hátrányai. A két rendszer előnyeit próbálta egyesíteni az ún. kevert elektrolitos cella, melyben a belső elektrolit (katolit) szalmiák, a külső elektrolit (anolit) pedig magnézium-klorid alapú volt. Ez és az egyéb, ritkábban használatos megoldások azonban alárendelt jelentőségűek. Mindkét elterjedt megoldásnál a hidroxidionok megkötésével olyan oldhatatlan vegyületek keletkeznek a depolarizátor felületén, amelyek a depolarizátor pórusait fokozatosan eltömik, és megnövelik az elem belső ellenállását, még inkább csökkentik a diffúzió számára rendelkezésre álló felületet, s ezzel is hozzájárulnak a kapocsfeszültség rohamos csökkenéséhez. Az ellenállás növekedéséhez az is hozzájárul, hogy a 2. és 3. reakcióban a kisütés folyamán csökken az áramvezetésben részt vevő ionok (NH_4^+, ill. Mg^{2+}) koncentrációja.

A lúgosodás visszaszorításával kapcsolatos feltevéseink

Az előzőekben elmondott szempontokból kitűnik, hogy a lúg megkötésére a depolarizátorba bevitt anyaggal szemben a következő igényeket kell támasztanunk:

a) A lúgmegkötő vegyület ne csökkentse a p_H értékét 4 alá, és lehetőleg vízben oldhatatlan vegyület legyen, hogy ez is biztosítsa az anódtól való távoltartását.

b) A lúgmegkötés folyamata gyors legyen, hogy a semlegesítési reakció lassúságából ne származzék polarizáció, és semmi esetre se a lúgmegkötési reakció legyen a depolarizáció sebességmeghatározó folyamata.

c) A lúgmegkötő vegyületből lehasadó hidrogénionnal történjék a hidroxidionok megkötése, vagyis a semlegesítés terméke víz legyen, a massza kiszáradásának, a pórusok eltömődésének, továbbá a vezetésben részt vevő kationok csapadékbevitelének megakadályozása céljából.

d) A semlegesítési folyamat szilárd, vízben oldhatatlan terméke lehetőleg nagyobb fajsúlyú legyen, mint a kiindulási anyag, hogy a lúgmegkötési reakció ne eredményezzen porozitáscsökkenést.

Az eddigi vizsgálataink során még nem sikerült olyan megoldást találnunk, mely a felsorolt követelmények mindegyikének eleget tesz. Kézenfekvőnek látszott pl. az ioncserélők alkalmazása kationcserélő műgyanták, illetve hidrogén-zeolitok bevitelével. Az ioncserélőkkel elérhető lenne, hogy az elektrolit Mg^{2+}-, esetleg Ca^{2+}-ionjai a hidroxidionok képződési sebességének ütemében hidrogénionokra cserélődjenek ki. Az ioncserélők alkalmazása azonban mégsem mutatkozott járható útnak, mivel az ioncserélő műgyanták makromolekulákból épülnek fel, s a depolarizációban részt vevő hidrogénion-szubsztituensek, mint ionos aktív csoportok a makromolekuláknak igen kis súlyszázalékát képviselik ezáltal a megfelelő hidrogénionkapacitás biztosítása végett nagy súlyszázaléknyi nem aktív anyagot kellene bevinnünk a depolarizátorba. Ez egyrészt az aktív depolarizátor súlyát csökkentené, másrészt a depolarizátor felületét árnyékolná le. Ezenkívül az ioncserélő műgyanta granulátum részecskéi nagy helyi ellenállásokat jelentenének a depolarizátorban. Ezáltal az elem tárolóképessége csökkenne, s így a gyakorlati felhasználás nem jöhetett számításba.

Számos lehetőség megvizsgálása után savanyú kalcium-foszfátokkal, továbbá a kis oldhatóságú bórsavval és ftálsavval végeztünk kísérleteket.

Vizsgálatok savanyú kalcium-foszfátokkal

A savanyú kalcium-foszfát-sóknál az elmondottak miatt előnyt jelent a trikalcium-foszfát végtermék kisebb fajtérfogata. A fajsúlyadatok:

$$d_{Ca_3(PO_4)_2} = 3{,}14$$
$$d_{CaH_4(PO_4)_2} = 2{,}22$$
$$d_{CaH(PO_4)} = 2{,}30$$

Kísérleteket végeztünk mono- és dikalcium-foszfátot tartalmazó depolarizátorral normál Pertrix-rendszerű cellákkal. Az elektrolitot az alábbi szempontok szerint választottuk meg. A kísérleteket magnézium-klorid alapú Pertrix külső elektrolittal végeztük el, és ezzel kapcsolatban megvizsgáltuk annak lehetőségét, hogy a magnézium-klorid helyettesíthető-e kalcium-kloriddal. Ez azért volna kívánatos, mert a foszforsav kalciumsója rosszabbul oldódik, mint a magnéziumsó, s ezáltal a semlegesítési folyamat is gyorsabbá válik.

Vizsgálataink egyik csoportjában a belső elektrolit kalcium-klorid, a külső magnézium-klorid alapú volt, a másik csoportban pedig fordítva. E kísérleteknél feleletet kívántunk kapni arra vonatkozóan, hogy milyen recepturakombináció mellett lehet elérni a savanyú sókkal a legkedvezőbb hatást.

A belső elektrolit összetétele:

a) recept:

Magnézium-klorid	51,2 g
Mangán-klorid	8,2 „
Cink-klorid	4,6 „
Víz	36,0 „

[6] *G. Vinal*: Primary Batteries, Wiley, New York, 1955.

b) recept:

Kalcium-klorid	59,2 g
Mangán-klorid	8,2 „
Cink-klorid	4,6 „
Víz	36,0 „

A külső elektrolit összetétele:

a) recept:

Magnézium-klorid	64,0 g
Mangán-klorid	1,3 „
Cink-klorid	1,0 „
Higany(II)-klorid	0,25 „
Víz	33,45 „

b) recept:

Kalcium-klorid	74,0 g
Mangán-klorid	1,3 „
Cink-klorid	1,0 „
Higany-klorid	0,25 „
Víz	33,45 „

A vizsgálatok céljára henger alakú normál cellákat készítettünk. A cella magassága 58 mm, külső átmérője 19,6 mm volt.

Az anódnak használt cinkhenger egyúttal a cella külső edénye. A katód 56 mm hosszú, 6 mm átmérőjű szénpálca köré kézi présszerszámon keményen megpréselt depolazizátor-massza volt (összetétel alább).

A depolarizátor szárazanyag-tartalmát mozsárban jól összekevertük szárazon, majd a hozzáadott belső elektrolittal nedves keverést végeztünk, és a masszát a szénpálca köré préseltük. A baba magassága 43 mm, átmérője 16,4 mm volt. A cellánkénti masszasúly 17 g volt. Az elektrolitot liszt—keményítő keverékkel kocsonyásítottuk. 100 ml külső elektrolithoz 30 g liszt—keményítő keveréket adtunk. Az elektrolit térfogata a cellában 4 ml volt. A cellát légmentesen paraffinált papírfedő-tárcsával zártuk le. Kísérleteinket a következő depolarizátor-összetételekkel végeztük.

A) recept (savanyú sót nem tartalmazó depolarizátor) :

Kaukázusi barnakő	55 g
Műbarnakő	25 „
Grafit	18 „
Korom	2 „
Belső elektrolit , a) vagy b)	26 „

B) recept (dikalcium-foszfátot tartalmazó depolarizátor):

Dikalcium-foszfát	30 g
Kaukázusi barnakő	48 „
Műbarnakő	22 „
Grafit	18 „
Korom	2 „
Belső elektrolit, a) vagy b)	26 „

B) recept (monokalcium-foszfátot tartalmazó depolarizátor) :

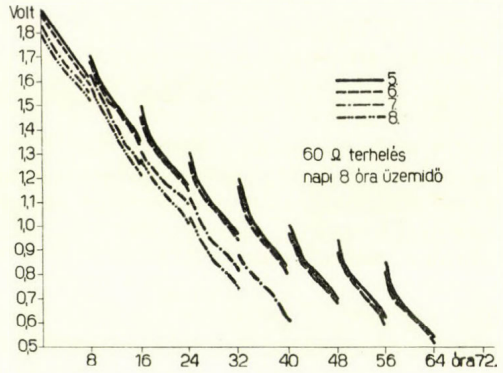
Monokalcium-foszfát	20 g
Kaukázusi barnakő	48 „
Műbarnakő	22 „
Grafit	18 „
Korom	2 „
Belső elektrolit, a) vagy b)	26 „

Normálcellák készültek a különféle elektrolitok, A) és a kétféle B) receptű depolarizátorok felhasználásával a következő változatokban :

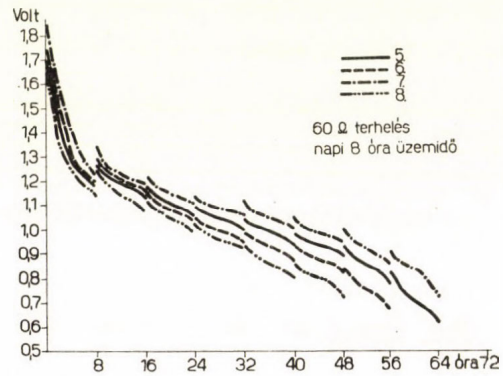
Kísérlet sz.	Depolarizátormassza	Belső elektrolit	Külső elektrolit
1.	A)	a)	a)
2.	A)	a)	b)
3.	A)	b)	a)
4.	A)	b)	b)
5.	B)	a)	a)
6.	B)	a)	b)
7.	B)	b)	a)
8.	B)	b)	b)

A kísérleti normálcellákat 48 óra tárolás után 60 ohm ellenálláson keresztül sütöttük ki napi 8 órás üzemmenettel 0,8 V végfeszültségig. Mértük az üzemi feszültségeket, és a feszültség regenerálódásának mértékét.

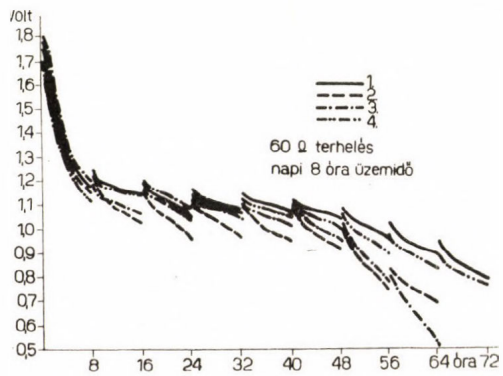
A cellák teljesítményének összehasonlítására az A) receptű normálcellák szolgáltak. Mérési eredményeinket a következő diagramok mutatják.



1. ábra



2. ábra

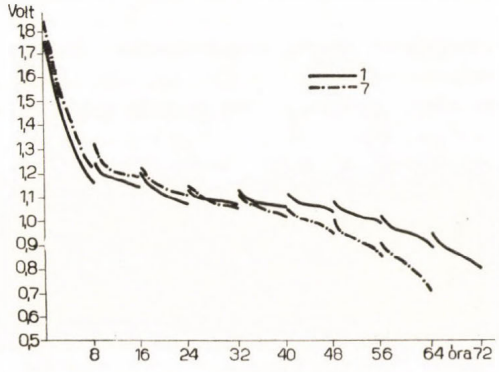


3. ábra

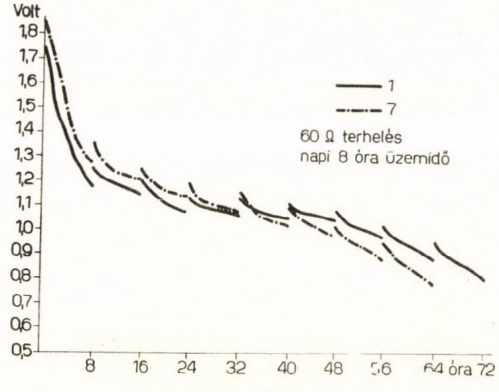
Az 1. diagram a monokalcium-foszfátot, a 2. diagram a dikalcium-foszfátot tartalmazó cellák kisütési görbéit szemlélteti. A depolarizátor és elektrolitösszetételek az 5—8. számú recept szerint készültek el. A 3. diagram az 1—4. számú recept szerint készült normálcellák kisütési görbéit tartalmazza.

A kisütési görbék lefutásából megállapítható, hogy a savanyú sót tartalmazó cellák a kisütési idő első felében magasabb, a kisütési idő második

felében alacsonyabb üzemi feszültségen dolgoznak, mint az eredeti Pertrix-rendszerű cellák. Megjegyzendő azonban, hogy a terhelés növelése esetén a savanyú sót tartalmazó cellák javára mutatkozó különbség nagyobb, mint a vizsgált kis (ún. anódikus) terhelésnél. Ez nyilvánvaló is, ha meggondoljuk, hogy a terhelés növelésével mindenképpen csökken az elem tárolóképessége, tehát a kisütési idő végére eső hátrányos feszültségcsökkenés kevésbé mutatkozik. Ez a feszültségcsökkenés azzal magyarázható, hogy a bevitt savanyú só a depolarizátormassza számára rendelkezésre álló hely egy részét elfoglalja, s ezáltal azonos térfogatba kevesebb barnakő jut, mint az adalék nélküli cellákban. A feszültségregenerálódás sebessége, különösen a monokalcium-foszfátos kísérletnél sokkal gyorsabb, mint a szokványos cellákban. A 8 órás ter-



4. ábra



5. ábra

helés után kikapcsolt cellák feszültségregenerálódása 30—40 perc alatt megtörténik, ami az adott típusnál igen gyors regenerálódást jelent. A gyors regenerálódási készség is hozzájárul ahhoz, hogy nagyobb terhelésnél (pl. az 5 ohm/cella, ún. világítási igénybevételnél) a savanyú sók hatása még szembetűnőbb. Vizsgálatainkat éppen azért végeztük kis terhelések mellett, mert megítélésünk szerint az ismertetett feszültségnövelési módszer alkalmazhatóságának próbaköve éppen az anódikus igénybevétel, s a módszer akkor tarthat gyakorlati érdeklődésre számot, ha a savanyú sót tartalmazó cellák a kis igénybevételek mellett is felülmúlják a hagyományos elemek tárolóképességét.

A monokalcium-foszfátot tartalmazó celláknál az Aó-szükséglet felével, a dikalcium-foszfátot tartalmazó celláknál egyharmadával egyenértékű sót vittünk be a depolarizátorba. Egy Aó-nak megfelelő hidrogénion-mennyiség biztosításához 6,1 g monokalcium-foszfát, illetve 10,4 g dikalcium-foszfát szükséges, ez az 1,7 amperórás névleges tárolóképességű normálcelláknál jelentős savanyúsó-tartalmat tesz szükségessé. A számított mennyiségű savanyú sót csak a mangán-dioxid-tartalom kárára vihetnénk be a cellába, ezt gyakorlatilag megtenni nem volna célszerű. A monokalcium-foszfátot tartalmazó cellák 1,15, a dikalcium-foszfátos cellák 1,05 amperórát teljesítettek a számított 1,45 amperórával szemben. Ezt az amperóraszám-csökkenést azonban a feszültség növekedéséből adódó teljesítménytöbblet kompenzálja, sőt a terhelés fokozása esetén a tárgyalt okok folytán túlkompenzálja. Világítási igénybevételnél már az amperóraszám csökkenése sem lép fel. A kalcium-klorid belső és magnézium-klorid külső elektrolittal készült celláknál (7. sz. kísérlet) mutatkozott a legjobb eredmény a feszültség növelése terén. A 4. diagram a mono-, az 5. a dikalcium-foszfátos cellák kisütési görbéit állítja szembe a hagyományos cellák görbéivel. Ezeknél a celláknál a savanyú só nemcsak a katód felületén jutott érintkezésbe a kalciumionokkal, hanem a katód belsejében is, így határozottabb volt az ioncserélés. A magnézium-klorid külső elektrolit a cella jó áramvezetését biztosította.

Ezen előnyök mellett a savanyú sót tartalmazó cellák hátrányos sajátságokkal is rendelkeztek. A cellák elektromotoros ereje túl magas, eléri a 2,1 voltot is, ez túl nagy igénybevételt jelent az alacsonyabb átlagfeszültségre méretezett izzószálak számára. A p_H csökkenése mindenképpen a cellák raktározhatóságának a csökkenésére vezet. Habár a raktározhatóság lényegesen javítható hideg tárolással, és az alacsony p_H-jú depolarizátorok hidegállósága (fagypont alatt mérhető tárolóképessége) lényegesen nagyobb, mint a szokványos celláké, az említett hátrányok miatt kísérleteket végeztünk más savanyú anyagokkal is.

Vizsgálatok egyéb savanyú anyagokkal

Kísérleteket végeztünk bórsavval és ftálsavval is, a tárgyalt elveknek megfelelően. Az alábbi összetételű depolarizátorokat alkalmaztuk.

Bórsavas B) recept:

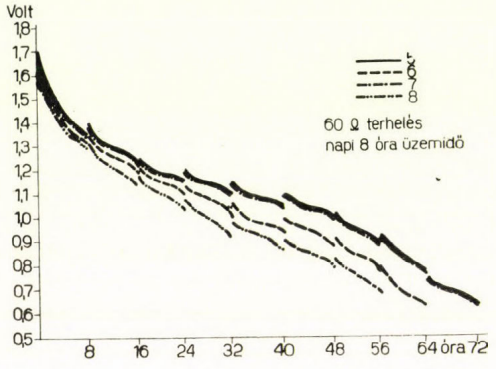
Bórsav	16 g
Kaukázusi barnakő	50,8 „
Műbarnakő	23,2 „
Grafit	18 „
Korom	2 „
Belső elektrolit, a) vagy b)	26 „

Ftálsavas B) recept:

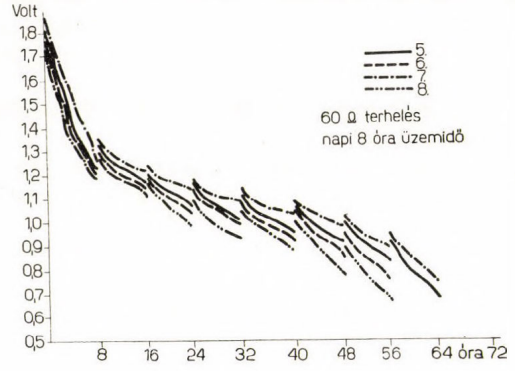
Ftálsav	40 g
Kaukázusi barnakő	48 „
Műbarnakő	22 „
Grafit	18 „
Korom	2 „
Belső elektrolit, a) vagy b)	26 „

A savanyú kalcium-foszfátos kísérletek analógiájára az 5—8. számú kísérleteket végeztük el a B) receptű depolarizátorok és a különféle elektrolitok felhasználásával. A 6. diagram a bórsavas, a 7. diagram a ftálsavas cellák kisütési görbéit mutatja be.

A diagramok alapján megállapítottuk, hogy a bórsavat és ftálsavat tartalmazó cellák üzemi feszültsége a kisütési idő első felében 50—100 mV-tal magasabb a Pertrix-rendszerű normálcellák feszültségénél. A bórsavas celláknál a feszültségesés egyenletesebb, a ftálsavas celláknál kétszer 8 órás üzemidő után a feszültség 1,0 V alá esik. A magnézium-klorid alapú külső elektrolit használatánál legnagyobb az effektus hatása. A ftálsavas celláknál az indulási feszültség magas, gázfejlődés tapasztalható, ezért a ftálsavas kísérletek nem bizonyultak kielégítőnek. A bórsavas elemekkel elért eredmények jobbak, mint a monokalcium-foszfátos depolarizátorral nyertek, s további előnyt jelent, hogy a bórsavas cellák indulási feszültségértékei



6. ábra



7. ábra

sem magasak. Érdekes megfigyelni, hogy a bórsavas celláknál az 5. számú görbe a legmagasabb végig, vagyis legmegfelelőbb a tiszta magnézium-klorid alapú elektrolit mind az anolitban, mind a katolitban. Ezt azzal magyarázzuk, hogy itt nem keletkeznek rosszul oldódó kalciumsók, melyek az egyensúlyt a kívánt irányba tolnák el, ehelyett előtérbe lép a magnézium-klorid jó vezetőképességéből származó előny. A bórsav gyakorlati felhasználásának komoly akadálya, hogy az elektrolit p_H-ját 4-ig csökkenti, s itt már a cink korróziója számottevővé válik. A gyakorlati alkalmazhatóság tehát attól függ, sikerül-e valamilyen úton a cink korróziójának problémáját megoldani. Járható útnak látszik a cink kémiai tisztaságának fokozása, a cink termikus feszültségtelenítése, fokozottabb amalgamálás, inhibitorok alkalmazása, esetleg kromát védőréteg kialakítása az anód felületén.

Összefoglalás

A barnakő depolarizátoros szárazelemek üzemi feszültségét növelni lehet lúgmegkötő anyagoknak a depolarizátorba való bevitele útján. A megvizsgált vegyületek közül a bórsav bizonyult a legalkalmasabbnak. A lúgmegkötő adalék — helyszükséglete folytán — csökkenti az elem tárolóképességét, de nagyobb terheléseknél ez a csökkenés nem jelentkezik. Eredményeink gyakorlati felhasználása érdekében feltétlenül módot kell találni a cink korróziójának csökkentésére.

Die Möglichkeit der Spannungserhöhung der Galvanelemente mit Braunstein-Depolarizator. *J. Kerti* und *J. Major*

Die Betriebsspannung der Galvanelemente mit Braunstein-Depolarisator kann durch Zusatz von Alkalibindemittel zum Depolarisator erhöht werden. Als beste erwies sich die Borsäure unter den geprüften Stoffe. Der alkalibindende Zusatz — infolge seines Raumbedarfes — erniedrigt die Kapazität des Elementes, aber bei größeren Belastungen tritt diese Erniedrigung nicht auf. Auf Interesse der praktischen Verwendung unserer Ergebnisse muß die Erniedrigung der Zinkkorrosion auf irgendeinem Wege unbedingt ermöglicht werden.

Budapest, Akkumulátor- és Szárazelemgyár.
Érkezett: 1962. IX. 12.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, XIV.

Váltóáram által a kettős réteg kapacitásának változása következtében előidézett elektródpotenciál-változás számítása

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF és MÉSZÁROS LAJOSNÉ

Korábbi vizsgálatainkban[1–5] megállapítottuk, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram megváltoztatja az elektródpotenciált, ha az elektród polarizálhatósága aszimmetrikus, vagyis adott elektródpotenciálból kiindulva a pozitív és negatív potenciálok felé különböző nagyságú a polarizálhatóság. E potenciálváltozás annak a következménye, hogy a váltóáram hatására létrejövő periódikus potenciálingadozások a pozitív és negatív irányban nem egyenlők, s ezáltal eltolódik az elektródpotenciál időbeli középértéke. Arra az esetre, ha a polarizációs görbe a Tafel-egyenlettel írható le (vagyis a potenciál az áramintenzitás logaritmusával változik lineárisan) és az elektród kettős rétegének állandó (potenciáltól független) a kapacitása, kiszámítottuk a váltóáram okozta potenciálváltozást[6–7]. Az elméletileg levezetett összefüggés jól leírja a higany- és platinakatódokon fellépő túlfeszültség-változásokat[4].

Az eddigi eredményekből kiindulva indokolt a váltóáram által okozott potenciálváltozás kiszámítása abban az esetben is, ha a potenciál az áramintenzitással lineárisan változik és az elektród felületén kialakult kettős réteg kapacitása állandó, illetve ha a polarizációs görbe lineáris és a kettős réteg kapacitása lineárisan változik a potenciállal.

1. A potenciálváltozás, ha a polarizációs görbe lineáris és a kapacitás állandó

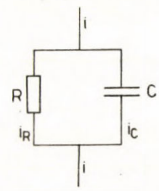
Az elektród viselkedése az 1. ábrán vázolt helyettesítő kapcsolással írható le: C az elektród kettős rétegének (feltételezésünk szerint az elektródpotenciáltól és a váltóáram frekvenciájától független) kapacitását, R pedig az elektródfolyamatnak megfelelő (feltételezésünk szerint az elektródpotenciáltól és a frekvenciától szintén független) ellenállását jelképezi.

A helyettesítő kapcsolásnak megfelelően az összes áramerősség (i) két részre oszlik: egyik része a C kettősréteg-kondenzátor töltését változtatja meg, másik része pedig az R ellenállás által jelképezett elektródfolyamatot idézi elő.

Az R ellenálláson a túlfeszültségnek (η) megfelelő potenciálesés jön létre, amely lineárisan függ a rajta átfolyó i_R áramerősségtől, az összefüggés tehát

$$\eta = a + bi_R \tag{1}$$

típusú, ahol a és b konstansok.



1. ábra

Ugyanakkor a kondenzátoron átfolyó áram (i_C) pillanatnyi értéke

$$i_C = C\frac{d\eta}{dt} \tag{2}$$

hol t az idő.

Az elektródon átfolyó összes áram intenzitása az egyen- ($i_=$) és váltóáram intenzitásainak az összege

$$i = i_= + i_m \sin \omega t \tag{3}$$

ahol i_m a váltóáram csúcsértéke, ω pedig a körfrekvencia ($\omega = 2\pi f$, ahol f a frekvencia). Minden időpillanatban érvényes ezenkívül a következő összefüggés:

$$i = i_C + i_R \tag{4}$$

Az (1) egyenletből i_R-et kifejezve:

$$i_R = \frac{\eta - a}{b} \tag{5}$$

Ezt, valamint (2)-t és (3)-at (4)-be helyettesítve, kapjuk:

$$i_= + i_m \sin \omega t = C\frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta - a}{b} \tag{6}$$

illetve átrendezve:

$$\frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta}{Cb} = \frac{1}{C}\left[i_= + \frac{a}{b} + i_m \sin \omega t\right] \tag{7}$$

Ezen inhomogén, lineáris, állandó együtthatós differenciálegyenlet megoldása céljából keressük először a

$$\frac{d\eta}{dt} + \frac{\eta}{Cb} = 0 \tag{8}$$

homogén egyenlet megoldását. Átrendezve

$$\frac{\frac{d\eta}{dt}}{\eta} = -\frac{1}{Cb} \tag{9}$$

[1] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasdy I.* és *Horányi Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 244. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *30.* 29. 1962.

[2] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Szegedi R.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 384. 1961.

[3] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Szegedi R.* és *Vajasdy I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 512. 1961.

[4] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Vajasdy I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 185. 1962.

[5] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy.* és *Vajasdy I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 373. 1962.

[6] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasdy I.* és *Mészáros L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 378. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *30.* 431. 1962.

[7] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasdy I., Horányi Gy.* és *Mészáros L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 446. 1961.

amely egyenlet megoldása

$$\ln \eta = -\frac{1}{Cb}t + K \tag{10}$$

vagyis

$$\eta = e^{-\frac{1}{Cb}t+K} = K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} \tag{11}$$

ahol K és K_1 konstansok.

Ezután keressük meg a (7) egyenlet egy partikuláris megoldását, és feltételezzük, hogy a megoldás

$$\eta = A + B_1 \sin \omega t + B_2 \cos \omega t \tag{12}$$

alakú, ahol A, B_1 és B_2 konstansok. (12)-t deriválva:

$$\frac{d\eta}{dt} = B_1 \omega \cos \omega t - B_2 \omega \sin \omega t \tag{13}$$

(12)-nek és (13)-nak ki kell elégítenie a (7) egyenletet:

$$\frac{1}{Cb}A + \left(\frac{B_1}{Cb} - B_2\omega\right)\sin \omega t + \left(\frac{B_2}{Cb} + B_1\omega\right)\cos \omega t = \frac{1}{C}\left[i_= + \frac{a}{b} + i_m \sin \omega t\right] \tag{14}$$

Ebből az egyenletből az együtthatók összehasonlításával az állandók meghatározhatók:

$$\frac{1}{Cb}A = \frac{1}{C}\left(i_= + \frac{a}{b}\right) \tag{15}$$

amiből

$$A = bi_= + a \tag{16}$$

és

$$\frac{B_1}{Cb} - B_2\omega = \frac{1}{C} i_m \tag{17}$$

$$\frac{B_2}{Cb} + B_1\omega = 0 \tag{18}$$

(18)-ból

$$B_1 = -\frac{B_2}{Cb\omega} \tag{19}$$

Ezt (17)-be helyettesítve

$$-B_2\left(\frac{1}{C^2b^2\omega} + \omega\right) = \frac{1}{C} i_m \tag{20}$$

Ebből

$$B_2 = -\frac{\frac{i_m}{C}}{\frac{1}{C^2b^2\omega} + \omega} = -\frac{Cb^2\omega i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \tag{21}$$

Ezt (19)-be helyettesítve:

$$B_1 = \frac{b\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \tag{22}$$

Ezzel tehát az A, B_1 és B_2 konstansokat meghatároztuk.

A (7) típusú differenciálegyenletek megoldása a homogén egyenlet általános megoldásának és az inhomogén egyenlet egy partikuláris megoldásának összege. Ezek szerint (11), (12), (16), (21) és (22) felhasználásával

$$\eta = K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} + b\, i_= + a + \frac{b\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \sin \omega t - \frac{C b^2 \omega\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \cos \omega t \tag{23}$$

A K_1 konstans meghatározására nincs szükség, mert a jobb oldal első tagja az áramok (egyen- és váltóáram) bekapcsolódását követő, igen rövid ideig tartó, átmeneti (tranziens) jelenséggel kapcsolatos. Ezt az állandósult állapot vizsgálatában elhagyjuk, mivel

$$\frac{1}{Cb} > 0, \text{ így ha } t \to \infty \text{ akkor } K_1 e^{-\frac{1}{Cb}t} \to 0.$$

Így az állandósult állapotra vonatkozó megoldás

$$\eta = b\, i_= + a + \frac{b\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \sin \omega t - \frac{C b^2 \omega\, i_m}{1 + \omega^2 C^2 b^2} \cos \omega t \tag{24}$$

Ez az egyenlet írja le a túlfeszültség időbeli periodikus ingadozását. Ebből a túlfeszültség időbeli középértékét ($\overline{\eta}_\sim$) úgy kapjuk, hogy η-t a periódusidőre (T) integráljuk, és osztjuk a periódusidővel:

$$\overline{\eta}_\sim = \frac{1}{T}\int_0^T \eta\, dt \tag{25}$$

A (24) egyenlet jobb oldalának második és harmadik tagja az integrálásnál eltűnik, tehát

$$\overline{\eta}_\sim = b\, i_= + a = \eta \tag{26}$$

vagyis a váltóáram időbeli átlagban nem okoz túlfeszültség-változást az elektródon.

2. A potenciálváltozás, ha a polarizációs görbe lineáris és a kapacitás lineárisan változik a potenciállal

Az elektród viselkedését ebben az esetben is az 1. ábrán látható helyettesítő kapcsolással írhatjuk le: R az elektródfolyamatot jelképező (az elektródpotenciáltól és a váltóáram frekvenciájától független) ellenállás, C pedig az elektród kettős rétegének a potenciáltól függő, de a frekvenciától független kapacitása.

Ha a kapacitás lineárisan függ az elektródpotenciáltól (a túlfeszültségtől), akkor

$$C = C_0(1 + \alpha\eta) \tag{27}$$

típusú egyenlettel írható le, ahol C_0 és α állandók.

A kondenzátort töltő pillanatnyi áramintenzitás

$$i_C = \frac{dQ}{dt} \tag{28}$$

ahol dQ a kondenzátor töltésének megváltozása. Esetünkben a kondenzátor töltése két tényezőtől függ: a túlfeszültségtől és a kondenzátor önmagában is túlfeszültségtől függő kapacitásától:

$$Q = f\{\eta(t), C[\eta(t)]\} \tag{29}$$

Állítsuk elő ebből (28) figyelembevételével a teljes differenciálhányadost:

$$i_C = \frac{dQ}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \eta}\frac{d\eta}{dt} + \frac{\partial f}{\partial C}\cdot\frac{\partial C}{\partial \eta}\cdot\frac{d\eta}{dt} \qquad (30)$$

Ebből (29) és (27) felhasználásával:

$$i_C = C\frac{d\eta}{dt} + \eta C_0 a\frac{d\eta}{dt} = (C + \eta C_0 a)\frac{d\eta}{dt} =$$
$$= [C_0(1 + a\eta) + \eta C_0 a]\frac{d\eta}{dt} =$$
$$= C_0(1 + 2a\eta)\frac{d\eta}{dt} \qquad (31)$$

Az itt is érvényes (1), (3) és (4) egyenlet, valamint (31) felhasználásával:

$$i_= + i_m \sin \omega t = \frac{\eta - a}{b} + C_0(1 + 2a\eta)\frac{d\eta}{dt} \qquad (32)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \eta' \text{ és } \frac{a}{b} + i_= + i_m \sin \omega t = A_1$$

jelölés bevezetése után (32)-t átalakítjuk:

$$A_1 = C_0(1 + 2a\eta)\eta' + \frac{\eta}{b} = C_0\eta' + 2a\eta\eta' + \frac{\eta}{b} \qquad (33)$$

Ebből:

$$\eta = \frac{A_1 - C_0\eta'}{2C_0 a\eta' + \frac{1}{b}} \qquad (34)$$

A túlfeszültség a bekapcsolást követő tranziens jelenség lejátszódása után periodikusan változik, tehát egy

$$\eta = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\{a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t\} \qquad (35)$$

típusú Fourier-sorral írható le.

Ebből

$$\eta' = \sum_{n=1}^{\infty}\{-a_n n\omega \sin n\omega t + b_n n\omega \cos n\omega t\} \qquad (36)$$

Ezt (34)-be helyettesítve:

$$\eta = \frac{A_1 - C_0\sum_{n=1}^{\infty}\{-a_n n\omega \sin n\omega t + b_n n\omega \cos n\omega t\}}{\frac{1}{b} + 2C_0 a\sum_{n=1}^{\infty} -a_n n\omega \sin n\omega t + b_n n\omega \cos n\omega t\}} \qquad (37)$$

Az egyenletet A_1 értékének behelyettesítése után alakítsuk át ($\Sigma\{\ldots\}$-val jelölve a fenti összegezést):

$$\eta = -\frac{1}{2a}\frac{-\left(\frac{a}{b} + i_= + i_m \sin\omega t\right) + C_0\Sigma\{\ldots\} + \frac{1}{2ab} - \frac{1}{2ab}}{\frac{1}{2ab} + C_0\Sigma\{\ldots\}} =$$
$$= -\frac{1}{2a}\left[1 - \frac{\frac{a}{b} + i_= + \frac{1}{2ab} + i_m \sin\omega t}{\frac{1}{2ab} + C_0\Sigma\{\ldots\}}\right] =$$
$$= -\frac{1}{2a} + \frac{a + bi_= + \frac{1}{2a} + bi_m \sin\omega t}{1 + 2abC_0\Sigma\{\ldots\}} =$$
$$= -\frac{1}{2a} + \frac{a + b(i_= + i_m \sin\omega t) + \frac{1}{2a}}{1 + 2abC_0\Sigma\{\ldots\}} =$$
$$= -\frac{1}{2a} + \left[a + b(i_= + i_m \sin\omega t) + \frac{1}{2a}\right]\frac{1}{1 + 2abC_0\Sigma\{\ldots\}} \qquad (38)$$

Mivel a fémek felületegységének kapacitása 10^{-5} F nagyságrendű, nem túlságosan nagy ω értéknél feltételezhetjük, hogy

$$|2abC_0\Sigma\{\ldots\}| < 1$$

Így a (38) egyenlet jobb oldalán álló törtre az $\frac{1}{1+x}$ típusú kifejezés $|x| < 1$ esetében alkalmazható

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 \pm \ldots$$

sorbafejtését elvégezhetjük:

$$\eta = -\frac{1}{2a} + \left[a + b(i_= + i_m \sin\omega t) + \frac{1}{2a}\right]\cdot[1 -$$
$$- 2abC_0\Sigma\{\ldots\} + (2abC_0\Sigma\{\ldots\})^2 - \ldots] =$$
$$= a + b(i_= + i_m \sin\omega t) + \left[a + b(i_= + i_m \sin\omega t) +\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2a}\right]\cdot[-2abC_0\Sigma\{\ldots\} + (2abC_0\Sigma\{\ldots\})^2 - \ldots] \qquad (39)$$

A túlfeszültség időbeli középértékét (25)-höz hasonlóan kaphatjuk:

$$\bar{\eta}_\sim = \frac{1}{T}\int_0^T \eta\,dt = a + bi_= + \frac{1}{T}\int_0^T\left\{bi_m \sin\omega t + \left[a + b(i_= + i_m \sin\omega t) + \frac{1}{2a}\right]\cdot[-2abC_0\Sigma\{\ldots\} + (2abC_0\Sigma\{\ldots\})^2 - \ldots]\,dt \qquad (40)$$

Utóbbi kifejezésből megállapítható, hogy $\bar{\eta}_\sim$ eltér a tisztán egyenáramú elektrolízis esetében észlelt $\eta = a + b\,i_=$ túlfeszültségtől, mert az integrálás során a $\sin n\omega t$ és $\cos n\omega t$ páros hatványait tartalmazó tagok 0-tól különböző értékűek. Következésképpen a potenciállal változó kapacitású elektród lineáris egyenáramú polarizációs görbe esetén is megváltozik a túlfeszültség időbeli középértéke, ha a polarizáló egyenáramra váltóáramot szuperponálunk.

Összefoglalás

A polarizációs potenciál és az áramintenzitás közötti összefüggés matematikai vizsgálata alapján kimutattuk, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram lineáris polarizációs görbe és állandó (potenciáltól független) kapacitás esetén nem idéz elő potenciálváltozást, lineáris polarizációs görbe és a potenciállal lineárisan változó kapacitás esetén viszont túlfeszültség-változás lép fel.

Die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, XIV. Die durch Wechselstrom verursachte Elektrodenpotentialänderung im Falle der Änderung der Kapazität des Doppelschichtes. *T. Erdey-Grúz, J. Dévay* und *É. Mészáros*

Es wurde durch der Untersuchung des mathematischen Zusammenhanges zwischen Strominten-

sität und Elektrodenpolarisation gezeigt, daß der auf den Gleichstrom superponierte Wechselstrom im Falle einer linearen Polarisationskurve und konstanten Kapazität keine Potentialänderung verursacht. Dagegen wird im Falle einer linearen Polarisationskurve und mit dem Potential sich linear verändernden Kapazität eine Überspannungsverschiebung hervorgerufen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. IX. 12.

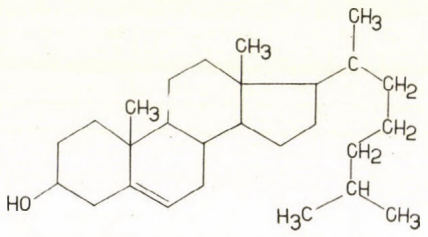
Koleszterin meghatározása bróm-klór-mérőoldattal

†TANAY ISTVÁN

A koleszterinmolekula szerkezeti képletében két analitikai-kémiai szempontból értékesíthető részt találunk: a C_3 szénatomon alkoholos hidroxilcsoport, a C_5 és C_6 szénatomok között kettős kötés van.

A koleszterin mennyiségi meghatározására számos módszer ismeretes:

1. Az alkoholos hidroxilcsoport reakciókészségén alapszik a Liebermann-[1] és a Burchard-reakció[2]. A kloroformban oldott koleszterinből ecetsavanhidrid és tömény kénsav hozzáadása után keletkezett zöld színeződés felhasználható a koleszterin kolorimetriás meghatározására.



$C_{27}H_{46}O$ $M = 386{,}64$

2. A gravimetriás koleszterinmeghatározás *Windaus*[3] eljárásán alapszik. A koleszterint digitoninnal kicsapják, és a keletkezett koleszterin-digitonid-csapadékot mérik.

3. A nefelometriás koleszterinmeghatározási eljárást *Mühlbock*, *Kaufmann* és *Wolff*[4] dolgozta ki. A koleszterinoldatból digitonin hozzáadására keletkezett csapadék okozta zavarosodást mérték.

4. Térfogatos koleszterinmeghatározási eljárások:

a) Az oxidációs eljárások *Bang*[4] módszerére vezethetők vissza. *Bang* a szérumból kivont koleszterint kénsavas közegben kálium-bikromáttal oxidálta, és a bikromát feleslegét jodometriásan mérte.

b) Jodometriás koleszterinmeghatározási eljárást *Rappaport* és *Klapholz*[6] dolgoztak ki. A koleszterint ismert feles mennyiségben adagolt digitoninnal kicsapták, a koleszterin-digitonidot az oldatból kiszűrték. A koleszterin-digitonid-csapadék képződéséhez fel nem használt digitonint kénsavval hidrolizálták. A digitoninból hidrolízissel kihasított cukrot jodometriásan mérték.

5. Halogénaddíción alapuló koleszterinmeghatározási eljárást először *Obermüller*[7] dolgozott ki. A szén-diszulfidban oldott koleszterint szén-diszulfidban oldott brómmal titrálta. A reakció végét a bróm maradandó sárga színe jelezte.

A koleszterin benzopersavval és ozonnal kvantitatív reagál, addíció útján két atom brómot köt meg. Brómaddícióval előállítható a koleszterin-dibromid, amely tű alakú kristályokban kristályosodik. A koleszterin-dibromid olvadáspontja: 109—111 C°. Ez a reakció felhasználható a koleszterin kimutatására is.

Ismeretes, hogy a koleszterin és más szterinek a szokásos jódszámmeghatározási eljárásokkal különböző, a teoretikus értéktől eltérő eredményeket adnak.

A koleszterin jódszámát először *Lewkowitsch*[8] határozta meg. A meghatározásokat *Hübl* módszerével végezte. A koleszterin jódszámát 67,3—68,09-nak találta. Ez az érték közel esett a koleszterin akkor ismert szerkezeti képletéből számított 68,3-hez.

H. Dam[9] a gyakorlatban leginkább bevált és alkalmazott *Hübl*-, *Wijs*-, *Hanus*-, *Winkler*- és a *Rosenmund—Kuhnhenn*-féle jódszám-meghatározási eljárásokkal végzett sorozatos jódszám-meghatározásokat. Vizsgálatainak célja annak a megállapítása volt, hogy mennyire változik a tiszta, vízmentes koleszterin jódszáma az alkalmazott halogén relatív feleslegétől és a reakcióidőtől. Az összes módszer azon az elven alapszik, hogy a koleszterin oldatához pontosan megadott kísérleti körülmények között feles mennyiségben adnak halogént és a meg nem kötött halogént mérik.

A *Hübl* módszerrel kapott eredmények 63% halogénfelesleg alkalmazásával 8 órás reakció mellett 68,5, 150% halogénfelesleg és 24 órás reakcióidő mellett 80 körüli jódszámértékeket adtak.

A koleszterin teoretikusan számított jódszáma: 65,65.

[1] *C. Liebermann :* Ber., *18.* 1803. 1885.
[2] *H. Burchard :* Diss. Rostock. Ref. C. 1890. I. 25.
[3] *A. Windaus :* Ber., *42.* 238. 1909.
[4] *O. Mühlbock, C. Kaufmann* und *H. Wolff :* Biochem. Z., *246.* 229. 1932.
[5] *I. Bang :* Mikromethoden der Blutuntersuchung. Verl. Bergmann. München. 6. Aufl. bearb. von *G. Blix*, 1927.
[6] *F. Rappaport* und *R. Klapholz :* Biochem. Z., *267.* 405. 1933.
[7] *K. Obermüller :* Z. physiol. Chem., *16.* 149. 1892.
[8] *J. Lewkowitsch :* Ber., *25.* 65. 1892.
[9] *H. Dam :* Biochem. Z., *152.* 101. 1892.

Wijs módszerével kb. 50% halogénfelesleg és 30 perces reakcióidő mellett a teoretikus értéknek megfelelő 65,6-es értékeket kapott. A halogénfelesleg növelésével a jódszám erősen emelkedett. 400%-os halogénfelesleg mellett 5 perces reakcióidő után a jódszám 90,8-nek adodott.

Hanus eljárásával 130%-os halogénfelesleg és 60 perces reakció után a jódszám 62,6 és 180%-os halogénfelesleg mellett 15 perces reakcióidővel 67,8 volt.

Winkler módszerével a szerző kb. 100%-os halogénfelesleg és 30 perces reakcióidő után 69,2 és 240 perc alatt 72,3-es jódszámértékeket kapott.

Rosenmund és *Kuhnhenn* piridin-szulfát-dibromidos eljárásával kb. 50%-os halogénfelesleg és 5 perces reakcióidő után 67,4-es, kb. 400%-os halogénfelesleg mellett végzett vizsgálatokkal 5 perc alatt 69,0-es jódszámértékeket kapott.

Legújabban *Schulek* és *Burger*[10] ekvivalens mennyiségű kálium-bromát-bromidból sósavas közegben bróm-klór-mérőoldatot állítottak elő, és megállapították, hogy a bróm-klór vizes oldatban sokkal gyorsabban reagál a telítetlen vegyületekkel, mint az elemi bróm. Várható volt, hogy a bróm-klór kétfázisú oldószerben, kloroform—vizes közegben a zsiradékok és zsíros olajok telítetlen alkotórészeivel is energikusabban reagál, mint az elemi bróm, és a bróm-klór-mérőoldat jódszám-meghatározásokhoz is előnyösen felhasználható.

Modellkísérlethez kloroformban oldott koleszterint használtam. Azért választottam a tájékoztató vizsgálatokhoz koleszterint, mert a koleszterin jól definiált, egységes vegyület, és mert az V. Gyógyszerkönyv a koleszterin tartalmi meghatározására nem közöl eljárást. Azt reméltem, hogy a koleszterin jódszám-meghatározása 0,01 n bróm-klór-mérőoldattal olyan pontos és jól reprodukálható eredményeket ad, hogy a bróm-klór-mérőoldat a koleszterin tartalmi meghatározására is alkalmas lesz. A koleszterin két atom halogént addicionál, tehát egyenértéksúlya a molekulasúly felével egyenlő.

Kísérleti rész

Készítünk kb. 0,01 n kloroformos koleszterinoldatot. A kloroformos törzsoldatot vízfürdőben 20 C°-ra temperáljuk.

A roncsoló-brómozó lombikba[11] bemérünk 20,00 ml 0,01 n kálium-bromát-bromid-oldatot és a kloroformos koleszterin-törzsoldatból 5,00, 10,00 és 15,00 ml-es részleteket. A lombikban szívással légritkítást idézünk elő, és a csapos tölcsérbe mérünk 5 ml 20 %-os sósavat. A sósavat a lombikba szívatjuk. A feleslegben adagolt sósav hatására a lombik zárt terében a kálium-bromát-bromidból bróm, illetve bróm-klór keletkezik. A bróm-klór addicionálódik a koleszterin telítetlen alkotórészeire. 3, 5, 10 és 15 perces reakcióidő után, amely idő alatt a lombik tartalmát néhányszor erélyesen összerázzuk, a reakcióelegyhez hozzászívatjuk a csapos tölcsérbe mért 10 ml frissen készített 1%-os kálium-jodid-oldatot. A lombik tartalmát erélyesen összerázzuk. 5 perc múlva a csapos tölcsér csiszolatát és dugóját 20 ml vízzel bemossuk, és a kivált jódot 0,01 n nátrium-tioszulfát-oldattal megtitráljuk. Jelzőül keményítőoldatot használunk.

1 ml 0,01 n bróm-klór 0,00193 g koleszterint mér.

A reakció fényérzékeny. A csak rövid ideig tartó halogénezés alatt is gondoskodni kell a világosság kizárásáról.

A mérések ideje alatt a brómozólombikot erre alkalmas kartondobozba oly módon kell elhelyezni, hogy a lombik felső csapos része a reagenseknek a halogénezés ideje alatt brómveszteség nélkül történő adagolása miatt szabadon maradjon.

A 0,01 n bróm-klór-mérőoldat titerét teljesen azonos módon végzett üres kísérlettel állapítjuk meg.

A koleszterin 0,01 n bróm-klór-mérőoldattal végzett tartalmi meghatározások eredményeit és az eredmények alapján kiszámított jódszámát az alábbi táblázat szemlélteti.

1. táblázat

Bemért anyag, mg	Hozzáadott 0,01 n bróm-klór, ml	Brómozási idő, perc	Fogyott 0,01 n nátrium-tioszulfát, ml	Elhasznált 0,01 n bróm-klór, ml	Talált anyag, %	Jódszám
9,66	20,00	3	15,01	4,99	99,80	65,55
			15,02	4,98	99,60	65,42
			15,00	5,00	100,00	65,69
19,33	20,00	3	10,02	9,98	99,80	65,55
			10,00	10,00	100,00	65,69
			9,98	10,02	100,20	66,95
29,00	20,00	3	5,02	14,98	99,80	65,55
			5,04	14,96	99,74	65,47
			5,01	14,99	99,94	65,61
9,66	20,00	5	14,99	5,01	100,20	66,95
			15,00	5,00	100,00	65,69
			14,98	5,02	100,40	65,95
19,33	20,00	5	10,03	9,97	99,70	65,45
			9,98	10,02	100,20	66,95
			9,96	10,04	100,40	68,11
29,00	20,00	5	4,96	15,04	100,26	65,82
			4,94	15,06	100,40	65,95
			4,95	15,05	100,24	65,86
9,66	20,00	10	14,96	5,04	100,80	66,21
			14,94	5,06	101,20	66,48
			14,95	5,05	101,00	66,34
19,33	20,00	10	9,93	10,07	100,70	66,09
			9,90	10,10	101,00	66,34
			9,86	10,14	101,40	66,56
29,00	20,00	10	4,82	15,18	101,20	66,42
			4,85	15,15	101,00	66,34
			4,90	15,10	100,66	66,09
9,66	20,00	15	14,82	5,18	103,60	68,05
			14,78	5,22	104,40	68,58
			14,84	5,16	103,20	67,78
19,33	20,00	15	9,76	10,24	102,40	67,22
			9,70	10,30	103,00	67,61
			9,68	10,32	103,20	67,74
29,00	20,00	15	4,86	15,14	100,94	66,25
			4,80	15,20	101,34	66,51
			4,90	15,10	100,66	66,09

A táblázat adatai szerint a koleszterin a bróm-klórt 50, 100 és 150%-os feleslegben adagolva 3—5 perc alatt kvantitatív addicionálja. 10 és 15 perces reakció mellett 1—3%-kal magasabb eredményeket kapunk, és a különböző halogénfeleslegel végzett meghatározások eredményei nem egyeznek olyan jól, mint a 3 és 5 perces reakcióidőnél. A koleszterin tartalmi meghatározását tehát 3 vagy 5 perces reakcióidővel célszerű elvégezni.

[10] *Schulek E.* és *Burger K.*: Magy. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl., *12*. 1. 1959.

[11] *Tanay I.*: Orv. Hetilap, *102*. 606. 1961.

Összefoglalás

A koleszterin 0,01 n bróm-klórral történő meghatározására dolgoztam ki eljárást. A bróm-klór-mérőoldatot *Schulek* és *Burger* előírása szerint brómozólombikban ekvivalens mennyiségű kálium-bromát-bromidot tartalmazó oldatból feles mennyiségű sósavval állítottam elő. A vizsgálatok eredménye szerint a koleszterin bróm-klór addíciója 3—5 perc alatt kvantitatív lezajlik és a módszer előnyösen felhasználható a koleszterin mennyiségi meghatározására. Az eljárás pontossága ± 0,5%.

Sopron, Győr—Sopron megyei Tanács Gyógyszertári Központja, 5/20 Gyógyszertár.

Érkezett: 1962. IX. 18.

Cholesterin Bestimmung mit Bromchlor-Maßlösung. *† I. Tanay*

Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Cholesterin mit 0,01 n Bromchlor-Lösung ausgearbeitet. Die Maßlösung wird nach der Vorschrift von *Schulek* und *Burger* in Bromierkolben aus $KBrO_3$-KBr-Lösung mit Salzsäureüberschuß verfertigt. Der Überschuß vom Bromchlor wird jodometrisch bestimmt. Nach den Untersuchungen verläuft die Bromaddition des Cholesterins quantitativ unter 3—5 Minuten. Die Methode ist zur Bestimmung von Cholesterin günstig verwendbar. Die Genauigkeit der Methode ist ± 0,5%.

Glikolmonomerek meghatározása lineáris poliészterekben

MAROSNÉ GRÉGER KATALIN és VANCSÓNÉ SZMERCSÁNYI IBOLYA

A lineáris poliészterekkel kapcsolatos monomerkoncentráció meghatározására munkánk során az alábbi vizsgálatok miatt volt szükség:

1. A monomerkoncentráció csökkenésének meghatározásával követhető a polikondenzációs reakció sebessége adott körülmények között, és így a reakciókinetikai vizsgálatok eredményeként összehasonlíthatjuk a különféle összetételű anyagok poliészterezési sebességét.

2. A poliészterezés alkalmával képződő melléktermékben közvetlenül meghatározható a rendszerből kidesztillált monomerek mennyisége.

3. Nyomon követhető a poliészterek bomlássebessége.

Eddigi munkánk során főleg az 1. pontban feltüntetett vizsgálatokat helyeztük előtérbe az alább ismertetett meghatározások segítségével. A két kiindulási anyagnak, a különféle kétbázisú savaknak és kétértékű alkoholoknak poliészterekben történő meghatározásával számos kutató foglalkozott. A dikarbonsavak meghatározása a láncvégi karboxilcsoportok jelenléte miatt egyszerű titrálással nem végezhető el, ismeretesek azonban gravimetriás, polarográfiás, gáz- és papírkromatográfiás, továbbá infravörös spektrum alapján kidolgozott analitikai módszerek[1, 2, 3, 4]. A glikol komponens meghatározására kevesebb irodalmi utalást találunk.

I. Arendt és *Schenk*[5] papírkromatográfiás módszert dolgoztak ki a poliészteréknél általánosan használatos glikol és savféleségek meghatározására. A meghatározás kvantitatív, de hátránya, hogy rendkívül időigényes.

Az alábbiakban ismertetni kívánjuk az etilénglikol és 1,2-propilénglikol meghatározását lineáris poliészterekben, az általunk alkalmazott módszerrel.

[1] *Melvin H. Swann :* Anal. Chem., *21.* 1448. 1949.
[2] *G. S. Whitnack :* Anal. Chem., *20.* 658. 1948.
[3] *P. Fijolka, R. Koyler* und *J. Lenz :* Kunststoffe, *49.* 222. 1959.
[4] *R. W. Stafford, R. J. Francel* and *J. F. Shay :* Anal. Chem., *21.* 1454. 1949.
[5] *I. Arendt* und *H. J. Schenk :* Kunststoffe. *48.* (3) 111. 1958.

Az eljárás leírása

Számos módszer ismeretes glikol meghatározására perjodátos oxidációval. A meghatározás alapja általában az oxidáció során képződött aldehidek — a formaldehid és acetaldehid — mérése desztilláció[6] vagy polarografálás segítségével,[7] a mérés másik útja a reakció során képződött perjodát feleslegének meghatározása[8].

Munkánk során elsődleges szempont volt olyan módszer kiválasztása, mely a poliészterekben levő glikolmonomerekre teljesen szelektív jellegű. Erre azért volt szükség, mert a perjodát — mint ismeretes — számos vegyülettípussal reagál, tehát a poliésztergyantákban levő katalizátorok, iniciátorok és egyéb adalékok is fogyaszthatnak perjodátot. *Maros* és *Schulek*[9] dolgoztak ki eljárást a vicinális glikolok szelektív meghatározására. A meghatározás lényege etilénglikol esetére az alábbi egyenletekkel írható le:

$$HOCH_2 - CH_2OH + IO_4^- \rightarrow \underset{\text{formaldehid}}{2\ CH_2O} + IO_3^- + H_2O \quad (1)$$

$$2\ CH_2O + 2\ HSO_3^- \rightarrow \underset{\text{formaldehidbiszulfit}}{2\ CH_2OHSO_3^-} \quad (2)$$

$$CH_2OHSO_3^- + CN_3^- \rightarrow \underset{\text{glikolsavnitril}}{CH_2OHCN} + SO_3^{2-} \quad (3)$$

A (3) reakcióban képződött szulfitionok mennyisége az etilénglikollal ekvivalens, és I_2-mérőoldattal közvetlenül mérhető. 1,2-Propilénglikol esetén az oxidációs reakció hasonlóképpen zajlik le, azzal a különbséggel, hogy 1 molekula glikolból 1 molekula formaldehid és 1 molekula acetaldehid képződik.

Munkánk során a fent leírt eljárást vettük alapul a poliészterekkel kapcsolatban a szabad glikolmonomerek meghatározására.

[6] *S. L. Tompsett :* Anal. Chim. Acta, *19.* 360. 1958.
[7] *B. Warshowski, P. J. Elving :* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *46.* 253.
[8] *I. M. Kolthoff :* Maßanalyse, Springer Verlag Berlin, 1931. II. 491. o.
[9] *Maros L.* és *Schulek E. :* Magy. Kém. Folyóirat, *65.* 361. 1959.

Elsősorban szükséges volt a megfelelő oldószer kiválasztása, amely mellett a meghatározás keresztülvihető. Ismeretes ugyanis, hogy 300—350-es molekulasúly felett a telítetlen lineáris poliészterek vízben oldhatatlanok. A glikolmonomerek viszont vízben jól oldódnak, meghatározásuk vizes közegben történik. A poliészterekre általánosan használt oldószer, az aceton közvetlen használata nem volt lehetséges, mivel az aceton az eljárás során alkalmazott nátrium-hidrogén-szulfittal aceton-biszulfitot képez. A kloroform szintén jó oldószere a poliészthereknek, tehát a módszer kidolgozását az alábbi két irányból közelíthettük meg:

I. Kloroformos oldás után a vízben oldható monomerek többszöri kirázás útján történő izolálása.

II. Acetonos oldás után a vízben oldhatatlan rész kicsapása, majd centrifugálás és dekantálás után a víz—acetonos oldatból történő tiszta vizes oldat kinyerése az aceton eltávolításával.

I. Elsőnek ismert koncentrációjú vizes etilénglikololdat 10 ml-ét 10 ml kloroformmal ráztuk 10, majd 20 percen keresztül. A két oldat elválasztása után megmértük az etilénglikol mennyiségét és megállapítottuk, hogy az etilénglikol kvantitatíve a vizes fázisban maradt, tehát a kloroform még nyomokban sem oldja a monomert.

Ezek után egy közel 1000 molekulasúlyú etilénglikol-maleát gyanta 0,5 és 1 grammos mennyiségeit oldottuk 20—20 ml kloroformban. Rázótölcsérben az oldatok fölé 20—20 ml desztillált vizet öntöttünk, majd 10 perces rázás után a vizes fázist elválasztottuk. A műveletet még kétszer 20 ml desztillált vízzel megismételtük, majd az így nyert vizes oldatokat egyesítettük a glikolmonomer meghatározása céljára.

Itt kell megjegyeznünk, hogy az ily módon nyert oldatból végzett glikolmeghatározás járható út ugyan, mégis meglehetősen sok hibaforrást tartalmaz, amellett időigényes. A kirázás alkalmával ugyanis a gyanta jelentős része kicsapódik, így a vizes fázisban csapadékos, zavaros elegyet képez. Bár ez centrifugálással az oldatból elkülöníthető, mégis a glikolmonomerek egy részét magával viszi, ezért az így kapott eredmények kb. 10%-kal alacsonyabb értéket mutattak, mint az alábbiakban leírt acetonos módszer esetében. További hibaforrást jelent az, hogy ha az elválasztás során csak egy-két csepp kloroform marad is a vizes fázisban, a meghatározás során használt jódmérőoldat a kloroform ezen kis mennyiségébe beleoldódik, így zavarja a mérés pontosságát és az indikálást.

II. A másik módszer során az alábbi eljárást követtük: Egy 540-es molekulasúlyú (savszám 103,8) etilénglikol-maleát gyanta analitikai pontossággal lemért mennyiségét 5 ml acetonban oldottuk, majd az oldatot további háromszor 1 ml acetonnal 250 ml-es normállombikba mostuk át. A lombikot desztillált vízzel jelig töltöttük. Az így nyert gyanta—víz-emulzió 4 × 30 ml-es részletét küvettákba téve 15 percig centrifugáltuk (fordulatszám 4000/perc). Az anyag tisztájából 20—20 ml-t kipipettázva olyan oldathoz jutunk, mely a gyanta vízben oldható részeit tartalmazza, tehát a monomereket, továbbá az egyszerű és diésztereket. Ez utóbbiak nem zavarják a perjodátos szelektív oxidációs módszerrel végzett glikolmeghatározást. Aceton jelenlétében — a már említett okból kifolyólag — a mérés nem végezhető el, ez azonban kvantitatíve eltávolítható az oldatból egyszerű kiforralás vagy vákuumdesztilláció útján. Forralást alkalmazva az oldat 30 perc után acetonmentes. Az acetonmentességet jodoformpróbával ellenőriztük. Az ily módon nyert oldatban az etilénglikol meghatározása a [9] irodalmi leírás alapján történt, amit itt részletesen nem ismertetünk. Az 1. táblázatban összefoglaltuk a fent említett gyanta szabad etilénglikol-tartalmával kapcsolatos vizsgálati eredményeket.

1. táblázat

Lemért gyanta, g/250 ml	A titráláshoz alkalmazott oldat, ml	Fogyás n/10 I_2-oldat, ml	Szabad etilénglikol-tartalom*, %
2,1543	4×20	4,50 4,55 4,50 4,50	4,09
4,1527	4×20	8,85 8,75 8,80 8,75	4,13

* A bemért gyanta összmennyiségére vonatkoztatva.

1 ml n/10 I_2-oldat 0,001552 g etilénglikolt mér,
1 ml n/10 I_2-oldat 0,001902 g 1,-2 propilénglikolt mér,
a meghatározás hibája $\pm$ 0,5%.

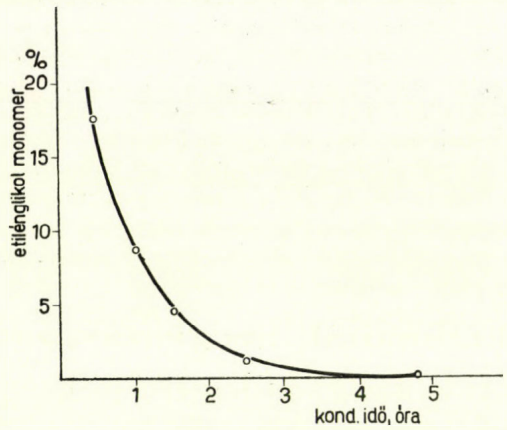
Megjegyezzük, hogy az aceton eltávolítása vákuumban történő desztillálás útján gyorsabban végezhető el. Sorozatos vizsgálataink esetén ezt a megoldást alkalmaztuk. 3—4 torr nyomás mellett az aceton szobahőmérsékleten kb. 10 perc alatt kvantitatíve eltávozik az oldatból. Egy teljes analízis ideje: 40—50 perc.

A polikondenzációs reakció sebességére vonatkozó kísérleti eredmények a glikolmonomer mérésének alapján

Elsőnek egy borostyánkősavból és etilénglikolból kiinduló polikondenzáció menetét mutatjuk be a glikolmonomer fogyásának alapján. A polikondenzáció hőfoka 180 C° volt. A reakció megindulása, tehát a kondenzvíz megjelenése pillanatától meghatározott időközökben mintákat vettünk ki az ömledékből, melyekben sorra megvizsgáltuk a még el nem reagált etilénglikol mennyiségét. A vizsgálati eredményeket a 2. táblázatban tüntettük fel.

Az 1. ábra — ugyanezen gyanta esetében — a monomer csökkenésének sebességét szemlélteti a kondenzációs idő függvényében. A görbén látható, hogy az etilénglikol négy óra elteltével gyakorlatilag kvantitatíve elreagált.

A továbbiakban az etilénglikol és az 1,2-propilénglikol különböző kétértékű savakkal képezett kondenzátumainak reakciósebességét hasonlítottuk össze a polikondenzáció kezdeti szakaszában.



1. ábra
Borostyánkősav — etilénglikol kondenzátumban a glikolmonomer csökkenésének sebessége a kondenzációs idő függvényében

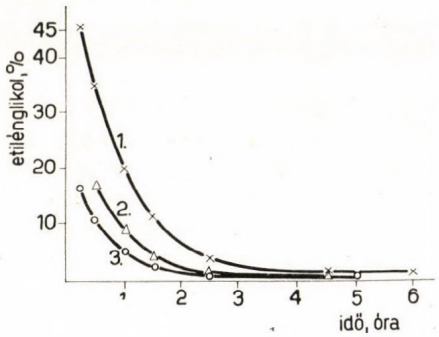
Alkalmazott savak: maleinsav, borostyánkősav, fumársav.

A 2. ábrán az etilénglikol, a 3. ábrán az 1,2-propilénglikollal készített kondenzátumok monomercsökkenését tüntettük fel. Látható, hogy a glikol fogyásának sebességében meglehetősen nagy különbség mutatkozik a három különféle sav esetében. Pl. egy óra kondenzáció után a reakcióelegyekben a szabad etilénglikol mennyisége

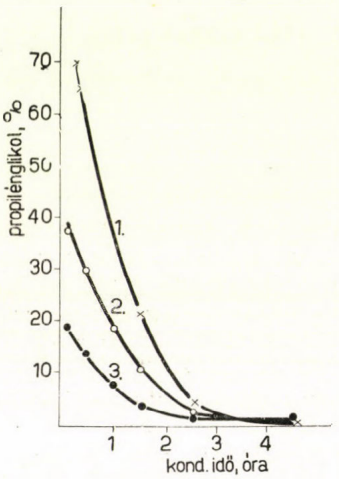
	Etilénglikollal kondenzálva	Propilénglikollal kondenzálva
Fumársav esetében	20%	40%
Borostyánkősav esetében	8%	20%
Maleinsav esetében	6%	8%

3,5 óra elteltével a glikolmonomerek mindhárom sav esetében kvantitatíve reagáltak.

A savkomponens minőségi változtatása nem befolyásolja a glikolmeghatározás pontosságát. Ezen kísérleti adatokból azt a következtetést lehet levonni, hogy különféle kiindulási anyagokat alkalmazva a polikondenzáció sebességében a reakció kezdeti stádiumában mutatkozik különbség, amíg nagyrészt mono-, illetve diészterek képződéséről van szó. Erre vonatkozó vizsgálatainkról részletesen az 1962. évi Veszprémben megtartott Vegyészkonferencián számoltunk be.



2. ábra
Az etilénglikolmonomer-koncentráció csökkenésének sebessége a kondenzációs idő függvényében különféle savkomponensek esetén



3. ábra
Az 1,2-propilénglikol-monomer koncentráció csökkenésének sebessége a kondenzációs idő függvényében különféle savkomponensek esetén

Végezetül megemlítjük, hogy tájékoztató jellegű vizsgálatokat végeztünk a polikondenzáció alkalmával képződött kondenzvízbe átdesztillált monomerek mennyiségét illetően. 180 C°-on kondenzált etilénglikol—maleinsav összetétel esetében

2. táblázat

A minta száma	Molekulasúly	Bemérés	A bemért mennyiséget tartalmazó össztérfogat	A meghatározáshoz alkalmazott térfogat, ml	Fogyás n/10 I_2, ml	Az összglikolmonomerre vonatkoztatott szabad etilénglikol, %
I.	227	0,5329	100 ml deszt. víz	20	4,10	17,50
II.	232	1,3199	100 „ deszt. víz	20	4,95	8,52
III.	302	2,8269	10 „ aceton 250 „ deszt. víz	20	2,20	4,43
IV.	466	2,8208	12 „ aceton 250 „ deszt. víz	40	1,20	1,21
V.	733	2,6712	15 „ aceton 250 „ deszt. víz	40	0,10	0,106

az ömledékből kidesztillált monomerek összesen a bemért anyag 2,85%-át tették ki, melyből

az etilénglikol	1,55%,
a maleinsav	1,30% volt.

Megfelelő berendezés hiányában preciziós méréseket erre vonatkozólag mind ez ideig nem folytattunk.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. IX. 21.

Die Bestimmung der Glykol-Monomeren in linearen Polyestern. *K. Maros-Gréger* und *J. Vancsó-Szmercsányi*

Verfasser haben eine Methode für die Bestimmung der Glykol-Monomeren ausgearbeitet. Die Bestimmung wird nach der entsprechenden Vorbereitung der Harze durch eine perjodische Oxydation ausgeführt. Das Messen der Konzentration der Glykol-Monomeren bietet Gelegenheit zur kinetischen Untersuchung der Polykondensationsvorgänge, wie auch zur Bestimmung der, beim Polykondensationsvorgang entstehenden Verluste.

Alumíniumötvözetek magnéziumtartalmának meghatározása az ötvözővonalakon mérhető feketedéskülönbségek segítségével

PÉTER LÁSZLÓ

Korábbi tapasztalatok szerint találhatók az alumíniumötvözetek színképében olyan magnéziumvonalak, melyeknek ΔW transzformált feketedéskülönbsége megfelelő kísérleti körülmények között nagymértékben függ az ötvözőtartalomtól. Az ismertetésre kerülő vizsgálatoknak az volt a célja, hogy feltárja ezeket az összefüggéseket és — amennyiben lehetséges — mennyiségi kiértékelésre felhasználja őket. Tekintettel arra, hogy a fent említett összefüggéseket sok körülmény befolyásolja, így a gerjesztés módja, az ellenelektród anyaga, alakja, a szikraköz nagysága, a megfelelő paraméterek változtatásával kell kiválasztani azokat az optimális körülményeket, melyeknél jól reprodukálható, egyszerű eszközökkel előállítható, kellő meredekségű kiértékelő görbéket kapunk. Az alábbiak — a tapasztalat szerint — a legjelentősebb paraméternek, a gerjesztésnek a kiértékelő görbékre gyakorolt hatását mutatják be.

Kísérleti körülmények

A kísérletekhez öt tagból álló ötvözetsort használtam, mely 99,99% alumíniumból és tiszta magnéziumból készült, a harmadik elem hatásának kiküszöbölésére. Az ötvözetsor tagjainak magnéziumtartalma 0,31, 0,65, 1,03, 1,51, illetve 2,59%, a szennyezők összmennyisége 0,02% alatt van.

A 15 mm átmérőjű és 60 mm hosszú hengeres fémtömböket 4 mm átmérőjű, 30° csúcsszögű kúpban végződő 99,99% alumíniumból készült ellenelektróddal szikráztattam le. A színképeket 15 kV csúcsfeszültségű Feussner-rendszerű szikragerjesztővel, Zeiss Q 24 spektrográffal, közbenső megvilágítással és 20 μ résszélességgel készítettem Agfa blau rapid színképlemezre. Szükség esetén 30% átbocsátású platinaszűrőt használtam, hogy a különböző gerjesztési körülmények között a felvételeket lehetőleg azonos megvilágítási idővel lehessen készíteni. A felvételek megvilágítási idejét és a fénytompító szűrő alkalmazását az ábrák szövegében közlöm. A felvételek első csoportjánál a spektrográf megvilágítására 2 mm elektródtávolság mellett a teljes szikraközt használtam, állandó kapacitás — 3000 pF — és változó önindukció bekapcsolása mellett. A felvételek másik csoportjánál a spektrográf megvilágítására a 4 mm-es szikraköznek csak a vizsgálandó próba fölött levő 1,3 mm vastag rétegéből származó fényt használtam. E felvételcsoport 3000 pF kapacitás és 0,8, 3,2, illetve 12,8 mH önindukció felhasználásával készült.

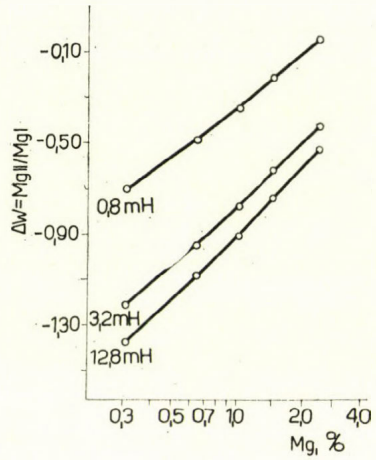
A színképekből négy magnéziumvonal — Mg I 2852,13, Mg II 2802,70, Mg II 2795,53 és Mg II 2790,79 — Seidel-féle transzformált feketedéseit mértem. A vonalak közül az Mg II 2790 transzformált feketedése nagymértékben változik az ötvöző koncentrációjával, míg a másik három sokkal kisebb mértékben érzékeny a koncentráció változásaira. E körülmény figyelembevételével a Mg II 2790 vonal mint „ötvözővonal", a többi mint „alapanyagvonal" felhasználható kiértékelő görbe szerkesztésére, ha a közöttük mérhető feketedéskülönbség lineáris függvénye a koncentrációnak és a görbe hajlásszöge elég nagy.

Kísérleti eredmények

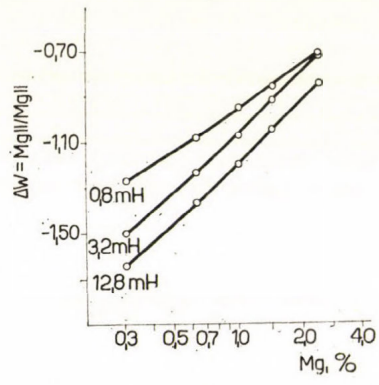
A 2 mm elektródtávolsággal a teljes szikraközről készült felvételek közül a 3000 pF bekapcsolásával készített színképekből mérhető ΔW = Mg II 2790/Mg I 2852 értékeknek a koncentrációtól való függését mutatja be az 1. a) ábra különböző csillapítások esetén. A görbék mind lineárisak, hajlásszögük növekvő önindukcióval növekszik. A másik vonalpár — Mg II 2790/Mg II 2802 — hasonlóan reagál a bekapcsolt önindukció változására [1. b) ábra]. A harmadik vonalpárt — melynek feketedéskülönbségeit az 1. c) ábra mutatja be — a Mg II 2790/Mg II 2795 alkotja. E vonalpár feketedéskülönbségei is lineáris összefüggést mutatnak a koncentrációval, a görbék hajlásszöge a bekapcsolt önindukció növekedésével nagymértékben nő, a feketedéskülönbségek abszolút értékei

csökkennek. A mennyiségi kiértékelésre a vizsgált három vonalpár közül ez látszik legalkalmasabbnak.

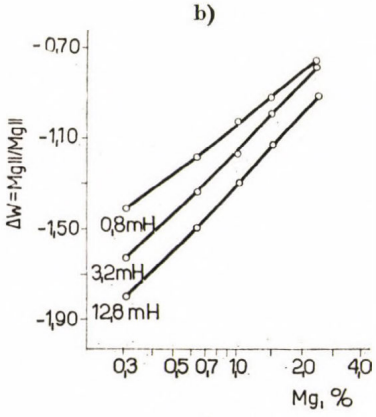
A 3000 pF kapacitással készített felvételek arra engednek következtetni, hogy a szikraköz energiasűrűségének csökkentése egy bizonyos határig a görbék hajlásszögének növekedését eredményezi. Tekintettel arra, hogy a vizsgálatokhoz használt gerjesztő maximális önindukciója 12,8 mH, ezért a szikraköz energiatartalmát csak a kapacitás változtatásával lehetett tovább csökkenteni. A felvételek másik csoportját tehát 12,8 mH önindukcióval készítettem. A 2000 pF kapacitással készített görbék hajlásszöge a 3000 pF kapacitással készített felvételekből nyert görbékhez viszonyítva mindhárom vonalpár esetében kismértékben csökkent. Az 1000 pF kapacitáshoz tartozó egyenesek hajlásszöge nagyobb, mint az előző két görbe esetében. A feketedéskülönbségek abszolút



a)



b)



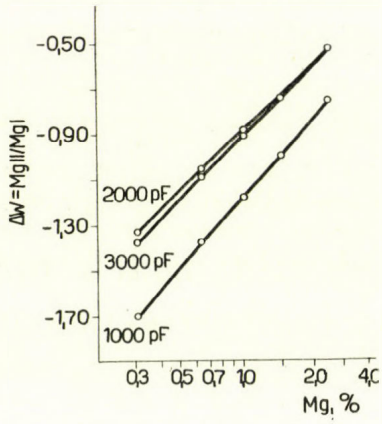
c)

1. ábra

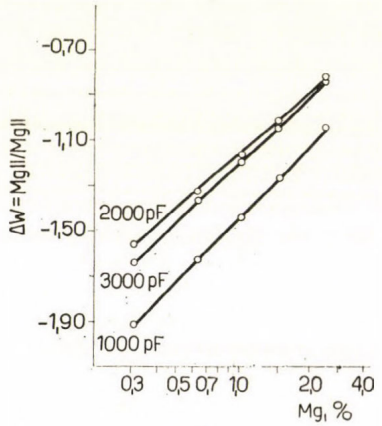
A három vonalpár feketedéskülönbségeinek változása 3000 pF kapacitás és növekvő önindukció esetében 2 mm elektródtávolságnál

Megvilágítás: 20 s, 30% átbocsátású szűrő

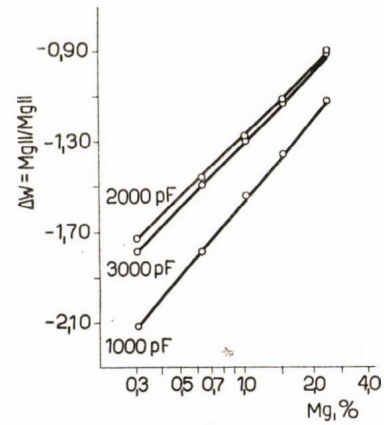
a) Mg II 2790 / Mg I 2852
b) Mg II 2790 / Mg II 2802
c) Mg II 2790 / Mg II 2795



a)



b)



c)

2. ábra

A három vonalpár feketedéskülönbségeinek változása 12,8 mH önindukció és csökkenő kapacitás esetében, 2 mm elektródtávolságnál

Megvilágítás: 3000 pF kapacitásnál 20 s, 30% átbocsátású szűrő, 2000 pF kapacitásnál 20 s, szűrő nélkül, 1000 pF kapacitásnál 40 s, szűrő nélkül

a) Mg II 2790 / Mg I 2852
b) Mg II 2790 / Mg II 2802
c) Mg II 2790 / Mg II 2795

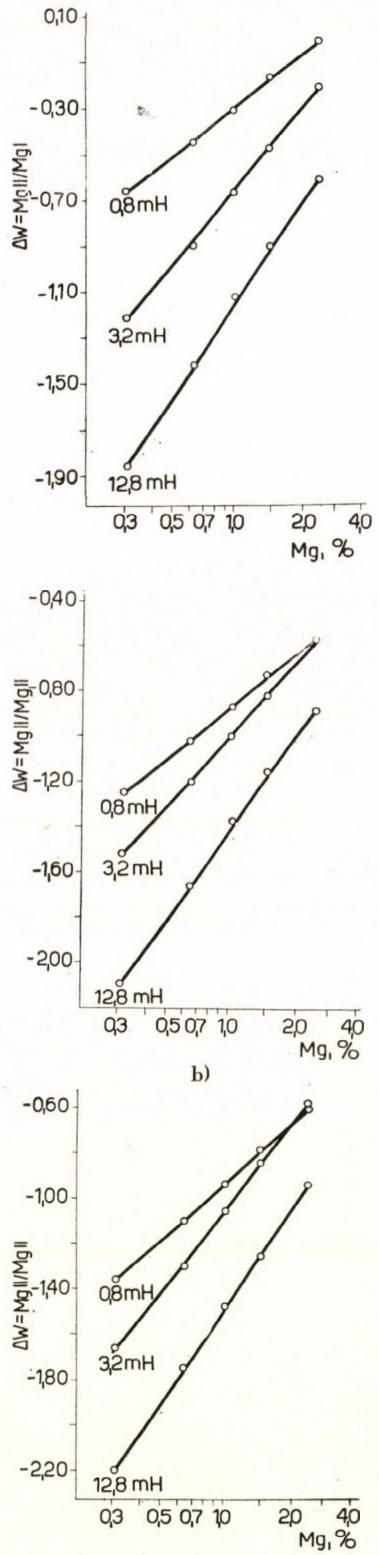
értékei az előzőekhez viszonyítva csökkentek [2. a), b), c) ábra].

Tapasztalatok szerint a szikraköz megnövelése a vizsgálandó anyag előtt levő térrészben olyan viszonyokat teremt, amelyek kedvezően befolyásolják az ötvözővonalak között mérhető feketedéskülönbségeknek az ötvözőtartalom növekedése által okozott változását. Ez azt jelenti, hogy mennyiségi kiértékelésre alkalmasabb görbéket kaphatunk, ha az e térrészből származó fényt vizsgáljuk. A felvételek másik csoportja a széthúzott szikraköznek a vizsgált próba fölött levő térrészében kialakult viszonyokra ad felvilágosítást. Az ilyen módon készített felvételeknél egy bizonyos határig fokozottabban tapasztalható az energiasűrűség csökkentésének kedvező befolyása a kiértékelő görbék meredekségére. Az energiasűrűség csökkentését itt csak a bekapcsolt önindukció növelésével lehet megvalósítani, mert a kapacitás csökkentése egy bizonyos határon túl a reprodukálhatóságot erősen lerontja és a kiértékelő görbék hajlásszögét nagymértékben csökkenti, amint ezt nagyszámú mérés középértékeiből szerkesztett kiértékelő görbék mutatják. A vizsgálatokhoz használt gerjesztő esetében a kapacitást ennek megfelelően nem szabad 3000 pF értéknél kisebbre választani. Ilyen kapacitás alkalmazásánál az önindukció növelése kedvezően befolyásolja a görbék meredekségét és a mennyiségi fölvételeknél elengedhetetlen reprodukálhatóságot még biztosítani tudja. A 3000 pF kapacitással készített első görbe 0,8 mH csillapítás alkalmazásánál nagyon lapos. A 3,2 mH önindukció bekapcsolásával a görbe meredeksége nagymértékben megnő, a feketedéskülönbség abszolút értéke ugyanakkor erősen csökken. A 12,8 mH önindukcióval készített felvételeken a meredekség további — az előzőnél kisebb mértékű — növekedése és a feketedéskülönbségek további csökkenése figyelhető meg. A görbék mindhárom esetben lineárisak [3. a) ábra].

A második vonalpárnál az önindukció növelése szintén maga után vonja a meredekség növekedését. A görbék sokkal közelebb fekszenek egymáshoz, mint az előző vonalpár esetében és mindhárom görbe lineáris [3. b) ábra]. A harmadik vonalpárnál is lineárisan változik a feketedéskülönbség a koncentrációval, a görbék meredeksége a csillapítással növekszik és 12,8 mH önindukció esetében megegyezik az első vonalpárhoz tartozó görbe meredekségével [3. c) ábra].

Következtetések

Az ismertetett kísérleti eredmények bizonyítják, hogy alumíniumötvözetek magnéziumtartalma meghatározható kúpos alumínium ellenelektród alkalmazásával készített színképekből az ötvözővonalakon mérhető feketedéskülönbségek segítségével is. A meghatározásra két vonalpár alkalmas. A legmegfelelőbb gerjesztési paraméterek az ábrákból megállapíthatók mindkét felvételezési mód esetében. A felvételek készítésénél felhasználhatjuk a 4 mm-es elektródköznek a vizsgált anyag fölött levő 1,3 mm vastag rétegét. A felvételekből a Mg II 2790,79/Mg I 2852,13 és Mg II 2790,79/Mg II 2795,53 vonalpárok segítségével mennyiségi kiértékelésre alkalmas meredekségű kiértékelő görbéket kaphatunk 3000 pF kapacitás



3. ábra

A három vonalpár feketedéskülönbségeinek változása 3000 pF kapacitás és növekvő önindukció esetében 4 mm elektródtávolságnál

Megvilágítás: 20 s, 30% átbocsátású szűrő

a) Mg II 2790 / Mg I 2852
b) Mg II 2790 / Mg II 2802
c) Mg II 2790 / Mg II 2795

és 12,8 mH önindukció alkalmazásával. E felvételezési módnál nagy figyelmet kell fordítani az elektródok pontos beállítására, az ellenelektród gondos kialakítására.

2 mm elektródtávolsággal a teljes szikraközről 1000 pF kapacitással és 12,8 mH önindukcióval készítjük a felvételeket. Mérésre a Mg II 2790,79/Mg II 2795,53 vonalpárt használjuk. Ez a vonalpár az előzőnél laposabb lefutású, de az esetleges helytelen elektródbeállításra és a gerjesztő kisebb hibáira kevésbé érzékeny kiértékelő görbét szolgáltat.

A színképeket célszerű nagy érzékenységű lemezre fényképezni, mert így a megvilágítási idő mindkét esetben egy percnél rövidebb. A fotometrálásnál csak Seidel-skálát szabad használni.

Az ismertetett módszer olyan alumíniumötvözet magnéziumtartalmának meghatározását teszi lehetővé, amely csak ezt az ötvözőt tartalmazza. A már lefolytatott tájékozódó jellegű vizsgálatok szerint az úgynevezett harmadik elem e módszernél is érezteti hatását. Kísérleteim további része e hatások felderítését és a módszer általános kiterjesztésének lehetőségeit fogja vizsgálat tárgyává tenni.

Összefoglalás

A dolgozat alumíniumötvözetek magnéziumtartalmának az ötvözővonalakon mérhető ΔW-értékek segítségével történő meghatározását ismerteti. Kétféle gerjesztés, illetve megvilágítás esetében kaphatunk mennyiségi kiértékelésre alkalmas görbéket. Az egyik esetben a gejesztést 3000 pF kapacitás, 12,8 mH önindukció és 4 mm elektródtávolság mellett kell végezni. A spektrográf rését a szikraköznek a vizsgált anyag felett levő 1,3 mm vastag rétegével kell megvilágítani.

A másik esetben a gerjesztés paraméterei: 1000 pF kapacitás, 12,8 mH önindukció és 2 mm elektródtávolság. Itt a spektrográf kivilágítására a teljes szikraközt használjuk. Az első esetben mennyiségi mérésre a Mg II 2790,79/Mg I 2852,13 és a Mg II 2790,79/Mg II 2795,53 vonalpárok egyaránt használhatók, míg a második esetben csak a második vonalpár szolgáltat kielégítő meredekségű görbét. A színképvonalak feketedésének mérésére a Seidel-féle skálát kell használni.

Die Bestimmung des Magnesiumgehaltes von Aluminiumlegierungen mit Hilfe der auf der Zusatzlinien meßbaren Schwärzungsunterschiede.
L. Péter

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bestimmung des Magnesiumgehaltes der Aluminiumlegierungen. Zur Auswertung werden die W-Werte der Zusatzlinien benutzt. Mit zweierlei Art der Anregung bzw. Belichtungsmethode kann man gut reproduzierbare Eichkurven bekommen.

Im ersten Falle anregen wir die Spektren mit 3000 pF Kapazität, 12,8 mH Selbstinduktion und 4 mm Elektrodenabstand. Zur Beleuchtung des Spektrographs muß mann die über der prüfenden Material liegende 1,3 mm dicke Schlicht anwenden.

Im zweiten Falle die Parameter der Anregung sind 1000 pF Kapazität, 12,8 mH Selbstinduktion und 2 mm Elektrodenabstand. Zum Beleuchtung des Spektrographs benutzen wir die völlige Funkenstrecke. Im ersten Falle sind das Mg II 2790,79/Mg I. 2852,13 und das Mg II 2790,79/Mg II 2795,53 Linienpaare gleicherweise anwendbar. Im zweiten Falle nur das zweite Linienpaar gibt anwendbare Eichkurven. Zur Messung der Linienschwärzung muß die Seidel-Skale zu benutzen.

Miskolc, Nehézipari Műszaki Egyetem Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. X. 9.

A grizeofulvin és trichotecin polarográfiás viselkedése

(Előzetes közlemény)

KÁDÁRNÉ PAUNCZ JUDIT

A grizeofulvin kimutatására, illetve meghatározására — melyet *Oxford* és munkatársai[1] *Penicillium griseofulvum* törzsből izoláltak — biológiai[2] módszeren kívül fluoreszcenciás[3] és spektrofotometriás[4] módszert írnak le az irodalomban. A kémiai módszereknél a szennyező anyagok zavaró hatása igen nagy, melyet vagy hosszadalmas tisztítási eljárással, vagy pl. a spektrofotometriás módszernél, csak több hullámhossznál való méréssel lehet kiküszöbölni.

A trichotecint, melyet *Freeman* és *Morrison*[5,6] izolált a *Trichothecium roseum* nevű törzsből, általában biológiai módszerrel határozzák meg, spektrofotometriás meghatározás[6] csak tiszta oldatokra alkalmazható.

A gyógyászatban, illetve a növényvédelemben alkalmazott két antibiotikum, bár szerkezetileg nem rokonvegyület, azonban mindkettő konjugált kettős kötéssel rendelkező ketocsoportot tartalmaz.

[1] *A. E. Oxford, H. Raistrick* and *P. Simonart*: Biochem. J., *33*. 240. 1939.

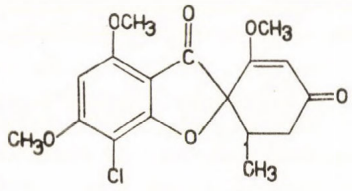
[2] *P. W. Brian, P. J. Curtis* and *H. G. Hemming*: Trans. Brit. Mycol. Soc., *29*. 173. 1946.
P. W. Brian: Ann. Bot. (N. S.), *13*. 59. 1949.

[3] *B. Davis, K. J. Child* and *E. G. Tomich*: J. Pharm. Pharmacol., *13*. 166. 1961.
C. Bedbord, K. J. Child and *E. G. Tomich*: Nature, *184*. 364. 1959.

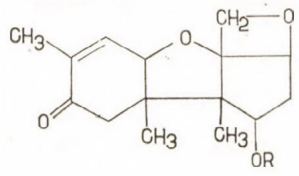
[4] *G. C. Ashton* and *A. P. Brown*: Analyst, *81*. 220. 1956.
C. G. Ashton and *J. R. P. Tootill*: ibid. 225.
C. Daly: ibid *86*. 129. 1961.

[5] *G. G. Freeman* and *R. J. Morrison*: Nature, *162*. 30. 1948.

[6] *G. G. Freeman* and *R. J. Morrison*: Biochem. J., *44*. 1. 1949.



Grizeofulvin:[7], $C_{17}H_{17}O_6Cl$

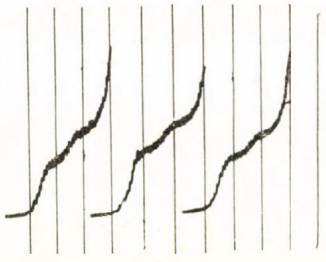


R = izo-krotonil
Trichotecin :[8] $C_{19}H_{24}O_5$

Vizsgálataimmal kimutattam, hogy a grizeofulvin és a trichotecin polarografikusan aktív vegyületek.

Aromás telítetlen ketonok közül, melyek a gyűrűben tartalmazzák a ketoncsoportot, eddig az 5, 6 és 7 tagú gyűrűs α,β-telítetlen terpénketonokkal (pl. karvon, verbenon, piperiton, dioszfenol, izo-tujon, jazmon), egyes ketoszteroidokkal és egyes antibiotikumokkal (pl. terramicin, aureomicin, aktinomicin, metimicin, karbomicin) végeztek polarografikus vizsgálatokat.

A grizeofulvin és a trichotecin alkoholos, illetve acetonos kálium-klorid vagy litium-klorid vezetősót tartalmazó oldatban két jól értékelhető lépcsőt ad (1. ábra). Az első lépcső áramkaraktere diffú-



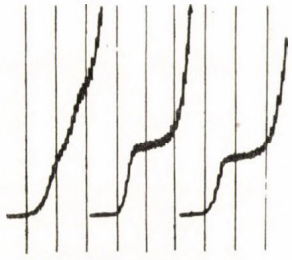
1. ábra
Grizeofulvin, trichotekolon és trichotecin polarogramja, KCl-oldatban
Oldatok összetétele: 1 ml $1 \cdot 10^{-3}$ mólos alkoholos oldat + 1 ml 0,2 n KCl-oldat.
Felvétel: (Heyrovský LP 55 polarográf; higany fenékelektród) —1 V-tól kiindulva. Érzékenység: 1/30; 200 mV/absz.

ziós, magassága arányos a koncentrációval, így mennyiségi meghatározásra alkalmas.

Az első lépcső féllépcsőpotenciálja vizes, alkoholos, KCl vagy LiCl vezetősót tartalmazó oldatban mindkét vegyületnél —1,50 V, a másodiké —1,70 V körüli értéknek adódott (telített kalomelelektródra vonatkoztatva).

Az alkoholkoncentráció változtatásával, 30—70% között, a lépcsők magassága és alakja nem változik. (70%-nál nagyobb alkoholkoncentráció esetén az első lépcső magassága kissé megnő, a második lépcső pedig elnyújtottabbá válik.)

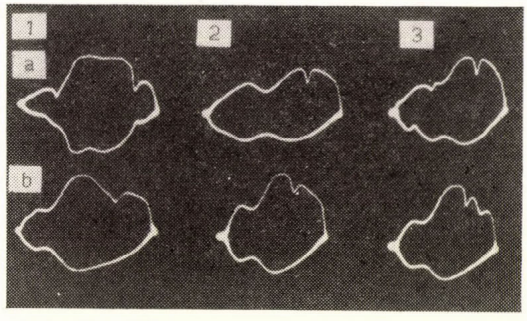
Britton—Robinson- és acetátpuffert tartalmazó alkoholos, illetve acetonos oldatokban a két anyag viselkedése nem egyezik. A trichotecin $p_H = 3—5$ között jól értékelhető és koncentrációmérésre is alkalmas egyetlen lépcsőt ad, míg a grizeofulvin elnyújtott egymásba folyó, nehezen értékelhető kettős lépcsőt (2. ábra). A trichotecinnél a második



2. ábra
Grizeofulvin, trichotekolon és trichotecin polarogramja savas oldatban
Oldatok összetétele: 2 ml $1 \cdot 10^{-3}$ mólos alkoholos oldat + 1 ml Britton—Robinson-pufferoldat ($p_H = 1,9$) + 1 ml 0,2 n KCl-oldat. Felvétel: —0,8 V-tól. Érzékenység: 1/30; 200 mV/absz.

lépcső csak $p_H = 5$ fölött jelenik meg. Megjegyzendő, hogy a trichotecin alkoholkomponense a trichotekolon (R = H), a trichotecinnel hasonló módon viselkedik.

A vizsgált három anyag oszcillopolarogramjait a 3. ábra mutatja [$dV/dt = f(V)$]. A trichotecin



3. ábra
Grizeofulvin (1.), trichotekolon (2.) és trichotecin (3.) 10^{-4} mólos oldatainak oszcillopolarogramjai
a) n H_2SO_4-ban és b) n KCl-ban
Felvétel: 576 Polaroszkóppal

és a trichotekolon eltérő viselkedése feltehetően az R-gyökök különböző voltára vezethető vissza.

A polarográfiás redukció reakciómechanizmusának részletes tárgyalása és a vegyületek előállítása során a közbenső termékek mennyiségi meghatározásának lehetősége más helyen kerül ismertetésre.

Összefoglalás

A gyógyászatban, illetve növényvédelemben alkalmazott — telítetlen ketocsoportot tartalmazó — grizeofulvin ($C_{17}H_{17}O_6Cl$), illetve trichotecin

[7] *F. J. Grove, J. Macmillan, T. P. C. Mulholland* and *M. A. T. Rogers :* J. Chem. Soc., *1952.* 3949. 3977.; Chem. Ind., 219. 1951.

[8] *G. G. Freeman, J. E. Gill* and *W. S. Waring :* J. Chem. Soc., *1959.* 1105.

($C_{19}H_{24}O_5$) polarografikusan redukálható. Kálium-klorid- vagy lítium-klorid-tartalmú alkoholos oldatban két lépcsőben redukálódnak, melyek féllépcső-potenciálja mindkét vegyületnél gyakorlatilag azonos ($E_{1/2}$ = —1,5 V; —1,7 V telített kalomelelektródra vonatkoztatva). Különböző p_H-jú Britton—Robinson-pufferben a két vegyület viselkedése eltérő. A trichotecin alkoholkomponensének a trichotekolonnak polarográfiás viselkedése hasonló a trichotecinéhez.

A grizeofulvin, trichotekolon (trichotecin alkokolkomponense) és a trichotecin oszcillopolarogramjai kénsav- és kálium-klorid-tartalmú oldatokban eltérőek.

Das polarographische Verhalten der Antibiotica Griseofulvin und Trichothecin (Vorläufige Mitteilung) *J. Kádár Pauncz*

Es wurde festgestellt, daß das in der Heilkunde bzw. im Pflanzenschutz verwendete und mit Doppelbindung konjugierte Ketogruppen besitzende Griseofulvin ($C_{17}H_{17}O_6Cl$), Trichothecin ($C_{19}H_{24}O_5$) sowie das Trichothecolon ($C_{15}H_{20}O_4$) (der Alkoholkomponent des Trichothecins) polarographisch reduzierbar sind. In KCl- und LiCl-haltigen alkoholischen Lösungen werden die drei Verbindungen in zwei Stufen reduziert, deren Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$ = —1,5 V; —1,7 V, gesättigte Kalomelelektrode) praktisch identisch sind. In Britton—Robinson-Pufferlösungen bei verschieden p_H-Werten unterscheidet sich das polarographische Verhalten von Trichothecin und Trichothecolon wesentlich von dem des Griseofulvins.

Die Oszillopolarogramme der drei Verbindungen aufgenommen in Schwefelsäure- und Kaliumchloridlösungen weichen von einander ab.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet.
Érkezett: 1963. I. 16.

PÁLYÁZATI HIRDETMÉNY

Az Igazságügyminiszter pályázatot hirdet az Országos Bírósági Vegyészeti Intézetnél (Budapest I. Győző u. 11.) bírósági vegyészi állásra.

A kinevezendő bírósági vegyész feladata az intézet vezetőjének irányítása mellett a megkereső hatóságok által kért vegyvizsgálatok elvégzése és a bírósági vegyészet szakterületén tudományos munkásság kifejtése.

Az állás elnyeréséhez vegyészi, illetve vegyészmérnöki oklevél, vagy kémiából mint főtantárgyból gyógyszerészdoktori oklevéllel bíró gyógyszerészi képesítés szükséges. Előnyben részesülnek az olyan pályázók, akik műszeres kémiai analitikával rendszeresen foglalkoztak és legalább egy idegen nyelven szakirodalmat (orosz, angol vagy német) olvasnak és írnak.

A bírósági vegyész illetménye a 112/1960/I. K. 13—14/I. M. számú utasítás szerint járó alapbér és veszélyességi pótlék.

A pályázati kérelmeket 1963. július 15. napjáig az Igazságügyminisztérium Személyzeti osztályához (Budapest V. Szalay u. 16. I. em. 105.) kell benyújtani.

A pályázati kérelemhez mellékelni kell:

1. Részletes önéletrajzot két példányban,
2. az oklevél hiteles másolatát,
3. a közzétett tudományos munkák jegyzékét,
4. a jelenlegi munkahely felett felügyeletet gyakorló minisztérium által adott működési bizonyítványt.

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

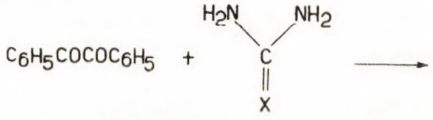
69. évfolyam 1963. június

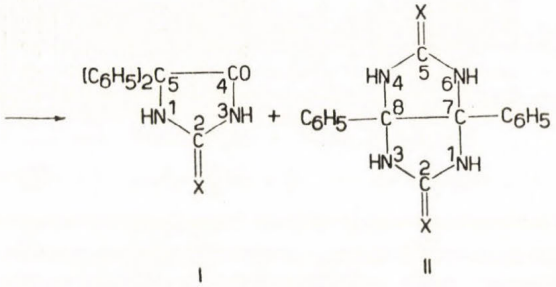
Hidantoinok, tiohidantoinok, glikociamidinok, XII.*

Benzil kondenzációja guanidinnal és n-butil-guanidinnal**

LEMPERTNÉ SRÉTER MAGDA, SOLT VERA és LEMPERT KÁROLY

Benzil kondenzációja karbamiddal, tiokarbamiddal, illetve guanidinnal tudvalevően[1] kétféle típusú termék: egyrészt hidantoin-, illetve glikociamidin- (I), másrészt glikoluril-származékok (II) keletkezéséhez vezet:





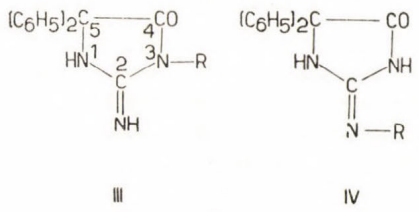
I II

a: X = O
b: X = S
c: X = NH

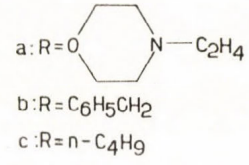
Monoszubsztituált guanidinok és benzil kondenzációja esetében izomérialehetőségek következtében a reakciótermékek számának növekedése várható, és valóban: (β-morfolino-etil)-[2], valamint benzil-guanidin[2,3] kondenzációjában két izomer N-monoszubsztituált glikociamidint (IIIa és IVa, illetve IIIb és IVb) és a második esetben ezen kívül az Va glikoluril-származékot is izolálni tudtuk.

A kísérleti körülmények befolyását a kondenzáció irányára alaposabban megvizsgálva, arra az eredményre jutottunk, hogy a reakcióirány csak a közeg alkalinitásától, valamint a hőmérséklettől függ, viszont független a reagensek sztöchiometriai viszonyától[3].

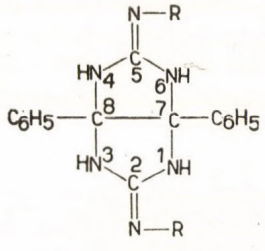
Jelen munkánk célja annak vizsálata volt, hogy a kísérleti körülmények hasonló módon befolyásolják-e a benzil kondenzációjának irányát egy másik monoszubsztituált guanidinnal: az n-butil-guanidinnal, valamint magával a helyettesítetlen guanidinnal is.



III IV



a: R = $C_6H_5CH_2$
b: R = n-C_4H_9



V

a: R = $C_6H_5CH_2$
b: R = n-C_4H_9

Az utóbbi kondenzáció egyik várható terméke (Ic) vizsgálataink megkezdésekor már ismert és kellően jellemzett vegyület volt[4]; a másik terméket (IIc) azonban csak szabadalmak[5,6] említették meg fizikai állandói közlése nélkül. E szabadalmak egyben a két termék bázicitásbeli különbségén alapuló eljárást is javasolnak elválasztásukra. Eszerint Ic és IIc keverékének (azaz a kondenzáció nyers termékének) sósavas oldatából nátronlúggal $p_H = 3$-ig[5], illetve $p_H = 8$-ig[6] tiszta Ic, majd ezután tiszta IIc választ-

* XI. közlemény: *Lempert K.* és munkatársai: Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 143. 1963.

** Részben *Solt Vera* diplomamunkája (Budapest, 1962) alapján

[1] Vö. a következő összefoglalásokkal: *E. Ware :* Chem. Reviews, *46.* 414. 1950. és *Lempert K. :* uott, *59.* 685. 1959.

[2] *Lempert K.* és *Lempert-Sréter M. :* Experientia, *15.* 412. 1959.

[3] *Lempert K.* és *Lempert—Sréter M.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 485 1962.

[4] *Ch. Hoffmann :* Bull. Soc. Chim. France, *1950.* 659. *C. V. Deliwala* and *S. Rajagopalan :* Proc. Indian Acad. Sci., *31.* A. 107. 1950.

[5] *H. V. Carhart* and *P. C. Teague :* 2.596.126. sz. USA szabadalom 1952.; C. A., *47.* 1733. 1953.

[6] *H. Adkins* és munkatársai: 2.633.469. sz. USA szabadalom 1953.; C. A., *48.* 2117. 1954.

ható le. Ellenőrző kísérleteink szerint a frakcionálási p_H-határ valóban kb. 8-nál van, azonban az így kapott IIc-t (op.: ~235°, boml.) többszöri vizes-metanolos kristályosítás után sem sikerült analitikailag tiszta állapotba hoznunk. IIc tisztítása végül is híg vizes ecetsavból történő kristályosítása útján sikerült, melyből IIc diacetátja alakjában kristályosodik. Ez az eljárás a kondenzáció nyers termékének közvetlen feldolgozására is alkalmasnak bizonyult, minthogy a híg ecetsavban Ic forrón is gyakorlatilag teljesen oldhatatlan.

A benzil- és n-butil-guanidin kondenzációjában analógia alapján várható és ténylegesen is képződött termékek (IIIc, IVc és Vb) eddig ismeretlen vegyületek voltak. Autentikus készítményeket rendre a következő eljárások segítségével állítottunk elő: S-metil-5,5-difenil-2-tiohidantoin n-butilezése, majd a kapott 3-(n-butil)-származék NH_4^+-ion katalizálta[7] ammonolízise; S-metil-5,5-difenil-2-tiohidantoin n-butilaminolízise; S,S'-dimetil-7,8-difenil-2,5-ditioglikoluril[3] n-butil-ammónium-ion katalizálta n-butilaminolízise.

Látható, hogy a guanidinos kondenzációkban is a már a benzil-guanidin esetében megfigyelt tendencia[3] érvényesül: a közeg alkalinitásának és a hőmérsékletnek emelése egyaránt a glikociamidin- (Ic), csökkentésük a glikoluril-diimid-képződésnek (IIc) kedvez.

[7] Vö. *Lempert K.* és munkatársai: Magy. Kém. Folyóirat, *65.* 142. 263. 1959.

A butil-guanidinos kondenzációkban ugyancsak a már említett tendencia figyelhető meg: a közeg alkalinitásának növelése az N^2-szubsztituált glikociamidin (IVc), csökkentése a másik két termék képződésének kedvez, a hőmérséklet emelése *mindkét* glikociamidin (IIIc és IVc) képződésének — hogy melyik keletkezik főtermékként, az a közeg alkalinitásától függ —, csökkentése viszont a glikoluril-diimid (Vb) képződésének.*

Az észlelt jelenséget az alábbi séma segítségével értelmezzük. Ismétlések elkerülése céljából a sémához tartozó megjegyzéseket illetően e sorozat VIII. közleményére[3] hivatkozunk.

1. táblázat

Benzil kondenzációja guanidinnal[a]

	Guanidin[b] mól/mól benzil	Kondenzálószer		Kísérleti körülmények[e]	Izolált termékek, mól/mól benzil		Konverzió, %	
		minőség	mól/mól benzil[d]		Ic	IIc-diacetát	benzil	guanidin
1	2	KOH[f]	3	B	0,8	—	80	40
2	1	„	2	A	0,7	—	70	70
3	1	„	2	B	0,48	—	48	48
4	1	„	1,5	A	0,86	—	86	86
5	1	„	1,5	B	0,61	0,07	67	74
6	1	$(C_2H_5)_3N$	4	A	0,14	—	14	14
7	1	„	4	B	0,18	0,10	28	38
8	2	„	4	B	—	0,68	68	68
9	1	„	3	A	0,14	—	14	14
10	1	„	2	A	0,09	0,19	28	47
11	1	„	2	B	—	0,39	39	78
12	2	KOH[f]	2	A	0,79	—	79	39,5
13	1	„	1	A	0,72	—	72	72
14	1	„	1	B	0,53	0,10	63	74
15	2	—	—	A	0,24	0,18	42	30
16	2	—	—	B	—	0,48	48	48
17	1	—	—	A	0,14	0,12	26	38

[a] A kondenzációkat benzilre számítva 10 mmólos méretben 30 ml metanolos oldatban, illetve szuszpenzióban végeztük.

[b] A guanidint karbonátja — CH_5N_3 . 1/2 H_2CO_3 — alakjában vittük be a reakcióelegybe.

[c] Az n-butil-guanidint szulfátja — $C_5H_{13}N_3$. 1/2 H_2SO_4 alakjában vittük be a reakcióelegybe.

[d] Tekintetbe veendő, hogy a bázikus kondenzálószer megfelelő mennyisége a guanidinnak sójából történő felszabadításához szükséges.

[e] A: 8 óra forralás; B: 3 nap állás szobahőmérsékleten gyakori rázogatás közben.

[f] 25%-os vizes oldat alakjában.

2. táblázat

Benzil kondenzációja n-butil-guanidinnal[a]

	n-Butil-guanidin[c] mól/mól benzil	Kondenzálószer		Kísérleti körülmények[e]	Izolált termékek, mól/mól benzil			Konverzió, %	
		minőség	mól/mól benzil[d]		IVc	IIIc	Vb	benzil	guanidin
1	2	KOH[f]	3	A	0,42	—	0,05	47	26
2	2	„	3	B	0,43	—	0,12	55	33
3	1	„	2	A	0,62	—	—	62	62
4	1	„	2	B	0,36	—	0,05	41	46
5	1	„	1,5	A	0,42	0,13	0,02	58	60
6	1	„	1,5	B	0,29	0,07	0,07	43	51
7	1	$(C_2H_5)_3N$	4	A	0,13	0,55	0,02	71	73
8	1	„	4	B	0,10	0,39	0,12	61	73
8a	2	„	4	B	0,03	0,62	0,15	80	49,5
9	1	„	3	A	—	0,65	0,05	70	75
10	1	„	2	A	—	0,49	0,07	56	64
11	1	„	2	B	—	0,46	0,10	56	65
12	2	KOH[f]	2	A	0,68	—	0,07	76	42
13	2	„	2	B	0,39	0,07	0,10	55	32
14	1	„	1	A	0,20	0,26	0,07	53	61
15	1	„	1	B	—	0,39	0,20	59	79

Kísérleti rész**

S-Metil-3-(n-butil)-5,5-difenil-2-tiohidantoin

1,9 g (6,1 mmól) S-metil-5,5-difenil-2-tiohidantoin[9] 0,91 ml (7,4 mmól) n-butil-jodid, 0,99 g (7,1 mmól) vízmentes K_2CO_3, 21 ml alkohol és 7 ml víz elegyét 7 órán át forraltuk, miközben fokozatosan olaj vált le, mely másnapra hasáb alakú kristályokká dermedt. A kristályok (1,45 g) kiszűrése és 50%-os vizes metanollal való mosása után a szűrletet vízgőz-desztillációnak vetettük alá, a maradékban levált olajat benzollal extraháltuk, majd szárítás ($MgSO_4$) és az oldószer eltávolítása után metanolból kristályosítottuk (0,3 g). Össztermelés: 85,7%, hófehér kristályok, op.: 96—98° (metanolból).

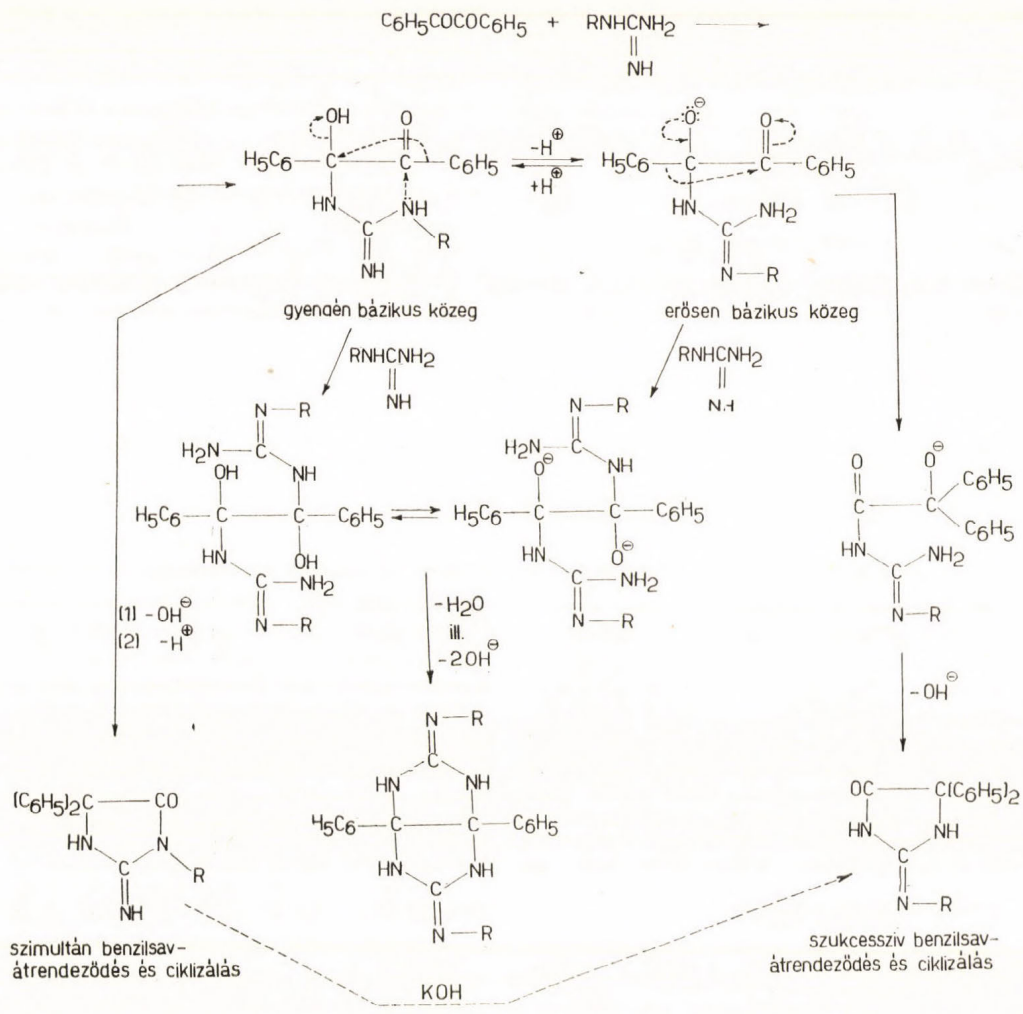
Analízis ($C_{20}H_{22}N_2OS$, 338,4):
Számított: C: 70,96%, H: 6,55%, N: 8,27%
Talált: C: 70,92%, H: 6,34%, N: 8,31%

* Az alkalinitás hasonló irányító befolyását a benzil és karbamid kondenzációjában Ia, illetve IIa irányában nemrégiben amerikai szerzők[8] észlelték.

** Valamennyi olvadáspont korrigálatlan.

[8] *W. R. Dunnawant* and *F. L. James :* J. Amer. Chem. Soc., *78.* 2740. 1956.

[9] *H. C. Carrington* and *W. S. Waring :* J. Chem. Soc. (London), *1950.* 361.



3-*(n-Butil)*-5,5-*difenil-glikociamidin* (IIIc)

1,13 g (3,37 mmól) S-metil-3-(n-butil)-5,5-difenil-2-tiohidantoin, 0,64 g (4,4 mmól) NH_4I és 0,374 g (22 mmól) NH_3 20,5 ml absz. alkoholos oldatának elegyét bombacsőben 2 órán át 110°-ra hevítettük, a bűzös (metil-merkaptán!) reakcióelegyet vákuumban szárazra pároltuk, a maradékot 15 ml metanolban oldottuk, 0,5 g (8,9 mmól) KOH 5 ml metanolos oldatával meglúgosítottuk, majd hozzáadtunk 10 ml vizet, mire kapargatáskor megindult a kristályosodás, melyet néhány órai állás után további 32 ml víz hozzáadásával tettünk teljessé. Termelés: 0,93 g (90%), op.: 146—8° (benzolból).

Analízis ($C_{19}H_{21}N_3O$, 307,4):
Számított: C: 74,24%, H: 6,84%, N: 13,67%
Talált: C: 74,32%, H: 6,78%, N: 14,00%

N^2-*(n-butil)*-5,5-*difenil-glikociamidin* (IVc)

1,41 g (5,0 mmól) S-metil-5,5-difenil-2-tiohidantoin[9], 0,99 ml (10 mmól) n-butil-amin és 10 ml absz. alkohol elegyét 2 órán át forraltuk, miközben kristályos termék leválása kezdődött meg, melyet lehűlés után leszívattunk és metanollal mostunk. A szűrletből sok víz hatására egy ugyancsak gyakorlatilag tiszta második frakció vált le. Össztermelés: 1,42 g (92,5%), op.: 236—8° (2 : 1 tf.-arányú alkohol—butanol-elegyből).

Analízis ($C_{19}H_{21}N_3O$, 307,4):
Számított: C: 74,24%, H: 6,84%, N: 13,67%
Talált: C: 74,47%, H: 7,01%, N: 13,85%

7,8-*Difenil-glikoluril*-2,5-*di(n-butil-imid)* (Vb)

16,0 g (45 mmól) S,S'-dimetil-7,8-difenil-2,5-ditioglikoluril[3], 15,5 ml (197 mmól) n-butil-amin, 5,8 ml (89 mmól) jégecet és 600 ml n-butanol elegyét 24 órán át forraltuk; kb 1 óra után homogén oldat keletkezett, és megindult a merkaptánfejlődés. A sárga oldatot vákuumban az oldószer legnagyobb részétől megszabadítottuk, az olajos barna maradékot enyhe melegítéssel feloldottuk 70 ml metanolban, hozzáadtunk 1 térfogatrész 10%-os metanolos kálilúgot, mire kapargatáskor porszerű kristályleválás kezdődött, melyet rövid állás után 60 ml víz hozzáadásával tettünk teljessé. Termelés: 8 g (44%), op.: 235—236° (dimetil-formamidból).

Analízis ($C_{24}H_{32}N_6$, 404,5):
Számított: C: 71,25%, H: 7,77%, N: 20,78%
Talált: C: 71,62%, H: 8,01%, N: 20,86%

Benzil kondenzációja guanidinokkal

A guanidinok kondenzációját benzillel metanolos oldatban, illetve szuszpenzióban közönséges vagy a forrás hőmérsékletén végeztük változó mennyiségű különböző kondenzálószerek jelenlétében vagy távollétében (l. az 1. és 2. táblázatot). A reakciótermékek elválasztása frakcionált kioldással történt (l. alább).

Benzil kondenzációja guanidinnal (1. táblázat, 11. sz. kísérlet)

2,10 g (10 mmól) benzil 30 ml metanolos oldatában 0,90 g (10 mmól) guanidin-karbonátot szuszpendálunk, majd a reakciókeveréket 0,56 g (10 mmól) KOH 2 ml vizes oldatának hozzáadása után időnként összerázva 3 napon át állni hagytuk. A kristályokat leszívattuk, kevés metanollal, majd vízzel alaposan kimostuk (1. frakció), a mosóvíztől külön felfogott anyalúgot vákuumban erősen beszűkítettük, a kivált kristályokat leszívattuk és vízzel alaposan kimostuk (2. frakció). A két frakciót külön-külön vagy egyesítve

10%-os ecetsavval főztük ki; a forrón elválasztott oldatlan maradék tiszta Ic-nek (1,30 g = 5,2 mmól) bizonyult; op.: 360° (dimetil-formamidból). Az ecetsavas oldatból lehűléskor 0,41 g (1,03 mmól) IIc-diacetát kristályosodott ki, op.: 247° (boml.).

Analízis ($C_{20}H_{24}N_6O_4$, 412,4):
Számított: C: 58,24%, H: 5,87%, N: 20,38%
Talált: C: 58,36%, H: 6,22%, N: 19,93%

Benzil kondenzációja n-butil-guanidinnal (2. táblázat, 5. sz. kísérlet)

2,10 g (10 mmól) benzil 25 ml metanolos oldatában 1,64 g (10 mmól) n-butil-guanidin-szulfátot[10] szuszpendáltunk, majd a reakciókeveréket 0,84 g (15 mmól) KOH 2 ml vizes oldatának hozzáadása után 8 órán át forraltuk, miközben az oldat előbb megsárgult, majd megvörösödött; lehűlés után másnapra kristályok váltak le belőle, melyeket leszívattunk és kevés metanollal, majd vízzel alaposan kimostunk (1. frakció). A mosóvíztől külön felfogott anyalúgot vákuumban szárazra pároltuk, a maradékot vízben felvettük, majd leszívattuk (2. frakció). A két frakciót egyesítettük, 15 ml benzollal kifőztük, az oldatlan kristályokat leszívattuk, kevés benzollal mostuk, megszárítottuk, majd 40 ml meleg 10%-os ecetsavval extraháltuk. A még most is oldatlan részt leszívattuk és kevés vízzel mostuk; így 1,30 g (4,2 mmól) tiszta IVc-hez jutottunk; op. és keverék-op. autentikus anyaggal: 237—239°.

A benzolos oldatot kb. 3 ml-re bepároltuk, majd 1 ml benzint adtunk hozzá, mire 0,40 g (0,3 mmól) tiszta IIIc vált le; op. és keverék-op. autentikus anyaggal: 146—148°.

A vizes-ecetsavas oldatból a terméket 20 ml 25%-os kálilúggal csaptuk ki; leszívatás és vizes mosás után 0,10 g (0,25 mmól) tiszta Vb-hez jutottunk, op. és keverék-op. autentikus anyaggal: 234—235° (boml.).

A mikroanalízisek elvégzését e helyen is hálásan köszönjük *Batta Ilona* és *Fodor Mária* okl. vegyészeknek.

Összefoglalás

A benzil és guanidin vagy n-butil-guanidin bázis katalizálta kondenzációja 5,5-difenil-glikociamidin (Ic) és 7,8-difenil-glikoluril-2,5-diimid (IIc), illetve 3- (IIIc), valamint N^2-(n-butil)-5,5-difenil-glikociamidin (IVc) és 7,8-difenil-glikoluril-2,5-di(n-butil-imid) (Vb) keverékéhez vezet. Ugyanúgy, mint a benzil-guanidin régebben vizsgált analóg kondenzációja esetében a hőmérséklet emelése a glikociamidinok, csökkentése a glikoluril-diimidek, a közeg alkalinitásának növelése az N^2-szubsztituált glikociamidin — guanidin alkalmazása esetén az N-szubsztituálatlan glikociamidin —, csökkentése a 3-szubsztituált glikociamidin, valamint a glikoluril-diimidek keletkezésének kedvez.

Hydantoine, Thiohydantoine, Glykocyamidine, XII. Über die Kondensation von Benzil mit Guanidin und n-Butylguanidin. *M. Lempert-Sréter, V. Solt* und *K. Lempert*

Die basenkatalysierte Kondensation von Benzil mit Guanidin oder n-Butylguanidin führt nebeneinander zu 5,5-Diphenylglykocyamidin (Ic) und 7,8-Diphenylglykoluril-2,5-diimid (IIc), bzw. 3- (IIIc), sowie N^2-(n-Butyl)-5,5-diphenylglykocyamidin (IVc) und 7,8-Diphenylglykoluril-2,5-di(n-butylimid) (Vb). Wie schon bei der früher untersuchten Kondensation mit Benzylguanidin, begünstigt ganz allgemein Temperaturerhöhung die Bildung der Glykocyamidine, Temperaturerniedrigung die der Glykoluril-diimide, Erhöhung der Alkalinität des Mediums die Bildung des N^2-substituierten Glykocyamidins (bzw. mit Guanidin die des N-*un*substituierten Glykocyamidins), Erniedrigung der Alkalinität die der 3-substituierten Glykocyamidine und Glykoluril-diimide.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke és Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VI. 21.

[10] *T. L. Davis* and *R. C. Elderfield :* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 1499. 1932.

Szerves reagensek analitikai alkalmazásának néhány elméleti és gyakorlati kérdéséről, II.

A hidrogénhíd- és donor π-kötés hatása átmenetifémek dioximkelátjainak stabilitására

BURGER KÁLMÁN ÉS RUFF IMRE

A fémanalitikában alkalmazott első szelektív szerves reagens a dimetil-glioxim volt (*Csugajev*[1], 1905). Bevezetése óta számos származékát használták fel analitikai feladatok megoldására[2]. A dioximok ma az analitikai reagensek fontos csoportját képezik. Bár analitikai alkalmazásukkal az elmúlt 50 évben igen sok kutató foglalkozott[2], az analitikai eljárások alapjául szolgáló reakciók és reakciótermékek fizikai-kémiai vizsgálata és elméleti értelmezése csak a legutóbbi néhány évben képezte vizsgálat tárgyát.

A nikkel- és rézkomplexek szerkezete röntgendiffrakciós[3] és infravörös abszorpciós[4] vizsgálatok alapján ismert. Néhány komplexük mágneses szuszceptibilitására is van irodalmi adat[5]. A komp-

[1] *A. A. Csugajev :* Ber., *38.* 2520. 1905.

[2] *F. J. Welcher :* Organic Analytical Reagents. D. Van Nostrand Comp., New York, 1947.

[3] *E. Frasson, R. Bardi* and *S. Bezzi :* Acta Cryst., *12.* 201. 1959.

L. E. Godycki and *R. E. Rundle :* Acta Cryst., *6.* 487. 1953.

[4] *J. Lewis* and *R. G. Wilkins :* Modern Coordination Chemistry, Interscience Publ. Inc., New York, 1960. 390. o.

[5] *J. B. Willis* and *D. P. Mellor :* J. Amer. Chem. Soc., *69.* 1237. 1947.

C. M. Harris et al.: Austr. J. Chem., *14.* 420. 1961.

J. Lewis and *R. G. Wilkins :* Modern Coordination Chemistry. Interscience Publ. New York.

D. P. Mellor and *P. Craig :* J. Proc. Roy. Soc. N. S. W., *74.* 475. 1941.

[5a] *Fujii-Sumitani M. :* Sci Repts. Tokuku Univ. First. Ser., *37.* 49. 1953.

lexek stabilitási állandóinak meghatározásával is többen foglalkoztak[6]. A stabilitási adatok komplexkémiai értelmezését azonban lehetetlenné tette, hogy a mangán(II)- és vas(II)komplexek,* valamint egyes cink(II)komplexek (difenil-glioxim) stabilitási állandói nem ismeretesek, a réz(II)- és nikkel(II)komplexek irodalmi stabilitási értékei pedig csak közelítő pontosságúak, mivel meghatározásuk a Bjerrum-féle „félérték" módszer *(half n-method)* segítségével történt[8], amely elvileg csak abban az esetben szolgáltathat megbízható eredményeket, ha a konszekutív stabilitási állandók viszonya: $k_1 > k_2$, jelen komplexek esetében viszont általában $k_1 \leq k_2$.

Dyrssen és munkatársai[9] oldószer-extrakciós eljárás segítségével határozták meg a nikkel- és réz-dimetil-glioxim stabilitási állandóját vizes oldatban (mely kloroformmal volt telítve) és megállapították, hogy $\log k_1 \leq \log k_2 - 1{,}2$. Megállapításaik összhangban vannak kísérleti eredményeinkkel, bár különböző oldószer alkalmazása miatt az adatok közvetlenül nem hasonlíthatók össze.

A komplexek szerkezetének, a bennük uralkodó kötéseknek ligandumtér-elméleti alapon történő értelmezéséhez és a komplexek stabilitását befolyásoló egyes tényezők hatásának vizsgálatához meg kellett határoznunk tehát a mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)-, nikkel(II)-, réz(II)- és cink(II)-komplexek konszekutív stabilitási állandóit. Erre a célra olyan mérési és kiértékelési módszert kellett választanunk, amely $k_1 \leq k_2$ konszekutív stabilitási állandó viszony esetén is exakt eredményeket szolgáltat. Célszerűnek látszott továbbá a komplexek mágneses adatainak a stabilitási mérésekkel azonos körülmények között (1 : 1 és 1 : 2 fém : :ligandum arány) oldatban történő meghatározása is, különös tekintettel arra, hogy irodalmi adatok szerint egyes esetekben szilárd állapotban diamágneses komplexek, oldatban paramágnesessé váltak, sőt az oldószerrel a mágneses szuszceptibilitás értéke változhat[5a].

Vizsgálatainkhoz az analitikában használt számos dioxim közül a dimetil- és difenil-glioximot használtuk. Így módunkban volt az alifás és aromás gyök különböző befolyásának megfigyelése is.**

* A vas(II)-dimetil-glioxim-komplexek vizsgálatával *Williams*[7] és munkatársai foglalkoztak, de a stabilitási állandókat nem határozták meg.

** Egyes szubsztituensek stabilitást befolyásoló hatásának vizsgálatával (különös tekintettel a komplexben szereplő donor π-kötésre) következő munkánkban foglalkozunk.

Célkitűzésünk: az egzakt fizikai-kémiai adatok alapján az analitikai célokra használt átmenetifém-dioxim-komplexek szerkezetének és stabilitási viszonyainak átfogó értelmezése.

Kísérleti rész

A komplexek stabilitási állandóinak meghatározása céljából a Bjerrum-féle[8] képződési görbét *Calvin*[10] szerint potenciometrikus titrálási görbéből szerkesztettük meg. A képződési görbe alapján történő kiértékelés *Rossotti*[11] lineáris kiértékelési módszerével történt. Ez az eljárás a szukcesszív stabilitási állandók arányától függetlenül megbízható eredményeket szolgáltat.

A méréseket Orion KTS gyártmányú p_H-mérővel, üveg- és telített kalomelelektródokkal, 50%-os dioxán—víz-elegyben végeztük. Az oldat esetleges oxigén- vagy szén-dioxid-tartalmának zavaró hatását hidrogéngáz átbuborékoltatásával küszöböltük ki.

A dimetil-glioxim-komplexek vizsgálatánál 10^{-3} mólos perklórsav-, $2{,}5—5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mólos fém-, $1{,}0—2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mólos dimetil-glioxim- és az aktivitási koefficiensek állandóságának biztosítása céljából 0,3 mólos nátrium-perklorát-koncentrációt alkalmaztunk. A titrálás 0,2 mólos nátronlúggal mikrobürettából történt.

A difenil-glioxim-komplexek vizsgálatánál a reagens kisebb oldékonysága miatt $0{,}62—1{,}25 \cdot 10^{-4}$ mólos fém- és $2{,}50—6{,}25 \cdot 10^{-4}$ mólos difenil-glioxim-koncentrációkkal kellett dolgoznunk. A titrálás ebben az esetben 0,1 mólos nátronlúggal történt. Az oldat többi komponensének koncentrációja változatlan maradt. A mérések 25 C°-on történtek.

Külön vizsgálat tárgyát képezte a mérési eredmények maximális hibájának meghatározása. A p_H-mérés, a titrálás és grafikus kiértékelés hibáiból eredő, a stabilitási állandóban jelentkező maximális hiba: 0,2 p_K-nak adódott.

A vizsgált komplexek kis oldékonysága lehetetlenné tette, hogy mágneses szuszceptibilitásukat a szokásos módon oldatban meghatározzuk. Meg kellett elégedni a mágneses protonrezonancia alapján álló olyan közvetett módszer alkalmazásával, amelynek segítségével pontos szuszceptibilitásértékeket ugyan nem kaphattunk, de megbízható módon el lehetett dönteni, hogy a vizsgált komplex para- vagy diamágneses. A módszer ugyanis azon alapul, hogy már igen kis mennyiségű paramágneses anyag jelenlétében a víz mágneses protonrezonanciájánál a relaxációs idő csökken, ami kitűnően indikálható.

A mágneses méréseket az Eötvös Loránd Tudományegyetem Atomfizikai Tanszéke által épített mágneses magrezonancia készüléken végeztük. Az oldatok koncentrációja $5 \cdot 10^{-2}$ mól/l volt (oldószer: 50%-os dioxán—víz-elegy).

A mágneses mérésekben nyújtott segítségért *Korecz László* adjunktusnak ez úton is köszönetet mondunk.

[6] *V. M. Bocskova, V. M. Peskova :* Zs. Nyeorg. Him., *3.* 1131. 1958.
V. M. Peskova, V. M. Bocskova : Naucskije Dokladi Viszsej Skoli, *1.* 62. 1958.
R. G. Charles, H. Freiser : Anal. Chim. Acta, *11.* 101. 1954.
Van Uitert and *Fernelius :* J. Amer. Chem. Soc., *76.* 375. 1954.

[7] *B. A. Jillot* and *R. J. P. Williams:* J. Chem. Soc., *1958.* 462.

[8] *J. Bjerrum :* Metal amine formation in aqueous solution. Copenhagen. C. A. *35.* 6527. 1941.

[9] *D. Dyrssen, P. Krasovec* and *L. G. Sillén :* Acta Chem. Scand., *13.* 50. 1959.
D. Dyrssen, M. Hennichs : Acta Chem. Scand., *15.* 47. 1961.

[10] *A. E. Martell* and *M. Calvin:* Chemistry of the Metal Chelate Compounds. Prentice Hall Inc., Now York. 1953.

[11] *F. J. C. Rossotti, H. Rossetti, L. G. Sillen:* Acta Chem. Scand., *10.* 203. 1956.

Mérési eredmények és értékelésük

I. A mágneses mérések eredményeit összefoglaló 1. táblázatból kitűnik, hogy a vas(II)- és nikkel(II)-

1. táblázat

Átmenetifém-dioxim-kelátok mágneses tulajdonságai

Fémion	Szabad fémion	MeA^+ komplex	MeA_2 komplex
Mn^{2+}	paramágneses	paramágneses	paramágneses
Fe^{2+}	paramágneses	paramágneses	diamágneses
Co^{2+}	paramágneses	paramágneses	gyengén. param.
Ni^{2+}	paramágneses	paramágneses	diamágneses
Cu^{2+}	paramágneses	paramágneses	paramágneses
Zn^{2+}	diamágneses	diamágneses	diamágneses

-dimetil-glioxim (FeD_2, NiD_2) komplexek az irodalmi adatokkal összhangban 50%-os dioxán—vízelegyben oldva is diamágnesesek. Ez a tény, figyelembe véve ezen ionok elektronszerkezetét is, azt bizonyítja, hogy a dimetil-glioxim, a ligandumtér-elmélet értelmében, erős terű ligandumként viselkedik[12]. A dioxim olyan mértékben perturbálja a központi fémionok *d*-elektronrendszerét, hogy a szabad fémion kompenzálatlan elektronjai a komplexben kompenzált spinnel helyezkednek el. (A térerősség nagyobb, mint az elektronspin párosítási energia.)

A vaskomplex diamágnessége egyértelműen bizonyítja azt is, hogy ez a komplex, *Jillot* és *Williams*[7] megállapításaival ellentétben, valóban vas(II)- és nem vas(III)komplex.

II. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)- és cink(II)-komplex kialakulása során magasabb p_H-tartományban egy fémionra jutó harmadik és negyedik ligandummal ekvivalens proton is szabaddá válik. Nem látszott valószínűnek, hogy egy fémhez négy dioximligandum kapcsolódjék. Feltételezhető viszont, hogy a két dioxim planáris bekapcsolódása után a központi fém hidrolizál és oktaéderes vagy torzult oktaéderes szerkezetű $MeD_2(OH)_2^{2-}$ összetételű komplex képződik.

A kérdés eldöntése céljából a méréseket olyan oldatokkal ismételtük meg, amelyekben a fém : :ligandum arány 1 : 2, illetve 1 : 3 volt. Ezekben az esetekben a harmadik és negyedik, illetve a negyedik ligandum bekapcsolódása kizárt. A kapott titrálási görbék változatlanok maradtak.

A hidrolízisállandókat az $\bar{n}_{OH}—p_H$ képződési görbéből *Rossotti* lineáris kiértékelési módszere[11] segítségével határoztuk meg (2. táblázat).

A 2. táblázatból az is kitűnik, hogy hidrolízis csak azoknál a fémeknél jelentkezik, ahol a ligandumtér-elmélet értelmében erős terű ligandumnál oktaéderes vagy torzult oktaéderes szerkezetű komplex képződése várható.

[12] *Lakatos B.:* M. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., *16.* 53. 1961.

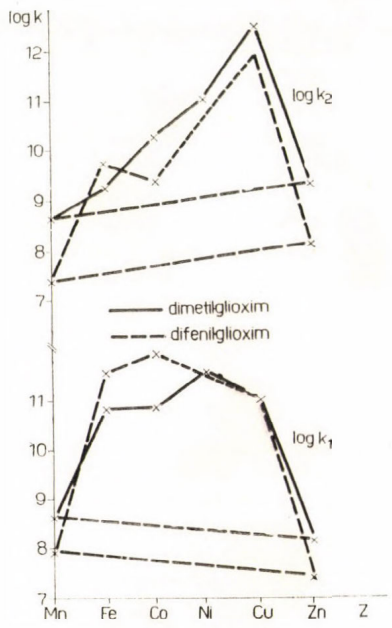
Ez a tény is azt bizonyítja, hogy a dioximok a vizsgált rendszerekben erős terű ligandumok.*

2. táblázat

Átmenetifém-dioxim-kelátok stabilitási állandói

Fém	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log K$	$\frac{\log k_1}{\log k_2}$	Hidrolízis $\log k_1$	Hidrolízis $\log k_2$	Hidrolízis $\log K$
Dimetil-glioxim							
Mn^{2+}	8,6	8,6	17,2	1,00	4,8	3,9	8,7
Fe^{2+}	10,8	9,2	20,0	1,17	4,4	4,1	8,5
Co^{2+}	10,8	10,2	21,0	1,05	5,6	5,8	10,4
Ni^{2+}	11,5	11,0	22,5	1,05	—	—	—
Cu^{2+}	11,0	12,5	23,5	0,88	—	—	—
Zn^{2+}	8,1	9,3	17,4	0,70	6,2	5,1	11,3
Difenil-glioxim							
Mn^{2+}	7,9	7,4	15,3	1,07	3,9	—	—
Fe^{2+}	11,5	9,7	21,2	1,18	4,6	5,2	9,8
Co^{2+}	11,9	9,3	21,2	1,28	4,8	3,8	9,6
Ni^{2+}	—	—	—	—	—	—	—
Cu^{2+}	11,0	11,9	22,9	0,92	—	—	—
Zn^{2+}	7,4	8,1	15,5	0,92	5,3	3,6	8,9

III. A ligandumtér stabilizációs hatás vizsgálata céljából stabilitási adatainkat a rendszám függvényében ábrázoltuk (1—3. ábra). A mangán(II)- és cinkkomplexek kis stabilitása *d*-elektronjaik gömbszimmetrikus eloszlásával magyarázható. Ebben az esetben ugyanis a ligandumtér stabilizációs

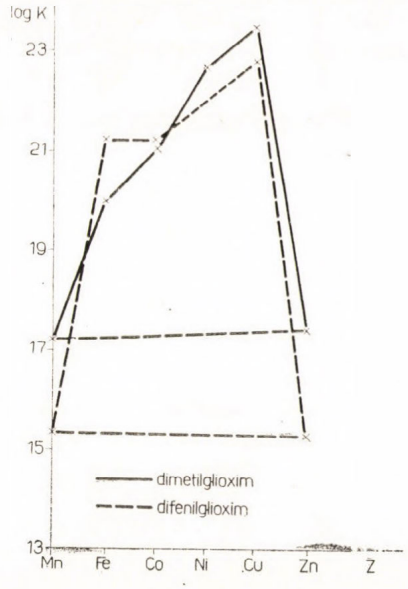


1—2. ábra
log *k* függése a fém rendszámától

* *G. Maki*[13] több különböző nikkel(II)komplexszel végzett számításai, valamint spektroszkópiai és mágneses vizsgálatai is egyértelműen alátámasztják, hogy a dimetil-glioxim erős terű ligandum.

[13] *G. Maki:* J. Chem. Phys., *28.* 651. 1958.
G. Maki: J. Chem. Phys., *29.* 1129. 1958.

energia nulla. A vas(II)-, kobalt(II)-, nikkel(II)- és réz(II)ionok a maguk d^6, d^7, d^8 és d^9 elektronfigurációjával már jelentékeny deformációra képesek, ezért ezek komplexeiben a ligandumtér stabilizációs hatás nagy. A stabilizációs hatás arányos a mangán



3. ábra
log k függése a fém rendszámától

és cink értékeit összekötő egyenestől számított stabilitáskülönbséggel. Ezeket az értékeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Ebből a táblázatból

3. táblázat

Ligandumtér stabilizációs hatás

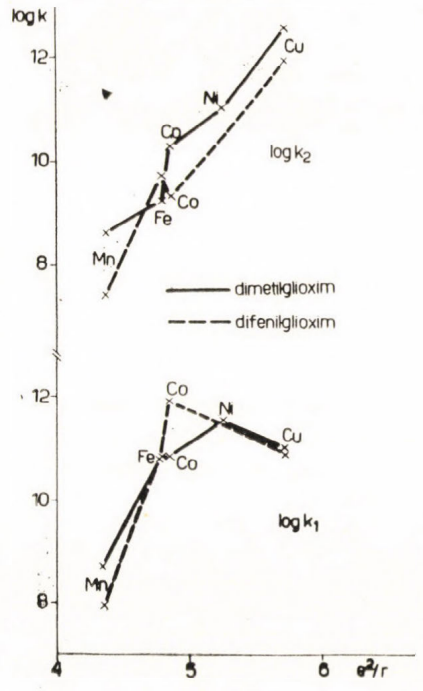
Ligandum	Összetétel	Jelölés	Mn	Fe	Ce	Ni	Cu	Zn
Dimetil-	MeA	L_1	0	2,6	2,7	6,2	3,3	0
-glioxim	MeA_2	L_2	0	0,4	1,3	1,9	3,2	0
Difenil-	MeA	L_1	0	3,7	4,4	—	3,5	0
-glioxim	MeA_2	L_2	0	2,2	1,7	—	3,9	0

kitűnik, hogy a log k_1-ből származó L_1 értékek — a nikkel kivételével — közelítőleg azonosak, míg a log k_2-ből származó L_2 értékek monoton növekedést mutatnak. Ezek a jelenségek — különösen a ligandumtér-kontrakcióból eredően várt maximumgörbétől való eltérés — azt bizonyítják, hogy az adott esetben a ligandumtér hatása mellett más stabilitást befolyásoló tényezőkkel is kell számolnunk.

IV. A 4—6. ábrából kitűnik, hogy a komplexek stabilitási állandóinak értéke a központi atom ionrádiuszának csökkenésével nő. Kivételt képeznek a k_1 értékek.

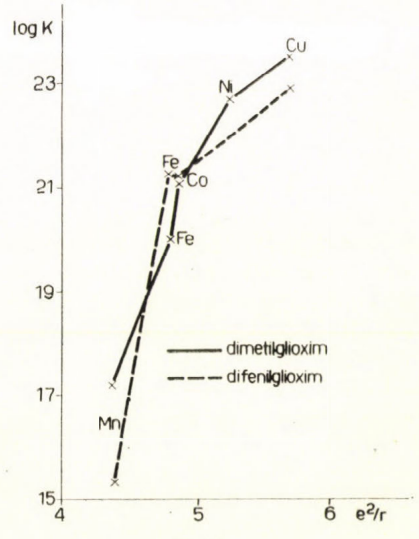
Az 1. táblázatból látható, hogy a réz- és cinkkomplexek esetén a log k_2 értéke nagyobb, mint a log k_1, a mangánkomplexekben a két érték közelítőleg azonos.

Ez utóbbi két tény — a stabilitás függése az onrádiusztól és a konszekutív stabilitási állandók szokatlan aránya — a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményével összhangban az oximcsoportok közötti hidrogénhíddal magyarázható. A kisebb ionrádiusz kedvez a hidrogénhíd kialakulásának. Ez az oka annak, hogy a log k_2 és log K értékek az



4—5. ábra
log k függése a fémion e^2/r értékétől

ionrádiusz csökkenésével nőnek, amíg a log k_1 értékek — ahol hidrogénhíd létesítésére természetszerűleg nincs mód — közelítőleg azonosak.



6. ábra
log k függése a fémion e^2/r értékétől

Ugyancsak a hidrogénhíd képződésével magyarázható az említett komplexek esetén a k_1 és k_2 értékek szokatlan aránya. A hidrogénhíd kialakulásával a komplexben ugyanis két újabb gyűrű képződik, a gyűrűszám-növekedés pedig, mint ismeretes, stabilitásnövekedést okoz.

A vizsgált fémek közül a mangán és cink ionrádiusza a legnagyobb, a k_1 k_2 értékek arányából mégis az derül ki, hogy ezeknél a komplexeknél is számolnunk kell a hidrogénhíd létezésével. Ez azt bizonyítja, hogy lényegében az összes vizsgált komplexeknél lehetőség van a hidrogénhíd képződésére. Ennek ellenére a vas(II) és kobalt(II) komplexében a $k_1 > k_2$ (a nagyobb különbség a vaskomplexben van). Ez a jelenség arra hívja fel a figyelmet, hogy az eddig tárgyalt tényezőkön kívül legalább még egy stabilitást befolyásoló tényezővel kell számolnunk.

V. A vas(II)komplexben a k_1 és k_2 értékének különbsége, továbbá a k_1 értékének az Irving—Williams-sorból[14] kiemelkedő értéke egy Me → N irányú donor π-kötés kialakulásával magyarázható.

Irodalmi adatokból ismeretes, hogy egyes diamágneses vas(II)komplexek, melyekben donor π jellegű kötés infravörös spektrum segítségével is kimutatható volt (α,α'-dipiridil, o-fenantrolin[15]), szintén kiugranak az Irving—Williams stabilitási sorból. Ezekben a komplexekben azonban $(k_2 \cdot k_3)^{1/2} > k_1$, míg a vas(II)-dioxim-komplexekben éppen ellenkezőleg $k_1 > k_2$. A két jelenség tehát nem teljesen azonos. Az előbbi esetben a stabilitásnövekedés a diamágneses kompenzált spinű (1 : 3) komplexben mutatkozott, míg az utóbbiban a paramágneses 1 : 1 komplex (1. táblázat) a nagyobb stabilitású. A stabilitásnövekedés oka itt is a donor π-kötés lehet.

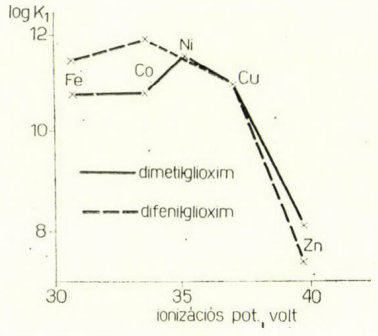
A donor π-kötés kialakulását a következőképpen képzelhetjük el. A fém a d-pályáról elektront ad át az oximnak, ezzel a fém elektronaffinitása megnő, ami természetesen a σ-kötés erősségét is megnöveli. A fémion donor π-kötésben részt vevő elektronpályáinak szemközti „lebenyei" megkisebbednek — itt kisebb lesz az elektronok tartózkodási valószínűsége, mint az oxim oldalán —, ezzel a második ligandum támadása nehezebbé válik. Természetesen az 1 : 2 arányú komplexben már egyenértékű a két ligandum. A vas(II) — és kisebb mértékben a kobalt(II) — esetében a kapott stabilitási adatok azt bizonyítják, hogy a kiegyenlítődés eredményeképpen az 1 : 2 arányú komplexben ugyanaz a ligandum kisebb stabilitással van kötve, mint az 1 : 1 arányú komplexben.

Hasonló jelenséget tapasztaltak az ezüst(I) néhány olyan komplexében is (pl. jodid, difenil-foszfin-p-szulfonát, tri-m-szulfo-fenil-arzin)[16], ahol a ligandum π-akceptor tulajdonsággal rendelkezett.

VI. A donor π-kötéssel kapcsolatos fenti meggondolásokat támasztják alá a log k_1 — ionizációs potenciál-görbék (7. ábra). Az 1 : 1 vas(II)komplex nagy stabilitása ebben az esetben, ahol természetszerűleg hidrogénhíd képződésére nincs mód, könnyen mozgó d-elektronjai donor π-kötési hajlamáról tanúskodik.

VII. A komplexek stabilitási adataiból és az ábrákból látható, hogy a hidrogénhíd és a donor π-kötés hatása a stabilitásra nem additív. Feltételezve a π-elektronok Me → N → O irányú mezomériáját, ami az N—O kötéstávolságot megrövidíti, feltételezhető, hogy a donor π-kötés gátolja a hidrogénhíd kialakulását.

Így a vas(II)- és kisebb mértékben a kobalt(II)-komplexek esetében a donor π-kötés, míg a többi vizsgált komplexnél a hidrogénhíd stabilitásnövelő

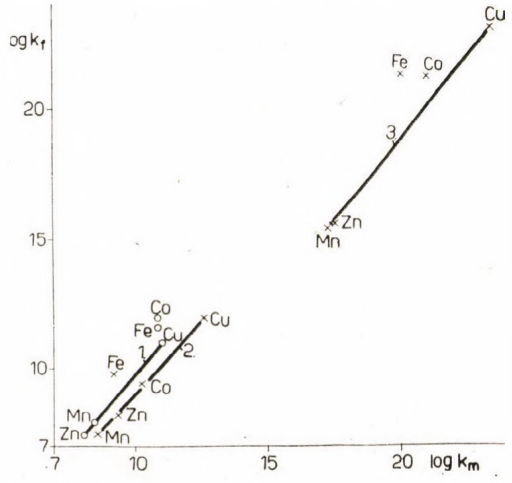


7. ábra
log k_1—ionizációs potenciál görbe
($Me^{2+} \rightarrow Me^{3+}$ átmenet)

hatása a kifejezettebb. Így érthető, hogy a donor π-kötés hatása az 1 : 1 komplexekben mutatható ki, ahol hidrogénhíd nem képződhet, és így ennek hatása nem fedi el előbbi hatását.

VIII. A difenil-glioxim-komplexekben a donor π-kötés hatása kifejezettebben érvényesül (2. és 3. táblázat). Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a metilcsoportot helyettesítő fenil a ligandum π-akceptor képességét növeli.

A kétféle ligandum komplexei stabilitásának összehasonlítására olyan ábrázolásmódot kellett választanunk, amelynél a ligandum savi disszociációs állandójának megváltozása által okozott stabilitásváltozás nem jelentkezik. Ezért a difenil-glioxim-komplexek stabilitási állandóit a dimetil-glioxim-komplexek stabilitási állandóinak függvényében ábrázoltuk (8. ábra). A kapott egyenes iránytangensének 1,0-tól való eltérése mutatja a



8. ábra
A difenil-glioxim-komplexek stabilitási állandói a dimetil-glioxim stabilitási állandóinak függvényében
1. log k_1; 2. log k_2; 3. log k

[14] *H. Irving* and *R. J. P. Williams:* Nature, *162.* 746. 1948.

[15] *D. H. Busch* and *J. C. Bailar:* J. Amer. Chem. Soc., *78.* 1137. 1956.

[16] *S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies* and *A. A. J. Williams:* J. Chem. Soc., *1958.* 264. 276. 1403.

donor π-kötés megerősödéséből eredő stabilitásnövekedést. Az iránytangens értéke a log k_1 adatait ábrázoló egyenesnél 1,3, míg a log k_2 esetén 1,2. A vas(II)komplexek stabilitási állandói az egyenesek felett helyezkednek el. Ez a stabilitásnövekedés — összevetve a vas(II)ion harmadik, *d*-elektrontól származó kisebb ionizációs potenciáljával — szintén a donor π-kötés hatását igazolja.

Összefoglalás

A szerzők meghatározták a mangán(II), vas(II), kobalt(II), nikkel(II), réz(II) és cink(II) dimetil- és difenil-glioxim-komplexeinek stabilitási állandóit és mágneses tulajdonságait. A stabilitási állandók meghatározása *Bjerrum* potenciometrikus módszerével, *Rossotti* lineáris kiértékelési eljárása segítségével történt, míg a mágneses tulajdonságok vizsgálatára egy mágneses protonrezonancián alapuló módszert használtak.

A mérési adatok alapján bizonyítást nyert a hidrogénhíd és donor π-kötés hatása a vizsgált komplexek stabilitására. A vizsgálatok eredménye azt is bebizonyította, hogy a vizsgált rendszerekben a dioximok — a ligandumtér-elmélet értelmében — erősterű ligandumok.

A komplexek stabilitási állandóinak meghatározása során a szerzők kimutatták a mangán-, vas-, kobalt- és cinkkomplexek hidrolízisét és megadták a hidrolízisállandók értékét.

Some theoretical and practical problems in the use of organic reagents in chemical analysis, II. Effect of hydrogen bridge and donor π bond on the stability of transitional metal chelats of dioxims. *K. Burger* and *I. Ruff*

Stability constants and magnetic properties of transitional chelats of dimethyl- and diphenylglyoxims have been determined, the former ones with Bjerrum's potentiometric method, and linear plot evaluation method of Rossotti, the latter ones on basis of magnetic proton resonance.

In possession of this data stability influencing effects of the hydrogen bridge and the donor π bond in the investigated complexes have been proved.

Results of the measurement also prove that dioxims are ligands in the investigated complexes with strong ligand field.

In course of determining the stabilities of the investigated complexes hydrolysis of the manganese(II), iron(II), cobalt(II) and zinc complexes have been demonstrated and the hydrolysis constants are determined.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. VI. 28.

Por alakú katalizátorok hidrogéntartalmának meghatározása elektrokémiai módszerekkel

CSERHEGYI ANDOR, HORÁNYI GYÖRGY és NAGY FERENC

A hidrogénező katalizátorok előállításuk körülményei között bizonyos mennyiségű hidrogént vesznek fel, amely adszorbeált formában van a katalizátoron. Az irodalomban gyakran találkozhatunk olyan megállapításokkal, hogy a katalitikus aktivitás a katalizátor hidrogéntartalmának a függvénye. Hazai vonatkozásban *Csűrös* és *Petró* ilyen jellegű munkáit kell kiemelnünk. Ezen vizsgálatoknál fontos szerepet játszik a katalizátor hidrogéntartalmának meghatározási módszere.

A hidrogéntartalom meghatározása különböző módszerekkel lehetséges[1,2]. A legközvetlenebb eljárás az, hogy a hidrogént vákuumban pl. Töpplerpumpával leszívatjuk a katalizátorról és az eltávolított hidrogént volumetrikusan határozzuk meg. Ez az eljárás azonban elég körülményes, különösen folyadékfázisban alkalmazott hidrogénező katalizátoroknál, ahol azzal a kényelmetlenséggel jár, hogy a nedvesen előállított katalizátort (pl. Raney-Ni-t) előbb meg kell szárítani. Száraz állapotban viszont ezek a fémporok piroforosak, és így kezelésük igen nehézkes.

Egy másik lehetséges eljárás, hogy az ad- és abszorbeált hidrogént kémiailag határozzuk meg egy megfelelő redoxirendszer segítségével. E módszer előnye, hogy a meghatározás oldatban történik, a szokásos titrimetriás analízist igényli, valamint, hogy a katalizátort nem kell megszárítani.

A kémiai módszer során valamilyen, ismert mennyiségben adagolt szubsztrátum redukciója, illetve katalitikus hidrogénezése megy végbe a katalizátoron levő hidrogénnel. A termék vagy a reagálatlan szubsztrátum mennyiségéből meg lehet határozni a katalizátor hidrogéntartalmát. Ionos redoxirendszert használva, a kémiai meghatározás folyamán a hidrogén oxidációja, azaz az alábbi sémában feltüntetett folyamat megy végbe.

$$1/2\ H_2 \rightarrow H^+ + e$$

Ez a folyamat azonban hidrogén jelenlétében bármilyen elektród anódos polarizációjakor is végbemegy, feltéve, hogy más elektródfolyamat fellépésére (pl. az elektród fémjének oldódására) nincs lehetőség. A nemesfémeknél — amelyek gyakori hidrogénező katalizátorok — ez a feltétel teljesül, más fémeknél pl. nikkelnél a p_H beállításával — lúgos közeg — teljesíthető.

Az elektrokémiában már régóta felhasználják az anódos, illetve katódos polarizációt, az ún. anódos, illetve katódos töltési görbéket az elektródok vizsgálatára. A hidrogénező katalizátorként

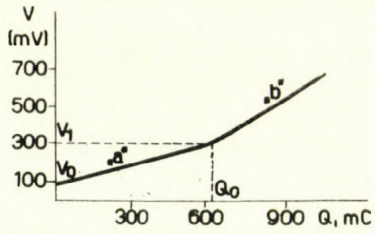
[1] *Petró J.*: Kandidátusi disszertáció. 1960.

[2] *D. V. Szokolszkij* i *Sz. T. Bezverkova*: Dokladi Akad. Nauk SzSzSzR, *94*. 493. 1954.

használt fémek esetében — pl. a Pt-nál — a töltési görbéből meghatározható a hidrogén adszorpciós izotermája is.

Az 1. ábrán látható egy platinázott platinaelektród anódos töltési görbéjének lefutása n H_2SO_4-ban. Az abszcisszán a betáplált töltés mennyisége, az ordinátán az elektródpotenciál van feltüntetve.

A közel egyenes „a" szakaszon a betáplált töltés a hidrogénatomok kisütésére és az elektro-



1. ábra

mos kettős réteg áttöltésére szolgál. A „b" szakaszon már csak az elektromos kettős réteg további áttöltése következik be, és így a „b" szakasz iránytangensének reciproka megadja a kettős réteg kapacitását. Ha az „a" szakasz iránytangensét β-val jelöljük és a kettős réteg kapacitását C-vel, az elektród potenciálegységre eső hidrogéntartalma (a)

$$a = \frac{1}{\beta} - C$$

A mért potenciálintervallumban a mondottaknak megfelelően az összes ad- és abszorbeált hidrogénmennyiség (A)

$$A = f\left(\frac{1}{\beta} - C\right) \cdot (V_1 - V_0)$$

ahol V_1 és V_0 jelentése az 1. ábra alapján adódik.

Ha az „a" szakasz nem lineáris, a mérési intervallumban az ad- és abszorbeált hidrogénmennyiség

$$A = f\left[Q_0 - \frac{1}{\beta}(V_1 - V_0)\right]$$

Az f értéke, ha a töltésmennyiséget mC-ban, a feszültséget mV-okban mérjük:

$$f = \frac{11{,}205}{96\,500} \frac{\text{n ml } H_2}{\text{mC}}$$

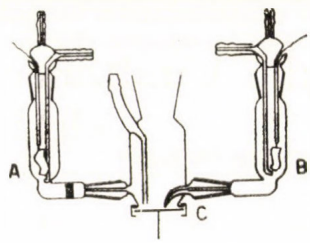
A hidrogéntartalom kémiai meghatározási módszereinél is lényegében a katalizátorpor áttöltése következik be, s a reakció végén beáll egy — az alkalmazott oxidálószertől függő — potenciál. A meghatározásra felhasznált reagenst azonban nemcsak a ténylegesen jelenlevő hidrogén fogyasztja, hanem a végpotenciál eléréséig a kettős réteget is át kell tölteni. A kémiai módszerekkel tehát végeredményben teljes pontossággal sohasem lehet az adszorbeált hidrogén mennyiségét meghatározni, ha az elektromos kettős réteg a katalizátor—folyadék határfelületen kialakulhat (pl. vizes fázisban).

Az elmondottakból azonban következik, hogy a töltési görbék felvétele elvileg is pontos módszer a hidrogéntartalom meghatározására.

Az elektrokémiai módszer alkalmazása gyakorlatilag is számos előnnyel jár: A „titráló anyag" az elektrokémiai módszernél az elektromos áram, mely könnyen adagolható. Az elektromos műszerek olyan pontosságot tesznek lehetővé, hogy a hidrogéntartalom meghatározása már igen kis mennyiségű katalizátorral elvégezhető. 1 mA áram ugyanis $6 \cdot 10^{-7}$ egyenérték/perc hidrogénnek felel meg, míg ugyanezen mennyiség, 0,1 n titrálóoldatból $6 \cdot 10^{-3}$ ml-t igényel. Az említett áram- és időmennyiség aránylag egyszerű berendezésekkel mérhető, $6 \cdot 10^{-3}$ ml viszont közönséges titrálóbürettával nem. Az elektrokémiai eljárás nem igényel továbbá különleges indikálást sem, mert a katalizátor potenciálja jelzi a „titrálás" végpontját. Ebből a szembeállításból az elektrokémiai módszer előnye nyilvánvaló.

A töltési görbéket azonban kompakt fémelektródokon szokták felvenni, porok esetében már nem alkalmazható minden további nélkül a szokásos metodika. Porok töltési görbéinek felvételére *Podvjazkin* és *Sligin*[3] dolgozott ki módszert. Mi ettől némileg eltérő eljárást alkalmaztunk.

A töltési görbe felvételére a 2. ábrán látható készüléket szerkesztettük.



2. ábra

Az A részben a segédelektród, a B részben a platinázott platina vonatkozási hidrogénelektród helyezkedik el. A C rész alját egy sima platina lemez képezi. A vizsgálandó katalizátorport erre a lemezre ülepíttetjük. A katalizátorszemcsék fémes érintkezése folytán a por polarizálható.

A mérés menete a következő: a készüléket alkalmas elektrolittal (pl. n H_2SO_4 vagy n NaOH) töltjük meg, majd N_2 bevezetésével kiűzzük az oxigént az oldatból. Ezután ismert mennyiségű katalizátort juttatunk a készülék C részébe, s a por leülepedése után a bemért por mennyiségétől függően kisebb vagy nagyobb áramerősséggel anódosan polarizáljuk a fő elektródot. Állandó áramerősség mellett az elektród potenciáljának időbeli változását észleljük. Elvégzett kísérleteinkben a töltési görbék felvételét követően kémiai módszerrel is meghatároztuk a hidrogéntartalmát ugyanebben a készülékben. Meghatározott mennyiségű porhoz feleslegben n/100 $KMnO_4$-ot adtunk, és megvártuk, míg a por potenciálja felvette a

[3] *Podvjazkin, Sligin:* Zs. Fizicseszkoj Himii, *31.* 1305. 1957.

hidrogén adszorpciós szakasz végének megfelelő értéket (V_1). A permanganát feleslegét jodometriásan határoztuk meg. A permanganát savanyú oldatban az alábbi egyenlet szerint reagál a hidrogénnel:

$$5\ H_2 + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

Platinapor esetében az elektrokémiai és kémiai hidrogénmeghatározás adatait az alábbi táblázat szemlélteti.

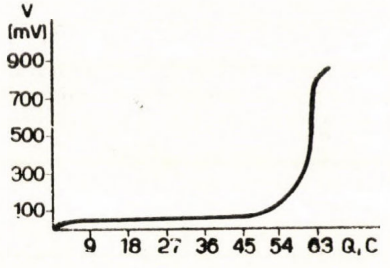
1. táblázat

Platinapor hidrogéntartalma

Meghatározás módja		Tényleges, kettős réteg áttöltésével korrigált hidrogéntartalom
elektrokémiai	kémiai	
4,34 n ml H_2/g	4,5 n ml H_2/g	3,4 n ml H_2/g
3,8 n ml H_2/g	4,2 n ml H_2/g	3,3 n ml H_2/g
3,9 n ml H_2/g	4,08 n ml H_2/g	3,4 n ml H_2/g

A 3. oszlopban a tényleges hidrogéntartalom szerepel, vagyis figyelembe vettük a kettős réteg áttöltéséhez szükséges töltésmennyiséggel egyenértékű hidrogén mennyiségét is. Ez az általunk vizsgált porok esetében kb. 15—25%-os korrekciót jelent.

A palládiumnál azonos metodikát alkalmaztunk. Itt a töltési görbe alakja eltér a platináétól, mivel a palládiumban a hidrogén jelentős mérték-



3. ábra

ben oldódik. A töltési görbét szakaszosan vettük fel, azaz a polarizáló áramot időnként kikapcsoltuk, s megvártuk az egyensúlyi potenciál beállását. Erre azért volt szükség, mert az alkalmazott viszonylag nagy áramerősségeknél (20—30 mA) a palládiumon jelentős túlfeszültség lép fel. A töltési görbék viszont csak egyensúlyi esetben nyújtanak felvilágosítást az elektród sajátságaira vonatkozóan. Kisebb áramerősséggel azért nem dolgozhattunk, mert rendkívül hosszú ideig tartott volna a folyamat. A töltési görbe alakját a 3. ábra tünteti fel.

Elektrokémiailag 47 n ml H_2/g kémiailag 42 n ml H_2/g mennyiséget találtunk. A vizsgált palládiumpor felülete viszonylag kicsi volt, ezért a kettős réteg áttöltésével kapcsolatos korrekciót nem kellett figyelembe venni.

Az egyik igen fontos hidrogénező katalizátornál a Raney-Ni-nél az elektrokémiai hidrogénmeghatározás nem volt megvalósítható. A por potenciálja kis áramerősségek alkalmazása esetén is erősen eltolódott, s még hosszú polarizációs idő után is, az áramot lekapcsolva, a potenciál az eredeti értékre tért vissza. Arra a következtetésre kellett jutnunk, hogy a Raney-Ni-ben kémiai módszerekkel, pl. kinonos reakcióval meghatározott hidrogén jó része eredetileg nincs is jelen a katalizátorban, hanem a reakció folyamán a katalizátorban levő fémalumínium redukálja az oxidálószereket. Ezt a megállapításunkat *P. Mars* és munkatársainak részletes vizsgálatai is megerősítik[4]. Elképzelésünk alátámasztására a Raney-Ni-t HCl-ban oldottuk, és meghatároztuk a felszabaduló H_2 mennyiségét. Az oldódás után pedig meghatároztuk az oldat Ni^{2+}- és Al^{3+}-tartalmát. Bebizonyosodott, hogy a felszabadult H_2 jó része a fémnikkelből és a fémalumíniumból származik, s csak kis mennyiségű legfeljebb 40—50 ml/g adszorbeált H_2-tartalommal kell számolni. Ezzel szemben kémiai módszerrel a Raney-Ni hidrogéntartalma kb. 300 ml H_2/g katalizátor értéknek adódik.

Összefoglalás

1. Készüléket szerkesztettünk por alakú fémkatalizátorok hidrogéntartalmának meghatározására elektrokémiai módszerrel.

2. Összehasonlítva a katalizátorok hidrogéntartalmának kémiai és elektrokémiai meghatározási módszerét megállapítottuk, hogy az elektrokémiai módszer elvileg is pontosabb, mint a kémiai módszer.

Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von pulverförmigen Katalysatoren mit einem elektrochemischen Verfahren. *A. Cserhegyi, Gy. Horányi* und *F. Nagy*

1. Es wurde eine Einrichtung zur elektrochemischen Bestimmung des Wasserstoffgehaltes pulverförmigen Metallkatalysatoren konstruiert.

2. Durch Vergleich der chemischen und elektrochemischen Bestimmungsverfahren des Wasserstoffgehaltes von Katalysatoren wurde festgestellt, daß das elektrochemische Verfahren auch prinzipiell genauer ist als das chemische Verfahren.

Budapest, A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett: 1962. X. 10.

[4] *P. Mars, J. J. F. Scholten* und *P. Zwietering*: II. Int. Cat. Cong. Paris, 1960.

Adatok a szelén 3,3'-diamino-benzidines kimutatásához

BARCZA LAJOS

A szelén(IV) diamino-benzidinnel sárga színű, rosszul oldódó vegyületet képez[1]. A reakció rendkívül érzékeny. *L. Hoste* adatai szerint[1] a szelenit csapadékos kimutatása 10^{-5} mól/l vagy töményebb oldatból sikerült. A színreakció még érzékenyebb, a határhígítás: 10^6.

A reagens könnyen oxidálható és számos ionnal reagál. Az említett közlemény[1] 54 ion, elsősorban a fémek közvetlen reakcióját ismerteti. A vizsgált oldatok töménysége: 10^{-2}—10^{-3} mól/l, a fémek klorid-, nitrát- vagy alkálifémsóik formájában fordultak elő. Hiányzanak a közleményből az anionok vizsgálatának adatai, valamint általában az olyan típusú vizsgálatok, melyek a szelén kimutatását ismertetik különböző ionok jelenlétében.

Egy másik közleményünkben[2] ismertettük vizsgálatainkat e reakció felhasználhatóságával kapcsolatban. Eredményeink alapján — *Cheng* fotometriás módszeréhez hasonlóan[3] — a következő megoldást találtuk a Se(IV) kimutatására legalkalmasabbnak:

1 ml semleges vagy gyengén savanyú, vizsgálandó oldathoz kémcsőben 1 csepp n sósavat és 1 csepp frissen készített 1%-os vizes diamino-benzidinium-klorid oldatot cseppentünk. Az oldathoz 5—6 perces várakozás után kb. 0,1 g kristályos nátrium-acetátot szórunk és 2—3 csepp toluollal rázzuk össze. Kb. fél perces rázás és a fázisok szétválása után észleljük (esetleg összehasonlító oldattal szemben) a toluolos fázis színét. Sárga színeződés szelén jelenlétére utal. Az adott körülmények között (1,0 ml vizes oldatból) 0,05 μg Se(IV) még kimutatható, a p_H tehát 7,3.

A módszer — a toluolos kirázás miatt — a legérzékenyebb szelénkimutatás. Zavaró hatásokra kevésbé érzékeny. Jelen közleményünkben a zavaró hatások részletes vizsgálatával, valamint az esetleges zavarások kiküszöbölésének kérdésével kívánunk foglalkozni.

Eredményeinket táblázatosan ismertetjük. Az I. oszlopban a vizsgált ionokat és azok mennyiségét tüntettük fel. A Se(IV) mennyisége egységesen 0,5 μg volt. A III. oszlop tulajdonképpen a vizes oldatban végzett kimutatások adatait ismerteti. Ezekből az adatokból látható, hogy vizes oldatban a kimutatás még akkor sem sikerül, ha zavarással nem kell számolni. E megoldás tehát kevésbé érzékeny. Emellett a III. oszlop adatai bizonyítják azt is, hogy vizes oldatban — *Hoste*[1] adataival szemben — meglehetősen sok ion zavar. Különösen feltűnő az, hogy az eddig nem is vizsgált anionok közül ugyancsak sok zavarja a kimutatást. Ezzel szemben a IV. b) és c) oszlop mutatja, hogy — bizonyos határokon belül — a toluolos kirázás után csupán a szelén reagál pozitíven.

A IVa) oszlop a módszer határait jellemzi. Az esetek nagy részében — különösen EDTA jelenlétében — e határok olyanok, hogy ezt a típusú kimutatást valóban szelektívnek nevezhetjük. Nagy előny, hogy a tellur sem zavar. A hátrányok között kell megemlíteni, hogy csaknem valamennyi kénvegyület, valamint a technikai elemzéseknél gyakran előforduló vas és réz csak viszonylag kis koncentrációban lehet jelen. Az a tény, hogy a reakció kifejezetten a Se(IV) (szelenit) reakciója és egyéb szelénvegyület nem reagál, előnyként is és hátrányként is felfogható.

A továbbiakban megkíséreltük a módszert általános és specifikus szelénreakcióvá fejleszteni. A feladatot a szelén $SeBr_4$ formában történő mikrodesztillációjával kívántuk megoldani. A desztilláció erősen kénsavas közegből, HBr és Br_2 jelenlétében történt. A desztillátumban a Br_2-ot (mely a reagenst azonnal oxidálná) hidroxil-ammónium-kloriddal redukáltuk. Ezzel kapcsolatban megállapítottuk, hogy μg-tartományban a hidroxil-ammónium-klorid a szelént mérhető időn belül nem képes redukálni, így még 10^5-szörös feleslege sem zavarja a Se(IV) kimutatását.

Viszonylag nagyobb mennyiségű szelén vizsgálata esetén a desztilláció rendkívül egyszerűen végezhető. A vizsgálandó 0,1—0,2 ml térfogatú oldatban 25 ml-es üvegpohárban 0,01—0,20 g kálium-bromidot oldunk, és 1 csepp telített brómos vizet cseppentünk hozzá. Ezután hozzáöntünk 1 ml tömény kénsavat s azonnal lefedjük óraüveggel, melynek domború oldalára előzetesen 1 csepp 5%-os hidroxil-ammónium-klorid-oldatot függesztettünk. (Ha a kimutatást egy előzetes tömény kénsavas stb. kezelés előzte meg, a szeléntartalmú 1 ml tömény kénsavat hígítjuk kb. 0,2 ml vízzel, ehhez cseppentjük a brómos vizet és ebben az oldatban oldjuk a kálium-bromidot.) A pohár tartalmát óvatosan elegyítjük, majd azbeszthálón kis lánggal kénsavgőzök megjelenéséig hevítjük. Ezután a függő cseppet tölcsérkén át kevés vízzel kémcsőbe öblítjük, ha szükséges, 1—2 csepp hidroxil-ammónium-klorid-oldatot cseppentünk még hozzá, majd 1 csepp reagensoldatot. 5—10 perces várakozás után (az ugyancsak desztillált HBr miatt) 0,3—0,5 g nátrium-acetátot oldunk fel, majd a reakció termékét toluollal kirázzuk. Negatív reakció esetén (különösen, ha a vizsgált anyag, illetve oldat illó savakat is tartalmazott) célszerű újabb adag nátrium-acetátot oldani, s az oldatot ismét kirázni.

A módszer határa: 0,5 μg szelén, tehát azonosítási vizsgálatokhoz igen jól megfelel. Megvizsgáltuk 2 μg Se kimutatását 10^5-szörös mennyiségű vas, réz, fluorid, foszfát és volframát mellett is. Zavarás nem mutatkozott, a szelént teljes biztonsággal ki tudtuk mutatni. (Sok vas jelenlétében célszerű kissé több KBr-ot használni.)

Az ismertetett módszer azonban szennyezésvizsgálati célokra (amikor a vizsgálandó anyag 10^{-2}% szelénnél kevesebbet tartalmaz) már nem használható. További finomítást jelent azonban, ha üvegből készült mikrodesztillációs berendezésből[4] desztillálunk. A vizsgálandó, kb. 2 ml térfogatú oldatot 25 ml-es csiszolatos gömblombikba mérjük, feloldunk benne 0,5 g kálium-bromidot, 1—2 csepp brómos vizet cseppentünk hozzá, és a túlhevülés megelőzésére néhány üveggyöngyöt teszünk bele. A csiszolatokat tömény kénsavval megkenjük, és a lombikot a felvételhez erősítjük. Szedőként néhány csepp 5%-os hidroxil-ammónium-klorid-oldatot tartalmazó kémcsövet használunk, melyet rugalmasan a hűtő

[1] *J. Hoste :* Anal. chim. Acta, *2.* 402 1948.

[2] *L. Barcza* und *L. Sommer :* Z. anal. chem., megjelenés alatt.

[3] *K. L. Cheng :* Anal. Chem., *28.* 1738. 1956.

[4] *E. Schulek, Gy. Fóti :* Anal. Chim. Acta, *3.* 665. 1949.

1. táblázat

I.		II.	III.		IV.		
Vizsgált ion és maximális mennyisége mg-ban		A Se(IV) és a vizsgált ion aránya	A vizes fázisban észlelt jelenség (Se jelenlétnben vagy távollétében) ha a zavaró ion mennyisége a megadottnál		A toluolos fázis színe		
			III.a)	III.b)	IV.a)	egyenlő vagy kevesebb IV.b)	egyenlő vagy kevesebb IV.c)
			több	egyenlő vagy kevesebb	több (0,5 μg Se jelenlétében)	Se távollétében	0,5 g Se jelenlétében
F^-	1	1 : 2 000	Ø	Ø	színtelen	színtelen	vil.sárga, ill. sárga
Cl^-	10	>20 000	Ø	Ø	sárga	,,	sárga
ClO_4^-	25	>50 000	Ø	Ø	,,	,,	,,
Br^-	10	>20 000	Ø	Ø	,,	,,	,,
J^-	10	>20 000	Ø	Ø	—	,,	,,
SO_4^{2-}	3	1 : 60 00	fehér csapadék	zavarosodás, ill. Ø	színtelen	,,	vil. sárga, ill. sárga
$S_2O_5^{2-}$	2	1 : 4 000	,,	Ø	,,	,,	,,
$S_2O_3^{2-}$	0,02	1 : 40	,, ill. Ø	Ø	,,	,,	sárga
SCN^-	10	>20 000	Ø	Ø	sárga	,,	,,
Te(IV)*	2	1 : 4 000	fehér zavarosodás	Ø	,,	,,	,,
NO_3^-	50	>100 000	Ø	Ø	,,	,,	,,
PO_4^{3-}	3	1 : 6 000	fehér zavarosodás	zavarosodás, ill. Ø	színtelen	,,	vil. sárga ill. sárga
$B_4O_7^{2-}$	4	1 : 8 000	,,	Ø	,,	,,	,,
Oxalát	1	1 : 2 000	fehér csapadék	zavarosodás, ill. Ø	,,	,,	,,
Tartarát	10	>20 000	Ø	Ø	sárga	,,	sárga
NH_4^+	50	>100 000	Ø	Ø	,,	,,	,,
Ba^{2+}	10	>20 000	Ø	Ø	,,	,,	,,
Ti(IV)	1	1 : 2 000	fehér zavarosodás	csaknem Ø	nem észlelhető	,,	vil. sárga, ill. sárga
V(IV)	1	1 : 2 000	kék	kék	,,	,,	sárga
V(V)	0,1**	1 : 200	barnás ibolya csapadék	rózsaszín	,,	,,	,,
	0,005	1 : 10	,, ill. színtelen	,,	,,	,,	,,
Cr(III)	0,1***	1 : 200	zöldes csapadék	ibolyaszín	színtelen	,,	,,
	0,01**	1 : 20	,,		,,	,,	,,
	0,01	1 : 20	,,		,,	,,	,,

* Előzetesen kiizzítva.
** 0,2 ml 0,1 mól/l komplexon (III) jelenlétében.
*** 0,2 ml 0,1 mól/l komplexon (III) jelenlétében előzetesen felforralva.

I.		II.	III.		IV.		
Vizsgált ion és maximális mennyisége mg-ban)		A Se(IV) és a vizsgált ion aránya	A vizes fázisban észlelt jelenség (Se jelenlétében vagy távollétében)		A toluolos fázis színe		
			ha a zavaró ion mennyisége a megadottnál				
			III.a)	III.b)	IV.a)	egyenlő vagy kevesebb	
						IV.b)	IV.c)
			több	egyenlő vagy kevesebb	több (0,5 μg Se jelenlétében)	Se távollétében	0,5 μg Se jelenlétében
Mo(VI)	1**	1 : 2 000	fehér zavarosodás	∅	színtelen	színtelen	vil. sárga, ill. sárga
	0,1	1 : 200	,,	∅	,,	,,	,,
V(VI)	1**	1 : 2 000	,,	∅	,,	,,	,,
	0,1	1 : 200	,,	fehéren opálos	,,	,,	,,
Mn(II)	1	1 : 2 000	világos rózsaszín zavarosodás	csaknem ∅	csaknem színtelen	,,	sárga
Fe(III)	1**	1 : 2 000	barnás ibolya	sárga	nem észlelhető	,,	,,
	0,01	1 : 20	,,	rózsaszín	,,	,,	,,
Co(II)	10	>20 000	rózsaszín	rózsaszín	sárga	,,	,,
Ni(II)	10	>20 000	zöld	zöldes	világos sárga	,,	,,
Cu(II)	1**	1 : 2 000	mélykék	kék	színtelen	,,	vil. sárga, ill. sárga
	0,1	1 : 200	kék	csaknem ∅	,,	,,	sárga
Ag(I)	0,1	1 : 200	ibolya csap.****	fehér zavarosodás****	nem észlelhető	,,	,,
Zn(II)	10	>20 000	∅	∅	sárga	,,	,,
Hg(II)	0,1**	1 : 200	sárgás csap.	∅	nem észlelhető	,,	,,
	0,1	1 : 200	,,	fehér zavarosodás	,,	,,	vil. sárga, ill. sárga
Al(III)	10	>20 000	∅	∅	sárga	,,	sárga
Pb(II)	10	>20 000	∅	∅	,,	,,	,,
U(VI)	1	1 : 2 000	sárga csapadék	csaknem ∅	nem észlelhető	,,	,,

** 0,2 ml 0,1 mól/l komplexon (III) jelenlétében.
**** A reagenst kloridként használtuk.

csövéhez szorítunk. Ezután a csapos tölcsérkén keresztül óvatosan 5 ml koncentrált kénsavat csurgatunk a lombikba, és megkezdjük a desztillációt. A bróm átdesztillálása után a kémcsövet lesüllyesztjük, és a desztillációt folytatva néhány csepp desztillátummal a hűtőt átmossuk. A desztillátumot az előbbiek szerint vizsgáljuk.

E megoldással 0,1 μg szelén még kimutatható.

A továbbiakban számos, a korábbi vizsgálatokban zavaró ion mellett próbáltunk 0,5 μg szelént kimutatni. Zavaró hatást nem tapasztaltunk még pl. $5 \cdot 10^5$-szörös mennyiségű vas vagy réz jelenlétében sem. Megemlítjük, hogy a szelén oxidáló tulajdonságú anyagok mellől is ledesztillálható, ha az alkalmazott bromid a redukcióhoz is elegendő. (Ebben az esetben természetesen több hidroxil-ammónium-kloridot és nátrium-acetátot kell alkalmazni, és célszerű az oldatot a reagens elegyítése előtt megmelegíteni, majd lehűteni. Nem jelent veszélyt, ha a desztillátum időlegesen elemi brómot is tartalmaz, mert az adott körülmények között a $SeBr_4$ már teljesen hidrolizál.) Redukáló anyagok esetén a bróm mennyiségét kell növelni. (Esetleg néhány csepp elemi brómot alkalmazunk.) E megoldással sikerült pl. 10^5-szörös mennyiségű tioszulfát mellett is kimutatni a szelént.

Az elemi bróm jelenléte egyébként kizárja az arzén desztillációját, tehát zavarását is.

A használt kémszereknek természetesen szelénmentesnek kell lenni. A tömény kénsavat szükség esetén a következőképpen lehet a szelénszennyeződéstől megszabadítani: 0,5 l tömény kénsavat 250 ml vízzel hígítunk, hozzáadunk néhány ml bróm-hidrogént (vagy esetleg néhány g kálium-bromidot) és néhány csepp brómot. Az elegyet kénsavgőzök megjelenéséig hevítjük, lehűlés után az eljárást megismételjük. Ezután 50—60 ml vízzel és néhány ml tömény hidrogén-peroxid-oldattal ismét hígítjuk, majd hevítjük. A tömény hidrogén-peroxidos kezelést is megismételjük, majd utolsó alkalommal az elegyet a kénsavgőzök megjelenése után még 10—20 percig hevítjük. Ez a kénsav már biztosan szelén- és halogénmentes.

Befejezésül megemlítjük, hogy [mivel tömény kénsavas közegben, különösen bromid és bróm jelenlétében valamennyi szervetlen szelénvegyület Se(IV)-gyé alakul[5]] a desztillációt követő kimutatás egységes és általános szelénkimutatás. Így pl. szelenátnál a közvetlen kimutatás (részleges redukció miatt) kb. 1 mg/ml koncentrációnál pozitív (tehát a módszer a szelenát szelenittartalmának kimutatására is alkalmas), mindkét típusú desztilláció után azonban a szelenát-szelén kimutatásának érzékenysége a szelenit-szelénével tökéletesen megegyezik.

Összefoglalás

Ismertettük a Se(IV) közvetlen kimutatására kidolgozott módszerünket és a zavaró hatások részletes vizsgálatát. A módszer alapja, hogy a Se(IV)—3,3'-diamino-benzidin reakció termékét $p_H = 6-8$-nál toluollal kirázzuk, és a toluolos fázis színét észleljük. A kimutatás határa: 0,05 μg Se/ml, $p_H = 7{,}3$. A — főleg gyakorlati szempontból hátrányos — zavaró hatások kiküszöbölésére két fajta, egy egyszerűbb és egy érzékenyebb, $SeBr_4$ formájában történő mikrodesztillációs módszert ismertetünk. A módszer szelénre specifikus és igen érzékeny.

[5] *E. Schulek, L. Barcza :* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

Angaben zum Nachweis des Selens mittels 3,3'-Diaminobenzidins. *L. Barcza*

Die Nachweismöglichkeiten des Selens mittels Diaminobenzidins wurden eingehend untersucht. Zur Trennung bzw. Isolierung des Selens aus anorganischen Verbindungen bzw. Gemischen wurden zwei Destillationsverfahren ausgearbeitet. Nach dem Destillierverfahren wurde das Selen als eine Selen-Diaminobenzidin-Verbindung durch Ausschütteln mit Toluol angereichert. Die Toluollösung dieser Selenverbindung ist zitronengelb. Die Methode ist für Selen spezifisch und sehr empfindlich.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. X. 19.

Szintetikus lineáris polimerek, X.*

Ricinolsavtartalmú telítetlen poliészterek és kopolimerjeik

KŐMŰVES FRIGYESNÉ és GÉCZY ISTVÁN**

A telítetlen poliésztergyanták nagyjából az utóbbi másfél évtizedben terjedtek el. Az iparilag értékes telítetlen poliésztergyanták poli-(dietilénglikol-maleát)-ok, amelyek többnyire sztirollal vannak kopolimerizálva.

Elvileg etilénglikol is alkalmazható bifunkciós alkoholként, azonban a poli(-etilénglikol-maleát)-ból sztirol komonomerrel készült gyanta[1] ipari felhasználásra nem vált be, egyrészt a nyert termék ridegsége és törékenysége, másrészt a telítetlen poliészter és a komonomer kölcsönös oldékonyságának kedvezőtlen volta miatt. A legtöbb telítetlen poliésztergyanta ugyanis a láncok közötti jelentős szekunder erők fellépése és a láncok részleges rendezettsége miatt szobahőmérsékleten nagyon viszkózus, csaknem szilárd, monomerekben rosszul — vagy egyáltalán nem — oldódó anyag. Az etilénglikol helyettesítése dietilénglikollal, illetőleg a maleinsavanhidrid egy részének helyettesítése ftálsavanhidriddel[2, 3] csökkenti a kialakuló gyanta rendezettségét. Így a kiindulási komponensek minőségének és arányának célszerű megválasztásával az előzőkben vázolt kedvezőtlen sajátságokat tetszés szerinti mértékben ki lehet kapcsolni.

A gyanta végső térhálós szerkezetének kialakítása szempontjából jelentős a komonomer minősége és mennyisége, valamint a kopolimerizációs körülmények megfelelő megválasztása is[3, 4].

Komonomerként — főként gazdasági okokból — általában sztirolt alkalmaznak, metil-metakrilátot — amely egyes szerzők szerint sokkal lassabban kopolimerizálódik[5] — ritkábban. Újabban kimutatták, hogy a kettő 1 : 1 arányú elegyét alkalmazva komonomerként, a nyert termék mechanikai sajátságai felülmúlják mind a sztirol, mind a metil-metakrilát komonomerrel készült termék sajátságait[6].

Kísérleti rész

Kísérleteink során célul tűztük ki etilénglikol felhasználásával olyan telítetlen poliésztergyanta előállítását, melyben a láncok részleges rendezettsége csak kismértékű, s ennek következtében a szekunder erők gyengébbek, és így a gyanta a szokásos monomerekben, főként sztirolban jól oldódik. Fenti célt azáltal kívántuk elérni, hogy a maleinsavanhidridből (dikarbonsav) és etilénglikolból (dialkohol) készült telítetlen poliésztergyanta molekulájába ricinolsavat (oxisav) építettünk be. Ezzel a módosítással valóban el lehetett érni, hogy a

* IX. közlemény : *Somogyi Á., Géczy I.* és *Dobó J.*: Magy. Tud. Akad, Kém. Oszt, Közl. *14.* 277. 1960. Német nyelven: Per. Polytechn. (Ch), *5.* 25. 1961.

** Budapest, Textilipari Kutató Intézet.

[1] *C. Ellis :* U. S. P. 2,195.362. 1936.

[2] *R. Hill.* and *E. E. Walker :* J. Pol. Sci., *3.* 609. 1948.

[3] *Rusznák I., GéczyI.* és *Répási M. :* M. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., *8.* 247. 1957.

[4] *E. E. Parker* and *E. W. Moffett :* Ind. Eng. Chem., *46.* 1615. 1954.

[5] *S. S. Feuer* és munkatársai: Ind. Eng. Chem., *46.* 1644. 1954.

[6] *A. L. Smith* and *J. R. Louvry :* Mod. Plastics, *35.* 134, 1958.

keletkező gyanta tulajdonságai a kívánt irányba tolódjanak el. Kísérleteink során azt is megvizsgáltuk, hogy a telítetlen poliészter molekulájába beépített ricinolsav mennyiségének változtatása miként befolyásolja a térháló kialakulását, valamint a végső térhálós termék mechanikai tulajdonságait.

Kísérleteinkhez kétféle ricinolsavat használtunk:

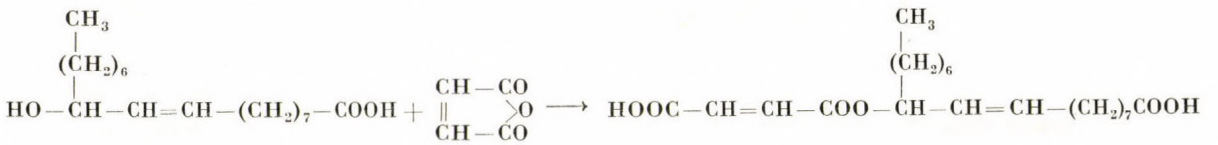
1. Technikai ricinolsavat: ricinusolaj szappanosításakor nyert zsírsavakból 1 : 1 metanolos oldatban hűtéssel kifagyasztottuk a telített zsírsavakat, és az így visszamaradó kb. 92% ricinolsavat tartalmazó elegyet használtuk a telítetlen poliészterek készítésére. Az így nyert technikai ricinolsav jódszáma 92—93, savszáma 193 volt.

2. Tisztított ricinolsavat: az 1. alatti terméket folyadék—folyadék extrakciós módszerrel tovább tisztítottuk, majd a ricinolsav ólom- és báriumsóinak szelektív oldhatóságán alapuló és e fémszappanok átkristályosításával történő tisztítást alkalmaztuk[7]; az így nyert ricinolsav jellemzői: jódszáma 85,7, savszáma 186, n^{21}: 1,4731.

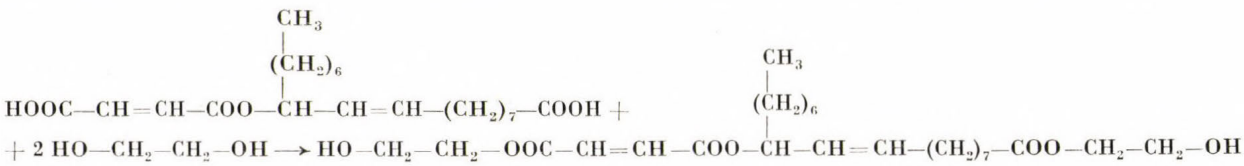
Miután vizsgálataink során a különféleképpen tisztított ricinolsavból készült végtermékek tulajdonságai gyakorlatilag egyformák voltak, kísérleteinkhez az 1. módszerrel előállított technikai ricinolsavat használtuk.

A továbbiakban ricinolsavból, maleinsavanhidridből és etilénglikolból poliésztert készítettünk a kiindulási anyagokra számított 4,8, 9,2, 13,4, 16,8, 21,2, 26,3, 31,0 és 34,7 súlyszázalék ricinolsavtartalommal. A ricinolsav kiindulási mólszázaléka ennek megfelelően 1,4, 2,64, 3,92, 5,1, 6,8, 8,7, 10,6 és 12,5 százalék volt. A maleinsavanhidridnek és az etilénglikolnak az aránya az összes esetben ekvimolekuláris volt. A poliésztert három lépcsőben készítettük:

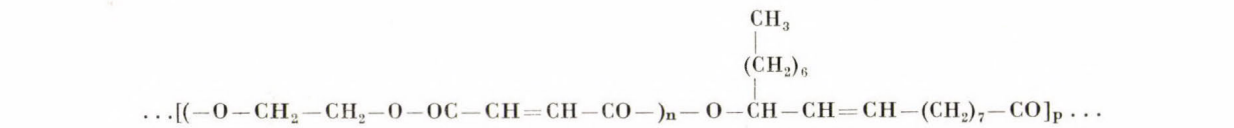
1. A ricinolsavat 120°-on visszafolyó hűtővel reagáltattuk maleinsavanhidriddel:



2. Az így kapott észter-dikarbonsavat fölös etilénglikollal kondenzáltuk 160°-on nitrogénáramban:



3. Végül további maleinsavanhidrid hozzáadása után a kondenzációt ugyancsak 160°-on nitrogénáramban 40-es savszám eléréséig folytattuk. Az így kialakuló makromolekula képlete az alábbi:



Kísérleteink szerint a beépített ricinolsavtartalom növekedésével a poliésztergyanták viszkozitása csökkent.

[7] *Beilsteins* Handbuch der Org. Chemie, Bd. III. 385. o.

A csak maleinsavanhidridből és etilénglikolból készült telítetlen poliésztergyanta, — mely sztirollal gyakorlatilag nem elegyedik — a ricinolsav beépítése folytán, a beépített ricinolsavtartalom növekedésével mindinkább oldhatóvá válik sztirolban. Az 1. táblázat — kísérleteink alapján — a még éppen elegyedő gyanta—sztirol-elegyösszetételeket mutatja a gyanta ricinolsavtartalmának függvényében.

A nyert telítetlen poliésztereket 70:30 súlyarányban különféle monomerekkel kopolimerizáltuk iniciátor—aktivátor-rendszerek jelenlétében. A következő monomereket alkalmaztuk:

sztirol,
metil-metakrilát,
sztirol—metil-metakrilát 1:1 súlyarányú elegye,
metil-akrilát,
etil-akrilát,
akril-nitril.

Azonos mennyiségű iniciátor—aktivátor jelenlétében (0,5 súly% $\sim 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mól/l dibenzoil-peroxid és 0,125 súly% $\sim 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ mól/ l dimetil-anilin) az egyes komonomerekkel a 26,3, illetve 34,7 súly% ricinolsavtartalmú poliésztergyanta zselatinálódási ideje szobahőmérsékleten a 2. táblázatban látható:

A telítetlen poliészterbe épített ricinolsav mennyiségének növelésével lassul a kopolimerizáció. Csökken a kopolimerizáció sebessége akkor is, ha a sztirolt más monomerrel helyettesítjük.

Iniciátorként 1-oxi-ciklohexil-hidroperoxid-1-et is kipróbáltunk.

A 26,3 súly-% ricinolsavtartalmú poliészterek zselatinálódási idejét sztirol és metil-metakrilát monomerekkel 1-oxi-ciklohexil-hidroperoxid-1 és kobalt-naftenát iniciátor—aktivátor-rendszerrel az iniciátor, illetőleg az aktivátor mennyiségének, valamint a hőmérsékletnek a függvényében a 3. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Etilénglikol—maleát-gyanták oldhatósága sztirolban a beépített ricinolsav mennyiségének függvényében

Súly-% ricinolsav	Gyanta mennyisége, súlyrész	Sztirol mennyisége, súlyrész
0	98—99	1—2
4,8	92—94	6—8
9,2	79—80	20—21
13,4	67—69	31—33
16,8	57—60	40—43
>44,7	minden arányban elegyednek	

2. táblázat

26,3, illetve 34,7 súly-% ricinolsavtartalmú telítetlen poliészter-gyanta zselatinálódási idejének függése az alkalmazott komonomertől

(Hőfok: 22 C° poliészter—komonomer arány 70 : 30, iniciátor: 0,5 súly-% dibenzoil-peroxid, aktivátor: 0,125 súly-% dimetil-anilin)

Monomer	Zselatinálódási idő, perc	
	26,3 súly-%	34,7 súly-%
Sztirol	40	89
Metil-metakrilát	65	95
Sztirol—metil-metakrilát (1 : 1)	68	101
Metil-akrilát	87	100
Etil-akrilát	122	162
Akril-nitril	144	185

3. táblázat

A zselatinálódási idő függése az iniciátor és az aktivátor mennyiségétől, valamint a hőmérséklettől

(26,3 súly-% ricinolsavtartalmú poliészter, komonomer: sztirol, illetve metil-metakrilát, iniciátor: CHHP*, aktivátor: Co-naftenát, hőfok: 22 C°, illetve 37,5 C°)

Iniciátor: CHHP	Aktivátor: súly-% kobalt-naftenát	Zselatinálódási idő, perc			
		Sztirollal		Metil-metakriláttal	
		22 C°	37,5 C°	22 C°	37,5 C°
1,5 súly-%	0,25	6	4	51	21
$\sim 1{,}42 \cdot 10^{-2}$	0,125	8	6	82	28
mól/l	0,0625	24	15	103	54
1,0 súly-%	0,25	10	8	58	25
$\sim 0{,}95 \cdot 10^{-2}$	0,125	24	11	103	36
mól/l	0,0625	80	36	161	61

* A továbbiakban
CHHP = 1-oxi-ciklohexil-hidroperoxid-1
Bz_2O_2 = dibenzoil-peroxid
DMA = dimetil-anilin

A zselatinálódási és keményedési idő sztirol komonomer esetén azonos mennyiségű iniciátor—aktivátor alkalmazásával (1 súly-% CHHP és 0,0625 súly-% kobalt-naftenát), 22 C°-on a poliészter ricinolsavtartalmának függvényében a 4. táblázatban látható.

A zselatinálódási idő változását a poliészter ricinolsavtartalmának függvényében, sztirol—metil-metakrilát- (1 : 1) eleggyel, állandó mennyiségű Bz_2O_2—DMA iniciátor—aktivátor jelenlétében, az 5. táblázat adatai illusztrálják.

4. táblázat

A zselatinálódási és keményedési idő függése a ricinolsavtartalomtól CHHP—*kobalt-naftenát iniciátor—aktivátor-rendszer jelenlétében*

(Komonomer: sztirol, hőfok: 22 C°, iniciátor: 1 súly-% CHHP, aktivátor: 0,0625 súly-% Co-naftenát)

Ricinolsav-tartalom, súly-%	Zselatinálódási idő, perc	Keményedési idő, perc
13,4	27	45
16,8	33	65
23,3	59	120
33,7	105	300

5. táblázat

A zselatinálódási idő függése a ricinolsavtartalomtól Bz_2O_2—DMA-*es iniciálás esetén*

(Komonomer: sztirol—metakrilát 1 : 1; hőfok: 22 C°, illetve 30 C°; iniciátor: 0,5 súly-% Bz_2O_2, aktivátor: 0,125 súly-% DMA)

Ricinolsav-tartalom, súly-%	Zselatinálódási idő, perc	
	22 C°	30 C°
21,2	43	37
26,3	68	52
31,0	82	76
34,7	101	92

A 3., 4. és 5. táblázatok eredményei mindenben megfeleltek a várakozásnak, ezért bővebb értelmezésre nem szorulnak. A 2. és 4., illetve 4. és 5. táblázatok összevetéséből kitűnik, hogy az alkalmazott két iniciátor—aktivátor-rendszer hatása között nincs számottevő különbség.

Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Szobahőmérsékleten 70 súlyrész gyanta : 30 súlyrész monomer arányú eleggyel Bz_2O_2—DMA iniciátor—aktivátor-rendszer jelenlétében tömböket készítettünk, melyeket 16 óráig 80 C°-on, majd 5 óráig 120 C°-on utóhőkezeltünk. A tömbökből mechanikai megmunkálással próbadarabokat készítettünk. Ezeken a következő vizsgálatokat végeztük:

ütőhajlító szilárdság (Dynstat),
hajlítószilárdság (Dynstat),
keménység (Brinell),
nyomószilárdság.

0,5 súlyszázalék Bz_2O_2 és 0,125 súly-% DMA iniciátor—aktivátor-rendszerrel 26,3 súly-% ricinolsavtartalmú gyantával készített kopolimer tömbök mechanikai tulajdonságainak változása az alkalmazott komonomer függvényében a 6. táblázatban látható.

Mint látható, a legjobb mechanikai tulajdonságokat ennél az összetételű telítetlen poliészter-gyantánál is 1 : 1 sztirol—metil-metakrilát komonomerelegy alkalmazásával lehet elérni.

6. táblázat

Ricinolsavtartalmú telítetlen poliészter-öntőgyanták mechanikai tulajdonságainak függése az alkalmazott komonomer minőségétől
(Ricinolsavtartalom: 26,3 súly-%, iniciátor: 0,5 súly-% Bz_2O_2, aktivátor: 0,125 súly-% DMA, hőmérséklet 22 C°, gyanta—monomer arány: 70 : 30)

Monomer	Ütőhajlító szilárdság, cm kg/cm²	Hajlító-szilárdság, kg/cm²	Nyomó-szilárdság, kg/cm²	Birnell-keménység, kg/cm²
Sztirol	8,3	158	1628	1520
Metil-metakrilát	9,8	—	2500	750
Sztirol : metil-metakrilát 1 : 1	9,91	196,4	2475	—
1 súly-% CHHP és 0,0625 súly-% Co-naftenát iniciátor—aktivátor-rendszerrel sztirol komonomerrel a következő értékeket kaptuk:				
Sztirol	5,7	136	1613	1240

A mechanikai tulajdonságok változását a telítetlen poliésztergyanta ricinolsavtartalmának függvényében 1 súly-% CHHP és 0,0625 súly-% kobalt-naftenát iniciátor—aktivátor-rendszerrel 70 : 30 gyanta : sztirol összetételű mintán a 7. táblázat mutatja.

7. táblázat

Telítetlen poliészter-öntőgyanták mechanikai tulajdonságainak függése a gyanta ricinolsavtartalmától
(gyanta—komonomer arány 70 : 30, komonomer: sztirol, hőmérséklet: 22 C°, iniciátor: 1 súly-% CHHP, aktivátor: 0,0625 súly-% Co-naftenát)

Ricinolsav-tartalom, súly-%	Ütőhajlító szilárdság Dynstat szerint, cm kg/cm²	Hajlítószilárdság Dynstat szerint, kg/cm²	Nyomószilárdság, kg/cm²
4,8	1,7	109	—
9,2	5,0	—	—
13,4	8,3	148	854
16,8	8,9	118	—

A 8. táblázat ugyancsak a mechanikai tulajdonságok változását mutatja a ricinolsavtartalom függvényében, de 30% sztirol : metil-metakrilát-monomer 1 : 1 arányú elegyével 0,5 súly-% Bz_2O_2 és 0,125 súly-% DMA iniciátor—aktivátor-rendszer jelenlétében nyert tömbön.

8. táblázat

Telítetlen poliészter-öntőgyanták mechanikai tulajdonságainak függése a gyanta ricinolsavtartalmától
(Komonomer: 1 : 1 sztirol—metil-metakrilát-elegy, hőfok: 22 C°, iniciátor: 0,5 súly-% Bz_2O_2, aktivátor: 0,125 súly-% DMA, gyantamonomer: 70 : 30 súlyrész)

Ricinolsav, súly-%	Ütőhajlító szilárdság Dynstat szerint, cm kg/cm²	Hajlító-szilárdság Dynstat szerint, kg/cm²	Nyomószilárdság, kg/cm²
21,2	10,68	234,5	2620
26,3	9,91	196,4	2475
31,0	8,36	171,7	2220
34,7	5,34	142,6	2100

A 7. és 8. táblázatból kitűnik, hogy a legjobb mechanikai tulajdonságú gyanta kb. 20 súly-% ricinolsav beépítésével állítható elő.

Ricinolsavtartalmú poliésztergyantából üvegszövet felhasználásával rétegelt műanyagot is készítettünk. A gyanta : monomer arány 70 : 30% volt, iniciátorként 0,5% Bz_2O_2-t, aktivátorként 0,125% DMA-t használtunk. Az üvegszövet kb. 5 mikron vastagságú elemi szálból készült 0,2 mm vastag vászon szövésű textil volt, melynek 1 cm²-ére 10 vetülék és 10 láncfonal esett.

A rétegelt anyag gyantatartalma 40 ± 5% volt. A rétegezést üveglapok között kb. 0,2 atm nyomással végeztük. Az utókeményítés 16 órás 80°-os, majd 5 órás 120°-os hőkezeléssel történt. A rétegelt lapok mechanikai tulajdonságainak változását az alkalmazott monomer függvényében a 9. táblázatban mutatjuk be.

9. táblázat

Üvegszövedékkel rétegelt ricinolsavtartalmú telítetlen poliészter-gyanta mechanikai tulajdonságainak függése az alkalmazott komonomertől
(Gyanta—komonomer: 70% : 30%, hőfok: 22 C°, iniciátor: 0,5% Bz_2O_2, aktivátor: 0,125% DMA, rétegelt anyag kopolimertartalma: 40 ± 5%, üvegszál ∅: 5 μ)

Monomer	Dynstat ütőhajlító szilárdság, cm kg/cm²		Dynstat hajlító, szilárdság, kg/cm²		Brinell-keménység, kg/cm²	
	26,3 s.-%	34,7 s.-%	26,3 s.-%	34,7 s.-%	26,3 s.-%	34,7 s.-%
	ricinolsavtartalmú gyantával					
Sztirol	58,5	53,66	5220	5834	2610	2512
Metil-metakrilát	58,0	—	—	—	2380	2004
Metil-akrilát	48,0	54,4	—	—	3050	2755
Etil-akrilát	53,2	48,5	—	—	2010	1830
Akril-nitril	48,2	81,0	—	—	2760	2030
1 súly-% CHHP és 0,0625 súly-% kobalt-naftenát iniciátor—aktivátor-rendszer jelenlétében a következő értékeket kaptuk:						
Sztirol	53,5	50,66	3960	5660	2240	1910

A kísérletek végrehajtása

A poliésztergyanták készítéséhez telített zsírsavmentes kb. 92%-os ricinolsavat, p. a. maleinsavanhidridet és 196—197 C° forrpontú etilénglikolt használtunk. A ricinolsav hidroxilcsoportjait először 120°-on maleinsavanhidriddel észterezték, majd hozzáadtuk az etilénglikolt. Az észterezést 160°-on, lúgos pirogallololdattal oxigénmentesített és koncentrált kénsavval szárított nitrogéngázban végeztük a savszám eltűnéséig, végül hozzáadva a még szükséges maleinsavanhidridet azonos körülmények között folytattuk a reakciót 40-es savszám eléréséig. A kopolimerizációhoz frissen desztillált monomereket használtunk. Az iniciátort a monomerben, az aktivátort a gyantában oldottuk. A zselatinálódási időket az összeöntés pillanatától számítottuk. Az elegyeket 5 ml-es ampullákba öntöttük. A zselatinálódási időt a *Matsui* által alkalmazott módszerrel[8] határoztuk meg.

[8] *E. Matsui*: J. Soc. Chem. Ind. Suppl. Vol. *46*. 171. 1943.

Az iniciátorként használt benzoil-peroxidot és 1-oxi-ciklohexil-hidroperoxid-1-et p. a. minőségben kétszer átkristályosítva használtuk, a dimetil-anilint p. a. minőségben, frissen vákuumdesztillálva alkalmaztuk. A Co-naftenát 5%-os volt kobalttartalomra nézve, sztirolban oldva alkalmaztuk.

Szerzők köszönetüket fejezik ki a kísérletek egy részében történt közreműködéséért *Madarász Ilona*, *Eszes Lajos*, *Fóner Ibolya*, *Strausz Tamás* és *S. Telekes Mária* vegyészmérnököknek, akiknek szigorlati munkáját fenti témakör képezte. Köszönet illeti továbbá *Balló Rudolf* egyetemi tanárt a munka során tanúsított jóindulatú érdeklődéséért. Végül szerzők köszönetüket fejezik ki *Hardy Gyula* tanszékvezető docensnek a munka befejezésének lehetővé tételéért.

Összefoglalás

Etilénglikolból és maleinsavanhidridből ricinolsav beépítésével olyan telítetlen poliésztert állítottunk elő, mely a különböző monomerekkel — de főként sztirollal — jól elegyíthető. Az ilyen elegyek iniciátor—aktivátor-rendszerekkel szobahőmérsékleten keményednek. A mechanikai tulajdonságok vizsgálata azt mutatta, hogy optimális mechanikai sajátságú terméket akkor kapunk, ha a gyanta kb. 20% ricinolsavat tartalmaz és a komonomer sztirol—metil-metakrilát 1 : 1 arányú elegye.

Synthetische lineare Polymere, X. Rizinolsäure enthaltende ungesättigte Polyesterharze und ihre Copolymere. *E. Kőműves* und *I. Géczy*

Mit dem Einbau von Rizinolsäure wurde aus Äthylenglykol und Maleinsäureanhydrid ein ungesättigter Polyester hergestellt, welcher mit Monomeren, vorzugsweise mit Styrol gut mischbar ist. Derartige Gießharze härten bei Zimmertemperatur mit Hilfe von Initiator—Aktivator-Systemen. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zeigte, daß man Produkte mit optimalen mechanischen Eigenschaften jeweils dann erhält, wenn das Harz beinahe 20% Rizinolsäure enthält und das Comonomer eine Mischung von Styrol-Methylmethacrylat (1 : 1) ist.

Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag és Gumiipari Tanszéke.

Érkezett: 1962. X. 21.*

* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya Közleményei című folyóirat szerkesztőségének 1960. IX. 14-én beküldve. A Közlemények profilváltozása miatt jelenik meg a Magyar Kémiai Folyóiratban.

Zsíralkohol-szulfát kvantitatív meghatározása adszorpciós polarográfia segítségével

PÉTER FERENC*, PALKÓ ISTVÁN** és LŐRINC ANDOR**

A polarográfia segítségével — mint ismeretes — gyorsan, pontosan és egyszerűen meg lehet határozni minden olyan vegyületet, amely csepegő higanyelektródon redukálódik, illetve oxidálódik. E meghatározás kalibrációs diagram segítségével — megfelelő műszerezettség esetén — a klasszikus analitikai módszerekkel (titrálás, gyökcsoport-analízis stb.) szemben egyszerűbben és kényelmesebben megvalósítható. A klasszikus polarográfia redukálható, illetve oxidálható csoportokat tartalmazó vegyületek esetében ma már a mennyiségi és minőségi analízis elfogadott és széleskörűen alkalmazott módszerévé vált. A polarográfia nyújtotta analitikai előnyök felhasználása redukálható, illetve oxidálható csoportokat nem tartalmazó vegyületek esetében azonban ez ideig alig történt meg.

Ismeretes, hogy különböző polarográfiásan inaktív anyagok a csepegő higanyelektródon adszorbeálódnak, és az azon végbemenő redoxifolyamatokat ily módon befolyásolják. Ezt a jelenséget használják fel pl. redoxifolyamatoknál fellépő maximumok elnyomására. Egyes — csepegő higanyelektródon adszorbeálódó — anyagok maximumelnyomó képességükön túlmenően arra is képesek, hogy polarográfiásan aktív vegyületek hullámát módosítsák. Ez a hatás rendszerint mind a féllépcső-potenciál, mind a lépcsőmagassági adatok változására kiterjed[1–19].

* Textilipari Kutató Intézet.
** Központi Kolorisztikai Kutató Laboratórium.

[1] *N. V. Emelianova* and *J. Heyrovský*: Trans. Faraday Soc., *24*. 257. 1928.
[2] *J. Heyrovsky, M. Dillinger*: Coll. Chechoslov. Chem. Communs., *2*. 626. 1930.
[3] *T. A. Krjukova*: Zs. fiz. Him., *20*. 1179. 1946.
[4] *A. N. Frumkin, V. Levic*: Zs. fiz. Chim., *21*. 1183. 1947.
[5] *K. Wiesner*: Coll. Chechoslov. Chem. Communs., *12*. 594. 1947.
[6] *S. Fiala, K. Wiesner*: l. l. hivatkozást.
[7] *J. Heyrovský, F. Sorm, I. Forejt*: Coll. Chechoslov. Chem. Communs., *12*. 11. 1947.
[8] *J. Heyrovský*: Polarographie. Springer, Wien. 1941.
[9] *I. Vavruch*: Polarografická maxima v. teorii a praxi. Spich, Praha, 1949.
[10] *J. Heyrovský*: Chem. zvesti, *10*. 823. 1954.
[11] *K. Micka*: Chem. zvesti, *10*. 847. 1954.
[12] *J. Dvorák*: Chem. zvesti, *10*. 831. 1954.
[13] *I. M. Kolthoff, J. I. Waters*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *15*. 8. 1943.
[14] *J. Heyrovský, M. Mátyás*: Coll. Chechoslov. Chem. Communs., *16*. 455. 1951.
[15] *P. Zuamn*: Chem. zvesti, *8*. 789. 1954.
[16] *M. A. Loskarev, T. A. Krjukova*: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, *72*. 729. 1950.
[17] *M. A. Loskarev, T. A. Krjukova*: Z. Anal. Chim., *6*. 166. 1951.
[18] *A. N. Frumkin*: Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR, *85*. 373. 1952.
[19] *I. M. Kolthoff* and *C. Barnum*: J. Amer. Chem. Soc., *63*. 520. 1941.

E jelenség felhasználásával vizsgálatokat végeztünk egyes leuko-antrakinon-kénsavészter-származékok mennyiségi meghatározására[20]. Ezen vizsgálatok eredményeinek figyelembevételével kísérleteket kezdtünk a zsíralkohol-szulfát típusú vegyületek mennyiségi meghatározásának adszorpciós polarográfiás módszer segítségével történő megoldására.

A kísérletekhez olyan polarográfiásan aktív vegyületre volt szükségünk, amely széles p_H-tartományban jól definiált hullámot szolgáltat. Erre a célra — a korábbi tapasztalatok alapján — nitro-benzol metaszulfonsav-származékát tartottuk alkalmasnak.

A meta-nitro-benzol-szulfonsav (továbbiakban: metasav) — mint ismeretes — csepegő higanyelektródon savas és semleges közegben hidroxil-amin-származékká redukálódik. Alkalikus közegben másodlagos kémiai reakciók következtében kétlépcsős polarogramok képződnek. A keletkezett hullámok a teljes p_H-tartományban jól szerkeszthetők (féllépcső-potenciáljuk és lépcsőmagasságuk kellő pontossággal megállapítható)[21,22].

Metodika

A vizsgálatokhoz a következő anyagokat használtuk fel:

„Zsíralkohol-szulfonát" (Egyesült Vegyiművek: cetil- és oleilalkohol-szulfát 1 : 1 arányú keveréke),

Ludigol (Schuchardt: meta-nitro-benzol-szulfonsavas nátrium).

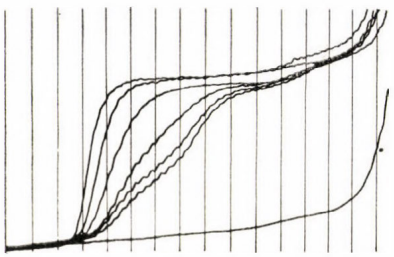
A p_H-függvény felvételéhez Britton—Robinson-puffereket alkalmaztunk.

A méréseket a magyar gyártmányú RADELKISZ-polarográffal végeztük, összehasonlító elektródként telített kalomelelektródot használtunk.

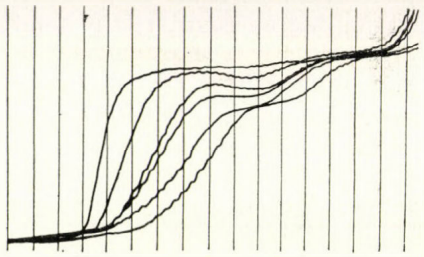
A mérések előtt a vizsgált oldatokból nitrogénárammal távolítottuk el az oxigént. Az oldatok erős habzása miatt a nitrogénátvezetést minimális sebességgel végeztük.

Mindenekelőtt elkészítettük a metasav polarogramjait, majd az oldatokhoz növekvő mennyiségben adagoltunk a zsíralkohol-szulfát törzsoldatából. A törzsoldatot ugyanazokban a pufferekben készítettük, mint amelyekben a metasavat oldottuk.

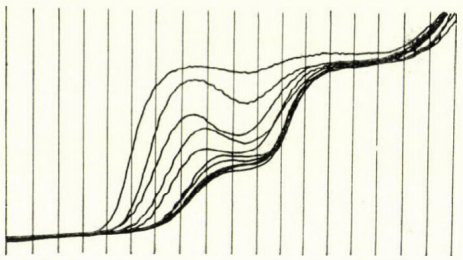
A különböző p_H-jú oldatokban kapott polarogramokból (1—5. ábra) a lépcsőmagasság és féllépcső-potenciál adatokból (1—5. táblázat), valamint a belőlük szerkesztett diagramokból (6—10. ábra) a következőket állapíthatjuk meg:*



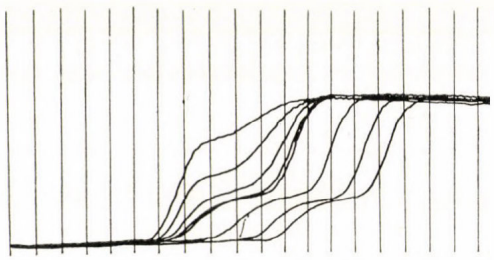
1. ábra
Zsíralkohol-szulfát hatása 3 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben



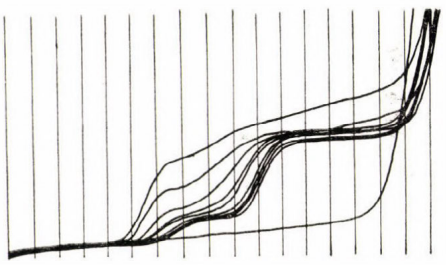
2. ábra
Zsíralkohol-szulfát hatása 5 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben



3. ábra
Zsíralkohol-szulfát hatása 7 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben



4. ábra
Zsíralkohol-szulfát hatása 9 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben



5. ábra
Zsíralkohol-szulfát hatása 11 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben

[20] *Péter F., Szabados I., Pályi Gy.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *27.* 163. 1961.

[21] *Péter F.:* Magy. Kém. Folyóirat, *65.* 129. 1959.

[22] *Péter F.* és *Szabados I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 145. 1962.

* Az 1—5. ábrán látható polarogramok balról jobbra az 1—5. táblázatban feltüntetett növekvő koncentrációknak felelnek meg. Az 1. és 5. ábrán láthatók a 3, illetve 11 p_H-jú Britton—Robinson-puffer alapoldatokban kapott polarogramok is.

1. táblázat

Zsíralkohol—szulfát-koncentráció hatása metasav lépcsőjére 3 pH-jú Britton—Robinson-pufferben

g/l	i^I		$E^I_{1/2}$	
	mm	μA	mm	V
0,0000	67	2,68	33	0,412
0,0099	64	2,56	38	0,475
0,0196	61	2,44	44	0,550
0,0291	58	2,32	54	0,675
0,0384	55	2,20	60	0,750
0,0476	53	2,12	65	0,812

2. táblázat

Zsíralkohol-szulfát-koncentráció hatása metasav lépcsőjére 5 pH-jú Britton—Robinson-pufferben

g/l	i^I		$E^I_{1/2}$		i^{II}		$E^{II}_{1/2}$	
	mm	μA	mm	V	mm	μA	mm	V
0,0000	71	2,84	38	0,475	3	0,12	107	1,337
0,0099	67	2,68	47	0,587	9	0,36	111	1,387
0,0196	64	2,56	56	0,700	11	0,44	116	1,450
0,0291	57	2,28	60	0,750	15	0,60	117	1,462
0,0384	50	2,00	68	0,850	17	0,68	120	1,500
0,0476	48	1,92	77	0,962	19	0,76	125	1,562

3. táblázat

Zsíralkohol-szulfát-koncentráció hatása metasav lépcsőjére 7 pH-jú Britton—Robinson-pufferben

g/l	i^I		$E^I_{1/2}$		i^{II}		$E^{II}_{1/2}$	
	mm	μA	mm	V	mm	μA	mm	V
0,0000	66	2,64	52	0,624	7	0,28	109	1,362
0,0099	53	2,12	56	0,700	11	0,44	110	1,375
0,0196	46	1,84	59	0,737	23	0,92	111	1,387
0,0291	37	1,48	63	0,787	26	1,04	111	1,387
0,0384	33	1,32	65	0,812	35	1,40	112	1,400
0,0476	29	1,16	70	0,855	36	1,44	113	1,412
0,0654	28	1,12	73	0,912	37	1,48	115	1,437
0,0909	26	1,04	73	0,912	38	1,52	116	1,450
0,1304	25	1,00	74	0,925	38	1,52	116	1,450
0,1666	24	0,96	74	0,925	38	1,52	116	1,450

4. táblázat

Zsíralkohol-szulfát-koncentráció hatása metasav lépcsőjére 9 pH-jú Britton—Robinson-pufferben

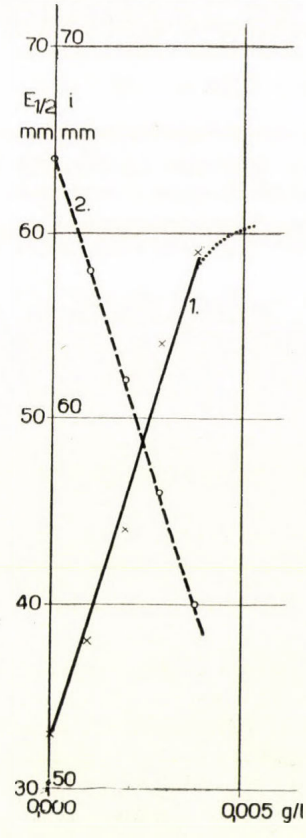
g/l	i^I		$E^I_{1/2}$		i^{II}		$E^{II}_{1/2}$	
	mm	μA	mm	V	mm	μA	mm	V
0,0000	40	1,60	67	0,837	14	0,56	102	1,275
0,0099	29	1,16	68	0,850	27	1,08	104	1,300
0,0196	27	1,08	71	0,987	29	1,16	111	1,387
0,0291	17	0,68	74	0,925	34	1,36	115	1,437
0,0384	15	0,60	78	0,975	37	1,48	117	1,462
0,0476	14	0,56	93	1,062	39	1,56	130	1,625
0,0654	13	0,52	105	1,312	40	1,60	145	1,818
0,0909	13	0,52	114	1,425	41	1,64	154	1,925

Amint a metasavat tartalmazó oldatokhoz növekvő mennyiségben zsíralkohol-szulfátot adagolunk, a metasav polarogramja fokozatosan módosul. Az eredeti nitrohullám felső része távolabbi potenciálra tolódik és az egylépcsős polarogramokból kétlépcsős polarogramokat kapunk. A koncentráció növelésével ez az eltolódás az eredeti nitrohullám mind nagyobb hányadát érinti. A zsíralkohol-szulfát koncentrációjának növelésével fokozatosan csökken az eredeti lépcső, és ugyanolyan arányban nő a távolabbi potenciálra eltolódott új lépcső. A zsíralkohol-szulfát koncentrációjának növekedésével párhuzamosan az összlépcsőmagasság kismértékben csökken.

5. táblázat

Zsíralkohol-szulfát-koncentráció hatása metasav lépcsőjére 11 pH-jú Britton—Robinson-pufferben

g/l	i^I		$E^I_{1/2}$		i^{II}		$E^{II}_{1/2}$	
	mm	μA	mm	V	mm	μA	mm	V
0,0000	62	2,48	55	0,687	30	1,20	83	1,037
0,0099	42	1,68	57	0,712	44	1,76	85	1,062
0,0196	26	1,04	58	0,725	56	2,24	91	1,132
0,0291	22	0,88	61	0,762	58	2,32	95	1,187
0,0384	21	0,84	62	0,775	60	2,40	97	1,212
0,0476	18	0,72	62	0,775	62	2,48	100	1,250
0,0654	17	0,68	63	0,787	62	2,48	101	1,262
0,0909	16	0,64	63	0,787	62	2,48	102	1,275
0,1304	16	0,64	63	0,787	61	2,44	103	1,287



6. ábra

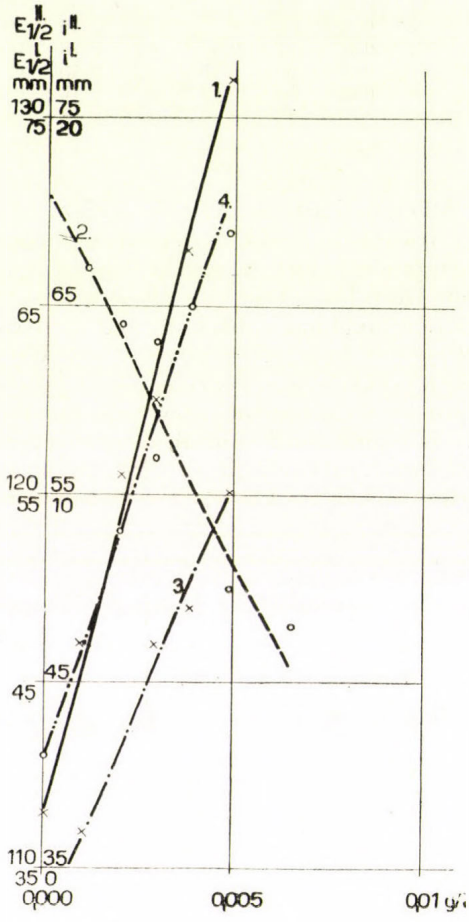
Féllépcső-potenciál és lépcsőmagasság változása a zsíralkohol-szulfát-koncentráció függvényében 3 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben

pH = 3, $E = 4 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $C = 0$, $D = 5$, $H = 40$ cm, hőmérséklet: 20 C°, $IR = 0-2{,}5$ V

1. féllépcső-potenciál
2. lépcsőmagasság

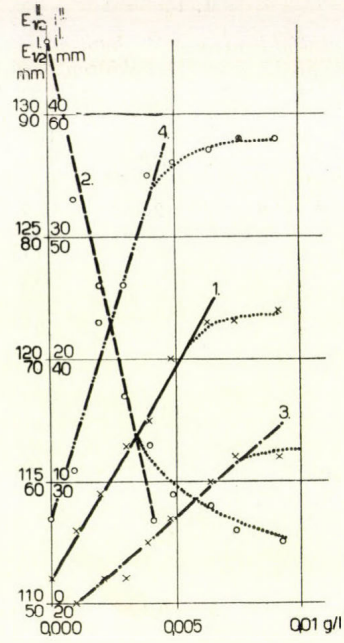
A kétlépcsős polarogram kialakulásával — az első és a második lépcső arányának eltolódásával — párhuzamosan a féllépcső-potenciálok is változnak. A zsíralkohol-szulfát növekvő mennyiségének hatására ugyanis, mind az eredeti első, mind a létrejött második hullám fokozatosan negatívabbra tolódik.

Jellemző a kapott polarogramokon, hogy míg savas tartományban az első lépcsőnek csak kis

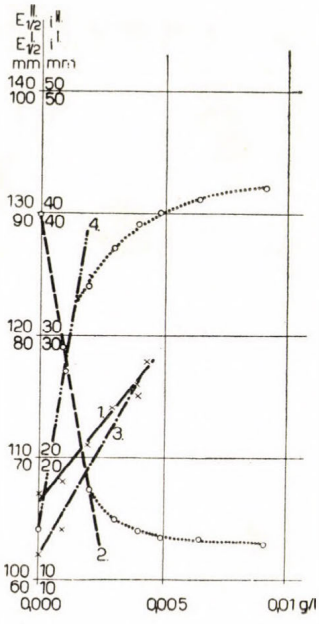


7. ábra
Féllépcső-potenciál és lépcsőmagasság változása a zsíralkohol-szulfát-koncentráció függvényében 5 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben
pH = 5, $E = 4 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $C = 0$, $D = 5$, $H = 40$ cm, hőmérséklet: 20 C°, $IR = 0-2{,}5$ V
1. alsó lépcső: féllépcső-potenciál
2. alsó lépcső: lépcsőmagasság
3. felső lépcső: féllépcső-potenciál

hányada tolódik át negatív potenciálra, addig a semleges, illetve az alkalikus tartomány felé haladva a második lépcső részesedése az összhullámmagasságban — a végállapotot tekintve — fokozatosan nő. Egyidejűleg jellemző módon alakulnak a lépcsőformák is. Míg savas tartományban az első lépcső eredeti meredeksége fokozatosan csökken, a lépcső mind nyújtottabbá válik, addig semleges, illetve alkalikus tartományban a lépcsők eredeti meredeksége nagyrészt változatlan marad. Ez egyben azt is jelenti, hogy semleges, illetve alkalikus tartományban a lépcsők szerkesztése és különösen a féllépcső-potenciál értékek megállapítása



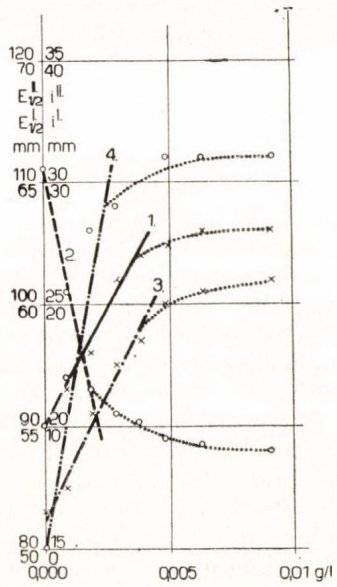
8. ábra
Féllépcső-potenciál és lépcsőmagasság változása a zsíralkohol-szulfát-koncentráció függvényében 7 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben
pH = 7, $E = 4 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $C = 0$, $D = 5$, $H = 40$ cm, hőmérséklet: 20 C°, $IR = 0-2{,}5$ V
1. alsó lépcső: féllépcső-potenciál
2. alsó lépcső: lépcsőmagasság
3. felső lépcső: féllépcső-potenciál
4. felső lépcső: lépcsőmagasság



9. ábra
Féllépcső-potenciál és lépcsőmagasság változása a zsíralkohol-szulfát-koncentráció függvényében 9 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben
pH = 9, $E = 4 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $C = 0$, $D = 5$, $H = 40$ cm, hőmérséklet: 20 C°, $IR = 0-2{,}5$ V
1. alsó lépcső: féllépcső-potenciál
2. alsó lépcső: lépcsőmagasság
3. felső lépcső: féllépcső-potenciál
4. felső lépcső: lépcsőmagasság

jóval egyszerűbben, illetve pontosabban elvégezhető, mint savas tartományban.

Már említettük, hogy míg savas tartományban csak kismértékben sikerül a lépcsőt kettébontani és egy hányadát távolabbi potenciálra tolni, addig a p_H növekedésével ez a lépcső-kettébontás a teljes lépcsőmagasság fokozódóan nagyobb hányadára terjed ki. Ezt a jelenséget, egyben az egész lépcső-



10. ábra
Féllépcső-potenciál és lépcsőmagasság változása a zsíralkohol-szulfát-koncentráció függvényében 11 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben
$p_H = 11$, $E = 6 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $C = 0$, $D = 5$, hőmérséklet 20 C°, Hg-nívó = 40 cm, $IR = 0-2{,}5$ V
1. alsó lépcső: féllépcső-potenciál
2. alsó lépcső: lépcsőmagasság
3. felső lépcső: féllépcső-potenciál
4. felső lépcső: lépcsőmagasság

kettébontás folyamatát a következőképpen értelmezhetjük.

A felületaktív anyag adszorbeálódik a csepegő higanyelektródon és azt bizonyos mértékig inaktiválja, illetve az elektród felületének egy részét az érkező depolarizátor (metasav) molekulái számára elérhetetlenné teszi. Ezért az eredeti hullám csökken. E blokkoló hatás azonban egy távolabbi potenciálon megszűnik, mivel a felületaktív anyag egy adott potenciál felett deszorbeálódik, és efölött a potenciál fölött már az összes — a csepegő elektródhoz érkező — molekula redukciója végbemehet. A felületaktív anyag blokkoló hatása, tehát a higanycsepp részbeni inaktiválása, kísérleti eredményeink szerint döntő mértékben a p_H függvénye. Míg savas tartományban ez a blokkoló hatás kis fokú, semleges, illetve alkalikus tartományban fokozatosan nagyobb mérvű. Míg 3 p_H-n a távolabbi potenciálra tolódott hullám csak kb. 20%-át teszi ki az eredeti hullámnak, addig 11 p_H-n ez az érték kb. 80%-ra nő.

Ugyancsak lényeges sajátossága a zsíralkohol-szulfát által létrehozott hullám-kettéválásnak, hogy a koncentráció növelésével a létrehozott effektus határértékhez tart. A polarogramokon és a diagramokon egyaránt jól látható, hogy a zsíralkohol-szulfát koncentrációjának növekedésével a változás mind a féllépcső-potenciál, mind a lépcsőmagasság tekintetében kezdetben lineáris és elég meredek, a koncentráció növelésével azonban konstans értékhez tart. Ez az jelenti, hogy az inaktiváló hatás, amely a higanycsepp felületét a depolarizátorra nézve blokkolja, nemcsak a p_H, de adott p_H-n a koncentráció függvényében is változik. A felületaktív anyag molekuláinak adszorpciója által létrehozott felületi borítottság csak a depolarizátor egy hányadának leválását tudja megakadályozni. Az adszorbeált réteg tehát nem zárja el teljesen a higany felületét, hanem — adott kristályos rendezettségben — módot nyújt a depolarizátor egy részének, hogy a higany felületét elérje. A p_H függvényében tapasztalt — fentebb már említett — azon sajátosság, hogy ez a borítottság a p_H növelésével fokozatosan nő, ily módon úgy is értelmezhető, hogy a kristályos szerkezet a p_H növelésével mind tömörebbé válik.

A kapott polarogramok és a belőlük készített diagramok alapján a zsíralkohol-szulfát adszorpciós polarográfiás módszerrel történő mennyiségi meghatározása a következőképpen végzendő:

Mivel a koncentráció növelésével mind a féllépcső-potenciál, mind a lépcsőmagasság változik, a mennyiségi meghatározásra bármelyik tényező változása felhasználható. A diagramokból látható, hogy a féllépcső-potenciálok változása (a lépcsők negatív potenciálra tolódása) kb. 0,005 g/l koncentrációig lineáris, és a határértékhez tartó szakasz csak e feletti koncentrációtartományban kezd kialakulni. Ez azt jelenti, hogy ha a kvantitatív meghatározásra a féllépcső-potenciálok változását kívánjuk felhasználni, akkor a meghatározást 0,000—0,005 g/l koncentrációtartományban kell elvégezni. A meghatározáshoz akár az első, akár a második lépcső féllépcső-potenciáljának változását felhasználhatjuk, mivel a meredekség mindkét lépcsőnél kb. azonos.

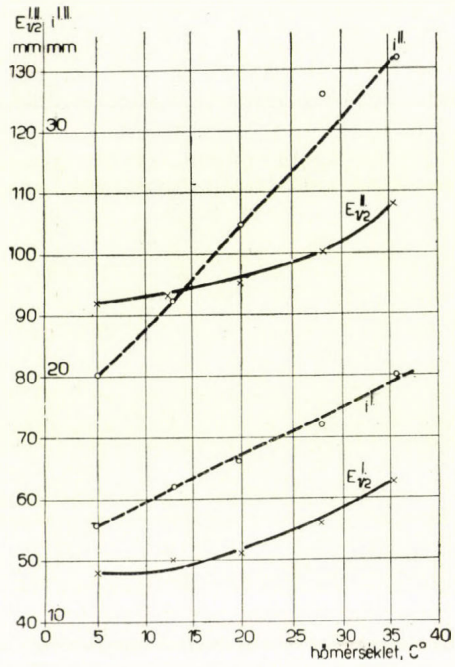
Amennyiben a kvantitatív meghatározást a lépcsőmagasságok változása alapján kívánjuk elvégezni, úgy a mérhető koncentrációtartomány 0,000—0,0025 g/l. Ebben a tartományban a lépcsőmagasság — koncentráció függvény lineáris (0,0025 g/l-es koncentráció felett viszont határértékhez konvergál).

A mennyiségi meghatározáshoz a kiválasztott kedvező p_H-jú[7, 9, 11] Britton—Robinson-pufferben kalibrációs diagramot kell elkészíteni. Ezután az ismeretlen hatóanyag-tartalmú mintából azonos pufferban törzsoldatot készítünk. Ezt követően a vizsgálandó minta törzsoldatából a metasavat tartalmazó megfelelő p_H-jú Britton—Robinson-pufferbe maximálisan 0,0025 vagy 0,005 g/l koncentrációnak megfelelő mennyiséget adagolunk. A féllépcső-potenciál eltolódásából, illetve a lépcsőmagasság változásából az előzőleg felvett kalibrációs diagram alapján megállapítjuk, hogy a kapott féllépcső-potenciál, illetve lépcsőmagasság-érték milyen koncentrációnak felel meg. Ennek alapján a vizsgált termék hatóanyag-tartalmát a

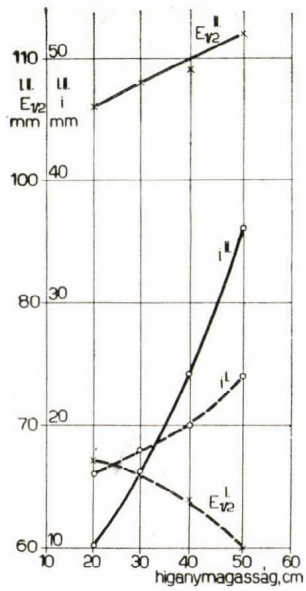
100%-osnak minősített standard mintához viszonyítva fejezhetjük ki.

A vizsgálati módszer nagy előnye, hogy nem érzékeny a hatóanyag mellett levő egyéb, elsősorban szervetlen kísérőanyagokra, mivel azok polarográfiásan nem felületaktívak, és így hullámmódosító hatásuk nincs.

A kísérleti körülményeket a kalibrációs diagram felvételénél és az ismeretlen hatóanyagtartalmú minta vizsgálatánál teljesen azonosan kell beállítanunk. Vonatkozik ez elsősorban a hőmérsékletre és a higanynívó magasságára, mivel mind a hőmérséklet, mind a higanynívó változása befolyásolja a féllépcső-potenciál- és a lépcsőmagasság-értékeket (11. és 12. ábra).



11. ábra
Féllépcsőpotenciál és lépcsőmagasság változása a hőmérséklet függvényében 5 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben
$p_H = 5$, $E = 8 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $D = 5$, $C = 0$, Hg-nívó ≈ 40 cm



12. ábra
Féllépcsőpotenciál és lépcsőmagasság változása a higanyoszlop magasságának függvényében 5 p_H-jú Britton—Robinson-pufferben
$p_H = 5$, $E = 6 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $D = 5$, $C = 0$, hőmérséklet: 25° C

Összefoglalás

Az adszorpciós polarográfia elvei alapján kidolgoztuk a zsíralkohol-szulfát típusú vegyületek mennyiségi meghatározásának polarográfiás módszerét. A módszer azon alapul, hogy a zsíralkohol-szulfát a csepegő higanyelektródon aktív meta-nitro-benzol-szulfonsav hullámát sajátos módon módosítja. E módosító hatás az egylépcsős polarogram kettéválásában, illetve az eredeti és az újonnan képződött lépcső magasságának változásában nyilvánul meg. A zsíralkohol-szulfát által létrehozott változások standard minta alapján kalibrációs diagramban rögzíthetők. Az ismeretlen hatóanyag-tartalmú minta vizsgálatát a standard minta vizsgálatával azonos körülmények között elvégezve a kalibrációs diagramok alapján kellő pontossággal megállapíthatjuk az ismeretlen hatóanyag tartalmú minta hatóanyag-koncentrációját.

Quantitative Bestimmung von Fettalkoholsulfat mittels Adsorptionspolarographie. *F. Péter, I. Palkó* und *A. Lőrinc*

Auf Grund der Adsorptionspolarographie wurde eine polarographische Methode für die quantitative Bestimmung von Fettalkoholsulfat ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß das Fettalkoholsulfat die Stufen der aktiven meta-Nitrobenzolsulfonsäure auf Tropfelektrode eigenartig verändert. Diese modifizierende Wirkung äußert sich in der Auseinandertrennung des einstufigen Polarogrammes bzw. in der Änderung der Höhe der ursprünglichen und der neu gebildeten Stufe. Die durch das Fettalkoholsulfat entstandenen Änderungen können auf Grund von Standard-Proben im Kalibrationsdiagramm aufgenommen werden. In analoger Weise kann der Aktivsubstanzgehalt einer Probe auf Grund der Kalibrationskurve in genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Budapest, Textilipari Kutató Intézet,
Budapest, Központi Kolorisztikai Kutató Laboratórium.
Érkezett: 1962. X. 22.

A spinellképződés hatása a $NiO—Cr_2O_3$-rendszer katalitikus és elektromos sajátságaira

BATTA ISTVÁN, SOLYMOSI FRIGYES és SZABÓ ZOLTÁN

A spinellképződés során létrejövő átmeneti állapotok problémájával kapcsolatban a közelmúltban részletesen foglalkoztunk a magnézium-oxid—króm-oxid keverékoxid vizsgálatával[1]. *Hüttig* és *Jander* számos esetben kimutatták, hogy a spinellképződés különböző közti állapotokon keresztül játszódik le, és ezen állapotok adszorpciós és katalitikus sajátságai általában éles változásokat mutatnak fel[2]. *Hüttig* és *Jander* az égetési hőmérséklet függvényeként észlelt reakciósebesség, illetve aktiválási energia maximumokat és minimumokat a szilárd fázisú reakció során képződő reakciótermékek különböző rendezettségi fokával magyarázták.

Bár a magnézium-oxid—króm-oxid-rendszer vizsgálatakor a hangyasavbomlás modellreakció esetében a kimutatható spinellképződés előtt különleges aktív állapotot nem észleltünk, a spinellképződés megindulása ugrásszerű katalitikus aktivitás (reakciósebesség) növekedést eredményezett. A kinetikai méréseket összekapcsoltuk a különböző hőmérsékleten égetett keverékoxidok elektromos viselkedésének tanulmányozásával is, mivel valószínűnek látszott, hogy hasonlóan, mint az egyes félvezető oxidok esetében, a katalitikus sajátságok megváltozása a spinellképződés során előálló ion- illetve elektronhibahely-szerkezet módosulására vezethető vissza. Vezetőképességi méréseink arra mutattak, hogy a spinellképződés megindulásakor különösen jó defektvezető sajátságú állapot alakul ki. Az elektromos sajátságok alapján — figyelembe véve az *n*- és *p*-típusú félvezető oxidokon a hangyasav bomlásával kapcsolatban korábban nyert eredményeinket — értelmeztük a reakciósebességnek a szilárd fázisú reakció megindulásakor bekövetkező megnövekedését.

A spinellképződés során fellépő átmeneti állapotok problémájával az utóbbi időben behatóan foglalkoztak *Bupp* és *Scott*[3], valamint *Rienäcker*, *Plagemann* és *Latka*[4] is. A szerzők ellentétben *Hüttig* és *Jander* eredményeivel, aktív állapotot sem a cink-oxid—vas-oxid, sem pedig a nikkel-oxid—alumínium-oxid-rendszerben nem találtak.

Jelen közleményünkben a nikkel-oxid—króm-oxid-rendszerrel kapcsolatban végzett vizsgálatainkról számolunk be. Mivel a többi két- és háromértékű ion oxidkeverékével szemben a nikkel-oxid—króm-oxid keverékoxid sajátságairól és a spinellképződés folyamatáról az irodalomban csak néhány adat ismeretes, a katalitikus méréseink előtt tanulmányoztuk a nikkel-oxid—króm-oxid szilárd fázisú reakció jellegzetességeit is.

Kísérleti rész

1. *A katalizátorok előállítása*

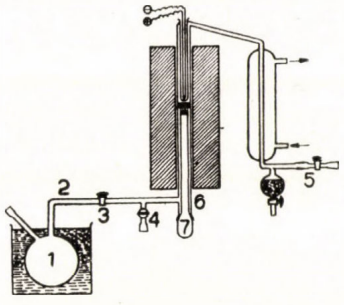
a) A nikkel-oxidot p. a. nikkel-karbonátból 500 C°-on 5 óráig tartó hevítéssel állítottuk elő és az így nyert oxidot 1000 C°-on 5 óráig hőkezeltük.

b) A króm-oxid p. a. készítmény volt, amelyet kísérleteinknek megfelelően 1000, illetve 1100 C°-on 5 óráig hevítettünk. Az így előkezelt nikkel-oxidot és króm-oxidot 1 : 1 arányban összekevertük, és golyós malomban több óráig tartó keveréssel homogenizáltuk, majd tablettázó gépben tablettáztuk.

2. *Katalitikus vizsgálatok*

a) A kinetikai méréseket az általunk néhány szempontból módosított[1] Schwab-reaktorban végeztük, amelyet az 1. ábrán mutatunk be.

b) A katalitikus méréseknél a 107,5 C°-on forró 77,5%-os hangyasavazeotrópot használtuk.



1. ábra
A kísérleti berendezés

3. *Mágneses mérések*

A különböző hőmérsékleten égetett keverékoxidok szuszceptibilitását Gouy-módszerrel határoztuk meg. Méréseinknél az anyagot kb. 2—3 mm belső átmérőjű, 18—20 cm hosszú, csiszolattal ellátott üvegcsőbe töltöttük.

4. *Vezetőképességi mérések*

A kb. 7 mm átmérőjű és 8—10 mm magas tablettát két oldalán egy-egy platina lemezzel szigetelő rudak közé helyeztük és 5 kg súllyal összenyomtuk. Az ellenállást 1341 B típusú ORIVOHM csővoltmérővel, a hőmérsékletet pedig vas—konstantán-termoelemmel mértük. Vizsgálataink során meghatároztuk a keverékoxidok ellenállásának változását hangyasavgőzben is. Ezeket a méréseket szintén az 1. ábrán látható készülékben végeztük el, a korábban már részletesen ismertetett módon[1].

A kísérleti eredmények ismertetése és azok értékelése

1. *Mágneses mérések*

Kísérleteink kezdetén a spinellképződés kimutatására megmértük a keverékoxidok szuszcepti-

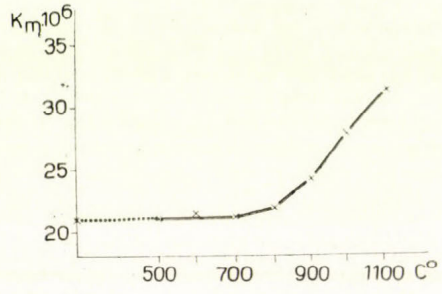
[1] *Z. G. Szabó* und *F. Solymosi*: Z. anorg. Chem., *301*. 225. 1959.
Z. G. Szabó und *F. Solymosi*: Z. Elektrochem., *63*. 1177. 1959.
Szabó Z. és *Solymosi F.*: Magy. Kém. Folyóirat, *66*. 275. 1960.

[2] *G. F. Hüttig*: Handbuch der Katalyse, VI. Wien, 1943. 318. o.

[3] *L. P. Bupp* and *A. B. Scott*: J. Amer. Chem. Soc., *73*. 4422. 1951.

[4] *G. Rienäcker*, *H. H. Plagemann* and *H. Latka*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *18*. 45. 1959.

bilitását az égetési hőmérséklet függvényében. A spinellképződés megindulása (belső diffúzió), a keverékoxidok és a belőlük képződő spinellek mágneses sajátságaitól függően, általában kisebb vagy nagyobb szuszceptibilitásnövekedést eredményez. Méréseink során először az 1000 C°-on égetett nikkel-oxid és a hőkezelés nélküli króm-oxid keverék szuszceptibilitását határoztuk meg. A várakozással ellentétben az égetési hőmérséklet növelésével szuszceptibilitáscsökkenést kaptunk, mivel a króm-oxid víztartalmának fokozatos elvesztésével előállott szuszceptibilitáscsökkenés még túlkompenzálta a spinellképződés előrehaladásával fellépő szuszceptibilitásnövekedést. Ezen okok miatt a továbbiakban az 1000 C°-on 5 órán át hőkezelt króm-oxiddal dolgoztunk. Eredményeinket a 2. ábrán tüntettük fel.

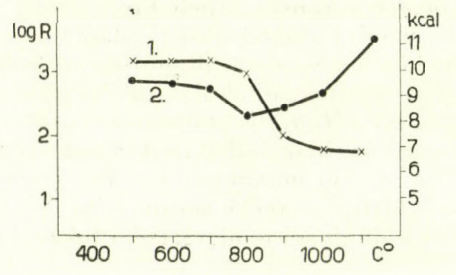


2. ábra
A nikkel-oxid és króm-oxid keverék mágneses szuszceptibilitásának változása az előkezelési hőmérséklet függvényében

A keverékoxidok szuszceptibilitása 700 C°-ig gyakorlatilag nem változik, 800 C°-nál kezd növekedni, 900 C°-nál ez a növekedés nagyobb mértékű lesz. Ez arra mutat, hogy a nikkel-kromit-spinell képződésével már 800 C°-on számolnunk kell. Hasonló eredményeket hoztak a röntgenvizsgálatok is. A nikkel-kromit-spinell vonalait először a 800 C°-on égetett keverékoxidban sikerült kimutatni.

2. *Elektromos vezetőképességi mérések*

A spinellképződés megindulása, mint a legújabb vizsgálatok bizonyítják[1,5,6,7,8], a legtöbb keverékoxid vezetőképességének változásában is megnyilvánul. A 3. ábrán az 1000 C°-on előkezelt nikkel-oxidból és króm-oxidból készített keverékoxid ellenállásának változását tüntettük fel az égetési hőmérséklet függvényében. A szilárd fázisú reakció megindulása hasonlóan, mint a magnézium-oxid—króm-oxid[1], valamint a titán-dioxid—vas-oxid[8] esetében ellenálláscsökkenéshez vezet, amely először a 700°-on hevített próbánál lép fel. 900 C° után az ellenállás már csak kismértékben változik. Mivel a szilárd anyagok vezetőképességét rendkívül sok tényező befolyásolja, ezeket az értékeket természetesen megfelelő óvatossággal kell kezelni. Az ellenállásadatoknál sokkal megbízhatóbb mutató a vezetőképesség aktiválási energiájának értéke, amely az előzőnél általában lényegesen jobban reprodukálható. A vezetőképesség aktiválási energiája, az ellenálláshoz hasonlóan szintén 700 C°-nál kezd csökkenni. Érdekes azonban, hogy az ellenállásgörbe lefutásával szemben, 800 C°-on aktiválási energia minimumot kaptunk. Közel hasonló görbéket nyertünk abban az esetben is, ha hőkezelés nélküli króm-oxiddal kevertük össze a nikkel-oxidot. A különbség mindössze annyi, hogy a vezetőképesség aktiválási energiája 900 C°-nál mutat minimumot.



3. ábra
A nikkel-oxid és króm-oxid keverék ellenállása és vezetőképességének aktiválási energiája
1. az ellenállás 500 C°-on,
2. a vezetőképesség aktiválási energiája

3. *A nikkel-oxid—króm-oxid-rendszer viselkedése hangyasavgőzben*

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy a nikkel-oxid—króm-oxid keverékoxid milyen katalitikus sajátságokat mutat a hangyasav bomlására nézve. Vizsgálataink egyik célja annak megállapítása volt, hogy a spinellképződés során kialakul-e valamiféle átmeneti, a keverékoxidétől és spinellétől eltérő katalitikus aktivitású állapot. Ennek kimutatása azonban csak abban az esetben lehetséges, ha a nikkel-oxid redukcióját, tehát a fémnikkelképződést lehetőleg háttérbe szorítjuk. Korábbi vizsgálataink szerint[9] a magas hőmérsékleten zsugorított nikkel-oxid-tabletta redukciója 300, illetve 350 C°-on meglehetősen lassan játszódik le. Ez a tény lehetővé tette a különböző nikkel-oxid-preparátumok aktivitásának összehasonlítását a kezdeti sebességek mérése alapján. Hasonlóan jártunk el jelenlegi vizsgálatainkban is. Kísérleteinkben a hangyasavbomlás kezdeti sebessége a keverékoxidok égetési hőmérsékletének növelésével csökkent. Különlegesen aktív állapotot a vizsgált körülmények között nem találtunk.

[5] *A. Bielanski, J. Derén, J. Haber* und *E. Palaczkowa:* Z. anorg. Chem., *294.* 269. 1958.

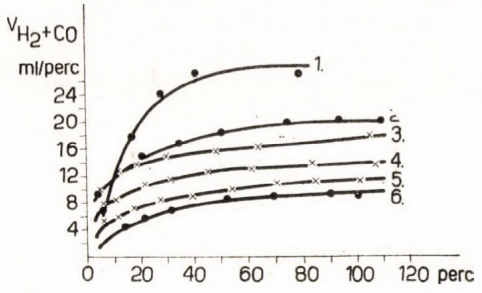
[6] *A. Bielanski, J. Derén* und *Z. Barutowicz:* Z. anorg. Chem., *305.* 169. 1960.

[7] *F. Solymosi* und *Z. G. Szabó:* J. Chem. Soc., *1961.* 2745.

[8] *Solymosi F.:* Kandidátusi disszertáció, 1958.

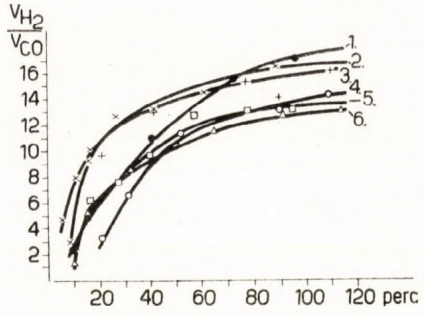
[9] *Z. G. Szabó, F. Solymosi* und *I. Batta:* Z. phys. Chem. N. F., *23.* 56. 1960.
Szabó Z. G., Solymosi F. és *Batta I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 3. 1961.

A következőkben megvizsgáltuk, hogy a katalizátor aktivitása és szelektivitása hogyan változik a redukció előrehaladása függvényében, a különbözőképpen hőkezelt keverékoxidokon. A 4. és 5. ábrán a reakciósebesség $\left(\frac{[H_2 + CO]\ ml}{perc}\right)$ és a



4. ábra
A nikkel-oxid és króm-oxid keverék katalitikus aktivitásának változása (a hangyasavbomlás sebessége) az idő függvényében

1. 600 C°
2. 800 C°
3. 700 C°
4. 900 C°
5. 1000 C°
6. 1100 C°

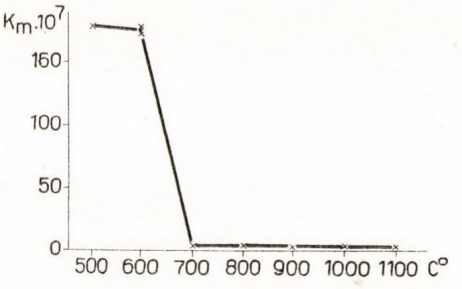


5. ábra
A szelektivitási tényező $\left(\frac{v_{H_2}}{v_{CO}}\right)$

1. 800 C°
2. 900 C°
3. 1000 C°
4. 1100 C°
5. 600 C°
6. 700 C°

szelektivitási tényező $\frac{v_{H_2}}{v_{CO}}$ változását tüntettük fel az idő függvényében. A közölt görbéken jól látható, hogy a reakciósebesség különösen az alacsony, az 500—600 C°-on hőkezelt keverékoxidokon, az idő függvényében fokozatosan növekszik, és csak meglehetősen hosszú idő után áll be egy stacionárius állapot. 700 C°-tól kezdve az aktivitásnövekedés már közel sem olyan nagymértékű és lényegesen hamarabb elér egy állandó értéket. A szelektivitási tényező a hangyasavas előkezelés alatt fokozatosan nő, a bomlás tehát a dehidrogénezési reakció felé tolódik el. Figyelembe véve, hogy a hangyasavas előkezelés hatására előálló aktivitásnövekedés csak a nikkel-oxid redukciója során képződő fémnikkelre vezethető vissza, (a korábbi vizsgálataink szerint a hangyasavas előkezelés alatt a króm-oxid aktivitása csökken[10]) a különböző hőmérsékleten égetett keverékoxidok viselkedésének összehasonlítása arra mutat, hogy már 700 C°-on jelentős változások játszódtak le a szilárd fázisban.

Ennek alátámasztására meghatároztuk a hangyasavval előkezelt keverékoxidok szuszceptibilitását és a hangyasavas előkezelés alatt a keverékoxidok ellenállásának változását. A mágneses mérések eredményeit a 6. ábrán tüntettük fel.



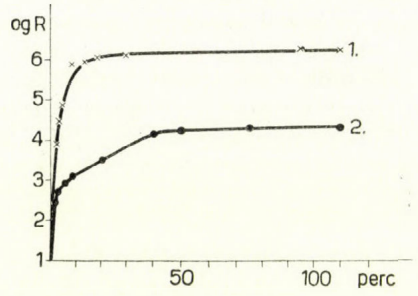
6. ábra
A hangyasavval 100 percig 400 C°-on előkezelt nikkel-oxid és króm-oxid rendszer szuszceptibilitása a keverékoxid előkezelési hőmérsékletének függvényében

Hangyasav hatására az alacsonyabb hőmérsékleten égetett próbák szuszceptibilitása a fémnikkelképződés következtében nagymértékben megnövekedett. A nagy szuszceptibilitásnövekedés azonban már a 700 C°-on égetett keverékoxidnál elmaradt. Ezek az eredmények arra mutatnak, hogy a szilárd fázisú reakció legalábbis a határfelületeken már 700 C°-on megindul, és rávilágítanak arra, hogy ez a módszer a szilárd fázisú reakció megindulásának kimutatására lényegesen érzékenyebb, a dolgozatunk első részében követett eljárásoknál.

Érdekes eredményeket hoztak a hangyasavgőzben végzett vezetőképességi mérések is. A különböző hőmérsékleten égetett keverékoxidok vezetőképessége hangyasav hatására jelentősen csökkent, és megfelelő idő után határértéket ért el. A csökkenés mértéke függött az égetési hőmérséklettől és a magasabb hőmérsékleten kapott vezetőképesség-csökkenés kisebb mértékű volt. A hangyasav hatására fellépő ellenállásváltozást az oxidok defektvezető jellegének ismeretében könnyen értelmezhetjük. A nikkel-oxid és króm-oxid oxigénfeleslege, mellyel az oxidok defektelektron-koncentrációja arányos, hangyasav hatására elredukálódik, ennek megfelelően a defektelektronok száma, azaz az oxidok vezetőképessége csökken. A magasabb hőmérsékleten előkezelt keverékoxidok esetében észlelt kisebb ellenállásnövekedés pedig feltehetően arra vezethető vissza, hogy a szilárd fázisú reakció előrehaladásában képződött spinell az oxidok felületi redukcióját gátolja. Meglepő azonban, hogy a hangyasavas előkezelés alatt még magasabb hőmérsékleten sem kapunk — a tiszta és dotált nikkel-oxidok esetében 400 C°-on már megfigyelt összefüggő fémnikkel képződésére mutató — ellenálláscsökkenést,[9] hanem egy telítési értéket érünk el. Ez a megfigyelés arra mutat, hogy sem a nikkel-oxid—króm-oxid keverékoxid sem pedig

[10] *Szabó Z. G.* és *Solymosi F.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *25*. 161. 1960.

a keverékoxid-spinell tablettán összefüggő fémnikkelréteg nem alakult ki. A vezetőképességi méréseket a 7. ábrán mutatjuk be.



7. ábra
A nikkel-oxid és króm-oxid keverék ellenállásának változása hangyasavgőzben

1. A keverékoxid előkezelési hőmérséklete 800 C°
   Reakcióhőmérséklet 400 C°
2. A keverékoxid előkezelési hőmérséklete 1000 C°
   Reakcióhőmérséklet 450 C°

4. *A hangyasavbomlás aktiválási energiájának meghatározása a hangyasavval előkezelt katalizátorokon*

A következőkben megkíséreltük a hangyasavbomlás aktiválási energiájának meghatározását a hangyasavval megfelelő ideig előkezelt katalizátorokon. Mivel méréseink szerint 320—330 C° alatt a vizsgált körülmények között sem a króm-oxid, sem pedig a nikkel-kromit-spinell a hangyasav dehidrogénezési reakcióját nem katalizálják, ezek az anyagok mint a fémnikkel hordozói tekinthetők. Ezek a kísérletek a spinellképződés alatt létrejövő állapotok hordozósajátságaira vonatkozóan nyújthattak értékes adatokat. Természetesen itt csak az aktiválási energiák összehasonlítása jöhet szóba, mivel a reakciósebesség értéke számos tényezőn kívül nemcsak a keverékoxid abszolút felületétől, hanem a redukció során keletkezett fémnikkel mennyiségétől is függ, amelyek között összefüggések megállapítása rendkívül bonyolult lenne. Az aktiválási energiák meghatározása most könnyen elérhető volt, mivel a reakciósebesség állandóságából arra lehetett következtetni, hogy a vizsgált hőmérsékleten a nikkel-oxid további redukciója már nem, vagy csak rendkívül lassan megy végbe, és a katalizátor felülete az aktiválási energia meghatározása alatt gyakorlatilag nem változik. Az aktivitásváltozás elkerülése érdekében az aktiválási energiát általában jóval az előkezelési hőmérséklet alatt mértük meg. Az ezen a módon mért aktiválási energia értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Méréseink szerint az aktiválási energia 600 C°-tól 800 C°-ig kismértékben csökken, utána azonban újra emelkedik. Ezek szerint tehát 800 C°-nál aktiválási energia minimumot kapunk.

A talált aktiválási energia értékek általában kisebbek a különböző szerzők által a tiszta nikkelen meghatározott aktiválási energia értéknél, ami arra mutat, hogy jelentős hordozóhatással állunk szemben. A közelmúltban több esetben tanulmányoztuk a hangyasav bomlását a különböző félvezető oxidokra rávitt fémnikkel katalizátorokon[9,11]. A hangyasavbomlás aktiválási energiája érzékenyen függött a vizsgált hőmérséklettartományban gyakorlatilag inaktív hordozó oxid elektromos sajátságaitól. Különösen hatásos hordozónak a defektvezető oxidok, elsősorban a nikkel-oxid bizonyult, míg az *n*-vezető titán-dioxid hatása lényegesen kisebb volt. Kísérleteinkben kimutattuk azt is, hogy a defektvezető oxidok esetében a defektelektron-koncentráció növelésének hatására a nikkel által katalizált hangyasavbomlás aktiválási energiája tovább csökken. Az *n*-vezető hordozó esetében az elektronkoncentráció-csökkentés eredményezett kisebb aktiválási energiát. A talált aktiválási energia változásokat a fém/félvezető oxid között fellépő elektromos kölcsönhatással, a fém Fermi-nívó helyzetének változásával értelmeztük. A jelen esetben a hangyasavval előkezelt keverékoxid tulajdonképpen egy $Ni/NiO—Cr_2O_3$, illetve $Ni/NiCr_2O_4$ kontaktnak fogható fel. Mivel a nikkel-oxid, a króm-oxid és a nikkel-kromit-spinell is defektvezető, a kapott kicsiny aktiválási energia értékek az előzők alapján könnyen érthetők.

1. táblázat

A hangyasavbomlás aktiválási energiája a $Ni/NiO—Cr_2O_3$ *kontakton a* $NiO—Cr_2O_3$ *égetési hőmérsékletének függvényében*

Égetési hőmérséklet, C°	Aktiválási energia, kcal
600	21,0
700	18,5
800	12,0
900	14,5
1000	15,0
1100	19,0

Figyelmet érdemel még a hangyasavbomlás és a nikkel-oxid—króm-oxid keverékoxid vezetőképessége aktiválási energiájának sok tekintetben hasonló lefutása az égetési hőmérséklet függvényében, kiváltképpen pedig az, hogy mindkét esetben 800 C°-nál, tehát a spinellképződés nagyobb mértékű megindulásakor, aktiválási energia minimumot kaptunk. Ez a hasonlóság a hordozó elektromos szerkezetének jelentőségén kívül a spinellképződés megindulásakor fellépő állapot extrém sajátságaira hívja fel a figyelmet. Természetesen ezt az összefüggést és a 800 C°-on mutatkozó aktiválási energia minimumot megfelelő óvatossággal kell fogadni, mivel a különböző hőmérsékleten előkezelt kontaktok felületének minősége jelentősen különbözhet egymástól. A hangyasavas előkezelés alatt kiredukált nikkel mennyisége, amint azt a 7. ábra adatai is mutatják, változik a keverékoxid előzetes hőkezelésével.

[11] *Szabó Z. G.* és *Solymosi F.* : II. Congrès International de Catalyse. Paris, 1961. 1627. o.

Mivel a hordozó oxidnak a fémnikkelre gyakorolt hatása a fém/félvezető-oxid közötti kölcsönhatás, csak a közvetlenül érintkezésben levő molekulákra terjedhet ki, a nagyobb fokú felületi redukció esetében a nikkelréteg vastagságának változásán keresztül a kölcsönhatás mértéke (tehát a reakció aktiválási energiája is) szintén változhat.

Összefoglalás

Kísérleteinkben a különböző hőmérsékleten hevített nikkel-oxid—króm-oxid mágneses és elektromos sajátságait tanulmányoztuk levegőn és hangyasavas előkezelés után, és meghatároztuk a keverékoxidok katalitikus aktivitását is. A kezdeti sebességek mérése alapján, a hangyasav bomlására nézve, különösen aktív állapot a spinellképződés során nem alakult ki.

Megvizsgáltuk a HCOOH katalitikus bomlását a nikkel-oxid—króm-oxid felületére redukált fémnikkelen is a nikkel-oxid—króm-oxid mint hordozó égetési hőmérsékletének függvényében. Legkisebb aktiválási energiát a 800 C°-on izzított hordozóra kialakított nikkelen mértünk, amely a keverékoxid elektromos sajátságaival összhangban, a spinellképződés során fellépő állapot különleges sajátságaira mutat.

Effect of spinel formation on the catalytic and electric properties of the nickel oxide—chromic oxide system. *I. Batta, F. Solymosi* and *Z. G. Szabó*

In our experiments we have studied the magnetic and electric properties of nickel oxide—chromic oxide system sintered at different temperatures, both on air and after a treatment with formic acid. The catalytic activity of mixed oxides was determined, too. Measurements of initial rates show that an especially active state for the decomposition of formic acid has not formed during the spinel formation.

The catalytic decomposition of HCOOH on metal nickel reduced to the surface of nickel oxide—chromic oxide has also been examined as a function of the sintering temperature of nickel oxide—chromic oxide supporter. Least activation energy was found at nickel carried on the supporter sintered at 800 C°, and this, in accordance with the electric properties of mixed oxide, indicates the characteristic features of the state formed during spinel formation.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. X. 22.

$H_2{}^{18}O$ diffúziója lítium-klorid és cézium-klorid koncentrált vizes oldataiban, 25 C°-on

TAMÁS JÓZSEF, LENGYEL SÁNDOR és GIBER JÁNOS

A víz öndiffúzióját* tiszta vízben több szerző tanulmányozta[1–9]. E területen legrendszeresebbnek *Wang* munkái[5,5a,6] tekinthetők, aki 0 és 55 C° között néhány hőfokon meghatározta a víz öndiffúzió-állandóját $HD^{16}O$-, $HT^{16}O$- és $H_2{}^{18}O$-izotópok felhasználásával. Az elért eredmények igen komoly előrehaladást jelentettek a víz szerkezetének és a benne végbemenő transzportjelenségeknek megismerésében (l. pl. a [10] idézetet).

* Szokás az irodalomban az izotóp diffúziója helyett öndiffúzióról beszélni, abban az esetben, ha az izotópot kis koncentrációban alkalmazzuk és elhanyagoljuk az izotóp-effektust.

[1] *W. J. C. Orr* and *J. A. V. Butler:* J. Chem. Soc., *1935.* 1273.
[2] *M. Temkim:* Nature, *136.* 552. 1935.
[3] *H. Rögener-Leipzig :* Z. Elektrochem., *47.* 164. 1941.
[4] *K. Granper* and *E. R. S. Winter:* J. Chem. Soc., *1952.* 1145.
[5] *J. H. Wang:* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 510. 1951.
[5a] *J. H. Wang:* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 4182. 1951.
[6] *J. H. Wang, C. V. Robinson* and *I. S. Edelman:* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 466. 1953.
[7] *R. B. Cuddeback, R. C. Koeller* and *H. G. Drickamer:* J. Chem. Phys., *21.* 589. 1953.
[8] *A. W. Adamson* and *R. R. Irani:* J. Amer. Chem. Soc., *79.* 2968. 1957.
[9] *D. C. Douglas* and *D. W. Mc Call:* J. Chem. Phys., *31.* 569. 1959.
[10] *О. Я. Самойлов:* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд. А. Н. СССР, Москва, 1957. 62—75. o.

A víz öndiffúziója elektrolitoldatokban már kevésbé vizsgált jelenség nemcsak a tiszta víz öndiffúziójához, hanem az ionok öndiffúziójához képest is. *Orr* és *Butler*[1] próbálkozása után, akik kénsav és nátrium-szulfát egy grammegyenérték/liter koncentrációjú oldatában mérték a D_2O diffúzióját 13,5 C°-on, *Wang* végzett kísérleteket $H_2{}^{18}O$ diffúziójának vizsgálatára NaCl, KCl és KI közepes koncentrációjú vizes oldataiban 10 C°-on, továbbá NaCl és KI oldataiban 25 C°-on is[12]. E vizsgálatok eredményei szerint az ionoknak a víz öndiffúziójára gyakorolt hatása a következőkben összegezhető: a NaCl erősen csökkenti a KI pedig növeli a víz öndiffúzióját, vagyis a vízmolekulák mozgékonyságát a tiszta vízben észlelt értékekhez viszonyítva. Ennek magyarázata *Wang* szerint a következő: az ionok a vízmolekulák mozgékonyságára háromféle hatást gyakorolnak. Ezek közül kettő, az ún. gátló hatás *(obstruction effect)* és a direkt hidratációs effektus csökkentik a vízmolekulák mozgékonyságát. (Az előbbi pusztán geometriai mozgásgátlás, utóbbi hatás pedig annak a következménye, hogy az ionokhoz erősen kötött, ún. dinamikusan hidratált vízmolekulák részben együtt mozognak az ionokkal, amelyeknek mozgékonysága kisebb a „szabad" vízmolekulák mozgékonyságánál.)

[12] *J. H. Wang :* J. Phys. Chem., *58.* 686. 1954.

A harmadik és az előbbiekkel ellentétes a víz szerkezetének „lebontásával" járó hatás, amely a mozgékonyság növekedéséhez vezet a H-hidak torzítása, vagyis gyengítése folytán.

Ettől kissé eltérő *Szamojlov* magyarázata, aki a víz elektrolitoldatokban mért öndiffúziós koefficiensének a tiszta vízéhez viszonyított növekedését, legalábbis bizonyos ionok esetében, az ún. negatív hidratáció következményének tulajdonítja, vagyis annak, hogy az ilyen (negatív hidratációjú) ion közvetlen környezetében nagyobb a vízmolekulák mozgékonysága, mint a tiszta vízben, s ez azért van, mert az ionok a vízmolekulák cserélődéséhez szükséges aktiválási energiát csökkentik[11,13].

A transzportjelenségek közötti összefüggések tanulmányozására (mint arra *Wang* is rámutatott) az elektrolitoldatok túl bonyolult rendszereknek bizonyulnak. De ha jelenleg nincs is mód a kapcsolatok kvantitatív elméleti vizsgálatára, mégis lényeges hozzájárulást adhat a transzportjelenségek értelmezéséhez pl. a viszkozitás és a vízöndiffúziós adatok koncentrációfüggésének összehasonlítása, tekintve, hogy a diffúziós folyamatok és a viszkózus folyás egyaránt a különböző részecskék meghatározott mozgásaiból tevődnek össze.

Jelenleg azonban nem áll rendelkezésre elegendő adat ilyen vizsgálatokhoz. E hiány pótlására kezdtük el vizsgálni néhány alkáli-halogenid vizes oldata viszkozitásának és ezekben a víz öndiffúziójának koncentrációfüggését a teljes koncentrációintervallumban.

E cikk a LiCl- és CsCl-oldatokban 25 C°-on végzett vízöndiffúziós mérések eredményét és a méréssel kapcsolatos metodikai kérdéseket tárgyalja.

Kísérleti rész

A metodika kiválasztásának problémái

1. *A jelzőanyag kiválasztása*

Mint a bevezető részben említettük, a víz öndiffúziójának mérésénél a víz jelzésére gyakorlatilag számításba jöhető mindhárom izotópot kipróbálták. Sőt, újabban magmágneses-spinrezonancia-módszerrel a víz protonjai öndiffúziójának állandóját is meghatározták[9]. A különböző jelzőanyagok ($DH^{16}O$, $TH^{16}O$, $H_2{}^{18}O$) használata eltérő eredményekhez vezet (l. pl. *Wang* adatait). A $TH^{16}O$- és a $DH^{16}O$-dal nyert diffúzióállandók inkább egyeznek egymással, míg a $H_2{}^{18}O$-dal mértek lényegesen eltérnek ezektől. Hogy az eltérések gyakorlatilag izotópeffektusnak tekinthetők és nem a diffúzió mechanizmusában van különbség az egyes izotópok között, azt elsősorban a különböző jelzőanyagokkal mért adatokból számítható aktiválási energiák egyenlősége,[10] másrészt *Adamson* és *Irani*,[8] valamint *Douglas* és *McCall*[9] adatai egyértelműen bizonyítják. Utóbbi két dolgozat szerzői D_2O — H_2O-keverékekben mérték az öndiffúzió-állandót ^{18}O-t, deutériumot és protont használva indikátorul. Ezekből az adatokból *Douglas* és *McCall* arra következtet, hogy a vízmolekulának mint egységes egésznek a diffuziója a döntő, tehát a protonok külön mozgása az egyes vízmolekulák között az alagúteffektus révén nem számottevő a diffúziós folyamatban. Arra nézve, hogy a különböző jelzőanyagok közül melyiknek az alkalmazása ad a $H_2{}^{16}O$-molekula öndiffúzió-állandójához legközelebb álló értékeket, eltérőek a vélemények. *Szamojlov* pl. abból, hogy a $DH^{16}O$- és $TH^{16}O$-dal mért adatok egyeznek egymással, míg az ^{18}O indikációval nyert értékek eltérnek, arra következtet, hogy csak az ^{18}O-nek van izotópeffektusa[10]. *Szamojlov* megállapítja azt is, hogy a három jelzőanyaggal mért diffúzióállandó hőfokfüggése csak az exponenciális előtti tényezőben különbözik. E tényező értéke a HDO és HTO esetében azonos, csak az ^{18}O esetében tér el. Mivel ez a tényező azzal a frekvenciával arányos, amellyel a molekula az egyensúlyi helyzete körül rezeg, *Szamojlov* feltételezi, hogy e frekvencia főképpen a molekula középpontjához közel levő O-atommag tömegétől függ, viszont független attól, hogy a H-hídban H, D, illetve T van. Ezért esnek egyben a D és T jelzéssel mért adatok. Pontosabban vizsgálva a dolgot azonban kiderül, hogy az ^{16}O helyettesítése ^{18}O-nel csökkenti a rezgés frekvenciáját. Ezzel szemben az ^{18}O-nel mért diffúzióállandók nagyobbak a másik két jelzőanyaggal mért diffúzióállandóknál.

Ottar[15] véleménye ellentmond *Szamojlov*énak. Előbbi lényegében *Andrade*,[16] illetve *Eyring*[17] egyenletét használja fel egy sor folyadék esetében az öndiffúzió kiszámítására a viszkozitásból. Ez adatokat összehasonlította a mért öndiffúzióállandókkal. Vizsgálatai során arra a következtetésre jutott, hogy a D és T nem alkalmas öndiffúzió jelzésére azokban az anyagokban, amelyekben a molekulák között a H-hidak jelentős szerepet játszanak, tehát pl. a vízben. Ugyanekkor az ^{18}O-nel mért öndiffúzió-állandó-értékek jól egyeznek a H_2O, valamint a D_2O viszkozitásából számított értékekkel, ami azt jelenti, hogy az ^{18}O esetében az izotópeffektus elhanyagolható.

Ha a kérdés nem is tekinthető eldöntöttnek, *Ottar* megállapítása szélesebben megalapozottnak és elvileg indokoltnak látszik, így mi is a $H_2{}^{18}O$-os jelzést választottuk, annál is inkább, mert így mód nyílik arra, hogy méréseink eredményét a Wang-féle adatokkal[12] összehasonlítsuk.

Az ^{18}O jelzőanyagul választása mellett szól az is, hogy a $H_2{}^{18}O$-nak a belső és külső hidrátvízrétegek közötti eloszlásában ismert és csak csekély mértékű izotópeffektus érvényesül *Taube*[14] szerint.

2. *A diffúziós módszer kiválasztása*

Az izotópok alkalmazása a diffúziós állandó meghatározásában több új mérési módszer be-

[11] *О. Я. Самойлов*: l. [10] 101—102. o.
[13] *О. Я. Самойлов: Ж. Ф. Х., 29.* 1582. *1955.*

[15] *B. Ottar:* Self diffusion and fluidity in liquids. Oslo Univ. Press. 1958. 95—98. és 124. o.
[16] *E. N. da C. Andrade:* Phil. Mag., *17.* 497. 698. 1934.
[17] *H. Eyring:* J. Chem. Phys., *4.* 283. 1936.
[14] *H. Taube:* J. Phys. Chem., *58.* 523. 1954.

vezetését tette lehetővé és szükségessé. Legáltalánosabban elterjedt számos előnyénél fogva az ún. mikrokapillárisos módszer, elsősorban azért, mert kevés jelzőanyagot igényel. A módszert először *Anderson* és *Saddington* publikálta[18] radioaktív izotópra. Az általuk leírt metodika lényege öndiffúzió-állandó-meghatározás esetében a következő:

Adott hosszúságú (l), vékony, egyenletes keresztmetszetű (0,05—0,08 cm átmérőjű), egyik végén nyitott kapillárist megtöltünk a vizsgálandó folyadékkal, amely az izotópot (C_0) ismert, kis koncentrációban tartalmazza. A megtöltött kapillárist óvatosan bemerítjük a kapilláris tartalmával azonos összetételű, de izotópot nem tartalmazó folyadékba. Ezután hosszabb (t) ideig állandó hőmérsékleten magára hagyjuk a rendszert, miközben az izotóp egy része kidiffundál a kapillárisból. A t idő elteltével a kapillárist óvatosan kiemeljük és a benne maradt átlagos izotópkoncentrációt ($\bar{C}$) meghatározzuk. Ezekből az adatokból az izotóp diffúzióállandója (D) kiszámítható, az alábbi kifejezés segítségével:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty}{}' \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{4l^2}\right] \quad (1)$$

Az (1) egyenlet a Fick II. törvényét kifejező differenciálegyenlet megoldásából adódik abban az esetben, midőn a diffúzió lineáris és a kapilláris nyitott végénél az izotópkoncentráció az időtől függetlenül zérus. Ez a határfeltétel azonban sem elvileg, sem gyakorlatilag nem teljesül. Az ebből eredő hibát több szerző elhanyagolta, illetve kísérletileg elhanyagolhatónak találta[18, 19, 20]. *Wang*[5] alkalmazta először az ún. keveréses módszert, amelynek lényege az, hogy a kapillárist körülvevő folyadék mechanikus keverésével biztosítani kívánja az említett határfeltételel teljesülését. Ezt a módszert több szerző átvette és ezzel kapcsolatban vizsgálta a keverés hatását[21]. Itt meg kell jegyezni, hogy a keverés optimális mértékére van szükség, amely függvénye az oldat viszkozitásának is. Túl lassú keverés ugyanis nem biztosítja az említett határfeltétel teljesítését, túl gyors vagy turbulens keverés pedig konvekciót okozhat a kapillárisban. Az optimális keverési sebesség kikísérletezése hosszadalmas, annál is inkább, mert különböző viszkozitású folyadékok esetében ez a sebesség különböző. Hogy a keverés igen nagy gondot igényel és lényeges hibaforrás lehet, arra több példát találunk az irodalomban, ahol különböző szerzők adatait hasonlítják össze (pl.[22]).

Ezért célszerűnek látszott az irodalomban található vizsgálatoknál tüzetesebben tanulmányozni a keverés elhagyásával járó esetleges hibát, és ha az ennek megfelelő korrekció meghatározható, akkor a keverés nélküli metodikát választani.

Ez a keverési problémákon túlmenően is lényeges, mivel a keverés nélküli metodikának az az előnye, hogy kevesebb oldattal is elvégezhető, gazdaságosabb a drága CsCl tömény oldataival végzett kísérleteknél.

Az említett vizsgálat céljából keveréses és keverés nélküli módszerrel meghatároztuk erősen eltérő viszkozitású oldatban a víz öndiffúziós állandóját. Az eredmények (l. 1. táblázatot) alapján a kísérletek pontosságán belül ($\pm 2\%$) egyező eredményt kaptunk a két módszerrel. Ez a megállapítás összhangban van egy másik kísérletsorozat[23] során nyert eredményekkel. Az idézett kísérletsorozatban elvégezték egy, a stabil izotópoknál jóval könnyebben és pontosabban analizálható radioaktív izotóppal $^{131}I_2$-vel a I^--ionok diffúziós állandójának meghatározását KI- és LiCl-oldatokban, keverés nélkül. Az eredmények alapján a keverés nélkül mért diffúziós állandók átlagban 1,7%-kal alacsonyabbak az irodalomban közölt megbízható adatokhoz képest, függetlenül a diffúzió időtartamától, a diffúzióállandó értékétől és a folyadék viszkozitásától.

Ez a jelen sorozat hibahatárán belül esik, így itt a keverés nélküli metodika alkalmazása esetén korrekcióra nincs szükség.

Meg kell jegyezni, hogy a mechanikus keverés elhagyása mellett döntött *Berne* és *Weill*[20] is de a mechanikus keverés helyett olyan mértékű termikus keverést igyekeztek a fürdő oldatában fenntartani, amely szerintük a kapillárison belüli oldatban nem okozott konvekciót és az (1) egyenletnél felhasznált határfeltételt biztosította.

A kísérletek leírása

1. *Oldatkészítés*

Az öndiffúzió tanulmányozásánál lényeges, hogy a jelzőanyag koncentrációja ne legyen túl nagy, különben kölcsönös diffúziót észlelünk. Viszont az elemzések pontossága növekszik az izotópkoncentrációval. A két szempont figyelembevételével olyan jelzett oldatokat készítettünk, amelyben a víz kb. 1,5%-ának megfelelő $H_2{}^{18}O$-t tartalmazott.

E célból a természetes izotóp összetételű vízzel készült ismert koncentrációjú elektrolitoldatból — amely az öndiffúziós kísérletnél a kapillárist körülvevő, külső oldatot képezte — kb. 2 ml-t bemérőedénykébe történő bemérés, majd számított mértékű bepárlás után visszahígítottuk eredeti súlyra 0,5 mg pontossággal, $H_2{}^{18}O$-ra dúsított és természetes vizet használva úgy, hogy az oldat izotópösszetétele a fentinek közelítőleg megfeleljen.

[18] *J. S. Anderson* and *K. Saddington*. J. Chem. Soc., *1949*. S. 381.

[19] pl.: *J. E. Burkell* and *J. W. T. Spinks:* Canadian J. Chem., *30*. 311. 1952.
C. J. Krauss and *J. W. T. Spinks:* Canadian J. Chem., *32*. 71. 1954.
W. Haycock, B. J. Alder and *J. H. Hildebrand:* J. Chem. Phys., *21*. 1601. 1953.

[20] *E. Berne* and *M. J. Weill:* J. Phys. Chem., *64*. 258. 272. 1960.

[21] pl.: *P. A. Johnson* and *A. L. Babb*, J. Phys. Chem., *60*. 14. 1956.
A. M. Friedman and *J. W. Kennedy:* J. Amer. Chem. Soc., *77*. 4499. 1955.
R. Mills and *J. W. Kennedy:* J. Amer. Chem. Soc., *75*. 5696. 1953.

[22] *R. Mills* and *A. W. Adamson*, J. Amer. Chem. Soc., *77*. 3454. 1955.
R. Mills: J. Amer. Chem. Soc., *77*. 6116. 1955.
R. Mills: J. Phys. Chem., *61*. 1258. 1957.
R. E. Meyer: J. Phys. Chem., *65*. 567. 1961.

[23] *Lengyel S., Tamás J.* és *Vértes A.:* Magy. Kém. Folyóirat, *69*. 1. 1953.

Az oldatok készítéséhez felhasznált anyagok:

A LiCl-oldatok p. a. minőségű hazai áruból átkristályosítás után, a CsCl-oldatok Merck-féle gyártmányú CsCl-ból készültek. Az egész kísérletsorozathoz egyszerre készült kétszer desztillált vizet, a jelzésre pedig 5% $H_2{}^{18}O$-t tartalmazó, szovjet МЭЗ gyártmányú, nehézoxigénre dúsított vizet használtunk.

A diffúziós kapillárisok olyan vastag falú üvegkapillárisból készültek, amelyek belső átmérőjének egyenletességét higanycsepp segítségével mikroszkóp alatt ellenőriztük és megfelelőnek találtuk. Az elkészült és mérésre felhasznált kapillárisok 0,05—0,08 cm átmérőjűek és 3—4,5 cm hosszúak voltak, egyik végükön oly módon beforrasztva, hogy a zárófelület a cső tengelyére merőleges sík legyen. A furat hosszát leolvasó mikroszkóp segítségével, $\pm 0{,}01$ mm pontossággal, térfogatát pedig higany segítségével súlyméréssel 0,2% pontossággal határoztuk meg (a térfogat ismeretére a $H_2{}^{18}O$ analízisénél volt szükség).

A kapillárisok megtöltése jelzett oldattal injekciós fecskendőre szerelt vékony üvegkapilláris segítségével történt.

A keveréses méréseket a *Wang* által[5] leírthoz hasonló berendezésben végeztük. Ez 1 l-es 4 tubusos gömblombikból, abba nyúló higanyzáras turbókeverőből és 3 db kapilláristartóból állt. Utóbbi 2—2 kapilláris befogadására és a lombikban való függőleges tartására szolgált. A lombik oldattal megtöltve termosztátba merült, amelynek hőmérsékletét $\pm 0{,}01°$ pontosságra állandóan tartottuk. A keverés sebessége a diffúzió egész ideje alatt 60—70 ford./perc volt. (Ezt a fordulatszámot a *Wang* által közölt 25 C°-os vízöndiffúziós adatok reprodukálásával ellenőriztük.)

A keverés nélküli diffúzió 150 cm^3-es jól záró dugóval és kapilláristartóval ellátott henger alakú edényekben történt. Az edények egy-egy nagyobb főzőpohárban elhelyezve paraffinolaj-fürdőben úsztak egy exszikkátorban, amelyet termosztátba, víz alá merítettünk. A kísérletek során a paraffinolaj-fürdő hőmérséklete max. $\pm 0{,}002°$ eltéréssel állandó volt.

A 4 db kapillárist befogadó tartók lehetővé tették, hogy a diffúzió megindulása előtt a kapillárisok nyitott vége kiemelkedjen az oldatból és a hőmérséklet beállása után óvatosan besüllyesszük a folyadékfelszín alá a diffúzió megindítására. (Ez az idő a keveréses módszernél 20 perc, a keverés nélkülinél kb. 2 óra volt.) Az ún. csepphiba elkerülése céljából igen nagy gondot fordítottunk a kapillárisok megtöltésénél arra, hogy a kapilláris furata végén ne alakuljon ki csepp a jelzett oldatból.

A diffúzió ideje a kísérleteknél 40—250 óra között volt, a diffúziós állandó értékétől függően. Ennek tervezéséhez az oldatok viszkozitásának koncentrációfüggését használtuk fel.

A jelzett oldatok analízise

A kapillárisokat a diffúzió befejezésekor kiemeltük a fürdőből, külső falukat gondosan megtörülgetve, egy jól záró csiszolatos kémcsőben tároltuk. Az analízis számára a bennük levő vizet vákuumbepárlással kvantitatíve kinyertük. Ugyanígy vettünk ismert mennyiségű mintát kalibrált kapillárisok segítségével a kiindulási jelzett oldatból a diffúzió előtti izotópkoncentráció meghatározásához.

A kinyert vizet egyensúlyba hozva ismert mennyiségű és izotópösszetételű CO_2-dal, az izotópegyensúly beállása után szétválasztva az elegyet, a CO_2-ot tömegspektrométerrel analizáltuk, meghatározva a $\frac{C^{16}O^{18}O}{C^{16}O^{16}O}$ arányt. A tömegviszony, az egyensúlyi állandó, valamint a cserében részt vevő CO_2 és H_2O mennyiségének ismeretében a víz egyensúly előtti $H_2{}^{18}O$-tartalma kiszámítható (l. pl. [6, 24].) A mérések a Központi Fizikai Kutató Intézet МИ-1305-ös tömegspektrométerével történtek. Az analízisadatok abszolút pontossága $\pm 5\%$, azonban az egy napon végzett párhuzamos mérések eltérése nem volt nagyobb 1%-nál. Ezért a diffúzió előtti és utáni koncentrációkat egymásután, egy sorozatban vizsgáltuk.

[24] *А. И. Бродский:* Химия изотопов. Изд. А. Н. СССР, Москва, 1957.

A diffúzióállandó kiszámítása

Mint előbb megjegyeztük, az (1) egyenlet a diffúzió olyan esetére érvényes, amikor diffúzió közben a kapilláris végénél és azon kívül a koncentráció zérus. Ez jelen esetben nem teljesül, mivel a víz természetes $H_2{}^{18}O$-tartalma 0,204 mól-%[24].

Így esetünkre az (1) egyenlet eredeti formájában nem megfelelő. Azonban ha feltesszük, hogy a kapilláris végén a koncentráció a diffúzió ideje alatt állandó (a), akkor az (1) egyenlet a következőképpen módosul:

$$\frac{\overline{C} - a}{C_0 - a} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{4l^2}\right] \quad (2)$$

(l. [25] idézetet). Ha $\frac{Dt}{l^2} > 0{,}2$, akkor elegendő csak az $n = 0$ tagot figyelembe venni, tehát

$$D = \frac{4l^2}{\pi^2 t} \ln\left(\frac{\pi^2}{8} \frac{C_0 - a}{\overline{C} - a}\right) \quad (3)$$

a értéke esetünkben 0,00204, ha a C_0 és $\overline{C}$ a $H_2{}^{18}O$ megfelelő móltörtjei.

A kísérleti adatokat általában a (3) egyenlet segítségével számítottuk ki, kivéve néhány olyan esetet, ahol a (2) egyenletre volt szükség. Ilyenkor a (2) polinom grafikus ábráját használtuk fel a D meghatározására.

A mérési adatok az 1. táblázatban találhatók. A táblázat minden adata a zárójeles adat kivételé-

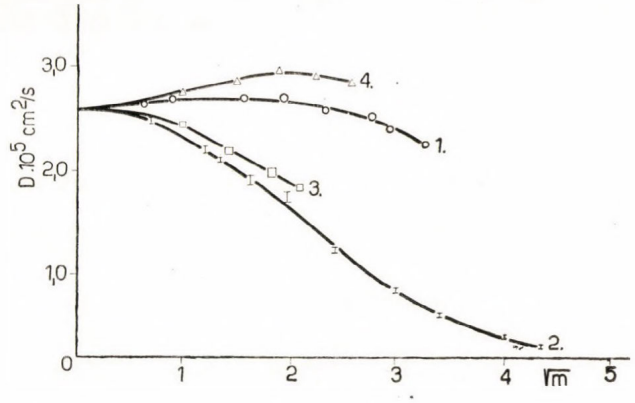
1. táblázat

LiCl		CsCl	
m mól/kg H_2O	$D \cdot 10^5$ $\frac{cm^2}{s}$	m mól/kg H_2O	$D \cdot 10^5$ $\frac{cm^2}{s}$
0	2,58 ± 0,02* 2,54 ± 0,01	0	2,54 ± 0,01
0,423	2,49 ± 0,03	0,396	2,64 ± 0,01
0,80	(2,30)	0,802	2,69 ± 0,01
1,50	2,21 ± 0,04	2,397	2,71 ± 0,025
1,81	2,11 ± 0,02	3,625	2,70 ± 0,04
2,61	1,96 ± 0,03 1,86 ± 0,01*	5,40	2,58 ± 0,02
3,82	1,75 ± 0,05	7,612	2,53 ± 0,025
5,90	1,23 ± 0,01 1,25 ± 0,02*	8,621	2,40 ± 0,01
8,99	0,851 ± 0,006	10,61	2,27 ± 0,02
11,55	0,625 ± 0,008		
16,02	0,422 ± 0,005		
19	0,326 ± 0,006		

Megjegyzés: a *-os adatok a keveréses módszerrel nyert diffúziós adatok.

[25] *H. Dünwald* und *C. Wagner:* Z. Phys. Chem., *B 24.* 53. 1934.

vel legalább 3 mérés átlaga. A mérés szórását a középérték átlagos hibájában adtuk meg. A *-gal jelölt adatokat a keveréses módszerrel mértük. Mint már előbb említettük, a kétféle metodikával mért adat $\pm 2\%$-ra egyezik, tehát a módszerek hibahatárán belül. Az 1. ábrán grafikusan feltüntetjük a saját adatokat és a *Wang* által 25° C-on mért vízöndiffúziós adatokat.



1. ábra

1. CsCl
2. LiCl
3. NaCl, *Wang*
4. KI, *Wang*

Megállapítható mind a táblázatból, mind az ábrából, hogy a CsCl közepes koncentrációjú oldataiban a víz öndiffúzió-állandója nagyobb, mint tiszta vízben, hasonlóan a Kl-hoz, a LiCl pedig a NaCl-nál is erősebben csökkenti azt.

Összefoglalás

1. Összefoglalóan és kritikailag ismertetjük a vízmolekulák öndiffúziójára (vízben és vizes elektrolitoldatokban) vonatkozó irodalmat.

2. Rendszeres és kritikai vizsgálatot végeztünk az öndiffúzió-állandó meghatározására szolgáló mikrokapillárisos módszerre vonatkozóan. Megvizsgáltuk e módszer hibaforrásait, pontosságát s az alkalmazásával járó előnyöket és hátrányokat.

3. Kísérletileg összehasonlítottuk a mikrokapillárisos módszer keveréses és keverés nélküli változatát. A keverés elhagyása nem képez újabb hibaforrásokat és növeli az eredmények reprodukálhatóságát.

4. A keverés nélküli mikrokapillárisos módszerrel meghatároztuk a vízmolekulák diffúzióállandóját különböző koncentrációjú (csaknem a telítettségi határig) 25 C°-os vizes litium-klorid- és cézium-klorid-oldatokban. Jelzőanyagul ^{18}O-at használtunk, mert a D és T használata a vízmolekulák közötti H-hidak és egyéb okok miatt jelentékeny izotópeffektust okoz.

Diffusion of $H_2{}^{18}O$ molecules in concentrated aqueous solutions of lithium chloride and cesium chloride at 25° C. *J. Tamás, S. Lengyel* and *J. Giber*

A short critical review of the literature on diffusion of water molecules in the liquid and in aqueous ionic solutions is given.

Error sources, exactness, advantages and disadvantages of the microcapillary method of diffusion coefficient determination was systematically investigated.

Experimental comparison of the varieties of the method with and without stirring lead to the conclusion that by elimination of the stirring no knew error sources arise but an encrease in the reproducibility of the results can be obtained.

Using the variety of the method without stirring, diffusion coefficient of water molecules was determined in aqueous lithium chloride and cesium chloride solutions of various concentration almost up to saturation, at 25 °C. ^{18}O was used as tracer, for the use of D and T leads to isotope effects, mainly due the presence of H-bonds.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. X. 22.

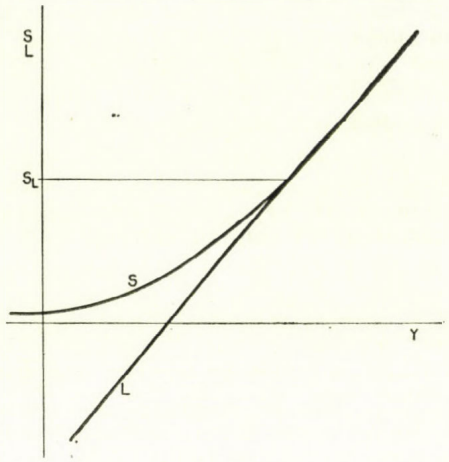
Az L-transzformáció elmélete

TÖRÖK TIBOR

A *P*-transzformáció[1]. mint ismeretes, a feketedési görbe egyenes szakaszát is „kiigazítja". Mivel a korrekció nem lineáris függvénye a feketedésnek, így a transzformált jellegvonal ezen szakasza sem egyenes. De nem egyenes a jellegvonal alsó szakasza sem. A két szakasz között pedig infexió is található[2,3,4]. Az eredeti feketedési görbe egyenes szakaszának érintése nélkül, az alsó szakasznak az egyenes szakasz kis feketedések irányában való meghosszabbítására való transzformáció grafikus elvégzésével,[5] továbbá megfelelő transzformációs egyenlet empirikus úton történő felállításával[2,4,6,7,8] több szerző próbálkozott. Ezek a megoldások azonban elég bonyolultak. A legegyszerűbben kezelhető összefüggéseket az ún.

[1] *H. Kaiser :* Spectrochim. Acta, *3.* 159. 1948.
[2] *Török T., Zentai P.:* Magy. Kém. Folyóirat, *66.* 480. 1960.
[3] *Zimmer K., Török T.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *28.* 59. 1961.
[4] *Török T., Zentai P.:* Acta Chim. Acad. Sci Hung., *30.* 11. 1962.
[5] *Varsányi Gy. :* Kandidátusi értekezés. Budapest, 1954.
[6] *B. Morelló:* Mikrochim. Acta, *1955.* 390.
[7] *T. Török:* Optik und Spektroskopie aller Wellenlängen. Tagung der Phys. Ges. der DDR *1960.* 573. o.
[8] *T. Török:* Chemia Analityczna, 7. 47. 1962.

L-transzformáció[9,10] biztosítja. A feketedési görbe és a transzformált jellegvonal vázlatát az 1. ábra szemlélteti. Látható, hogy az eredeti feketedési görbe egyenes szakaszának kezdőpontjához tartozó S_L feketedésértéktől kezdve az ennél nagyobb feketedések irányában a jellegvonal azonos a feketedési görbe egyenes szakaszával. A transzformáció alapegyenlete hasonló a P-transzformációéhoz, amennyiben



1. ábra
Az L-transzformáció vázlata

$$L = S - \varkappa D_{S/\gamma} \tag{1}$$

ahol L az S feketedéshez tartozó transzformált értéket, $\varkappa$ a transzformációs állandót, γ a feketedési görbe, illetve a jellegvonal meredekségét $D_{s/\gamma}$ pedig az S/γ-hoz tartozó Gauss-féle különbségi logaritmus értékét jelenti.

Osszuk el az (1) egyenlet mindkét oldalát γ-val, akkor az alábbi egyenlethez jutunk

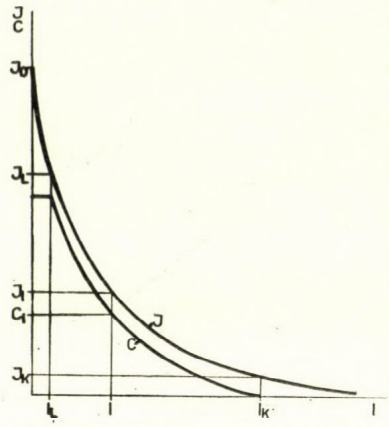
$$l = s - kD_s \tag{2}$$

ahol l, s és k az L, S és $\varkappa$ értékeknek megfelelő γ-val elosztott értékeket jelentik. Ezekhez hasonlóan jelöljük S_L/γ-t s_L-lel.

Agfa Spektral Blau Extrahart emulzióval a 226—470 nm hullámhosszúság-tartományban kapott kísérleti eredmények[8,9,10] azt mutatták, hogy amíg a γ, illetve S_L értéke kereken 0,4—5,0, illetve 0,2—1,8 között változik, addig a s_L értéke csupán 0,55—0,35 határok között mozog. Továbbá megállapítható volt, hogy a s, Y paraméterek szerinti feketedési görbék a hullámhosszúságtól messzemenően függetlenek. Végük kísérleti tény az is, hogy a $\varkappa$ transzformációs faktor az S feketedés lineáris függvénye.

A továbbiakban olyan egyszerű elmélet kerül ismertetésre, amelyikből az L-transzformáció fentiekben vázolt alapvető tulajdonságai jó közelítéssel kiadódnak.

Világítsunk meg egy vastag emulziót állandó megvilágítási idő mellett, valamely J_0 intenzitású monokromatikus fénnyel. Az emulzióban a megvilágító fény abszorpciója következtében a fény intenzitása az ismert exponenciális törvényszerűség szerint csökken (2. ábra). Tételezzük fel, hogy



2. ábra
A fényintenzitás és az ezüstkoncentráció változása az emulzióban

az emulzió l mélységű dl vastagságú elemi rétegében a feketedés az előhívás után J_K alsó küszöbintenzitásnál kezdődik el. Tételezzük fel továbbá, hogy az elemi rétegben kiváló ezüst koncentrációja az ott uralkodó J_l intenzitás és az alsó intenzitás küszöbérték differenciájával $(J_l - J_K)$-val arányos, mindaddig amíg egy J_L felső intenzitás-küszöbértéknél az elemi réteg feketedése már befejeződik. Abban az esetben tehát, ha $J_l \leqq J_L$ az előhívás után az l mélységben kivált ezüst koncentrációja c_l az alábbi egyenlettel fejezhető ki

$$c_l = a(J_l - J_K) \tag{3}$$

ahol a arányossági tényezőt jelent. Állnak továbbá az alábbi egyenletek

$$J_l = J_0 e^{-bl} \tag{4}$$

és

$$J_K = J_0 e^{-bl_K} \tag{5}$$

ahol b az emulziónak a szóban forgó hullámhosszúságára vonatkozó abszorpciós koefficiensét, l_K pedig az J_K intenzitáshoz tartozó rétegmélység értéket jelenti (l.a 2. ábrát). Abban az esetben, ha $J_l \geqq J_L$, az ezüst koncentráció független a rétegmélységtől

$$c_l = a(J_L - J_K) \tag{6}$$

és

$$J_L = J_0 e^{-bl_L} \tag{7}$$

ahol l_L azt a rétegmélységet jelenti, amelynél a megvilágító fény intenzitása J_L-re csökkent le (l. a 2. ábrát).

[9] *T. Török, K. Zimmer, S. Réti:* Microchim. Acta, *1962.* 611.
[10] *Török T., Zimmer K.* és *Réti S.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 395. 1962.

Az ezüstkoncentráció ismeretében a feketedés kiszámítása a Lambert—Beer-törvény alapján végezhető el

$$-\mathrm{d}I_l = ac_l I_l \,\mathrm{d}l \tag{8}$$

ahol I_l a fotometráló fény intenzitását jelenti az előhívott emulzió l mélységében, a pedig ugyancsak az előhívott emulziónak a fotometráló fényre vonatkozó abszorpciós koefficiensét jelenti.

A (8) egyenlet megoldása

$$-\ln I_l = a\int c_l \,\mathrm{d}l + C \tag{9}$$

ahol C az integrációs állandót jelöli. Minthogy az emulzió felületétől l mélységig terjedő, tehát véges vastagságú réteg feketedése

$$S_l = \lg \frac{I_0}{I_l} \tag{10}$$

ahol I_0 az emulziót megvilágító fotometráló fény intenzitását jelenti, úgy a (9) és (10) egyenlet alapján

$$S_l = 0{,}434\, a\int_0^l c_l \,\mathrm{d}l \tag{11}$$

Foglalkozzunk először azzal az esettel, amidőn $J_0 \leqq J_L$. Az erre az esetre felírt (3), (4) és (5) egyenletek felhasználásával a (11) egyenlet alapján az l_K mélységig megfeketedett réteg feketedése

$$S_{l_K} = 0{,}434\, a\alpha \left(J_0 \frac{1}{b} - J_K \frac{1}{b} + J_K l_K\right) \tag{12}$$

Minthogy az (5) egyenlet alapján

$$l_K = -\frac{1}{b}\ln\frac{J_K}{J_0}$$

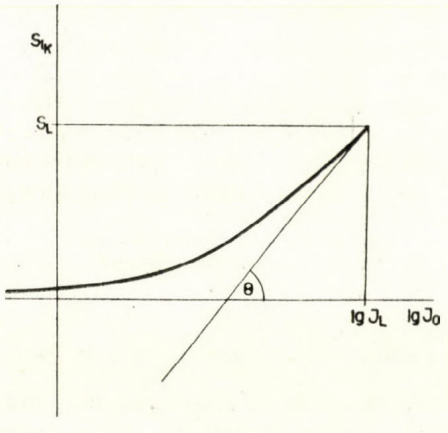
így

$$S_{l_K} = 0{,}434\, \frac{a\alpha}{b}\left[J_0 - J_K\left(1 - \ln\frac{J_K}{J_0}\right)\right] \tag{13}$$

A (13) egyenlet alapján az $J_0 = J_L$ határesethez tartozó feketedés értéke

$$S_L = 0{,}434\, \frac{a\alpha}{b}\left[J_L - J_K\left(1 - \ln\frac{J_K}{J_L}\right)\right] \tag{14}$$

Az S_{l_K} és a $\lg J_0(Y)$ közötti grafikus összefüggés vázlatát a 3. ábra szemlélteti. A görbe felső szakasza a (13) egyenlet alapján jó közelítéssel logaritmus görbének tekinthető, minthogy a szóban forgó szakaszon J_K értéke J_0-hoz képest elhanyagolható.



3. ábra
Az S_{l_K} — lg J_0 grafikon vázlata

Számítsuk ki a (13) egyenlet alapján a 3. ábra szerinti görbe $\lg J_L$, S_L pontjához tartozó érintőjének iránytangensét.

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{\mathrm{d}S_{l_K}}{\mathrm{d}\lg J_0} \tag{15}$$

minthogy

$$\frac{\mathrm{d}S_{l_K}}{\mathrm{d}\lg J_0} \equiv \frac{J_0}{0{,}434}\,\frac{\mathrm{d}S_{l_K}}{\mathrm{d}J_0} \tag{16}$$

így a (13) és (16) egyenlet alapján

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{a\alpha}{b}(J_L - J_K) \tag{17}$$

A továbbiakban számítsuk ki a feketedés értékét az $J_0 \geqq J_L$ esetében. Számítsuk ki először az $l = 0$-tól l_L mélységig terjedő emulziószakasz feketedését. Az erre az esetre érvényes (6) és (7) egyenletek felhasználásával a (11) egyenlet alapján

$$S_{l_L} = 0{,}434\, a\alpha (J_L - J_K) l_L \tag{18}$$

a (7) egyenlet alapján

$$l_L = \frac{1}{b}\ln\frac{J_0}{J_L} \tag{19}$$

a (18) és (19) egyenlet alapján tehát

$$S_{l_L} = \frac{a\alpha}{b}(J_L - J_K)\lg\frac{J_0}{J_L} \tag{20}$$

Az emulzió teljes feketedésének, S-értékének kifejezése céljából a most kiszámított S_{l_L}-értékhez hozzá kell adni az emulzió l_L-től l_K-ig terjedő szakaszának feketedését. Ez azonban S_L-lel azonos, minthogy a megvilágító fény intenzitása az l_L mélységben J_L. Így tehát

$$S = S_L + \frac{a\alpha}{b}(J_L - J_K)\lg\frac{J_0}{J_L} \tag{21}$$

A (21) egyenlet világosan igazolja a feketedési görbe $J_0 > J_L$ esethez tartozó linearitását, minthogy ebben az esetben S értéke $\lg J_0$ lineáris függvénye. Az egyenes szakasz iránytangense ugyancsak a (21) egyenlet alapján

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\lg J_0} = \frac{a\alpha}{b}(J_L - J_K) \tag{22}$$

amely azonos a (17) egyenlet szerinti értékkel, annak bizonyságául, hogy a lineáris szakasz törés nélküli egyenes folytatása a (13) egyenlet szerinti meggörbült (alexponált) szakasznak. A szóban forgó iránytangens tehát nem más, mint a γ kontrasztfaktor. Ennek figyelembevételével tehát a (13), (14) és (21) egyenletek következőképpen írhatók fel:

$J_0 \leqq J_L$ esetében

$$S_{l_K} = 0{,}434\, \frac{1}{J_L - J_K}\gamma\left[J_0 - J_K\left(1 - \ln\frac{J_K}{J_0}\right)\right] \tag{23}$$

$J_0 = J_L$ esetében

$$S_L = 0.434 \frac{1}{J_L - J_K} \gamma \left[J_L - J_K \left(1 - \ln \frac{J_K}{J_L} \right) \right] \quad (24)$$

$J_0 \geq J_L$ esetében

$$S = S_L + \gamma \lg \frac{J_0}{J_L} \quad (25)$$

A (23), (24) és (25) egyenletből az L-transzformációval kapcsolatos törvényszerűségek, illetve kísérleti tények jó közelítéssel kiadódnak. A (24) egyenletből γ-val való osztással kiadódik, hogy

$$s_L \approx 0{,}434 \quad (26)$$

minthogy

$$J_L \gg J_K \quad (27)$$

A (23) egyenletből ugyancsak γ-val való osztás után, valamint ismét a (27) egyenlőtlenség szerinti elhanyagolás figyelembevételével kitűnik, hogy az s, Y paraméterekkel rendelkező feketedési görbék alakja a hullámhosszúságtól messzemenően független, legalább is azon a szakaszon, ahol

$$J_0 \gg J_K \quad (28)$$

Végül számításokat végeztem a $\varkappa$ és S közötti lineáris összefüggés igazolására is. Ezek a még folyamatban levő számítások is az ismertetett közelítő elmélet helytállóságát igazolják.

Összefoglalás

Az L-transzformáció lényegének és alapvető tulajdonságainak ismertetése után tárgyalásra kerül egy egyszerű elmélet, amelynek alapján kiadódik a feketedés és a megvilágítófény intenzitása közötti összefüggés a feketedési görbe alexponált és lineáris szakaszára. Az elméletből közelítő pontossággal kiadódnak az L-transzformáció alapvető tulajdonságai.

Über eine Theorie der L-Transformation. *T. Török*

Nach kurzer Erörterung des Wesens und der Haupteigenschaften der L-Transformation wird eine einfache Theorie beschrieben, an Hand der sich der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Lichtintensität am unterexponierten und am linearen Abschnitt der Schwärzungskurve ergibt. Auf Grund dieser Theorie können die Haupteigeschaften der L-Transformation mit annähernder Genauigkeit abgeleitet werden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. X. 30.

Foszforsav-butanol-észterek alkalmazása a molibdén kémiájában, III.

A molibdén dibutil-foszfátos kivonással egybekötött fotometriás mikromeghatározása morinnal

KISS ANDRÁS

Megelőző munkáimban alapvető vizsgálatokat végeztem, a Mo(VI) dibutil-foszfátos (DBP) kivonásával kapcsolatban[1], majd kidolgoztam a Mo(VI) elválasztását HCl-os és HNO_3-os közegből végrehajtott extrakciókkal[2].

Megállapítottam, hogy igen jó szelektivitást érhetünk el akkor, ha a DBP-os extraktumot $HCl-H_2O_2$-dal reextraháljuk, ugyanis a molibdénnel együtt extrahálódó DBP-fémionkomplexek reextrakciókor is az organikus fázisban maradnak[2], míg a molibdén a vizes fázisba kerül.

Jelen dolgozatomban a molibdén olyan mikromeghatározását tűztem ki célul, melyet a DBP-os elválasztás után végezhetünk, és mely kielégíti az alábbi feltételeket:

1. A módszer megfelelő érzékenységgel rendelkezzen, tehát alkalmas legyen 0,1—5 γ/ml tartományon belüli mennyiségek fotometrálására. E célból valamely kelátkomplex jöhet számításba.

2. A molibdént tartalmazó $HCl-H_2O_2$-os reextraktumban a H_2O_2 redukálása következtében fellépő redukálóanyag-felesleg ne zavarja a kelátkomplex kialakulását.

3. Az organikus anyagok esetleges jelenléte miatt a meghatározást alkoholos közegben végezhessük.

4. A meghatározás ne legyen túlságosan p_H-érzékeny, s így a szárazrapárlás és bemosás lassú műveletének elkerülése végett a reextraktumot közvetlenül mérőlombikba gyűjthessük.

5. A módszer sorozatmérésekre is alkalmas legyen, tehát a mérendő színes komplex nagy időállandósággal rendelkezzék.

Az irodalomban közölt érzékeny molibdénmeghatározások között található néhány extrakcióval egybekötött fotometriás eljárás. A molibdén extrakciójára leggyakrabban étert[3], acetil-acetont[4], újabban α-benzoinoxim—kloroform[5], α-benzoinoxim—etil-acetát[6], hexon[7] (4-metil-2-pentanon) oldószereket alkalmaznak. Színes komplexként

[1] *Kiss A.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 106. 1962.
[2] *Kiss. A.:* Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 132. 1963.
[3] *F. G. Zharovszkij:* Ukrain. Him. Zs., *23.* 767. 1957. *V. M. Tarajan, L. G. Muszhegyan:* Dokl. Akad. Nauk Armian. SzSzR, *27.* 157. 1958.
[4] *J. P. Mckaveney* and *H. Freiser:* Anal. Chem., *29.* 29. 1957.
[5] *G. Goldstein, D. L. Manning* and *O. Menis:* Anal. Chem., *30.* 539. 1958.
[6] *W. J. Maeck, M. E. Kussy* and *J. E. Rein:* Anal. Chem., *33.* 237. 1961.
[7] *G. R. Waterbury* and *C. E. Bricker:* Anal. Chem., *29.* 129. 1957.

pedig leggyakrabban molibdén-tiocianátot[4,8–10] (KSCN + $SnCl_2$), illetve komplexképzőként újabban tioacetamidot[11], kvercetint[5], dihidroxi-kvercetint[12], tiront[13] (dinátrium-1,2-dihidroxi-benzol-3,5-diszulfonát), azofestékeket[14,15], tioalmasavat[16], fluoronszármazékokat[17,18], valamint Alizarin Red S[19] reagenseket használnak.

Vizsgálataim szerint a megadott feltételeknek jól megfelel, a kvercetinhez, illetve dihidroxi-kvercetinhez hasonló, flavoncsoportba tartozó és a kvercetinnel azonos összegképletű, csupán attól szerkezetileg kissé eltérő vegyület a morin.

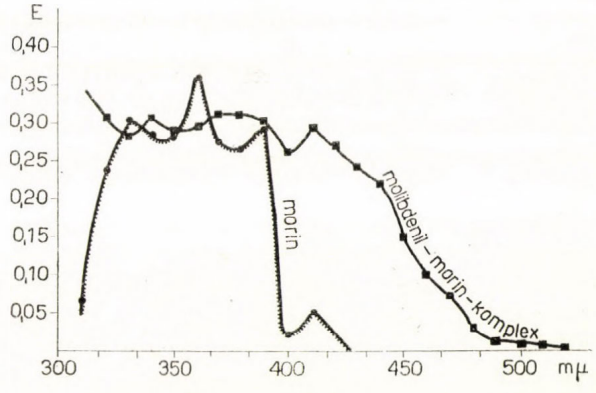
A morin szerkezetének vizsgálatából következik, hogy az igen hajlamos fémionokkal való komplexképzésre. A reakcióképesség az egymáshoz közel eső piron-karbonil, s 5-ös hidroxilcsoportoknak tulajdonítható, s mint bifunkciós ligand kelátkomplexek kialakítását teszi lehetővé.

Mint általános komplexképző az analitikában gyakran használt reagens, s széles p_H-intervallumban alkot (lúgos és savas közegben egyaránt) különböző fémionokkal komplex vegyületet. A kialakult komplexek gyakran fluoreszcenciát mutatnak, és ez további analitikai felhasználásokat tesz lehetővé.

Számos fémionnak és közöttük a molibdénnek morinnal alkotott komplexe megtalálható az irodalomban. A következő fémek alkotnak színes vagy ultraibolya fényben fluoreszkáló komplexet morinnal: Al, Sb, As, Be, Cd, Ca, Ga, In, Mo, Pb, Sc, Sr, Th, W, Zn, Zr,[20] Y, Ce(III)[21], Sn(II—IV)[22,23], U(VI)[24–27], Cu(II)[28], Fe(III)[24], Nb, Ta[29], Ti[28,30], Ge[31]. Ezek közül az Al, Be, Sc, Nb, Ta, Zr, U[26–32] továbbá közvetett úton a fluoridion meg is határozható. Alkalmazták a morint a molibdén mikromeghatározására is, a keletkezett színes komplex n-butanolos extrakciójával[33], mind ez ideig azonban a morin a molibdén analitikájában nem tudott elterjedni. Mint látható a morin igen sok fémionnal képez színes vagy fluoreszcensz reakciót, így szelektivitása meglehetősen gyenge, a molibdénnel szemben mutatott érzékenysége, s színállandósága, valamint a DBP-os elválasztás specifikussága molibdénre, lehetővé tette a két reakció összekapcsolását, mindkettő előnyös tulajdonságának érvényesítése mellett.

A molibdén-morin-komplex vizsgálata

A Mo(VI) morinnal savanyú közegben a koncentrációtól függően sárga, illetve vörösbarna színeződést vagy csapadékot ad. Mint a morinkomplexek jelentős része, úgy a molibdénnel alkotott komplexe is igen gyengén oldódik vízben, de vörösbarna színnel igen jól oldódik alkoholban. A komplex spektrofotometriás vizsgálata azt mutatja, hogy fotometriás analízisre legcélszerűbb 420—430 mμ közötti tartományban mérni. A molibdén-morin-komplex fényelnyelése itt igen nagy, míg a tiszta reagens abszorpciója alig számottevő. Az abszorpciós görbét СФ-4 típusú spektrofotométeren vettem fel, és az adatokat az 1. ábra tartalmazza.



1. ábra

A komplex színállandóságát vizsgálva azt tapasztaltam, hogy az alkoholos közegben keletkezett szín intenzitása 12—14 órai állás után is állandó maradt.

Mindenekelőtt megállapítottam a reagens minimálisan szükséges mennyiségét. Az adatokat $p_H = 1$ mellett vettem fel, és a vizsgálatoknál az alábbi reagenseket alkalmaztam: 125 γ Mo, 2,5 ml n HCl, 15 ml alkohol, növekvő morinmennyiség (25 ml térfogat). Az alkalmazott p_H értékét a savkoncentráció—színintenzitás összefüggés alapján választottam. A maximális extinkcióértéket elérhetjük, ha a morin/molibdén g-mól/l hányados

[8] *G. E. Markle* and *D. F. Boltz :* Anal. Chem., *25.* 1261. 1953.
[9] *C. E. Crouthamel* and *C. E. Johnson :* Anal. Chem., *26.* 1284. 1954.
[10] *L. J. Wrangell, E. C. Bernam, D. F. Kuemmel* and *O. Perkins. :* Anal. Chem., *27.* 1966. 1955.
[11] *W. N. Menerney* and *W. F. Wagner :* Anal. Chem., *29.* 1177. 1957.
[12] *F. L. Chan, R. W. Moshier :* Talanta, *3.* 272. 1960.
[13] *F. Will, J. H. Yoe. :* Anal. Chim. Acta, *8.* 546. 1953
[14] *J. Korkisch, M. Osman :* Z. anal. Chem., 171. 349. 1959.
[15] *J. Korkisch :* Microchim. Acta, 564. 1961.
[16] *A. Buszev, J. Csszanfan. :* Zs. Anal. Him., *16.* 171. 1961.
[17] *A. H. Black* and *J. D. Bonfiglio :* Anal. Chem., *33.* 431. 1961.
[18] *A. K. Majumdar, C. P. Savariar :* Anal. Chim. Acta, *22.* 158. 1960.
[19] *S. K. Banerji* und *A. K. Dey :* Z. Physik. Chem., *218.* 173. 1961.
[20] *Frank J. Welcher :* Organic Analytical Reagents. 1948. IV. 370. o.
[21] *G. Charlott :* Anal. Chim. Acta, *1.* 333. 1947.
[22] *F. Feigl, V. Gentil:* Microchimica Acta, 1954/1. 90.
[23] *F. Feigl, V. Gentil, D. Goldstein :* Mikrochimica Acta, 1954/1. 93.
[24] *E. A. Kocsis :* Mikrochemie, *25.* 13. 1938.
[25] *C. J. Rodden :* Analytical Chemistry of the Manhattan Project. 1950. VIII.-1. 109. o.
[26] *Almássy Gy., Nagy Z.* és *Straub J. :* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., *5.* 257. 1954.
[27] *Beck M., Hantos E. :* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 244. 1954.
[28] *R. Neu* und *P. Hagedorn. :* Z. anal. Chem., *139.* 96. 1953.
[29] *E. Long. :* Z. anal. Chem., *139.* 51. 1953.
[30] *Almássy Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *60.* 74. 1954.
[31] *V. Patrovsky:* Z. anal. Chem., *142.* 66. 1954.
[32] *Kiss A.* és *Almássy Gy. :* Magy. Kém. Folyóirat, *64.* 332. 1958.
[33] *Almássy Gy.* és *Vígvári M. :* Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 332. 1956.

értéke eléri a 10,4-et. Ez 1,5 ml 0,3%-os morinnak felel meg 25 ml térfogatban.

A komplex disszociációs állandója közepes értékű. Közelítő értékét optikai mérés alapján határoztam meg az

$$[R] = \frac{[XR]}{[X]} K_{kompl.}$$

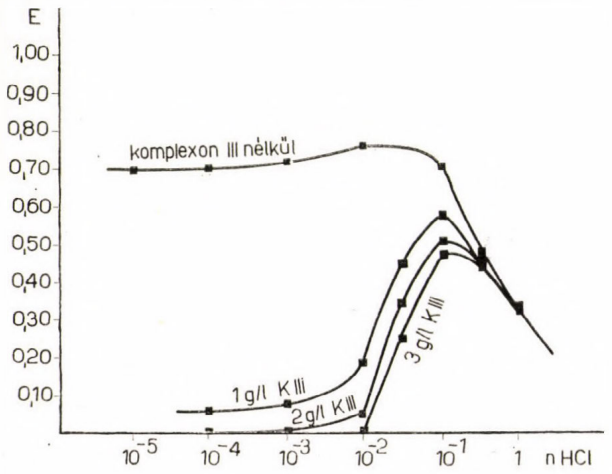
$$[R] = K_{kompl.} \text{ ha } \frac{[XR]}{[X]} = 1$$

egyenlet alapján, ahol
[R] = a szabad kémszer koncentrációja,
[X] = a meghatározandó alkatrész koncentrációja,
[XR]/[X] = 1 esetén a meghatározandó alkatrész fele mennyisége van megkötve, így ez esetben a kémszerfelesleg koncentrációja mól/l-ben éppen egyenlő a komplex disszociációs állandójával. Tehát nagy kémszerfelesleg esetén észlelt maximális extinkcióérték felénél adódott morinkoncentráció megállapítása útján K számértékét közelítően meghatározhatjuk. Ilyen optikai mérések alapján a molibdén-morin-komplex disszociációs állandója:

$$K \sim 6{,}05 \cdot 10^{-5}$$

A K számértéke jelzi, hogy a reagens alkalmas ugyan komplexképzésre, figyelemmel kell azonban lenni arra, hogy idegen anionok nem túl nagy mennyisége zavaró hatást gyakorolhat a komplex szerkezeti állandóságára.

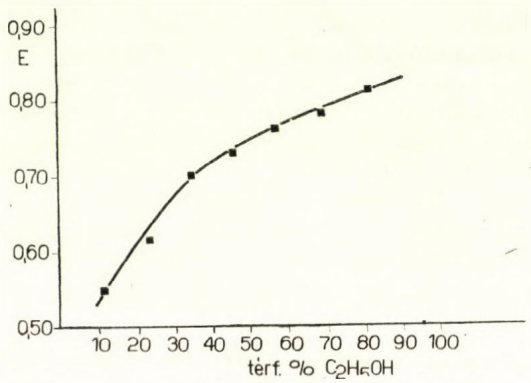
Továbbiakban megvizsgáltam a molibdén-morin-komplex színintenzitásának függését az oldat savkoncentrációjától. A vizsgálatokat maszkírozó szerként alkalmazott komplexon III jelenlétében is elvégeztem. A mért adatokat a 2. ábra tartalmazza.



2. ábra

Megállapítható, hogy 10^{-2} n HCl mellett kismértékű maximum jelentkezik, de 10^{-5} n-tól 10^{-1} n savkoncentrációtartományig viszonylag kismértékű extinkcióváltozás észlelhető. Ettől kezdve az extinkció rohamosan csökken. Komplexon III hatását vizsgálva azt találjuk, hogy 10^{-2} n illetve annál kisebb savtartalom mellett a Mo(VI)-komplexon III komplexe stabilisabb a morinénál. A komplexon III extinkciót csökkentő hatása $p_H = 2$ vagy annál nagyobb savanyítás mellett lényegesen mérséklődik, és $p_H = 1$-nél a színes komplex intenzitása maszkírozó szer jelenlétében is kielégítő érzékenységet mutat. 0,5 n illetve n HCl mellett a komplexon III gyakorlatilag már nem reagál a molibdénnel. A vizsgálatoknál alkalmazott reagensek: 100 γ Mo, 10 ml alkohol, 1,5 ml 0,3%-os morin, változó komplexon III, illetve savkoncentráció.

Az alkohol nemcsak a komplex stabilitását, hanem a színintenzitását is növeli, sőt alkohol nélkül fotometrálásra alkalmas tiszta oldat nem is képződik. Az alkohol befolyását a 3. ábra tartalmazza.



3. ábra

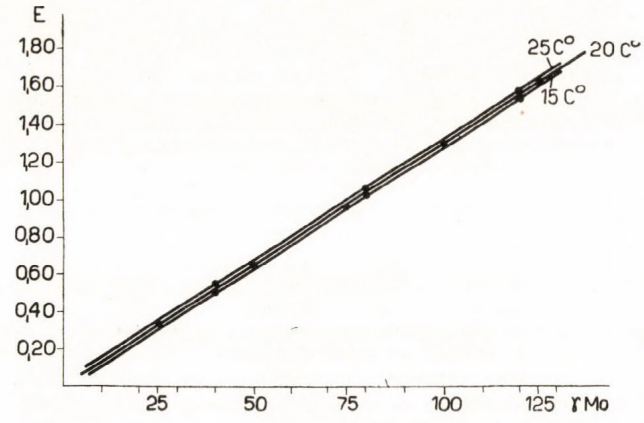
Irodalmi adatok utalnak arra, s ezt saját vizsgálataim is megerősítik, hogy a morin reagens lassú bomláson megy keresztül, és ez a bomlás a hőmérsékletnek is függvénye. Ugyanakkor tapasztaltam, hogy a molibdén—morin-komplexek intenzitása kismértékben bár, de szintén függ a hőmérséklettől. Megvizsgáltam a hőmérséklet befolyását 15 és 25 C° között és azt találtam, hogy e hőmérsékleti határok között az extinkció a 20 C°-on mért értékektől legfeljebb 2—3%-kal tér el, és a mérőegyenes iránya független a hőmérséklettől.

A meghatározás optimális körülményei

Mérőegyenes felvétele

A lefolytatott vizsgálatok alapján a molibdén meghatározásához, valamint a mérőegyenes felvételéhez az alábbi reagenseket alkalmaztam: 25 ml-es mérőlombikba 2,5 γ — 125 γ intervallumon belül változó mennyiségű molibdént mértem, majd 2,5 ml normál HCl-val megsavanyítottam, 13 ml etilalkohol, 1 ml 1%-os komplexon III és 1,5 ml 0,3%-os morin hozzáadása után a lombikot a jelig vízzel feltöltöttem. Az oldatok extinkcióit Pulfrich-fotométeren 430 mμ mellett 2 cm-es, töményebb oldatoknál 1 cm-es küvettában mértem. Ha a 2 cm-es küvettában az extinkció elérte a 0,80 értéket, a fotometrálást 1 cm-es küvettában végeztem, és a grafikonban ezt az értéket tüntettem fel. A különböző hőmérsékleteken felvett mérőegyenesek helyzetét a 4. ábra tartalmazza. 2,5—125 γ tartományon belül a fényabszorpció követi a Lambert—Beer-törvényt.

A hőmérséklet, valamint a morin lassú bomlása által okozott kis hibát úgy küszöböltem ki, hogy minden sorozat meghatározáshoz új mérőegyenest vettem fel. Elvileg elegendő a mérőegyenes egyetlen pontjának a megállapítása, ajánlatos azonban több standard pontból felvenni a mérőegyenest (pl. 25, 50, 75, 100, 125 γ Mo). Összehasonlító oldatként mindenben azonos, de molibdént nem tartalmazó oldatot használtam.



4. ábra

Komplexon III jelenlétében az alábbi ionok a feltüntetett mennyiségben nem zavarnak: 5 mg Ca, Sr, Ba, Mg, 0,5 mg Co, Zn, Pb, Cd, As(III—V), Ge, Cu(II), Ce(III—IV), 0,3 mg Ni, 0,2 mg Th, Fe(III), Mn(II), 0,1 mg Be, Sn(II—IV), Zr(IV) 0,05 mg Al, V(V), 0,03 mg U(VI), 0,01 mg W(VI). Cr(VI) saját színével zavarja a meghatározást.

Tiszta Mo(VI)-oldatokkal valamint idegen ionokat tartalmazó oldatokkal végzett méréseim eredményeit a 1. táblázat tartalmazza. Megállapítható, hogy a módszer megfelelő pontosságú.

1. táblázat

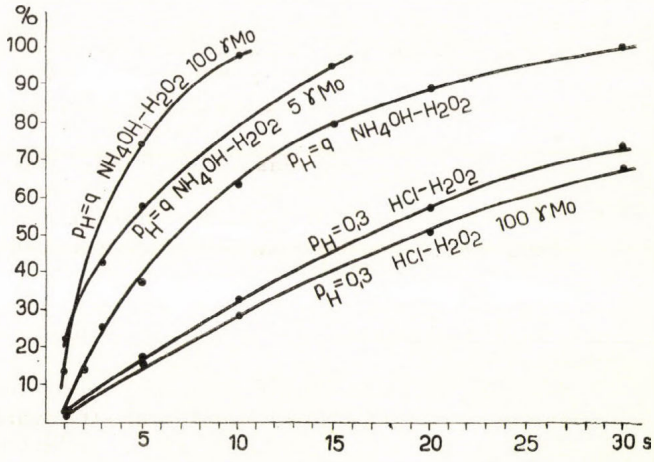
Bemért Mo, γ	Idegen ion megnevezése és mennyisége, mg	Talált Mo, γ	Hiba, %
6	—	6	±0,0
17	—	17,2	+1,17
36	—	36,3	+0,81
52	—	52	±0,0
65	—	65,5	+0,76
89	—	88	−1,12
15	0,05 Fe(III) 0,2 Ni	15,2	+1,33
80	0,15 Fe(III) 0,05 V(V)	80	±0,0
60	2 Ca 2 Mg	59,5	−0,83
48	0,5 Ge 0,05 Sn(IV)	48,5	+1,04
45	0,1 Th 0,3 Cu	46	+2,20
74	0,4 Co 0,2 Ni	73,5	−0,67

A morinos módszer alkalmazása DBP-os elválasztás után

A DBP-os elválasztás körülményeit korábbi dolgozataimban már ismertettem[1,2]. A molibdén elválasztását az teszi lehetővé, hogy molibdenil-peroxiddá való átalakítással elveszti a DBP-tal való kötődését, és újra visszaoldódik a vizes fázisba. Azonos körülmények mellett a kísérő ionok DBP-komplexei stabilisak maradnak.

A meghatározás kidolgozásánál, gyorsasági szempontokat figyelembe véve, célom volt olyan eljárást kialakítani, melynél elkerülhető legyen a $HCl—H_2O_2$-os reextraktum szárazra párlása és a maradék mérőlombikba való mosása. Miután a H_2O_2 a molibdén legtöbb színreakcióját megszünteti, meg kellett vizsgálnom a H_2O_2 alkalmas módon való elbontási lehetőségeit, s oly eljárást kiválasztani, mely folyamat végállapota nem tér el lényegesen a színes komplex keletkezésének optimális feltételeitől. A H_2O_2 elbontása általában vagy főzéssel, vagy reagenciákkal való elbontással történhet.

Megvizsgáltam a H_2O_2 bomlási sebességét savanyú, illetve lúgos p_H mellett tisztán, majd molibdén jelenlétében is. 3 ml 1,5% (45 mg) H_2O_2-ot tartalmazó n HCl-at 6 ml-re hígítottam, s 25 ml-es mérőlombikban mértem. Ezután 100 C°-os vízfürdőbe állítva különböző idők után mértem a maradék H_2O_2-mennyiséget. A próbát 100 γ molibdén jelenlétében is elvégeztem. Két hasonló mintát meghatározott NH_4OH-mennyiséggel $p_H = 9$-re állítottam be, és ugyancsak elvégeztem a fenti kísérletet molibdén nélkül és molibdén jelenlétében is. A bomlássebesség mértékéül a százalékosan elbomlott H_2O_2 mennyiségét vettem. A bomlássebességi görbéket az 5. ábra tartalmazza.

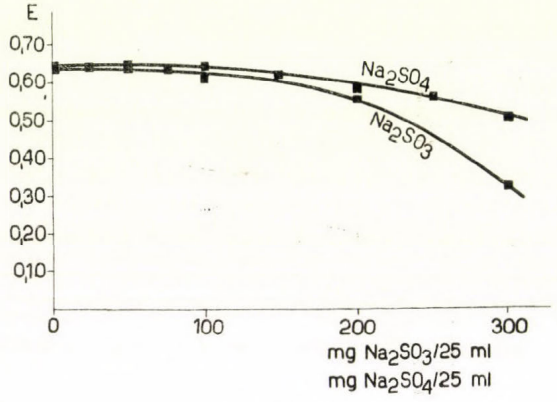


5. ábra

Látható, hogy a p_H növelésével a H_2O_2 bomlássebessége fokozódik, azonban $p_H = 9$-nél is mintegy 30 perc szükséges a H_2O_2 kvantitatív elbontásához. Savanyú p_H-n a bomlás meglehetősen hosszú időt igényel, és itt a molibdén jelenléte inkább kismértékű inhibitorhatást fejt ki. Lúgos p_H-n azonban a molibdénnek jelentős katalitikus hatás tulajdonítható, s már a meghatározás alsó határának megfelelő 5 γ molibdén felére lecsökkenti a közel teljes elbontáshoz szükséges időt.

A másik mint gyorsabb módszer a közvetlen redukálás lehetne. A H_2O_2 redukálását általában $KMnO_4$, Ce(IV), $Na_2S_2O_3$, KI, Na_2SO_3 reagensekkel szokás végezni. A $KMnO_4$-os redukció igen célszerűnek látszana, azonban a reextrakcióhoz szükséges H_2O_2-mennyiség oly sok $KMnO_4$-ot igényel, hogy a keletkezett Mn(II) már zavarja a meghatározást. A Ce(IV) nem jöhet számításba, mert maga is reakcióba lép a morinnal. A $Na_2S_2O_3$

redukálja ugyan a H_2O_2-ot, de a jelenlevő Mo(VI)-ot is Mo(III)-má redukálja, másrészt mellékreakcióban kolloid kénkiválás zavarosodást is idéz elő. A tioszulfát—hidrogén-peroxid-rendszerben, ahol a hidrogén-peroxid a tioszulfátot tetrationáttá oxidálja, molibdén jelenlétében az oxidáció szulfátig megy végbe[34]. Ez esetben a tioszulfát oxidálását a molibdén-peroxid végzi[35]. Mint később látni fogjuk, a szulfátionok nagyobb mennyisége ugyancsak zavarja a molibdén—morin-komplex kialakulását. Önmagában véve a KI a kivált jód színe miatt kiesik a számításból. A Na_2SO_3 látszik a legalkalmasabb redukálószernek, nagy hátránya azonban, hogy úgy a szulfit-, mint a keletkezett szulfátionok nagyobb mennyisége jelentősen csökkenti a színes komplex intenzitását. (A disszociációállandó aránylag nagy.) A szulfát- illetve szulfitionok extinkciót csökkentő hatását a 6. ábra tartalmazza.



6. ábra

A szulfitionok nagyobb csökkentő hatása onnan eredhet, hogy nagyobb koncentrációban a molibdén részleges redukciója is szerepet játszik. (Az alacsonyabb vegyértékfokozatú molibdén is képez morinnal komplexet, de gyengébb színintenzitással.)

Sikerült azonban kerülő úton oly mértékben vezetnem a redukciót, hogy a fent említett zavaróhatások egyike sem jelentkezik. Ha a molibdént tartalmazó HCl—H_2O_2-os reextraktumot sztöchiometrikus mennyiségű KI-dal redukáljuk (a jódkiválás néhány perc alatt kvantitatív, miután a molibdén katalizálja a reakciót), a kivált jódot lassan cseppenként $Na_2S_2O_3$-tal redukáljuk, a csekély tioszulfátfelesleget azonnal feloxidáljuk 0,1 n jódoldattal, majd a minimális jódfelesleget Na_2SO_3-tal vesszük el, így a beadagolt reagensek mennyiségei és állapotai nem zavarják a molibdén morinnal történő színképzését. A fenti folyamat savat fogyaszt ugyan, ennek mennyisége azonban pontosan kimérhető, és így a p_H utólagosan könnyen beállítható.

A módszert mindkét H_2O_2 elbontási eljárásra kidolgoztam, és a továbbiakban a főzéses módszert A)-val, a redukciós módszert B)-vel jelölöm. Pontosság szempontjából lényeges differencia nem tapasztalható, a B) eljárás előnye, hogy gyorsabb, míg az A) valamivel megbízhatóbb.

[34] *E. Ábel:* Z. Elektrochem., *18.* 705. 1912.
[35] *J. Brode:* Z. physik. Chem., *37.* 299. 1901.

A meghatározás leírása

a) *A meghatározás elve*

A DBP vízzel nem elegyedő oldószerrel hígítva, a molibdént néhány fémionnal együtt extrahálja. Víznél könnyebb oldószert alkalmazva (pl. benzint), az extrahált molibdént könnyen visszavihetjük viszonylag kis térfogatú HCl—H_2O_2-ot tartalmazó vizes fázisba. A H_2O_2 alkalmas elbontása, s a savnormalitás megfelelő beállítása után a reextrahált molibdént, morinnal alkotott színes komplexe formájában fotometriásan mérhetjük. Bár az extrakció megfelelő körülmények mellett molibdébre specifikus, kismértékű szennyezések elkerülhetetlenül a mérőlombikba juthatnak, így ezek maszkírozására komplexon III-at használtam.

b) *A meghatározáshoz szükséges reagensek*

A) módszer

0,5 M DBP[36] benzinben oldva (100,5 g DBP-ot gyógyszertári benzinnel 1 literre hígítunk).
1,5 % H_2O_2-ot tartalmazó 0,5 n HCl-oldat
0,1 %-os brómtimolkék indikátor
Tömény NH_4OH
n HCl-oldat
0,5 n $KMnO_4$-oldat
Etilalkohol
1%-os vizes komplexon(III)
0,3%-os alkoholos morinoldat
Mo(VI)-oldat, 1 mg/ml-es. 1,5 g MoO_3-ot kevés ammóniában oldunk és 1 literre hígítjuk. Összehasonlító grafikon felvételéhez ebből 50 γ/ml koncentrációjú oldatot készítünk.

B) módszer

0,5 M DBP benzinben oldva
1,5% H_2O_2-ot tartalmazó 0,5 n HCl-oldat
2 n HCl-oldat
Kristályos KI
20%-os $Na_2S_2O_3$-oldat
0,1 n jódoldat
0,1 n Na_2SO_3-oldat
Etilalkohol
1%-os vizes komplexon III
0,3%-os alkoholos morinoldat
Mo(VI)-törzsoldat

c) *A meghatározás kivitele*

2,5—125 γ molibdént tartalmazó vizsgálati oldatot 50 ml-es rázótölcsérbe mérünk, majd 10 ml térfogatra hígítjuk úgy, hogy az oldat sósavra nézve 0,5 n legyen. Hozzáadunk 10 ml 0,5 M-os benzinben oldott DBP-ot, majd 1 percen keresztül rázogatjuk. Ezután várunk a fázisok megfelelő elválásáig. A fázisok elkülönülése néhány perc alatt tökéletesen végbemegy. Az alsó vizes fázist, mely a molibdént kísérő alkotóelemeket, s szennyezéseket tartalmazza, óvatosan leengedjük úgy, hogy a vizes fázisból még kevés a rázótölcsérben maradjon. Ezután a rázótölcsér tetején keresztül 3 × 0,5 ml vízzel összerázás nélkül a maradék vizes fázist átmossuk, s így gyakorlatilag a molibdént kísérő ionoktól a rázótölcsért megtisztítjuk. (A DBP-molibdenil-komplex stabilitása elegendő arra, hogy a fenti módon végzett utólagos vizes mosások a kialakult extrakciófokot gyakorlatilag nem befolyásolják.) A rázótölcsér leeresztőcsonkjának kimosása után 2,5 ml 1.5%-os H_2O_2-ot tartalmazó 0,5 n HCl-val 3 percig reextrahálunk, majd a reextrakciót 0,5 ml fenti koncentrációjú HCl—H_2O_2-dal, illetve 0,5 ml vízzel 30—30 másodpercig rázva megismételjük. A reextraktumot közvetlenül 25 ml-es mérőlombikba gyűjtjük. Ezzel a molibdén elválasztása megtörtént, s továbbiakban elvégezzük a meghatározáshoz szükséges műveleteket.

A) módszer

A molibdént tartalmazó HCl—H_2O_2-os vizes frakcióhoz egy csepp brómtimolkék indikátort adunk, majd cseppenként az átcsapási színig tömény NH_4OH-ot és még egy csepp ammóniát adunk. Ezután a mérőlombikokat 15 percig

[36] *Ujhelyi Cs:* Magy. Kém. Folyóirat, *66.* 306. 1960.

100 C°-os vízfürdőbe helyezzük, s a H_2O_2 főtömegét elbontjuk. A forralás után ugyancsak brómtimolkék mellett n HCl-val semlegesítjük, majd 2,5 ml n HCl-at adunk hozzá. Ezután az esetleg el nem bomlott H_2O_2-ot egy-két csepp 0,5 n $KMnO_4$-tal redukáljuk, (a $KMnO_4$ az indikátort színtelen vegyületté oxidálja) majd 13 ml etilalkoholt adunk a lombikba. Néhány perc alatt a $KMnO_4$-felesleget az alkohol redukálja. Különösen gyors a redukció a komplexon III hozzáadása után, ami a keletkezett Mn(II)-t komplexbe fogja. Ezután 1 ml 1%-os komplexon III-at, majd 1,5 ml 0,3%-os morint adunk hozzá, vízzel a jelig feltöltjük és mérjük.

B) módszer

A mérőlombikba gyűjtött frakciókhoz 1,5 ml 2 n HCl-at,* majd 0,4 g kristályos KI-ot adunk és 3 percig várunk. Ezután 20%-os $Na_2S_2O_3$-tal a kivált jódot lassan cseppenként bürettából adagolva (kb. 2 ml) redukáljuk, s mikor a jód színe észrevehetően éppen eltűnőben van, a redukciót néhány csepp Na_2SO_3-tal fejezzük be. Ha a tioszulfátot túladagoltuk (ami gyakran előfordul), úgy a tioszulfátfelesleget 0,1 n jódoldattal feloxidáljuk, és a jód színét néhány csepp 0,1 n Na_2SO_3-tal vesszük el. Ezután a lombikba 13 ml etilalkoholt, 1 ml 1%-os komplexon III-at, 1,5 ml 0,3%-os morinoldatot adunk, és vízzel való feltöltés után fotometrálunk.

Mindkét módon készített sorozatot a mérőegyenes felvétele c. fejezetben megadott standard sorozathoz viszonyítjuk. Pontosabb mérés esetén a standard és a mérendő sorozatot egyaránt 20 C°-ra termosztáljuk. A gyakorlatnak megfelelően kielégítő eredményeket értem el azonban termosztálás nélkül is.

Extrakcióval egybekötött meghatározásokat végeztem csak molibdént, majd idegen ionokat tartalmazó oldatokkal is. Az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

A táblázat adataiból látható, hogy a módszer idegen ionok jelenlétében is kielégítő pontossággal végezhető, s a meghatározások hibahatára általában nem haladja meg a fotometriás mikromódszerek szokásos hibahatárát. A vizsgált ionok a feltüntetett mennyiségben a meghatározást nem zavarják.

2. táblázat

Extrakcióhoz bemért			Visszakapott Mo, γ	Hiba, %	
Mo γ	idegen ion				
	megnevezése	mg			
12	—	—	11,9	−0,83	A)
30	—	—	30,6	+2,00	A)
85	—	—	85,0	−0,0	A)
112	—	—	111,0	−0,89	A)
12	—	—	11,9	−0,83	B)
30	—	—	30,4	+1,33	B)
85	—	—	84,0	−1,17	B)
112	—	—	111,0	−0,89	B)
40	Ca	25	40,2	+0,5	
12	Ba	25	12,2	+1,66	
28	Mg	20	28,2	+0,71	
15	Co(II)	20	15,2	+1,33	
100	Cu(II)	10	99,7	−0,30	
50	Mn(II)	10	49,5	−1,00	
100	Ni(II)	10	98,8	−1,2	
65	Zn	10	65,2	+0,30	
25	Zr	10	25,5	+2,00	
50	U(VI)	10	48,5	−3,00	
100	Fe(III)	5	98,0	−2,00	a)
100	Fe(III)	5	99,0	−1,00	b)
70	Cr(VI)	5	72,0	+2,85	
45	Ti(IV)	5	44,0	−2,22	
50	Sn(II)	5	59,0	−2,00	
50	Bi(III)	5	49,5	−1,00	
50	Re(VII)	5	50,0	±0,00	
50	Ge(IV)	4	49,2	−1,6	
100	Th(IV)	2,5	100,0	±0,00	
100	Al	2,5	101,0	+1,00	
100	Be	2,5	101,0	+1,00	
50	Ce(IV)	2,5	50,5	+1,00	
50	In	2,5	50,0	±0,00	
50	Ga	1	49,0	−2,00	
50	V(V)	1	49,2	−1,6	b)*
50	W(VI)	1	51,2	+2,4	c)*
50	Sb(III)	1	51,5	+3,00	a)*

A) illetve B) a meghatározás módszerére utal.

a), b), c) próbáknál az extrakcióhoz rendre 50 mg komplexon III-at 50 mg aszkorbinsavat, illetve 50 mg borkősavat mértem.

*-gal jelölt mintáknál az extrakciót kétszer 0,1 n DBP-tal végeztem s az összegyűjtött organikus fázisokat a meghatározásban leírtak szerint reextraháltam.

Az idegen ionokat tartalmazó összes próbák adatai az A) módszer szerinti meghatározásokra vonatkoznak.

Összefoglalás

Eljárást írtam le a molibdén fotometriás mikromeghatározására morinnal. A meghatározást alkoholos közegben és komplexon III jelenlétében végeztem. Komplexon III jelenlétében 10^{-1} n savkoncentráció mellett intenzitásmaximum jelentkezik. Alkohol növeli a komplex színerősségét. Kis mennyiségű kísérő ion fedése komplexon III-mal elvégezhető, általában azonban a molibdént el kell választani.

A molibdén elválasztását DBP-os módszerrel végeztem. Az elválasztási művelet során a molibdén végül is HCl—H_2O_2-ot tartalmazó kis térfogatú vizes fázisba kerül, s a H_2O_2 alkalmas elbontása s a savkoncentráció beállítása után morinnal alkotott színes komplexe formájában 430 mμ mellett mérhető.

Photometrical microdetermination of molybdenum connected with DBP-extraction with morin.

A. Kiss

The procedure of photometrical microdetermination of molybdenum with morin is described. The determination has been carried out in the presence of ethylalcohol and Complexon III. In the presence of Complexon III with an acid concentration of 10^{-1} N an intensity peak is created. Alcohol increases the colour intensity of complex. The cover of a small quantity of attendant ions can be carried out with Complexon III, molybdenum must be, however, generally separated.

The separation of molybdenum has been made with the DBP-method. During the procedure of separation, molybdenum comes to an aqueous phase of small volume containing HCl—H_2O_2, and after an apropriate decomposition of H_2O_2 and the establishment of the acid concentration it can be measured in the form of its coloured complex with morin at 430 mμ.

* A végső savkoncentráció a redukció után ez esetben is 0,1 n-nak felel meg, hasonlóan a mérőegyenesben megadottakkal. Az 1,5 ml 2 n HCl részben a redukció kimért savfogyasztásából, másrészt az extrakcióval bevitt HCl megfelelő pótlásából adódik.

Budapest, Egyesült Izzó és Villamossági Rt., Fejlesztési Osztály.

Érkezett: 1962. XI. 1.

Elemek és kovalens kötésű vegyületek párolgáshőjének kiszámítása az Antoine-konstansokkal

KOLLÁR GYÖRGY és PROSZT JÁNOS

A párolgáshő számítására a gyakorlatban számos empirikus és félempirikus egyenletet használnak. Az egyenletek legtöbbjében azonban nehezen mérhető vagy csak kevés anyagnál ismeretes adatok szerepelnek (pl. kritikus értékek, kompresszibilitási faktor stb.), melyek gyakran még pontatlanok is, és így a számítás hibája 3—5%-ot is kitesz[1, 2, 3, 4, 5].

A párolgáshő alábbiakban ismertetendő új számítási módszeréhez pusztán az Antoine-konstansok ismerete szükséges, amelyeket mint ismeretes, a tenziógörbe adataiból szokás kiszámítani. Módszerünk gyakorlati alkalmazását azonban még az a körülmény is egyszerűsíti, hogy a tenzióadatokból számítható Antoine-konstansokat — mint korábban kimutattuk — a tenzióadatoktól függetlenül is meghatározhatjuk, mégpedig a tenziógörbe felvételénél jóval kényelmesebb ebullioszkópos eljárással[7]. Hozzátehetjük mindjárt azt is, hogy a számítási eljárásunkkal nyert párolgáshőadatok hibája nem nagyobb, mint a közvetlen kalorimetrikusan mért adatoké.

Raoult híg oldatok relatív tenziócsökkenési törvényével kapcsolatos vizsgálataink során[6] szembeötlő volt egy sajátos körülmény, mégpedig az, hogy míg apoláris folyadékok ún. mólarányos forráspontemelkedésének (ΔT_{760}) értékei a normális forráspont T_f függvényében feltüntetve egy monoton emelkedő görbén feküsznek, addig poláris folyadékok értékei, de csakis ezeké, ettől lényegesen eltérnek. Ez az összefüggés apoláris anyagok esetén mindkét változóra nézve logaritmikusan ábrázolva, egyenest adott[6]. Kimutatható, hogy e szabályszerűségtől eltérő poláris folyadék párolgáshője (λ_f) és mólarányos ebullioszkópos állandója szorzatának logaritmusa log T_f lineáris függvénye (1. ábra), vagyis

$$\log (\lambda_f \cdot \Delta T_{760}) = \delta \log T_f + \log \gamma_{760} \qquad (1)$$

melyben δ és γ_{760} empirikus koefficiensek, szemben *van't Hoff* már korábban kritika tárgyává tett[6]

$$\Delta T_{760} = \frac{R T_f}{100\ \lambda_f}$$

egyenlet logaritmált alakjának

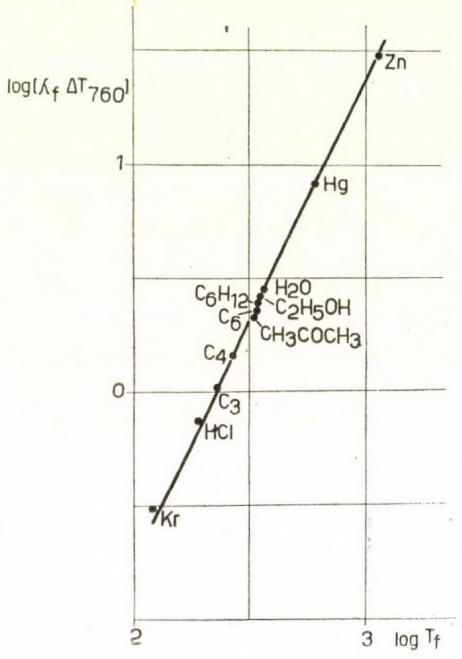
$$\log (\lambda_f \cdot \Delta T_{760}) = 2 \cdot \log T_f + \log \frac{R}{100}$$

együtthatóival, melyek bár elméletileg, de elhanyagolás útján adódtak.

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy elemek és kovalens kötésű vegyületek λ_f moláris párolgáshője (1) értelmében pontosan számítható:

$$\lambda_f = \frac{\gamma_{760} \cdot T_f}{\Delta T_{760}} \qquad (2)$$

Mivel a 760 torr nyomáshoz tartozó érték nem kitüntetett pontja a tenziógörbének, várható volt, hogy az (1) összefüggés értelmében a már korábban tárgyalt log ΔT_p = f(log T)-diagramhoz hasonlóan különböző nyomásokhoz párhuzamos egyenesek tartoznak, amiből következik, hogy *δ a fent említett anyagokra nyomástól független egyetemes állandó*, melynek számértéke



1. ábra

$$\delta = 2{,}0549$$

vagyis a (2) egyenletet tetszőleges p nyomásra, és a hozzátartozó T forráshőmérsékletre felírva

$$\lambda_p = \frac{\gamma_p\, T^{2{,}0549}}{\Delta T_p} \qquad (3)$$

összefüggéshez jutunk, melyben γ_p értéke nyilvánvalóan a nyomás függvénye és számértéke pl. 760 torr nyomásnál:

$$\gamma_{760} = 1{,}4022 \cdot 10^{-5}$$

A γ_p koefficiens értékeit tetszőleges hőmérséklethez tartozó p nyomáson úgy számítjuk ki, hogy egy jól ismert tenziógörbéjű folyadékot, pl. *vizet* veszünk referenciaanyagnak, (melynek Antoine-konstansai $A = 8{,}12310$, $B = 1762{,}2$, $C = 236{,}1$) ΔT_p értékét pedig egyik előző közleményünkben[6] ismertetett $\Delta T_p = \frac{(C+t)^2}{230{,}26\,B}$ egyenlettel határozzuk

[1] *K. M. Watson :* Ind. Eng. Chem., *35.* 398. 1949.
[2] *H. P. Meissner :* Ind. Eng. Chem., *33.* 1440. 1941.
[3] *H. P. Meissner* and *Ir. O. H. Paddison :* Ind. Eng. Chem., *33.* 1189. 1941.
[4] *D. F. Othmer :* Ind. Eng. Chem., *34.* 1072. 1942.
[5] *R. R. Dreisbach :* Ind. Eng. Chem., *41.*
[7] *Kollár Gy.* és *Proszt J. :* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., *16.* 47. 1961.
[6] *Kollár Gy* és *Proszt J. :* MTA Kém. Oszt. Közl., *13.* 405. 1960.

meg a hozzátartozó λ_p értékeket a közismert táblázatból véve.

1. táblázat

Vegyület	Párolgáshő, kcal			T_f
	kísérleti	(2) szerint számított	a (2) szerint számolt eltérése %-ban	
Kripton	2,31	2,02	−12	122,2
Sósav	3,86	3,60	−6,5	188,8
Propán	4,48	4,45	−0,7	231,1
Bután	5,34	5,39	−0,9	272,7
Aceton	7,13	7,24	+1,5	329,4
Hexán	6,93	7,08	+0,7	341,9
Etanol	9,55	9,56	−0,1	351,5
Ciklohexán	7,34	7,29	−0,7	353,9
Higany	14,1	14,2	+0,7	630,2
Arany	81,8	77,4	−5,4	3233

Az 1. táblázatban a (2) egyenlettel számított párolgáshőket hasonlítjuk össze a kísérleti adatokkal, a 2. táblázatban viszont a (3) egyenlet alapján

2. táblázat

Vegyület	p torr	Párolgáshő, kcal			T
		kísérleti	(3) szerint számított	a (3) szerint számolt eltérése %-ban	
Bután	10	6,34	6,15	−3	195,4
Hexán	151,5	7,55	7,57	−0,3	298,2
Etanol	218,6	9,75	9,95	+2	323,2
Benzol	400	7,65	7,66	+0,1	333,8
Cink	760	27,8	27,39	−1,5	1180

nyert különböző nyomáshoz, illetve hőmérséklethez tartozó párolgáshőket adjuk meg összehasonlítva a kalorimetrikus értékekkel. Az egyezés mindkét táblázat tanúsága szerint jónak mondható, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy az adatok a legkülönbözőbb jellegű anyagokra (nemesgáz, szénhidrogén, alkohol, ciklikus vegyület, fém) vonatkoznak.

Feltűnhet azonban mégis, hogy e sokféle típusú anyag között karbonsavak és általában véve *gőzfázisban asszociált vegyületek* nem fordulnak elő. Ezeknél ugyanis a (2) és (3) egyenletbe a tenziógörbéből nyert ΔT_{760} értéket helyettesítve helytelen értékek adódtak. Ennek okát kutatva megállapítottuk, hogy bár a mólarányos ebullioszkópos állandót egyértelműen csak a gőztenziógörbe egyenletéből vezethetjük le, az így nyert ΔT_{760}-értékkel való számolás azonban nem a képletsúlynak megfelelő párolgáshő, hanem az asszociált molekulákat is tartalmazó gőz effektív mólsúlyának megfelelő párolgáshőértéket adja meg.

Az ilyen, gőzfázisban asszociált vegyületek ebullioszkópos viselkedését egyébként egy későbbi dolgozatunkban fogjuk bővebben tárgyalni.

Sem a gőzfázisban, sem a folyadékfázisban nem asszociált, tehát apoláris vegyületek normális párolgáshőjének számítása még jobban leegyszerűsödik azáltal, ha a (2) egyenletben szereplő ΔT_{760} értéket a forráspontból fejezzük ki:

$$\Delta T_{760} = 2{,}5014 \cdot 10^{-3}\, T_f^{0{,}8303}$$

mint ennek a lehetőségére már korábban rámutattunk[6, 7]. Így ennek, valamint $\gamma_{760} = 1{,}4022 \cdot 10^{-5}$ helyettesítésével a

$$\lambda_{f,\ \text{apoláris}} = \frac{T_f^{1{,}2246}}{178{,}4} \qquad (4)$$

egyenletet nyerjük. A számításhoz tehát mindössze egyetlen kísérleti adat, mégpedig a *folyadék forráspontja szükséges.*

Számos apoláris vegyület ily módon számított értékeit hasonlítjuk össze a kalorimetrikus adatokkal a 3. táblázatban, melyek között az eltérés

3. táblázat

Vegyület	Párolgáshő, kcal			T_f
	kísérleti	(4) szerint számított	a (4) szerint számolt eltérés %-ban	
Metán	1,96	1,80	−8	166,6
Etán	3,51	3,33	−5,7	184,3
Propán	4,49	4,40	−2	230,1
Bután	5,35	5,44	+1,7	272,7
Pentán	6,16	6,29	+2,2	309,3
Tetrametil-germánium	6,46	6,48	+0,3	317,2
Szén-diszulfid	6,39	6,54	+2,3	219,5
Szilicium-tetraklorid	6,86	6,81	+0,7	330,0
Hexán	6,94	7,10	+0,8	341,9
Szén-tetraklorid	7,28	7,32	+0,5	350,2
Benzol	7,35	7,39	+0,5	353,3
Ciklohexán	7,34	7,41	+0,9	353,9
Heptán	7,66	7,86	+2,6	371,6
Ón-tetraklorid	8,33	8,25	−1	386,2
Oktán	8,36	8,58	+2,6	398,9

(eltekintve az alacsonyabb forráspontú vegyületekétől) általában kisebb 2,5%-nál, és így az egyezés jónak mondható.

Apoláris vegyületeknek *forráspontjuktól eltérő hőmérséklethez* tartozó párolgáshője természetesen szintén igen egyszerűen számítható a (3) egyenlettel, ugyanis ehhez csupán az Antoine-konstansok ismerete szükséges, melyek ugyancsak az 1 atm nyomáshoz tartozó forráshőmérsékletből számíthatók[7].

A moláris párolgáshő fentiekben ismertetett Antoine-konstansokból való számításának gyakorlati jelentőségén kívül az eljárás elméleti vonatkozására is röviden ki kell térnünk.

A párolgáshő kiszámításával kapcsolatban láttuk ugyanis, hogy a módszer elemekre és kovalens kötésű vegyületekre egyaránt érvényes, de csak akkor, ha a vegyület molekulái a gőzfázisban nem asszociálnak, minthogy az ismertetett eljárás során a *gőzfázisra jellemző*[6] mólarányos ebullioszkópos értékkel számoltunk, mely utóbbit azonban az oldószer *képletsúlya* alapján definiáltunk[6]. Ez a kérdés nem merül fel a csupán folyadékfázisban asszociált oldószereknél, melyeknél a gőzfázisban levő részecskék összetétele megegyezik a képletsúllyal. Ha tehát a moláris párolgáshő — a szokásos definíció szerint — a képletsúly alapján számí-

tott mól elpárologtatásához szükséges hőmennyiséget értjük, akkor a definíció nem alkalmazható egyértelműen a gőzfázisban asszociált és nem aszszociált vegyületekre, csak akkor, ha a párolgáshőt, a gőzfázisban levő oldószer effektív mólsúlyát ismervén, erre vonatkoztatjuk.

Mindezek alapján nyilvánvaló tehát, hogy ha a termodinamikai számításoknál szükséges moláris párolgáshőt szabatosan kívánjuk definiálni, úgyhogy az minden elemre és vegyületre *egyaránt* érvényes legyen, akkor moláris párolgáshő alatt azt a hőmennyiséget kell értenünk, amely annak a gőztérfogatnak a kialakításához szükséges, amely ben az Avogadro-féle számmal egyenlő számú részecske van jelen.

Összefoglalás

Elemek és kovalens kötésű vegyületek párolgáshőjének kiszámítására olyan módszert ismertetnek a szerzők, mely apoláris vegyületeknél *csupán* a *forráspont*, poláris vegyületeknél pedig csak a tenziógörbe *Antoine-konstansai*nak ismeretét teszi szükségessé, mely utóbbiak azonban a tenziógörbe adataitól függetlenül is meghatározhatók. A számított párolgáshőértékek hibája nem nagyobb a közvetlenül mért kalorimetrikus adatokénál.

Calculation of the heat of evaporation of elements and covalent compounds by means of Antoine-constants. *G. Kollár* and *J. Proszt*

The authors describe a method for the calculation of the heat of evaporation of elements and covalent compounds. In order to carry out this calculation, in the case of non-polar compounds, it is only the boiling point, while in the case of polar compounds it is only the Antoine-constants that have to be known. The latters can be, however, determined independently from the data of the vapour pressure curve. The error of the values of heats of evaporation calculated by the above method does not exceed that of the direct calorimetric measurement.

Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. XI. 9.

Adatok az alkoxidvegyületek kémiájához, I.

Néhány alkoxid típusú titán és alumínium telítetlen szerves vegyület előállítása

MAJDIK FERENC és PFEIFER GYULA

A titán és az alumínium telítetlen szerves vegyületekkel képezett származékainak előállítására járható útnak mutatkozik az illető fém alkoxidjának reagáltatása telítetlen alkohollal, telítetlen alkoholt tartalmazó észterrel vagy enol—oxo tautoméria hajlamos vegyületekkel. A fenti vegyületek és az alkoxidok között végbemenő reakció, az ún. „átészterezési" reakció[1] során az alkoxidból alkohol szabadul fel, ennek helyére belép a telítetlen vegyület egy molekulája. E vegyületek vagy önmagukban polimerizálhatók, vagy más vegyületekkel kopolimerizálhatók, s így ipari felhasználásukra is számítani lehet.

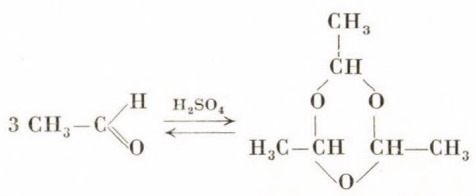
Megjegyzendő, hogy a vegyületekben a polimerizáció során nemfém—oxigén—fém-kötés, hanem szén—szén-kötés létesül, s ezért e polimer vegyületek nem az anorganikus polimerek csoportjába sorolandók. Nem helyes a fémorganikus polimer elnevezés sem, mert a vegyületekben fém—szén-kötés nincs. A megfelelő elnevezés „fémtartalmú organikus polimer" lehet.

Közleményünkben a vinil-, hexadienil- és propénoxi-titanát és -aluminát előállítására irányuló kísérleteinkről és a termékek fizikai-kémiai sajátságairól számolunk be.

Vinil-titanát és polimer vinil-titanát előállítására több lehetőség mutatkozik. *Lane*[2] a vinil-titanátot vinil-acetát és tetrabutil-titanát reakciójával állította elő benzolos oldatban, mikor butil-acetát-felszabadulás után egy barna színű, törékeny gyantát nyert, 17,9% titántartalommal. *Haslam*[3] eljárásának alapelve az, hogy a titán-alkoxidot enolizálható vegyületekkel, pl. aldehidekkel vagy ketonokkal reagáltatja. A reakcióban — mely lényegében átészterezési reakció — az enol forma vesz részt. Tetra(izo-propil)-titanátból acetaldehiddel előállította a divinil-di(izo-propil)-titanátot és mezitil-oxiddal a dihexadienil-di(izo-propil)-titanátot.

A vinil-aluminát előállítását ugyancsak *Lane*[2] közölte. Tri(izo-propil)-aluminátot vinil-acetáttal reagáltatva egy kemény gyantát kapott eredményül, 11,2% alumíniumtartalommal.

Tetrabutil-titanátból acetaldehidfelesleggel előállítottuk a divinil-dibutil-titanátot. Tekintettel arra, hogy az aránylag alacsony forráspontú acetaldehid nehézkesen kezelhető, megkíséreltük a a fenti vegyület előállítását paraldehidből kiindulva elvégezni. Ismeretes, hogy a paraldehid az acetaldehid trimerje, acetaldehidhez kénsavat adva keletkezik egyensúlyi reakcióban:



[1] *J. C. Mehrotra :* J. Amer. Chem. Soc., *76.* 2266. 1954.
[2] *E. S. Lane :* J. appl. Chem., *1.* 400. 1951.
[3] *J. H. Haslam :* U. S. P. 2, 708 205. 1955.

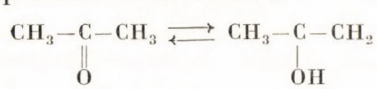
Tiszta paraldehidből 1—2 csepp kénsav hozzáadásával ismét acetaldehid keletkezik melegítésre. E reakció felhasználásával tetrabutil-titanátból paraldehiddel állítottunk elő divinil-dibutil-titanátot. A termék sötétvörös színű, viszkózus folyadék, mely hőhatásra gyorsan polimerizálódik. A polimer barnásvöröses színű, gyantás anyag.

A paraldehides módszer előnye, hogy a reakció könnyebben kézben tartható, mint az acetaldehides reakció, és nem szükséges a paraldehid nagy feleslege. A kívánt vegyület 1 mól alkoxidra számított 2—3 mól paraldehiddel nyerhető.

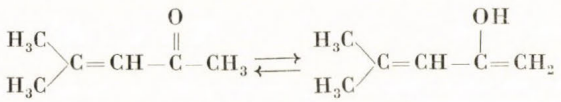
Hasonló módszerrel állítottunk elő tri(izo-propil)-aluminátból trivinil-aluminátot, mely sárga színű, gyantás konzisztenciájú termék.

Az enol-oxo tautomériára hajlamos vegyületek közül még az aceton és a mezitil-oxid származékait állítottuk elő.

Az acetonból hipotetikusan tautomériás reakcióval prop-1-en-2-ol keletkezik:



A mezitil-oxid az aceton autokondenzációs terméke, enolos átalakulással egyensúlyi reakcióban 2-metil-penta-2,4-dién-4-ol keletkezik belőle.



Átészterezési reakcióval előállítottuk a dipropenoxi-dibutil-titanátot, a tripropenoxi-aluminátot, a dihexadienil-dibutil-titanátot és a dihexadienil-aluminátot. A titánszármazékok sötétvörös színű, igen viszkózus folyadékok, az alumíniumszármazékok sárga színű, gyantás jellegű polimer termékek.

Az irodalomból számos olyan közlemény, illetve szabadalom ismeretes[4, 5, 6], mely szerint telítetlen titánvegyületeket valamilyen szerves vegyülettel kopolimerizálva, a gyakorlat számára értékes sajátságokkal rendelkező új vegyületeket nyernek. E módszerek arra szolgálnak, hogy valamely szerves polimer bizonyos sajátságát — pl. a hőállóságot, vegyszerállóságot stb. — fémkomponens bevitelével javítsák. Hátránya a módszernek az, hogy így csak kis fémtartalom érhető el. A fémtartalom növelésére nagyobb lehetőséget biztosít az a módszer, mely szerint különböző titán telítetlen vegyületeket vagy alumínium telítetlen vegyületeket polimerizálunk, vagy titán és alumínium telítetlen vegyületeket egymással kopolimerizálhatunk. A számos lehetséges variáció közül a vinil-titanát-aluminát és a metil-pentadienil-titanát-aluminát kopolimerizációval történő előállítását kíséreltük meg.

Kísérleti rész

Alapanyagok

A kísérletekhez használt tetrabutil-titanátot *Nelles*[7] módszerével készítettük, titán-tetraklorid és n-butanol reakciójával vízmentes ammónia jelenlétében, a tri(izo-propil)-aluminátot *Young, Hartung* és *Crossley*[8] eljárásával. A kísérletek előtt e vegyületeket vákuumban desztilláltuk.

Az oldószerként használt benzolt, illetve toluolt fémnátriummal kezelve vízmentesítettük, majd a kísérletek előtt gondosan frakcionáltuk. A paraldehidet, acetont és mezitil-oxidot több napon át vízmentes kálium-karbonáttal vízmentesítettük, majd friss kálium-karbonátról desztilláltuk. A kísérletekhez paraldehid esetében 124—125 C°, acetonnál 54—56 C°, mezitil-oxidnál 128—130 C° között, 740 torr nyomásnál átdesztilláló frakciókat használtuk. A felhasznált anyagok víztartalma Karl-Fischer-módszerrel meghatározva minden esetben 0,5% alatt volt.

Analízis

A vegyületeket 80%-os kénsavval történő nedvesítés után kálium-piroszulfáttal tártuk fel, majd kénsavas oldás után az alumíniumot komplexon III-mérőoldattal, a titánt cinkamalgámos redukció után vas(III)klorid-mérőoldattal történő titrálással határoztuk meg[9].

A gázkromatográfiás méréseket Carlo Erba Fractovap B típusú berendezésen végeztük.

Molekulasúly-meghatározás

Az egyes vegyületek molekulasúlyát krioszkópos módszerrel határoztuk meg, gondosan vízmentesített benzolos oldatban.

Oldhatósági vizsgálatok

A termékeink oldhatóságát kvalitatíve a következő oldószerekben vizsgáltuk:

Oldószer	Dielektromos állandó
Víz	78,5
Acetonitril	37,5
Metanol	32,6
Etanol	24,3
Aceton	20,7
n-Pentanol	13,9
Kloroform	4,80
Éter	4,34
Szén-diszulfid	2,64
Xilol	2 40
Toluol	2,38
Benzol	2,27
Szén-tetraklorid	2,23
Dioxán	2,21
Petroléter	1,9
Sósav, 1 : 1	—
Nátrium-hidroxid, 20%-os	—

A vizsgálatokat szobahőmérsékleten és az oldószer forráspontján végeztük.

Egyéb vizsgálatok

Egyes esetekben meghatároztuk a termékeink sűrűségét piknométeres módszerrel és az olvadáspontot kapilláris módszerrel. Folyékony termékeinknél mértük a viszkozitást módosított Ostwald-féle viszkoziméterrel, 20, 40, 60 és 80 C°-on, ±0,2 C° pontossággal tartva a kívánt hőmérsékletet.

a) *Tetrabutil-titanát—paraldehid-reakció vizsgálata*

34,0 g tetrabutil-titanátot (0,1 mól) oldottunk 100 ml vízmentes benzolban, az oldathoz 39,6 g paraldehidet (0,3 mól) és 0,05 ml tömény kénsavat adtunk. Egy órás melegítés után az oldat színe mélyvörös lett, jelezve a vinil-

[4] *H. S. Rothrock :* U. S. P. 2,258 718. 1942.
[5] *M. M. Koton :* Uszpehi Him., *26.* 1125. 1957.
[6] *D. F. Herman :* B. P. 733 224. 1955.

[7] *J. Nelles :* U. S. P. 2. 187 721. 1940. B. P. 512 452. 1939.
[8] *W G Young, W. H. Hartung, F. S. Crossley :* J. Amer. Chem. Soc., *58.* 100. 1936.
[9] *L. Vajda :* közlés alatt.

titanát képződését. (*Haslam*[3] szerint a $\equiv Ti-O-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ csoport kromofor jellegű.) A reakció után a kénsavval keletkezett kevés barnásfekete csapadékról az oldatot leöntöttük, s az oldószert desztillációval eltávolítottuk. Az oldószer utolsó nyomait 120 C°-on 6 torr nyomáson távolítottuk el. A ledesztillált oldószerben gázkromatográfiásan 14,47 g n-butanolt tudtunk kimutatni, 2 mól butanol felszabadulásának elméletileg 14,80 g felel meg, ezek szerint a termék $Ti(OC_4H_9)_2(OCH=CH_2)_2$, divinil-dibutil-titanát.

Analízis:
Számított: Ti: 17,16%, C: 51,55%, H: 8,60%
Talált: Ti: 17,20%, C: 50,44%, H: 8,56%

b) *Tri(izo-propil)-aluminát—acetaldehid-reakció vizsgálata*

20,4 g tri(izo-propil)-aluminátot (0,1 mól) oldottunk 100 ml benzolban, s 80 g paraldehidből 2 csepp tömény kénsav hozzáadásával fejlesztett acetaldehidgőzt vezettünk lassú áramban, keverés közben az oldatba, szobahőmérsékleten. Az oldat halványsárga színű lett. A reakció után az oldószert desztillációval eltávolítottuk, az oldószer utolsó nyomait 120 C°-on, 6 torr nyomáson végzett vákuumdesztillációval. A termék világossárga színű, törékeny, gyantás jellegű anyag.

Elemzési adatai: Al = 17,62%; C = 43,17%; H = 6,02%.
A trivinil-aluminát, $Al(OCH=CH_2)_3$ elméleti összetétele: Al = 17,25%; C = 46,20%; H = 5,77%.

c) *Tri(izo-propil)-aluminát—paraldehid-reakció vizsgálata*

20,4 g tri(izo-propil)-aluminátot (0,1 mól) 100 ml benzolban oldottunk, s az oldathoz 39,6 g paraldehidet (0,3 mól) és 0,05 ml tömény kénsavat adtunk. Egy órás forralás után a kénsavval keletkezett minimális mennyiségű barnásfekete csapadékról az oldatot leöntöttük, s az oldószert atmoszférikus, majd vákuumdesztillációval eltávolítottuk. A termék teljesen azonos volt az acetaldehides reakciónál nyert termékkel. Az oldószerben gázkromatográfiásan 17,2 g izo-propanolt tudtunk kimutatni. A trivinil-aluminát keletkezésénél elméletileg 18,0 g izo-propanolnak kell felszabadulnia. A termék elemzési adatai a következők: Al: 17,49%; C: 44,82%; H: 5,98%.

d) *Tetrabutil-titanát—aceton-reakció vizsgálata*

34,0 g tetrabutil-titanátot (0,1 mól) 100 ml benzolban oldottunk, s az oldathoz 58 g vízmentes acetont adtunk, majd az így nyert oldatot 3 órán keresztül visszacsepegő hűtővel felszerelt lombikban forraltuk. Az oldószer és a feleslegben maradt aceton desztillációval történő eltávolítása után vörösbarna, igen viszkózus folyadékot kaptunk, mely lehűlés után mézkonzisztenciájú lett. A ledesztillált oldószerben 14,32 g butanolt mutattunk ki, ez azt jelezte, hogy a reakcióban két butoxicsoport cserélődött le, mely elméletileg 14,80 g butanol felszabadulásával jár. A termék tehát dipropanoxi-dibutil-titanát $(Ti(OC_4H_9)_2(OC_3H_5)_2$. Az elemzési adatok a következők:

Számított: Ti: 15,60%; C: 54,50%; H: 9,08%
Talált: Ti: 15,92%; C: 53,53%; H: 8,89%.

e) *Tri(izo-propil)-aluminát—aceton-reakció vizsgálata*

20,4 g tri(izo-propil)-aluminátot (0,1 mól) 100 ml benzolban oldottunk, majd 58 g acetont adtunk hozzá. 3 órás forralás után és az oldószer, valamint a feleslegben maradt aceton eltávolítása után sárga színű, gyantás terméket kaptunk. A felszabadult izo-propanol mennyisége 17,6 g, ez tripropenoxi-aluminát keletkezését jelzi.

Analízis:
Számított: Al: 13,62%; C: 54,50%; H: 7,58%
Talált: Al: 14,20%; C: 53,76%; H: 8,10%.

f) *Alkoxid—mezitil-oxid-reakció vizsgálata*

0,1 mól titán- vagy alumínium-alkoxid 100 ml benzolban történő oldása után az oldathoz feleslegben mezitil-oxidot adva, 3 órás forralás és az ezt követő desztilláció után titán esetében egy sötétvörös, viszkózus olajat (Ti: 18,90%, C: 49,70%, H: 8,20%), alumínium esetében sárga gyantát kaptunk (Al: 23,40%, C: 29,30%, H: 5,78%).

g) *Vinil-titanát-aluminát-kopolimer készítése*

17,0 g tetrabutil-titanátot (0,05 mól) és 10,2 g tri(izo-propil)-aluminátot (0,05 mól) 100 ml benzolban oldottunk, majd az oldathoz 39,3 g paraldehidet (0,3 mól) és 0,05 ml tömény kénsavat adtunk. Egy órás forralás után a kénsavval keletkezett csapadékról az oldatot leöntöttük, az oldószert és a felszabadult alkoholokat atmoszférikus, majd vákuumdesztillációval eltávolítottuk. A termék világosbarna színű, homogén, gyantás jellegű anyag volt.

Diszkusszió

Kísérleti munkánk során előállítottuk a titán és az alumínium néhány alkoxid típusú telítetlen vegyületét, enol-oxo tautomériára hajlamos vegyületek felhasználásával, átészterezési reakcióval. Az így nyert termékeink közös jellemvonása az, hogy a titánt tartalmazó vegyületek vörösbarna színű, viszkózus olajok, az alumíniumot tartalmazó vegyületek sárga gyanták.

Érdekes a termékek oldhatósága. A titánszármazékok a használt organikus oldószerekben igen jól oldódnak, vízzel azonban hidrolizálnak, bár a hidrolízis lassabban játszódik le, mint a titán telített alkoxidjainál. 1 + 1 hígítású sósavban a hidrolízisreakció pillanatszerű. Az alumíniumszármazékok az organikus oldószerek közül csak xilolban, toluolban és benzolban oldódnak melegítés hatására, viszont vízben — a telített alumínium-alkoxidokkal ellentétben — nem hidrolizálnak. 1 + 1 hígítású sósavban alumínium-klorid keletkezése közben oldódnak.

Termékeink molekulasúlyának meghatározására irányuló kísérleteink ugyancsak érdekes megfigyelésekhez vezettek. Az elméleti molekulasúlyt, tehát az asszociálatlan vegyület molekulasúlyát egy esetben sem sikerült meghatároznunk. A titánt tartalmazó vegyületek molekulasúlya erősen függ az oldat koncentrációjától, míg az alumíniumszármazékoknál a koncentráció függvényében ábrázolt molekulasúly-értékek közelítőleg azonosak, és mintegy 20—25-ös polimerizációs fokot jeleznek. Ez egyezésben is van az alumíniumot tartalmazó vegyületek gyantás jellegével és rossz oldhatóságával.

Itt jegyezzük meg, hogy megkíséreltük a *Neszmejanov* és munkatársai[10] által kidolgozott módszer szerint az asszociálatlan vegyületek molekulasúlyának meghatározását. A módszer lényege, hogy benzolos oldatban a titán-alkoxid-vegyületek asszociációja — az oldatot szobahőmérsékleten tartva — megszűnik. Teljesen vízmentes benzolban végezve a méréseket, ezt a jelenséget nem tapasztaltuk.

Ugyancsak itt jegyezzük meg azt is, hogy az alkoxidokkal foglalkozó irodalomban számos szerző az oldatban mért molekulasúlyok alapján polimerizációt tételez fel. Mivel a molekulasúly nagymértékben függvénye a koncentrációnak, itt helytelen polimerizációról beszélni, csupán asszociációról van szó. Polimerizáció a vizsgált alaptermékek közül csak az alumíniumszármazékoknál lép fel.

[10] *A. N. Neszmejanov, O. V. Nogina, V. A. Dubovuckij:* Izveszt. A. N. SzSzSzR, Otdel. Him. Nauk, *1959.* 1496.

A titánt tartalmazó termékeink hőhatásra szintén polimerizálhatók. A polimer anyag barnásvörös színű, törékeny gyanta, mely az általánosan használt oldószerekben oldhatatlan, vízzel nem hidrolizál.

A titánszármazékok viszkozitása a hőmérséklet függvényében erősen változik, növekvő hőmérséklettel a viszkozitás csökken. Az alábbi táblázatban a divinil-dibutil-titanát és a dihexadienil-titanát viszkozitását (centistok egységekben) adjuk meg, a hőmérséklet függvényében.

t, C°	Viszkozitás, cSt	
	divinil-dibutil--titanát	dihexadienil--titanát
20	475,3	1160
40	163,3	360
60	62,8	130
80	31,5	57

A mezitil-oxidos átészterezéssel nyert termékeink titán-, illetve alumíniumtartalma a várt értéknél jóval magasabb, a szén- és hidrogéntartalom viszont kisebb. Azt kell feltételeznünk, hogy e vegyületek az előállítás és az oldószer desztillációval történő eltávolítása folyamán már bizonyos mértékű hőbomlást szenvedtek, s ez okozta a fémtartalom növekedését. E vegyületek kisebb termikus stabilitását a dihexadienilcsoport szférikus hatásával magyarázhatjuk.

A termékeink termikus stabilitásáról, a termikus stabilitás meghatározására irányuló kísérleteinkről sorozatunk későbbi tagjaiban számolunk be.

A kopolimerek előállítására irányuló kísérleteink alapján megállapítható, hogy a termékeink jellegét döntően a polimer titános komponensének konzisztenciája szabja meg. A viniles kopolimerizátumok vörösbarna színű gyanták, a szín világosabb, mint a polimer vinil-titanáté, ez az alumíniumtartalomnak tudható be. Ugyancsak az alumíniumtartalomnak tudható be az is, hogy benzolos oldatban teljes kopolimerizációt sikerült elérnünk, hiszen ilyen körülmények között a vinil--titanátot önmagában polimerizálni nem tudtuk. Az anyag az általánosan használt oldószerekben oldhatatlan, 225 C°-ig nem olvad meg, e hőmérséklet felett bomlás indul meg.

A mezitil-oxidos kopolimerek előállítását a viniles termékek előállításához hasonlóan végeztük. A termék sötétvörös színű, igen viszkózus folyadék, mely kloroformban, xilolban, toluolban és petroléterben oldható, vízben nem hidrolizál. A kopolimerizáció lejátszódását bizonyítja, hogy a fenti vegyületekből oldhatósági vizsgálatokkal nem tudtuk a két komponenst különválasztani és a megfelelő polimer alumíniumszármazékok a titánszármazékokban nem oldhatók fel, tehát nem fizikai oldódásról van szó, hanem kopolimer képződésével járó folyamatról.

Összefoglalás

Új módszerrel — paraldehid alapanyagból kiindulva — előállítottuk a divinil-dibutil-titanátot, valamint az eddig nem ismert polimer trivinil--aluminátot. Enol-oxo tautomériára hajlamos vegyületekkel — a vinilszármazékok előállításának analógiájára — propenoxi- és hexadienilcsoportokat tartalmazó titán- és alumíniumvegyületeket készítettünk. A titánszármazékok vörös színű, viszkózus folyadékok, az alumíniumszármazékok csak polimer formában állíthatók elő, ezek vízzel szemben ellenálló, sárga színű gyanták.

Vizsgáltuk a titán és az alumíniumvegyületek kopolimerizációjának lehetőségét a viniles és a hexadieniles származékoknál. Megállapítottuk, hogy a kopolimer jellegét döntően a titános komponens konzisztenciája szabja meg.

Beiträge zur Chemie der Alkoholaten, I. Über die Herstellung einiger ungesättigten Verbindungen der Titan- und Aluminiumalkoholaten. *F. Majdik* und *Gy. Pfeifer*

Divinil-dibutyl-titanat und Trivinil-aluminat wurden aus Paraldehyd mit neuer Methode hergestellt. Analog zu den Vinilderivaten wurden die Propenoxi- und Hexadienilgruppen enthaltende Titan- und Aluminiumverbindungen aus zur enol-oxo Tautomerie neigende Verbindungen dargestellt.

Die Titanderivate sind rote, zähflüssige Flüssigkeiten, die Aluminiumderivate können nur als Polymere hergestellt werden; diese sind wasserbeständige, gelbe Harze.

Es wurde die Möglichkeit der Kopolymerisation von den Vinil- und Hexadienilderivaten der Titan- und Aluminiumverbindungen untersucht und festgestellt, daß der Charakter des Kopolymers entscheidend durch die Konsistenz des Titankomponents bestimmt wird.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet, Szervetlen-Kémiai Osztály.

Érkezett: 1962. XI. 24.

Vásároljon és alkalmazzon:

ROMÁN SZABADALMAKAT ÉS GYÁRTÁSI DOKUMENTÁCIÓKAT

a vegyészeti és gyógyszervegyészeti ipar különböző ágaiból:

Ezzel lényegesen hozzájárul:

— az üzem korszerüsitéséhez

— a termelés növeléséhez és a munka termelékenységének fokozásához

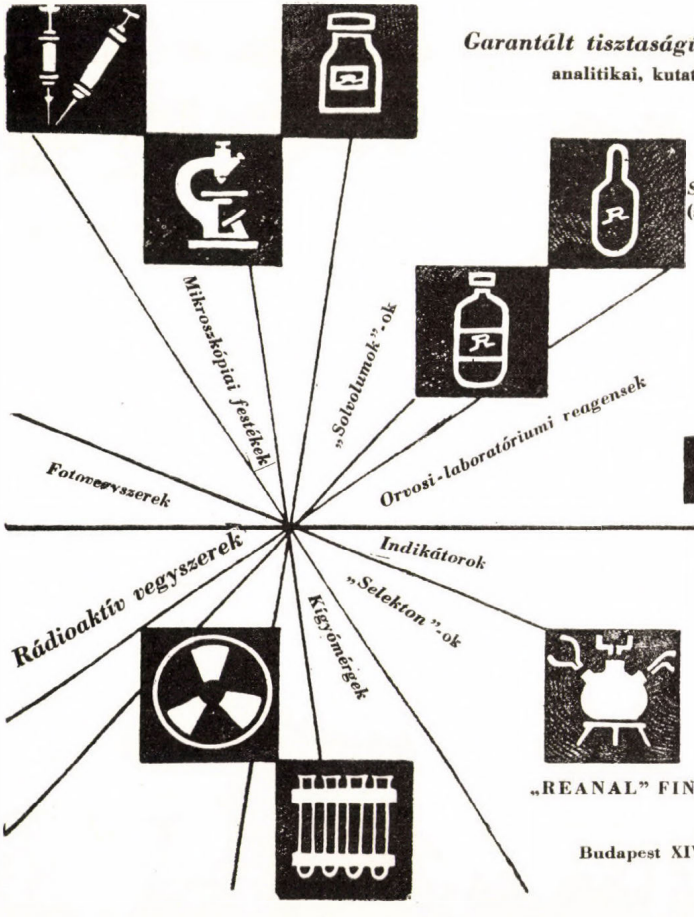
— a nyersanyagok tökéletesebb felhasználásához

— a gazdaságosság javitásához

Felvilágositásért és rendelésekkel forduljon a CHIMIMPORT Vállalathoz

Bukarest, Bd. Republicii 10
Postafiók: 525
Telex: 215
Románia.





Garantált tisztaságú vegyszerek
analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

Speciális vegyszer-kollekciók
(amino-savak, peptidek, nukleozidok, nuklectidok, indikatorok

Anorganikus és organikus reagensek

reanal

Biokémiai készítmények:

Amino-savak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purinok és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók

„REANAL" FINOMVEGYSZERGYÁR

Budapest XIV., Telepes u. 53.

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. július

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Ioncserélő műgyanták mérgeződésének vizsgálata ^{32}P radioaktív izotóppal

IMRE ALADÁR

Ioncserélő gyanták használata közben gyakran észlelt jelenség, hogy a gyanta cserekapacitása csökken. A kapacitáscsökkenés a gyanta mérgeződésének a következménye. A mérgeződést okozó ionokat, vegyületeket és elemeket az irodalom alapján három csoportba sorolhatjuk : 1. állandó vagy kémiai mérgek, 2. nem állandó mérgek,[1] 3. mechanikus mérgek.

A vizsgált AN—2F és AP jelű anioncserélők mérgeződését is megfigyelték. A gyanták hamujának elemzésekor — többek között — foszfátot és cirkóniumot is kimutattak, ezért megvizsgáltam, hogy e két szennyező az ioncsere-folyamatban miként fejti ki hatását és a mérgek melyik csoportjába sorolható.

Vizsgálataimmal tisztázni kívántam a foszfátioncserélés mechanizmusát, kapacitáscsökkentő hatását, a kapacitáscsökkentés mértékét, valamint a cirkónium-foszfát okozta mechanikus mérgező hatást is.

Mivel a vizsgált két gyanta anioncserélő és nehézfémek dúsítására használják, főképpen az anioncserélő gyanták mérgeződésének irodalmát és ezen belül a nehézfémek dúsítására használt anioncserélők mérgeződésének irodalmát vizsgáltam át. Az irodalom áttekintését az 1. táblázat segítségével kívánom megkönnyíteni. A táblázat tartalmazza a mérgeződést okozó vegyületeket és azokat az irodalmi hivatkozásokat, amelyekben mérgező hatásuk vizsgálatait ismertették.

Tekintettel arra, hogy a gyantákat mérgező vegyületek rendszerint igen kis mennyiségben, illetve koncentrációban találhatók a telítő és eluáló oldatban, valamint a gyantán történő felhalmozódásuk is igen kis mértékű, vizsgálatuk sokszor komoly nehézségekkel jár. A kémia, mikrokémia, valamint a fizika szinte valamennyi vizsgálati és meghatározási módszerét felhasználják meghatározásukra és a mérgeződések mechanizmusának tisztázására.

A vizsgálatok lehetősége újabban az eddigieknél érzékenyebb módszerrel, a radioaktív indikációs módszerrel bővült. Segítségével sok esetben a gyantamérgeződések azon problémái is megoldhatók, amelyekre az eddig ismert vizsgálati módszerek nem adtak lehetőséget. Jelentősége különösen az igen kis koncentrációban jelenlevő anyagok mérgeződési mechanizmusának felderítésében lesz számottevő.

1. táblázat

Mérgező vegyület:	Tiocianát	Politionát	Kobalt-cianid	Szilícium	Molibdén	Vas	Vanádium	Foszfát
Irodalmi hivatkozás:	1, 3, 4	1, 5	1, 6, 7	1, 5	1, 2, 5, 8	2, 5	2, 5	5, 9

Mérgező vegyület:	Arzenát	Titán	Tórium	Cirkónium	Alumínium	Kalcium	Hafnium, magnézium, réz
Irodalmi hivatkozás:	5	2, 5	5	2, 5	2, 9	2, 10	2

[1] *D. A. Everest, E. Napier, R. A. Wels :* Geneve Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1958. P/111-

[2] *M. B. Goren :* I. E. C. *51.* No. 4. 359. 1959.

[3] *J. D. Harbut* and *C. L. Milward :* Rept. C. R. L. (A. E. 80), Chemical Research Lab. 1951. Teddington.

[4] *Mc. Glone P.* and *G. L. Milward :* Rept. C. R. L. (A. E. 94), Chemical Research Lab. 1952. Teddington.

[5] *J. W. Clegg* and *D. D. Foley :* Uranium Ore Processing. Massachusets, USA 1958. Addision-Wesley Publ. Co.

[6] *R. E. Robinson :* Rept. No. 175, Government Metallugical Lab. (South. Africa), 1953.

[7] *D. Pearson, C. H. S. Sprake* and *G. A. Wood* : Rept. C. R. L. (A. E. 125), Chemical Research Lab. 1955. Teddington.

[8] *K. P. Quilan* and *R. J. Barry :* A. E. C. Rept. W. I. N. 27. National Lead Company, 1957.

[9] *M. Urgell* et al. : Geneve Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1958. P/1416.

[10] *Vígvári M. :* Zárójelentés. Fémipari Kutató Intézet, Budapest.

A módszer gyantavizsgálatokra való használhatóságát *Vígvári* és *Neumann* kísérletei is bizonyítják[10, 11].

A radioaktív indikációs módszernél is nagyobb az érzékenysége az aktiválásos analízis segítségével végzett gyantavizsgálatoknak. Aktiválásos analízis segítségével végzett gyantavizsgálatokra példaként a szakirodalomban a [13–18] alatt idézett munkákat találták.[12]

A vizsgálati módszerek érzékenységének összehasonlítását tartalmazza a 2. táblázat. A %-os értékek 1 g vizsgált anyagrészre vonatkoznak.

2. táblázat

A meghatározás módszere	Méréshatár, %
Gravimetria Volumetria	10^{-2}
Kolorimetria Spektroszkópia Tömegspektroszkópia	10^{-5}
Aktiválásos analízis	10^{-8}—10^{-10}
Radioaktív indikációs módszer a szerző vizsgálataiban	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$

A vizsgált gyanták leírása

Kísérleteimet az AN—2F típusú szovjet és az AP típusú magyar gyantákkal végeztem.

Az AN—2F polifunkcionális, gyengén bázikus, tercier és kvaterner csoportokat tartalmazó anioncserélő gyanta[19].

Az AP jelzésű gyanta divinil-benzol, polisztirol vázú kopolimer, ráépített tercier és kvaterner amincsoportokkal.

A kísérletekhez mindkét gyanta 0,63—1,4 mm közötti szemcsenagyságú frakcióját használtam. A klorid formájú gyanták térfogat—szárazsúly közötti átszámítási faktorai a következők voltak: AN—2F 0,2828, AP 0,4149.

A foszfát ioncserélő mechanizmusának meghatározása

A foszfátot Na_2HPO_4 formában vittem a telítőoldatba. A dinátrium-hidrogén-foszfát az oldatban $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}- és PO_4^{3-}-anionra hidrolizálhat. Látható, hogy egy foszforatom, az anion formájától függően, a gyanta 1, 2, illetve 3 cserélőhelyét kötheti le. Ez természetesen a kötött foszfát mennyiségének milliekvivalensekre történő átszámítását és azonos súlyú foszfát mérgező hatását is befolyásolja. El kellett tehát dönteni, hogy a foszfátot az oldat milyen anion formájában tartalmazza. Az esetben pedig, ha az anionok egymás mellett vannak jelen, egymáshoz viszonyított arányaikat is meg kellett határozni. A meghatározást p_H-mérés segítségével az egyensúlyi állandók ismeretében végeztem el.

Kísérleteimhez a 3. táblázatban megadott összetételű telítőoldatokat használtam.

3. táblázat

Telítőoldatok összetétele és mért p_H*-értékeik*

Mért p_H	Na_2HPO_4, g/l	H_2SO_4, g/l	Na_2SO_4, g/l	Aktivitás, μC/ml	Zr. mg/l
8,78	0,5206	—	—	—	—
1,585	0,5206	8,00	59,15	—	—
1,585	0,5206	8,00	59,15	0,477	—
—	0,5206	8,00	59,15	—	3

A dinátrium-hidrogén-foszfát-oldattal a telítés idejét és a gyanta „tiszta foszfát"-kapacitását határoztam meg. A gyantának ezen oldattal történő telítése esetében a következő ioncserefolyamat megy végbe :[9]

$$2\ RCl + HPO_4^{2-} \longrightarrow R_2HPO_4 + 2\ Cl^- \qquad (1)$$

ahol R a gyantabázist jelenti.

A dinátrium-hidrogén-foszfát mellett SO_4^{2-}-gyököt tartalmazó oldatban a szulfátionok jelenléte miatt a következő két ioncserefolyamat egyszerre megy végbe :

$$2\ RCl + HPO_4^{2-} \longrightarrow R_2HPO_4 + 2\ Cl^-$$

$$2\ RCl + SO_4^{2-} \longrightarrow R_2SO_4 + 2\ Cl^- \qquad (2)$$

A két egymás mellett lezajló folyamat egyensúlyi állandója a két egyensúlyi állandó hányadosa lesz

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\dfrac{[R_2HPO_4]\,[Cl^-]^2}{[RCl]^2\,[HPO_4^{2-}]}}{\dfrac{[R_2SO_4]\,[Cl^-]^2}{[SO_4^{2-}]\,[RCl]^2}} = \frac{[R_2HPO_4]\,[SO_4^{2-}]}{[R_2SO_4]\,[HPO_4^{2-}]} \qquad (3)$$

Az eddigiekben feltételeztem, hogy az oldatban csak HPO_4^{2-}-anionok vannak jelen és csak ezek lépnek reakcióba a gyantával. Lehetséges azonban, hogy az oldatban a következő két folyamat is lejátszódik :

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+ \qquad (4)$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+ \qquad (5)$$

Ez esetben a foszfát megkötődése a gyantán a következő két módon is végbemehet :

$$3\ RCl + PO_4^{3-} \longrightarrow R_3PO_4 + 3\ Cl^- \qquad (6)$$

$$RCl + H_2PO_4^- \longrightarrow RH_2PO_4 + Cl^- \qquad (7)$$

Azt, hogy a két ioncserefolyamat végbemehet-e a gyantán és milyen mértékben, a p_H-mérés segítségével lehet eldönteni[9]. Ugyanis a két reakció [(4) és (5)] alábbi egyensúlyi állandóiból[9]

$$\frac{[PO_4^{3-}]\,[H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-13} \qquad (8)$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]\,[H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 7{,}5 \cdot 10^{-8} \qquad (9)$$

[11] *D. Neumann :* Kernenergie, *3.* 984. 1960.

[12] *Bujdosó E.* és *Tóth L. :* Nukleáris Dokumentációs Szolgálat, *3.* 1961. március.

[13] *W. A. Brooksbank* and *G. W. Leddicotte :* J. Phys. Chem., *57.* 819. 1953.

[14] *W. A. Brooksbank, G. W. Leddicotte :* US. AEC. Rept. CF-53-5-228, 1—18. May, 1953.

[15] *M. J. Cabell :* U. K. AEA. Rept. AERE—C/M—233, 1—8/1957.

[16] *F. W. Cornish :* U. K. AERE, Rept. AERE—C/R—1224, 1—44. Sept. 1953.

[17] *R. D. Keynes, P. R. Lewis :* Nature, *165.* 809. 1950.

[18] *V. Maxia :* Ricerca Sci., *29.* 1476. 1959.

[19] *A. B. Paskov, V. Sz. Titov :* Himicseszkaja Promislemnoszty No. 5. 270. 1948.

következik, hogy a $[PO_4^{3-}] : [HPO_4^{2-}]$, illetve a $[HPO_4^{2-}] : [H_2PO_4^-]$ koncentrációarányok a H^+-koncentrációk ismeretében kiszámíthatók.

A Na_2HPO_4-oldatban mért p_H-értékből ($p_H = 8{,}78$) kifejezve a H^+-koncentráció értékét és behelyettesítve a (8), illetve (9) összefüggésbe, a következő értékeket nyertem :

$$[H^+] = 1{,}66 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{1{,}66 \cdot 10^{-9}} = 3{,}01 \cdot 10^{-4} \qquad (10)$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{7{,}5 \cdot 10^{-8}}{1{,}66 \cdot 10^{-9}} = 45{,}1 \qquad (11)$$

Az értékek alapján megállapítható, hogy a Na_2HPO_4-oldatban a PO_4^{3-}-anionok mennyisége elhanyagolható a HPO_4^{2-}-anionok mennyisége mellett.

A $H_2PO_4^-$-anionok 2,17%-os mennyiségét a gyanta milliekvivalensekben számítandó foszfátkapacitásánál azonban már tekintetbe kell venni.

A Na_2HPO_4 mellett SO_4^{2-}-ionokat is tartalmazó oldat mért p_H-értéke 1,585 volt. Az előbbihez hasonló módon elvégezve a számítást, a következő értékeket nyertem :

$$[H^+] = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[H_2PO_4^{2-}]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{2{,}6 \cdot 10^{-2}} = 1{,}95 \cdot 10^{-11} \qquad (12)$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[HPO_4^-]} = \frac{7{,}5 \cdot 10^{-8}}{2{,}6 \cdot 10^{-2}} = 2{,}88 \cdot 10^{-6} \qquad (13)$$

Az $1{,}92 \cdot 10^{-11}$ értékből következik, hogy PO_4^{3-}-anionokat ez az oldat sem tartalmaz gyakorlatilag számba vehető mennyiségben. A másik érték ($2{,}88 \cdot 10^{-6}$) pedig azt bizonyítja, hogy az oldatban a HPO_4^{2-}-anionok mennyisége gyakorlatilag nullának vehető. Tehát ebben a telítőoldatban az ioncserefolyamat a (7) egyenletnek megfelelően játszódik le. Az oldattal végzett telítések esetében a gyanta milliekvivalensekben kifejezett foszfátkapacitását is ennek megfelelően kell számítani.

A fentiek alapján a gyantán végbemenő ioncserefolyamat egyensúlyi állandója is megváltozik, és a feltételezett K_3 egyensúlyi állandó helyett a (7) és (2) egyenletek egyensúlyi állandóinak hányadosa adja az ioncserefolyamat helyes egyensúlyi állandóját.

A (7) egyenlet egyensúlyi állandóját K_7-tel jelölve

$$K_4 = \frac{K_7}{K_2} = \frac{\dfrac{[RH_2PO_4]\,[Cl^-]}{[RCl]\,[H_2PO_4^-]}}{\dfrac{[R_2SO_4]\,[Cl^-]^2}{[SO_4^{2-}]\,[RCl]^2}} = \frac{[RH_2PO_4]\,[SO_4^{2-}]\,[RCl]}{[H_2PO_4^-]\,[Cl^-]\,[R_2SO_4]} \qquad (14)$$

Mivel az SO_4^{2-}-koncentráció sokkal nagyobb, mint a $H_2PO_4^-$-koncentráció, a SO_4^{2-} mennyiségének növelésével a gyanta foszfátcsere-kapacitása csökkenni fog. Ugyanis állandó foszfát- és növekvő szulfátkoncentráció mellett a K_4 csak akkor maradhat állandó, ha a gyanta mind több cserélőhelye köt SO_4^{2-}-ionokat. Ezt az elméleti feltételezést a későbbiek során leírt kísérletek mérési adatai is igazolták.

Elméletileg tehát bebizonyosodott a szulfátionok foszfátkiszorító hatása. A K_4 egyensúlyi állandóból következik, hogy a megkötött $H_2PO_4^-$ mennyisége a telítőoldat $H_2PO_4^-$- és SO_4^{2-}-koncentrációjától függ. Az adott technológiai oldat $H_2PO_4^-$-koncentrációja azonban gyakorlatilag állandónak vehető (3. táblázat 2. oldat). Ebből következik, hogy a $H_2PO_4^-$-ionok által lekötött gyanta-cserélőhelyek száma, azaz a gyanta nem állandó mérgeződésének nagysága a szulfátkoncentráció emelésével csökkenthető. A SO_4^{2-}-ionok $H_2PO_4^-$-kiszorító hatásának mértéke az adott szulfátkoncentrációjú telítőoldatra úgy dönthető el, hogy meghatározzuk a gyanta, továbbiakban tiszta foszfát cserekapacitását (sóbontó kapacitás[20]) egy olyan oldatban, amely csak Na_2HPO_4-ot tartalmaz, majd a cserekapacitást mérjük a technológiai oldat szulfátkoncentrációjával azonos szulfátkoncentrációjú Na_2HPO_4-oldatban is. A két cserekapacitás közötti különbség a kiszorító hatás mértékét adja.

A gyanták cserekapacitásának meghatározása Na_2HPO_4-oldatban

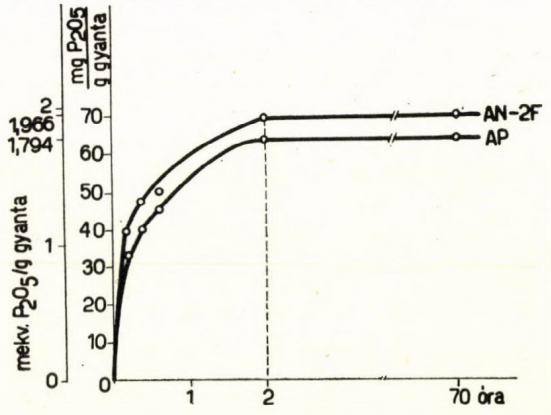
A cserekapacitások meghatározására lehetőségeim figyelembevételével a foszfát foszformolibdénkék-komplex alakjában történő, fotométeres meghatározását találtam legalkalmasabbnak[21]. Az elemzések leírását a [22] alatt idézet dolgozatban közöltem.

A cserekapacitás meghatározását a következőképpen végeztem : Az előkészített klorid formájú AN—2F jelzésű gyantából 3 × 3 ml-t Erlenmeyer-lombikokba mértem. Ezután 300—300 ml Na_2HPO_4 telítőoldatot öntöttem rájuk és a lombikokat ledugaszolva rázógépbe helyeztem.

Az oldatból időközönként mintát vettem, és foszfáttartalmukat a kolorimetrikus módszerrel meghatároztam. A telítési időket a telítőoldat gyantára öntésétől mértem.

Az AP gyanta telítési kapacitását, telítési idejét a fentiekhez hasonló módon határoztam meg.

A mért adatok segítségével felvettem mindkét gyanta telítési görbéjét (1. ábra). Az ordinátán a gyanták csere-



1. ábra
Az AN—2F és AP ioncserélő gyanták Na_2HPO_4-oldatban mért telítési görbéi

[20] *Inczédy János:* Ioncserélők alkalmazása a kémiai analízisben. Mérnöki Továbbképző Intézet, 3810. Budapest, 1960.

[21] *A. B. Babko, A. T. Pilipenko :* Kolorimetriás analízis. Akadémia Kiadó, Budapest, 1953.

[22] *Imre A. :* Zárójelentés. Fémipari Kutató Intézet, Budapest, 1961.

kapacitását miliekvivalens P_2O_5/g száraz gyanta értékek mellett súlyadatokkal is kifejeztem.

A telítési görbék alapján meghatároztam a gyanták telítési idejét is, amelyre a több ciklusban végzett kísérletek telítési idejének beállítása miatt volt szükségem. A telítési idő mindkét gyantára 2 órának adódott. A telítési kapacitás értékei a görbék alapján az alábbiak :

AN—2F gyanta : 70,575 mg P_2O_5/g gyanta, illetve 1,966 mekv. P_2O_5/g gyanta

AP gyanta : 64,400 mg P_2O_5/g gyanta, illetve 1,794 mekv. P_2O_5/g gyanta

A gyanták szulfátion-tartalmú oldatban mért cserekapacitásának meghatározása

A „tiszta foszfát cserekapacitás" meghatározása után meghatároztam a gyanták cserekapacitását a Na_2HPO_4 mellett szulfátionokat is tartalmazó telítőoldatban is (3. táblázat). Az oldat szulfát- és dinátrium-hidrogén-foszfát-koncentrációja a technológiában használt oldattal megegyezett. A meghatározást a következő módon végeztem.

Az előkészített AN—2F gyantából mérési pontonként 3 × 3 ml-t, az AP-ból 3 × 2 ml-t Erlenmeyer-lombikokba mértem és 15—15 ml oldatot öntöttem rájuk. A lombikokat ledugaszolva rázógépbe helyeztem, és az egyes minták foszfáttartalmát 0,5, 2, 23, illetve 20 óra múlva a már ismertetett kolorimetrikus módszerrel meghatároztam.

A mérések eredményét a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Telítési idő, óra	Megkötött P_2O_5, mg/g gyanta	Megkötött P_2O_5, mekv./g gyanta
AN—2F gyanta:		
0,5	0,893	0,012
2	0,971	0,013
23	0,972	0,013
AP gyanta :		
0,5	0,696	0,0098
2	0,617	0,0087
20	0,615	0,0087

A szulfátiont is tartalmazó oldatban a foszfát $H_2PO_4^-$-ion alakjában van jelen. A 4. táblázat milliekvivalensekben kifejezett telítési értékei is erre vannak számolva.

Mint már említettem, a szulfátionok foszfátkiszorító hatásának mértékét a két telítőoldatban mért telítési kapacitások különbsége adja.

Az AN—2F gyanta Na_2HPO_4-oldatban mért telítési kapacitása 1,966 mekv./g gyanta, a szulfátionokat is tartalmazó oldatban pedig 0,013 mekv./g gyanta. A két adatból kiszámítható, hogy a szulfátionok ilyen koncentrációban a foszfát 99,34%-át szorítják le a gyantáról.

A fenti módszerrel számolva, ez az adat az AP gyantára 99,52%-nak adódik.

Az adatokból következik, hogy a szulfátion $H_2PO_4^-$-kiszorító hatása igen nagymértékű és a technológiai oldatban végbemenő ioncsere alkalmával a foszfát kapacitáscsökkentő hatását nagymértékben csökkenti.

Az AN—2F gyanta teljes Cl^--kapacitása 5,79 mekv./g gyanta, az AP gyantáé 3,2 mekv./g gyanta (10). A foszfátionok a technológiai szulfátkoncentrációjú, telítőoldatban, a fenti teljes kapacitásértékeknek az AN—2F gyanta esetében 0,22%-át, az AP gyanta esetében pedig 0,27%-át kötik le.

A fentiek alapján megállapítható, hogy a kísérleti körülmények között végzett telítések esetében a foszfát „nem állandó mérgező" hatása minimális.

A foszfát állandó mérgező hatásának vizsgálata

A foszfát „nem állandó mérgeződést" okozó hatásának tisztázása után megvizsgáltam a foszfát viselkedését több ciklusban végzett telítés és eluálás esetében.

A vizsgálatokat a technológiai szulfát- és foszfátkoncentrációjú oldattal végeztem.

A 4. táblázatban látható, hogy a foszfát telítési kapacitása ebben az oldatban az AN—2F gyanta esetében 0,972 mg P_2O_5/g gyanta, az AP gyanta esetében pedig 0,615 mg P_2O_5/g gyanta. Mivel ezek telítési kapacitások, feltehető, hogy e mennyiségeknek csak törtrészei maradnak egy-egy ciklus után a gyantán. Ezeknek a kis mennyiségeknek elemzésére és nyomon követésére a kémiai módszerek és köztük az eddig használt fotométeres foszformeghatározás módszere sem alkalmas. Ezért a vizsgálatokat a radioaktív indikáció segítségével végeztem el. A módszer érzékenysége lehetőséget ad a foszfát esetleges feldúsulásának az első ciklustól kezdődő nyomonkövetésére és a felhalmozódás mennyiségi viszonyainak tisztázására.

A radioktív indikációs módszer kidolgozása

A radioaktív méréseket ^{32}P radioaktív izotóp segítségével végeztem el, amelyet Na_2HPO_4 vegyület alakjában szereztünk be.

Az indikátor térfogata 5,86 ml, foszforkoncentrációja 5 mg P/ml, fajlagos aktivitása pedig a kísérletek megkezdésekor 21,05 μC/ml volt.

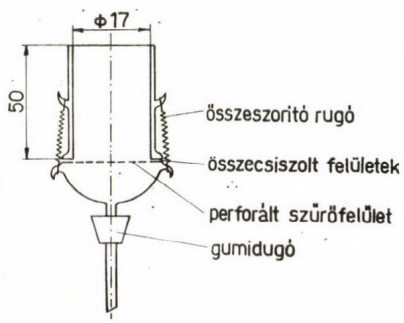
Radioaktív szennyezőként a következő fémeket tartalmazta :

^{65}Zn	0,05%
^{55}Fe és ^{59}Fe	$2 \cdot 10^{-4}$%
^{124}Sn	$5 \cdot 10^{-4}$%

A szennyezők kis mennyisége lehetővé tette az izotóp tisztítás nélküli felhasználását. Az indikátorból készített, inaktív szulfátiontartalmú oldattal azonos koncentrációjú telítőoldat összetételét és aktivitását a 3. táblázat tartalmazza.

A radioaktív méréseket a következőképpen végeztem :

A gyanták megfelelő mennyiségét a radioaktív indikátort tartalmazó telítőoldatba helyeztem. A telítési idő letelte után a gyantákat szűrtem, majd a mosóvíz aktivitásának megszűnéséig mostam. A szűrést a 2. ábrán látható,



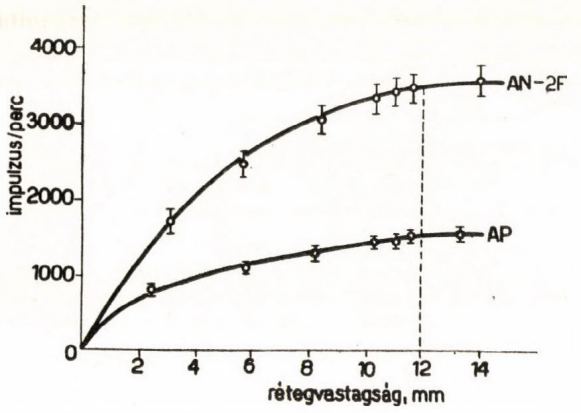
2. ábra
Üvegszűrő az aktív gyanták szűrésére

az aktív gyanta könnyebb kezelhetősége miatt szétszedhetőre készített szűrővel végeztem. Szűrés után a gyantamintákat mérőcsészébe vittem és Gamma-gyártmányú ólomtoronyban, végablakos GM-csővel mértem az aktivitásukat. Az impulzusok számlálására RADELKISZ-gyártmányú, százas aláosztású számlálóberendezést használtam.

A mérőcsészékben a gyanták aktivitásának mérése az önabszorpció miatt csak akkor reprodukálható, ha a mért minták rétegvastagsága a telítési rétegvastagság felett van. Ezért meghatároztam a gyanták telítési rétegvastagságát.

A gyanták telítési görbéit a 3. ábra szemlélteti. Az ábra alapján a telítési rétegvastagság mindkét gyantára 12 mmnek adódott. Méréseim során a rétegvastagságot mindig e felett kb. 14 mm-en tartottam.

A mérési módszer használhatóságát és a mért aktivitásértékek reprodukálhatóságát bizonyította, hogy a párhuza-



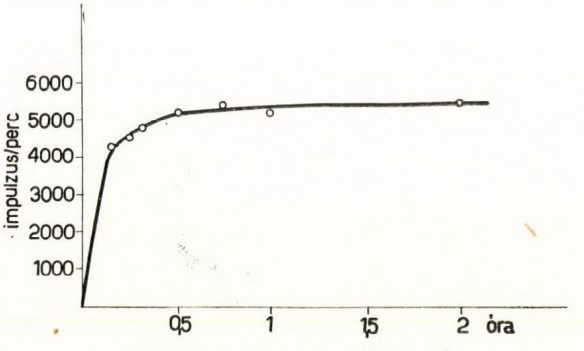
3. ábra
Az AN—2F és AP ioncserélő gyanták telítési görbéi

mos minták méréseredményei közötti eltérés az AN—2F gyanta esetében 4,3%, az AP gyanta esetében pedig 0,25% volt. A hiba mindkét esetben az impulzusszámlálás statisztikus hibahatárán belül van.

A telítési és elúciós idők meghatározása

A több ciklusban végzett „állandó mérgeződés" vizsgálataim telítési és eluálási idejének beállításához szükséges volt a SO_4^{2-}-iont is tartalmazó oldattal végzett ioncserefolyamat telítési és eluálási idejének meghatározása. Ezt a következőképpen végeztem :

Az AN—2F gyantából 3 ml-t, az AP gyantából pedig 2 ml-t leszívópalackba vittem. A gyantákra 12 ml telítőoldatot öntöttem. A 12 ml oldat 11 ml inaktív oldatot és 1 ml aktív foszforral jelzett telítőoldatot tartalmazott. A telítés különböző időpontjaiban a telítőoldatot a gyantáról leszűrtem, majd a szűrőről mérőcsészébe vittem és mértem az aktivitását. A ^{32}P radioizotóp rövid felezési ideje miatt a különböző időpontokban mért aktivitásokat egy adott időpontra számítottam át. A mérési eredményekből szerkesztett görbéket a 4. ill., 5. ábra szemlélteti.



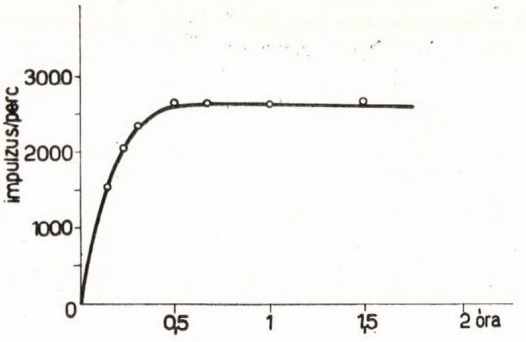
4. ábra
Az AN—2F ioncserélő gyanta foszfát- és szulfáttartalmú oldatban mért telítési görbéje

Az ábrákon látható, hogy az AN—2F gyanta kb. 2 óra, az AP gyanta pedig kb. 1 óra alatt éri el a telítési értéket. Ezért a több ciklusban végzett kísérleteimben az AN—2F gyanta telítési idejét legalább 2 órára, az AP gyantáét pedig legalább 1 órára kellett beállítanom.

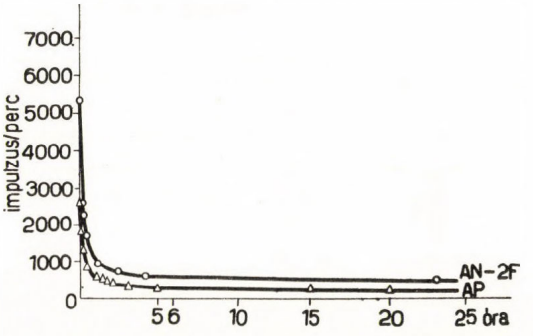
A telítési idők meghatározása után a gyanták elúciós idejét határoztam meg. Ehhez a telítési görbék felvétele alkalmával telített gyantamintákat használtam.

Az elúció különböző időpontjaiban mért aktivitásértékek segítségével megrajzolt elúciós görbéket a 6. ábra szemlélteti.

A görbék alapján meghatároztam mindkét gyanta elúciós idejét, amely az AN—2F gyantára 5, az AP gyantára 6 órának adódott.



5. ábra
Az AP ioncserélő gyanta foszfát- és szulfáttartalmú oldatban mért telítési görbéje



6. ábra
Az AN—2F és AP ioncserélő gyanták elúciós görbéi

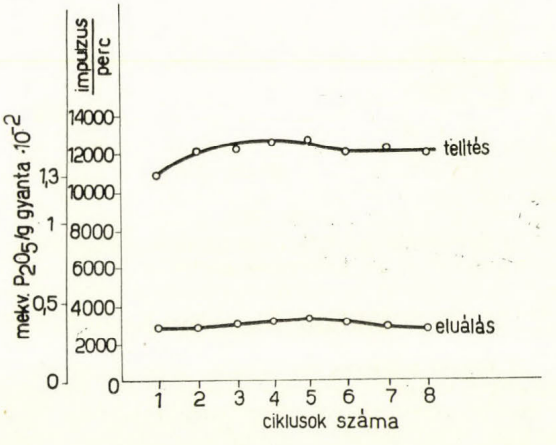
A telítési és eluálási idők meghatározása után meghatároztam a gyantán kötött foszfátmennyiségek és a mért impulzusszámok közötti összefüggést. Erre azért volt szükség, mert a mért impulzusszámok ismeretében a gyantán kötött foszfát mennyisége csak ennek segítségével számítható.

A gyantán kötött, ^{32}P-vel jelzett foszfát mennyisége egyenesen arányos a mért impulzusszámmal. A telítési impulzusszámok megfelelnek a gyantán kötött és már a fotometrikus módszerrel meghatározott (4. táblázat) foszfát telítési koncentrációjának. E két adat segítségével a foszfát mennyisége, bármely mért impulzusszámra egyenes arányosság segítségével kiszámítható.

A fotometrikus módszerrel mért telítési kapacitás értékek az alábbiak voltak :

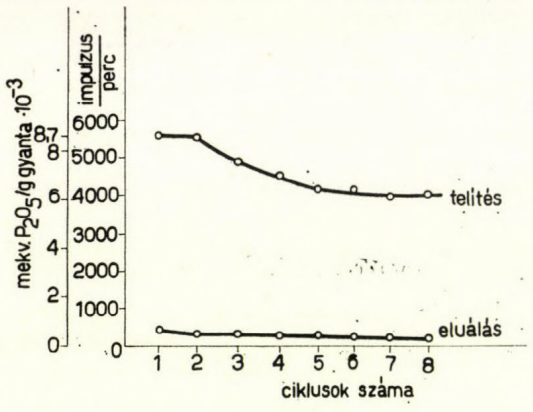
AN—2F 0,972 mg P_2O_5/g gyanta, illetve 0,013 mekv. P_2O_5/g gyanta

AP 0,615 mg P_2O_5/g gyanta, illetve 0,0087 mekv. P_2O_5/g gyanta

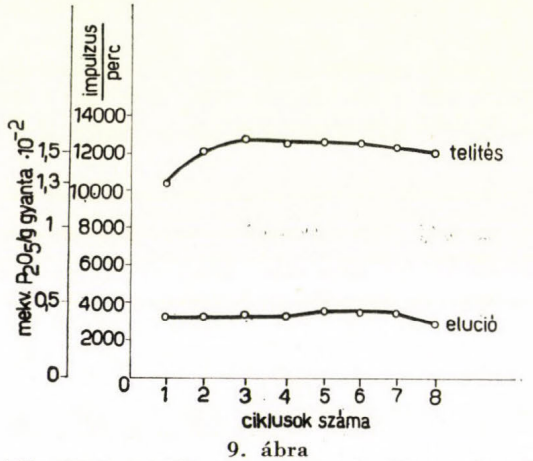


7. ábra
Az AN—2F ioncserélő gyanta „állandó mérgeződés" vizsgálatainak görbéi

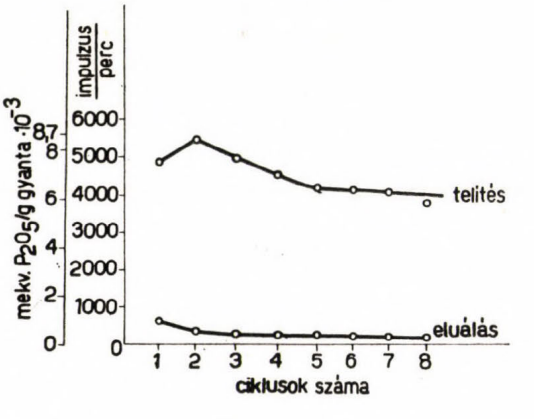
Ezek az értékek tehát arányosak lesznek a gyantán mért telítési impulzusszámokkal (7., 8., 9. és 10. ábra.)



8. ábra
Az AP ioncserélő gyanta „állandó mérgeződés" vizsgálatainak görbéi



9. ábra
Az AN—2F ioncserélő gyanta „mechanikus mérgeződés" vizsgálatainak görbéi



10. ábra
Az AP ioncserélő gyanta „mechanikus mérgeződés" vizsgálatainak görbéi

Ciklusos vizsgálatok

A mérési módszer kidolgozása után került sor a több ciklusban végzett „állandó mérgeződés" vizsgálatokra. A kísérlet célja az volt, hogy meghatározzam a foszfát esetleges feldúsulását a gyantán. A foszfát feldúsulása ugyanis a gyanta cserekapacitásának romlását vonná maga után. A feldúsulás feltételezésének jogosságát a gyanta eluálása alkalmával nyert mérési eredmények is alátámasztják. Ugyanis a 6. ábra elúciós görbéin látható, hogy a szokásos eluálási körülmények között a foszfát teljes mennyisége már az első ciklusban sem hozható le a gyantóról. A gyantán maradó kis mennyiségű foszfor már az ioncserefolyamat „állandó mérgének" tekinthető.

A feldúsulást eldöntő kísérleteket 8 ciklusban a következő módon hajtottam végre.

AN—2F gyantából 3 ml-t, az AP gyantából pedig 2 ml-t, 12 ml telítőoldatba vittem. A telítőoldat 10 ml inaktív és 2 ml aktív oldatot tartalmazott. A telítés után a gyantákat szűrőre vittem és a telítőoldatból kiszűrtem, a technológiai folyamatnak megfelelően 75 ml vízzel 5 percig mostam, majd mértem a gyanták aktivitását. A mért impulzusszámok az első ciklusban megfelelnek az inaktív módszerrel mért foszfát telítési kapacitás értékeknek (4. táblázat).

A telített gyantamintákat mérés után 50 ml eluáló oldatba vittem, és az AN—2F gyanta esetében legalább 5, az AP gyanta esetében pedig legalább 6 órán keresztül eluáltam. Az elúciós idő letelte után a gyantamintákat szűrtem, 75 ml vízzel 5 pecig mostam, és ismét mértem az aktivitásukat. Az itt mért aktivitásértékek a gyantán maradó foszfát mennyiségével arányosak. A gyantamintákat ezután a fent leírt első ciklussal teljesen azonos módon még 7 ciklusban telítettem és eluáltam. A mért impulzusszámokat a mérési pontok összehasonlíthatóvá tétele miatt egy adott időpontra számoltam át. A hibákat az átszámolt értékekre a mérési pontok 68,3%-os (standard deviáció) hibájával számítottam ki.

A mérési adatok segítségével ábrázoltam a foszfát mennyiségének változását a ciklusok számának függvényében. Az AN—2F gyantára mért görbét a 7. ábra, az AP gyantára felvett görbét pedig a 8. ábra szemlélteti.

A 7. ábra alapján a következők állapíthatók meg :

1. Az AN—2F gyanta foszfát telítési kapacitása az első ciklusokban kismértékben növekszik. A növekedés a további ciklusokban azonban megszűnik és a telítési kapacitás kismértékű csökkenése után egy adott telítési foszfátkoncentrációra áll be.

2. Elúciók alkalmával a foszfát teljes mennyisége nem eluálható a gyantáról.

3. A nem eluálható, irreverzibilisen kötött és ezért állandó mérgező hatást kifejtő foszfát menynyisége a ciklusok folyamán nem növekszik.

4. Az állandó mérgező hatást kifejtő, irreverzibilisen kötött foszfát maximális mennyisége a gyantán 0,227 mg P_2O_5/g gyanta. Milliekvivalensekben kifejezve $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ mekv P_2O_5/g gyanta.

5. Az állandó mérgező hatást kifejtő foszfát a gyanta teljes (klorid) kapacitásának csak 0,065%-át köti le.

Az AP gyanta kísérleti adatai alapján, amelyet a 8. ábra szemléltet, a foszfát viselkedésére az alábbiak szögezhetők le :

1. Az AP gyanta foszfát telítési kapacitása a második ciklustól kezdve a hatodikig csökken, majd egy adott telítési foszfátkoncentrációra áll be.

2. Az adott ciklusban nem eluálható foszfát mennyisége a ciklusok folyamán csökken és a nulla felé tart.

3. Az állandó mérgező hatást kifejtő foszfát mennyisége a 8. ciklusban $1{,}81 \cdot 10^{-2}$ mg P_2O_5/g gyanta, illetve $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mekv. P_2O_5/g gyanta. Ezek az értékek olyan kicsik, hogy az AP gyanta foszfát okozta állandó mérgeződése gyakorlatilag nullának vehető.

A végzett kísérletek alapján tehát megállapítható, hogy az AN—2F gyanta „állandó mérgeződése" fennáll. A mérgező foszfát mennyisége azonban minimális és a gyanta kapacitását csak kismértékben csökkenti.

Az AP gyanta „állandó mérgeződéséről" gyakorlatilag nem beszélhetünk, mert egy adott ciklusban irreverzibilisen kötött foszfát mennyisége a ciklusok számának növelésével csökken, és már a nyolcadik ciklusban gyakorlatilag nullának vehető.

A mechanikus mérgeződés vizsgálata

A nem állandó és kémiai mérgeződés vizsgálati eredményei alapján a gyanták nagyobb fokú foszfátmérgeződése csak mechanikus úton történhet. A mechanikus mérgeződést a technológiai telítőoldat különböző fémionjainak foszfáttal alkotott vegyületei okozhatják azáltal, hogy a gyantén és a gyanta pórusokban az eluáló- és a telítőoldatban oldhatatlan formában kiválnak.

A technológiai telítőoldat analízise alkalmával megállapították, hogy az cirkóniumot is tartalmaz, 3 mg/l-es koncentrációban.

Irodalmi adatok szerint cirkónium a foszfáttartalmú telítőoldatból savban oldhatatlan $ZrO_2 \cdot P_2O_5$ formában csapódik a gyantára[2, 5].

Ezek alapján feltehető volt, hogy a gyanták mérgeződését a gyantákra kicsapódó $ZrO_2 \cdot P_2O_5$ okozza.

A következő kísérletsorozatban ezért a gyanták cirkónium-foszfát okozta mérgeződését vizsgáltam meg.

A kísérleteket cirkóniumtartalmú telítőoldattal végeztem, amelynek spektrálanalízise 3 mg Zr/l-es cirkóniumkoncentrációt állapított meg.

Ez az érték megegyezik a technológiai telítő oldat cirkóniumkoncentrációjával. Az egyezés oka az, hogy az oldatból kiváló cirkónium-foszfát-csapadék oldhatósága szobahőmérsékleten a telítőoldatban éppen a 3 mg/l-es cirkóniumkoncentrációnak felel meg. Ezért, bármilyen magas a feldolgozott érc cirkóniumtartalma, a szorpcióra kerülő oldatból mindaddig cirkónium-foszfát válik ki, amíg a 3 mg Zr/l-nek megfelelő cirkónium-foszfát-koncentráció be nem áll.

Miután a telítőoldat szorpció előtt szűrésre kerül, a gyantára felöntött technológiai telítőoldat 3 mg/l cirkóniumnál többet nem tartalmazhat.

Az egyes telítéseket 10 ml cirkóniumtartalmú inaktív és 2 ml aktív oldatból készített telítőoldattal végeztem (3. táblázat). E változástól eltekintve a kísérleteket az állandó mérgeződés vizsgálataival megegyező módon hajtottam végre.

Az állandó mérgeződés kísérleti eredményeinek ábrázolásához hasonlóan, itt is felvettem a foszfát mennyiségének változását a ciklusok számának függvényében (9. és 10. ábra).

A 9. ábra az AN—2F gyanta kísérleti adatai alapján megrajzolt görbéket szemlélteti.

Ha a kísérlet közben a gyantára $ZrO_2 \cdot P_2O_5$ vált volna ki, akkor a ciklusok számának növekedésével a foszfát feldúsulását kellene észlelni a gyantán. A telítési és alúciós görbét vizsgálva azonban megállapítható, hogy azok kis eltérésektől eltekintve, megegyeznek az állandó mérgeződés kísérleti adatai alapján megrajzolt (7. ábra) telítési és elúciós görbékkel.

Ez a tény azt jelenti, hogy a kísérleti körülmények között $ZrO_2 \cdot P_2O_5$ nem válik ki a gyantára.

Ugyanez a következtetés vonható le az AP gyantára, ha a 10. ábrán látható, mechanikus mérgeződés kísérleti adatai alapján megrajzolt telítési és elúciós görbéket összehasonlítom az állandó mérgeződés kísérleti adatait szemléltető 8. ábra telítési és eluálási görbéivel.

Összefoglalás

Kísérleteimben megvizsgáltam az AN—2F és AP jelzésű anioncserélő műgyanták foszfát okozta nem állandó és állandó mérgeződését, valamint a $ZrO_2 \cdot P_2O_5$ okozta mechanikus mérgező hatást.

A kísérletek elvégzésére vizsgálati módszert dolgoztam ki, amely a radioaktív indikáció elvén alapult. Radioaktív indikátorként ^{32}P-izotópot használtam, amelyet Na_2HPO_4 alakjában használtam fel.

A mérési módszer érzékenysége $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ g gyantán kötött P_2O_5/g gyanta.

A kísérleti adatok alapján megállapítottam :

A foszfát a technológiai telítőoldatban $H_2PO_4^-$-anion formában van jelen és az ioncserefolyamatban is $H_2PO_4^-$-ionként vesz részt.

A kísérleti körülmények között az AN—2F gyanta 2 óra, az AP pedig 1 óra alatt telítődik $H_2PO_4^-$-ionokkal.

A kötött foszfát eluálható mennyisége a használt eluenssel az AN—2F gyantáról 5, az AP gyantáról pedig 6 óra alatt oldható le.

A $H_2PO_4^-$-ionok nem állandó méregként, az AN—2F gyanta kapacitását 0,22%-kal, az AP gyanta kapacitását pedig 0,27%-kal csökkentik.

Az irreverzibilisen kötött, állandó mérgező hatást kifejtő $H_2PO_4^-$ az AN—2F gyanta kapacitását csak 0,065%-kal csökkenti.

Az AN—2F gyantán irreverzibilisen kötött $H_2PO_4^-$ mennyisége a ciklusok számát emelve sem nő.

Az AP gyantán egy ciklusban irreverzibilisen kötődő $H_2PO_4^-$ elhanyagolható mennyiségű. A kötött $H_2PO_4^-$ mennyisége a ciklusok számának növelésével csökken.

A technológiai telítőoldat szobahőmérsékleten 3 mg/l cirkóniumnál többet nem tartalmazhat.

A gyanták a kísérleti körülmények között $ZrO_2 \cdot P_2O_5$-dal mechanikusan nem mérgeződtek.

A kísérleti adatok alapján a gyanták foszfátmérgeződését egy, esetleg több, még nem vizsgált és a telítőoldatban jelenlevő fémionnal képezett foszfátvegyület okozza.

Wirksamkeitsabnahme von Ionenaustauscher-Kunstharzen mittels des radioaktiven Isotopes ^{32}P.

A. Imre

Die durch ein Phosphat verursachte beständige und nicht beständige Vergiftung von Anionaustauscher-Kunstharzen der Bezeichung AN—2F und AP, sowie die durch $ZrO_2 \cdot P_2O_5$ hervorgerufene mechanische Giftwirkung wurde untersucht.

Hierzu wurde eine geeignete Prüfmethode ausgearbeitet, welche auf dem Prinzip der radioaktiven Indikation beruht. Als radioaktiver Indikator diente das ^{32}P Isotop, welches in der Form von Na_2HPO_4 verwendet wurde. Die Empfindlichkeit der Messung des am Harz gebundenen P_2O_5 war : $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ g/g Harz.

Auf Grund der Versuchergebnisse konnte festgestellt werden :

Das Phosphat ist in der technologischen Sättigungslösung als $H_2PO_4^-$ zugegeben und es nimmt

auch im Ionenaustauschvorgang als $H_2PO_4^-$-Ion teil.

Unter den Versuchsumständen wird das Harz AN—2F in 2 Stunden, das Harz AP in 1 Stunde mit $H_2PO_4^-$-Ionen gesättigt.

Die eluirbare Menge des gebundenen Phosphats kann mit dem benutzten Eluenten vom Harz AN—2F in 5 Stunden, von dem Harz AP aber nur in 6 Stunden abgelöst werden.

Die $H_2PO_4^-$-Ionen — als nicht beständiger Gift — vermindert die Kapazität des Harzes AN—2F um 0,22%, die des Harzes AP aber um 0,27%.

Durch das irreversibel gebundene, ständig vergiftende $H_2PO_4^-$ wird die Kapazität des Harzes AN—2F um nur 0,065% verringert.

Die Menge des durch das Harz AN—2F irreversibel gebundenen $H_2PO_4^-$ erhöht sich auch bei Vermehrung der Zyklen nicht.

Die Menge des am Harz AP während einer Zyklus irreversibel gebundenen $H_2PO_4^-$ kann vernachlässigt werden. Die Menge des gebundenen $H_2PO_4^-$ nimmt mit der Vermehrung der Zyklen ab.

Die technologische Sättigungslösung darf bei Zimmertemperatur höchstens 3 mg Zr/l entahlten.

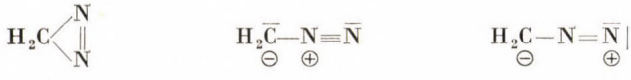
Die Harze werden unter den Versuchsumständen durch $ZrO_2 \cdot P_2O_5$ mechanisch nicht vergiftet.

Budapest, Fémipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. IX. 17.

A diaziridinek hidrolízise

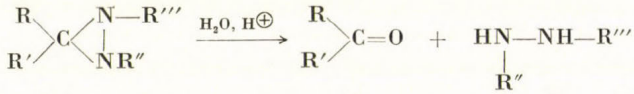
SZÁNTAY CSABA és ERNST SCHMITZ

Két nitrogénatomból és egy szénatomból felépülő, háromtagú gyűrűt tartalmazó vegyület a legutóbbi évekig ismeretlen volt a szakirodalomban. Igaz ugyan, hogy a diazo-metán szerkezeti problémájával kapcsolatban felvetődött egy ilyen típusú gyűrűrendszer (I) lehetősége,[1] ezt a feltevést azonban későbbi kutatók elvetették, és a diazo-metánt ma már csak mint lineáris vegyületet tárgyalják, amely különböző határformák (pl. IIa és IIb) segítségével írható le[2]. A diazometán szerkezetének problémáját hosszú időn keresztül úgy kezelték, mint a klasszikus kémiai módszerekkel meg nem válaszolható kérdést[2]. Legújabban azonban *Schmitz* és *Ohme* előállították háromtagú, két nitrogénatomot tartalmazó vegyületeket,[3] majd módszerük továbbfejlesztésével elkészítették magát a ciklodiazo-metánt (diazirint, I),[4] tanulmányozták tulajdonságait, amelyek lényegesen eltérnek a diazo-metánétól, és így az említett kérdést preparatív úton is véglegesen lezárták.



I IIa IIb

A háromtagú, két nitrogént tartalmazó vegyületek elméleti jelentőségükön túlmenően újabban gyakorlati szempontból is igen fontos szerepet játszanak a preparatív szerves kémiában. A diazirinek hidrogénezett származékai, a diaziridinek (IIIa—g) ugyanis savanyú közegben karbonilvegyületekké (IV) és helyettesített hidrazinokká (V) hidrolizálhatók, és így egy új, általánosan alkalmazható alkil-hidrazin-szintézis valósítható meg a segítségükkel[5].



IIIa—g IV V

IIIa: R=R′=metil; R″=ciklohexil; R‴=H

IIIb: R′ R′=pentametilén; R″=ciklohexil; R‴=H

IIIc: R=R‴=H; R′=metil; R″=ciklohexil

IIId: R=R‴=H; R′=etil; R″=ciklohexil

IIIe: R=R′=R‴=H; R″=ciklohexil

IIIf: R, R′=pentametilén; R″=metil; R‴=H

IIIg: R=H; R′=etil; R″=ciklohexil; R‴=metil

A diaziridinek formálisan közeli rokonságba hozhatók az alifás geminális diaminokkal, az N—C—N-csoportot nyílt lánc formájában tartalmazó vegyületekkel, amelyek — mint ismeretes — igen labilis, bomlékony vegyületek, savak hatására több nagyságrenddel gyorsabban hidrolizálnak, mint a gyűrűs izomerek. Éppen e szerkezeti hasonlóság miatt meglepő a diaziridinek viszonylagos stabilitása és a két vegyületcsoport formális összehasonlítása alapján vonható talán kétségbe a diaziridinek szerkezeti képletének helyessége.

A fent említett szempontok együttesen indokolták, hogy részletesen megvizsgáljuk a diaziridinek savanyú közegben végbemenő hidrolízisének mechanizmusát.

Meghatároztuk a helyettesített diaziridinek (IIIa—g) reakciósebességi állandóit (k) a savanyú hidrolízis körülményei között, valamint a reakció aktiválási entalpiáját ($\Delta H^{\ddagger}$) és aktiválási entrópiáját ($\Delta S^{\ddagger}$) (1. táblázat).

[1] *H. v. Pechmann:* Ber., *27*, 1888. 1894.

[2] L. összefoglalóan *R. Huisgen:* Angew. Chem., *67*. 439. 1955.

[3] *E. Schmitz:* Chem. Ber., *95*. 680. 1962. és az ott idézett irodalom.

[4] *E. Schmitz* und *R. Ohme:* Chem. Ber., *95*. 795. 1962.

[5a] *E. Schmitz:* Dtsch. Bundes Pat. 1, 107. 238.

[5b] *E. Schmitz* und *D. Habisch:* Chem. Ber., *95*. 680. 1962.

1. táblázat

Diaziridinek hidrolízise 2 n kénsavban

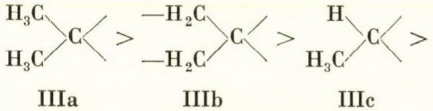
Vegyület	25 C°	$k \cdot 10^5$ [s^{-1}]					$\Delta H^{\ddagger}$[d] [kcal/mól]	$\Delta S^{\ddagger}$[e] [kcal/fok · mól]
		35 C°	45 C°	55 C°	65 C°	75 C°		
IIIa	15,8	58,4	200				23,2	2,3
IIIb	7,98	31,5	114				24,4	4,5
IIIb[a]	15,5	54,6					22,9	
IIIc		0,71	2,75	10,0			26,1	2,6
IIId		0,41	1,68	6,56			27,6	6,4
IIIe		~0,033[b]			~1,30[c]	4,15[c]	~26,9	0
IIIf	5,85	22,7	81,0				24,1	3,0
IIIg		1,75	6,63					
VI	200							

[a] 70%-os vizes etanolban.
[b] A 65°-on és a 75°-on mért értékekből számítva.
[c] A harmadidőből számítva ; 1. a 4. táblázatot is.
[d] A $\Delta H^{\ddagger} = E_{akt.} - RT$ képlet alapján számoltunk (l. *S. Glasstone, K. J. Laidler* and *M. Eyring :* The Theory of Rate Processes, 1941. IV. fejezet). Az $E_{akt.}$ aktiválási energia értékét grafikusan határoztuk meg (l. *Houben—Weyl :* Methoden d. organ. Chemie, III/1. kötet 133. o., Verlag G. Theime, Stuttgart, 1955).
[e] A $\Delta S\ddagger = 4{,}574 \left(\log K + \frac{\Delta H\ddagger}{4{,}574\ T} - \log \frac{K}{h} T\right)$ képlet alapján számoltunk. A betűszimbólumok jelentését l. *Erdey-Grúz T.* és *Schay G. :* Elméleti Fizikai Kémia, II. kötet, 456. o. Tankönyvkiadó, Budapest, 1954.

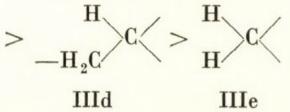
Az elsőrendű sebességi egyenletet felvéve, a reakciósebességi állandók még a gyűrű 85%-ban lezajlott hidrolízisénél is valóban konstansok voltak* (l. pl. 3. táblázatot).

Már a preparatív munkák során megfigyeltük, de az 1. táblázatból kvantitatíve is kitűnik, hogy a diaziridin szerkezetén végrehajtott, aránylag csekély változtatások a gyűrűfelnyílás sebességét lényegesen módosítják ; a felezési idők 2 n kénsavban 25 C°-on 20 perc (IIIa) és 24 nap (IIIe) között változnak.

Tekintettel arra, hogy a reakciópartner (a H_2O) nagy feleslegben áll rendelkezésre, ezért a kinetikusan elsőrendű kép takarhat egy valóban monomolekuláris történést, de ugyanakkor egyéb, esetleg bimolekuláris folyamatot is, amelynél a reakció bruttó sebességét meghatározó átmeneti állapot kiépítésében a vízmolekula is részt vesz. A kérdés megítélésénél tekintetbe kell vennünk, hogy a szubsztituenseknek a reakcióra gyakorolt hatása mindenképpen a monomolekuláris folyamat mellett szól. Ha ugyanis az Ia—Ie vegyületeket csökkenő hidrolízissebességük szerint állítjuk sorrendbe :

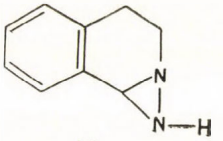


IIIa IIIb IIIc



IIId IIIe

* Kivételt képez a IIIe. A gyűrű szénatomján két hidrogént viselő IIIe hidrolízisénél nem lehetett egyértelmű kinetikus rendet megállapítani. Az első rend szerint számított „állandó" az idő függvényében nő (l. 4. táblázatot). Mivel itt a hidrolízis igen lassan megy végbe, IIIe saját bomlástermékeivel reagál, amelyek között az igen aktív formaldehid található. Valószínűleg az N—N-kötés redukúgy a tipikus SNl folyamatok sorrendjét kapjuk, mint amilyen pl. az alkil-bromidok hidrolízisénél[6] vagy az acetálok elbontásánál[7] tapasztalható. Ha a szénatomokhoz olyan csoportok csatlakoznak, amelyek a keletkező karbóniumion stabilitását erősen fokozzák, úgy a reakciósebesség is nagymértékben növekszik. Így a fenilcsoporttal szubsztituált származék (VI) esetében a hidrolízissebesség annyira megnő, hogy az alkalmazott módszerrel már egzakt módon nem mérhető.



VI.

A monomolekuláris reakciónál a sebességmeghatározó lépés a protonált diaziridin ionos felhasadása (VII→VIII). Ennél a folyamatnál a pozitív töltés az átmeneti állapotban megoszlik a nitrogén és a szénatomok között (VIII). Erre utalnak a kivétel nélkül pozitív aktiválási entrópiaértékek : a pozitív töltés eloszlásával csökken a szolvatáció, és ezzel a rendszer szabadsági foka nő. Alátámaszthatja továbbá a VIII átmeneti állapot kialakulásának feltételezését az a tény, hogy a szolvolízis sebessége az oldószer polaritásának csökkenésével nő (vö.[8]), 70%-os vizes közegben a reakciósebesség kétszerese a tiszta vízben mért értéknek (l. IIIb az 1. táblázatban).

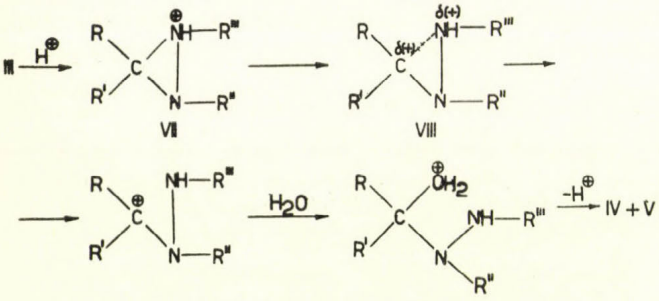
tív hasadása játszódik le a formaldehid vagy a ciklohexil-hidrazin hatására. A preparatív kísérleteknél a ciklohexil-hidrazin csak gyenge termeléssel volt nyerhető.

[6] *L. C. Bateman* and *E. D. Hughes :* J. Chem. Soc. (London), *1940.* 945.

[7] *A. Skrabal* und *M. Zlatewa :* Z. physik. Chem., *119.* 305. 1926.

[8] *Ch. K. Ingold :* Structure and Mechanism in Organic. Chemistry. Cornell University Press, Ithaka, New York, 1953. 347. o.

Mindezek alapján a diaziridinek hidrolízisének mechanizmusát az alábbi képletsorral jellemezhetjük :



A nitrogénen levő helyettesítők variálása csak kisebb mértékben befolyásolja a hidrolízis lefutását.

A ciklohexilcsoportnak metilre történő cseréje gyakorlatilag nincs hatással a reakciósebességre (IIIb és IIIf az 1. táblázatban), a hidrogénnek metilcsoporttal történő helyettesítése viszont mintegy négyszeres sebességnövekedést eredményez (IIId, illetve IIIg az 1 táblázatban). Ez lényegesen eltér az acetálok hidrolízisénél tapasztalható eredményektől[9]. Amíg az utóbbiaknál ugyanis a szerkezettől függő bázicitási állandó értéke a reakciósebességet lényegesen befolyásolja, addig a diaziridinek hidrolízisének sebessége csak gyengén savanyú közegben függ a közeg protonkoncentrációjától (2. táblázat), $p_H = 7$ és $p_H = 3$ között a reakciósebességi állandó értéke közel

2. táblázat

Az 1-metil-3,3-pentametilén-diaziridin (II) *hidrolízisének sebessége különböző savkoncentrációnál*

$t = 35$ C°

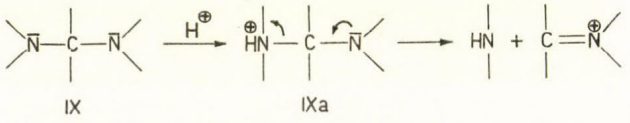
p_H	H_2SO_4, %	H_0 [11]	$k \cdot 10^5$ s^{-1}
7,2			0,03
6,0			0,9
4,6			5,4
3,0			17,7
	5,0	+ 0,13	21,3
	9,8	— 0,26	22,7
	22,0	— 1,14	27,5
	36,0	— 2,11	38,3
	48,0	— 3,08	48,4
	58,0	— 4,19	63,4
	67,0	— 5,15	75,0

négy nagyságrenddel változik. Ezzel szemben p_H-3-tól egészen 70%-os H_2SO_4 töménységig vizsgálva a reakciót, a sebesség mindössze négyszeresére nő. Ebből következik, hogy a bázis túlnyomó részben már viszonylag gyengén savanyú közegben is protonálva van, ellenkező esetben ugyanis a Hammett-féle savállandó (H_0) és a reakciósebességi állandó (k) értékei között a *Hammett* által megállapított logaritmikus összefüggésnek kellene fellépnie[10].

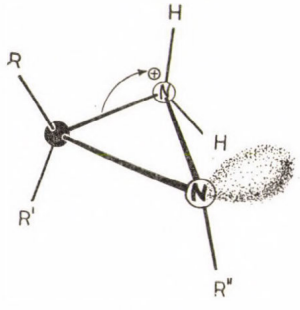
A mechanizmus tisztázása után visszatérhetünk annak a problémának a megválaszolására, hogy miért hasadnak el a diaziridinek savak hatására több nagyságrenddel lassabban, mint a megfelelő nyílt láncú N—C—N-csoportot tartalmazó vegyületek.

A nyíltláncú geminális diaminok savanyú közegben végbemenő hidrolízisére elvben kétféle valószínű mechanizmust tételezhetünk fel : a) monomolekuláris eliminációs folyamat, és b) bimolekuláris szubsztitúciós folyamat. Vessük össze ezeket a lehetőségeket a diaziridineknél fellépő analóg reakciók lehetőségével.

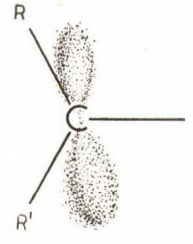
1. Az a) esetben a protonfelvétel (IXa) után a nyílt láncú vegyület esetében a nyilakkal jelzett irányban elektroneltolódás játszódik le, vagyis a pozitív töltésű nitrogén elektronszívó hatását a másik nitrogénatom magános elektronpárjának nukleofil hatása egészíti ki, ami egy szinkron történés révén („push-pull" folyamat) erősen megkönnyíti a protonált nitrogén lehasadását.



A diaziridineknél a hidrolízis hasonló mechanizmussal nem mehet végbe, mivel a második nitrogén magános elektronpárja egy szinkron folyamatban nem vehet részt. Ennek egyrészt sztereoelektronikus okai vannak ; a nem protonált nitrogénatom magános elektronpárja ugyanis a gyűrű síkjával mintegy 60°-os szöget zár be (1. ábra). A szinkron folyamathoz viszont a nitrogén magános elektronpárjának síkja és a tárgyalt szénatomon a kialakítandó π-kötés síkja (2. ábra) egybe kellene, hogy essenek.*



1. ábra



2. ábra

Ugyancsak sztérikus tényezőként foghatjuk fel azt a hatást, ami szerint a kis tagszámú gyűrűrendszerekben (pl. az etilén-iminben) a nitrogén-

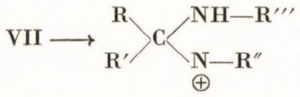
[9] *A. Skrabal* und *H. H. Eger*, Z. physik. Chem., *122*. 349. 1926.

[11] *M. A. Paul* and *F. A. Long* : Chem. Rev., *57*. 1. 1957.

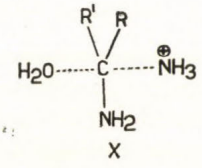
[10] *L. P. Hammett* : Physical Organic Chemistry. Mc Graw-Hill Book, New York, 1940. 273—277. o.

* *W. E. Doering* professzor úrral folytatott diszkusszió — amiért ez úton is köszönetet mondunk — megvilágította, hogy az oxazinánoknak (C—N—O hármas gyűrű) a savanyú hidrolízis körülményei között mutatott viszonylagos állandóságánál hasonló okokat kell feltételezni.

atom magános elektronpárjának „*s*-karaktere", azaz tartózkodási valószínűsége az atommag közelében megnő [12]; ez a tényező szintén a mozgékonyság csökkenését okozza. A nyílt láncú analogonokhoz viszonyított lassú hidrolízis másik döntő okát abban kell keresnünk, hogy a pozitív töltésű nitrogénatom közvetlen elektronvonzó hatást fejt ki a második számú nitrogénatomra is. Ez a közvetlen vonzás csak a gyűrű elektromosan „rövidrezárt" rendszere miatt valósul meg, és a nyitott láncú vegyületeknél nem léphet fel. A közvetlen elektronvonzás hatására a második számú nitrogén elektronsűrűségének súlypontja a pozitív töltés irányában tolódik el, ami a sztereoelektronikus hatáshoz hasonlóan nehezíti a szénatom felé történő átlapolást. Ez a hatás egyes esetekben olyan erős, hogy a C—N-kötés hasadása helyett az N—N-kötés hasadása következik be ; a mindkét nitrogénatomon alkilezett diaziridinek savanyú hidrolízisénél a dialkil-hidrazinek mellett primer aminok keletkezése is megfigyelhető[13].



2. A b) esetben nyílt láncú diaminok SN2 mechanizmus szerint hidrolizálnak. Az ilyen folyamat a X átmeneti állapot kialakulását tételezné fel.



Ebben az esetben az R, R′ és NH_2-csoportok egy síkba kellene, hogy essenek, míg az NH_3^+-csoport, a vízmolekulával együtt e síkra merőleges helyzetet foglalna el. Ilyen átmeneti állapot kialakulására a háromtagú gyűrűrendszerben természetesen még csak a tendencia sem lehet meg.

A diaziridinek hidrolízisénél tehát az 1. és 2. pont figyelembevételével csakis egy lassú és nagy energiabefektetést igénylő monomolekuláris folyamat valósulhat meg. Ez az elvi következtetés teljes mértékben összhangban van a fentebb taglalt kísérleti tényekkel. A nyílt láncú analogonoknál egy SN1 folyamat éppen a gyors és kis aktiválási energiát igénylő eliminációs, illetve esetleges SN2 típusú reakciók lehetősége miatt teljesen háttérbe szorul.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a diaziridinek és a geminális diaminok kémiai viselkedése közötti lényeges különbség teljes mértékben alátámasztható, és így minden érvelés, amely a két csoport formális összehasonlításából kiindulva cáfolhatóvá tenné a diaziridin vegyülettípus létét, illetve szerkezetét, egészében elvetendő.

[12] *H. A. Bent :* Chem. Rev., *61.* 275. 1961.
[13] *E. Schmitz :* Angew. Chem., *73.* 23. 1961.

Egyikünk *(Sz. Cs.)* ez úton is köszönetet mond *Dr. Alfred Rieche* professzor úrnak azért a vendégszeretetért, amit a vezetése alatt álló intézetben élvezett.

Kísérleti rész

A IIIa, IIIb és IIId diaziridineket [5b] szerint állítottuk elő ; IIIe ciklohexil-aminból, formaldehidből és hidroxil-amin-O-szulfonsavból[14], IIIg propionaldehid-ciklohexil-imidből és N-klór-metil-aminból[15]; IIIf és VI hidroxil-amin-O-szulfonsavból és ciklohexanon + metil-aminból, illetve 3,4-dihidro-izo-kinolinból[16] készült. A jodometriás meghatározás szerint a felhasznált anyagok tisztasági foka minden esetben 99—100% volt.

Egy jellegzetes kísérletben 940 mg IIIb-t 2 n H_2SO_4-ban oldottunk és 35 C°-on 200 ml-re töltöttük fel : $A_0 = 23{,}9$ mmól/l. Az oldatot 35 ± 0,05°-ra beállított termosztátban tartottuk és megfelelő időközökben 20 ml mintát vettünk, amit 20 ml etanollal hígítottunk és 0,5 g kálium-jodid vizes oldatának hozzáadása után n/10 tioszulfátoldattal titráltunk. A mérési eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Az 1-*ciklohexil*-3,3-*pentametilén-diaziridin* (IIIb) *hidrolízise* 2 *n kénsavban* $t = 35$ C°

τ, perc	A, mmól/l	$k \cdot 10^5$ s^{-1} *
16	17,8	31,0
31	13,3	31,7
46	9,95	31,3
61	7,38	32,0
76	5,65	31,5
91	4,18	31,8
116	2,71	31,3

A jodometriás meghatározást az a tény teszi lehetővé, hogy a diaziridinek a hidrogén-jodidot jóddá oxidálják. A mindkét nitrogénatomon alkilezett diaziridinek (IIIa) meghatározása az éterperoxidokra kidolgozott módszer szerint, konc. HCl, izo-propilalkohol és kloroform segítségével történt[17].

A 4. táblázat a IIIe vegyület anomális viselkedését mutatja.

4. táblázat

Az 1-*ciklohexil-diaziridin* (IIIe) *hidrolízise* 2 *n kénsavban* $A_0 = 24{,}8$ mmól/l ; $t = 65$ C°

τ, perc	A, mmól/l	$k \cdot 10^5$ s^{-1}
140	22,85	96
290	20,30	115
372	18,90	121
420	17,95	127
486	16,95	130
1400	5,17	186

A különböző savkoncentrációk hatásának mérése a vízben oldható IIIf vegyülettel történt. A 7,2 p_H pusztán a diaziridin kémhatása révén meghatározott érték. A 6, 4,6

[14] *E. Schmitz* und *R. Ohme :* Chem. Ber., *95.* 795. 1962.
[15] *D. Habisch* diplomamunkája, Humboldt-Univ. Berlin, 1961.
[16] *R. Ohme :* Doktori disszertáció, Berlin, 1962.
[17] *A. Rieche* und *E. Schmitz :* Chem. Ber., *90.* 1082. 1957.

* A $k \cdot t = 2{,}3 \log A_0/A$ egyenlet szerint számolva.

és 3 p_H-értékeket pufferoldatok segítségével állítottuk be[18]. Az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

Összefoglalás

A diaziridinek gyűrűfelnyílása savanyú közegben kinetikusan első rend szerint megy végbe. Azok a szubsztituensek, amelyek a szénatom kationképző hajlamát fokozzák, meggyorsítják a gyűrű felnyílását.

Hydrolyse der Diaziridine. *Cs. Szántay* und *E. Schmitz*

Die hydrolytische Ringöffnung der Diaziridine in saurer Lösung verläuft nach erster Ordnung. Substituenten, die die Kationbildung am C-Atom erleichtern, beschleunigen die Ringöffnung.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke, Berlin-Adlershof, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Érkezett: 1962. IX. 20.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, XV.

Váltóáram hatása a cink korróziójára

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF, SZEGEDI RÓBERT és GÁLDI ANNA

Korábbi közleményeinkben[1–4] a higany- és platinakatódokon fellépő hidrogéntúlfeszültségnek, valamint a cinkanódon fellépő polarizációnak az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram hatására bekövetkező csökkenésével foglalkoztunk. Az elektródpotenciál megváltozása annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a váltóáram áramsűrűsége és minél kisebb a frekvenciája. Kimutattuk, hogy a jelenség annak a következménye, hogy az elektródok aszimmetrikus polarizálhatósága folytán a váltóáram által előidézett periodikus elektródpotenciál-változások eltolják a potenciál időbeli középértékét. A fentiekből kifolyólag vizsgálataink szerint a higany- és a cinkelektródokat tartalmazó galvánelemek árama váltóáram hatására megnő[5,6]. Mivel a váltóáramnak az elektródpotenciálra kifejtett hatása az áramsűrűség függvénye, azt tapasztaltuk, hogy két cinkelektródot tartalmazó áramkörben korróziós egyenáram lép fel, ha különböző áramsűrűségű váltóáram halad át az elektródokon[7].

A váltóáram korróziós hatására vonatkozólag az irodalomban több adat található. Vizsgálták a korrózióra gyakorolt befolyást különböző elektrolitoldatokban és talajban elhelyezett ólomra[3–13], vasra és acélra[9,11,14–16] és különböző fémvezetékekre[17–19]. Minden esetben a váltóáram kisebb vagy nagyobb korróziós hatását állapították meg, amely egyes esetekben annál kisebb volt, minél nagyobb frekvenciájú váltóáramot alkalmaztak. Organikus anyagok elektródreakcióit vizsgálva *Shipley* és *Rogers*[20] az elektródok korrózióját tapasztalták váltóáram hatására. Vas- és ólom-, valamint két ólomelektródon átvezetve a váltóáram szintén korróziót idéz elő[21], ugyancsak korróziót észleltek ólom katódos védelmében a váltóáram egyenetlen eloszlása esetén[22]. A váltóáram korróziós hatására vonatkozó irodalmat *Kulman* foglalja össze[23].

Gellings[24] elméletileg vizsgálta a váltóáram korróziós hatását. Matematikai módszerekkel kimutatta, hogy ha a fémfelületen lejátszódó katódos reakció sebességét a diffúzió, az anódos reakció sebességét pedig az aktivációs folyamat sebessége szabja meg, vagyis a Tafel-egyenlet érvényes és a korrodeáló fém potenciálja a katódos határáram-

[18] Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl) III/2 kötet, 99. old., Verlag G. Thieme, Stuttgart 1955.

[1] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasdy I.* és *Horányi Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 244. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *30.* 29. 1962.

[2] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Vajasdy I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 185. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

[3] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy.* és *Vajasdy I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 373. 1962.; Acta Chim Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

[4] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Szegedi R.* és *Vajasdy I.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 512. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *34.* 301. 1962.

[5] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Szegedi R.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 444. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

[6] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Szegedi R.:* Magy. Kém, Folyóirat, *68.* 190. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *32.* 355. 1962.

[7] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Szegedi R.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 535. 1961. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *35.* 29. 1963.

[8] *J. L. R. Hayden:* A. I. E. E. Transactions, 26. 1. rész. 1907.

[9] *B. McCollum* and *G. H. Ahlborn:* Bureau of Standards Technologic Papers, No. 72. 1916.

[10] *E. R. Shepard:* Trans. Amer. Elektrochem. Soc., *39.* 123. 1921.

[11] *K. W. Miller:* Report of Underground Systems Comitee, 1926—1927.

[12] *H. R. Searing* and *W. B. Kirke:* Electrical World, *92.* 231. 1928.

[13] *C. M. Sherer* and *K. J. Grandbois:* A. I. E. E. Transactions, *64.* 26. 1945.

[14] *J. W. Shipley:* Canadian J. of Research, *1.* 305. 1929.

[15] *R. Bentley* and *T. R. Prentice:* J. Appl. Chem., *7.* 619. 1957.

[16] *W. Fuchs, H. Steinrath* und *H. Ternes:* Das Gas- und Wasserfach, *99.* 26. 1958.

[17] *S. J. Bellassai:* Corrosion, *12.* 17. 1956.

[18] *J. P. Daratt:* Gas, *30.* 124. 1954.

[19] *W. S. Woodward:* Corrosion, *12.* 17. 1956.

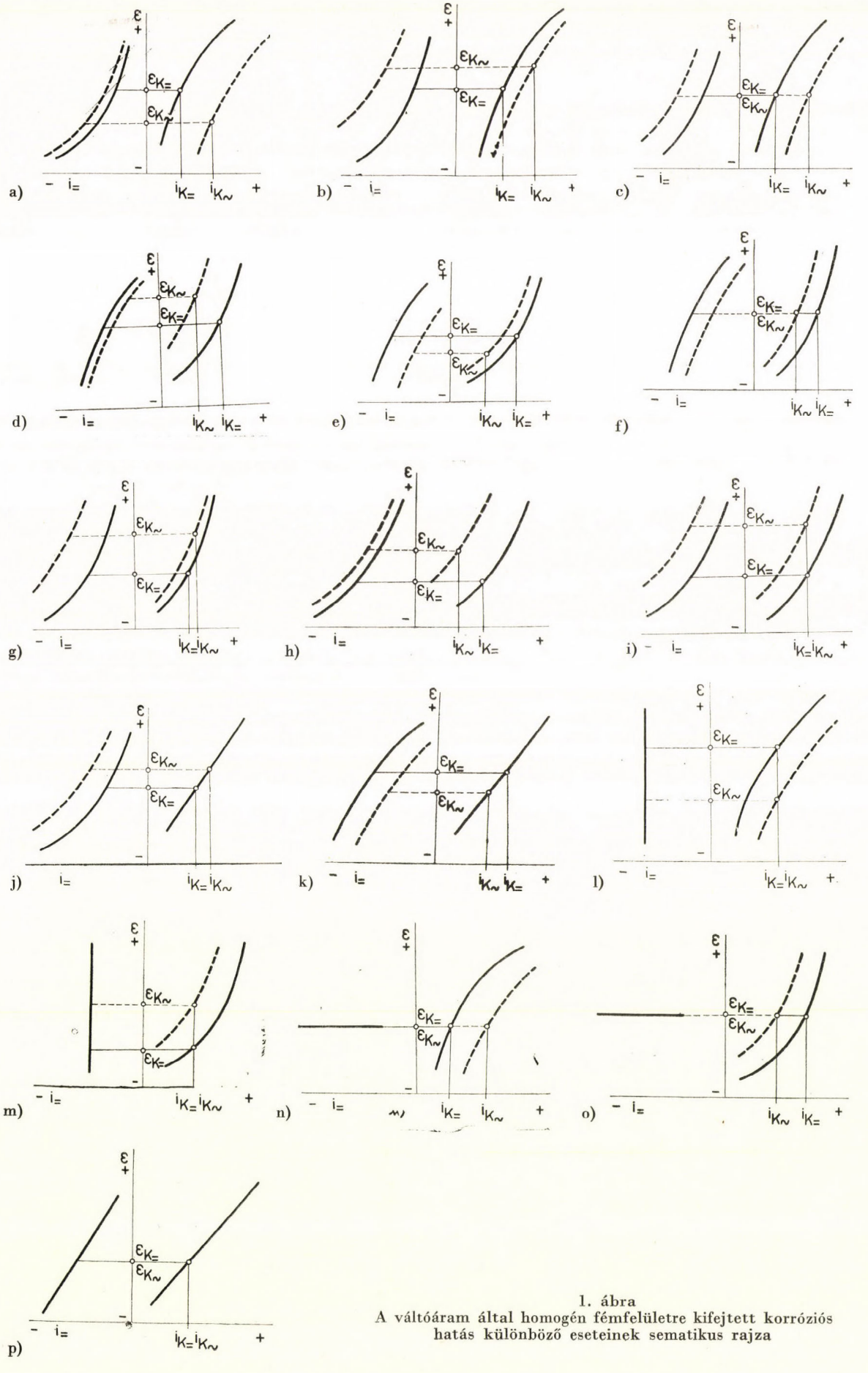
[20] *J. W. Shipley* and *M. J. Rogers:* Canadian J. of Research, *17B,* 147. 1939.

[21] *L. Amy* and *C. Mounios:* Rev. Gen. Elec., *66.* 187. 1957.

[22] *W. H. Bruckner* and *O. G. Jansson:* Corrosion, *15.* 67. 1959.

[23] *F. E. Kulman:* Corrosion, *17.* 34. 1961.

[24] *P. J. Gellings:* Electrochimica Acta, *7.* 19. 1962.



1. ábra
A váltóáram által homogén fémfelületre kifejtett korróziós hatás különböző eseteinek sematikus rajza

nak megfelelő tartományban van, a váltóáram nem változtatja meg a korrózió sebességét. Ezzel szemben, ha mindkét elektródreakció polarizációja aktivációs jellegű, akkor a váltóáram megnöveli a korróziót.

A váltóáram korróziós hatására vonatkozó vizsgálatok, főleg egyedi jellegűek, hiányzik azonban a kérdés átfogóbb tárgyalása és a hatás több oldalról való vizsgálata. A korrózió nagy jelentősége indokolttá teszi, hogy — korábbi vizsgálataink[4–7] folytatásaként — általános elméleti megfontolásokkal világítsuk meg a fémek váltóáramú korróziójának néhány vonatkozását. Ismertetjük továbbá a cink korróziójára vonatkozó, a korábbiaknál több oldalú és a valóságos viszonyokat jobban megközelítő modelleken végzett vizsgálataink eredményeit.

I. Általános elméleti megfontolások váltóáram fémek korróziójára kifejtett hatásáról

A váltóáram — úgy véljük — főleg három különböző módon befolyásolhatja a fémek felületén fellépő elektrolitikus korróziót:

a) módosul az elektródfolyamat homogén fémfelületen,

b) megváltozik a lokálelemek, illetve makroelemek okozta korrózió,

c) befolyásolja a korróziót a váltóáram egyenetlen eloszlása a fémen.

E hatásokról fő vonalaiban a következők állapíthatók meg.

a) *Váltóáram hatása a homogén fémfelületben végbemenő korrózióra*

A homogén (lokálelemektől mentes) fém korróziója esetén a felületen legalább egy-egy különböző katódos és anódos folyamat játszódik le egyidejűleg. A katód- és anódfolyamat sebessége egyaránt függ az elektródpotenciáltól, ezt az összefüggést a két reakció polarizációs görbéje írja le. Ha a fém külső áramforrás áramkörébe nincs bekapcsolva, illetve nem képezi működő galvánelem egyik elektródját, akkor ahhoz, hogy töltése időben változatlan maradjon, a katód- és anódfolyamatnak egyenlő sebességgel kell rajta végbemennie. Eközben a fémen keverékpotenciál alakul ki. Az 1. a) ábrán látható egy-egy lehetséges katód- és anódfolyamat polarizációs görbéjének sematikus rajza (a kihúzott görbék). Az elektród potenciálja (ε) azt az értéket veszi fel ($\varepsilon_{K=}$), amelynél a katódos és anódos elektródfolyamat sebessége, illetve a nekik megfelelő áramerősségek ($i_{=}$) egyenlők. Az anódos áram intenzitása a korrózió (fémoldódás) mértékéül szolgál ($i_{K=}$).

Eddigi vizsgálataink szerint az elektród aszimmetrikus polarizálhatósága esetén a váltóáram a polarizációs görbe konkáv oldala felé tolja el az elektródpotenciálokat, vagyis megváltoznak a polarizációs görbék. Vizsgáljuk meg, hogy különböző lehetséges katódos és anódos polarizációs görbék esetén milyen hatást fejt ki a váltóáram homogén fémfelületek korróziójára.

Az 1.a), b) és c) ábrán vázolt esetekben az egyenáramú katódos és anódos polarizációs görbe a potenciáltengely felé konvex, így váltóáram hatására vázlatosan a szaggatottan rajzolt polarizációs görbék írják le a polarizációt. A három eset abban különbözik egymástól, hogy az a) esetben az anódos, b) esetben a katódos polarizációs görbe tolódik el nagyobb mértékben a váltóáram hatására, c) esetben viszont a két görbe eltolódása egyenlő. Váltóáram áthaladásakor — ha a fém egyenáramú áramkörbe nincs bekapcsolva — szintén érvényes az, hogy a kialakuló $\varepsilon_{K\sim}$ potenciálon a katódos és anódos áram intenzitása ($i_{K\sim}$) egyenlő. Megállapíthatjuk, hogy mindhárom esetben $i_{K\sim} > i_{K=}$, azaz a váltóáram korrózió növekedést okoz, miközben a viszonyoktól függően $\varepsilon_{K\sim}$ pozitívabb vagy negatívabb lehet, mint $\varepsilon_{K=}$, illetve a két potenciál egyenlő is lehet.

Az 1.d), e) és f) ábra olyan viszonyokra vonatkozik, amelyekben a két egyenáramú polarizációs görbe a potenciáltengely felé konvex. Az előbbiekhez hasonló módon megállapíthatjuk, hogy $i_{K\sim}$ minden esetben kisebb, mint $i_{K=}$, a potenciál pedig pozitív vagy negatív irányba változhat, illetve állandó maradhat attól függően, hogy a váltóáram az anódos vagy katódos polarizációs görbét tolja-e el nagyobb mértékben, illetve a hatás mindkét görbére egyenlő-e.

Az 1.g), h) és i) ábrán vázolt esetekben az egyik egyenáramú polarizációs görbe a potenciáltengely felé konvex, a másik pedig konkáv. Itt a korróziós áram a viszonyoktól függően nőhet, csökkenhet, illetve változatlan maradhat, a fém potenciálja pedig egyirányban változik váltóáram hatására.

Az 1.j) ábrán az egyik polarizációs görbe lineáris, a másik pedig a potenciáltengely felé konvex. Váltóáram hatására csak az aszimmetrikus polarizálhatóságnak megfelelő görbe tolódik el, így $i_{K\sim} > i_{K=}$, miközben a potenciál pozitív irányba változik. Az 1.k) ábrán lineáris és konkáv polarizációs görbék kombinációját láthatjuk, itt $i_{K\sim} < i_{K=}$ és $\varepsilon_{K\sim} < \varepsilon_{K=}$.

Az 1.l) és m) ábrán az egyik elektródfolyamatra nézve az elektród ideálisan polarizálható, a másik folyamat polarizációs görbéje pedig konvex, illetve konkáv. Itt váltóáram hatására csak az elektródpotenciál változik, a korrózió sebessége nem.

Az 1. n) és o) ábrán látható esetekben az egyik elektródfolyamatra nézve az elektród gyakorlatilag nem polarizálható, a másik folyamat polarizációs görbéje pedig konvex, illetve konkáv. A váltóáram itt megváltoztatja a korróziót, miközben $\varepsilon_{K=} = \varepsilon_{K\sim}$.

Az 1. p) ábra szerint, ha mindkét polarizációs görbe lineáris, akkor a váltóáram hatására sem a potenciál, sem a korrózió nem változik.

Gellings idézett közleményében[24] lényegében az 1.a) és l) ábrának megfelelő viszonyokat vette matematikai vizsgálat alá, és kvalitatíve az itteniekhez hasonló következtetésekre jutott.

A fent vázolt viszonyok természetesen a valóságnak csak igen durva megközelítései, s így csak kvalitatív következtetésekre alkalmasak, mert nem vettük figyelembe azt, hogy a katódos és

anódos folyamatok egyidejű lejátszódása miatt az egyes polarizációs görbék váltóáram hatására bekövetkező eltolódása nem olyan mértékű, mintha egyedül csak a katódos vagy az anódos reakciók játszódnának le. Kvalitatíve azonban megállapíthatjuk, hogy a váltóáram befolyásolhatja a homogén fémfelület korrózióját. Ennek szükséges, de nem elégséges feltétele az, hogy a lejátszódó katód- és anódfolyamat közül legalább az egyikre nézve aszimmetrikus legyen az elektród polarizálhatósága. Az elektródpotenciálnak a váltóáram hatására bekövetkező megváltoztatásából a korrózió változására bizonyossággal nem következtethetünk.

b) *Váltóáram hatása a lokálelemek és makroelemek által okozott korrózióra*

A fémfelületen kialakuló lokálelem, illetve különböző összetételű felületrészek vagy különböző fémek által alkotott makroelem katódja és anódja közt egyenletesen eloszló váltóáramnak az elem működésére kifejtett hatása vizsgálatához gondoljuk meg, hogy a váltóáram a katód és anód polarizációs görbéjét különböző mértékben változtathatja meg. (Makroelem esetén erre a hatásra idézett közleményeinkben[1–6] már láttunk példát.) Mivel az elemek által előidézett korrózió mértékét, illetve az evvel arányos egyenáramú intenzitás nagyságát az elemek áramkörének ellenállásán kívül a katód és anód polarizációjának mértéke szabja meg, érthető, hogy az elektródok polarizálhatóságát megváltoztató váltóáram befolyásolhatja a korrózió sebességét.

c) *Váltóáram egyenetlen eloszlásának hatása a korrózióra*

Mivel eddigi vizsgálataink szerint a váltóáram hatása a fémek elektródpotenciáljára, illetve polarizációs görbéjére az áramsűrűségtől függ, tehát egyenetlen árameloszlás esetén korróziós áram léphet fel a fémfelület különböző áramsűrűség hatásának kitett részei között. (A cinkelektródok esetében erre vonatkozólag végzett modellmérések eredményeit idézett közleményünkben[7] már ismertettük.)

A váltóáramnak a korrózióra kifejtett fenti hatásai a valóságban természetesen együttesen fordulhatnak elő és egymás hatását befolyásolhatják. Így pl. a makroelemek által okozott korrózió mértéke más akkor, ha a váltóáram eloszlása egyenletes az elektródok között, és más egyenetlen árameloszlás esetén. Erre a későbbiekben láthatunk példákat.

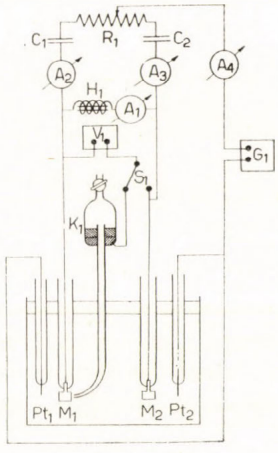
II. A váltóáram által a cink korróziójára kifejtett hatás vizsgálata modellmérésekkel

A cink korróziójára vonatkozó vizsgálataink folytatásaként további modellkísérleteket végeztünk.

A mérésekhez használt cink összetétele: Zn 99,0%, Pb 0,67%, Fe 0,08%, Cd 0,20%, Cu 0,006% As 0,01%, Sb 0,02%, Sn 0,005%, — az acél összetétele Fe 99,16%, C 0,11%, Si 0,03%, S 0,019%, P 0,020%, Mn 0,36%, Cr 0,16%, Cu 0,14%, Ni nyomokban volt, — az alkalmazott platinaelektródokat pedig 99,99%-os tisztaságú fémből készítettük. A felhasznált elektródok felülete a platina tűelektródok kivételével egyenként 1 cm^2 volt. A cink- és acélelektródokat piccinnel erősítettük üvegcsőbe, a platinaelektródokat pedig üvegcsőbe forrasztottuk. A cink- és acélelektródokat dörzspapírral tisztítottuk, majd 10 percig a sósavoldatban marattuk, és bő desztillált vizes öblítés után használtuk fel, a platinaelektródokat pedig 15 percig desztillált vízben való forralással készítettük elő.

a) *Váltóáram hatása a Pt—Zn- és acél—Zn elektródpárból álló makroelemek működésére*

A cinkelektródot tartalmazó galvánelemek működésével kapcsolatos vizsgálatainkat a 2. ábrának megfelelő berendezésben végeztük. A be-



2. ábra
A váltóáram galvánelemek működésére kifejtett hatásának vizsgálatára szólgáló berendezés

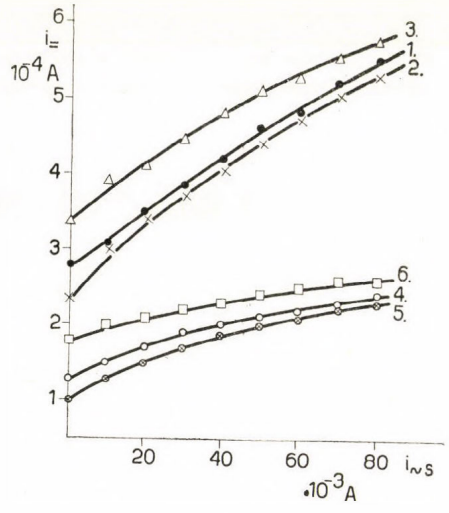
rendezés részben megegyezik az idézett közleményünkben[6] ismertetett kapcsolással, de azon felül még a galvánelem anódja potenciáljának mérésére is alkalmas, valamint a váltóáram egyenletes eloszlását is biztosítja az elektródok felületén. Az M_1 és M_2 elektródokból álló galvánelem áramköre a H_1 (90 H) önindukciós tekercsen és az egyenáram intenzitásának mérésére szolgáló A_1 $1 \cdot 10^{-5}$ A/osztályrész érzékenységű galvanométeren záródott. A G_1 hangfrekvenciás generátor által szolgáltatott váltóáramot az R_1 (20 000 ohm) változtatható ellenállás segítségével a C_1 és C_2 egyenként 10 μF kapacitású kondenzátor közbeiktatásával osztottuk el az M_1 és M_2 elektródok között. Az egyes elektródokon áthaladó váltóáram intenzitásainak viszonya R_1 csúszókontaktusának megfelelő beállításával változtatható volt, az egyes áramerősségeket az A_2 és A_3 mA-mérőkkel, az összes intenzitást pedig az A_3 műszerrel mértük. A váltóáram áramköre a szintén az oldatban elhelyezett Pt_1 és Pt_2 platina tűelektródokon keresztül záródott, amelyeknek az összes kísérletek során az

M_1 és M_2 elektródokhoz képest állandó elhelyezése biztosította a váltóáramnak a galvánelemet alkotó elektródok felületén való azonos jellegű eloszlását. A C_1 és C_2 kondenzátor, valamint a H_1 önindukciós tekercs az egyen- és váltóáramú áramkörök szétválasztására szolgált.

Vizsgálataink közben az M_1 és M_2 elektródok közt fellépő kapocsfeszültség időbeli középértékét ($\overline{E}$), valamint a galvánelem M_1 anódjának a K_1 n kalomelelektródhoz képest felvett potenciáljának időbeli középértékét ($\overline{\varepsilon_A}$) az S_1 átkapcsoló kellő beállítása után, a megfelelő szűrőkörrel ellátott V_1 egyenfeszültségű csővoltmérővel mértük. A K_1 elektród kapillárissá kihúzott végét az M_1 felületéhez közel helyeztük el az ohmikus potenciálesés által a potenciálmérésben okozott hiba csökkentésére.

A mérések a korábban ismertetett módon történtek[4–6].

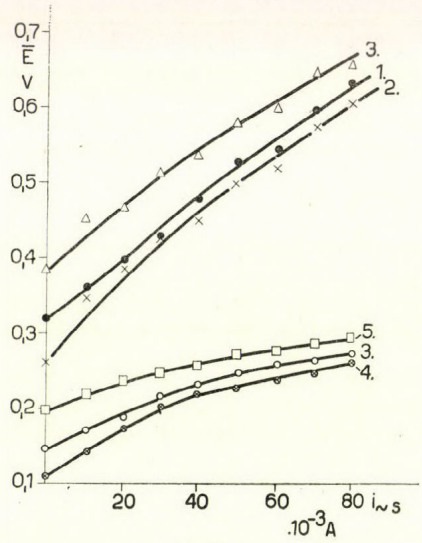
Kísérleteink szerint a Pt—Zn- és az acél—Zn-elektródpárból álló galvánelem által a különböző hőmérsékleten szolgáltatott egyenáram intenzitása ($i_=$) váltóáram hatására megnő. Az $f = 75$ Hz frekvenciájú, az M_1 és M_2 elektródokon azonos áramsűrűséget okozó (az adott kísérleti körülmények között 50—50%-os eloszlású) váltóáramok esetén fennálló viszonyokat a 3. ábra mutatja.



3. ábra
Váltóáram hatása a Pt—Zn és acél—Zn galvánelem által szolgáltatott egyenáram intenzitására
1. Pt—Zn, 5% KCl, szobahőmérséklet
2. Pt—Zn, 1,25% KCl, szobahőmérséklet
3. Pt—Zn, 5% KCl, 50 C°
4. acél—Zn, 5% KCl, szobahőmérséklet
5. acél—Zn, 1,25% KCl, szobahőmérséklet
6. acél—Zn, 5% KCl, 50 C°

$i_{\sim s}$ a generátor által szolgáltatott összes váltóáram A_4 műszerrel mért effektív intenzitása. Láthatjuk, hogy $i_=$ annál nagyobb, minél nagyobb $i_{\sim s}$. Az elemek által szolgáltatott egyenáram egyébként azonos körülmények között, annál nagyobb, minél magasabb a hőmérséklet és minél nagyobb a kálium-klorid-oldat koncentrációja.

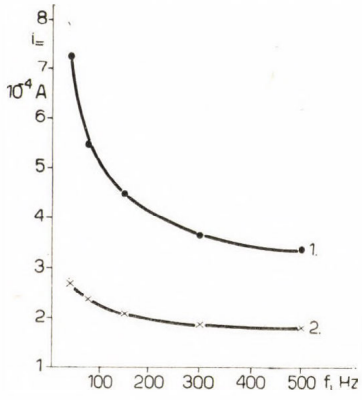
A váltóáram hatására a fenti viszonyok között egyúttal az elemek kapocsfeszültségének időbeli középértéke ($\overline{E}$) is növekszik (4. ábra). $\overline{E}$



4. ábra
Váltóáram hatása a Pt—Zn és acél—Zn galvánelem kapocsfeszültségének időbeli középértékére
1. Pt—Zn, 5% KCl, szobahőmérséklet
2. Pt—Zn, 1,25% KCl, szobahőmérséklet
3. Pt—Zn, 5% KCl, 50 C°
4. acél—Zn, 5% KCl, szobahőmérséklet
5. acél—Zn, 1,25% KCl, szobahőmérséklet
6. acél—Zn, 5% KCl, 50 C°

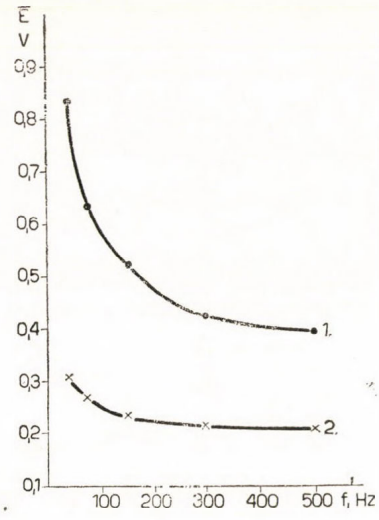
növekedésére az előbbiekkel teljesen analóg következtetések érvényesek. Mivel a cinkanódok potenciáljának időbeli középértéke ($\overline{\varepsilon_{Zn}}$) a mérések során csak kevéssé (legfeljebb 20 mV-ot) változik, a kapocsfeszültség növekedését főleg a katódok váltóáram hatására bekövetkező potenciálváltozásai idézik elő (katódvezérlésű folyamat).

A váltóáram frekvenciájának a vizsgált két galvánelem működésére kifejtett hatását 5%-os kálium-klorid-oldatban, szobahőmérsékleten, a váltóáramnak az elektródok közötti 50—50%-os megoszlása és $i_{\sim s} = 80 \cdot 10^{-3}$ A esetén az 5. és 6. ábra szemlélteti. Megállapítható, hogy a váltóáram



5. ábra
A váltóáram frekvenciájának hatása a galvánelemek által szolgáltatott egyenáram intenzitására
1. Pt—Zn, 2. acél—Zn

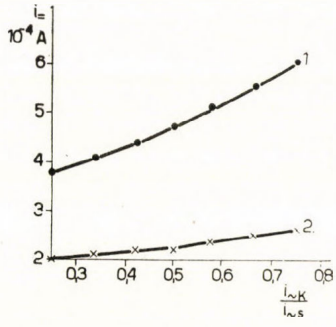
annál kissebb mértékben növeli meg $i_=$-t és $\overline{E}$-t, minél nagyobb a frekvenciája. $\overline{\varepsilon_{Zn}}$ itt is csak kismértékben változik (maximálisan 10 mV-ot), így



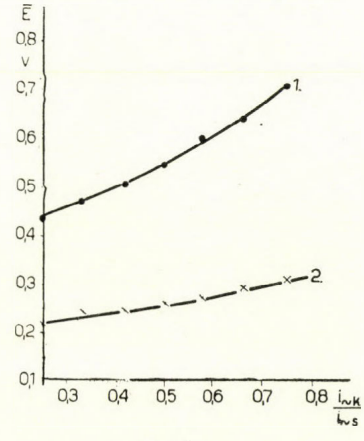
6. ábra
A váltóáram frekvenciájának hatása a galvánelemek kapocsfeszültségének időbeli középértékére
1. Pt—Zn, 2. acél—Zn

a kapocsfeszültség növekedését főleg a katód potenciáljának megváltozása okozza.

Ha a galvánelemek katódján és anódján áthaladó váltóáram intenzitása a felületegységre vonatkoztatva nem egyenlő, a hatás megváltozik. A viszonyokat a 7. és 8. ábra szemlélteti 5%-os



7. ábra
A váltóáram eloszlásának hatása a galvánelemek által szolgáltatott egyenáram intenzitására
1. Pt—Zn, 2. acél—Zn

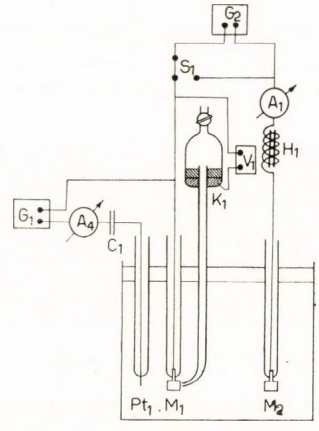


8. ábra
A váltóáram eloszlásának hatása a galvánelemek kapocsfeszültségének időbeli középértékére
1. Pt—Zn, 2. acél—Zn

kálium-klorid-oldatban, szobahőmérsékleten, $f = 75$ Hz és $i_{\sim s} = 60 \cdot 10^{-3}$ A esetén. Láthatjuk, hogy minél nagyobb $\frac{i_{\sim k}}{i_{\sim s}}$ ($i_{\sim k}$ a katódon áthaladó váltóáram intenzitása), azaz minél nagyobb a váltóáramnak a katódon áthaladó hányada, annál nagyobb $i_=$ és E. Ez alátámasztja azt a megállapítást, hogy a váltóáram a vizsgálthoz hasonló körülmények között főleg a katódokra kifejtett hatása útján befolyásolja az elemek működését. $\overline{\varepsilon_{Zn}}$ változásai itt is elhanyagolhatók (legfeljebb 14 m V) a kapocsfeszültség változásai mellett.

A kísérletileg kapott E és $i_=$ adatokra Ohm törvényét alkalmazva a galvánelemek egyenáramú áramkörének ellenállása (esetünkben 1140 Ω) kiszámítható.

A váltóáram által a galvánelemek működésére kifejtett hatás mélyebb megvilágítására a 9. ábra

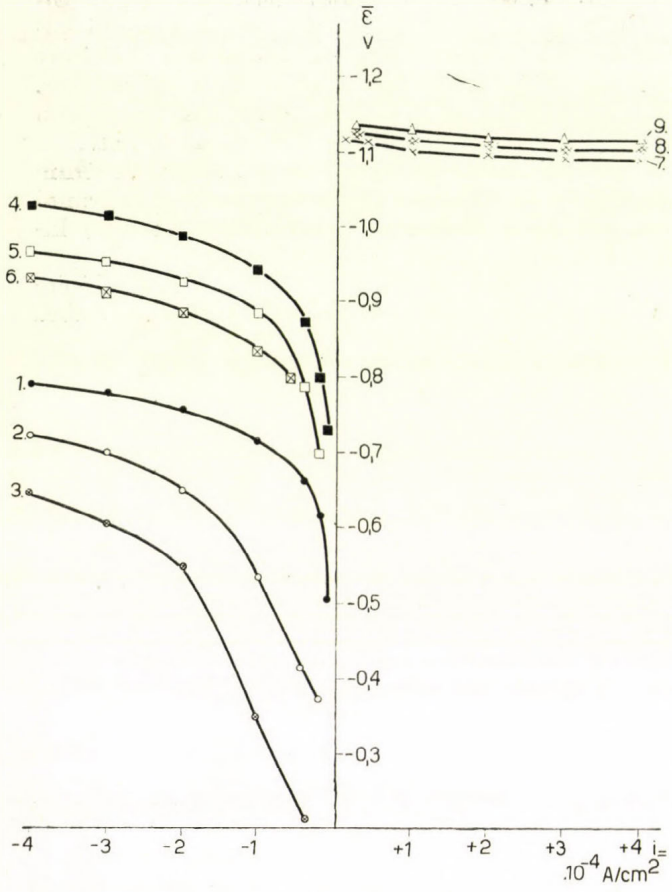


9. ábra
Az elektródok polarizációs görbéinek mérésére szolgáló berendezés

szerinti berendezésben polarizációs méréseket is végeztünk a vizsgált elektródokon. A berendezés abban különbözik eddigi közleményeinkben alkalmazott kapcsolástól, hogy segítségével a galvánelemek vizsgálatában használtakkal azonos előéletű elektródokon mérhetők a polarizációs görbék. A 2. ábrán azonos betűvel jelölt kapcsolási elemek az ittenivel azonosak, és szerepük is megegyező. A G_2 elektronikus egyenáramú generátor áramát A_1 ampermérőn és H_1 önindukciós tekercsen át kapcsoltuk az M_1 és M_2 elektródokra. Pt_1 elhelyezése az előzőekkel azonos volt. Az egyen- és váltóáramú áramforrás egyaránt nagy belső ellenállású volt, vagyis az áramok intenzitását az áramkör ellenállásának, illetve impedanciájának változása, valamint az elektródok polarizációja nem befolyásolta.

A galvánelemekkel való méréssel lehetőleg azonos körülmények betartása céljából a platina- és acélkatódok polarizációjának mérésekor cinkanódot, a cink anódos polarizációjának meghatározásakor pedig egyrészt platina-, másrészt pedig acélkatódot használtunk M_2 elektródként, és a munka megkezdése előtt az S_1 átkapcsoló segítségével az így kapott galvánelemek áramkörét 3 óra hosszat zárva tartottuk. Ezek után kezdtük el a tulajdonképpeni mérést.

A cinkanód, valamint a platina- és acélkatód egyenáramú, ezenkívül az egyenáramra szuperponált különböző erősségű váltóáram hatására 5%-os kálium-klorid-oldatban, szobahőmérsékleten mért polarizációs görbéit $f = 75$ Hz esetén a 10. ábra mutatja. A platina- és az acélkatóddal

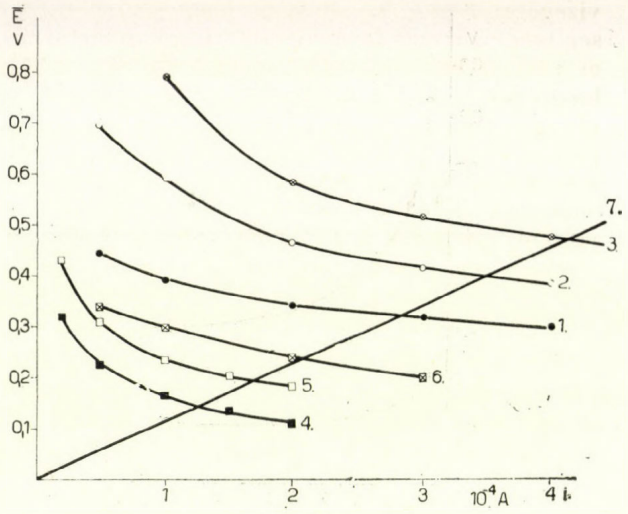


10. ábra
Váltóáram hatása a galvánelemek elektródjainak polarizációs görbéire

1. Pt, $i_{\sim} = 0$; 2. Pt, $i_{\sim} = 10^{-2}$ A/cm²; 3. Pt, $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 4. acél, $i_{\sim} = 0$; 5. acél, $i_{\sim} = 10^{-2}$ A/cm²; 6. acél, $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 7. Zn, $i_{\sim} = 0$; 8. Zn, $i_{\sim} = 10^{-2}$ A/cm²; 9. Zn, $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²

végzett kísérletek eredményei között nincsen számottevő különbség. Megállapíthatjuk, hogy a váltóáram az elektródok polarizációját csökkenti, és pedig annál nagyobb mértékben, minél nagyobb $i_{\sim}$.

A polarizációs mérések eredményeiből nyilvánvaló, hogy váltóáram hatására a vizsgált elektródokból álló galvánelemek elektromotoros ereje, illetve kapocsfeszültsége megnő, mert az elektródpotenciálok távolodnak egymástól. A 10. ábra adataiból kiszámíthatjuk, hogy a Pt—Zn-, illetve acél—Zn-elektródokból álló galvánelem az elektródokon áthaladó adott váltóáramú áramsűrűség és az egyenáramú áramkör adott ellenállása esetén mennyi egyenáramot szolgáltat. Ebből a célból az ábra alapján $i_{=}$ függvényében meghatároztuk a galvánelemek elektródjainak potenciálkülönbségét ($\bar{E}$) különböző váltóáramú áramsűrűségek esetén. Az eredményeket a 11. ábra tartalmazza.



11. ábra
A galvánelemek által váltóáram áthaladása közben szolgáltatott egyenáram intenzitásának grafikus meghatározása

1. Pt—Zn, $i_{\sim} = 0$; 2. Pt—Zn, $i_{\sim} = 10^{-2}$ A/cm²; 3. Pt—Zn, $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 4. acél—Zn, $i_{\sim} = 0$; 5. acél—Zn, $i_{\sim} = 10^{-2}$ A/cm²; 6. acél—Zn, $i_{\sim} = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 7. *Ohm* törvénye

Láthatjuk, hogy adott galvánelemnél $\bar{E}$ annál nagyobb, minél nagyobb $i_{\sim}$. Az ily módon számított adatokat összehasonlíthatjuk a galvánelemekkel való közvetlen mérések eredményeivel, ha a 11. ábrában meghúzzuk az Ohm törvényének megfelelő egyenest a mérőberendezés 1140 Ω ellenállásának megfelelően, és megkeressük az egyenes és a görbék metszéspontjait. A közvetlenül mért és a fenti módon grafikusan meghatározott adatok összehasonlítását az 1. táblázat könnyíti meg,

1. táblázat

A közvetlenül mért és grafikusan meghatározott $i_{=}$ és $\bar{E}$ adatok összehasonlítása

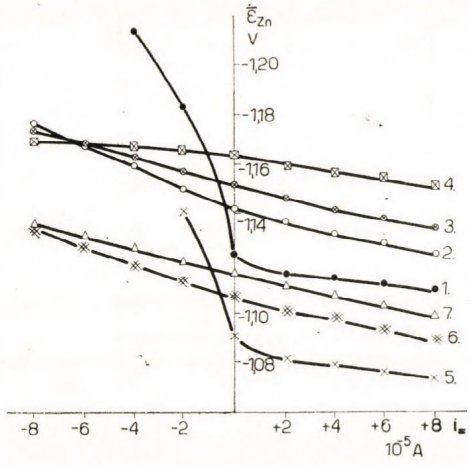
Galvánelem	$i_{\sim}$ 10^{-2} A/cm²	A galvánelemmel való mérés eredményei		A grafikus meghatározás eredményei	
		$i_{=}$ 10^{-4} A	$\bar{E}$ V	$i_{=}$ 10^{-4} A	$\bar{E}$ V
Pt—Zn	0	2,8	0,323	2,80	0,320
	1	3,5	0,397	3,48	0,395
	2	4,1	0,478	4,12	0,468
Acél—Zn	0	1,3	0,150	1,25	0,146
	1	1,7	0,191	1,70	0,196
	2	2,0	0,216	2,05	0,232

amelyből a jó egyezés megállapítható. Ezzel tehát az elemekben felhasznált elektródok polarizációs görbéinek segítségével magyaráztuk az elemek kapocsfeszültségének a váltóáram hatására bekövetkező megváltozását, vagyis a korrózió növekedését.

b) *Váltóáram hatása a cink lokálelemei által okozott korrózióra*

A lokálelem katódja és anódja között a felületegységre vonatkoztatva egyenletesen eloszló váltóáramnak az elem működésére kifejtett hatása

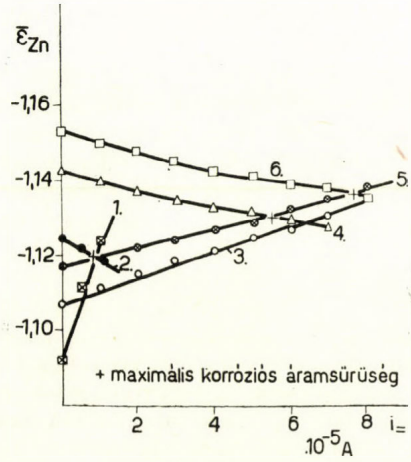
vizsgálatához a 9. ábrának megfelelő berendezés segítségével szobahőmérsékleten megmértük 5%-os kálium-klorid oldatba merülő cinkelektród polarizációs görbéjét („tiszta Zn"), valamint egy olyan cinkelektródét, amelyet előzőleg néhány percre híg réz-szulfát-oldatba mártottunk („rezezett Zn"). Az egyenáramú és a különböző áramsűrűségű váltóáram szuperponálásával mért polarizációs görbéket a 12. ábra tartalmazza. Amint



12. ábra
Váltóáram hatása a tiszta és a rezezett cinkelektród polarizációs görbéjére

1. tiszta Zn, $i_\sim = 0$; 2. tiszta Zn, $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm²; 3. tiszta Zn, $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 4. tiszta Zn, $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 5. rezezett Zn, $i_\sim = 0$; 6. rezezett Zn, $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm²; 7. rezezett Zn, $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²

látjuk, a rezezett elektród potenciálja a tiszta cinkelektródénál pozitívabbá vált, így egy rezezett és egy tiszta cinkelektródot tartalmazó galvánelemet a lokálelemek modelljének tekintve, a rezezett elektród lesz az elem katódja. A modellre a tiszta cink anódos és a rezezett cink katódos polarizációs görbéinek ismeretében felrajzolt Evans-féle diagramokat[25] a 13. ábrán láthatjuk. Ha a lokál-



13. ábra
Evans-féle diagramok a váltóáram által a lokálelemmodellre kifejtett hatás vizsgálatára
(Az abszcisszán $i_=$ abszolút értékét tüntettük fel)

1. ε_K rezezett Zn, $i_\sim = 0$; 2. ε_A tiszta Zn, $i_\sim = 0$; 3. ε_K rezezett Zn, $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm²; 4. ε_A tiszta Zn, $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm²; 5. ε_K rezezett Zn, $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 6. ε_A tiszta Zn, $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²

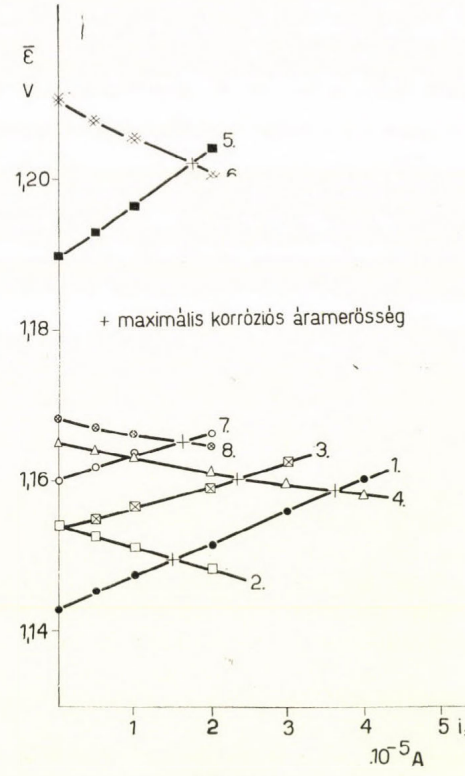
elem áramkörének ohmikus ellenállása elhanyagolható, vagyis az áramkörben ohmikus feszültségesés gyakorlatilag nem lép fel, akkor a lehetséges legnagyobb korróziós áramsűrűséget az elektródok polarizációja szabja meg. Így a megfelelő polarizációs görbék metszéspontjai adják meg a korróziós áramsűrűségeket. Megállapíthatjuk, hogy a váltóáram áramsűrűségétől függő mértékben növeli az alkalmazása nélkül észlelt korróziót.

A modell tehát — az általános fejtegetésekkel összhangban — alátámasztja azt, hogy a váltóáram befolyásolhatja a lokálelemek által okozott korrózió sebességét.

c) *Váltóáram egyenetlen eloszlásának hatása a cink korróziójára*

Korábban[7] már megállapítottuk, hogy a váltóáram egyenetlen eloszlása potenciálkülönbségeket idéz elő cinkfelületen, és ezek a potenciálkülönbségek korróziót okozhatnak.

Az alábbiakban ezt a jelenséget a cink polarizációs görbéinek alapján is megvizsgáljuk. Itt felhasználhatjuk a 13. ábrán közölt „tiszta Zn"-re vonatkozó adatokat. A váltóáramra nézve különböző áramsűrűségű cinkfelületek között fellépő



14. ábra
Evans-féle diagramok a váltóáram egyenetlen eloszlása által okozott korrózió megállapítására
(Az abszcisszán $i_=$ abszolút értékét tüntettük fel)

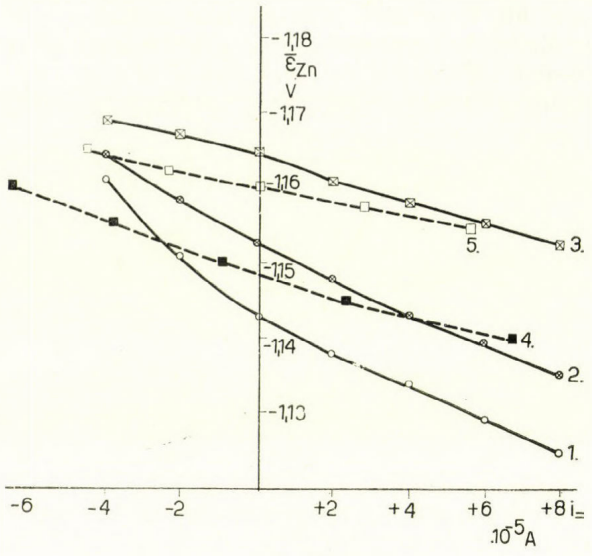
1. ε_K $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², 5% KCl, szobahőmérséklet
2. ε_A $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm², 5% KCl, szobahőmérséklet
3. ε_K $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm², 5% KCl, szobahőmérséklet
4. ε_A $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm², 5% KCl, szobahőmérséklet
5. ε_K $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², 1,25% KCl, szobahőmérséklet
6. ε_A $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm², 1,25% KCl, szobahőmérséklet
7. ε_K $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², 5% KCl, 50 C°
8. ε_A $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm², 5% KCl, 50 C°

korróziós áram intenzitását az Evans-féle diagramok[25] segítségével könnyen megállapíthatjuk.

Ezeket 5%-os kálium-klorid-oldatban szobahőmérsékleten és 50 C°-on, valamint 1,25%-os kálium-klorid-oldatban szobahőmérsékleten a 14. ábrán láthatjuk. (Az utóbbi esetekre vonatkozó polarizációs görbéket a 12. ábra nem tartalmazza, azonban ezeket is a 12. ábra adataihoz hasonlóan mértük meg.) Ha a korróziós áramkör ohmikus ellenállását elhanyagoljuk, akkor az egyes katódos (ε_K) és anódos (ε_A) polarizációs görbék metszéspontjai adják a megfelelő maximális korróziós áramerősségeket. Így az ábrából leolvasható az $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (katódos) és az $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (anódos) áramsűrűségű, egységnyi felületű cinkelektródok közt folyó korróziós áram erőssége 5%-os kálium-klorid-oldatban szobahőmérsékleten és 50 C°-on, valamint 1,25%-os kálium-klorid-oldatban szobahőmérsékleten, ezenkívül az $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (katódos) és $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (anódos), valamint az $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm² (katódos) és $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² (anódos) áramsűrűségű helyek által alkotott galvánelem korróziója 5%-os kálium-klorid-oldatban szobahőmérsékleten. Megállapíthatjuk, hogy a váltóáramnak a polarizációra kifejtett hatása folytán a korrózió egyébként azonos körülmények között annál nagyobb, minél kisebb a kálium-klorid-oldat koncentrációja, minél magasabb a hőmérséklet és minél nagyobb mértékben különbözik a váltóáram áramsűrűsége a két elektródon.

Az Evans-féle diagramokból látszik, hogy a korróziós áramkör elhanyagolható ohmikus ellenállása esetén a különböző váltóáramú áramsűrűségeknek megfelelő felületrészek a köztük meginduló korróziós áramok polarizáló hatása következtében gyakorlatilag azonos potenciáluak. Mivel a különböző felületrészek közt egyenáram által okozott ohmikus feszültségesés gyakorlatilag nem léphet fel, a különböző váltóáramú áramsűrűségek hatásának kitett felületrészek potenciálja akkor is egyenlő, ha a fémen külső áramforrásból származó egyenáram halad át. Így a különböző felületrészek közös potenciálját („keverékpotenciál") mint az egyenáram intenzitásának függvényét leíró polarizációs görbéket kaphatunk. A 15. ábra cinkelektród szobahőmérsékleten, 5%-os kálium-klorid-oldatban kísérletileg meghatározott polarizációs görbéit tartalmazza $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² és $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² esetén. Ezekből az adatokból megszerkeszthető egy olyan 2 cm² felületű cinkelektród polarizációs görbéje, amely felületének felén $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², másik felén pedig $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm², illetve $2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² és $4 \cdot 10^{-2}$ A/cm² a váltóáram áramsűrűsége és a felületek közti áramkör ohmikus ellenállása elhanyagolható. A szerkesztés úgy történik, hogy az egyes elektródpotenciáloknál a megfelelő két, méréssel nyert polarizációs görbe $i_=$ értékeit összeadjuk. Így tehát megkapjuk az egyenetlen váltóáram-eloszlású elektród polarizációs görbéit.

A 15. ábrából kitűnik, hogy a váltóáram polarizált elektródokon való egyenetlen eloszlása egyenetlenné teszi az egyenáram eloszlását is, amit higanykatóddal kapcsolatban már korábban megállapítottunk[26]. Így pl., ha egy 2 cm² felületű cinkelektród felületének egyik felén $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm², másik felén $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² a váltóáram áramsűrűsége, akkor az $i_= = 6 \cdot 10^{-5}$ A áram úgy oszlik meg a felületen, hogy a kisebb $i_\sim$-jú felületen $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ A/cm², a másikon pedig $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ A/cm² az egyenáram áramsűrűsége. Ugyanúgy $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm² és $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm²-nél 10^{-5} A egyenáram esetén $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ A/cm² és $-2{,}7 \cdot 10^{-5}$ A/cm² a két felületrészen fellépő áramsűrűség.



15. ábra
A váltóáramra nézve különböző áramsűrűségű felületrészek közös polarizációs görbéinek meghatározása
1. $i_\sim = 10^{-2}$ A/cm²; 2. $i_\sim = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 3. $i_\sim = 4 \cdot 10^{-2}$ A/cm²; 4. keverékpotenciál 1. és 2. között; 5. keverékpotenciál 2. és 3. között

Az itt tárgyalt esetek — amelyekben a váltóáram egyenetlen eloszlása következtében különböző potenciálú felületrészek által alkotott galvánelemek áramkörének ohmikus ellenállását elhanyagoltuk — csak elméleti jelentőségűek, mert a váltóáram egyenetlen eloszlása gyakorlatilag általában az egyes felületrészek közötti ellenállás különbözőségének a következménye. Ezért a fenti következtetések csak kvalitatív értelemben fogadhatók el.

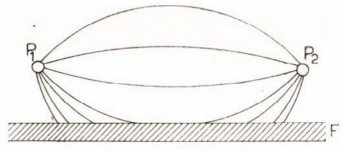
A váltóáram áramsűrűségének egyenetlen eloszlása a cinkfelületen az elektrolitoldatban vagy talajban külső zavaró tényezők következtében fellépő kóbor váltóáram következménye is lehet, amit az alábbiakban külön is megvizsgáltunk.

A kóbor váltóáramok hatásának kitett fém esetében a viszonyokat sematikusan a 16. ábra

[25] *G. V. Akimov:* Fémek korróziójának elmélete és vizsgálatának módszere. Nehézipari Könyvkiadó, Budapest, 1951.
U. R. Evans: The corrosion and oxidation of metals. Edward Arnold Ltd. 1960.

[26] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Szegedi R.:* Magy. Kém. Folyóirat, 67. 384. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

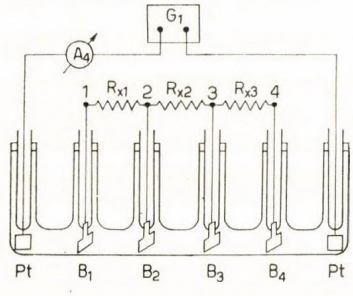
szemlélteti. A másodrendű vezetőben helyet foglaló F fém közelében P_1 és P_2 pontok között kóbor váltóáram lép fel. Az áram egy része a közegen, másik része a fémen halad keresztül. F-nek a P_1 és P_2 pontok közelében levő felületrészein nagyobb a váltóáram lokális áramsűrűsége, mint a távolabbi felületrészeken, ennek folytán a váltóáramnak az elektródpotenciálra kifejtett hatása a fémdokon és az ellenállásokon keresztül folyik. Mivel az egyes cinkelektródok a váltóáramot szolgáltató platinaelektródtól különböző távolságra vannak, tehát a cinkelektródokon a váltóáram áramsűrűsége nem lesz azonos. Az egyes cinkelektródok, azaz az *1* és *2*, a *2* és *3*, valamint a *3* és *4* pontok közt folyó váltóáram, valamint a korrózióra jellemző egyenáram intenzitását a R_{X1}, R_{X2} és R_{X3} ellenállásokon megjelenő feszültségesésekből számíthatjuk ki. A feszültségesések egyenfeszültségű komponensét megfelelő szűrőkkel ellátott 0,1 mV/osztályrész érzékenységű egyenfeszültségű csővoltmérővel, váltófeszültségű komponensét pedig váltófeszültségű csővoltmérő (mérési pontosság 10 mV) segítségével mértük (ezek az ábrán nincsenek feltüntetve).



16. ábra
Kóbor váltóáram hatásának sematikus rajza

felületen nem egyenletesen érvényesül. Így a kóbor váltóáram hatására a korróziót előidéző potenciálkülönbségek léphetnek fel a felület egyes pontjai között.

Ezeket a viszonyokat a 17. ábra szerint modelleztük. A korrodeáló fémet az $R_{X1} = R_{X2} = R_{X3} = 10\ \Omega$ ellenállásokkal összekapcsolt, az ábra szerinti üvegedényben elhelyezkedő B_1, B_2, B_3 és B_4 cinkelektródok jelképezik. $R_{X1} + R_{X2} + R_{X3}$ az F fém ellenállásának B_1 és B_2, B_3 és B_4 pedig az F felületén elhelyezkedő egyes kiszemelt felületrészeknek felel meg. A P_1 és P_2 pontokat két



17. ábra
Berendezés kóbor váltóáram hatásának modellezésére

platinaelektród helyettesíti, amelyekre a váltóáramot a G_1 hangfrekvenciás generátorból A_4 mA-mérő közbeiktatásával kapcsoltuk rá. A váltóáram egy része az edényt megtöltő 5%-os kálium-klorid-oldaton keresztül, másik része pedig a cinkelektró-

Váltóáram nélkül az egyes cinkelektródokat összekötő ellenállásokon egyenáramú potenciálesés nem volt észlelhető, azaz az elektródpotenciálok gyakorlatilag azonosak voltak.

A 17. ábrának megfelelő modell segítségével végzett mérések eredményeit a 2. táblázat tartalmazza. Itt különböző frekvenciájú (f) és effektív áramerősségű ($i_{\sim s}$) váltóáramok esetében az *1* és *2*, *2* és *3*, valamint a *3* és *4* pontok között fellépő egyenfeszültséget ($\bar{E}_{=1,2}$, $\bar{E}_{=2,3}$ és $\bar{E}_{=3,4}$), váltófeszültséget ($E_{\sim 1,2}$, $E_{\sim 2,3}$ és $E_{\sim 3,4}$), valamint a segítségükkel kiszámolt egyen- ($i_{=1,2}$, $i_{=2,3}$ és $i_{=3,4}$) és váltóáramok ($i_{\sim 1,2}$, $i_{\sim 2,3}$ és $i_{\sim 3,4}$) effektív intenzitásait tüntettük fel. Az előjel a vizsgált két elektród közül a bal oldalira vonatkozik. A táblázatból az alábbi következtetések vonhatók le:

1. Állandó f és $i_{\sim s}$ esetén $E_{\sim 1,2} \cong E_{\sim 2,3} \cong E_{\sim 3,4}$, illetve $i_{\sim 1,2} \cong i_{\sim 2,3} \cong i_{\sim 3,4}$, vagyis a cinkelektródok közelítőleg szimmetrikus elhelyezése miatt az oldatból a B_1 elektródba belépő váltóáram B_4 elektródon keresztül távozik, és B_2, illetve B_3 elektródokon keresztül gyakorlatilag nem jut váltóáram az ellenállások által alkotott mellékáramkörbe. Ez egyben azt jelenti, hogy a B_1 és B_4 elektródokon átfolyó váltóáram áramerőssége egyenlő, valamint nagyobb, mint a B_2 és B_3 elektródokon átfolyó áramerősség. (A B_2 és B_3 elektródokon is folyik át váltóáram, azonban az elektrolitoldatból a fémbe belépő áram az elektród másik oldalán újra az elektrolitba távozik, így B_2 és B_3-on keresztül a mellékáramkör nem kap váltóáramot.)

2. Láttuk (12. ábra), hogy $i_{=} = 0$ esetén a cinkelektród potenciálja annál nagyobb mérték-

2. táblázat

Az egyes cinkelektródok közt fellépő feszültségesések és a segítségükkel kiszámított intenzitások

(A 17. ábra szerinti modellen mérve)

f Hz	$i_{\sim s}$ 10^{-2} A	$\bar{E}_{=1,2}$ 10^{-3} V	$i_{=1,2}$ 10^{-4} A	$E_{\sim 1,2}$ 10^{-1} V	$i_{\sim 1,2}$ 10^{-2} A	$\bar{E}_{=2,3}$ 10^{-3} V	$i_{=2,3}$ 10^{-4} A	$E_{\sim 2,3}$ 10^{-1} V	$i_{\sim 2,3}$ 10^{-2} A	$\bar{E}_{=3,4}$ 10^{-3} V	$i_{=3,4}$ 10^{-4} A	$E_{\sim 3,4}$ 10^{-1} A	$i_{\sim 3,4}$ 10^{-2} A
500	10,0	−2,0	−2,0	6,1	6,1	0	0	6,5	6,5	+2,0	+2,0	6,2	6,2
150	10,0	−2,5	−2,5	6,2	6,2	+0,1	+0,1	6,6	6,6	+2,6	+2,6	6,4	6,4
75	10,0	−3,3	−3,3	6,3	6,3	−0,1	−0,1	6,8	6,8	+3,5	+3,5	6,5	6,5
40	10,0	−3,8	−3,8	6,2	6,2	+0,1	+0,1	6,7	6,7	+3,9	+3,9	6,5	6,5
40	6,0	−3,1	−3,1	3,7	3,7	0	0	3,8	3,8	+3,0	+3,0	3,8	3,8
40	3,0	−1,7	−1,7	1,9	1,9	0	0	1,9	1,9	+1,7	+1,7	1,9	1,9

ben tolódik el negatív irányba, minél nagyobb a rajta áthaladó váltóáram intenzitása. Így tehát mérés közben a B_1 és B_4 elektródok potenciálja gyakorlatilag megegyezik, és ez a potenciál negatívabb, mint a B_2 és B_3 elektródok potenciálja. Ebből következően azonos f és $i_{\sim s}$ esetén

$$|\bar{E}_{=1,2}| \cong |\bar{E}_{=3,4}| \text{ és } |i_{=1,2}| \cong |i_{=3,4}|$$

valamint

$$\bar{E}_{=2,3} \cong 0 \text{ és } i_{=2,3} \cong 0$$

3. Azonos $i_{\sim s}$ esetében különböző frekvenciájú váltóáram hatására a korróziós áramerősségek ($|i_{=1,2}|$ és $|i_{=3,4}|$) annál nagyobbak, minél kisebb f. Ez azzal magyarázható, hogy f csökkenésével a váltóáram által előidézett potenciálváltozás nő.

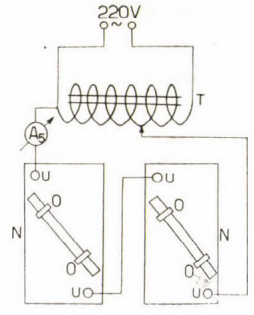
4. Azonos f esetén $|i_{=1,2}|$ és $|i_{=3,4}|$ annál nagyobb, minél nagyobb $i_{\sim s}$, mert a váltóáram intenzitásának növelése megnöveli az általa létrehozott potenciálváltozást.

A leírt kísérletek a váltóáram egyenetlen eloszlása korróziós hatásának újabb bizonyítékait szolgáltatják.

III. A cink váltóáram hatására bekövetkező korróziójának laboratóriumi vizsgálata

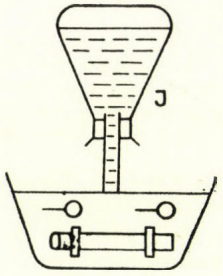
Az ismertetett modellkísérletek után néhány laboratóriumi mérést is végeztünk a váltóáramnak Zn, valamint Pt—Zn és acél—Zn makroelemek korróziójára kifejtett hatásának vizsgálatára.

A mérésekhez a 18. ábrán vázolt berendezést használtuk. Az 50 Hz frekvenciájú váltóáramot a



18. ábra
A laboratóriumi korrózióméró berendezés sematikus rajza

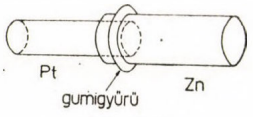
220 V-os hálózatra kapcsolt T toroid transzformátorról az intenzitás mérésére szolgáló A_5 műszeren keresztül és U grafitelektródokon át vezettük a korróziós mintákat tartalmazó N műanyagkádakba. (A rajzon csak két kádat tüntettünk fel.) A műanyagkádak alapja 18,5 × 7 cm, a bennük levő oldat nívómagassága pedig 2 cm volt. A váltóáram hatására erősen felmelegedő oldatokból a több órás kísérletek folyamán az elpárolgott víz pótlásáról a 19. ábrán vázolt módon gondoskodtunk: az oldat nívójának csökkenése esetén levegő jut a desztillált vizet tartalmazó J edénybe mindaddig, míg a kádba folyó víz következtében az üvegcső vége újra az oldat nívója alá került, mikor is a légnyomás a további vízkifolyást megakadályozta. Ily módon az oldat nívómagasságát 1 mm pontossággal állandósítottuk. A korróziós mintákra minden kísérletben azonos helyen kétkét O gumigyűrűt húztunk és evvel megakadályoztuk, hogy egyik oldaluk az edény fenekével érintkezzék. A kádakban a mintákat átlós irány-



19. ábra
A korróziós mérés közben elpárolgott víz pótlása

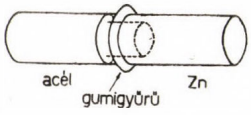
ban helyeztük el (18. ábra), a grafitelektródok és a minták végének távolsága minden esetben 1 cm volt.

A korróziós kísérlethez 0,5 mm vastagságú, a modellmérésekben használttal azonos összetételű cinklemezt használtunk. A váltóáram hatását 15 × 1,5 cm méretű cinklemezen vizsgáltuk. A Pt—Zn makroelem vizsgálatához 0,2 mm vastag és 5,2 × 3,7 cm méretű platina- és 5,4 × 3,7 cm méretű cinklemezt használtunk. A lemezeket hengeresre összecsavartuk, és a hengerek egyik végét a 20. ábrának megfelelően egymásba dugva



20. ábra
A laboratóriumi kísérletekhez használt Pt—Zn makroelem vázlata

az érintkezés helyén szorító gumigyűrűvel biztosítottuk a jó érintkezést. Az acél—Zn makroelem a 21. ábrán látható módon 1,2 cm átmérőjű és



21. ábra
A laboratóriumi kísérletekben használt acél—Zn makroelem vázlata

6,1 cm hosszú tömör acélhengerből és 5,4 × 3,7 cm méretű cinklemezből állt, az acélhenger 1 cm hosszan le volt vékonyítva, és a hengeresre összecsavart cinklemez egyik végét az acélhenger levékonyított részére húztuk és gumigyűrűvel rögzítettük. Az utóbbi két esetben minden kísérlet előtt ohmmérővel ellenőriztük a két fém közti kontaktust.

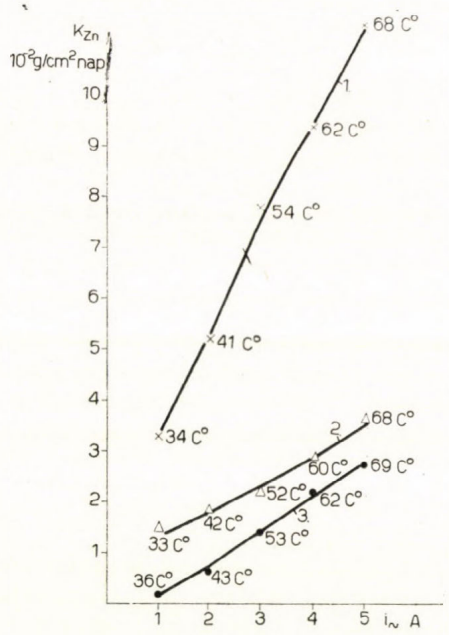
A mérések előtt a cinket és az acélt 220-as, majd 400-as dörzspapírral tisztítottuk, utána a fémeket alkohollal és éterrel való lemosással zsírtalanítottuk. A lemosás után kézzel nem nyúltunk a mintákhoz.

A cink korrózióját súlycsökkenés alapján határoztuk meg, ezért a korróziós mérés előtt és után száraz állapotban analitikai mérlegen lemértük a fém súlyát. A korrózió utáni súlymérés előtt a korróziós termékeket $p_H = 5$-re beállított ammónium-acetát-oldatban való 10 perces áztatással távolítottuk el a felületről.

Az ammónium-acetát-oldat csak a korróziós termékeket távolította el, az alapfémet azonban nem oldotta. Erről úgy győződtünk meg, hogy nem korrodeált cinklemezt kezeltünk az oldattal, és ebben az esetben számottevő súlyváltozást nem tapasztaltunk.

A mérések során az összehasonlíthatóság kedvéért az összes körülményeket (minták elhelyezése és mérete, a vizsgáló edény geometriai viszonyai, előkezelés stb.) azonosan tartottuk. A közölt eredmények 4 mérés középértékei.

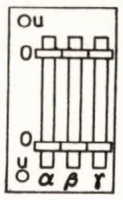
A vizsgáló edényeken áthaladó váltóáram intenzitásának a cink korróziójára (K_{Zn}) kifejtett hatását a 22. ábra mutatja. A minták 5%-os kálium-



22. ábra
A váltóáram intenzitásának hatása a cink korróziójára
1. Pt—Zn elem; 2. acél—Zn elem; 3. Zn-lemez

-klorid-oldatba merültek, a vizsgálat időtartama 8 óra volt. A vizsgálat közben félóránként mértük az elektrolitoldat hőmérsékletét, amely az áthaladó váltóáram intenzitásától függően emelkedett. Azt tapasztaltuk, hogy kb. félórai időtartam után a hőmérséklet ± 2 C°-ra állandó marad, vagyis az áram által termelt hő és a rendszer hővesztesége egyenlővé vált. A 22. ábrán az egyes mérési pontok mellett feltüntettük a félóránkénti hőmérsékletmérések középértékét is. Láthatjuk, hogy az áramerősség növelésekor K_{Zn} nő, nem lehet azonban megállapítani a mérésekből azt, hogy a korrózió növekedését $i_\sim$ növelése vagy a hőmérséklet növekedése okozza-e. (A dolgozat előző részei szerint adott hőmérsékleten a váltóáram intenzitásának, valamint adott $i_\sim$-nál a hőmérsékletnek a növelése a makroelemek és a váltóáramnak cinkfelületen való egyenetlen eloszlása esetén egyaránt korrózionövekedést okoz.)

Ezt a nehézséget a 23. ábrán vázolt mérési berendezéssel igyekeztünk kiküszöbölni. Itt az edényben két, illetve három mintát helyeztünk el (az ábrán felrajzolt esetben 3 mintát: α, β és γ), amelyek az U grafitelektródoktól különböző távol-



23. ábra
Több korróziós minta egyidejű elhelyezésének sémája

ságban voltak, és egymással való érintkezésüket az O gumigyűrűk akadályozták meg. Egyszerű szemlélettel belátható, hogy az ellenállásviszonyok következtében $i_{\sim\alpha} > i_{\sim\beta} > i_{\sim\gamma}$, ahol $i_{\sim\alpha}$, $i_{\sim\beta}$ és $i_{\sim\gamma}$ az α, β és γ mintákon áthaladó váltóáram intenzitása. A hőmérséklet viszont az egész kádban gyakorlatilag azonos volt. A 23. ábrának megfelelő elrendezésben mért korrózió ($K_{Zn\alpha}$, $K_{Zn\beta}$ és $K_{Zn\gamma}$) az egyes vizsgálatokban, 5%-os kálium-klorid-oldatban a következőnek adódott:

1. Váltóáram hatása a cinklemez korróziójára:

$$K_{Zn\alpha} = 8{,}02 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$
$$K_{Zn\beta} = 2{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$
$$K_{Zn\gamma} = 1{,}16 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$

(a kísérlet időtartama 8 óra, $i_\sim = 3$ A).

2. Váltóáram hatása a Pt—Zn makroelem korróziójára:

$$K_{Zn\alpha} = 8{,}93 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$
$$K_{Zn\beta} = 2{,}67 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$

(a kísérlet időtartama 8 óra, $i_\sim = 5$ A).

3. Váltóáram hatása az acél—Zn makroelem korróziójára:

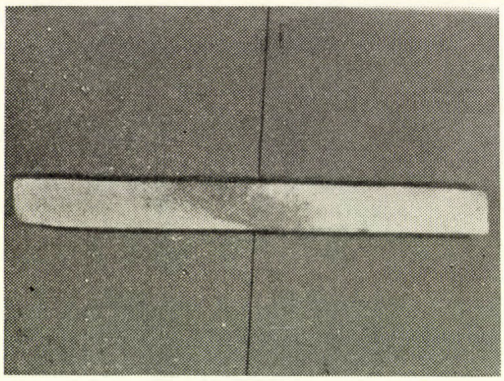
$$K_{Zn\alpha} = 2{,}24 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$
$$K_{Zn\beta} = 0{,}523 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$

(a kísérlet időtartama 8 óra, $i_\sim = 5$ A).

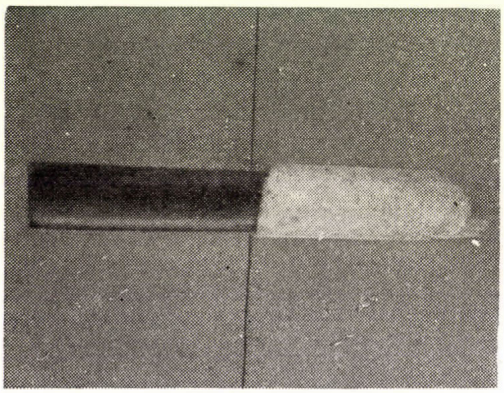
A 23. ábrának megfelelően végzett laboratóriumi korróziós kísérletek tehát a modellkísérletekhez hasonlóan kvalitatíve tisztázták azt, hogy a váltóáram intenzitásának növelése korrózionövekedést okoz, így a 22. ábrán látható jelenség legalább részben $i_\sim$ növelésének következménye.

A 22. ábrán feltüntetett korróziós értékek természetesen az egész cinkfelületre vonatkozó átlagértékek. Legnagyobb a korrózió a fémnek a grafitelektródokhoz közel eső részein (a fém-

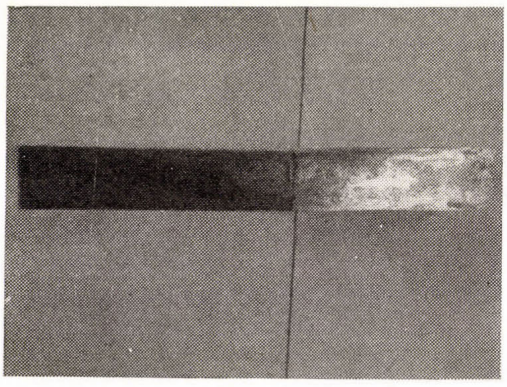
minták végén), mert az ellenállásviszonyok következtében itt a legnagyobb a cinken áthaladó váltóáram sűrűsége. Ez jól látható a 24., 25. és 26. ábrán, amelyek a váltóáram hatásának kitett cinklemezről, Pt—Zn és acél—Zn makroelemekről készült fényképfelvételeket mutatnak. A minták szemléletesebbé tétele céljából a korrózió idejét 24 órára hosszabbítottuk meg ($i_{\sim} = 5$ A).



24. ábra
Cinklemez korróziója váltóáram hatására



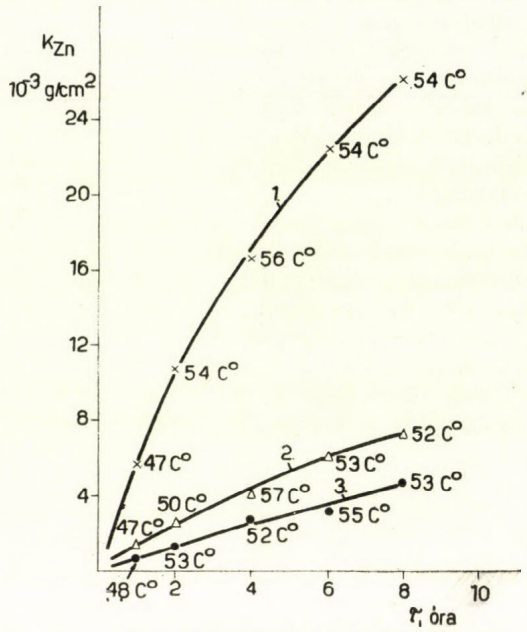
25. ábra
A cink korróziója a Pt—Zn makroelemben váltóáram hatására



26. ábra
A cink korróziója az acél—Zn makroelemben váltóáram hatására

A korrózió a bevezető megfontolásokban ismertetett tényezők következménye. Ezek a tényezők együttesen léphetnek fel, illetve egymás hatását befolyásolhatják, szétválasztásuk azonban a jelen mérések alapján nem lehetséges.

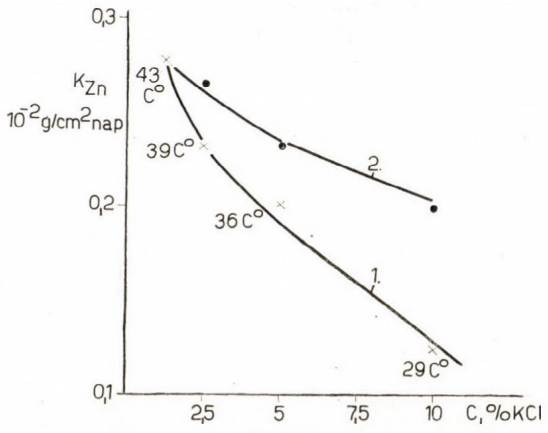
A korrózió időbeli befolyását a három vizsgált esetben 5%-os kálium-klorid-oldatban, $i_{\sim} = 3$ A hatása alatt a 27. ábra tünteti fel. Láthatjuk,



27. ábra
A váltóáram hatására bekövetkező korrózió időbeli változása
1. Pt—Zn elem; 2. acél—Zn elem; 3. Zn-lemez

hogy a korrózió időben (τ) nő, a görbék számottevő lelaposodása, tehát védőréteg képződése nem tapasztalható. A görbék pontjainál itt is feltüntettük a hőmérséklet középértékeit. Ezek a középértékek τ kis értékeinél az átlagnál kisebbnek adódtak, mert itt a kb. félórás felmelegedési idő alatt mért alacsonyabb érték még nagyobb súllyal szerepel a középértékben.

Megvizsgáltuk végül a kálium-klorid-oldat koncentrációjának (c) a korrózióra kifejtett hatását is. Az eredményeket a váltóáram egyenetlen eloszlá-

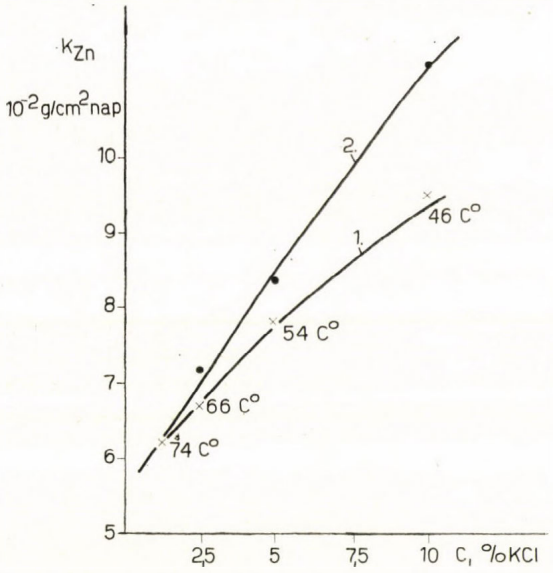


28. ábra
A cinklemez váltóáram hatására fellépő korróziója az oldat koncentrációjának függvényében
1. mérések változó hőmérsékleten; 2. mérések állandó hőmérsékleten

sának a cinklemez korróziójára kifejtett hatásával kapcsolatban a 28. ábra ($\tau = 8$ óra, $i_\sim = 1$ A), a Pt—Zn makroelemre a 29. ábra ($\tau = 8$ óra, $i_\sim = 3$ A) és az acél—Zn makroelemre vonatkozóan a 30. ábra ($\tau = 8$ óra, $i_\sim = 1$ A) mutatja.

Vizsgáljuk először a változó hőmérsékleten végzett mérések eredményeit. Megállapíthatjuk, hogy c növelésével a Pt—Zn és acél—Zn elemek esetén K_{Zn} nő, a váltóáram cinkfelületen való egyenetlen eloszlása esetén pedig csökken. A feltüntetett hőmérsékletek viszont c növelésével minden esetben csökkennek, mert nagyobb koncentrációk esetén az oldat kisebb ellenállásának megfelelően csökken az áram által termelt hőmennyiség.

Az ábrákon feltüntettük az állandó hőmérsékleteknek megfelelő pontokat is. Ezeket a méréseket az egyes kísérletsorozatokban szereplő legnagyobb hőmérsékletekre (a legkisebb c-nek megfelelő hőmérsékletre) beállított ± 2 C°-os hőfokingadozású termosztátban végeztük. Itt K_{Zn}-re nézve az előbbiekkel azonos következtetések von-



29. ábra
A cink váltóáram hatására fellépő korróziója a Pt—Zn elemben az oldat koncentrációjának függvényében
1. mérések változó hőmérsékleten; 2. mérések állandó hőmérsékleten

hatók le, azonban az állandó hőmérsékletre vonatkozó görbe a változó hőmérsékletre vonatkozó fölött van.

Az eredményekből tehát a következőket állapíthatjuk meg: a makroelemek esetén azonos hőmérsékleten K_{Zn} c növelésével nő, a váltóáram cinklemez felületén való egyenetlen eloszlása esetén viszont csökken. Mindhárom vizsgált esetben állandó koncentrációjú oldatban a korrózió a hőmérséklet növelésével nő. Ezek a következtetések megegyeznek a dolgozat előző részeiben végzett vizsgálatok és meggondolások eredményeivel.

Az állandó hőmérsékletű mérések során 10%-os kálium-klorid-oldatban váltóáram nélkül is végeztünk vizsgálatokat. A kapott eredmények a következők voltak:

1. Cinklemez korróziója

$$K_{Zn} = 0{,}92 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$

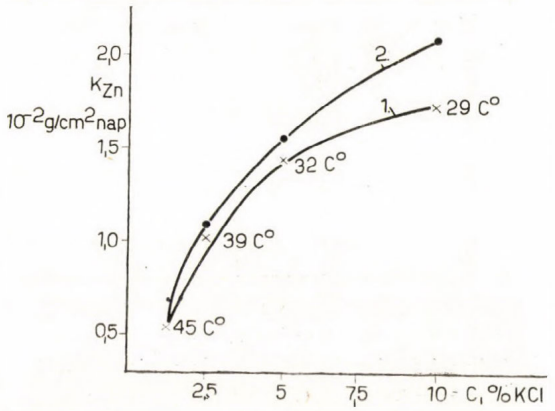
2. A Pt—Zn makroelem korróziója

$$K_{Zn} = 8{,}50 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$

3. Az acél—Zn makroelem korróziója

$$K_{Zn} = 4{,}75 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ nap}$$

Ezeket a 28., 29. és 30. ábra $c = 10\%$ KCl-nak megfelelő állandó hőmérsékletre vonatkozó érté-

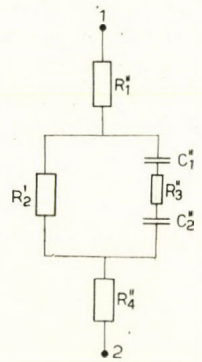


30. ábra
A cink váltóáram hatására fellépő lorróziója az acél—Zn elemben az oldat koncentrációjának függvényében
1. mérések változó hőmérsékleten; 2. mérések állandó hőmérsékleten

keivel összehasonlítva újabb bizonyítékát nyerjük a váltóáram korrózionövelő hatásának.

Felvetődhet még az a kérdés, hogy a különböző koncentrációk esetén $i_\sim$ állandó értékei ellenére nem változik-e meg a fémeken áthaladó váltóáram intenzitása azáltal, hogy az oldat koncentrációtól függő ellenállása megváltoztatja az oldaton és a fémen áthaladó váltóáram intenzitásának a viszonyát. Erre vonatkozólag a következő vizsgálatokat végeztük:

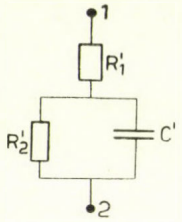
A korrózióvizsgáló berendezés elektromos helyettesítő kapcsolását durva közelítésben a 31. ábrá-



31. ábra
A korrózióvizsgáló berendezés elektromos helyettesítő kapcsolása

nak megfelelő elrendezés tünteti fel. Az *1* és *2* pont a vizsgáló kádban elhelyezett két platinatű mérőelektródot jelképez, amelyek között váltó-

feszültségű csővoltmé«ő segitségével mértük a váltófeszültséget. Az R_1'' és R_4'' ellenállások annak az oldatrétegnek az ellenállását jelképezik, amely a mérőelektródok és a fémminta két vége között foglal helyet. Az *1* és *2* pontok közt folyó áram a két ellenálláson való áthaladás után elágazik, egyik része továbbra is az R_2' ellenállással jelképezett oldaton, másik része pedig a fémmintán haladt át, melynek polarizációs kapacitását a C_1'' és C_2'' kondenzátorok, ohmikus ellenállását pedig az R_3'' ellenállás jelképezi. Ha az R_3'' ellenállást a fémek nagy vezetőképessége miatt elhanyagoljuk, akkor a kapcsolást a 32. ábra szerint egyszerűsíthetjük, ahol R_1' az R_1'' és R_4'', C' pedig a C_1'' és C_2'' eredője.



32. ábra
A korrózióvizsgáló berendezés egyszerűsített elektromos helyettesítő kapcsolása

A fémmintán áthaladó váltóáram intenzitásának kiszámítására a cellán áthaladó váltóáram intenzitásából és az *1* és *2* pontok közt fellépő váltófeszültségből meghatároztuk egyrészt a cella R ohmikus ellenállását fémminta jelenléte nélkül, másrészt pedig az impedancia abszolút értékét, $|Z|$-t, abban az esetben, mikor a cella fémmintát tartalmazott. Világos, hogy a korróziós minta távollétében az ellenállás

$$R = R_1' + R_2$$

Ugyanakkor a cella impedanciája a fém jelenlétében a komplex számokkal való számolást felhasználva a következőképpen fejezhető ki:

$$Z = R_1' + \frac{R_2' \dfrac{1}{j\omega C'}}{R_2' + \dfrac{1}{j\omega C'}} = R_1' + \frac{R_2'}{R_2' j\omega C' + 1} =$$

$$= R_1' + \frac{R_2'(1 - j\omega R_2' C')}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2} = \left(R_1' + \frac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right) -$$

$$- j \frac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}$$

ahol $j = \sqrt{-1}$ és ω a körfrekvencia ($\omega = 2\pi f$).

Ebből az impedancia abszolút értéke:

$$|Z| = \sqrt{\left(R_1' + \frac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2 + \left(\frac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2}$$

Állítsuk most elő az ellenállás és az impedancia viszonyát:

$$\frac{R}{|Z|} = \frac{R_1' + R_2'}{\sqrt{\left(R_1' + \dfrac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2 + \left(\dfrac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}\right)^2}}$$

A különböző koncentrációjú kálium-klorid-oldatokban és különböző frekvenciájú, 10^{-1} A áramerősségű váltóáram segítségével mért R és $|Z|$ értékeket és ezek viszonyát a 3. táblázat tartalmazza. Megállapíthatjuk, hogy egy-egy kísérletsorozatban $\frac{R}{|Z|}$ első közelítésben független a frekvenciától és az oldat koncentrációjától. Mivel R_1' és R_2' értékei az egyes kísérletsorozatokon belül állandó geometriai viszonyokon kívül az oldat fajlagos vezetőképességétől, azaz koncentrációjától függnek, levezetett egyenletünk szerint $\frac{R}{|Z|}$ csak akkor lesz független a koncentrációtól és frekvenciától, ha a nevezőben levő

$$\frac{R_2'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2} \quad \text{és} \quad \frac{\omega R_2'^2 C'}{1 + \omega^2 R_2'^2 C'^2}$$

nagysága R_1' mellett elhanyagolható. Ily módon

$$\frac{R}{|Z|} = \frac{R_1' + R_2'}{R_1'}$$

lesz, amely valóban független az oldat fajlagos vezetőképességétől, és értékét csak a geometriai viszonyok szabják meg. Ebből következően $|Z| = R_1'$, vagyis a jelenlevő fémminta váltóáram

3. táblázat

A korrózióvizsgáló cella ellenállásának és impedanciájának értékei

Kísérletsorozat	f Hz	Oldatkoncentráció, % KCl	R Ω	$\|Z\|$ Ω	$\frac{R}{\|Z\|}$
Cinklemez korróziója	50	1,25	64,1	14,7	4,37
	500		64,0	14,4	4,45
	50	2,5	33,2	7,8	4,25
	50	5	16,6	3,9	4,27
	50	10	8,8	2,1	4,18
	500		8,8	2,0	4,40
Pt—Zn makroelem korróziója	50	1,25	36,9	15,2	2,42
	500		37,0	14,9	2,49
	50	2,5	19,0	8,0	2,37
	50	5	9,6	4,1	2,33
	50	10	5,0	2,1	2,38
	500		4,9	2,0	2,45
Acél—Zn makroelem korróziója	50	1,25	47,3	12,8	3,70
	500		47,1	12,7	3,71
	50	2,5	23,3	6,6	3,52
	50	5	12,2	3,3	3,71
	50	10	6,4	1,7	3,78
	500		6,4	1,6	4,00

szempontjából az R_2' ellenállást gyakorlatilag rövidre zárja, más szóval közelítőleg az összes váltóáram átfolyik a fémmintán, függetlenül az oldat koncentrációjától. Eszerint a 28., 29. és 30. ábrán közölt mérési eredmények esetében a koncentrációmegváltozás nem azáltal befolyásolja a korrózió mértékét, hogy megváltoztatja a mintákon átfolyó váltóáram intenzitását, hanem oly módon, hogy egyrészt a fémek polarizációs görbéi és a váltóáramnak az elektródpotenciálra kifejtett hatása, másrészt pedig a korróziós elemek áramkörének ellenállása függ a koncentrációtól.

Összefoglalás

Elméleti megfontolások alapján megállapítható, hogy a váltóáram fémekre kifejtett korróziós hatása a fémek felületén lejátszódó elektródfolyamatok sebességére jellemző polarizációs görbékre kifejtett befolyásával magyarázható. A váltóáram befolyásolja a homogén fémfelületen lejátszódó korróziót, valamint a lokálelemek és makroelemek által előidézett korróziót, ezenkívül egyenetlen eloszlása révén is növelheti a korróziót.

Pt—Zn- és acél—Zn-elektródokból álló galvánelemekben a váltóáram korróziós hatására vonatkozólag végzett modellkísérletek szerint a váltóáram a cinkanódok korrózióját annál nagyobb mértékben növeli, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél kisebb a frekvenciája, továbbá a váltóáramnak minél nagyobb hányada halad át az elemek katódján.

A váltóáram azáltal növeli a korróziót, hogy csökkenti az elektródok polarizációját. A polarizációcsökkenés oka az, hogy a váltóáram hatására létrejövő periodikus potenciálingadozások eltolják az elektródpotenciál időbeli középértékét. Polarizációs méréseink szintén igazolják a fenti következtetéseket.

Lokálelemeket tartalmazó cinkkel végzett modellkísérleteink igazolták, hogy ebben az esetben a váltóáramnak a lokálelemek működésére kifejtett hatása szintén az elemek pólusai elektródpotenciáljaira gyakorolt befolyás útján érvényesül.

A váltóáram egyenetlen eloszlása cinkfelületen kísérleteink szerint azért idéz elő korróziós hatást, mert a fém különböző felületrészein a különböző áramsűrűségű váltóáram más és más értékben változtatja meg az elektródpotenciált, és ezáltal potenciálkülönbségek keletkeznek. A viszonyokat kóbor váltóáramra vonatkozó modellkísérletek révén is tanulmányoztuk.

Laboratóriumi korróziós vizsgálatokat végeztünk a váltóáram által a cinklemez, valamint a Pt—Zn és acél—Zn makroelemek anódjának korróziójára kifejtett hatás meghatározására. A kapott eredmények megegyeztek az előző modellkísérletekből levonható következtetésekkel.

Die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenvorgänge, XV. Die Wirkung von Wechselstrom auf die Korrosion von Zink. *T. Erdey-Grúz, J. Dévay, R. Szegedi* und *A. Gáldi*

Nach theoretischen Überlegungen wurde festgestellt, daß die Korrosionswirkung des Wechselstromes auf Metallen durch die Wirkung auf die Polarisationskurven erklärbar ist, welche die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktionen darstellen. Durch Wechselstrom wird die Korrosion an einer homogenen Oberfläche und die durch Lokal- und Makroelementen verursachte Korrosion beeinflußt, und daneben die Korrosion kann durch der ungleichmäßigen Verteilung des Stromes erhöht werden.

Nach unseren Modellversuchen mit Pt—Zn und Stabil-Zn Galvanelementen wird die Korrosion des Zinks je mehr erhöht, desto kleiner die Frequenz des Wechselstromes ist, und daneben desto größer der Teil des Stromes ist, welcher durch die Kathode der Elementen fließt.

Der Wechselstrom erhöht die Korrosion dadurch, daß er die Polarisation der Elektroden vermindert. Die Erklärung ist, daß die durch Wechselstrom verursachten periodischen Potentialänderungen den Zeitmittel des Potentials verschieben. Unsere Polarisationsmessungen unterstützten die obigen Folgerungen.

Durch unsere Modellversuchen mit Lokalelementen enthaltendem Zink wurde festgestellt, daß die Wirkung des Wechselstromes auch in diesem Falle mit den Potentialverschiebungen der Polen der Elemente erklärbar ist.

Nach unseren Versuchen verursacht die ungleichmäßige Verteilung des Wechselstromes Potentialdifferenzen und damit eine elektrolytische Korrosion an der Zinkoberfläche, weil die Verschiebung des Potentials an der Oberfläche von der lokalen Stromdichte des Wechselstromes abhängig ist. Die Verhältnisse wurden auch mit Hilfe eines Modells für Kriechströme untersucht.

Es wurde die Korrosion des Zinks mit Hilfe von Versuchen im Laboratorium im Falle von einer Zn-Platte und von Makroelemente Pt—Zn und Stabil-Zn untersucht. Die Resultate unterstützen die obigen, von Modellversuchen erhaltenen Folgerungen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1962. X. 2.

Szintetikus lineáris polimerek, XI.*

Összefüggés polimerhomológ vegyületek fajlagos refrakciója és molekulasúlya között

GÉCZY ISTVÁN

Ismeretes, hogy *homológ* sorok fizikai sajátságai monoton változnak a molekula nagyságával. Így pl. paraffinok olvadáspontja és molekulasúlya között *Meyer* és *van der Wyk*[1] a következő összefüggést találta:

$$\frac{1}{T_{op.}} = \frac{a}{M} + b$$

ahol $T_{op.}$ a vizsgált paraffin olvadáspontja, M a molekulasúlya, a és b pedig állandók. *Huggins*[2] a 20 C°-on folyékony n-paraffinokra a következő összefüggést állította fel:

$$(n-1)\frac{M}{d} = 2{,}12 + 7{,}815\,c$$

ahol n a vizsgált vegyület törésmutatója, d a sűrűsége, c a szénatomok száma a vizsgált vegyületben, M pedig a molekulasúly. Paraffinok törésmutatója és molekulanagysága között *Smittenberg* és *Mulder*[3] szerint a következő összefüggés érvényes:

$$n = n_\infty + \frac{a}{c+b}$$

ahol n a vizsgált paraffin törésmutatója, n_∞ a törésmutató értéke végtelen nagy szénatomszámú paraffin esetén, c a vizsgált paraffin szénatomjainak a száma, a és b pedig állandók.

Hasonló összefüggéseknek elvileg *polimerhomológ* sorokra is léteznie kell, de mind ez ideig — egy-két speciális kivételtől eltekintve[4, 5] — nem volt ismeretes olyan törvényszerűség, amely összefüggést állapítana meg a polimerhomológ sorok egyes tagjainak molekulasúlya és bizonyos fizikai sajátságai között. Ilyen összefüggést *W. Kuhn*[4] állított fel a gumiszerű anyagok rugalmassági modulusza és a molekulasúlya közt, továbbá *Weissler*, *Fitzgerald* és *Resnick*[5], akik folyékony polimerek molekulasúlya (M), sűrűsége (d), törésmutatója (n), a polimerben a hang terjedési sebessége (v), valamint viszkozitása (η) között a következő összefüggéseket találták:

$$M = \frac{ad}{v^{1/3} - b\dfrac{(n^2-1)}{(n^2+2)}} = \frac{a'd}{v^{1/3} - b'(2{,}9 + \log\log\eta)} =$$

$$= \frac{a''d}{\dfrac{(n^2-1)}{(n^2+2)} - b''(2{,}9 + \log\log\eta)}$$

ahol a, a', a'', valamint b, b' és b'' tapasztalati állandók.

Bár ez utóbbi egyenletek a mólrefrakciót implicite tartalmazzák, mégis mind ez ideig a mólrefrakció makromolekulák molekulasúlyának meghatározására nem volt felhasználható, jóllehet pl. a Lorentz—Lorenz-féle mólrefrakciós képlet érvényességét makromolekulákra is igazolták[6, 7, 8]. Ennek az a magyarázata[9], hogy a makromolekulák nagyszámú azonos szerkezeti egységből lévén felépítve, a mólrefrakció meghatározására szolgáló képlet jelentősen egyszerűbb alakot vesz fel:

$$P \cdot R_M = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \cdot \frac{P \cdot M_a}{d}$$

illetve P-vel osztva:

$$R_M = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \cdot \frac{M_a}{d}$$

ahol P a polimerizációs fok, M_a az ismétlődő egység (alapmól) molekulasúlya, R_M az ismétlődő egység mólrefrakciója, d a polimer sűrűsége és n a törésmutatója. Ennek következtében az egyenlet a teljes makromolekulára nem, hanem csak az ismétlődő egység molekulasúlyára, illetőleg mólrefrakciójára vonatkoztatható.

Saját vizsgálataim

Vizsgálataim során más szerzők már meglevő mérési adataira támaszkodva megkíséreltem összefüggést keresni polimerhomológ soroknál a molekulanagyság és az előzők alapján — most már nem a mólrefrakció (R_M), hanem — a fajlagos refrakció

$$\left(R_{sp.} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}\right)$$

közt. A számítások során igyekeztem olyan adatokat felhasználni, amelyek lehetőleg széles intervallumra terjednek. A felhasznált kiindulási adatokat az 1. táblázat tartalmazza. Ebből látható, hogy a rendelkezésre álló adatok szobahőmérséklettől + 90 C°-ig, folyadéktól szilárd halmazállapotig, valamint 32-től 26.400 molekulasúlyig terjednek.

A vizsgált anyagok törésmutatója és sűrűsége alapján számított fajlagos refrakció értékeket

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}\right)$$

a 2. táblázat tartalmazza.

* X. közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *69*. 251. 1963.

[1] *K. H. Meyer* és *A. vander Wyk*: Helv. Chim. Acta, *20*. 1313. 1937.

[2] *M. L. Huggins*: J. Amer. Chem. Soc., *63*. 116. 916. 1941.

[3] *J. Smittenberg* és *D. Mulder*: Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, *67*. 813. 1948.

[4] *W. Kuhn*: Kolloid Z., *76*. 258. 1936.

[5] *A. Weissler, J. W. Fitzgerald* and *J. Resnick*: J. appl. [illegible], *18*. 434. 1947.

[6] *R. Houwink*: Brit. Plastics, *6*. 100. 1943.

[7] *L. Horner*: J. makromol. Chem., *1*. 234. 1944.

[8] *R. H. Wiley*: Ind. Eng. Chem., *38*. 959. 1946.

[9] *R. Houwink*: Elastomers and Plastomers, Elsevier Publ. Co. New-York, 1950. Vol. I. 287 o.

1. táblázat

A számításokhoz felhasznált törésmutató- és sűrűségértékek

M	n^{20}	d_{20}	Irodalom	M	n^{20}	d_{20}	Irodalom	M	n^{25}	d_{25}	Irodalom
n-Paraffinok				Alifás n-alkoholok				Polisziloxánok			
72	1,35745	0,6262		32	1,3287	0,7913		162	1,3748	0,7606	
86	1,37436	0,6594		46	1,3614	0,7893		236	1,3822	0,8182	
100	1,38756	0,6838		60	1,3853	0,8036		310	1,3872	0,8516	
114	1,39743	0,7025	10	74	1,3992	0,8096		385	1,3902	0,8710	
128	1,40542	0,7176		88	1,4099	0,8147	16	459	1,3922	0,8873	
142	1,41182	0,7301		102	1,4178	0,8189		533	1,3940	0,9004	
156	1,4172	0,7402		116	1,4245	0,8224		607	1,3952	0,9078	14
170	1,4217	0,7487		130	1,4292	0,8249		1 200	1,399	0,937	
184	1,4256	0,7563		144	1,4310	0,8271		1 900	1,400	0,947	
198	1,4290	0,7629		158	1,4368	0,8297		3 700	1,402	0,962	
212	1,4320	0,7685		Poli(etilén-)oxidok				6 700	1,4030	0,9651	
226	1,4347	0,7737		62	1,4295	1,10689		11 300	1,4031	0,9681	
240	1,4367	0,7776		106	1,4438	1,1094		15 800	1,4032	0,9691	17
254	1,4388	0,7815		150	1,4531	1,1158		19 000	1,4033	0,9695	
282	1,4346/40°	0,7755/40°	11	194	1,4567	1,1159	12	26 400	1,4035	0,9701	
296	1,4166/90°	0,7468/90°		200	1,4572	1,1168		Polisziloxándihidridek			
310	1,4358/45°	0,779/45°		238	1,4593	1,1165		M	n^{20}	d_{20}	
324	1,4196/90°	0,7531/90°		282	1,4500/60°	1,0948/60°	13	132	1,3695	0,7572	
338	1,4205/90°	0,7562/90°		300	1,4618	1,1176		205	1,3840	0,8254	
394	1,4248/90°	0,7639/90°		400	1,4636	1,1182	21	279	1,3870	0,8602	15
422	1,4266/90°	0,7676/90°		600	1,4653	1,1183		352	1,3902	0,8818	
436	1,4278/90°	0,7709/90°		810	1,4500/60°	1,0949/60°		425	1,3929	0,8988	
450	1,4360/70°	0,7840/70°		1866	1,4563/60°	1,0951/60°	13				

2. táblázat

Polimerhomológ sorok egyes tagjainak a törésmutató és a sűrűség $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)$, *valamint az* $\frac{a}{M}+b$ *egyenlet* ($R_{sp.}$) *alapján számított fajlagos refrakció értékei*

M	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$R_{sp.}$	M	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$R_{sp.}$	M	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$R_{sp.}$
n- Paraffinok			Alifás n-alkoholok			Polisziloxánok		
72	0,3508	0,3505	32	0,2557	0,2567	162	0,3008	0,3003
86	0,3478	0,3473	46	0,2806	0,2792	236	0,2846	0,2849
100	0,3455	0,3450	60	0,2918	0,2912	310	0,2766	0,2769
114	0,3438	0,3432	74	0,2989	0,2986	385	0,2723	0,2720
128	0,3425	0,3419	88	0,3040	0,3037	459	0,2685	0,2687
142	0,3414	0,3408	102	0,3076	0,3074	533	0,2657	0,2663
156	0,3398	0,3399	116	0,3106	0,3102	607	0,2642	0,2644
170	0,3394	0,3391	130	0,3127	0,3124	1 200	0,2582	0,2580
184	0,3388	0,3385	144	0,3130	0,3142	1 900	0,2560	0,2556
198	0,3379	0,3379	158	0,3156	0,3156	3 700	0,2531	0,2535
212	0,3375	0,3374	Poli(etilén-oxidok)			6 700	0,2529	0,2526
226	0,3372	0,3370	62	0,2331	0,2265	11 300	0,2521	0,2521
240	0,3369	0,3367	106	0,2393	0,2370	15 800	0,2519	0,2519
254	0,3366	0,3363	150	0,2423	0,2413	19 000	0,2519	0,2518
282	0,3364/40°	0,3358	194	0,2439	0,2437	26 400	0,2518	0,2517
296	0,3360/90°	0,3355	200	0,2440	0,2439	Polisziloxándihidridek		
310	0,3356/45°	0,3353	238	0,2450	0,2452	132	0,2983	0,2992
324	0,3353/90°	0,3351	282	0,2455/60°	0,2462	205	0,2832	0,2822
338	0,3350/90°	0,3349	300	0,2459	0,2465	279	0,2737	0,2740
394	0,3346/90°	0,3343	400	0,2465	0,2478	352	0,2689	0,2693
422	0,3342/90°	0,3341	600	0,2473	0,2491	425	0,2666	0,2663
436	0,3337/90°	0,3340	810	0,2478/60°	0,2498			
450	0,3335/70°	0,3339	1866	0,2484/60°	0,2509			

[10] *B. M. Татевский, В. А. Бенгерский, С. С. Яровой;* Методы расчета физико-химических свойств парафинових углеводородов. Гостоптехиздат, Москва. 1960. стр. 69.

[11] *F. Asinger :* Chemie u. Techn. d. Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Akad. Verl. Berlin, 1956. 49. 58. o.

[12] *G. F. D'Alelio :* Fundamental Principles of Polymerization, J. Wiley et Sons, New-York, 1952. 269. o.

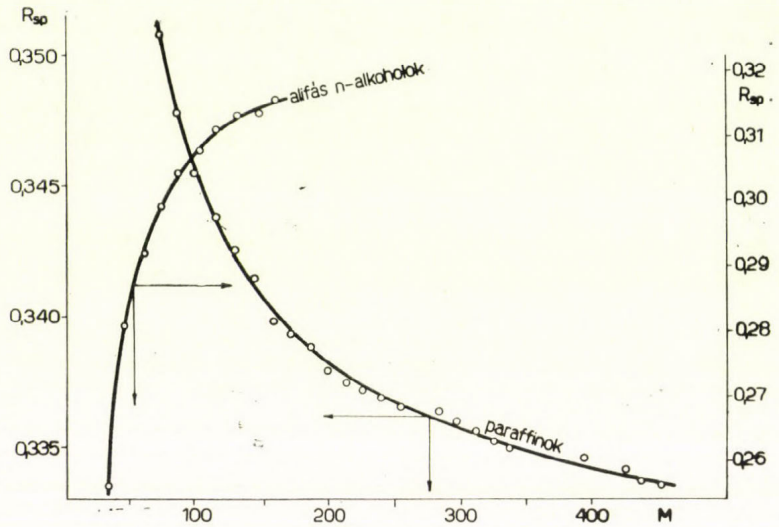
[13] *R. Fordyce, E. L. Lovell* and *H. Hibbert :* J. Amer. Chem. Soc., *61.* 1905. 1939.

[14] *J. Hunter, E. L. Warrick, J. F. Hyde* and *C. C. Currie :* J. Amer. Chem. Soc., *68.* 2284. 1946.

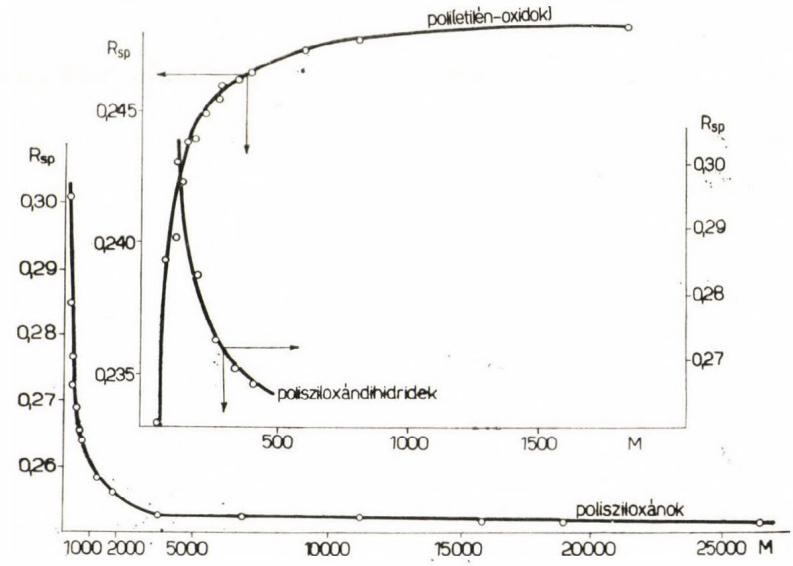
[15] *G. Greber* und *L. Metzinger :* Makromolekulare Chem., *39.* 167. 1960.

[16] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl., Urban u. Schwarzenberg, München—Berlin 1951. Bd. 17. S. 284.

Ebből megállapítható, hogy első pillantásra a molekulanagyság és a fajlagos refrakció közt nem látszik általános érvényű törvényszerűség fennállni, mert a vizsgált öt esetben a fajlagos refrakció három alkalommal csökken (paraffinok, polisziloxánok, polisziloxándihidridek, két alkalommal [poli(etilén-oxidok), alifás n-alkoholok] pedig nő a vizsgált vegyületek molekulasúlyának növekedésével. A viszonyokat grafikusan az 1. és 2. ábra szemlélteti. Ebből alaposabb szemügyrevétellel kivehető, hogy az $R_{sp.} = f(M)$ függvénygörbék mindegyike valószínűleg valamilyen hiperbolaszerű egyenlettel írható le. Ha ez a feltevés helyes, akkor az $R_{sp.} = f\left(\frac{1}{M}\right)$ függvény ábrázolásával nyert pontoknak egy egyenesen kell feküdniök, s ebben az esetben a vizsgált mérési adatokat a következő alakú általános egyenlettel lehet leírni: $R_{sp.} = \frac{a}{M} + b$, ahol $R_{ps.}$ a fajlagos refrakció, M a molekulasúly, a és b pedig állandók. Az erre vonatkozó eredmények a 3. ábrán láthatók: az így nyert mérési pontok igen jó közelítéssel egy egyenesre esnek, jóllehet két sorozatnál pl. egyes fajlagos refrakcióértékek — miután ezek a hőmérséklettől gyakorlatilag alig függenek, —40 C°-tól 90 C°-ig eszközölt mérések alapján vannak kiszámítva [paraffinok, poli(etilén-oxidok)].



1. ábra
A fajlagos refrakció függése a molekulasúlytól paraffinoknál és alifás n-alkoholoknál



2. ábra
A fajlagos refrakció függése a molekulasúlytól poli(etilén-oxidok), polisziloxánok és polisziloxándihidridek esetén

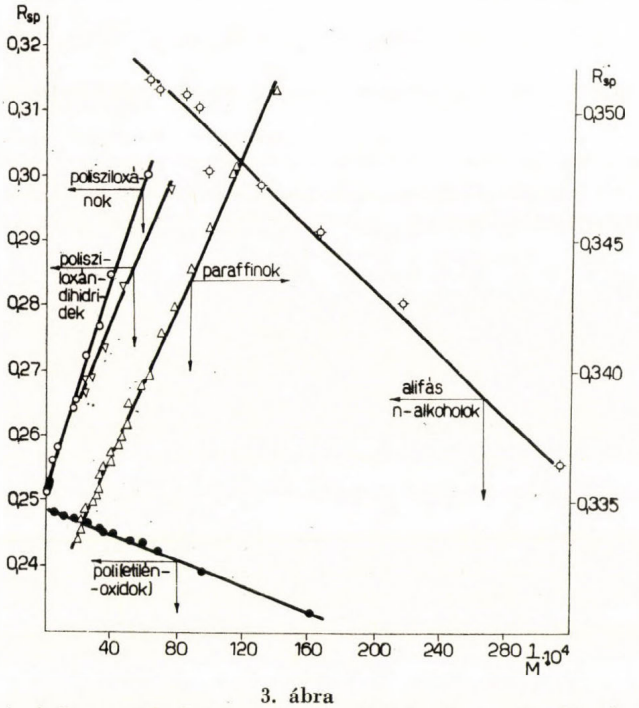
Az egyenlet alapján a legkisebb hibanégyzetek összegének segítségével számítva, az a és b állandók nagyságára az egyes polimerhomológ soroknál a 3. táblázatban látható számértékek adódnak:

Az így nyert állandók alapján az egyenlet segítségével a különböző molekulanagyságú egyedekre kiszámított fajlagos refrakcióértékek ($R_{sp.}$)

3. táblázat

Az $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b$ *egyenlet állandóinak kiegyenlített számértéke a vizsgált polimerhomológ soroknál a legkisebb hibanégyzetek összegének elve alapján számítva*

	a	b
Paraffinok	1,4281	0,3307
Alifás n-alkoholok	—2,3630	0,3306
Poli(etilén-oxidok)	—1,5673	0,2518
Polisziloxánok	7,9334	0,2514
Polisziloxándihidridek	6,3285	0,2513



3. ábra
A fajlagos refrakció mint a molekulasúly reciprokának függvénye polimerhomológ sorok esetén

a 2. táblázatban láthatók. Ebből kivehető, hogy az egyezés a törésmutató és sűrűség alapján számított értékkel igen jó.

A nyert eredmények értelmezése

Az előzőkben láttuk, hogy polimerhomológ sorok egyes tagjainál fennáll a következő empirikus összefüggés:

$$R_{sp.} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b$$

ahol az egyes betűk jelölése azonos a szövegben már előfordult jelölésekkel. Ez az összefüggés, mint látjuk, két tapasztalati állandót (a és b) tartalmaz. Ezek közül az elsőnek (a) első pillanatra nem könnyű egyszerű egzakt fizikai jelentést tulajdonítani. Ez láthatóan mind pozitív, mind negatív értéket felvehet. A második állandónak, b-nek igen szemléletes fizikai értelmezés adható, ugyanis ez nem más, mint $R_{sp.}$ értéke, ha a polimerhomológ soron belül végtelen nagy molekulasúlyú egyedre ($M = +\infty$) térünk át, azaz b az a határérték, amely felé az egyes polimerhomológ sorokon belül az egyes tagok fajlagos refrakciójának számértéke konvergál.

A továbbiakban megmutatjuk, hogy az egyenlet közvetlenül levezethető abból a tényből, hogy a homológ sorokon belül az egyes tagok bizonyos fizikai-kémiai sajátságai közt tapasztalatilag konstans differencia áll fenn. A mólrefrakció is ilyen sajátság. Ennek következtében valamely homológ sor egy tagjának mólrefrakciója a tag molekulasúlyának függvényében a következőképpen írható fel:

$$R_M = \frac{\Delta R_M}{\Delta M} M + a$$

ahol R_M a mólrefrakció, M a molekulasúly, ΔR_M két szomszédos tag mólrefrakciójának a különbsége, ΔM két szomszédos tag molekulasúlya közti különbség. ($\frac{\Delta R_M}{\Delta M}$ tehát az a mólrefrakcióérték, amellyel megváltozik a homológ soron belül egy tag mólrefrakciója, ha a tag molekulasúlyát az egységgel növeljük.) a pedig állandó. Miután

$$R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

azért

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{\Delta R_M}{\Delta M} M + a$$

Az egyenlet mindkét oldalát M-mel osztva:

$$R_{sp.} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + \frac{\Delta R_M}{\Delta M}$$

Ez az egyenlet azonos az empíriusan találttal. Egyúttal rögtön kitűnik belőle, hogy

$$b = \frac{\Delta R_M}{\Delta M}, \quad \text{illetőleg} \quad R_{sp.\,\infty} = \frac{\Delta R_M}{\Delta M}$$

Könnyen belátható, hogy egy ilyen egyenlet nemcsak a homológ sorokra, hanem a polimerhomológ sorokra is érvényes, hiszen az egyes tagok bizonyos fizikai-kémiai sajátságai közti konstans differencia itt is megvan.

Az egyenletben szereplő b állandó értéke előzők alapján első közelítésben ezért számítással is meghatározható, bármely polimerhomológ sor esetén az ismétlődő egység (alapmolekula) mólrefrakciójának és molekulasúlyának az ismeretében. Ez utóbbiak az alapmolekulát felépítő atomok megfelelő adataiból additíve számíthatók ki. Így a vizsgált esetekben a 4. táblázat mutatja a számítás eredményét.

Tekintve a számításhoz használt adatok heterogén eredetét, ennél jobb egyezés eleve nem is várható. A szilíciumtartalmú polimereknél valamivel nagyobb az eltérés, de közismert, hogy a szerves szilíciumvegyületek atomrefrakciójának értéke a többinél nagyobb hibával határozható csak meg,[17, 18] emellett a rendelkezésre álló adatok egy része (1.200-as molekulasúlytól felfelé) csak korlátozott pontosságú.

[17] *R. O. Sauer:* J. Amer. Chem. Soc., *68.* 954. 1946.
[18] *E. L. Warrick:* J. Amer. Chem. Soc., *68.* 2455. 1946.

4. táblázat

A b állandó számított értéke

	Ismétlődő (alapmolekula) egység	ΔM	ΔR_M	$\frac{\Delta R_M}{\Delta M}$	b	Eltérés
Paraffinok, alifás n-alkoholok	$-CH_2-$	14,03	4,648	0,3313	0,3307	+0,0006
Poli(etilén-oxidok)	$-CH_2-CH_2-O-$	44,06	11,080	0,2515	0,2518	—0,0003
Polisziloxánok, polisziloxándihidridek	$-O-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{Si}}-$	74,17	18,556	0,2502	0,2514	—0,0012

A 3. táblázatból az is látható, de ez az eddigiekből is következik, hogy b értéke az összes homológ sorra nézve azonos kell, hogy legyen, hiszen ezek a közbenső tagban nem, csak a végcsoportjaikban különböznek egymástól (paraffinok: H és H, alifás n-alkoholok: H és OH). Ugyancsak azonos b számértéke azoknál a polimerhomológ soroknál is, amelyek közbenső lánctagjai azonosak, és csak a végcsoportjaik közt van eltérés [polisziloxánok: CH_3 és CH_3, polisziloxándihidridek: H és H]. Ezekben az esetekben csak az a konstans számértéke különbözik, tehát ez utóbbiban a végcsoportok hatása jut számszerű kifejezésre.

A továbbiakban meg fogjuk vizsgálni, hogy a nyert összefüggés milyen feltételek mellett, és milyen intervallumban használható fel makromolekulák molekulasúlyának a meghatározására. Ez az összefüggés a sűrűség és a törésmutató jelenlegi, általában megadott pontossága esetén ($\Delta d \geqq 0{,}00001$ és $\Delta n \geqq 0{,}00001$, de legtöbbször $\Delta d = 0{,}0001$ és $\Delta n = 0{,}0001$) még nem alkalmas legfeljebb oligomerek molekulasúlyának a meghatározására. Nincsen azonban akadálya annak, hogy pl. a sűrűségmérést $\Delta d = 0{,}000001$ pontossággal,[19] a törésmutató meghatározását pedig $\Delta n = 0{,}00001$ pontossággal[20] hajtsuk végre. Mint az kimutatható, az összefüggés ebben az esetben pl. 300.000-es molekulasúlyig nem nagyobb, mint 15%-os hibával használható fel molekulasúly meghatározásra, ugyanis:

$$R_{sp.} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

ahol a sűrűséget most jelölje ϱ.

$$d R_{sp.} = \left| \frac{\partial R_{sp.}}{\partial n} \right| d n + \left| \frac{\partial R_{sp.}}{\partial \varrho} \right| d \varrho =$$

$$\left| \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{2n(n^2+2) - 2n(n^2-1)}{(n^2+2)^2} \right| d n + \left| \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\varrho^2} \right| d \varrho$$

Miután $n \cong 1{,}5$ és $\varrho = 1{,}0$; valamint $d n = 0{,}00001$ és $d \varrho = 0{,}000001$, azért

$$d R_{sp.} = 5.3 \cdot 10^{-6}$$

Az

$$R_{sp.} = \frac{a}{M} + b$$

egyenletből

$$d R_{sp.} = \left| \frac{a}{M^2} \right| d M$$

mivel itt $a = 10$-nek vehető (l. 3. táblázatot), ezért

$$(d M) \cong 5 \cdot 10^{-7} M^2$$

Ennek alapján a különböző molekulasúlyok meghatározásának %-os mérési hibáját az 5. táblázat mutatja $\left(\frac{dM}{M} \cdot 100\right)$.

5. táblázat

Az egyenlet alapján meghatározott molekulasúlyok %-os hibája a molekulanagyság függvényében

M	M^2	dM	%
100	10^4	$5 \cdot 10^{-3}$	0,005
1 000	10^6	$5 \cdot 10^{-1}$	0,05
10 000	10^8	$5 \cdot 10$	0,5
100 000	10^{10}	$5 \cdot 10^3$	5
300 000	$\sim 10^{11}$	$\sim 5 \cdot 10^4$	15

Miután az iparilag használt makromolekulák molekulasúlya a 300.000-t általában ritkán haladja meg, azért az összefüggés alapján, mint látható, megvan az elvi lehetősége annak, hogy a fajlagos refrakció segítségével használható makromolekulasúly meghatározási módszert lehessen kifejleszteni.

A fajlagos refrakció meghatározása a törésmutató és sűrűség mérésével történhet. Apoláros makromolekulák esetén a törésmutató meghatározása helyett az $n^2 = \varepsilon$ összefüggés miatt, a dielektromos állandó meghatározása is megfelelő. A talált összefüggés érvényességének csupán az a feltétele, hogy a törésmutató, illetve dielektromos állandó és a sűrűség meghatározása azonos — a szobahőmérséklettel nem szükségképpen egyező — hőmérsékleten történjék. A fajlagos refrakció kiszámítására az irodalomból jól ismert bármelyik formula felhasználható[21, 22], az a és b állandók értéke azonban függ természetesen a fajlagos refrakció kiszámítására használt formulától.

[19] *M. Козлер, Е. Э. Файндерг, Н. В. Михайлов:* Высокомол. Соед. 2. 444. 1960.

[20] *R. E. Kirk* and *D. F. Othmer:* Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience, New-York, 1947—1956. Vol. XI. 588. o.

[21] *С. С. Бацанов:* Структурная рефрактометрия. Изд Москв. Унив. 1959. стр. 5.

[22] *J. R. Partington:* An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Longmans, Green and Co. London 1953. IV. Vol. Physico-Chemical Optics. 5—12. o.

Összefoglalás

Polimerhomológ sorok egyes tagjainak fajlagos refrakciója és molekulasúlya közt szerző a következő összefüggést találta:

$$R_{sp.} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b$$

ahol a és b a végcsoportokra, illetve az egyes polimerhomológ sorok ismétlődő egységére jellemző állandók. A b állandó értéke additíve, számítás útján is meghatározható az alapmolekulát felépítő atomok atomsúlyából és kötési refrakció értékeiből. A talált összefüggés — megfelelő körülmények mellett — makromolekulák molekulasúlyának meghatározási módszerévé fejleszthető ki.

Synthetische lineare Polymere, XI. Zusammenhang zwischen der spezifischen Refraktion and dem Molekulargewicht polymerhomologer Verbindungen. *I. Géczy*

Verfasser hat zwischen der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht einzelner Glieder von polymerhomologen Reihen folgenden Zusammenhang gefunden:

$$R_{sp.} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{a}{M} + b$$

wobei a und b für die Endgruppen bzw. für die Kettenglieder einzelner polymerhomologer Reihen charakteristische Konstanten sind. Der Wert der Konstante b ist auch rechnerisch aus dem Atomgewicht der das Grundmol aufbauenden Atome und aus den Werten der Bindungsrefraktion zu ermitteln. Der gefundene Zusammenhang kann — unter entsprechenden Umständen — zu einer Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Makromolekülen entwickelt werden.

Budapest, Textilipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. X. 21.*

* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának közleményei című folyóirat szerkesztőségének 1961. II. 11-én beküldve. A Közlemények profilváltozása miatt jelenik meg a Magyar Kémiai Folyóiratban.

A jodid meghatározása a Ce(IV)—As(III)-reakcióban kifejtett katalitikus hatása alapján szimultán komparációs módszerrel

BOGNÁR JÁNOS és SÁROSI SZILVIA

A katalitikus reakciók sorában a jodid által katalizált Ce(IV)-As(III) reakció mind kinetikailag, mind analitikailag az egyik legbehatóbban tanulmányozott reakció.

Elsőnek *Gleu* állapította meg, hogy a lassú

$$2\ Ce^{4+} + As^{3+} = 2\ Ce^{3+} + As^{5+}$$

reakciót a jodid, még inkább az ozmium és ruténium katalizálja[1]. *Willard* és *Young* a jodid, illetve a jód-monoklorid katalitikus hatását a térfogatos elemzésben használták fel az arzén(III) cerimetriás meghatározására[2]. *Sandell* és *Kolthoff* mutattak rá elsőnek, hogy a reakcióval igen kis mennyiségű jodidot lehet kimutatni, illetve meghatározni[3, 4]. A módszerrel a későbbi időben sokan foglalkoztak, és más szerzők több irányban továbbfejlesztették[5—24].

A jodid által katalizált Ce(IV)—As(III)-reakcióval mi is foglalkoztunk és gyakorlati fontossága miatt kísérleteket végeztünk a jodid meghatá-

[1] *K. Gleu:* Z. anal. Chem., *95.* 305. 1933.
[2] *H. H. Willard* and *P. Young:* J. Amer. Chem. Soc., *50.* 1372. 1933.
[3] *J. M. Kolthoff, E. B. Sandell:* J. Amer. Chem. Soc., *56.* 1426. 1934.
[4] *J. M. Kolthoff* und *E. B. Sandell:* Mikrochim. Acta, *1.* 9. 1937.
[5] *W. T. Binnerts;* Anal. Chim. Acta, *10.* 78. 1954.
6 H. Goto and *E. Sudo;* J. Chem. Soc. Japán, *63.* 1324. 1942.
[7] *A. L. Chaney;* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *12.* 179. 1940.
[8] *A. L. Chaney:* Anal. Chem., *22.* 939. 1950.
[9] *B. Rogina* and *M. Dubravic:* Analyst, *78.* 594. 1953.
[10] *R. A. Barkley, Th. G. Thomson:* Anal. Chem., *32.* 154. 1960.
[11] *F. L. Hahn:* Anal. Chim. Acta, *11.* 482. 1954.
[12] *R. C. Anderson, J. A. Lasater* and *D. Lippmann:* J. Amer. Chem. Soc., *71.* 2577. 1949.
[13] *C. Surasiti* and *E. B. Sandell:* J. Phys. Chem., *63.* 890. 1959.
[14] *E. D. Sauerbrunn* und *E. B. Sandell:* Mikrochim. Acta, *1.* 22. 1953.
[15] *T. Shiokawa:* J. Chem. Soc. Japan, *70.* 314. 418. 1949. , *71.* 87. 1950.
[16] *R. D. Sauerbrunn* und *E. B. Sandell:* Mikrochim. Acta, *1.* 22. 1953.
[17] *C. Surasiti* und *E. B. Sandell:* Anal. Chim. Acta, *22.* 261. 1960.
[18] *K. Czarnecki:* Chem. Anal. Warsaw, *5.* 878. 1960.
[19] *B. Zak* and *E. Baginski:* Chem. Analyst, *51.* 39. 1962.
[20] *J. A. Ackerman* and *I. T. Myers:* Clin. Chem., *5.* 615. 1959.
[21] *J. Robbins:* Compt. Rend. Trav. Lab. Calsberg. Reff. Anal. Abstr., *9.* 1188. 1962.
[22] *V. Stolc:* Mikrochim. Acta, *5.* 710. 1961.
[23] *L. W. O'Neal* and *E. S. Simms:* Amer. J. Clin. Pathol., *23.* 493. 1953.
[24] *L. P. Farrell* and *M. H. Richmond:* Clin. Chim. Acta (Amsterdam), *6.* 620. 1961.

rozására az egyikünk *(Bognár)* által kidolgozott szimultán komparációs módszer alkalmazása alapján[25].

A módszer alapelve általánosságban a következő[26]: A katalizátort ismert koncentrációban tartalmazó elegysorozatban s az „ismeretlen" próbában azonos kísérleti feltételek mellett (azonos reagenskoncentráció, azonos össztérfogat) az egyik reakciókomponens szimultán adagolásával egyszerre megindítjuk az alapreakciót, és az időreakció lefolyása alatt a meghatározandó koncentrációjú próba valamilyen fizikai-kémiai sajátságában (optikai sajátságok, potenciál stb.) bekövetkező változást összehasonlítjuk az ismert koncentrációjú próbák ugyanazon sajátságainak változásával. A meghatározás lényegileg abban áll, hogy az összehasonlító oldatsorozatban megkeressük azt a próbát, melynek az összehasonlításra kiszemelt sajátsága a meghatározandó próbáéval gyakorlatilag megegyezik; ez utóbbi feltétel mindig elérhető, ha elegendő szűk koncentrációtartományban készítünk összehasonlító oldatsorozatot.

Az alapreakció szimultán megindítása a próbasorozatban célszerűen végezhető el a *Bognár* által szerkesztett „indítópipettával" (startpipettával). Ez egy üvegkészülék, mely megfelelő csaprendszer segítségével lehetővé teszi több (pl. 12 db) egymástól egyenlő távolságban függő, pontosan kalibrált, 1 ml-es pipetta egyszerű feltöltését és egyszerre való ürítését. A startpipetta pipettái közül pl. 10 db-ot az összehasonlító próbák, kettőt az ismeretlen próbák indítására használhatunk.

Az optikai sajátságok összehasonlításán alapuló elemzésnél a próbák összehasonlítását célszerűen szerkesztett komparátorban végezhetjük. Az e célra szerkesztett kézikomparátor teljes egészében plexiüvegből készült kémcsőállvány, melyben az alkalmas fényforrásból beeső fényt vízszintes tengely körül mozgatható tükör reflektálja alulról felfelé, az oldatokon keresztül, s tolókás szerkezet teszi lehetővé az optikai sajátságok kényelmes összehasonlítását[25, 26].

A leírt szimultán komparációs módszer legfontosabb előnyei a kronometriás módszerekkel szemben a következők: Nincs szükség időmérésre. A hőmérséklet-ingadozás nem játszik szerepet, mivel a hőmérséklet-ingadozás befolyása valamennyi próba esetében azonos. Az eddig ismert eljárások közül a legáltalánosabban használható[25–30]. Előnyös, hogy az eredményt közvetlenül számítás nélkül kapjuk s a vakpróba sem játszik szerepet.

[25] *Bognár J.:* Szabadalmi bejelentés.
[26] *Bognár J.:* Nehézipari Műszaki Egyetem Idegennyelvű Közl., megjelenés alatt.
[27] *Bognár J.:* Nehézipari Műszaki Egyetem Idegennyelvű Közl., megjelenés alatt.
[28] *Bognár J.:* Mikrochim. Acta, *2.* 397. 1963.
[29] *Bognár J.* és *Jellinek O.:* Anal. Chim. Acta, megjelenés alatt.
[30] *Bognár J.* és *Sipos L.:* Mikrochim. Acta, megjelenés alatt.

A jodid meghatározását a szimultán komparációs módszerrel a Ce(IV)—As(III) reakció segítségével a következőképpen végezzük.

Reagensek:

1. 0,1000 n nátrium-arzenit-oldat: 4,945 g tiszta As_2O_3-ot 100 ml 1 n NaOH-ban oldunk, 200—300 ml-re hígítjuk, s annyi híg kénsavat adunk hozzó, míg lakmusz papírral szemben semleges vagy gyengén savanyú lesz. Az oldatot azután 1 l-es mérőlombikban jelig hígítjuk.

2. 0,05 n cérium(IV)-ammónium-szulfát-oldat: 31,65 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 2\,(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$-t fél liter vízben, melybe előzetesen 45 ml konc. kénsavat tettünk, feloldunk, s az oldatot 1 l-re hígítjuk. Ha az oldat esetleg zavaros, szűrjük. Elegendő, ha az oldat normalitása 1%-os pontosságú.

3. Jodidtörzsoldat: 0,01308 g tiszta kálium-jodidot 1 liter vízben oldunk. Az oldat ml-enként 10,0 μg jodidiont tartalmaz.

4. 1/2000 mólos o-fenantrolin-ferro-szulfát-oldat. A kereskedésbeli 1/40 mólos oldatból készíthető.

5. 2 n kénsavoldat.

Mindenekelőtt a reagensek tisztaságára, esetleges jodidszennyeződésére vizsgálunk: gondosan tisztított kémcsőbe 1 ml nátrium-arzenit-oldatot, 1 ml cérium(IV)-ammónium-szulfát-oldatot, 1 ml 2 n kénsavat, 1 ml o-fenantrolin-ferro-szulfát-oldatot és 1 ml vizet teszünk, majd az oldatot szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az oldat kék színének 24 órán belül nem szabad megváltoznia.

Caro-savval gondosan tisztított száraz kémcsöveket a kézikomparátor kémcsőtartójába helyezve először elkészítjük az összehasonlító oldatsorozatot. A kémcsövekbe 0,01 ml-re beosztott pipettával 1—1 ml As_2O_3-oldatot és 1—1 ml 2 n kénsavat, 1—1 ml o-fenantrolin-ferro-szulfát-oldatot, majd növekvő koncentrációk rendjében jodidoldatot mérünk be. Az oldatsorozat térfogatát desztillált vízzel (büretából) 4—4 ml-re egészítjük ki. Hasonlóan állítjuk össze az „ismeretlen" próbát (próbákat) is.

Ezután a kézikomparátort a startpipetta párhuzamosított pipettasorozata alá illesztjük és annyira emeljük meg, hogy a pipetták végei gyengén a kémcsövek falához támaszkodjanak, végül az előzetesen feltöltött startpipettából a reagenselegyekhez egyidejűleg 1—1 ml cérium(IV)-oldatot adunk. A kézikomparátort ezután két kézzel megfogva erősen megrázzuk, miáltal az elegyek gyorsan homogenizálódnak. Az ismeretlen próbát (próbákat) ezután a komparátor tolókájába áttesszük, s az ismeretlen próba színét a szomszédos standard próbák színével összehasonlítjuk. A katalizált próbák színe a jodid koncentrációjától függően rövidebb, idő alatt zöldből, hosszabb idő alatt kékes színből piros színbe változik. A színösszehasonlítást a reakció megindítása után elkezdhetjük, és annak lefolyása alatt folyamatosan végezhetjük.

Vizsgálataink azt mutatták, hogy a szimultánkomparációs módszer legmegfelelőbb koncentrációtartománya a jodid meghatározása céljából a leírt feltételek mellett 1,0—0,1 μg. Tájékoztatásul megjegyezzük, hogy ebben a koncentrációtartományban — az összehasonlító próbasorozat tagjainak színváltozása — a piros szín kezdődő megjelenéséig — a következő időtartamok alatt következik be (22 C°):

0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	μg I^-/5ml
20,8	8,8	5,7	4,4	3,4	2,9	2,5	2,2	2,0	1,8	perc

1,5 μg/5 ml-nél nagyobb jodidkoncentráció esetén a reakciót a meghatározás céljára gyorsnak találtuk, 0,1 μg I^-/5 ml koncentrációnál kisebb koncentrációk esetében pedig a reakció már túlságosan lassú, s még nagyobb hőmérsékleten (40 C°) való termosztálással sem jutottunk kielégítő eredményre. 0,1—0,01 μg koncentrációtartományban megkíséreltük a meghatározást nagyságrenddel kisebb koncentrációjú reagensek [0,01 n As_2O_3-oldat és 0,005 n cérium(IV)-oldat] alkalmazásával is elvégezni. Ilyen körülmények között a redoxiindikátor színváltozása már 1—15 perc alatt észlelhető szobahőmérsékleten: a reakcióidő-értékek azonban már ingadozásokat mutattak. Ebből arra a következtetésre kellett jutnunk, hogy ez a tartomány az adott kísérleti körülmények között már a „bizonytalan reakciók" tartománya.

Az 1. ábrán a 0,1—1,0 μg I^-/5 ml koncentrációtartományban a jodidkoncentráció és a reakcióidő, illetve a reciprok reakcióidő közötti összefüggést ábrázoltuk grafi-

1. táblázat

Cérium(IV)—*arzenit*—*ferroin-reakció*

Bemért, μg I^-/5 ml	Talált, μg I^-/5 ml	Rel. hiba, %
0,22	0,225	+2,3
	0,215	—2,3
	0,210	—4,5
0,52	0,52	±0,0
	0,52	±0,0
	0,53	+1,9
0,82	0,83	+1,2
	0,825	+0,6
	0,82	±0,0
	0,81	—1,2

Az 1. táblázat a szimultán komparációs módszer pontosságáról tájékoztat. Az adatok azt mutatják, hogy az egyes mérések relatív hibája ±5%-on belül van.

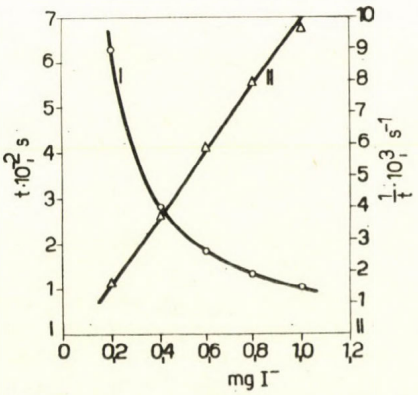
Korábbi irodalmi adatok szerint[4] számos elem közömbösen viselkedik a Ce(IV)—As(III) reakció szempontjából; így az ezüst, a higany, az ólom, tallium, réz, arany, bizmut, kadmium, antimon, ón, kobalt, nikkel, vas, mangán, alumínium, molibdén, vanádium, titán, urán, volfrám, palládium esetében nem észlelhető katalitikus aktivitás a reakcióban. A bromid mangán(II)só jelenlétében gyorsítja a reakciót.

Fenti kvalitatív megállapításokon túlmenően az idegen ionok hatását mennyiségileg is vizsgálni kívántuk. Úgy jártunk el, hogy mind az idegen sót tartalmazó próbasorozatot, mind az idegen sót nem tartalmazó „üres" próbát a startpipetta segítségével egyszerre indítottuk. E kísérleteknél az idegen sót tartalmazó próbák, valamint az „üres" próba egyaránt 1,0 μg jodidot tartalmaztak. A reakció lefolyása alatt stopperórán leolvasva a színátcsapásig eltelt időket, a vizsgálatok eredményeit számszerűen is jellemezhettük. A 2. táblázatból kiolvasható az a koncentrációhatár, amely mellett az idegen ion már nincs befolyással a katalizált reakció sebességére.

2. táblázat

Idegen sók befolyása a jodid által katalizált Ce(IV)—As(III)*-reakció sebességére*

Idegen ion	A startpipetta pipettasorával (1—11) szimultán indított próbák											Megjegyzés
	1 ↓	2 ↓	3 ↓	4 ↓	5 ↓	6 ↓	7 ↓	8 ↓	9 ↓	10 ↓	11 ↓	
	μg/5 ml idegen ionkoncentráció											
	1000	500	100	50	10	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,0000	
Ag^+	csap.	csap. nem színeződik	csap.	csap.		60′	39′	2′ 20″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	gátol
Hg^{2+}	Nem színeződik még másnap sem						1, 58″	1′ 40″	1′ 42″	1′ 43″	1′ 45″	gátol
Mn^{2+}	1′ 25″	1′ 34″	1′ 35″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 44″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 46″	gyorsít
WO_4^{2-}	9′ 35″	3′ 40″	2′ 02″	1′ 55″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	gátol
VO_3^-	1′ 15″	1′ 30″	1′ 30″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 43″	1′ 45″	1′ 45″	gyorsít
MeO_4^{2-}	2′ 10″	1′ 55″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 44″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	gátol
Cl^-	1′ 35″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 44″	1′ 45″	gyorsít
Br^-	1′ 30″	1′ 35″	1′ 35″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 46″	1′ 45″	1′ 44″	1′ 45″	1′ 45″	1′ 45″	gyorsít



1. ábra

A reakcióidő (I), illetve a reciprok reakcióidő (II) és a jodidkoncentráció közötti összefüggés

kusan. A reakcióidőt azzal az időtartammal definiáltuk, mely a reakció megindításától egy adott extinkcióértékig (0,4 E) eltelik (Pulfrich-fotométer, S 54 színszűrő).

A réz(II), a kadmium, a kobalt, nikkel, alumínium, vas(III), cink, kalcium, magnézium és az ólom még 1000 μg/5 ml koncentrációban sem befolyásolták a katalizált reakció sebességét. A savkoncentráció (H_2SO_4) növelésével a reakciósebesség kismértékben nő.

Összefoglalás

Szerzők a jodid meghatározását a Ce(IV)—As(III)-reakcióban kifejtett katalitikus hatása alapján végezték a *Bognár J.* által kidolgozott „szimultán komparációs módszer" segítségével. Az eljárás azon alapszik, hogy a jodidot ismert koncentrációkban tartalmazó összehasonlító próbák-

ban, s az ismeretlen jodidkoncentrációjú próbában a Bognár-féle startpipettával szimultán megindítva a reakciót, az időreakció folyamán az ismeretlen próba színváltozását alkalmas komparátorban összehasonlítjuk az ismert jodidkoncentrációjú próbák színváltozásával. A módszer segítségével a meghatározás 0,1—1,2 μg I^-/5 ml koncentrációtartományban végezhető el. A relatív pontosság $\pm 5\%$-on belül van. Szerzők az idegen sóknak a jodid által katalizált reakcióra való befolyását kvantitatíve is tanulmányozták.

Bestimmung von Jodid mit Hilfe der Simultankomparationsmethode. *J. Bognár* und *Sz. Sárosi*

Die Verfasser führten die Bestimmung von Jodid auf Grund seiner bei der Ce(IV)—As(III)-Reaktion ausgeübten katalytischen Wirkung, mit Hilfe der von *J. Bognár* ausgearbeiteten „Simultankomparationsmethode" durch. Dieses Verfahren beruht darauf, daß man die Reaktion in Vergleichsproben, bekannter Jodidkonzentration und in einer Probe unbekannter Jodidkonzentration mit der von *Bognár* konstruierten Startpipette gleichzeitig startet und während der Zeitreaktion die Farbänderung der unbekannten Probe in einem geeigneten Komparator mit der Farbänderung der Standardproben vergleicht. Mit Hilfe der Methode läßt sich die Bestimmung in einem Konzentrationsbereiche von 0,1—1,2 μg I^-/5 ml durchführen. Die Verfasser untersuchten auch quantitativ den auf die durch Jodid katalysierte Reaktion ausgeübten Einfluß der fremden Salze.

Miskolc-Egyetemváros, Nehézipari Műszaki Egyetem Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. XI. 12.

Meghatározási módszer magas hőmérsékleten lefolyó katalitikus reakciók analitikai értékesítésére

A molibdén meghatározása a metilénkék—hidrazin-, illetve a kakotelin—hidrazin-rendszerrel

BOGNÁR JÁNOS

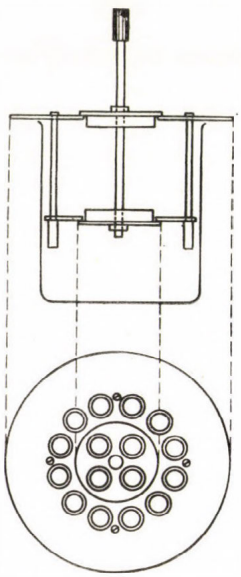
A szimultán komparációs módszer[1] egyéb előnyei mellett különösen figyelemre méltó az a körülmény, hogy a módszer a katalitikus folyamatok mennyiségi kiértékelését a hőmérsékletingadozás befolyásától függetleníti. Ennél a technikánál csak az a lényeges, hogy a reakcióelegyek kiindulási hőmérséklete azonos legyen, továbbá, hogy a reakció lefolyása alatt a hőmérséklet-változás minden próbában azonos időben történjen. Igy a kronometriás módszereknél egyébként elengedhetetlen gondos termosztálásra itt nincs szükség, a vízfürdő hőmérsékletét elegendő tájékoztató jelleggel beállítani.

Jelen dolgozatban a szerzőt éppen az a célkitűzés vezette, hogy a szimultán komparációs módszernek ezt az előnyét gyakorlati példával mutassa meg. A választás céltudatosan esett a molibdén által katalizált metilénkék—hidrazin-szulfát, illetve a kakotelin—hidrazin-szulfát reakciókra, mivel e reakciók magas hőmérsékleten (közel a forrás hőmérsékletén) mennek végbe, s minden valószínűség szerint éppen ebből a körülményből adódnak azok a nehézségek, amelyek miatt ezek a különben értékes katalitikus reakciók kvantitatív kiértékelésére mind ez ideig nem került sor[2].

Vízfürdős komparátor

A startpipettával[1] indított próbák magas hőmérsékleten eszközölhető kolorimetriás összehasonlítása céljából alkalmas berendezésre van szükség. A szerző e célra egyszerű „vízfürdős komparátort" szerkesztett.

A vízfürdő megfelelő méretű hengerpohár. Kiemelhető betétjének középső része az 1. ábra alapján egyszerűen megérthető módon centrális függőleges tengely segítségével elforgatható, miáltal lehetővé válik a belső forgórészbe helyezett „ismeretlen" próbáknak a külső álló részben levő koncentrikusan elhelyezett standardpróbákkal való összehasonlítása.



1. ábra
A vízfürdőbetét elvi rajza

A vízfürdőben annyi vizet kell alkalmazni, hogy az a kémcsövekben levő reakcióelegyet ellepje. Legkényelmesebben egy termosztát kellő hőfokra melegített vizét áramoltatjuk keresztül a vízfürdőn. Alkalmas termosztát hiányában azonban úgy is eljárhatunk, hogy egyszerűen melegítéssel készítjük elő a vízfürdő vizét a meghatározáshoz.

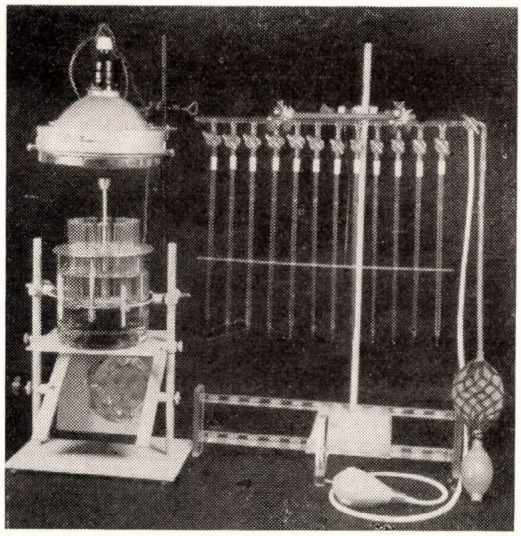
Az összehasonlítás műveletét a vízfürdős komparátor segítségével kétféleképpen végezhetjük. Dolgozhatunk sza-

[1] *J. Bognár:* A Miskolci Nehézipari Műszaki Egyetem Idegennyelvű Közl., megjelenés alatt.

[2] *R. Lang:* Z. anal. Chem., *128.* 165. 1948.

bad ablakfelület előtt külső megvilágítással, s ilyenkor a vízfürdő alatt elhelyezett tükör megfelelő beállításával az összehasonlítást alulról reflektált fényben — a komparátorállvány kerek nyílású asztallapjára helyezett vízfürdőn keresztül — felülnézetben végezhetjük; vagy elvégezhető az összehasonlítás komparátorlámpával is, mely a kémcsöveket felülről világítja át, s ilyenkor az összehasonlítást a tükörről reflektált tükörképben oldalnézetben végezzük el.

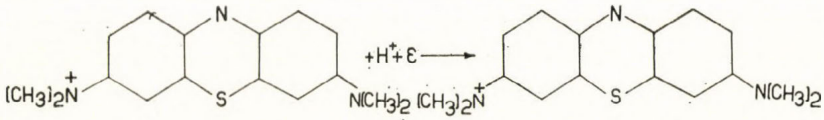
A 2. ábra a startpipettát, a vízfürdős komparátort s ez utóbbi komparátorlámpáját ábrázolja.



2. ábra
A startpipetta, a vízfürdős komparátor s az utóbbihoz tartozó komparátorlámpa

A molibdén meghatározása a metilénkék—hidrazin-szulfát-reakcióval

Ha metilénkékoldatot hidrazin-szulfáttal egy nyom molibdenát jelenlétében melegítünk, nemsokára elszíntelenedik, a metilénkék leuko-metilénkékké redukálódik[2].



A reakcióval 0,1 μg molibdén mutatható ki 10 ml oldatban, tehát érzékenyebb, mint a sztanno-klorid—rodanidos reakció. A kedvező reakcióhőmérséklet 60—80 C° között van. A levegőoxigén nem hatástalan a reakcióra, ugyanis a metilénfehéret az oxigén ismét oxidálja. A reakció sósavas vagy kénsavas közegben végezhető, salétromsav nem lehet jelen. A savkoncentráció különben nem játszik lényeges szerepet.

A vas(III)ion zavar, s ezért előzetesen redukálni kell. E tekintetben a savkoncentráció fontos szerepet játszik, mivel a hidrazin csak kis savkoncentrációnál redukálja gyorsan a vas(III)iont. A szabad savat tehát ilyenkor ammóniával kell megfelelő mértékben semlegesíteni. Volfrám jelenlétében megfelelő koncentrációban alkáli-fluoridot kell alkalmazni, hogy a $WO_3F_2^{2-}$-komplexen keresztül megakadályozzuk egyrészt a volfrámsav kiválását, másrészt a volfrám részleges redukcióját. A redukált volfrám ugyanis — ha sokkal lassabban is — a molibdénhez hasonlóan képes redukálni a metilénkéket. U(VI), W(VI), Cr(III és VI), V(IV) és V(V), Cu(II), Fe(II) továbbá a kobalt- és a nikkelsók nem adnak analóg reakciót. Megjegyzendő, hogy a színes ionok jelenlétében a metilénkékoldat színének eltűnését nehezebb észlelni.

A meghatározást a következőképpen végezzük el.

Reagensek:

1. 0,01%-os vizes metilénkékoldat a molibdén 10—100 μg/5 ml koncentrációtartományban való meghatározásához.

0,005%-os vizes metilénkékoldat az 1—10 μg Mo/5 ml koncentrációtartományban való elemzéshez; az előbbi oldat hígításával készülhet.

2. 2,50%-os hidrazin-szulfát-oldat. Az oldást melegítéssel végezzük. [A szobahőmérsékleten (23,0 C°) telített oldat koncentrációja 3,05 g/100 ml].

3. 100 μg/1 ml koncentrációjú nátrium- vagy ammónium-molibdát-oldat az összehasonlító próbák készítéséhez, melyből további hígítással készül a szükséges kisebb koncentrációjú oldat.

Először az összehasonlító oldatsorozatot készítjük el. Kémcsőállványba állított kémcsősorozatba növekvő koncentrációban rendre molibdént tartalmazó oldatot és 1—1 ml metilénkékoldatot mérünk be, majd az oldatok térfogatát 4 ml-re egészítjük ki. Hasonlóan készítjük el az ismeretlen próbát (próbákat) is. Ezután a reakciót a startpipetta segítségével 1—1 ml hidrazin-szulfát-oldat hozzáadásával a próbákban egyszerre megindítjuk.

A próbákat alapos rázással elegyítjük, s a kémcsöveket a kémcsőállványból rendre átrakjuk a vízfürdőbetét számozott nyílásaiba; végül a betétet a komparátor 80—90° C°-os vízfürdőjébe merítjük, s a már ismertetett módon elvégezzük a meghatározást.

Ha pl. 10—100 μg molibdént tartalmazó összehasonlító oldatsorozattal végezzük a meghatározást, az egyes próbákban a kék színeződés elszíntelenedése 100 C°-on a következő időtartamok alatt következik be:

10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	μg Mo(VI)/ml
45,0	27,0	10,1	7,4	6,5	5,7	4,7	4,0	3,6	3,2	perc

A módszert pontossága adott koncentráció esetében attól a legkisebb koncentrációkülönbségtől függ, melynél egyáltalán még színkülönbség észlelhető. A pontosság megállapítására szűkebb koncentrációtartományban (pl. 10—20 μg Mo/5 ml között μg-onként) készített standardsorozat segítségével végzett meghatározások szolgáltathatnak adatokat. Az 1. táblázat szerint 10—100 μg Mo(VI)/5 ml tartományban az egyes mérések relatív hibája ±10%-on belül van.

25

1. táblázat

Metilénkék—hidrazin-szulfát-reakció

Meghatározás 10—100 μg Mo/5 ml koncentráció-tartományban

Bemérés, μg Mo/5 ml	Talált, μg Mo/5 ml	Eltérés, μg Mo	Rel. hiba, %	A vízfürdő hőmérséklete, C°
80	75	5,0	— 6,2	80
40	40	—	± 0,0	80
95	102,5	7,5	+ 7,9	80
85	85	—	± 0,0	80
55	57,5	2,5	+ 4,4	78
70	67,5	2,5	— 3,6	81
30	28	2,0	— 6,7	79
24	24	—	± 0,0	80
20	18	2,0	—10,0	82
18	19	1,0	+ 5,5	80
18	17	1,0	— 5,5	80
15	15	—	± 0,0	93
12	13	1,0	+ 8,4	90
10	11	1,0	+10,0	92

Az 1—10 μg/5 ml tartományban végzett meghatározási kísérletek eredményei a következőkben foglalhatók össze. A reakció már 80 C°-on is túlságosan lassan megy végbe, célszerű tehát 100 C°-on végezni a meghatározást. E célból úgy járhatunk például el, hogy a próbasorozatot a vízfürdő betétje segítségével megfelelő méretű hengerpohárban forralt vízbe állítjuk, s csak esetenként az összehasonlítás idejére helyezzük vissza a komparátorállványon levő kb. 50—80 C°-os vízfürdőbe. (A kísérletezésnek pl. éppen ez a módja mutatja, hogy a módszer mennyire rugalmasan kezelhető a hőmérséklet-ingadozással kapcsolatban.) Így 1—10 μg/5 ml tartományban 1 μg-onként növekedő koncentrációjú összehasonlító oldatsorozat egyes tagjai között még jól észlelhető színkülönbség mutatkozik. 1—5 μg tartományban azonban két-két szomszédos próba közé már nem iktatható több tag, azaz 0,5 μg Mo/5 ml koncentrációban egymástól különböző két próba között már elmosódik a színkülönbség. 5—10 μg Mo/5 ml koncentrációtartományban is csak legfeljebb 0,5 μg-ban különböző két szomszédos próba színintenzitása közötti lehet különbséget észlelni. A kísérletek tanúsága szerint tehát 1—10 μg/5 ml tartományban az adott kísérleti berendezésben csak nagyságrendileg határozható meg a molibdén.

A molibdén meghatározása a kakotelin—hidrazin-szulfát-reakcióval

Lang szerint[2] a molibdén kimutatásához metilénkék helyett kakotelint is használhatunk, bár a reakció érzékenysége csekélyebb. Előnyösebben használható a kakotelin és a metilénkék elegye. Ebben az esetben a metilénkék — *Lang* szerint — katalizátor szerepét játsza, mivel leukovegyülete sokkal gyorsabban redukálja a kakotelint, mint maga a Mo(V)só.

Míg *Lang* vizsgálatai szerint a metilénkékes reakció kvantitatív analitikai szempontból többre értékelhető, mint a kakotelin—hidrazin-szulfát-reakció, a szerző vizsgálatai szerint ez utóbbi reakció kitűnően használható fel a szimultán komparációs módszer alapján a molibdén meghatározására. A kakotelin a metilénkékkel szemben „két színű" indikátorhoz hasonlítható, s ez a körülmény a színösszehasonlítás szempontjából előnyös. A sárga festék a katalizált reakcióban ugyanis ibolyaszínű termékké redukálódik, mely a komparátorban átvilágított oldatokban piros színűnek látszik.

Reagensként a kakotelin 0,1%-os vizes oldatát használhatjuk.

A meghatározást egyébként ugyanúgy hajtjuk végre, mint a metilénkék—hidrazin-szulfát-reakció esetében azzal a különbséggel, hogy a próbák metilénkék helyett kakotelint tartalmaznak. A reakciósebesség növelése céljából a kakotelin—hidrazin-szulfát-reakció esetében már 30 μg Mo/5 ml koncentrációnál kisebb koncentrációk esetében 100 C°-on végezzük a meghatározást, azaz a katalizált reakciók „kifejlesztéséhez" forró vízfürdőt kell alkalmazni (l. fent). A 2. táblázat adataiból kivehető, hogy a módszer pontossága ugyanaz, mint a metilénkék—hidrazin-szulfát-reakció esetében. 1—10 μg Mo/5 ml koncentrációtartományban a kakotelin—hidrazin-szulfát-reakcióval is csak nagyságrendileg végezhető el a molibdén meghatározása. (Az 1—10 μg Mo/5 ml koncentrációtartományban összeállított standardsorozat a tartósan forrásban levő vízfürdőben kb. fél óra múlva „fejlődik ki" olyan mértékben, hogy az összehasonlítás már elvégezhető.)

Végül megjegyezhető, hogy a szimultán komparációs módszerével tájékoztató jellegű vizsgálatokat végeztünk a molibdén meghatározására kakotelin—metilénkék-eleggyel is.

2. táblázat

Kakotelin—hidrazin-szulfát-reakció

Meghatározás 10—100 μg Mo/5 ml koncentráció-tartományban

Bemérés, μg Mo/5 ml	Talált, μg Mo/5 ml	Rel. hiba, %	A vízfürdő hőmérséklete, C°
95,0	92,5	— 2,6	80
85,0	82,5	— 2,9	80
70,0	70,0	± 0,0	82
65,0	62,5	— 3,8	82
55,0	50,0	— 9,1	82
30,0	30,0	± 0,0	100
26,0	28,0	+ 7,7	100
22,0	22,0	± 0,0	100
17,0	18,0	+ 5,9	100
15,0	15,5	+ 3,3	100
14,0	12,0	—14,3	100
13,0	13,0	± 0,0	100
12,0	12,0	± 0,0	100
11,0	11,0	± 0,0	100

A vizsgálatok szerint legkedvezőbb, ha az alkalmazott reagensek koncentrációja: az oldat kakotelinre nézve 0,1%-os, metilénkékre nézve 0,005%-os. A katalizált próbák színváltozása átvilágítás esetén élénk zöld → piros. (A sárga kakotelin és a kék metilénkék ugyanis zöld színt eredményez.) A meghatározás szempontjából ez a körülmény határozott előnyt jelent; a kontrasztosabb színváltozás ugyanis a próbák összehasonlítását, illetve azonosítását igen megkönnyíti. Megjegyezhető, hogy a meghatározás ilyen kivitelezésben még demonstrációs célokra is kiválóan alkalmas, különösen, ha a komparátorlámpát alkalmazzuk.

Összefoglalás

A kronometriás meghatározásoknál a magas hőmérsékletű reakciók esetében a reakcióidők egzakt mérése kísérleti nehézségekbe ütközik. A szerző eljárást ismertet magas hőmérsékleten végbemenő katalitikus reakciók mennyiségi kiértékelésére. A módszer azon alapszik, hogy a szimultán komparációs technika esetében a hőmérséklet-ingadozás befolyása nem játszik szerepet. Szerző az eljárás gyakorlati alkalmazását a metilénkék—hidrazin, illetve a kakotelin—hidrazin reakciókon mutatja be. A közel 100 C°-on végbemenő katalitikus reakció segítségével a molibdén 10—100 μg Mo/5 ml intervallumban 10%-nál kisebb hibával határozható meg. 1—10 μg/5 ml tartományban is felhasználható az ismertetett eljárás kvantitatív analitikai célokra, de ebben a koncentrációtartományban a két reakció már csak nagyságrendi meghatározást tesz lehetővé.

Bestimmungsmethode zur analytischen Auswertung bei hohen Temperaturen vor sich gehenden katalytischer Reaktionen. *J. Bognár*

Der Verfasser teilt ein Verfahren mit, mit dessen Hilfe katalytische Reaktionen, die bei hohen Temperaturen vor sich gehen, quantitativ ausge-

wertet werden können. Das Verfahren ist darauf begründet, daß bei der Simultankomparationsmethode der durch Temperaturschwankungen ausgeübte Einfluß keine Rolle spielt. Die praktische Anwendung der Methode führt er an Hand der Methylenblau—Hydrazin-, beziehungsweise Kakotelyn—Hydrazin-Reaktionen vor. Mit Hilfe der katalytischen Rekation, die bei ungefähr 100° C vor sich geht, kann Molybdän im Intervall von 10—100 μg Mo/5 ml mit einem unter 10% liegendem Fehler bestimmt werden. Dieses hier besprochene Verfahren läßt sich auch im Bereiche von 1—10 μg/5 ml für die quantitative Analyse anwenden, doch ermöglichen die beiden Reaktionen in diesem Konzentrationsbereiche nur die Bestimmung der Größenordnung.

Miskolc-Egyetemváros, Nehézipari Műszaki Egyetem Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1962. XI. 18.

Hidantoinok, tiohidantoinok, glikociamidinok, XV.*

A Hoegberg—Adams-féle glikociamidinszintézis vizsgálata

LEMPERT KÁROLY és BREUER JUDIT

A Hoegberg—Adams féle glikociamidin-szintézis, mely monoszubsztituált cián-amidok (I) és klór-acetamidok (II) alkálikus összekapcsolásából áll, felfedezői szerint szükségképpen N_1-R-glikociamidinok (V) képződéséhez vezet[1].

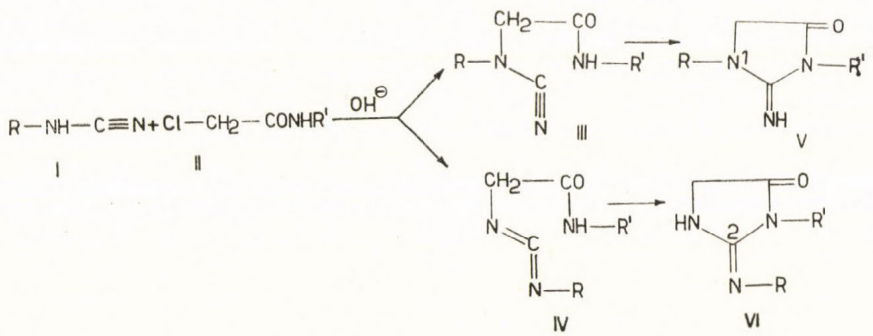
Az V vegyületek nyilvánvalóan a III diszubsztitulált cián-amidokon keresztül keletkeznek. Minthogy azonban egyrészt a kondenzációban keletkező glikociamidinok szerkezetét eddig még nem igazolták, másrészt pedig monoszubsztituált cián-amidok alkilezése diszubsztituált karbo-diimidekhez is vezethet[2], ki kellett zárni azt a lehetőséget[3], hogy karbo-diimideken (IV) keresztül N_2-R-glikociamidinok jönnek létre.

A két alternatív reakcióirány között feltételezésünk szerint a cián-amid R-csoportjának elektron-affinitása[3], (a VII ↔ VIII mezomériaviszony befolyásolása útján), valamint R és a belépő α-karbamoil-alkil-csoport térigénye dönt (nagyméretű csoportok IV képződésének kedveznek).

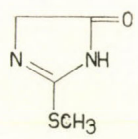
Jelen munkánkban R elektronaffinitásának befolyását tanulmányoztuk a reakcióirányra és megállapítottuk, hogy hat különböző elektronaffinitású helyettesítőket tartalmazó aromás aminból (l. 1. táblázatot) Hoegberg—Adams-szintézissel készített glikociamidinok nem azonosak a megfelelő autentikus N_2-R-glikociamidinokkal, tehát minden bizonnyal N_1-R-származékok.

Az azonosításhoz szükséges N-2-szubsztituált glikociamidinokat (VI; R′ = H) az S-metil-2-tiohidantoin (IX) aminolízisével állítottuk elő.

Az ily módon igazolt szerkezeteket az infravörös színképek is megerősítik.

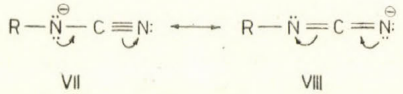


I II III V IV VI



IX

Az infravörös színképek értelmezése azon izomerpárok (V és VI; R′ = H) színképeinek összehasonlítása alapján végezhető el, amely párok mindkét képviselőjét elő tudtuk állítani. Ezek a párok az izomer p-etoxi-fenil, 2,4-dimetoxi-fenil-, benzil- és fenil-glikociamidinok. Értékes kiegészítést nyújt a felsorolt vegyületek színképének tanulmányozásából levonható következtetésekhez az ugyancsak igazolt szerkezetű kreatinin (V: R =



VII VIII

* XIV. közlemény: *Lempert K.* és *Doleschall G.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. közlés alatt.

[1] *E. J. Hoegberg* and *P. Adams:* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 2942. 1951.

H. Bredereck und *E. Reif:* Chem. Ber., *81.* 426. 1948.

[3] *Lempert K.:* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., *12.* 77. 1959.

CH_3, R′ = H), 1-(3,5-diklór-fenil)-glikociamidin és N-2-(p-karbetoxi-fenil)-glikociamidin színképe is.

A színképek jellegzetességeit célszerűen az R-csoport elektronaffinitása szerinti csoportosításban tárgyalhatjuk.

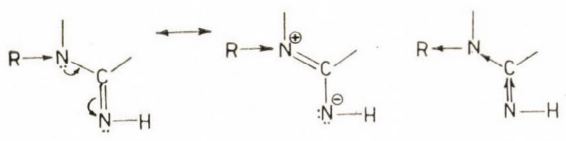
1. Abban az esetben, ha R *nem* elektronvonzó (azaz indifferens vagy elektrontaszító) jellegű — R = p-etoxi-fenil, 2,4-dimetoxi-fenil, benzil —, a színképekben a kettős kötések területe (1700 cm^{-1} körül) különösen az V (R = H) vegyülettípus színképében viszonylag diffúz, összefolyt jellegű, és ez hidrogénhidak jelenlétére utal.

Elvileg kétféle típusú hidrogénhíd jöhet létre mind az V (R = H), mind a VI (R = H) vegyülettípusból:

a) gyűrűs jellegű dimer asszociátumok (Va, VIa), illetve

b) „lineáris" polimer asszociátumok (Vb, VIb) képződését eredményező hidrogénhidak.

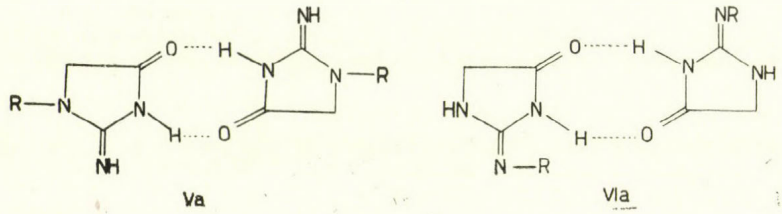
E kétféle típusú hidrogénhíd képződése egymással szükségképpen konkurrál. Mivel az imidnitrogén bázikusabb az aminnitrogénnél és bázicitását az N-1-hez kapcsolódó elektrontaszító R mezoméria folytán még növeli is (l. X), azaz az



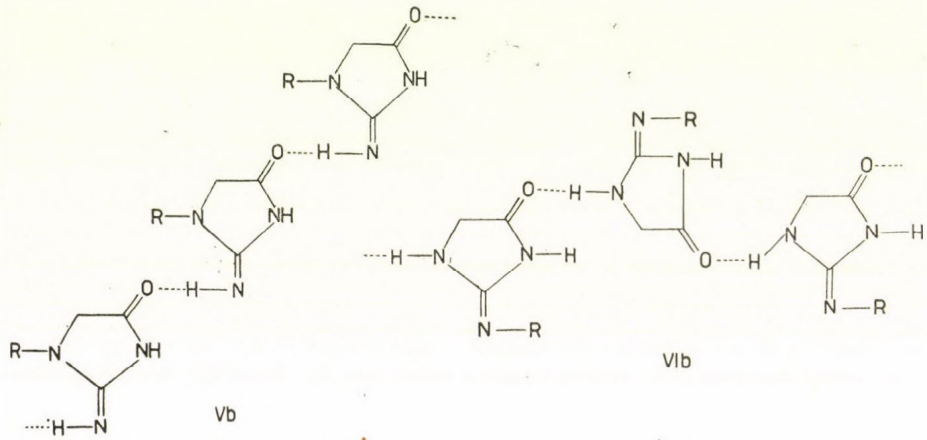
X XI

=N—H-csoport kevésbé alkalmas arra, hogy hidrogénkötésekben donorként részt vegyen, Vb képződése kisebb mértékben konkurrálhat csak Va képződésével, mint VIb képződése VIa-éval.

Ezért az V (R′ = H) típus esetében főleg Va típusú asszociátumokkal, a VI (R′ = H) típus esetében azonban a VIa és VIb típusú asszociátumok „keverék"-ével kell számolnunk. Következésképpen az V (R′ = H) típus esetében jól definiált =N—H-sávnak kell megjelenni a színképben — és valóban, ez a sáv 3300 cm^{-1} körül meg is jelenik —, a VI (R′ = H) típus esetében azonban csak



Va VIa



Vb VIb

diffúz >N—H-sávnak, mely a kétféle >N—H-csoport szabad és kötött formájának megfelelő sávok szuperpozíciójával jön létre. Valóban, ez utóbbi vegyületek IR színképének 3200 és 2900 cm^{-1} közötti tartományában ilyen diffúz sáv jelenik meg, mely egyben a különböző típusú C—H-sávokat is tartalmazza.

A kreatinin esetében ugyancsak viszonylag éles =N—H-sáv jelenik meg 3260 cm^{-1}-nél.

Az autentikus N-2- szubsztituált izomer hozzáférhetetlensége miatt ismeretlen szerkezetű (2,6-dimetil-fenil)-glikociamidin színképében az éles =N—H-sáv ugyancsak megjelenik (3300 cm^{-1}-nél), így a színképből következik, hogy a 2,6-dimetil-fenil-csoport 1-helyzetben a gyűrűhöz és nem N-2-höz kapcsolódik.*

2. Elektronvonzó R: R=fenil, 3,5-diklór-fenil, p-karbetoxi-fenil.

Ebben a csoportban csak R=fenil esetében vizsgáltuk az izomerpár mindkét tagjának színképét. A két színképnek a 3300 és 2900 cm^{-1} közötti tartománya sokkal inkább hasonlít egymásra, mint az 1. alatt tárgyalt izomerpárok ese-

* A 2,6-dimetil-fenil-csoportot tehát a *nem* elektronvonzó szubsztituensek közé soroltuk, míg a fenilcsoportot az elektronvonzó helyettesítők között fogjuk tárgyalni. Minthogy a 2,6-dimetil-fenil-csoport elektronikus és sztérikus okokból kifolyólag kevésbé elektronvonzó, mint a fenilcsoport, ez az eljárásunk jogosnak látszik.

tében: az =N—H-sáv az 1-fenilszármazék színképében kevésbé éles, az N—H-sáv a 2-fenilszármazék színképében viszont élesebb, mint az 1. csoportbeli analogonok színképében.

Ugyanígy kevésbé jellegzetes az 1-(3,5-diklór-fenil)-glikociamidin =N—H-sávja is, az N^2-(p-karbetoxi-fenil)-glikociamidin színképében viszont viszonylag jól felismerhető >N—H-sáv jelenik meg.

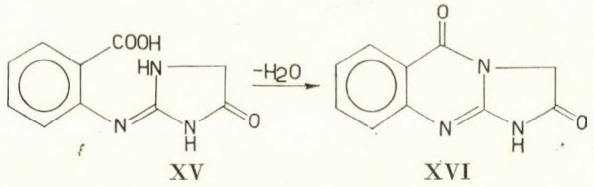
Elektronvonzó R szubsztituensek esetében tehát az 1. csoportban megfigyelt szabályszerűségek elmosódnak.

Ez a jelenség a következőképpen értelmezhető.

Az N-1-hez kapcsolódó R—I-effektusa folytán (XI) az imidcsoport aciditása megnő, és ezzel együtt hidrogénhidakban donorként való részvételi készsége is. Ezért ebben az esetben az =N—H-sávnak szükségképpen diffúzabbá kell válni.

Ha viszont az R-csoport N-2-hez kapcsolódik, akkor —I-effektusa folytán annyira megnöveli az amidcsoport (N^3—H) aciditását az amincsoportéhoz (N^1—H) képest — egyébként ez utóbbi csoport aciditása is növekszik —, hogy emiatt a VIb típusú hidrogénhidak képződése már nem konkurrálhat a VIa típusú hidrogénhidakéval, és így az N^1—H vegyértékrezgésnek megfelelő sáv szükségképpen élesebben fog megjelenni, mint az 1. alatt tárgyalt analóg vegyületek esetében.

Három amino-benzoesav-származék a Hogberg—Adams szintézis körülményei között nem alakítható glikociamidin-származékká. Az antranilsav esetében ennek oka az, hogy az antranilsav N-ciánszármazéka (XII) az alkalmazott reakciókörülmények között azonnal 1,2-dihidro-2-imino-3,1,4H-benzoxazin-4-onná (XIII), majd 2,4(1H,3H)-kinazolin-dionná (XIV) alakul[4]. Antranilsavból kiindulva az N^2-n helyettesített glikociamidint sem tudtuk előállítani. Az S-metil-2-tiohidantoinnal feltehetően közbenső termékként keletkező glikociamidin (XV) ugyanis vízvesztéssel 2,5(1H,3H)-imidazo(2,1-b)kinazolin-dionná (XVI) alakul[5].



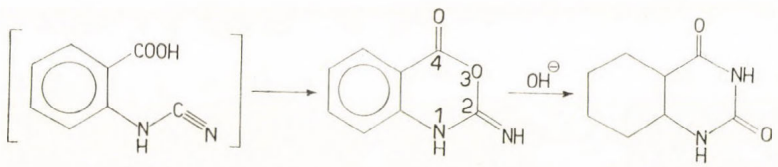
XV XVI

A p-amino-benzoesav esetében viszont az N-ciánszármazék (XVII) ugyan állandó, és alkilezőszerekkel (metil-jodid, diazo-metán, klór-acetamid) N,N-diszubsztituált cián-amid típusú termékekké (XVIIIa—c) alakul, azonban XVIIIc ciklizálását a kívánt glikociamidinná (XIX) nem sikerült megvalósítanunk. A gyűrűzárási kísérletek sikertelensége valószínűleg XVIIIc váratlan, nagymértékű instabilitásával függ össze: XVIIIc-ről az N-acet-amid-oldallánc már 2%-os sósavnak szobahőmérsékleten történő rövid behatására is kvantitatíve lehasad, és így visszakapjuk XVII-et[6].

Minthogy XVII olvadáspontja nem jól definiált, a visszakapott XVII-et infravörös színképe alapján azonosítottuk. Ez a színkép egyúttal azt is bizonyítja, hogy XVII, legalábbis kristályos állapotban, a cián-amid alakban van jelen (C≡N-sáv 2250 cm^{-1}-nél). Ugyanígy a XVIIIa—c vegyületek színképében is éles C≡N-sáv jelenik meg (2220, 2227, illetve 2230 cm^{-1}-nél), és ez igazolja, hogy mindezekben az esetekben diszubsztituált cián-amidokról és nem karbodiimidekről van szó.

Annak ellenére, hogy XVIIIc gyűrűzárását XIX-cé nem sikerült megvalósítanunk, XVIIIc szerkezetéből mégis következtetéseket vonhatunk le a Hoegberg—Adams-féle glikociamidinszintézis orientációjára vonatkozóan: minthogy ugyanis XVIIIc diszubsztituált cián-amid típusú vegyület (vö. II), belőle — ha a gyűrűzárás megvalósítható lenne — szükségképpen 1-helyzetben helyettesített glikociamidinnak (V) kellene keletkezni.

Végül a p-amino-benzoesav-észterrel a Hoegberg—Adams-féle szintézist azért nem tudtuk megvalósítani, mert e vegyület annyira gyengén nukleofil, hogy bróm-ciánnal csak olyan erélyes körülmények között lép reakcióba, amelyek között a képződő cián-amid (XX) egy második molekula észterrel mindjárt N,N'-bisz(p-karbetoxi-fenil)-guanidinná (XXI) reagál tovább, ez utóbbi pedig már nem alakulhat glikociamidinná.



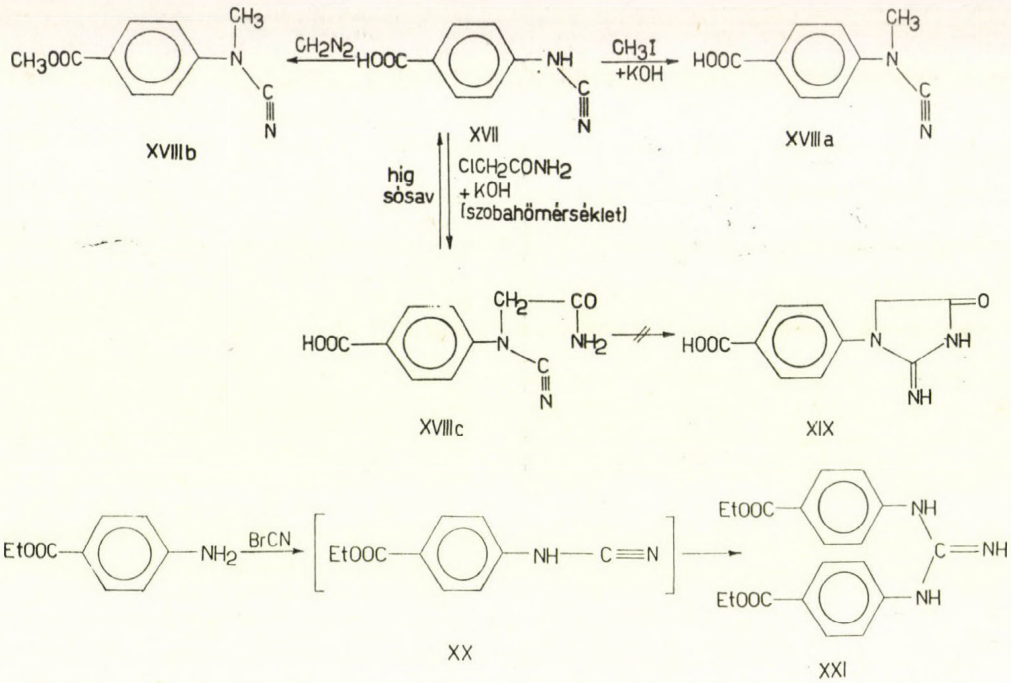
XII XIII XIV

Az infravörös színképek egy részének felvételéért *Varsányi György* professzornak és *Holly Sándor* vegyészmérnöknek, a színképek interpretálásáért nevezetteken kívül *Sohár Pál* vegyészmérnöknek, a mikroelemzések elvégzéséért *Batta Ilona* okl. vegyésznek, a molekulasúly-meghatározásokért *Medzihradszky Kálmánné* okl. vegyésznek és *Rohály János* vegyészmérnöknek tartozunk köszönettel.

[4] *Lempert K.* és *Doleschall G.*: Tetrahedron Letters, 1963. 781.

[5] *Lempert K.* és *Doleschall G.*: Experientia (Basel), *18*. 401. 1962.

[6] *Tőkéné Paál Éva* és *Zauer Károly* vegyészmérnök hallgatókkal végzett kísérletek.



Kísérleti rész*

1-*Szubsztituált glikociamidionok* (V; R′ = H) (Hoegberg—Adams-szintézis, általános előirat)

1,8 ml (35 mmól) brómot 10 ml vízzel lefedünk, majd keverés és jéghűtés közben a bróm színének eltűnéséig hozzácsepegtetünk kb. 12%-os vizes NaCN-oldatot. Eközben a bróm-cián egy része kristályosan kiválik. Ezzel nem törődve, ugyancsak hűtés és keverés közben becsepegtetünk 68,5 mmól amint (anilin, p-fenetidin, 2,6-dimetil-anilin, benzil-amin). (A 3,5-diklór-anilint éteres oldatban visszük be, a szabad bázisként igen oxidábilis 2,4-dimetoxi-anilint viszont kristályos hidrokloridja alakjában, utólag becsepegtetve az ekvivalens mennyiségű K_2CO_3 vizes oldatát.) Ezután éterrel extrahálunk, majd szárítás után az étert vákuumban ledesztilláljuk. (Ha a cián-amid egy része spontán vagy csak az éteres kirázás hatására kristályosan kiválik, szűrjük és megszárítjuk.) Az egyesített cián-amid-frakciókat 35 mmól klór-acetamiddal 30—60 ml alkoholban oldjuk, mely 35 mgatom fémnátriumot vagy 35 mmól KOH-ot tartalmaz, és az oldatot 1—2 napig szobahőmérsékleten állni hagyjuk (a 2,4-dimetoxi-anilin esetében 3 órán át forraljuk); eközben a termék kristályosan leválik.

Az 1-szubsztituált glikociamidinok magas olvadáspontú tú, színtelen vegyületek, melyek a használatos oldószerek többségében forrón is rosszul oldódnak (l. 1. táblázatot).

N-2-*szubsztituált glikociamidinok* (VI; R′ = H) (Általános előirat)

3,48 g (30 mmól) 2-tiohidantoin és 1,2 g NaOH oldatához 52 ml metanol és 16 ml víz elegyében 2,05 g (33 mmól) metil-jodidot adunk, az elegyet másnap — a metil-jodid-felesleg eltávolítása céljából — kb. felére bepároljuk, 16 ml alkohollal felhígítjuk és IX így kapott sötétibolya oldatához hozzáadjuk az amin 30 mmólját (a 2,4-dimetoxi-anilin esetében a hidrokloridot és ekvivalens mennyiségű NaOH-ot), majd 1,5 órán át forraljuk. Eközben a termék kristályosan leválik. (A 3,5-diklór-anilin esetében csak kb. 2 hetes állás után.)

Az N-2-szubsztituált glikociamidinok ugyancsak magas olvadáspontú színtelen vegyületek, melyek a használatos oldószerekben forrón is rosszul oldódnak.

2,5-(1H,3H)-*Imidazo*(2,1-*b*)*kinazolindion* (XVI)

8,7 mmól 2-tiohidantoinból a fentiek szerint frissen nyert vizes-alkoholos IX-oldathoz hozzáadjuk 1,17 g

1. táblázat

Kiindulási amin	Képlet	Glikociamidin				
		Számított, %			a) H.—A-szintézissel	
		C	H	N	Termelés, %	Op.*
Anilin	$C_9H_9N_3O$	61,70	5,15	24,00	27,5	240—5**
p-Fenetidin	$C_{11}H_{13}N_3O_2$	60,28	5,94	19,20	51,6	247—50
2,4-Dimetoxi-anilin[a]	$C_{11}H_{13}N_3O_3$	56,05	5,52	17,90	30,0	275—6
2,6-Dimetil-anilin	$C_{11}H_{13}N_3O$	65,00	6,40	20,70	21,8	304—8
3,5-Diklór-anilin	$C_9H_7Cl_2N_3O$	44,30	2,87	17,20	28,3	258—60
p-Amino-benzoesav-észter	$C_{12}H_{13}N_3O_3$	58,38	5,26	17,00	—	—
Benzil-amin	$C_{10}H_{11}N_3O$	63,50	5,82	22,20	50,9	253—6

* A olvadáspontok nem korrigáltak.
** Irodalmi: 239—240° (boml.)[1] és 235—236° (boml.)[7].

[7] *A. Ellinger* und *Z. Matsuoka:* Hoppe—Seylers Z. physiol. Chem., *89*. 441. 1914.
[a] *Zauer Károly* kísérletei.

(8 mmól) antranilsav 15 ml alkoholos oldatát, majd 1 $^1/_2$ órán át forraljuk (merkaptánfejlődés!). Másnapra 0,94 g (58,5%) kristályos XVI válik le, mely dimetil-formamidból átkristályosítva, előzetes zsugorodás után 340° körül bomlás közben olvad.

Analízis ($C_{19}H_{17}N_3O_2$, 201,2):
Számított: C: 59,70%, H: 3,51%, N: 20,89%
Talált: C: 59,54%, H: 3,66%, N: 21,14%

N-(p-Karboxifenil)-cián-amid (XVII)

70 mmól fentiek szerint kapott vizes bróm-cián-szuszpenzióhoz keverés és hűtés közben hozzácsepegtetjük 4,8 g (35 mmól) p-amino-benzoesav és 1,5 g (37 mmól) NaOH 50 ml vizes oldatát. Kb. 1 $^1/_2$ órás után keverés hatására a reakcióelegy kristálykiválás folytán hirtelen bedermed. 2 napi állás után leszívatjuk (a szűrlet bróm-cián-tartalmú!) és vízzel mossuk. Termelés: 4—5,3 g (71—93%) szürkés por, mely 40-szeres mennyiségű vízből csontszén jelenlétében kristályosítható. A színtelen kristályok 450°-ig nem olvadnak meg, de részben elbomlanak.

Analízis ($C_8H_6N_2O_2$, 162,1):
Számított: C: 59,26%, H: 3,73%, N: 17,28%
Talált: C: 59,05%, H: 3,82%, N: 17,21%
Molekulasúly (*Schucharda* és *Bobranski* szerint): 148.

N-Metil-N-(p-karboxifenil)-cianamid (XVIIIa)

1,62 g (10 mmól) XVII és 1 g (25 mmól) NaOH oldatához 3 ml víz és 20 ml metanol elegyében 1,44 ml (23 mmól) metil-jodidot adunk, és az oldatot állni hagyjuk. Másnap a kivált kristályokat leszívatjuk, vízben oldjuk, majd tömény sósavval savanyítunk, mire újabb kristályos leválás indul meg. 0,65—1,06 g (37—60%) krémszínű por, mely butanolból színtelen tűk alakjában kristályosítható, op.: 236—8°. (Az op. nagymértékben függ a hevítés sebességétől.)

Analízis ($C_9H_8N_2O_2$, 176,2):
Számított: C: 61,36%, H: 4,58%, N: 15,90%
Talált: C: 61,69%, H: 4,57%, N: 15,85%

Az infravörös színképben a jellemző C≡N-sáv 2220 cm^{-1}-nél, a C=O-sáv viszont 1680 cm^{-1}-nél jelenik meg. Utóbbi az aromás karbon*sav*szerkezetet igazolja az esetleges metil*észter*-szerkezettel szemben, azaz a nitril-sávval együtt a XVIIIa szerkezetet.

N-Metil-N-(p-karbometoxi-fenil)-cianamid (XVIIIb)

30 mmól nitrozo-metil-karbamidból ismert módon előállított 70 ml éteres diazo-metán-oldathoz hozzáadjuk 1,62 (10 mmól) XVII alkoholos szuszpenzióját, mire azonnal megindul a nitrogénfejlődés. Többször összerázva, 2 napig állni hagyjuk az elegyet, és ezalatt majdnem teljes oldódás következik be. A diazo-metán feleslegét kevés jégecettel elbontjuk, és a megszűrt oldatot vákuumban szárazra pároljuk. A visszamaradó viszkózus olaj éterrel eldörzsölve kristályossá dermed. Benzol—benzin-elegyből (2 : 1 tf.) átkristályosítva, színtelen kristályok, op.: 137—9°.

Analízis ($C_{10}H_{10}N_2O_2$, 190,2):
Számított: C: 63,14%, H: 5,30%, N: 14,73%
Talált: C: 63,32%, H: 5,12%, N: 14,79%
Molekulasúly (Rast): 222—235.

N-(p-Karboxi-fenil)-N-(karbamoil-metil)-cián-amid (XVIIIc)

13,7 g (0,1 mól) p-amino-benzoesavból a fentiek szerint előállított, vízzel jól kimosott és élesen leszívatott *nyers* XVII-et és 14,0 g (0,35 mól) NaOH-ot feloldunk 200 ml metanol és 34 ml víz elegyében, majd a kevés oldatlan anyagot eltávolítjuk, a szűrlethez 21,5 g (0,23 mól) klór-acetamidot adunk, és az elegyet éjjelen át állni hagyjuk. Másnap 20%-os sósavval 5—6-os p_H-ig megsavanyítjuk, a leváló kristályokat leszívatjuk, vizes metanollal mossuk (termelés: 19,9 g), és vizes metanolból kétszer átkristályosítjuk. Az így kapott színtelen kristályos anyag 178—180°-on hirtelen felhabzás és megsárgulás közben megolvad, de közvetlenül ezután újból megdermed, és azután 400°-ig már nem olvad.

Analízis ($C_{10}H_9N_3O_3$, 219,2):
Számított: C: 54,79%, H: 4,14%, N: 19,17%
Talált: C: 54,61%, H: 4,41%, N: 18,60%
54,14%, 4,61%, 19,02%

Hamutartalom: 0,8%; ettől többszöri vizes kristályosítással sem szabadítható meg.

Híg sósavas kristályosítás útján a hamutartalom ugyan megszüntethető, ugyanakkor azonban a karbamoil-metil csoport is lehasad, úgyhogy XVII-et kapjuk vissza, mely infravörös színképe és elemzése alapján azonosítható.

Analízis ($C_8H_6N_2O_2$, 162,1):
Számított: C: 59,26%, H: 3,73%, N: 17,28%
Talált: C: 59,45%, H: 3,73%, N: 17,36%

Ugyanígy már 15 perces eldörzsölés hatására n/2 sósavval szobahőmérsékleten is lehasad a karbamoil-metil-csoport. Más — szerves — savak jelenlétében végezve XVIIIc kristályosítását, vagy a hamutartalomtól nem sikerült megszabadítani, vagy egyúttal a karbamoil-metil-csoport is lehasadt róla.

(1. táblázat)

Glikociamidin									
a) H.—A.-szintézissel				b) IX-ből					
Átkristályosítás	Talált, %			Termelés, %	Op.*	Átkristályosítás	Talált, %		
	C	H	N				C	H	N
Alkohol	61,69	5,28	23,85	27,4	268—70	Dimetil-formamid	61,30	5,08	24,30
Alkohol	59,98	5,79	18,82	87,1	270(boml.)	Dimetil-formamid	60,19	5,89	18,90
Vizes dimetil-formamid	56,10	5,22	17,83	71,3	230—1	Dimetil-formamid	56,33	5,57	17,73
Dimetil-formamid	64,77	6,16	20,77	—	—	—	—	—	—
Alkohol + dimetil-formamid	44,46	3,05	16,84	<10	274—5	Alkohol + dimetil-formamid	44,63	3,10	17,00[b]
—	—	—	—	24,5	***	Dimetil-formamid	58,46	5,48	17,30
Alkohol	63,29	5,64	22,27	49,8	244—6	Amilalkohol + dimetil-formamid	63,67	5,64	22,15

* Valamennyi olvadáspont korrigálatlan.
*** 270°-tól bomlás, de az anyag 360°-ig nem olvad.

[b] Számított Cl: 29,00%, talált Cl: 29,10%.

N-N'-Bisz(p-karbetoxi-fenil)-guanidin (XXI)

2,8 g (18 mmól) p-amino-benzoesav-észter, 1 g (kb. 9 mmól) bróm-cián és 80 ml szén-tetraklorid elegyét 6 órán át 85°-ra, majd még 2 órán át 110°-ra hevítjük. Lehűlés után az oldószer felett viszkózus olajos fázis úszik. Az alsó fázisról az oldószer ledesztillálásával 14,3% p-amino-benzoésav-észtert nyerünk vissza. A felső, olajos fázist 15 ml alkoholban oldjuk és 2—3 ml tömény NH_4OH-oldattal meglúgosítjuk: néhány perc múlva kristályleválás indul meg. Termelés: 2,0 g (36,5%**), többszöri alkoholos kristályosítás után az op.: 203—6°.

Analízis ($C_{19}H_{21}N_3O_4$, 355,4):
Számított: C: 64,21%, H: 5,96%, N: 11,83%
Talált: C: 64,33%, H: 5,81%, N: 11,91%

** A ténylegesen reagált észterre számítva.

Ugyanez a termék képződik akkor is, ha a reagensek mólarányát megfordítjuk, 132°-on viszont már csak kátrány keletkezik.

Hidroxiltartalmú oldószerben vagy aminok jelenlétében dolgozva, a p-amino-benzoesavészter változatlanul visszanyerhető.

N-2-(p-Karbetoxi-fenil)-glikociamidin (VI, R′ = H, R = p-$C_2H_5OOC-C_6H_4-$)

1,3 g (11,6 mmól) 2-tiohidantoint 25 ml dimetil-formamidban 24 órán át állni hagyunk 0,9 ml (14,3 mmól) metil-jodiddal, majd 3 ml piridin hozzáadásával 7-es p_H-ig semlegesítünk és az elegyet 1,92 g (12 mmól) p-amino-benzoesavészter hozzáadása után 1 $^1/_2$ órán át forraljuk (merkaptánfejlődés!). A barna oldatból lehűléskor fekete kristályok válnak ki, melyeket leszívatás után alkohollal mosunk és dimetil-formamidból kristályosítunk át (vö. 1. táblázattal).

Összefoglalás

Aromás aminok S-metil-2-tiohidantoinnal (IX) N-2-aril-glikociamidinokká, bróm-cián, majd klór-acetamid egymást követő behatására N-1-aril-glikociamidinokká alakulnak.

A p-amino-benzoesav bróm-ciánnal a XVII N-cián származékot adja, mely N,N-diszubsztituált cián-amidokká (XVIIIa—c) alkilezhető. A p-amino-benzoésav*észter* bróm-ciánnal N,N′-bisz-(p-karbetoxi-fenil)-guanidinná (XX) alakul.

Hydantoine, Thiohydantoine, Glykocyamidine, XV. Zum Verlauf der Hoegberg—Adamsschen Glykocyamidin-Synthese, I. *K. Lempert* und *J. Breuer*

Aromatische Amine liefern mit S-Methyl-2-thiohydantoin (IX) N-2-Aryl-glykocyamidine, bei der successiven Einwirkung von Bromcyan und Chloracetamid die N-1-Aryl-Isomeren derselben.

p-Amino-benzoesäure gibt mit Bromcyan das N-Cyan-Derivat XVII, welches sich zu N,N-disubstituierten Cyanamiden (XVIIIa—c) alkylieren lässt. p-Amino-benzoesäure-*ester* wird durch Bromcyan in N,N′-Bis-(p-carbäthoxy-phenyl)-guanidin (XX) überführt.

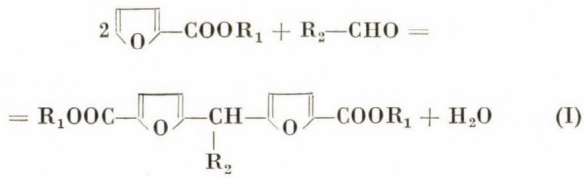
Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke és a Magyar Tudományos Akadémia Kísérleti Orvostudományi Intézete Kórélettani Osztálya.

Érkezett: 1962. XI. 28.

Adatok a furánkarbonsav-észterek és aldehidek kondenzációs reakcióinak vizsgálatához

DÉCSEI LAJOS, ZSADON BÉLA és REICHMANN GYÖRGYI

Dinelli és *Marini*[1, 2, 3] furánkarbonsav-etilésztert tömény kénsavas közegben alacsony hőfokon (0—20°) formaldehiddel kondenzáltatva bisz(5-karbetoxi-2-furil)-metánt állított elő (I: $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$).

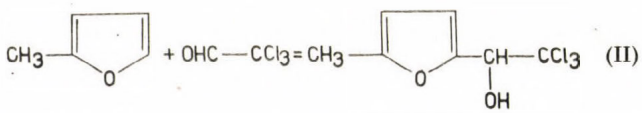


(I)

Fentiekhez hasonlóan furánkarbonsav-etilészterből és acetaldehidből kiindulva 1,1-bisz(5-karbetoxi-2-furil)-etánhoz jutottak (I: $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_3$). A fenti észterek elszappanosításával a megfelelő dikarbonsavakat nyerték, melyek közül az 1,1-bisz(5-karboxi-2-furil)-etánt *Dinelli* és *Mostardini*[4] közvetlenül furánkarbonsavból és acetaldehidből is előállította (I: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$).

Furánkarbonsav-etilésztert kénsavas közegben, kb. 70°-on klorállal reagáltatva 2 mól észter és 1 mól klorál kondenzációjával *Dinelli* és *Carbotti* 1,1-bisz(5-karbetoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etánt (I: $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = Cl_3C$) állított elő[5].

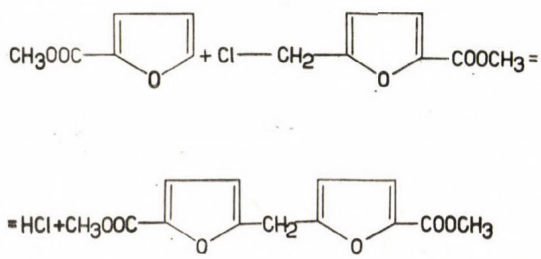
Willard és *Hamilton*[6] hasonló módon 1,1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etánt állított elő furánkarbonsav-metilészter és klorál kondenzáltatásával (I: $R_1 = CH_3$, $R_2 = Cl_3C$). Figyelemre méltó, hogy kevésbé reakcióképes furánszármazékokat és klorált (1 : 1 mólarányban) reagáltatva triklór-etanol-származékokat nyertek. Pl. klorálból és metil-furánból 1-(5-metil-2-furil)-2,2,2-triklór-etanolt állítottak elő (II).



(II)

Dinelli és munkatársai, valamint *Willard* és *Hamilton* munkáit reprodukálva, eredményeink igazolták megállapításaik helyességét.

Fentieken kívül furánkarbonsav-metilészterből acetaldehiddel 76,5%-os kitermeléssel előállítottuk az 1,1-bisz(5-karbometoxi-2-furil)-etánt (I : $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$), formaldehiddel pedig



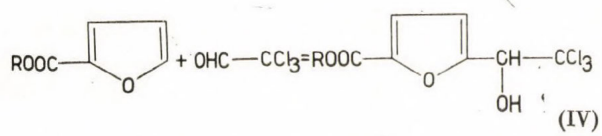
(III)

[1] *D. Dinelli:* Gazz. Chim. Ital., 67. 312—17. 1937.
[2] *D. Dinelli, G. B. Marini:* Gazz. Chim. Ital., *67.* 417. 1937.
[3] *D. Dinelli, G. B. Marini:* Gazz. Chim. Ital., *71.* 117. 1941.
[4] *D. Dinelli, R. Mostardini:* Ital. P. 453. 572. 1949.
[5] *D. Dinelli, S. Carbotti:* Ann. Chim. (Roma), *41.* 391. 1951.
[6] *J. R. Willard, C. S. Hamilton:* J. Amer. Chem. Soc., *73.* 4805. 1951.

44,9%-os kitermeléssel a bisz(5-karbometoxi-2--furil)-metánt. Utóbbi vegyületet 67,5%-os kitermeléssel előállítottuk furánkarbonsav-metilészterből 5-klórmetil-2-furánkarbonsav-metilészterrel is, $ZnCl_2$ jelenlétében végrehajtott kondenzáció útján (III).

Az észterek elszappanosításával megfelelő ismert[1, 2, 3] dikarbonsavakhoz jutottunk.

Furánkarbonsav-észterek és klorál kondenzációját alacsonyabb hőfokon végrehajtva azt tapasztaltuk, hogy a kondenzáció részlegesen és csak az első lépésig megy végbe: 1 mól furánkarbonsav-észter és 1 mól klorál kondenzációjával a megfelelő triklór-etanol-származékok keletkeznek (IV).

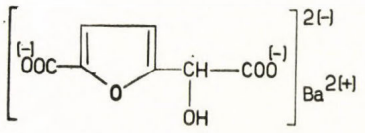


(IV)

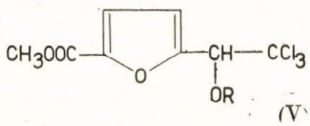
2 mól furánkarbonsav-etilészter: 1,2 mól klorál arány esetén, a kondenzációt 20°-on, 1,5 óra alatt végezve, a kiindulási észter 66,5%-át visszakaptuk. A reakcióban részt vett furánkarbonsav--etilészter 71,5%-a 1-(5-karbetoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etanollá alakult (IV: R = C_2H_5).

Hasonló körülmények között, de 1:1 mólarányt alkalmazva etilészterrel 51,8%-os, metilészterrel 51,4%-os kitermeléssel nyertük ugyanezt, illetve az ennek megfelelő (IV : R = CH_3) terméket.

A kapott termékek szerkezetének bizonyítására az analitikai vizsgálatokon kívül elkészítettünk néhány származékot is: elszappanosítással a 2-(5--karboxi-2-furil)-2-oxi-ecetsav Ba-sóját (Va) benzoilezéssel az 1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2-tri. klóretil-benzoátot (Vb) és acetilezéssel az 1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2triklór-etil-acetátot (Vc)-



a)



(V)

b) R=C_6H_5—CO—

c) R= CH_3—CO—

A triklór-etanol-származékok elszappanosításával nyert sók savas hidrolízise nem vezetett egységes termékhez: a feltételezett szabad sav minden bizonnyal bomlást szenvedett.

Ez úton mondunk hálás köszönetet *Gerecs Árpád* akadémikusnak, hogy munkánkat figyelemmel kísérte és tanácsaival segítette.

Kísérleti rész

Bisz(5-karbometoxi-2-furil)-metán (III)

a) *Furánkarbonsav-metilészter és formaldehid kondenzációja*

6,3 g (0,05 mól) furánkarbonsav-metilésztert 21 ml tömény kénsavban oldottunk 10°-on. A hőmérsékletet 10°-on tartva, keverés közben 15 perc alatt az oldathoz adagoltunk 0,75 g (0,025 mól) formaldehidet, paraformaldehid formájában. A keverést fél órán át folytattuk. A keletkezett barna színű oldatot ezután jégre öntöttük, és a kivált barna, olajos csapadékot benzollal extraháltuk. A benzolos oldatot szárítás és szűrés után desztillálva frakcionáltuk. Visszanyertünk 0,78 g furánkarbonsav-metilésztert (77°/16 torr) és ledesztilláltunk 2,60 g főpárlatot. Kitermelés (furánkarbonsav--metilészterre számítva): 44,9%.

A főpárlat halványsárga színű, viszkózus olaj, forrpontja 0,75 torr nyomáson 195°; állás közben kristályosodott. Abszolút etanolból átkristályosítva op.: 120—122°.

Analízis ($C_{13}H_{12}O_6$, 264,23):
Számított szappanszám: 425
Talált szappanszám: 441

A terméket alkoholos kálium-hidroxiddal elszappanosítva 67%-os kitermeléssel az ismert[1] bisz(-5-karboxi-2-furil)--metánhoz jutottunk.

b) *5-Klórmetil-2-furánkarbonsav-metilészter és furánkarbonsav-metilészter kondenzációja*

6,30 g (0,05 mól) furánkarbonsav-metilészterben 8,00 g (0,045 mól) 5-klórmetil-2-furánkarbonsav-metilésztert oldottunk. Az oldathoz 1,5 g vízmentes $ZnCl_2$-ot adtunk, és szobahőfokon 6 órán át állni hagytuk, miközben lassú áramban száraz nitrogéngázt buborékoltattunk át a fejlődő sósav eltávolítása végett. 6 óra után az oldatot 50 ml benzollal hígítottuk, savmentesre mostuk, megszárítottuk (Na_2SO_4) és desztillálással frakcionáltuk. Visszanyertünk 4,40 g 5-klórmetil-2-furánkarbonsav-metilésztert és 3,9 g furánkarbonsav-metilésztert. Főpárlat 3,40 g bisz(5-karbometoxi-2--furil)-metán. Kitermelés (az átalakult furánkarbonsav--metilészterre számítva): 67.5%. Szappanszám: 425; op. (absz. etanolból átkristályosított anyag): 121°.

1,1-Bisz(5-karbometoxi-2-furil)-etán (I, $R_1 = R_2 = CH_3$)

18,9 g (0,15 mól) furánkarbonsav-metilésztert 63 ml tömény kénsavban 5,15 ml (0,093 mól) acetaldehiddel kondenzáltunk, az 1. kísérletnél leírt módon. A reakcióelegy frakcionálása során visszanyertünk 1,78 g furánkarbonsav--metilésztert. A főpárlat (14,45 g halványsárga olaj) állás közben kristályosodott. Kitermelés: 76,5%. A főpárlat forrpontja 0,4 torr nyomáson: 182°. Op. (75%-os metanolból átkristályosítva): 83—84°.

Analízis ($C_{14}H_{14}O_6$, 278,25):
Számított szappanszám: 403,6
Talált szappanszám: 408,3

Az észter elszappanosítása útján nyert dikarbonsav azonos volt az ismert (4) 1,1-bisz(5-karboxi-2-furil)-etánnal.

1-(5-Karbetoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etanol (IV, R = C_2H_5)
a) 14,0 g (0,1 mól) furánkarbonsav-etilésztert 30 ml tömény kénsavban oldottunk és az oldat hőmérsékletét 20°on tartva, 1 óra alatt, keverés közben hozzáadagoltuk 10 g (0,06 mól) klórálhidrát 15 ml tömény kénsavval készült oldatát. További 1/4 órás keverés után a reakcióelegyet jégre öntöttük, majd a kivált olajat benzollal extraháltuk. A benzolos oldatot vízzel kimosva és megszárítva, desztillálással frakcionáltuk. Visszanyertünk 9,31 g furánkarbonsav-etilésztert. A főpárlat (6,88 g, halványsárga olaj) állás közben kristályosodott.

A furánkarbonsav-etilészterre számított kitermelés 23,9%.

A főpárlat forrpontja 1 torr nyomáson 180[1]. Op. (benzinből átkristályosítva): 95—96°.

Analízis ($C_9H_9O_4Cl_3$, 287,5):
Számított: szappanszám: 976,6, Cl: 37,05%
Talált: szappanszám: 974, Cl: 36,26%
Mólsúly (Rast): 282

b) 28,0 g (0,20 mól) furánkarbonsav-etilészter és 40,0 g (0,24 mól) klórálhidrát kondenzációjának eredményeként 32,3 g főpárlatot nyertünk, melyet 100 ml 50%-os etanolból átkristályosítva 29,8 g tiszta, kristályos termékhez jutottunk. Kitermelés (furánkarbonsav-etilészterre számítva): 51,8%

2-(5-Karboxi-2-furil)-2-oxi-ecetsav Ba-*sója* (Va)

8,62 g (0,03 mól) etilésztert 900 ml telített $Ba(OH)_2$-oldattal rázattunk, szobahőfokon, 5 órán át. A kivált fehér kristályos csapadékot szűrés és mosás után exszikkátorban,

$CaCl_2$ fölött súlyállandóságig szárítottuk. Nyert bárium só: 8,80 g (91,2%), bárium tartalma: 44,44% (számított: 42,75%), klórt nem tartalmaz.

1-(5-*Karbometoxi*-2-*furil*)-2,2,2-*triklór-etanol* (IV, R = CH_3)

12,6 g (0,1 mól) furánkarbonsav-metilésztert 25 ml tömény kénsavban oldva 16,55 g (0,1 mól) klorálhidráttal (melyet 25 ml tömény kénsavas oldat formájában adagoltunk) kondenzáltunk. A reakció kivitelezése és az elegy feldolgozása a megfelelő etilészter előállítására végzett kísérletnél leírtakkal azonos módon történt.

A főpárlatként kapott termék (15,38 g sárga színű olaj) állás közben kristályosodott. $Fp._{0,4}$: 147—8°. 50 ml 50%-os etanolból átkristályosítva 14,06 g tiszta terméket kaptunk. Op.: 109—110°. Kitermelés (furánkarbonsav-észterre számítva): 51,4%.

Analízis ($C_8H_7O_4Cl_3$, 273,5):
Számított: szappanszám: 1002, Cl: 38,90%
Talált: szappanszám: 987, Cl: 36,92%

1-(5-*Karbometoxi*-2-*furil*)-2,2,2-*triklór-etil-acetát* (Vc)

27,35 g (0,1 mól) 1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etanolt 250 ml ecetsavanhidridben feloldottunk, majd 125 ml absz. piridint hozzáadva 4 órán át forró vízfürdőn melegítettük. Lehűlés után a reakcióelegyet jégre öntöttük. Olaj vált ki, mely állás közben kristályosodott. A nyersterméket 50 ml absz. etanolból átkristályosítottuk. A tiszta termék: 28,95 g (91,6%). Op.: 73°.

Analízis ($C_{10}H_9O_5Cl_3$, 315,57):
Számított: szappanszám: 1007, Cl: 33,75%
Talált: szappanszám: 1007, Cl: 33,45%

1-(5-*Karbometoxi*-2-*furil*)-2,2,2-*triklór-etil-benzoát* (Vb)

2,735 g (0,01 mól) 1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etanolt 20 ml absz. piridinben oldottunk, majd 1,55 g (0,011 mól) benzoil-kloridot csepegtettünk hozzá keverés közben. A hőmérséklet eközben 40°-ig emelkedett. A keverést 1 órán át, szobahőfokon folytattuk, majd a reakcióelegyet 1 napig állni hagytuk. Ezután 100 ml vízzel összeráztuk, és a kivált anyagot éterrel extraháltuk. Az éteres oldatot 0,1 n sósavval, majd vízzel kimostuk, megszárítottuk és szűrés után bepároltuk. A maradékot 5,0 ml absz. etanolból átkristályosítottuk. A tiszta termék: 3,65 g (94,0%). Op.: 91—92°.

Analízis ($C_{15}H_{11}O_5Cl_3$, 387,59):
Számított: szappanszám: 868, Cl: 27,48%
Talált: szappanszám: 864, Cl: 27,56%

Összefoglalás

Furánkarbonsav-metilésztert tömény kénsavas közegben formaldehiddel, illetve acetaldehiddel kondenzálva bisz(5-karbometoxi-2-furil)-metánt, illetve 1,1-bisz(5-karbometoxi-2-furil)-etánt állítottunk elő. A bisz(5-karbometoxi-2-furil)-metánt furánkarbonsav-metilészter és 5-klórmetil-2-furánkarbonsav-metilészter kondenzációjával is előállítottuk.

Furánkarbonsav-észterek és klorál kondenzációját vizsgálva megállapítottuk, hogy tömény kénsavas közegben, 20°-on a kondenzáció termékei nem azonosak a *D. Dinelli* és *S. Carbotti*, valamint *J. R. Willard* és *C. S. Hamilton* által magasabb hőmérsékleten előállított vegyületekkel. Furánkarbonsav-észtereket klorállal kondenzálva előállítottunk 1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etanolt, valamint 1-(5-karbetoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etanolt. E termékekből elkészítettük a 2-(5-karboxi-2-furil)-2-oxi-ecetsav Ba-sóját, valamint az 1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etil-acetátot és az 1-(5-karbometoxi-2-furil)-2,2,2-triklór-etil-benzoátot.

Beiträge zur Untersuchung der Kondensationsreaktionen von Furancarbonsäureestern und Aldehyden. *L. Décsei, B. Zsadon* und *Gy. Reichmann*

Durch Kondensation von Furancarbonsäuremethylester und Formaldehyd, bzw. Acetaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure haben wir bis-(5-Carbomethoxy-2-furyl)-methan, bzw. 1,1-bis-(5-Carbomethoxy-2-furyl)-äthan hergestellt. Bis-(5-Carbomethoxy-2-furyl)-methan wurde auch durch Kondensation von Furancarbonsäure-methylester und 5-Chlormethyl-2-furancarbonsäure-methylester gewonnen.

Die Hauptprodukte, die durch Kondensationsreaktionen von Furankarbansäureestern und Chloral in konzentrierter Schwefelsäure bei 20° C gewonnen wurden, waren nicht identisch mit denen, die durch von *J. R. Willard* und *C. S. Hamilton*[5] bei höherer Temperatur durchgeführte Kondensation hergestellt wurden. Wir haben die folgenden Hauptprodukte gewonnen: 1-(5-Carbomethoxy-2-furyl)-2,2,2-trichlor-äthanol, 1-(5-Carbethoxy-2-furyl)-2,2,2-trichlor-äthanol. Durch Verseifung, bzw. Acetylierung und Benzoylierung wurden auch die folgenden Derivate hergestellt: Barium-salz von 2-(5-Carboxy-2-furyl)-2-oxy-essigsäure, 1-(5-Carbomethoxy-2-furyl)-2,2,2-trichlor-äthylacetat, 1-(5-Carbomethoxy-2-furyl)-2,2,2-trichlor-ethylbenzoat.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai-Technológiai Tanszéke
Érkezett: 1962. XII. 7.

Könyvismertetés

Szekeres Gábor: Üzemi vegyészek kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó Vállalat, Budapest, 1962.

Ennek az 1121 oldalas kézikönyvnek a címe nem fejezi ki világosan a tartalmat, mert ez a műszaki irodalmunkban hézagpótló könyv *műszaki kézikönyve* az üzemi vegyésznek. Ez világosan tükröződik a főfejezetek címéből is:

A) Mértékegységek, átszámítási táblázatok. B) Vegyi üzemek energiaellátása. C) A vegyipar szerkezeti anyagai. D) A szerelés és karbantartás segédanyagai. E) Gépelemek és vegyi üzemek általános gépei. F) Vegyi üzemek szerelése, karbantartása. G) Vegyi üzemek épületei, út- és iparvágányhálózatai. H) Vegyi üzemek vízellátása és szennyvizeinek tisztítása. I) Vegyi anyagok tárolása és raktározása. K) Vegyi üzemek tűzrendészete.

A könyv tartalmának sokrétűségéből következik, hogy *Szekeres Gábor* főszerkesztőn kívül 5 szerkesztő, 24 szerző és 10 lektor vett részt a munkában.

A könyvet azzal a céllal írták meg, hogy általa az üzemi vegyész konkrét gyakorlati segítséget kapjon olyan műszaki területeken, melyek a vegyipari termeléssel szorosan összefonódnak. Mint az előszóban is leszögezi a főszer-

kesztő, a könyv nem a tervezés céljait szolgálja, hanem azt a műszaki ismeretanyagot adja, amire az üzemi vegyésznek termelő munkája során van szüksége.

Ez a célkitűzés megérdemel egy ilyen terjedelmű kézikönyvet. Ha a műszaki berendezések megtervezése és kivielezése általában csak kismértékben feladata is az üzemi vegyésznek, ismernie kell azokat olyan alapossággal, hogy helyesen tudja őket használni, a hibákat észrevegye és fejlesztés, átalakítás vagy új létesítmények esetében meg tudja magát értetni a gépész-, építész- stb. mérnökkel. Egyrészt ezekhez nyújt segítséget a könyv. — Ezen túlmenően az olyan fejezetek tartalma, mint „A vegyipar szerkezeti anyagai", „Vegyi anyagok tárolása és raktározása", „Vegyi üzemek tűzrendészete", már annyira szorosan kapcsolódik az üzemi vegyész tevékenységéhez, hogy számára ez az ismeretanyag a szó szoros értelmében nélkülözhetetlen.

A kitűzött cél elérése érdekében a leíráson, ismertetésen túlmenően ott, ahol arra szükség van, megtalálhatók a gyakorlatilag felhasználható összefüggések egyszerű képletek vagy grafikonok formájában. Ezeknél sokkal nagyobb számban (418) szerepelnek táblázatok, melyek vagy számszerű összefüggéseket vagy egy szűkebb területen jellemzőket és gyakorlati útmutatásokat tartalmaznak. Mondanivalójukat világos, jól érthető ábrákkal szemléltetik a szerzők. A könyv nyelvezete világos és tömör, a szerzők mondanivalójukat határozott, félre nem érthető formában közlik. A könyv nyomdatechnikailag is kifogástalan, a kiadó is jó munkát végzett.

Az eddig elmondottakkal is azt kívántam kifejezésre juttatni, hogy a szerkesztők, szerzők, lektorok és a kiadó jó szolgálatot tettek azzal, hogy ezt a könyvet piacra hozták. Mivel az iparban szerzett személyes tapasztalataim alapján is tudom, hogy az üzemben milyen sokféle feladattal találja magát szemben a vegyész, különösen hasznosnak és értékesnek tartom ezt a könyvet. Bizonyos vagyok benne, hogy nagy sikere lesz, sokan fogják használ venni és nagymértékben hozzá fog járulni ahhoz, hogy üzemi vegyészeink az eddigieknél szélesebb körű ismeretek birtokában végezzék munkájukat.

Gerecs Árpád



Szilikonolajok
hidraulikus rendszerek részére, leválasztóanyagok a műanyag feldolgozásánál, hőátadó közegek stb

Szilikonpaszták
leválasztási folyamatokhoz, villamos szigetelő anyagokként stb.

Szilikon kenőanyagok
golyós- és görgőscsapágyak részére, magas és alacsony hőmérsékleten való alkalmazásra

Szilikon habzásgátló szerek
vizes és nem vizes rendszerek habtalanításához

Szilikon impregnálószerek
bőrök, falszerkezetek, papír és textiliák részére

Szilikongyanták
nagy hőállóságú bevonatokhoz, szerves lakkanyagokkal való kombinációkhoz, villamos szigetelő lakként stb.

Szilikongumik
melegen vulkanizált, öntött és fröccsöntött alkatrészek számára

Szilikonkaucsuk
hidegen vulkanizált, rugalmas öntőformák előállításához, rugalmas tömítő- és beágyazó anyagként való alkalmazásra

Tanácsainkkal és nyomtatványainkkal mindenkor szívesen állunk rendelkezésére

WACKER-CHEMIE GMBH
MÜNCHEN 22, Postfach 1
Német Szövetségi Köztársaság

TÁPSZEREK:

Novomalt
Zamako kék
Zamako sárga

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER és TÁPSZERGYÁR
BUDAPEST X. KERESZTÚRI ÚT 30.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT:

BUDAPEST XVII.
(Rákoskeresztúr)
CINKOTAI ÚT 26. SZÁM
Telefon: 148—506, 341—500

TELEP:

BUDAPEST IV.
(Újpest)
VÁCI ÚT 71. SZÁM
Telefon: 292—910

GYÁRTMÁNYAINK:

Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószer alapanyagok (zsíralkohol-szulfátok, alkil-szulfonát, alkil-benzol-szulfonát)

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. augusztus

Szintetikus lineáris polimerek, XII.

Polimerhomológ vegyületek törésmutatójának változása a molekulanagysággal*

GÉCZY ISTVÁN

Előző közleményemben[1] kimutattam, hogy polimerhomológ vegyületek fajlagos refrakciója és molekulasúlya között a következő összefüggés áll fenn:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=\frac{a}{M}+b \qquad (1)$$

ahol n a törésmutató, d a sűrűség, M a molekulasúly, a és b az egyes polimerhomológ sorokra jellemző állandók, melyek közül az első a végcsoportokra, a második a közbenső lánctagokra jellemző. Kimutattam továbbá, hogy a b állandó értéke a közbenső lánctagként szereplő atomok kötési refrakciójának és atomsúlyának hányadosával egyenlő és számítással is pontosan meghatározható. Az a állandó értéke hasonló alapon szintén meghatározható, de jóval pontatlanabbul, ezért célszerűbb az egyes polimerhomológ sorokra a értékét közvetlenül mérésekkel meghatározni. A b értéke, mint az ennek alapján várható volt, olyan polimerhomológ soroknál, melyek csak végcsoportjaikban különböznek, azonosnak adódott. Kimutattam továbbá, hogy ez az összefüggés — megfelelő kísérleti körülmények mellett — makromolekulák molekulasúly-meghatározási módszerévé fejleszthető ki. Mint látható, az egyenlet két állandót és két mérendő mennyiséget tartalmaz.

Smittenberg és *Mulder*[2] paraffinok törésmutatója és molekulanagysága közt olyan összefüggést állított fel, amelyben a sűrűség ugyan nem szerepel, egyenletük azonban három állandót tartalmaz:

$$n=n_\infty+\frac{a}{p+b} \qquad (2)$$

ahol n a vizsgált paraffin törésmutatója, n_∞ a törésmutató értéke végtelen nagy szénatomszámú paraffin esetén, p a vizsgált paraffin szénatomjainak a száma, a és b pedig állandók.

Vizsgálati rész

Az előző közleményben[1] megadott levezetésben lényegileg kimutattam, hogy az ún. additív sajátságok kapcsán hasonló összefüggéseknek kell létezniük a molekulasúly és egyes fizikai-kémiai jellemzők között.** Ilyen additív sajátság az *Eisenlohr*[3–6] által definiált molekuláris törésmutató is, amely alifás és hidroaromás (cikloparaffin) vegyületekre additív módon nyerhető a molekulát felépítő atomokra jellemző értékekből. Aromás vegyületekre vonatkozólag — mint azt *Auwers* kimutatta[7] — kevésbé megbízható.

A moláris törésmutató értéke — per definitionem — Mn_D^{20}. Hátránya, hogy meghatározásához a törésmutatót pontosan beállított hőmérsékleti körülmények közt kell mérni, azonkívül elméletileg sincs úgy megalapozva, mint a Lorentz—Lorenz-féle refrakciós formula. A moláris törésmutató additív volta következtében az idézett levezetés[1] nyomán — ad analogiam mutatis mutandis — polimerhomológ sorok egyes tagjainak törésmutató értéke és molekulasúlya között a következő összefüggésnek kell érvényesnek lennie:

$$n_D^{20}=\frac{a}{M}+b \qquad (3)$$

ahol n_D^{20} a 20 C°-on mért törésmutató, M a molekulasúly, a a végcsoportokra, b pedig a közbenső lánctagokra jellemző állandók, amelyek értéke azonban a hőmérséklettől nem független. Ez az egyenlet a törésmutatón kívül — szemben *Smittenberg* és *Mulder* egyenletével — csak két állandót tartalmaz.

Az egyenlet érvényességének igazolásához az idézett közleményben[1] összegyűjtött adatokat használtam fel (l. 2. táblázat), kivéve a paraffinszénhidrogénekét. Ezek helyett az időközben 20 C°-ra vonatkozó öt tizedes pontosságig összegyűjtött értékeket[8] használtam. Ezek az adatok az egyenlet érvényességét teljes mértékben alátámasztották.

A mért törésmutató értékeket a molekulasúly reciprokának függvényében ábrázolva paraffinok,

* Előadva 1962. aug. 24-én a Magyar Kémikusok Egyesületének veszprémi vegyészkonferenciáján.

[1] *Géczy I.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *34*. 333. 1962.

[2] *J. Smittenberg, D. Mulder*: Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, *67*. 813. 1948.

** Erre vonatkozó részletes közlemények összeállítása folyamatban van.

[3] *F. Eisenlohr* und *E. Wöhlisch*: Ber., *53*. 1746. 1920.

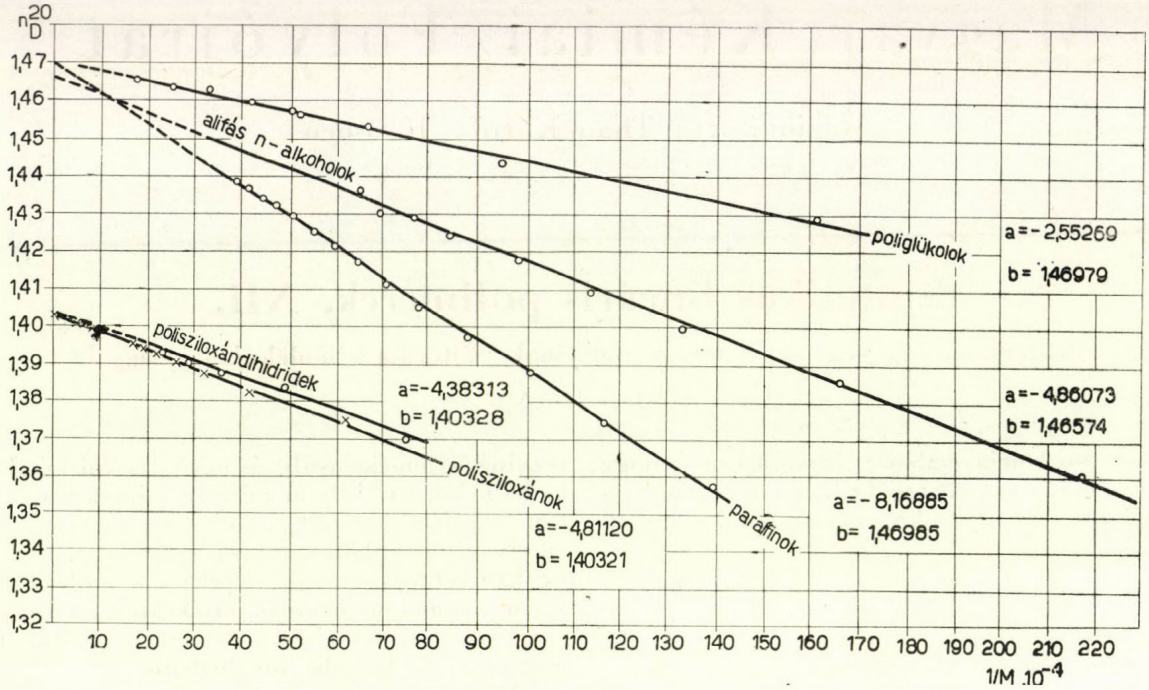
[4] *F. Eisenlohr*: Ber., *53*. 2053. 1920.

[5] *F. Eisenlohr*: Ber., *54*. 299. 1921.

[6] *F. Eisenlohr* und *L. Schulze*: Ber., *57*. 1808. 1924.

[7] *K. v. Auwers* und *H. Kolligs*: Ber., *55*. 21. 1922.

[8] *B. M. Тамевский*: Физико — химические свойства индивидуальных уггеводородов. Гостоптехиздат. Москва. 1960.



1. ábra

A törésmutató változása a molekulasúly reciprokának függvényében paraffinok, n-alkoholok, poli(etilén-oxidok), polisziloxánok és polisziloxándihidridek esetén. (A polisziloxánok törésmutató értékei 25 C°-ra vonatkoznak)

n-alkoholok, polisziloxánok, polisziloxándihidridek és poli(etilén-oxidok) esetén mutatja az 1. ábra. Az $n_D^{20} = \frac{a}{M} + b$ egyenlet állandóinak az egyes — vizsgált — polimerhomológ sorokra vonatkozó — a legkisebb hibanégyzetek elve alapján számított — legvalószínűbb értékeit a hozzátartozó meghatározási pontossággal az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Az $n_D^{20} = \frac{a}{M} + b$ *egyenlet állandóinak a legkisebb hibanégyzetek elve alapján kiszámított legvalószínűbb értékei és a hozzájuk tartozó közepes hiba*

	a	$\pm \Delta a$	b	$\pm \Delta b$
Paraffinok	−8,16885	0,06256	1,46985	0,00051
n-Alkoholok	−4,86073	0,87201	1,46574	0,00094
Poli(etilén-oxidok)	−2,55269	0,06688	1,46979	0,00049
Polisziloxánok	−4,81120	0,08138	1,40321	0,00019
Polisziloxándihidridek	−4,38313	0,30986	1,40328	0,00143

Az n-alkoholok állandóinak kiszámításakor a metilalkoholt, — mint a sorozat első tagját — nem vettem figyelembe (l. erre vonatkozólag a [3] idézetet).

Az így nyert állandók alapján az egyenlet segítségével kiszámított és a ténylegesen mért törésmutató értékek a 2. táblázatban láthatók. Az eltérés a két érték között, — a vizsgált ötven eset közül hét esettől eltekintve — a negyedik tizedesjegynél kezdődik.

A nyert eredmények értékelése

Mint látjuk, polimerhomológ sorok egyes tagjainak törésmutatója és molekulasúlya közt a (3) összefüggés érvényes. Ez az egyenlet — szemben *Smittenberg* és *Mulder* egyenletével[2] — egyrészt már két állandó segítségével is jól leírja a paraffinok törésmutatójának a molekula nagyságával történő változását, másrészt — mint látható — polimerhomológ sorokra is kiterjeszthető. Az egyenlet levezethető — hasonló módon, mint az a fajlagos refrakcióra vonatkozó egyenletnél történt[1] — abból a tényből kiindulva, hogy az *Eisenlohr* által definiált moláris törésmutató[3–6] is additív sajátság. Az egyenletben szereplő b állandó a törésmutató értéke végtelen nagy molekulasúlyú vegyület esetén (megfelel a Smittenberg és Mulder-féle egyenletben[2] szereplő n_∞ értéknek).

Mint az 1. táblázatból látható, hasonlóan a fajlagos refrakcióra vonatkozó egyenlethez, b értéke elvileg azonos azoknál a polimerhomológ soroknál, melyek közbenső tagjai megegyeznek [paraffinok és n-alkoholok, polisziloxánok és polisziloxándihidridek]: tehát b értékében a közbenső lánctagok szerepe jut kifejezésre. A b értéke elvileg — hasonló módon, mint a fajlagos refrakcióra vonatkozó formulánál lehetséges — számítással is meghatározható, a közbenső lánctagra vonatkozó moláris törésmutató értékek összegének és a lánctagokat felépítő atomok molekulasúlyának hányadosaként. Ennek azonban a gyakorlatban az a nehézsége, hogy míg az egyes kötési refrakciókra vonatkozóan sokrétű és megbízható adatokkal rendelkezünk, addig a vonatkozó moláris törésmutató értékek meglehetősen hiányosak és

2. táblázat

A törésmutatók összehasonlítása az $n_D^{20} = \frac{a}{M} + b$ *egyenlet alapján számított törésmutató értékekkel*

Paraffinok			n-Alkoholok			Poli(etilén-oxidok)			Polisziloxánok			Polisziloxándihidridek		
Ms.	n_D^{20}		Ms.	n_D^{20}		Ms.	n_D^{20}		Ms.	n_D^{25}		Ms.	n_D^{20}	
	mért	számított		mért	számított		mért	számított		mért	számított		mért	számított
72	1,35745	1,35639	46	1,3614	1,3601	62	1,4295	1,4286	162	1,3748	1,3736	132	1,3695	1,3701
86	1,37486	1,37486	60	1,3853	1,3847	106	1,4438	1,4457	236	1,3822	1,3828	205	1,3840	1,3820
100	1,38764	1,38816	74	1,3992	1,4001	150	1,4531	1,4528	310	1,3872	1,3877	279	1,3870	1,3875
114	1,39743	1,39819	88	1,4099	1,4105	194	1,4567	1,4566	385	1,3902	1,3907	352	1,3902	1,3908
128	1,40542	1,40603	102	1,4178	1,4181	200	1,4572	1,4570	459	1,3922	1,3927	425	1,3929	1,3930
142	1,41189	1,41232	116	1,4245	1,4238	238	1,4593	1,4591	532	1,3940	1,3942			
156	1,41725	1,41749	130	1,4292	1,4284	300	1,4618	1,4613	607	1,3952	1,3953			
170	1,42152	1,42180	144	1,4310	1,4320	400	1,4636	1,4634	1 200	1,399	1,3992			
184	1,42560	1,42545	158	1,4368	1,4350	600	1,4653	1,4655	1 900	1,400	1,4007			
198	1,42892	1,42859							3 700	1,402	1,4019			
212	1,43188	1,43132							6 700	1,4030	1,4025			
226	1,43453	1,43370							11 300	1,4031	1,4028			
									15 800	1,4032	1,4029			
									19 000	1,4033	1,4030			
									26 400	1,4035	1,4030			

bizonytalanok. Ennek következtében ezt a módszert sokkal inkább érdemes fordítva alkalmazni: az összefüggést, illetőleg a rajta keresztül meghatározott b állandó értékét felhasználni arra, hogy segítségével az egyes kötésekre jutó moláris törésmutató értékeket kiszámítsák.

Így paraffinok esetén az *Eisenlohr* által a CH_2-re megadott értékből számított b állandó értéke: $\frac{20,56}{14} = 1,469$. A mérések útján meghatározott középérték: 1,468. Az eltérés mindössze: 0,001, amely jóval az *Eisenlohr* által megadott érték hibahatárán belül esik.

A CH_2-CH_2-O közbenső tag esetén *Eisenlohr* adataiból számított b érték: $\frac{64,09}{44} = 1,457$. A közvetlen mérések útján nyert b érték: 1,470. Az eltérés 0,013, több mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint az előző esetben és már a mérési hibahatáron kívül esik, de az O-re vonatkozó moláris törésmutató-inkrementum értékét *Eisenlohr* már meglehetősen nagy hibával tudta csak meghatározni. A nyert eredmények alapján az O-re vonatkozó pontosabbnak tekinthető érték:

$$1,470 \times 44 = 64,67; \quad \begin{array}{r} 64,67 \\ -41,12 \\ \hline 23,55 \end{array}$$

A $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ CH_3 \end{array}$ csoportra jutó moláris törésmutató érték:

$$1,403 \cdot 74 = 103,82$$

A H — moláris törésmutató értékére — hasonló meggondolással — $-2,51$ adódik.

A különböző atomokra jutó moláris törésmutató értékek az egyenlet b állandójából meghatározva, összehasonlítva az *Eisenlohr* által[3] meghatározott értékekkel, néhány esetre vonatkozólag láthatók a 3. táblázatban.

Az a állandó — hasonlóan a fajlagos refrakcióra vonatkozó formulához — a végcsoportokra jellemző. Miután az egyenlet csak egy mérendő mennyiséget tartalmaz — a törésmutatót — és ez

3. táblázat

Jelen munka alapján meghatározott, a különböző kötésekre jutó moláris törésmutató értékek összehasonlítva az Eisenlohr[3] által meghatározott értékekkel

	Eisenlohr[3]	Jelen munka
$-CH_2-$	20,56	20,56
$-H$	$-2,50$	$-2,51$
$-O-$ (éterkötés)	22,97	23,55
C (alifás, szek.)	25,55	25,59
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \vert \\ -Si-O- \\ \vert \\ CH_3 \end{array}$	—	103,82

viszonylag gyorsan, kényelmesen és igen pontosan mérhető, azért az összefüggés molekulasúly meghatározására felhasználhatónak látszik.

A továbbiakban meg fogjuk vizsgálni, hogy a nyert összefüggés milyen körülmények mellett alkalmazható makromolekulák molekulasúlyának meghatározására. A (3) összefüggést evégből átalakítva:

$$M = \frac{a}{b - n_D^{20}} \tag{4}$$

és ezt logaritmikusan differenciálva:

$$\frac{dM}{M} = \left|\frac{da}{a}\right| + \left|\frac{db}{b - n_D^{20}}\right| + \left|\frac{dn_D^{20}}{b - n_D^{20}}\right| \tag{5}$$

Mint a nyert da és a értékekből látható $\frac{da}{a} \cong 0,1$. Ennek következtében:

$$\frac{dM}{M} \cong \frac{|db| + |dn_D^{20}}{b - n_D^{20}} + 0,1 \tag{6}$$

A viszkozitásos molekulasúly-meghatározás hibáját ~20%-ra becsülhetjük. Becsüljük meg, hogy milyen molekulanagyságig lehet alkalmas a talált összefüggés molekulasúly-meghatározásra 20%-ot meg nem haladó hibával:

$$0{,}1 \cong \frac{db + dn_D^{20}}{b - n_D^{20}} \tag{7}$$

$$b - n_D^{20} \cong \frac{db + dn_D^{20}}{0{,}1} \tag{8}$$

Mivel dn_D^{20} értéke — a mérőműszer kellő megválasztásával — nagyságrenddel kisebbé tehető, mint a db, azért (8) számlálójában a dn_D^{20} a db mellett csak mint korrekciós faktor jelentkezik és elhanyagolható. Ekkor

$$b - n_D^{20} \cong \frac{db}{0{,}1} \tag{9}$$

Ha $db = 10^{-6}$, akkor $b - n_D^{20} = 10^{-5}$; ekkor (4)-ből

$$M \cong a \cdot 10^5 \tag{10}$$

Az előzők alapján látható, hogy ha a b állandó értékét hat tizedes pontossággal ismernénk és a törésmutatót hét tizedes pontossággal határoznánk meg, akkor az összefüggés alkalmas volna arra, hogy kb. 500 000-es molekulasúlyig 20%-nál nem nagyobb hibával lehessen használni molekulasúly meghatározására. Miután a jelenleg rendelkezésre álló adatokból számított b értékek hibája 10^{-4} nagyságrendű, azért az összefüggés az esetleges a és b állandók ismeretében jelenleg 20%-nál kisebb hibával csak 10^3—10^4 nagyságrendbe eső molekulasúlyú makromolekulák molekulasúlyának meghatározására alkalmas.

Az előzők alapján megvan tehát az elvi lehetősége annak, hogy pusztán a törésmutató meghatározása útján makromolekulák molekulasúlyát meg lehessen határozni. Ez annál inkább kívánatos, mert mint ismeretes, makromolekulák molekulasúlyát a gyakorlatban a makromolekula oldatán történő mérésekből eszközlik. Ennek a meghatározási módszernek az az elvi nehézsége, hogy a kísérletileg mért molekulasúly-adatok az oldószer—polimer kölcsönhatás szuperponálásával terheltek. Ez utóbbi kölcsönhatás nagysága külön sokszor meg sem határozható, és ez természetesen csökkenti e mérési módszerek pontosságát és alkalmazhatóságát.

A feltárt összefüggés kapcsán lehetőség nyílhat makromolekulák molekulanagyságának szilárd állapotban történő meghatározására is, amit eddig csak elektronmikroszkópos módszerrel sikerült elérni[9–10], de ez utóbbi módszer csak 10^6-nál nagyobb molekulasúlyok esetén alkalmazható, míg a leírt összefüggésen alapuló módszer éppen 10^3—10^5 nagyságrendű makromolekulák molekulasúly-meghatározására lenne alkalmas.

[9] *B. M. Siegel, D. H. Johnson* and *H. Mark*: J. Pol. Sci., *5*. 111. 1950.

[10] *A. G. Nasini, G. Ostacoli, G. Saini, G. Maldifassi, L. Tossarelli*: Ricerca Sci., Suppl., A *25*. 432. 1955.

Összefoglalás

Szerző az *Eisenlohr* által definiált[3–6] moláris törésmutató additív voltából kiindulva kimutatta, hogy polimerhomológ sorok egyes tagjainak törésmutatója és molekulasúlya közt a következő összefüggés áll fenn:

$$n_D^{20} = \frac{a}{M} + b$$

ahol n_D^{20} a törésmutató, M a molekulasúly, a és b a végcsoportokra, illetve az ismétlődő egységre jellemző állandók. Az egyes polimerhomológ sorok b értékeiből meghatározhatók az egyes — az ismétlődő egységben levő — atomcsoportokra jutó moláris törésmutató értékek. A talált összefüggés — megfelelő körülmények mellett — makromolekulák molekulasúlyának meghatározási módszerévé fejleszthető ki.

Synthetische lineare Polymere, XII. Die Änderung des Brechungsindices von polimerhomologen Verbindungen mit der Größe des Molekels. *I. Géczy*

Es wurde vom Verfasser mit Hilfe der Eigenschaft des von *Eisenlohr* definierten[3–6] molaren Brechungsvermögens festgestellt, daß zwischen dem Brechungsindex einzelner Glieder polimerhomologer Reihen und ihrem Molekulargewicht folgender Zusammenhang besteht:

$$n_D^{20} = \frac{a}{M} + b$$

wobei n_D^{20} der Brechungsindex, M das Molekulargewicht, a und b die Endgruppen, bzw. die Kettenglieder charakterisierende Konstante sind. Im Kenntnis des bWertes der einzelnen polimerhomologen Reihen können die — zu den Kettengliedern zugeordneten — molaren Brechungsinkremente bestimmt werden. Der erhaltene Zusammenhang kann — bei entsprechenden Verhältnissen — zur Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Makromolekeln entwickelt werden.

Budapest, Textilipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. X. 11.

Diffúzió egy halmaz szemcséinek pórusaiban

SASVÁRI GYÖRGY

Ha szemcsés halmazon gázt bocsátunk át abból a célból, hogy a gáz egy összetevője a szemcsék anyagával, azok belső felületén reagáljon, akkor a folyamat három egymást követő lépésben játszódik le. A reagáló gázösszetevő a gáztérből konvekció útján jut el a szemcsék felületére, innen diffúzió útján jut tovább a szemcse pórusaiban annak belsejébe, és végül a szemcsén belül reagál annak anyagával.

1. Felületi gázcsere

A konvekció következtében lejátszódó anyagátadás a felületi gázcsere segítségével jön létre.

A jelenséget egyetlen szemcsén vizsgáljuk. Ha a gömb alakúnak tekintett szemcse sugara R [m], a felületi gázcseretényező β [m/s], a reagáló gázösszetevő változó koncentrációja a gáztérben C'[m³/m³], a szemcse felületén C'_f [m³/m³], akkor a felületet az időegységben elérő w' [m³/s] összetevő-térfogat:

$$w' = 4\,R^2\,\pi\beta(C' - C'_f) \quad [\mathrm{m^3/s}] \tag{1}$$

A β felületi gázcseretényező ismert módon a Re és a Sc hatványszorzatai segítségével fejezhető ki. A felületi gázcserére értelmezett Nu_D-szám és a két fenti hasonlósági kritérium között az alábbi általános összefüggés áll fenn:

$$Nu_D = k\,Re^n\,Sc^m \tag{2}$$

Itt k arányossági tényező. A (2) képlet kifejtett alakja:

$$\frac{2\,\beta R}{D} = k\left(\frac{2\,Rv'}{\nu}\right)^n\left(\frac{\nu}{D}\right)^m \tag{3}$$

ahol v' m/s a gázelegy áramlási sebessége,
ν m²/s a gázelegy kinematikus viszkozitása
és D m²/s a diffúzióállandó.

A kis Re-számok tartományában *Kudrjasev*[1] mérései szerint a felületi gázcseretényező:

$$\beta = (2 + 0{,}33\,Re^{0{,}5})\,\frac{D}{2\,R} \quad [\mathrm{m/s}] \tag{4}$$

Miután a Sc-szám alig változik, a számszerű tényezőben szerepel. A (4) képlet a $Re < 400$ tartományban van érvényben.

Ha $Re > 500$, akkor *Mac Adams*[2] adata szerint a felületi gázcseretényező:

$$\beta = 0{,}33\,Re^{0{,}6}\,\frac{D}{2\,R} \quad [\mathrm{m/s}] \tag{5}$$

Mindkét idézett mérés a hőátadási tényezőre vonatkozott. Ha azonban a hőmérséklet-vezetési tényezőből és a diffúzióállandóból alkotott hányados, a Lewis-szám, közel áll az egységhez, akkor a hőátadásra értelmezett Nu és a felületi gázcserére értelmezett Nu_D megegyezik és a (4), illetve (5) képlet közvetlenül felhasználható a felületi gázcseretényező számításához. A hőátadási tényező képletében szereplő $\lambda/2\,R$ hányadost természetesen a $D/2\,R$ hányadossal kell helyettesíteni. λ itt a hővezetési tényező, kcal/ms C° egységben kifejezve.

A szakirodalom a szemcsés halmazokban lejátszódó hőátadás, illetve felületi gázcseretényezőire több képletet ad meg. Így nyugvó szemcsés halmazban az $500 < Re < 50000$ tartományban *Denton*[3] szerint a felületi gázcseretényező:

$$\beta = 0{,}72\,Re^{0{,}7}\,\frac{D}{2\,R} \quad [\mathrm{m/s}] \tag{6}$$

Örvénylő (fluid) halmazokban a gázcseretényezőre *Kettering*[4] az alábbi összefüggést határozta meg:

$$\beta = 1{,}845 \cdot 10^{-4}\,Re^{1{,}3}\,\frac{D}{2\,R} \quad [\mathrm{m/s}] \tag{7}$$

A (6) és (7) képletekben a Re-számba az átlagos szemcseátmérő és az a gázsebesség helyettesítendő, amely a készülékben akkor állna fenn, ha a teljes keresztmetszet szabad, azaz a készülék üres volna. A (4)—(7) képletek előállíthatók mint a Re-számot tartalmazó tényező és a diffúzióállandóból és a szemcsesugárból alkotott tört szorzatai. Ha a Re-számot tartalmazó tényezőt ϱ jellel jelöljük, akkor a (4)—(7) képletek általános alakja:

$$\beta = \varrho\,\frac{D}{2\,R} \quad [\mathrm{m/s}] \tag{8}$$

A (8) kifejezést az (1) egyenletbe helyettesítve a szemcsefelületet az időegységben elérő w' összetevő-térfogat:

$$w' = 2\,R\pi\varrho D(C' - C'_f) \quad [\mathrm{m^3/s}] \tag{9}$$

2. Diffúzió a szemcse pórusaiban

Ha egy gázelegyben az egyik összetevőre vonatkozóan koncentrációgradiens áll fenn, akkor a gradiens irányára merőleges sík felületegységén az időegységben áthaladó összetevő-térfogat *Fick* első törvénye értelmében:

$$w = -\,D\,\frac{\partial C^*}{\partial x} \quad [\mathrm{m^3/m^2\,s}] \tag{10}$$

Itt D [m²/s] a diffúzióállandó, C^*[m³/m³] az összetevőnek a diffúzió útja mentén változó koncentrációja és x [m] a diffúzió útja.

A szemcse ψ [m³/m³] térfogati pórushányadának ismeretében a szemcse ε [m²/m²] szabad felülethányadát az alábbi összefüggés adja meg:

$$\varepsilon = 1 - (1 - \psi)^{\frac{2}{3}} \tag{11}$$

Ha a szemcse belső pórusterében lejátszódó felületi reakció sokkal gyorsabb a diffúziónál, akkor a reagáló összetevő koncentrációja a szemcse valamely r sugarú belső gömbfelületén feltétlenül eléri a zérust. A pórusok eloszlását a szemcsén belül homogénnek tekintjük.

Felírjuk a (10) egyenletet R sugarú gömbre vonatkozóan. Figyelembe vesszük, hogy a változó r sugarú azon belső gömbfelületnek, ahol a koncentráció éppen 0, csak a (11) egyenlettel meghatározott ε hányada a szabad felület.

$$w = -\,4\,r^2\,\pi\varepsilon D\,\frac{\partial C^*}{\partial r} \quad [\mathrm{m^3/s}] \tag{12}$$

A (12) differenciálegyenletben szétválasztjuk a változókat. Az r sugarat r és R, a C^* koncentrációt pedig 0 és C'_f határok között integrálva ismét kifejezzük a w, időegységre eső összetevő-mennyiséget.

[1] *H. Gröber, S. Erk* und *U. Grigull:* Grundgesetze der Wärmeübertragung. Berlin, Springer, 1961.

[2] *W. Heiligenstaedt:* Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen. Düsseldorf, Stahleisen Verl. 1951.

[3] *E. Eckert:* Wärme- und Stoffaustausch. Berlin, Springer, 1959.

[4] *D. F. Othmer:* Fluidization. New York, Reinhold, 1956.

$$w = 4Rr\pi\varepsilon D \frac{C_f'}{R-r} \quad [m^3/s] \qquad (13)$$

Ha a (13) egyenletet egybevetjük a (12) egyenlettel, akkor a sugár mentén vett átlagos koncentrációgradiensre az alábbi összefüggés adódik:

$$-\frac{\partial C^*}{\partial r} = \frac{R}{r}\frac{C_f'}{R-r}$$

Jól látható, hogy a szemcsék gömbalakja következtében az átlagos koncentrációgradiens nagyobb, mint egyetlen térbeli irányban lejátszódó, pl. egy sík falon át történő diffúziónál, ahol a koncentrációgradiens lineárisan átlagolható az alábbi módon:

$$-\frac{\partial C^*}{\partial x} = \frac{C_f'}{L-x}$$

3. Felületi reakció a szemcse belső felületén

Az r sugarú belső gömbfelületre eljutó gázösszetevő a szemcse anyagával sokkal gyorsabban reagál a diffúzió sebességénél. A felületi reakció, mint sebességmeghatározó folyamat, csak akkor juthat szerephez, ha a szemcse addíció esetében már gyakorlatilag telítődött, bomlás esetében pedig már gyakorlatilag telítetlen.

Az alkalmazott modellt tűrhető közelítéssel csak gyorsan lejátszódó felületi reakciók — pl. égés — leírására lehet használni. A modell értelmében a reakciónak olyannak kell lennie, hogy a szemcse pórusterében ne lépjen fel nyomásgradiens. Kemiszorpciónál például nyomásgradiens lépne fel, adszorpció és deszorpció esetében pedig a pórus hossza mentén a változó nyomás- és koncentrációgradiens következtében a maximális telítettség értéke is változnék. Ilyen jelenségek leírására a modellt tovább kellene finomítani.

4. A képletek egyes tényezőinek vizsgálata

A felületi gázcserét leíró (9) és a pórusdiffúziót jellemző (13) képletek tényezői részben nem függetlenek a hőmérséklettől. Változik a hőmérséklettel a D diffúzióállandó, és változik a (8) képlettel meghatározott ϱ tényező is. Ez utóbbiban mindenkor szerepel a Re-szám, amelynek nevezőjében a kinematikus viszkozitás hőmérsékleti függvény. A (9) és (13) képletek eszerint vagy adott hőmérsékleten, vagy igen közelálló hőmérsékleti határok között használhatók. Tágabb hőmérsékleti határok között a hőmérséklettől függő tényezők hőmérséklet szerint integrált átlagát kell helyettesíteni, ez azonban a pontosság rovására megy.

Külön kell foglalkoznunk a (8) egyenlettel megadott ϱ tényezővel. A (4) képletből következik, hogy ϱ nem lehet kisebb 2-nél. Ez az alsó határérték végeredményünk értelmezésénél fontos szerephez jut.

Foglalkoznunk kell végül a (11) egyenlettel meghatározott szabad felülethányad lehetséges értékeivel is. Mindaddig, amíg a porózus szemcse kisebb koherens szemcsék halmaza és ezek hézagtere alkotja a pórusteret, addig a térfogati hézaghányad kisebb mint 0,5. Tekintsük a szemcsét alkotó elemi szemcséket gömböknek, mégpedig a leglazább szabályos térkitöltésnek megfelelő helyzetben. Ennél az elrendezésnél az elemi cellában a 8 gömb alakú szemcse középpontjai éppen egy $2r$ élhosszú kocka csúcsaiba esnek. Elemi számítással meggyőződhetünk afelől, hogy köbös elrendezésben a gömb alakú szemcsékből álló halmaz hézagtere a teljes halmaztérfogatnak 47,6%-a. A (11) képlet értelmében az ennek megfelelő szabad felülethányad $\varepsilon = 0{,}35$.

A térben szabályosan elrendezett gömbökből álló halmaz hézagtere e fölé nem növelhető. Nem gömb alakú szemcsékből álló halmaz hézagtere lehet ennél jóval nagyobb is. Ilyen halmaz például az egymással csúcspontjaiban érintkező szabályos térbeli poligonok halmaza. Ha például a halmaz egymással csúcsaikban érintkező kockákból áll, akkor az így kialakult labilis és a valóságban elő nem forduló modell térfogati és felületi hézaghányada egyaránt 0,5. A térbeli hézaghányad további emelkedése már csak nyílt üregű elemi szemcsék segítségével jöhet létre.

Fenti gondolatmenet a halmazban egyenletesen elosztott hézagokra vonatkozott. Ha az eloszlás nem homogén, akkor tetszőleges térbeli hézagterű stabilis halmaz is elképzelhető. Ilyen például a csőkötegmodell. Ennyire irányított póruseloszlás azonban természetes anyagból álló szemcséknél aligha fordulhat elő.

Ugyancsak tovább emelhető a halmaz térbeli és felületi hézaghányada, ha a halmazt alkotó elemi szemcsék nem szabályos térbeli idomok. Ha a halmaz például lemez alakú egyedekből áll, amelyek kártyaházszerűen cellákat zárnak közre, akkor mind a térbeli, mind pedig a síkbeli pórushányad jelentősen növelhető. E munka olyan szemcsékkel foglalkozik, amelyeknek elemi szemcséi kőzetek őrleményéből származnak, és a tapasztalat szerint tűrhetően közelíthetők gömbalakkal. Ilyen szemcséknél a felületi hézaghányad aligha emelkedhet 0,35 fölé.

Az ε felületi hézaghányad értéke — bármilyen is az elemi szemcsék alakja — szükségképpen csak 0 és 1 között változhat, 0 a teljesen tömör szemcsénél és 1 szabad térben.

5. A pórusdiffúzió időbeli lefolyása

A vizsgált jelenségnél a reagáló gázösszetevő a halmaz hézagterét kitöltő gázelegyből a szemcsék belsejébe jut és ott a szemcse anyagával reagál. E jelenséget nyilvánvalóan kíséri mind a gáz, mind pedig a szemcse koncentrációjának változása a reakcióban részt vevő összetevőkre vonatkozóan.

Első lépésben megfogalmazzuk a gáztér és a szemcsefelület közt lejátszódó részjelenségeket. A koncentráció és az idő kapcsolatának számításához kifejezzük az (1) és (9) egyenletekkel megadott w' gáztérfogatot a gázkoncentráció változásával. Ehhez ismernünk kell az egy szemcséhez tartozó gázelem térfogatát. Legyen a készüléktérfogat, amelyet a szemcsés halmaz teljesen kitölt, V m^3, a halmaz súlya S kp, a szemcse térfogatsúlya pedig γ kp/m^3. A halmaz η hézaghányada a szilárd hányadra vonatkoztatva:

$$\eta = \frac{V\gamma}{S} - 1 \tag{14}$$

A (14) egyenlet segítségével kifejezzük a szemcse térfogatából a szemcsét körülvevő gázelem W térfogatát:

$$W = \frac{4}{3} R^3 \pi\eta \quad [\mathrm{m^3}] \tag{15}$$

Az (1) és (9) egyenlettel meghatározott w' térfogat a (15) egyenlet segítségével kifejezhető a gázcella időegységre eső koncentrációváltozásával:

$$w' = -\frac{4}{3} R^3 \pi\eta \frac{\mathrm{d}C'}{\mathrm{d}t} \quad [\mathrm{m^3/s}] \tag{16}$$

Második lépésben megfogalmazzuk a szemcsefelület és a szemcse közt lejátszódó részfolyamatot. Ha a gázelegy és a szemcse reagáló összetevői között kémiai reakció játszódik le, akkor e kettő csak egyenértéksúlya arányában reagálhat. Legyen a gázelegy reagáló komponensének fajsúlya γ' [kp/m³], mólsúlya M' [kp/kmól], reagáló mólszáma ζ', a szemcse reagáló összetevőjének fajsúlya γ [kp/m³], mólsúlya M [kp/kmól] és reagáló mólszáma ζ. Ezek figyelembevételével a (13) egyenlettel meghatározott w gáztérfogat kifejezhető a szemcse reagáló C [m³/m³] anyagkoncentrációjának időbeli változása segítségével:

$$w = \frac{4}{3} R^3 \pi \frac{\gamma M' \zeta'}{\gamma' M \zeta} \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} \quad [\mathrm{m^3/s}] \tag{17}$$

Nyilvánvaló ezenfelül, hogy a reagáló gázkomponensből pontosan annyi juthat csak a felületre, amennyi a szemcse pórusaiban annak belseje felé továbbhalad. A C'_f felületi gázkoncentráció mindenkor úgy fog beállni, hogy a két különböző transzportmechanizmus az időegységben ugyanazt a gázösszetevő-mennyiséget továbbítsa. Eszerint:

$$w' = w \tag{18}$$

Ezzel azonban minden összefüggésnek birtokában vagyunk, amellyel a teljes jelenség leírható.

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}C'}{\mathrm{d}t} &= -\frac{3\varrho D}{2R^2\eta}(C' - C'_f) \\ \varrho(C' - C'_f) &= \varepsilon \frac{r}{R - r} C'_f \\ \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} &= \frac{3\varepsilon D\gamma' M\zeta}{R^2\gamma M'\zeta'} \frac{r}{R - r} C'_f \end{aligned} \tag{19}$$

A (19) egyenletrendszer tagjai a (16), (17) és (18) egyenletek kifejtett alakban, független változó a t folyamatidő, függő változók a C' gázkoncentráció a gáztérben, C'_f gázkoncentráció a szemcsefelületen és végül C anyagkoncentráció a szemcsében. Látszólag a változó r sugár a negyedik függő változó, ez azonban kifejezhető a C anyagkoncentráció segítségével az alábbi gondolatmenet szerint.

Tekintsünk olyan szemcsét, amelynek reagáló összetevője a bediffundáló gázösszetevővel gáz alakú terméket alkot és a keletkezett gáz a szemcse pórusait ugyancsak diffúzió útján hagyja el. A vegyülés folyamata nagyságrendekkel gyorsabb a pórusdiffúziónál, így a szemcse belsejében igen vékony, a középpont felé haladó emésztőréteg alakul ki, amely egy csökkenő r sugarú belső gömbfelületen helyezkedik el, és amely a gömb alakúnak tekintett szemcsét egy külső teljesen telítetlen gömbhéjra és egy belső teljesen telített gömb alakú magra osztja. Ha a szemcse kezdeti anyagkoncentrációja C_0, akkor a telítetlen külső gömbhéj anyagkoncentrációja mindenkor 0, a telített gömb alakú magé pedig C. Emiatt a szemcse változó koncentrációjának aránya a kezdeti koncentrációhoz mindenkor azonos a még telített mag térfogatának és a teljes szemcse térfogatának arányával.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{r^3}{R^3} \tag{20}$$

A változó r sugár a (20) képlet alapján:

$$r = R\frac{C^{\frac{1}{3}}}{C_0^{\frac{1}{3}}} \tag{21}$$

Helyettesítsük a változó r sugár értékét a (21) képlet szerint a (19) egyenletrendszerbe:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}C'}{\mathrm{d}t} &= -\frac{3\varrho D}{2R^2\eta}(C' - C'_f) \\ \varrho(C' - C'_f) &= \varepsilon \frac{C^{\frac{1}{3}}}{C_0^{\frac{1}{3}} - C^{\frac{1}{3}}} C'_f \\ \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} &= \frac{3\varepsilon D\gamma' M\zeta}{R^2\gamma M'\zeta'} \frac{C^{\frac{1}{3}}}{C_0^{\frac{1}{3}} - C^{\frac{1}{3}}} C'_f \end{aligned} \tag{22}$$

A (22) egyenletrendszer második egyenletéből kifejezzük a C'_f felületi gázkoncentrációt:

$$C'_f = \frac{\varrho(C_0^{\frac{1}{3}} - C^{\frac{1}{3}})}{\varrho(C_0^{\frac{1}{3}} - C^{\frac{1}{3}}) + 2\varepsilon C^{\frac{1}{3}}} C' \tag{23}$$

Helyettesítsük a (23) egyenlettel kifejezett felületi gázkoncentrációt a (19) egyenletrendszer első és harmadik egyenletébe:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}C'}{\mathrm{d}t} &= -\frac{3\varepsilon\varrho D}{R^2\eta} \frac{C^{\frac{1}{3}}}{\varrho(C_0^{\frac{1}{3}} - C^{\frac{1}{3}}) + 2\varepsilon C^{\frac{1}{3}}} C' \\ \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} &= \frac{3\varepsilon\varrho D\gamma' M\zeta}{R^2\gamma M'\zeta'} \frac{C^{\frac{1}{3}}}{\varrho(C_0^{\frac{1}{3}}) - C^{\frac{1}{3}} + 2\varepsilon C^{\frac{1}{3}}} C' \end{aligned} \tag{24}$$

A ϱ tényezőnek azonban csak a szemcsékhez képest áramló gáznál van fizikai értelme, és így a (24) egyenletrendszer első egyenletében a t idő csak mint tartózkodási idő értelmezhető. A gyakorlatban a folyamatos működésű készülékekben azonban nemcsak a gáz, hanem maga a szemcsehalmaz is állandó mozgásban van. Emiatt a (24) egyenletrendszer második egyenletében is értelmezhetjük a t időt tartózkodási időnek. Tekintsünk olyan ellenáramú készüléket, amelyben a halmaz haladási sebessége v m/s, a gáz vele ellentétes áramlási sebessége pedig v' m/s (1. ábra).

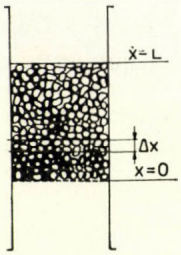
Kifejezzük a halmaz Δt és a gáz $\Delta t'$ tartózkodási idejét a Δx elemi készülékhosszban a Δx elemi készülékhossz és a sebességek hányadosával:

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v} \qquad \Delta t' = \frac{\Delta x}{v'} \tag{25}$$

Elvégezzük a határátmenetet és helyettesítjük a (25) egyenleteket a (24) egyenletrendszerbe:

$$\frac{dC'}{dx} = -\frac{3\,\varepsilon\varrho D}{v'R^2\,\eta}\,\frac{C^{\frac{1}{3}}}{\varrho(C_0^{\frac{1}{3}} - C^{\frac{1}{3}}) + 2\,\varepsilon C^{\frac{1}{3}}}\,C'$$

$$\frac{dC}{dx} = \frac{3\,\varepsilon\varrho G\gamma' M\zeta}{vR^2\,\gamma M'\,\zeta'}\,\frac{C^{\frac{1}{3}}}{\varrho(C_0^{\frac{1}{3}} - C^{\frac{1}{3}}) + 2\,\varepsilon C^{\frac{1}{3}}}\,C' \qquad (26)$$



1. ábra

A (26) egyenletrendszer a keresett kiindulási képlet, amelynek megoldását ellenáramú ipari készülékek méretezésénél vagy üzemi számításainál alkalmazni lehet. Megoldjuk a (26) differenciálegyenletrendszert $C'(0) = C_0'$ és $C(L) = C_0$ kezdeti feltételekkel:

$$-\frac{\varrho C_0^{\frac{1}{3}}}{bC_0'}\left(\frac{bC_0'}{a}\right)^{\frac{2}{3}}\left[\ln\frac{1-u}{(1+u+u^2)^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{3}\,\operatorname{arctg}\frac{1+2u}{\sqrt{3}}\right] - \frac{\varrho - 2\,\varepsilon}{a}\ln\left(C_0' - \frac{a}{b}C\right) = x + K$$

és

$$C' = C_0' - \frac{a}{b}C \qquad (27)$$

Itt:

$$a = \frac{3\,\varepsilon\varrho D}{v'R^2\,\eta} \qquad u = \left(\frac{aC}{bC'}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$b = \frac{3\,\varepsilon\varrho D\gamma' M\zeta}{vR^2\,\gamma M'\,\zeta'} \qquad (28)$$

A (27) megoldásban szereplő K állandó értékét megkapjuk, ha a $C(L) = C_0$ határfeltétel értelmében u helyébe a megoldás bal oldalán $(aC_0/bC_0')^{\frac{1}{3}} = u_0$ értéket és a jobb oldalon x helyébe L-et helyettesítünk. A (27) megoldás szerkezete olyan, hogy csak ismert koncentrációkhoz számítható ki a szükséges készülékhossz, ellenkező irányban a számítás a képlet nem invertálható volta miatt csak próbálgatással lehetséges. A gyakorlatban a feladat általában a kívánt művelet lejátszódásához szükséges készülékméret megállapításából áll, és így a (27) képlet kétségtelenül használható. A (27) képlet vizsgálatából kitűnik, hogy a készülékhossz csak akkor adódik végtelenre, ha $aC_0 = bC_0'$, egyébként mindenkor véges készülékhossz az eredmény.

A képlet bal oldalának első tagja független a felületi gázcserétől és csak a pórusdiffúzióra vonatkozik. A ϱ tényező szerepel ugyan a tag szorzójának számlálójában, ugyanakkor szerepel azonban a nevezőben levő b számlálójában is, és emiatt kiesik. A bal oldal második tagja fejezi ki a készülékhossz függését a felületi gázcsere sebességétől. A számlálóban levő $\varrho - 2\,\varepsilon$ különbség osztva az a tényezővel egy ϱ-tól független és egy ε-tól független tag különbségét jelenti, az a tényező számlálójában ugyanis mind a ϱ, mind pedig a ε tényező szerepel. A legtöbb gyakorlati esetben $\varrho \gg \varepsilon$, emiatt a kisebbítendő és csak a pórusdiffúzióra jellemző tag ugyancsak sokkal nagyobb a kivonandó és csak a felületi gázcserére jellemző tagnál. Megállapítható ebből, hogy a folyamatidő, illetve az ennek lejátszódásához szükséges készülékhossz sokszoros súllyal függ a pórusdiffúzió iramától a felületi gázcsere iramával szemben.

Foglalkozunk végül a $\varrho - 2\varepsilon$ különbség vizsgálatával. A (27) képlet addig értelmezhető, amíg ez a különbség zérussá nem válik. Ha $\varrho = 2\,\varepsilon$, akkor nemcsak a (27) képlet bal oldalának második tagja válik zérussá, hanem ezzel a (26) differenciálegyenlet-rendszer egyenleteinek szerkezete is döntően megváltozik. Vizsgáljuk meg, hogy fizikailag tekintve bekövetkezhet-e a $\varrho = 2\,\varepsilon$ eset. A 4. fejezetben kimutattuk, hogy a ϱ tényező minimális értéke 2, az ε tényező elméleti maximuma pedig 1. A $\varrho = 2\,\varepsilon$ egyenlőség eszerint csak és csakis akkor állhat fenn, ha a két tényező felveszi a fizikailag lehetséges határértékeket. Az analitikai és a fizikai értelmezési tartomány eszerint pontosan egybeesik, ami egyébként a szemléletből is jól kikövetkeztethető. Ha ugyanis a ϱ tényező értéke 2, akkor $Re = 0$, ami csak akkor következhet be, ha a környező gáz a szemcséhez képest áll, vagyis $v' = 0$. Ezzel azonban a konvekción alapuló felületi gázcsere értelmét veszíti. Az $\varepsilon = 1$ érték azt jelenti, hogy a szemcse tisztán pórustérből áll, vagyis nem egyéb egy gázgömbnél. A modell tehát teljesen elfajul, és egy mozdulatlan gázban jelenlevő azonos anyagú gázgömbre vonatkozik, ezzel el is veszíti fizikai értelmét.

A (27) egyenlet használhatóságát egy ipari példán fogjuk bizonyítani. A példában azt a készülékhosszat kívánjuk kiszámítani, amelynél a szemcse reagáló anyagtartalma teljesen kifogy, azaz $C(0) = 0$. Ilyen esetben az L készülékhossz:

$$L = -\frac{\varrho C_0^{\frac{1}{3}}}{bC_0}\left(\frac{bC_0'}{a}\right)^{\frac{2}{3}}\left[\ln\frac{1-u_0}{(1+u_0+u_0^2)^{\frac{1}{2}}} + \sqrt{3}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{1+2u_0}{\sqrt{3}} - \operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\right] - \frac{\varrho - 2\,\varepsilon}{a}\ln(1-u_0^3) \quad [\mathrm{m}] \qquad (29)$$

Kiszámítjuk, hogy egy cementégető aknakemencénél mekkorára adódik az izzóréteg vastagsága. Ismeretes, hogy a cementégető aknakemence a nyersmárgához kevert tüzelőanyagporral működik. A száraz nyerskeveréket általában kokszporral keverik, majd nagy nyomáson brikettezik, és az így készült pelleteket táplálják az aknakemence garatába.

Mielőtt az iparból vett példa kidolgozásához hozzáfognánk, még egy megkötést kell tennünk. Az alkalmazott modell csak addig van érvényben, amíg a porózus szemcse pórusai sokkal nagyobbak a szemcsét körülvevő gázelegy molekuláinak szabad úthosszánál. Amint ez már nem áll fenn, akkor a Knudsen-diffúzió érvényesül, és ezt más törvények szabályozzák. Az eddigi gondolatmenet végig időben állandó atmoszférikus nyomásra vonatkozott, ez tehát megengedi a közönséges diffúzió fizikai összefüggéseinek használatát.

Atmoszférikus nyomáson a gázmolekulák szabad úthossza 10^{-8} m nagyságrendű. Ipari példánk olyan, mintegy 2 cm átmérőjű porózus brikettekre fog vonatkozni, amelyeknek elemi szemcséi, illetve azok átmérője 10^{-5} m körül van, a köztük kialakuló pórusok átmérője ebből legalább 10^{-6} m nagyságrendű. A minimális pórusátmérő eszerint legalább két nagyságrenddel nagyobb a szabad úthossznál.

Külön megfontolást érdemelne, hogy az igen kis szemcsékből álló halmazok hézagterének pórusai mennyiben valódi pórusok, és milyen szemcseátmérő-határ alatt kell a közönséges helyett a Knudsen-féle diffúziót figyelembe venni. Az ilyen halmaz hézagtere ugyanis összefüggő térrészt alkot, amelyben pórusokról tulajdonképpen nem beszélhetünk, és ha mégis pórusként fogjuk fel a hézagtérnek egy tetszőlegesen kiválasztott térbeli irányba eső henger alakú elemét, akkor ennek átlagos átmérője a szemcseátmérőtől annak mintegy tizedéig változik, és ez a változás annyiszor következik be, ahányszor az önkényesen kiválasztott cső alakú térrész egy szemcserétegen áthalad.

Egy 10 m magas és 2,5 m belső átmérőjű cementégető aknakemence napi teljesítménye 100 t klinker, fajlagos hőszükséglete $1{,}1 \cdot 10^6$ kcal/t klinker. Az 1 másodpercre eső teljesítmény 1,16 kp/s, és az ehhez szükséges hőmennyiség $1{,}1 \cdot 10^3 \cdot 1{,}16 = 1{,}275 \cdot 10^3$ kcal/s. Ha a teljes égésmeleget a koksz elemi széntartalmának égéshőjeként vesszük figyelembe, akkor másodpercenként $1{,}275 \cdot 10^3/8{,}08 \cdot 10^3 = 1{,}474 \cdot 10^{-1}$ kp elemi szén ég el. A pelletek kezdeti C koncentrációja ebből $7{,}36 \cdot 10^{-2}$ kp/kp. Az elemi szén fajsúlyát $1{,}54 \cdot 10^3$ kp/m³-rel figyelembe véve, a térfogati koncentráció $8{,}4 \cdot 10^{-2}$ m³/m³. Az 1,16 kp/s klinker teljesítmény 1,86 kp/s nyerspellet teljesítménynek felel meg. A nyerspellet térfogatsúlya 1,75 kp/m³, a halmaz térkitöltési hányada 0,65. A nyerspellethalmaz fajtérfogata ebből $9{,}5 \cdot 10^{-4}$ m³/kp. A süllyedő halmaz térsebessége a nyersteljesítmény és a fajtérfogat szorzata, azaz $1{,}77 \cdot 10^{-3}$ m³/s. A halmaz süllyedési sebességét a térsebesség és a kemenceszelvény hányadosa fogja megadni, ez $3{,}58 \cdot 10^{-4}$ m/s. A nyerspellet azonban az izzó rétegben kiég, és haladási sebessége fokozatosan lelassul a klinkerszemcsék haladási sebességére. A kiégett klinkerhalmaz fajtérfogata, ha annak térfogatsúlya $2{,}5 \cdot 10^3$ kp/m³, $6{,}67 \cdot 10^{-4}$ m³/kp, térsebessége pedig $7{,}42 \cdot 10^{-4}$ m³/s. A haladási sebesség, vagyis a térsebesség és a kemenceszelvény hányadosa $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ m/s. A halmaz tényleges süllyedési sebessége a nyerspellet és a klinker süllyedési sebességeinek átlaga lesz. A halmaz süllyedési sebessége ebből $v = 2{,}57 \cdot 10^{-4}$ m/s.

Az aknakemence úgy működik, hogy alján 10^3 kp/m² nyomással a rakományon levegőt fujtatnak át. *Kozeny*[5] szerint a gömbhalmaz áramlási ellenállása

$$\Delta p = 45 \frac{\nu \gamma' v' (1-\psi)^2 L}{R^2 g \psi^3} \quad [\mathrm{kp/m^2}] \qquad (30)$$

Itt Δp a nyomáskülönbség, kp m^{-2}; R a gömb sugara, m; g a földi gyorsulás, ms^{-2}; ψ a halmaz hézaghányada; L' a halmaz magassága, m; ν az áramló gáz kinematikus viszkozitása, m² s^{-1}; γ' az áramló gáz fajsúlya, kp m^{-3}.

A (30) képletből számítható a levegő áramlási sebessége a szabad csőkeresztmetszetben, mert a képlet állandója a halmazon belüli áramlási sebességet már erre redukálta. A (30) képletbe az alábbi számértékeket helyettesítjük:

$\Delta p = 10^3$ kpm^{-2}
$\psi = 3{,}5 \cdot 10^{-1}$
$\gamma' = 2{,}33 \cdot 10^{-1}$ kp m^{-3}
$R = 10^{-2}$ m
$\nu = 2{,}02 \cdot 10^{-4}$ m² s^{-1}
$g = 9{,}81$ ms^{-2}
$L = 9$ m

[5] *P. Reboux:* Phénoménes de Fluidisation. Paris, Ass. Franç. de Fluidisation, 1954.

A (30) képletből fenti helyettesítéssel a teljes keresztmetszetre számított áramlási sebesség $v = 5{,}22$ ms^{-1}. A teljes cső-keresztmetszet 4,93 m², ebből a térsebesség 25,7 m³ s^{-1}. A halmaz hézaghányada 0,35, ebből a szabadfelület hányada 0,25. A szabad áramlási felület 4,93 m³ · 0,25 = = 1,23 m². A térsebesség és a szabad áramlási keresztmetszet hányadosa fogja megadni a gáz tényleges áramlási sebességét az 1400 C° hőmérsékletű halmazban: 25,7 : 1,23 = 20,85. A gáz áramlási sebessége a halmazban eszerint

$$v' = 20{,}85 \text{ ms}^{-1}$$

v' ismeretében az (5) képletből számítjuk a ϱ tényező értékét, amely 25,6-nek adódik.

Számítjuk azt a készülékhosszat, amelyen a bekevert szénpor teljesen kiég. A (29) egyenlet állandóiba az alábbi számértékeket helyettesítjük:

$\varepsilon = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$ — $M' = 32$ kp kmól^{-1}
$v' = 20{,}85$ ms^{-1} — $\gamma' = 2{,}33 \cdot 10^{-1}$ kp m^{-3}
$M = 12$ kp kmól^{-1} — $\varrho = 25{,}6$
$v = 2{,}57 \cdot 10^{-4}$ ms^{-1} — $R = 10^{-2}$ m
$D = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ m² s^{-1} — $C_0 = 8{,}4 \cdot 10^{-2}$
$\eta = 5{,}37 \cdot 10^{-1}$ — $\gamma = 1{,}54 \cdot 10^3$ kp m^{-3}

Miután 1 kmól O_2 reagál 1 kmól C-nel, a reagáló mólszám mindkét reagáló anyagnál 1, vagyis $\zeta' = \zeta = 1$. Fenti helyettesítéssel $a = 5{,}32$ m^{-1}, $b = 12{,}70$ m^{-1}, $u_0 = 0{,}549$. A szükséges készülékhossz a (29) képlet alapján:

$$L = 2{,}285 \text{ m}$$

A példánkban felvett méretű korszerű cementégető aknakemencében az izzóréteg vastagsága 1—1,5 m, az egyezés tehát igen jó. Figyelembe kell venni, hogy az izzás utolsó szakasza, amikor a kiégés már a pelletek belső egyharmadában játszódik le, csak igen enyhe izzást okozhat. Az izzóréteg megállapítása általában azzal a durva módszerrel történik, hogy az aknakemence töltetébe felülről vasrudat szúrnak be, azt néhány percig a töltetben hagyják, majd kihúzva megállapítják, hogy a rúdnak milyen hosszú szakasza izzott fel. Nem várható tehát, hogy a durva módszerrel történő mérés és a számítás között pontos legyen az egyezés.

A levezetett képletek haszna nem az, hogy az ipari tapasztalattal teljesen egyező eredményeket adjanak, hanem sokkal inkább az, hogy az egyes üzemi tényezők súlyát, illetve azok változtatásának hatását a képlet értékelésével *kísérlet nélkül* meg lehessen állapítani. Emiatt az a véleményünk, hogy az egyszerűsített modellre vonatkozó differenciálegyenletek megoldásai, legalábbis az adott esetben, hasznos eszközök mind a tervező, mind az üzemmérnök kezében.

Összefoglalás

A munka közös szempontból és együttesen tárgyalja porózus szemcsékből álló halmaz és gáz közt lejátszódó anyagátadás két alapfolyamatát, a felületi gázcserét és a pórusokban történő diffúziót. Felállítja ezután a két jelenség időbeli lefolyását jellemző differenciálegyenlet-rendszereket és közli azok megoldását, különös tekintettel a szükséges készülékhossz számítására. Megállapítja, hogy a felületi gázcsere folyamatideje csak elenyésző hányada a pórusdiffúzió által vezérelt összfolyamatidőnek.

Porendiffusion in Schüttungen aus porösen Körnern. *Gy. Sasvári*

In der Arbeit werden die Oberflächen- und Porendiffusion, also die zwei grundlegenden Teil-

vorgänge des Stoffaustausches zwischen Schüttungen, welche aus porösen Körnern bestehen, und Gasen zusammenhängend und aus gemeinsamem Gesichtspunkt behandelt. Es werden die Differentialgleichungs-Systeme für den zeitlichen Verlauf beider Vorgänge aufgestellt und deren Lösungen angegeben, mit besonderer Hinsicht auf die Berechnung der nötigen Apparaturlänge. Es wird festgestellt, daß die Verlaufszeit der Oberflächendiffusion nur einen verschwindenden Bruchteil des von der Porendiffusion geregelten Gesamtverlaufes darstellt.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett: 1962. XII. 10.

Forrón telített oldatok szűrése nyomással az organikus félmikro- és mikrotechnikában

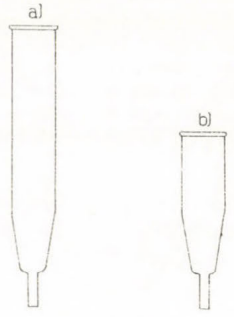
KÖRMENDY KÁROLY

Organikus anyagok félmikro- és mikroméretben történő átkristályosításánál állandóan visszatérő problémát okoz a forrón telített oldat egyszerű, gyors és veszteségmentes megszűrése. Az ismeretes aránylag kevés szűrőkészülék közül leghasználhatóbbnak látszik a centrifugális Skau-[1], valamint a Craig-készülék[2]. A centrifugális technika modern és sok esetben kielégítő eredményhez vezet, mégis elterjedtebbek az egyszerűbben használható szívatással dolgozó szűrőberendezések[3], noha ezek jól ismert közös hátránya a nyomás csökkentésekor fellépő oldószerveszteséggel együttjáró bekristályosodási veszély, ami miatt alacsonyan forró oldószerek (pl. éter, petroléter, kloroform stb.) szűrésére nem használhatóak. A szívatásos szűrés hátrányait küszöböli ki a *Pregl*[4] és *Eigenberger*[5] által ajánlott eljárás, melynek lényege az, hogy a megszűrendő oldatot a szűrőn nyomással préselik át.

A nyomás alatti szűrés előnyeit (gyors, nyomás alatt oldószerveszteség nincs, szűrés közben az oldat melegíthető) a laboratóriumi technikával foglalkozó kézikönyvek kellőképpen nem emelik ki, pedig éppen ezek az előnyök teszik lehetővé a minden célra alkalmas, az oldószer forráspontjától és hőmérsékletétől függetlenül használható szűrőkészülék szerkesztését. Néhány ilyen elvek szerint működő, a preparatív gyakorlatban jól bevált új készüléket az alábbiakban ismertetünk.

Félmikro szűrőcső

Az öt—tíz ml oldat szűrésére alkalmas cső [1. a) ábra] 15—16 mm belső átmérőjű vastag falú razoterm üvegcsőből készül. Alsó egyharmadában kónikusan mintegy 8 mm átmérőre elvékonyodik, ezáltal a szűrőcső a normál méretű kémcső szájába illeszthető, és meggátolja az oldat bekoncentrálódását, illetve porral való szennyeződését. A cső hossza 90 mm (az 1—5 ml-es szűrőcső [1. b) ábra] 50, mm hosszú) és alsó kónikusan elvékonyodó végébe 10 mm hosszú, 3 mm belső átmérőjű csőcsonk van forrasztva. Ez utóbbi tartalmazza a szűrőoszlopot, melyet éterrel zsírtalanított hosszú szálú vattából vagy preparált szálas azbesztből készíthetünk.



1. ábra
Félmikro szűrőcső (1 : 4)

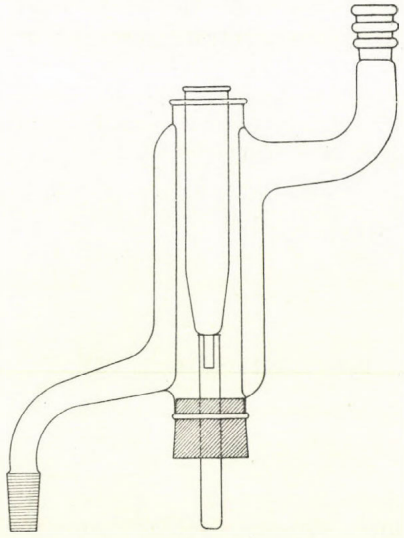
A kiszűrendő szennyezés minőségétől és diszperzitásfokától függően tömör vagy laza szűrőoszlopra van szükség. Aktív szenes derítésnél tömör, makroszkópos méretű szennyezések (pl. szűrőpapírfoszlány, porszemek stb.) esetén már a laza szűrőréteg is jó hatásfokkal szűr. A szűrőréteg elkészítése céljából a tisztított vatta kis csomóját ujjunk között hengeresre formáljuk, kemény fémdrót segítségével az alsó csővégződésbe tömködjük és szükség szerint tömörítjük. A cső végén kitüremkedő vattafelesleget ollóval levágjuk, majd néhány ml abszolút acetonnal a könnyen leváló vattarészecskéket nyomás segítségével a szűrőoszlopból kimossuk.

Az ilyen módon előkészített és légáramban kiszárított szűrőcsövet közvetlenül a szűrés előtt a megszűrendő oldat hőmérsékletére melegítve alkalmas fogóval függőleges helyzetben úgy rögzítjük, hogy a cső kónikus része a kristályosítóedény szájába érjen. A csőbe töltött forró oldatot

[1] *Skau :* J. Phys. Chem., *33.* 951. 1929.
Skau, Bergmann : J. Org. Chem., *3.* 166. 1938.
[2] *Craig, Post :* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *16.* 413. 1944.
[3] *Weissberger :* Technique of Organic Chemistry, Vol. VI. — Micro and Semimicro Methods. — Interscience Publishers, Inc., New York, 1954. 25. o.
Thomas J. Crowell Co. által publikált eljárás.
[4] *Bernhauer :* Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. Springer-Verlag, Wien, 1947. 92. o.
[5] *Lieb, Schöniger :* Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie. Handbuch der mikrochemischen Methoden, I. kötet — Springer-Verlag, Wien, 1954. 13. o.
Eigenberger : Mikrochem., *10.* 57. 1931—32.

késedelem nélkül enyhe kompresszióval a szűrőoszlopon átpréseljük. A szűréshez szükséges mintegy 0,1—0,5 atm nyomást célszerűen az automatabürettákhoz használatos, gumidugóval csatlakoztatott gumilabda segítségével állíthatjuk elő. A szűrés közepes nyomás és laza töltet esetén csupán néhány másodpercig tart. Ilyen rövid idő alatt a kristályosodás rendszerint nem indul meg, és a 3 × 10 mm-es vattaoszlopra tapadt oldat mennyisége is elenyészően csekély. Bekristályosodás veszélye csak akkor áll fenn, ha a szűrőcső kapacitása kisebb, mint a megszűrendő oldat térfogata, s ezért több részletben kell az oldatot a csőbe tölteni, vagy ha a kiszűrendő szennyezés nagy diszperzitásfoka miatt igen tömör vattaoszlopra van szükség, ami természetesen jelentősen csökkenti a szűrés sebességét.

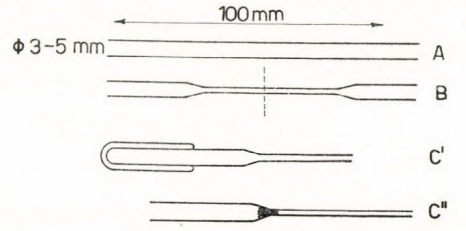
Hosszabb ideig elhúzódó szűrések esetén (gyakorlatilag minden aktív szenes derítéskor) a szűrőcsövet célszerű fűtőköpennyel (2. ábra) ellátni. A fűtőköpeny temperálása mindig a kristályosító oldószer gőzeivel történik. Indokolt esetben néhány fokkal magasabb forráspontú folyadékkal is melegíthetjük a köpenyt, de ilyenkor fokozottabb mértékben fennáll a szűrőoszlop bekristályosodásának a veszélye. (A nyomás alatt túlhevült oldat a nyomás csökkenésével felforrhat és kristálykéreg képződik a szűrőoszlop külső felületén.) A köpeny alsó nyílásába a szűrletet felfogó kémcsövet kifúrt, majd a furattal parallel kettévágott gumidugó segítségével erősítjük úgy, hogy a felülről behelyezett szűrőcső a kémcső peremén támaszkodjék meg. Ilyen megoldással elérhető, hogy félórás szűrés közben sem kristályosodik be a cső.



2. ábra
Szűrőcső fűtőköpennyel (1 : 4)

Mikro szűrőcső

Azonos elven működik és 1 ml-nél kisebb oldattérfogatok szűrésére alkalmas. A mikro szűrőcsövet 100 mm hosszú, mintegy 3—5 mm átmérőjű üvegcsőből készíthetjük a 3. ábra útmutatásai szerint. A kb. 1 mm kapilláris átmérőre kihúzott csövet középen elvágva nyert *C'* csődarab — miután egyik végén zárt gumicsővel láttuk el — a kapilláris pipetta szerepét tölti majd be, a *C''* csőből pedig vatta vagy azbeszt töltettel a szűrőcsövet készítjük. A mikro szűrőcső szűrőtöltetét a bővebb csőnyílás felől tömködjük be óvatosan a kapilláris kezdeti részébe és mintegy 5—10 mm magas szűrőoszlopot képezünk.



3. ábra
Mikro szűrőcső készítése (1 : 2)

A szűrőcső előkészítése és használata a félmikro csőnél leírtakkal azonos módon történik. Az állványba rögzített és előmelegített *C''* csőbe a forró oldatot a szintén megmelegített *C'* kapilláris pipetta segítségével juttatjuk, majd az oldatot komprimált levegővel a szűrőrétegen átpréseljük.

Kristályosítókészülék

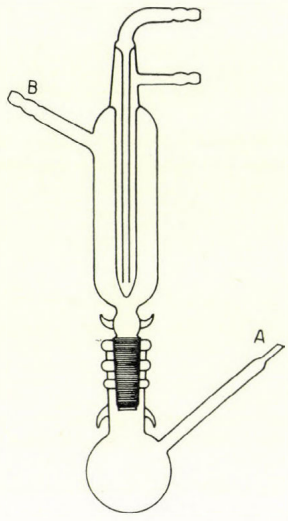
A félmikro- és mikrotechnika a kis anyagmennyiségek töltögetésével együttjáró kenődését oly módon igyekszik kiküszöbölni, hogy egymás után több munkafolyamat elvégzésére alkalmas miniatür készülékeket alkalmaz. Ilyen jellegű a 4. ábrán bemutatott kristályosítókészülék is, amely a *Cockburn*[6] által leírt szűrőkészülékkel azonos elv szerint működik. A 11-es normálcsiszolatos lombikba oldalt beforrasztott szűrőcső lehetővé teszi, hogy az oldást, az oldat megszűrését és az oldat készítésére használt lombik beöblítését összekapcsolva gyakorlatilag veszteségmentessé tehessük az átkristályosítás egyik fontos fázisát. A különlegesen kiképzett átkristályosító lombikhoz erős acélrugós rögzítéssel csatlakozik a hűtő.

Az átkristályosítandó anyag mennyiségétől és oldékonysági viszonyaitól függően különböző méretű lombikok sorozatára van szükség (leggyakrabban használt méretek: 5—10—25—50 ml, mintegy fele térfogat hasznos térrel). A hozzávetőleges oldékonyság megállapítása után kiválasztott lombik *A* szűrőcsövét néhány mm oszlopmagasságú szűrőtöltettel látjuk el, melyet fentebb már ismertetett módon teszünk szűrésre alkalmassá. Függőleges *oldó*helyzetben mikro fűtőlapon forrón telített oldatot készítünk, miközben az oldószert a ferde helyzetű *B* csövön át juttatjuk szükség szerint kapilláris pipetta segítségével a készülékbe. Az oldószer gőze előmelegíti az *A* szűrőcsövet, s benne kondenzálva visszafolyik a lombikba. Az oldószergőzök *A* szűrőcsőbe hatolását elősegíti a *B* csövön betáplált enyhe légáram. Híg oldatokat a készülék szétszedése nélkül könnyűszerrel betöményíthetjük, ha folyamatos $B \rightarrow A$

[6] *W. E. Cockburn:* Canad. J. Chem., *29*. 715. 1951.

irányú gázáramban forraljuk. Gázáram nélkül oldószer a szűrőrétegen át nem távozik el a készülékből.

Néhány perces forralás után a kristályosító. készüléket *szűrő*helyzetbe döntjük, és a *B* csőre erősített gumilabdával benne nyomást idézünk elő. Miután az *A* szűrőcső általában kisebb űrtartalmú, mint az oldat térfogata, ezért a készülék óvatos döntésével folyamatosan kell utánatölteni. Az oldótér hígítás nélküli oldószeres beöblítését oly módon végezhetjük, hogy *szűrő*helyzetben a szűrőcsövet mintegy $^1/_3$-ig megtöltő oldatot enyhe nyomás alatt (előzőleg a nyomást mindaddig csökkentjük, míg a szűrés éppen leáll) kezdődő forrásig melegítjük. A nyomás további csökkentésekor az oldótérbe átdesztilláló oldószer a lombik falán kondenzál, és leöblíti az üvegfalra tapadt oldatot.



4. ábra
Félmikro kristályosítókészülék (1 : 4)

Ha a szűrőréteg esetleges bekristályosodása miatt a szűrés sebessége erősen lecsökken, a készüléket ismét *oldó*helyzetbe fordítjuk, és néhány perces erélyes forralással kioldjuk a szűrőbe kristályosodott anyagot. Sikertelenség esetén az eltömődött szűrőoszlopot fémdróttal az *A* cső tágulatába nyomjuk és a csőszűkületet új töltettel látjuk el. A tágabb csőrészletbe került kristályokkal átszőtt vattacsomó oldószeres extrakciója így zavartalanná válik, és a szűrés néhány perc múlva befejezhető.

Köszönettel tartozom *Császár János* tudományos munkatársnak, aki hasznos tanácsokkal látott el készülékszerkesztési problémáimban. Hasonlóképpen hálával tartozom *Bucsek Henrik* egyetemi üvegtechnikusnak az elkészített készülékekért és *Herényi László* grafikusnak, aki a készülékábrák megrajzolásában volt segítségemre.

Összefoglalás

Kis térfogatú forrón telített oldatok mechanikus szennyeződéseit célszerű nyomás segítségével kiszűrni, mert ilyen körülmények között a szűrő oldószerveszteség nélkül temperálható, és ezáltal az idő előtti kristályosodás lehetősége minimálisra csökken. Az ismertetett nyomással működő, vatta vagy azbeszt szűrőbetéttel ellátott szűrőcsövek, valamint a kristályosítókészülék az oldószer minőségétől és forráspontjától függetlenül jól használhatóak a félmikro- és mikroméretű kristályosítás céljaira.

Druckfiltration heiß gesättigter Lösungen in der Halbmikro- und Mikrotechnik. *K. Körmendy*

Mechanischen Verunreinigungen heiß gesättigter Lösungen sind beim Mikro- und Halbmikro-Umkristallisieren zweckmäßig durch Druckfiltration zu entfernen, weil unter solchen Umständen der Filter ohne Lösungsmittelverlust temperierbar ist, und dadurch die Möglichkeit einer vorzeitigen Kristallbildung stark vermindert wird. Die mit Watte- oder Asbestfilter versehenen Druckfiltrationsröhren und der beschriebene Apparat liessen sich beim Gebrauch verschiedener Lösungsmittel gleich gut verwenden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1962. XII. 11.

Adatok az alkoxidvegyületek kémiájához, II.

Tetrabutil-titanát és tributil-aluminát hidrolízise

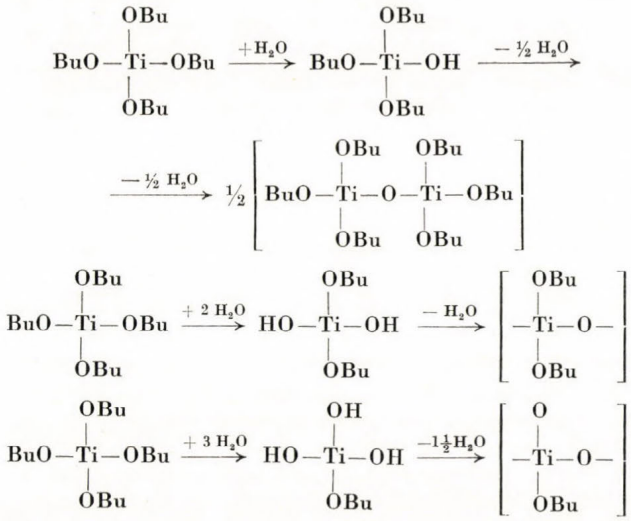
MAJDIK FERENC és MONOSTORYNÉ FELSŐ KATALIN

A tetrabutil-titanát hidrolízisével foglalkozó irodalmi adatok[1–11] megegyeznek abban, hogy a tetrabutil-titanátból víz hatására alkoholfelszabadulás közben, végtermékként ortotitánsav, illetve titán-oxid-hidrát keletkezik.

$$Ti(OC_4H_9)_4 + 4\ H_2O \longrightarrow TiO_2 \cdot 2\ H_2O + 4\ C_4H_9OH$$

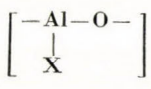
[1] *G. Winter:* J. Oil and Colour Chem. Assoc., *34.* 30. 1951.
[2] *T. Boyd:* J. Polymer Sci., *7.* 591. 1951.
[3] *T. Ishino, S. Minami:* Technol. Repts. Osaka Univ., *3.* 357. 1953.
[4] *L. Chaternuch:* Chemické Zvesti, *7.* 571. 1953.
[5] *G. Winter:* J. Oil and Colour Chem. Assoc., *36.* 689. 1953.
[6] *E. Bistan, I. Gömöry:* Selmecbányai Vegyészkongresszus anyagának gyűjteménye. VI. rész. Bratislava, 1954. 155. o.
[7] *E. Bistan, I. Gömöry:* Chemické Zvesti, *10.* 91. 1956.
[8] *D. C. Bradley, R. Gaze* and *W. Wardlaw:* J. Chem. Soc., 1955. 721.
[9] *A. N. Neszmejánov, E. M. Brajnina, R. H. Frejdlina:* Izv. Akad. Nauk. SzSzSzR Otd. Him. Nauk., *5.* 838. 1955.
[10] *R. Sidlow:* Paint Manufacture, *26.* 463. 1956.
[11] *R. Sidlow:* J. Oil and Colour Chem. Assoc., *41.* 577. 1958.

Ez a folyamat több lépésben játszódik le. A gyakorlatban a hidrolízist kondenzáció kíséri, amelynek eredményeként — a vízmennyiségtől függően — különböző polimerek jönnek létre. A folyamat a következő sematikus egyenletekkel jellemezhető:



A vízmennyiség növelése végső soron ortotitánsav képződéséhez vezet, de az organikus csoportok utolsó nyomai csak nehezen távolíthatók el. A hidrolízis végterméke röntgenamorf, de hevítés hatására rutillá alakul.

Alumínium-alkoxid-származékok részleges hidrolízisével és a hidrolízistermékek termikus kondenzációjával ugyancsak előállíthatók ilyen típusú, oxánláncot tartalmazó polimer termékek[12–15], melyek



csoportot tartalmaznak, ahol X = R—C(=O)—O-csoport, R = alkilcsoport.

Egyes irodalmi adatok szerint[16–18], adott körülmények között nem lineáris lánc, hanem ciklikus trimer vagy tetramer vegyület keletkezik, és a gyűrű csak a vízmennyiség növelésével szakad fel.

Az alumínium-oxán-láncból álló polimerek előállításához alapanyagként főleg karbonsavszármazékokat alkalmaznak. Alkoholátok közül inkább a magasabb, hatnál nagyobb szénatomszámú vagy az aromás alumínium-alkoholátokat használják[13].

Annak ellenére, hogy számos ilyen oxánláncból álló polimert ismerünk, a közbenső hidrolízistermékek sajátságait alig vizsgálták[19]. Különösen az alacsonyabb szénatomszámú alumínium-alkoholátok hidrolízisfolyamatai tisztázatlanok. Ez azzal magyarázható, hogy vízzel szembeni stabilitásuk kicsiny, a hidrolízis folyamata nehezen irányítható, és aránylag kevés víz hatására alumínium-hidroxiddá alakulnak.

Kísérleti rész

Célunk az volt, hogy a tetrabutil-titanátból és tri(izo-propil)-aluminátból mint alaptermékekből kiindulva, stabilabb polikondenzált terméket állítsunk elő. Ez szükségessé tette a hidrolízisfolyamat tanulmányozását.

Hidrolíziskísérleteink alapanyaga: tetrabutil-titanát és tributil-aluminát. A tetrabutil-titanátot titán-tetrakloridból állítottuk elő butilalkohollal[20]. A reakció során felszabaduló sósavat butilalkoholban elnyeletett ammóniával kötöttük meg. A tributil-aluminátot tri(izo-propil)-aluminátból nyertük butilalkoholos átészterezéssel[21].

A kísérleteket toluolos oldatban végeztük, a vizet oldat formájában vittük be. A vizes oldathoz csak olyan oldószert használhattunk, amely toluollal és vízzel jól elegyedik, a reakció szempontjából inert oldószerként viselkedik, desztillációval könnyen eltávolítható, a toluolnál alacsonyabb forráspontú és jól vízteleníthető. Ilyen megfontolások alapján az izo-propilalkoholt találtuk a legmegfelelőbbnek, és így a vizet izo-propilalkoholos oldat formájában adagoltuk be.

A keletkezett termékekből a fémtartalmat kénsavas nedvesítés után piroszulfáttal feltárva, majd kénsavas oldás után a titánt cinkamalgámos módszerrel, az alumíniumot pedig komplexonos titrálással határoztuk meg. A szén- és hidrogénelemzés elemanalízissel égetés útján történt.

A termékek molekulasúlyát krioszkópos módszerrel, benzolos oldatban határoztuk meg. Az oldhatósági vizsgálatokat a következő oldószerekkel végeztük: víz, benzol, toluol, xilol, metanol, etanol, pentanol, aceton, dioxán, éter, szén-tetraklorid, kloroform, szén-diszulfid, petroléter, acetonitril, 1 : 1 sósav, 1 : 4 kénsav, 20%-os nátrium-hidroxid.

A reakció során fel nem használt vizet a termékről ledesztillált oldószerből Karl-Fischer-módszerrel határoztuk meg. A felszabadult butilalkohol mennyiségét ugyancsak a desztillátumból gőzkromatográfiás elemzéssel kaptuk meg.

Tetrabutil-titanát hidrolízise

Első kísérletsorozatunkban azt vizsgáltuk, hogyan változik a hidrolízisfolyamatban részt vevő víz mennyisége a hőmérséklet függvényében.

1. táblázat

A hőmérséklet hatása a reakció során elhasználódott víz mennyiségére tetrabutil-titanát : víz = 1 : 1,5 mólaránynál

A reakció hőmérséklete, C°	Beadott víz, g	Felhasznált víz, g	Víz-felhasználás, %
—60	2,70	2,38	88,4
0	2,70	2,39	88,6
20	2,70	2,43	90,0
82	2,70	2,53	93,5

A táblázatból kitűnik, hogy a bevitt víz legnagyobb része az oldat forráspontján vesz részt a reakcióban, tehát a reakció optimális lejátszódása szempontjából legkedvezőbb a forrponton való vízbeadagolás.

Az optimális reakcióidő megállapítására a vízbeadagolás után: 0, 1, 4 és 8 órás forralást alkalmaztunk. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy 0 és 8 óra forralás esetén 5%-kal kevesebb víz használódik el, mint 4 és 8 óra időtartamnál. E két utóbbi kísérlet közel azonos eredményt adott, így a további kísérleteknél 4 óra reakcióidőt alkalmaztunk.

[12] *F. Schlenker :* Kunststoffe, *47.* 7. 1957.
[13] *F. Schlenker :* Farbe und Lack, *64.* 174. 1958.
[14] USP 2 744 074. 1956.
[15] BP. 783. 679. 1959.
[16] Belg. P. 555.969. 1960.
[17] BP. 809.309. 1959.
[18] *K. A. Andrianov :* Uszpehi Him., *27.* 1257. 1958.
[19] *K. A. Andrianov* és munkatársai: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Otd. Him. Nauk, 78. 1962.
[20] BP. 512.452. 1939.
[21] *R. C. Mehrotra :* J. Ind. Chem. Soc., *30.* 385. 1953.

A hidrolízisfolyamat vizsgálata

A megállapított optimális reakciókörülmények között tetrabutil-titanát hidrolízisére a vízmennyiség növekedtével az alábbi eredményeket kaptuk:

2. táblázat

A hidrolízis során felhasznált vízmennyiség hatása a keletkezet termékre

Tetrabutil-titanát : víz mólarány	Termék Ti-tartalma, %	1 mól $Ti(OBu)_4$-ből felszab. BuOH, g	1 mól $Ti(OBu)_4$-ből elm. felsz. BuOH, g	A termék jellege
1 : 0,00	13,7	0	0	sárga viszkózus foly.
1 : 0,50	17,6	86	74	vörösbarna ,, ,,
1 : 0,75	18,5	112	111	,, ,, ,,
1 : 1,00	22,1	149	148	,, ,, ,,
1 : 1,25	23,2	180	185	,, ,, ,,
1 : 1,50	32,6	205	222	sárga szilárd anyag

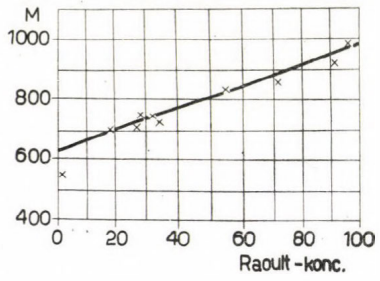
Amint a táblázatból is látható, a reakció során felszabadult butilalkohol mennyisége — az elemzési hibák határain belül — megegyezik a számítás szerint felszabaduló butilalkohol mennyiségével.

A folyékony termékek szerves oldószerekben jól oldódnak, víz hatására keményednek. Az 1,5 mól vízzel előállított termék világossárga, törékeny, gyantás jellegű anyag. Oldhatósága rosszabb, csak xilolban, kloroformban és szén-diszulfidban oldódik, víz hatására nem változik.

További munkánkhoz leghasználhatóbbnak a tetrabutil-titanát : víz = 1 : 1 mólaránynál nyert termék mutatkozott, ezért ezt alaposabb vizsgálatnak vetettük alá. A termék összetétele az alábbi:

Titántartalom	22,10%
Széntartalom	45,85%
Hidrogéntartalom	7,75%
Oxigéntartalom	24,30%

Molekulasúly-meghatározásnál benzolos oldatban asszociációt tapasztaltunk. Az asszociáció mértéke a koncentráció növekedtével nőtt. Hogy a molekulasúly-értéket asszociálatlan molekulára kapjuk meg, grafikusan ábrázoltuk a koncentráció — molekulasúly összefüggését (1. ábra).

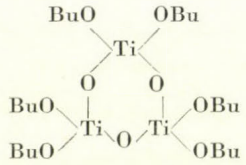


1. ábra
A krioszkópos módszerrel (benzolos oldatban) mért molekulasúly változása a koncentrációval kondenzált tetrabutil-titanát esetén (tetrabutil-titanát : víz = 1 : 1)

0 koncentrációra történő extrapolálás után 625-ös molekulasúly-értéket kaptunk.

A molekulasúly ismeretében az elemek százalékos arányából számolva, $Ti_3O_3(C_4H_9O)_6$ képlet adódik. A hat butoxicsoport jelenlétét derivatográfiás vizsgálataink eredményei is igazolták.

Az irodalmi közlemények nagyobb része lineáris kondenzátumok keletkezését feltételezi[6,11, 22]. Hat butoxicsoportot az 550-es molekulasúlyú lineáris dimer $(BuO)_3Ti—O—Ti(OBu)_3$ tartalmaz, három titánt pedig a lineáris trimer: $(BuO)_3Ti—O—Ti(OBu)_2—O—Ti(OBu)_3$, amelyben viszont a butoxicsoportok száma nyolc. Kísérleteink és elemzési eredményeink ezzel szemben — *Ishino* és *Minami*[3] feltételezését alátámasztva — azt bizonyítják, hogy a tetrabutil-titanát : víz = 1 : 1 mólarány esetében nyert termék nem lineáris kondenzátum, hanem ciklikus trimer, ahol a gyűrűt titán—oxigén-atomok alkotják a következő képlet szerint:



Az elméleti adatokat az elemzéssel kapott értékekkel összehasonlítva, az alábbi eredményeket kapjuk:

Analízis:
Számított: Ti: 22,85%, C: 45,71%, H: 8,57%, O: 22,85%, Ms.: 630
Talált: Ti: 22,10%, C: 45,85%, H: 7,75%, O: 24,30%, Ms.: 625

Az egyezés jónak mondható.

Az anyag termikus stabilitását vizsgálva, 260 C°-nál bomlást észleltünk. A bomlás ezen a hőmérsékleten következett be a derivatográfiás vizsgálatoknál és az autoklávban végzett termikus bontási kísérleteknél egyaránt.

Tributil-aluminát hidrolízise

Optimális kísérleti körülmények

Mivel a tributil-aluminát hidrolízissebessége nagyobb, mint a tetrabutil-titanáté, ezért az optimális kísérleti hőmérséklet megállapításánál tributil-aluminát : víz = 1 : 0,5 mólaránynál végeztünk kísérleteket: —60, 0, 20 és 80 C°-on.

3. táblázat

A hőmérséklet hatása a reakció során elhasználódott víz mennyiségére tributil-aluminát : víz = 1 : 0,5 mólaránynál

Kísérleti hőmérséklet, C°	Beadott víz, g	Felhasznált víz, g	Víz-felhasználás, %
—60	0,9	0,60	66,6
0	0,9	0,71	78,8
20	0,9	0,74	82,2
82	0,9	0,82	91,1

A táblázatból kitűnik, hogy a tetrabutil-titanáthoz hasonlóan, itt is az oldat forráspontján (82 C°-on) történő vízbeadagolás esetén lép reakcióba a bevitt vízmennyiség legnagyobb része. A hidrolíziskísérleteket a tetrabutil-titanáthoz hasonlóan, itt is négy óra reakció-időtartammal végeztük.

A hidrolízis

A toluolos oldatban az oldat forrpontján történő vízbeadagolás és négyórás forralás alkalmazásával tributil-aluminát hidrolízisére kapott eredményeket a 4. táblázat mutatja.

A tributil-aluminát : víz = 1 : 1,5 mólaránnyal előállított terméknél a víz beadagolásakor alumínium-hidroxid jellegű csapadék vált ki. Az oldószer eltávolítása után fehér por maradt vissza, amelynek alumíniumtartalma megközelíti az alumínium-hidroxidét. A termék röntgenamorf, de nyomokban böhmitet tartalmaz.

A különböző jellegű termékek oldhatóság tekintetében mutatnak hasonlóságot. Szerves oldószerekben nem oldódnak, víz hatására hidrolizálnak, alumínium-hidroxid-csapadék kiválása közben. A hidrolízis már a levegő nedvességtartalmának hatására is végbemegy. Ezt bizonyítja az, hogy a minták alumíniumtartalma levegőn való állás következtében megnőtt, és a folyékony termékeket szilárd hártya

[22] *G. Winter:* Paint Notes, 5. 285. 1950.

4. táblázat

A hidrolízisnél felhasznált vízmennyiség hatása a keletkezett termékre

Tributil-aluminát : víz mólarány	A termék Al-tart., %	A termék jellege
1 : 0,00	11,0	Halványsárga, viszkózus folyó.
1 : 0,50	15,9	„ „ „
1 : 0,75	18,4	Fehér, szivacsos szerkezetű, szilárd anyag
1 : 1,00	21,3	„ „ „ „ „
1 : 1,25	24,7	„ „ „ „ „
1 : 1,50	30,4	Fehér por

vonta be, amely egyre vastagodott mindaddig, míg az egész anyag meg nem szilárdult.

A rossz oldhatóság miatt a molekulasúlyt krioszkópos módszerrel nem tudtuk meghatározni.

A tributil-aluminát : víz = 1 : 1 mólarányú termék termikus stabilitását összehasonlítva a hasonló módon előállított tetrabutil-titanát-kondenzátum hőállóságával azt tapasztaltuk, hogy az előbbi termikus stabilitása nagyobb. Bomlás csak 280—300 C° körül észlelhető.

Összefoglalás

A tetrabutil-titanát hidrolízisét vizsgálva, megállapítottuk, hogy tetrabutil-titanát : víz = 1 : 1 mólarány esetén nem lineáris kondenzátum, hanem $Ti_3O_3(C_4H_9O)_6$ képletű ciklikus trimer keletkezik, amelynek vízzel szembeni stabilitása lényegesen nagyobb, mint a tetrabutil-titanáté.

A tributil-aluminát részleges hidrolízisével kapott termékek instabilak, már a levegő nedvességtartalmának hatására tovább hidrolizálnak, de termikus stabilitásuk jobb, mint a tetrabutil-titanát hidrolízistermékeinek hőállósága.

Beiträge zur Chemie der Alkoholaten, II. Hydrolyse von Tetrabutyl-titanat und Tributyl-aluminat. *F. Majdik* und *K. F. Monostory*

Bei der Untersuchung der Hydrolyse von Tetrabutyl-titanat wurde festgestellt, daß bei einem Molverhältnis von Tetrabutyl-titanat: Wasser = 1 : 1 kein lineares Kondensat, sondern ein zyklisches Trimär mit der Formel $Ti_3O_3(C_4H_9O)_6$ gebildet wird. Die Stabilität des Produktes gegen Hydrolyse ist wesentlich größer, als die Stabilität von Tetrabutyl-titanat.

Die durch teilweise Hydrolyse von Tributyl-aluminat gewonnenen Produkte sind instabil und hydrolysieren schon auf Einwirkung der Luftfeuchtigkeit weiter. Ihre thermische Stabilität ist aber besser, als die Wärmebeständigkeit der Hydrolysate von Tetrabutyl-titanat.

Veszprém, Nehézvegyipari Kutató Intézet, Szervetlen-Kémiai Osztály.

Érkezett 1962. XII. 17.

Égésfolyamatok vizsgálata a stacionárius hőállapotok módszerével

FÁY GYULA és ZSELEV BORISZ

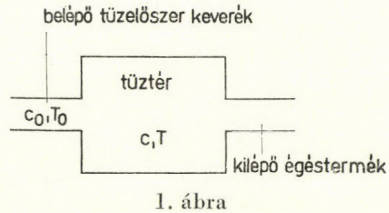
A stacionárius hőviszonyok módszerének alapjait *Vulisz*[1] dolgozta ki az ötvenes évek elején. A módszer lényege az, hogy a tüzelést jellemző adatok közt összefüggéseket állapít meg. Az összefüggések megállapításához természetesen bizonyos feltételezéseket kell alkalmazni, és ezek a feltételezések azok, melyek mind az összefüggések érvényét és struktúráját, mind pedig a tekintetbe vett fizikai jellemzők számát és jellegét meghatározzák. Az elmúlt évben a Vulisz-módszer diagramtechnikáját igyekeztünk kidolgozni, — kutatásunk első fázisában a legegyszerűbb, de már gyakorlati hasznot ígérő esetben.

A kutatási munkát *Békéssy András*sal közösen végeztük. Eredményeinkről rövid előzetes tájékoztatást már adtunk[2]. Jelen dolgozatunk főként a stabilitás kérdését tárgyalja[3].

1. A modellkiválasztás

A továbbiakban az égési folyamatnak egy leegyszerűsített, ún. nulldimenziós modelljéből kiindulva kidolgozunk egy olyan gyakorlatilag kezelhető számítási eljárást, amelynek formalizmusára a bonyolultabb égési folyamatok modelljei is leképezhetők. A visszavezetést azonban már nem mutatjuk be részletesen, csupán egy megfelelőbb modell példáján illusztráljuk, s így nem foglalkozunk azzal, hogy az égési folyamat sok más mellékkörülménye hogyan vonható be a tárgyalásba. A bemutatandó módszer lényege — melynek alapjait *Vulisz* dolgozta ki — ugyanis már a legegyszerűbb modell alapján is megérthető.

Tekintsünk egy edényt (1. ábra), amelybe bizonyos sebességgel egy gázkeverék lép be. Az



1. ábra

elegy a reakciótérbe lépése után ott azonnal egyenletesen elkeveredik, és az egész térben mindenütt azonos állapot alakul ki. A kilépő gáz áll-

[1] *A. A. Vulisz :* Tyeplovoj rezsim gorenyija. Moszkva, 1954.

[2] *Fáy Gy. :* Hőtechnikai Kutató Intézet Közleményei, 1962. 429. o.

[3] *László A. :* Magy. Kémikusok Lapja. 318. 356. 1961.

pota is ennek felel meg. Az edénybe (tűztérbe) időegység alatt G keverék lép be c_0 koncentrációval és ugyanannyi lép ki, de c koncentrációval. A tűztérbe lépő gázt két adattal jellemezzük: a T_0 hőmérséklettel és a c_0 sztöchiometrikus koncentrációval. A kilépő gáz állapotjellemzői: T és c.

A sztöchiometrikus koncentráció fogalma alapvető szerepet játszik a tüzeléstechnikában. Mindenekelőtt tehát foglalkozzunk ezzel. Tekintsünk egy háromkomponensű (egyfázisú) gázkeveréket, melyben az első komponens (nevezzük ezt tüzelőanyagnak) a másodikkal (nevezzük ezt oxidálószernek) a harmadik (nevezzük ezt ballasztanyagnak, tekintet nélkül arra, hogy jelenléte szükséges-e vagy sem az első és második komponens kémiai reakciójához) jelenlétében, anélkül, hogy az a reakcióban részt venne, kémiailag reagálhat. Az első komponens kémiai tapasztalati képlete a legáltalánosabb esetben

$$A = A^1_{\nu_1} A^2_{\nu_2} \dots A^L_{\nu_L} \equiv \prod_{i=1}^{L} A^i_{\nu_i} \tag{1}$$

Itt A a tüzelőanyag-molekula vegyjele, A^i a molekulában levő i-edik atomé, ν_i pedig ezen atomok száma. Hasonlóan: az oxidálószer molekulájának tapasztalati képlete analóg jelölésekkel:

$$B = \prod_{i=1}^{L} B^i_{\mu_i} \tag{2}$$

Itt feltettük, hogy a tüzelőanyag és oxidálószer ugyanannyi, L-féle atomot tartalmaz. Ezt az általánosság csorbítása nélkül megtehettük, mert jelöljük a két atomfajtaszám közül a nagyobbikat L-lel, akkor ez azt jelenti, hogy a kevesebb fajta atomot tartalmazó komponens tapasztalati képletében bizonyos ν_i-k zérusok lesznek, s A^i_0 jelentse azt, hogy az A^i atom nem szerepel a molekulában. Ha C-vel jelöljük összefoglalóan a ballasztkomponenst (mely esetleg több komponens keveréke is lehet), akkor az első és második komponens közti reakció egyenletét legáltalánosabb esetben így írhatjuk fel:

$$n \prod_{i=1}^{L} A^i_{\nu_i} + m \prod_{i=1}^{L} B^i_{\mu_i} + C = p \prod_{i=1}^{L} A^i_{\bar{\nu}_i} B^i_{\bar{\mu}_i} + C + D$$

Itt n, m, p közös osztó nélküli pozitív egész számok. D azon komponensek együttesét jelenti, melyek a reakció során a $\prod_{i=1}^{L} A^i_{\bar{\nu}_i} B^i_{\bar{\mu}_i}$ égésterméken kívül keletkeztek. Nevezzük ezt *melléktermékneknek*. Például a benzoesav előállításánál:

$$2\,C_6H_5CH_3 + 3\,O_2 = 2\,C_6H_5COOH + 2\,H_2O \tag{4}$$

Itt $n = 2$, $m = 3$, $L = 3$, $p = 2$, $\nu_1 = 7 (= 6 + 1)$, $\nu_2 = 8$ $(= 5 + 3)$, $\nu_3 = 0$, $A^1 = C$, $A^2_2 = H_2$, $A^3_2 = B^1_2 = O_2$, $\mu_1 = 2$, $\mu_2 = \mu_3 = 0$, $\bar{\nu}_1 = 7 (= 6 + 1)$, $\bar{\nu}_2 = 6 = (5 + 1)$, $\bar{\mu}_1 = 2$, $\bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_3 = \bar{\nu}_3 = 0$, $C = 2\,H_2O$

A toluol a „tüzelőanyag", az O_2 oxigéngáz az oxidálószer, a $C_7H_6O_2 = C_6H_5COOH$ benzoesav az „égéstermék" és a víz, a melléktermék. Minthogy a gyakorlatban a benzoesav gyártásánál a toluolt levegőáramban oxidálják, azért ballasztanyagok is fellépnek (N_2, CO_2 stb.).

A sztöchiometrikus koncentráció mármost a tüzelőanyag és oxidálószer keverékét (röviden: a *tüzelőszert)* abból a szempontból jellemzi, hogy valamely valóságos, de ballasztanyagmentes keverékben a sztöchiometrikus keverék milyen súlyarányban van jelen. Egy nem sztöchiometrikus (= „valóságos") keverék tapasztalati képlete (a ballasztanyag nélkül) általában nyilván

$$\nu n \prod_{i=1}^{L} A^i_{\nu_i} + \mu m \prod_{i=1}^{L} B^i_{\mu_i} \tag{5}$$

alakban írható, ahol ν és μ relatív prímek. Ha $\mu > \nu$, akkor nyilván az oxidálószer feleslegben van a sztöchiometrikus arányhoz képest, ezért az

$$\alpha = \frac{\mu}{\nu} \tag{6}$$

hányadost oxidálószer-felesleg tényezőnek, illetve átvitt értelemben légfelesleg-tényezőnek nevezzük. Mármost a fentiek alapján a *sztöchiometrikus koncentrációt* úgy definiáljuk, mint a valóságos keverékben levő sztöchiometrikus keverék súlyának és a valóságos keverék súlyának a viszonyát.

Ha M_{A^i}, illetve M_{B^i} jelöli az A^i, illetve B^i atomok atomsúlyát, akkor a sztöchiometrikus koncentrációt a légfelesleg-tényezővel és az

$$x = \frac{m \sum_{i=1}^{L}{}' \mu_i M_{B_i}}{n \sum_{i=1}^{L}{}' \nu_i M_{A_i}} = \frac{m M_B}{n M_A} \tag{7}$$

súlaránnyal a következőképpen lehet kifejezni:

$$c = \begin{cases} \dfrac{1+x}{1+\alpha x} & \alpha \geq 1 \\ \alpha \dfrac{1+x}{1+\alpha x} & \alpha \leq 1 \end{cases} \tag{8}$$

Ennek belátására először is gondoljunk meg, hogy a $\nu \geqq \mu$ esetben a $\nu nA + \mu mB$ keverékből pontosan μ darab $A_n B_m$ alakú molekulacsoportot lehet kiválasztani:

$$\nu nA + \mu mB = \mu A_n B_m + (\nu - \mu) nA \tag{9}$$

s ez tényleg létező felbontás, mivel $\nu - \mu \geqq 0$ miatt a „partner nélkül maradt" A molekulák száma nem negatív. $\nu \leqq \mu$ esetén ehhez hasonlóan

$$\nu nA + \mu mB = \nu A_n B_m + (\mu - \nu) mB \tag{10}$$

jelenti a felbontást. Innen látható, hogy $\nu \lessgtr \mu$, azaz $\alpha \lessgtr 1$ esetén a valóságos keverékben $\mu (nM_A + mM_B)$, illetve $\nu (nM_A + mM_B)$ súlyú sztöchiometrikus keverék van jelen. Így c definíciója folytán

$$c = \frac{\mu(nM_A + mM_B)}{\nu nM_A + \mu mM_B} \tag{11}$$

a $\nu \geqq \mu$ $(\alpha \leqq 1)$ esetben, míg

$$c = \frac{\nu(nM_A + mM_B)}{\nu nM_A + \mu mM_B} \tag{12}$$

az $\alpha \geqq 1$ $\nu \leqq \mu$ esetben, hiszen a valóságos $\nu nA + \mu mB$ keverék súlya $\nu nM_A + \mu mM_B$. (11)-ben,

illetve (12)-ben a számlálót és nevezőt vnM_A-val osztva kapjuk, hogy

$$c = \frac{\frac{\mu}{\nu} + \frac{\mu}{\nu} \cdot \frac{mM_B}{nM_B}}{1 + \frac{\mu}{\nu}\frac{mM_B}{nM_A}} = \frac{a + ax}{1 + ax} = a\frac{1 + x}{1 + ax} \qquad (a \leqq 1)$$

illetve

$$c = \frac{1 + \frac{mM_B}{nM_A}}{1 + \frac{\mu}{\nu}\frac{mM_B}{nM_A}} = \frac{1 + x}{1 + ax} \qquad \text{ha} \quad a \geqq 1$$

amint állítottuk.

2. Az alapegyenletek

Térjünk vissza a tüzelési folyamat 1. ábra szerinti modelljére. Miután a tűztérbe időegység alatt G keverék lép be c_0 koncentrációval, és ugyanannyi lép ki, de c koncentrációval, azért az anyagátalakulás időegység alatt

$$G(c_0 - c) \qquad (13)$$

Ha elsőrendű reakciósebességi tömeghatástörvényt tételezünk fel, akkor a következő anyagmérleget írhatjuk fel:

$$G(c_0 - c) = G_k\, k_0 \exp(-E/RT) \cdot c \qquad (14)$$

ahol: G_k a tűztérben állandóan jelenlevő keverék súlya,
k_0 a reackiósebességi állandó preexponenciális tényezője,
E az aktiválási energia,
R az ideális gázállandó.

Itt bevezetve a

$$\begin{cases} \Theta = \dfrac{RT}{E} \\ \tau = \dfrac{G}{K_0 G_k} = \left(\dfrac{1}{\tau_{\pi k}}\right) \end{cases} \qquad (15)$$

jelöléseket, (14)-ből kapjuk, hogy

$$\frac{c_0 - c}{c} = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{1}{\Theta}} \qquad (16)$$

Az anyagmérleghez hasonlóan, a hőmérleget is felírhatjuk, annak feltételezésével, hogy a kémiai reakció izolált körülmények mellett folyik le, s így a fejlődő hő az entalpiát gyarapítja. Az állandó nyomáshoz tartozó fajhőt állandónak véve, az időegység alatt felszabaduló hő:

$$Q_I = G(c_0 - c)\, q \qquad (17)$$

ahol q a súlyegységre vonatkoztatott reakcióhő. A keverék entalpiájának gyarapodása pedig:

$$Q_{II} = Gc_p(T - T_0) \qquad (18)$$

Így a hőmérleg (17) és (18) egybevetéséből

$$G(c_0 - c)\, q = Gc_p(T - T_0) \qquad (19)$$

Itt bevezetve a

$$\frac{c_p}{c_0 q}\frac{E}{R} = \frac{1}{\vartheta} \qquad (20)$$

jelölést, kapjuk, hogy

$$\frac{c_0 - c}{c_0} = \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0) \qquad (21)$$

Látható, hogy a *hőfejlődés* és a *hőelvonás* két különböző $c(\Theta)$ függést ír elő (16) és (21) szerint. Ha még bevezetjük az új

$$\varphi = \frac{c_0 - c}{c_0} \qquad (22)$$

változót, akkor (18)-at és (21)-et egyszerű alakra hozhatjuk; (18)-ból: $\varphi/(1 - \varphi) = \tau e^{-1/\Theta}$ azaz

$$\varphi = \frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} \qquad (23)$$

adódik.

Ezt a függvényt [minthogy a (16) hőfejlődési egyenlet transzformációjával kaptuk] *transzformált hőfejlődési függvénynek* vagy röviden *emissziófüggvénynek* nevezzük. Hasonlóan, a (22)-ből adódó

$$\varphi = \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0) \qquad (24)$$

$\varphi(\Theta, \Theta_0, \vartheta)$ függvényt *transzformált hőelvonási függvénynek* vagy röviden *abszorpciófüggvénynek* nevezzük.

Vizsgáljuk meg mármost e függvények menetét, s nézzük meg milyen fizikai következtetések vonhatók le ennek alapján.

Látható, hogy rögzített τ mellett $\varphi(\Theta,\tau)$ Θ-nak monoton növekvő függvénye, hiszen

$$\frac{\partial\varphi(\Theta, \tau)}{\partial\Theta} = \frac{1}{\Theta^2}\frac{\tau e^{1/\Theta}}{(1 + \tau e^{1/\Theta})^2} = \frac{1 - \varphi}{\Theta^2}\varphi \qquad (25)$$

A görbe alulról konkáv, illetve konvex aszerint, hogy

$$\frac{\partial^2\varphi(\Theta, \tau)}{\partial\Theta^2} = \frac{(1 - 2\varphi)\frac{\partial\varphi}{\partial\Theta}\Theta^2 - (1 - \varphi)\varphi 2\Theta}{\Theta^4} \lesseqgtr 0 \qquad (25)$$

azaz aszerint, hogy $1 - 2\varphi \lesseqgtr 2\Theta$, tehát aszerint, hogy

$$\varphi \gtrless \frac{1}{2} - \Theta \qquad \Theta \gtrless \frac{1}{2} - \varphi \qquad (26)$$

Minthogy

$$\lim_{\Theta\to 0}\varphi(\Theta, \tau) = \lim_{\Theta\to 0}\frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} = 0 \qquad (27)$$

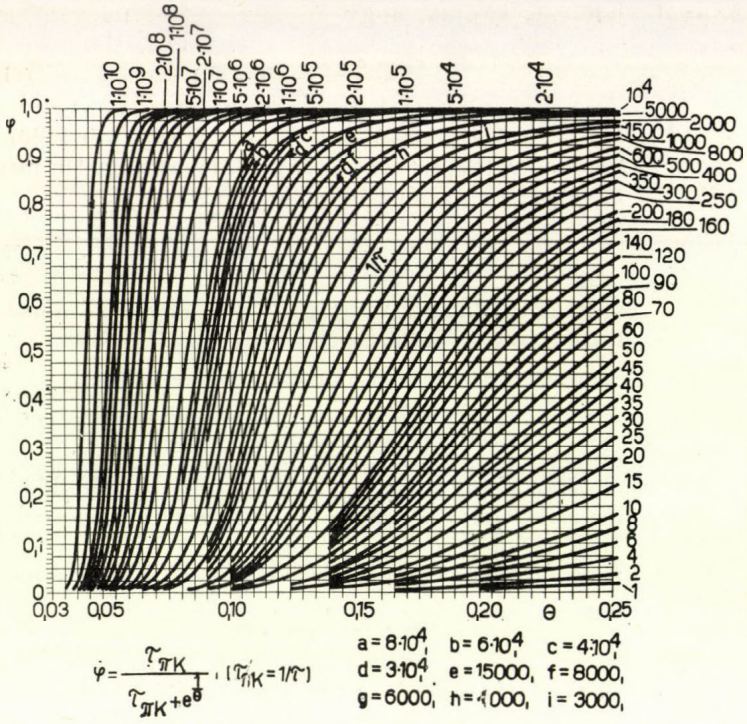
szerint a $0 \leqq \Theta \leqq \infty$ értelmezési tartományban φ definíció szerinti [0,1] értékkészletének $\varphi = 0$ az alsó határa, így a görbe kezdő szakasza konvex, majd a

$$\varphi = \frac{1 - 2\Theta}{2} \qquad (28)$$

ordinátától felfelé konkáv és

$$\lim_{\Theta\to\infty}\varphi(\Theta, \tau) = \lim_{\Theta\to\infty}\frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} = \frac{1}{1 + \tau} \qquad (29)$$

miatt aszimptotája az abszcisszatengellyel párhuzamos $1/(1+\tau)$ egyenes. Így a (23) kapcsolat a 2. ábra szerinti menetet mutatja, növekvő τ-val



2. ábra

a görbék kezdő szakaszai egymástól jobbra kerülnek.

Térjünk most át az abszorpciós görbékre. Ezek mint (24)-ből leolvasható, $1/\vartheta$ iránytangensű egyenesek, melyek az abszcisszatengelyt a $\Theta = \Theta_0$ pontban metszik.

Egy emissziós és egy abszorpciós görbe egymást három, kettő vagy egy pontban metszheti. Fizikailag lehetséges stacionárius állapotokat a hőmérleg egyenlete szerint a metszéspontok reprezentálhatnak, hiszen ezekben és csak ezekben egyenlő a felszabadított és a belső energia gyarapítására elvont hő. Ez abból következik, hogy $Q_I = Q_{II}$ akkor és csakis akkor, ha a (23) és (24) szerinti φ-k egyenlők, vagyis ha

$$\frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} = \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0) \tag{30}$$

Ez azonnal belátható abból, hogy a (23) és (24) relációt Q_I és Q_{II} kifejezéséből vezettük le. Könnyen látható az is, hogy az emissziófüggvény monoton függvénye Q_I-nek, az abszorpció függvény Q_{II}-nek. Ugyanis ha a (16) és (17) egybevetéséből adódó

$$Q_I = G_k k_0 e^{-1/\Theta} c q \tag{31}$$

összefüggésbe a (23)-ból kifejezett

$$e^{-1/\Theta} = \frac{\tau\varphi}{1 - \varphi} \tag{32}$$

és a (22) szerinti $c = c_0(1-\varphi)$ mennyiségeket helyettesítjük, akkor azt kapjuk, hogy

$$Q_I = G_k k_0 e^{-1/\Theta} cq = G_k k_0 \frac{\tau\varphi}{1-\varphi} c_0(1-\varphi)q = G_k k_0 \tau c_0 q\varphi$$

Vagy miután (15) szerint $\tau k_0 = \frac{G}{G_k}$, azért

$$Q_I = Gqc_0\varphi \tag{33}$$

azaz

$$\varphi_{em.} = \frac{1}{Gc_0 q} Q_I \tag{34}$$

Vagyis a (23) szerinti emissziófüggvény Q_I-nek valóban monoton növekvő függvénye. Hasonlóan látható, hogy az abszorpciófüggvény Q_{II}-nek monoton növekvő függvénye. Ugyanis miután [a (15) és (20)-beli jelölésekkel]

$$Q_{II} = Gc_0(T - T_0) = Gc_0 q \frac{c_p}{c_0 q} \frac{E}{R}(\Theta - \Theta_0) =$$

$$= G c_0 q \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0)$$

azért (24) szerint

$$Q_{II} = G c_0 q \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0) = G c_0 q \varphi_{ab.} \tag{35}$$

s így (34)-hez hasonlóan

$$\varphi_{ab.} = \frac{1}{Gc_0 q} Q_{II} \tag{36}$$

Az abszorpciófüggvény valóban monoton függvénye Q_{II}-nek.

Beszéljük meg a szereplő mennyiségek fizikai jelentését, majd ennek alapján, a levezetett összefüggéseket is figyelembe véve, diszkutáljuk a stacionárius hőállapotokat.

Mint tudjuk, G, G_k, c_0, q paraméterek, melyek a tüzelőszerrel és a berendezéssel adva vannak. G a tüzelőanyag-áram, G_k a tűztérben tartózkodó keverék súlya, c_0 a bemenő tüzelőszer kezdeti sztöchiometrikus koncentrációja, q pedig, mint a fajlagos reakcióhő, a tüzelőszer anyagjellemzője.

A fizikai folyamat leírásában fellépnek még a k_0, E, c_p, R, T és c alapmennyiségek. Ezek közül az első három: k_0, E, c_p anyagjellemzők (a reakciósebességi állandó, aktiválási energia, állandó nyomáson vett fajhő), míg c és T az égési folyamat állapothatározói (R pedig univerzális állandó). Az egész tüzelési folyamatot tehát tíz adat jellemzi: ezek:

$$T_0, c_0, k_0, E, c_p, G, G_k, T, c, q \tag{37}$$

Az előbbiekben a (17), (20), (22) transzformációkkal öt új mennyiséget vezettünk be. Ezek:

$$\Theta_0, \vartheta, \tau, \Theta, \varphi \tag{38}$$

Ezek (17), (20) és (22) szerint a (37)-beli tíz adattal a következő kapcsolatban állnak:

$$\left.\begin{aligned} \Theta_0 &= \frac{RT_0}{E} \\ \vartheta &= \frac{c_0 q}{c_p}\frac{R}{E} \\ \tau &= \frac{1}{k_0}\frac{G}{G_k} \\ \Theta &= \frac{RT}{E} \\ \varphi &= \frac{c_0 - c}{c_0} \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Ezek közül csak az utolsó kettő függ a T, c állapothatározóktól, az első három nem, ezért az első három adatot Θ_0, ϑ, τ-t transzformált *paramétereknek*, az utóbbi kettőt Θ, φ-t, transzformált *állapothatározók*nak nevezzük. A (39), (34), illetve (36) transzformációkat egyébként hasonlósági transzformációknak is szokás nevezni. A transzformált adatok dimenzió nélküliek és stacionárius állapotban két egyenlet áll fenn köztük [vö. a (30) előtt mondottakkal]. Ezek

$$\varphi = \frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} \tag{40}$$

$$\varphi = \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0) \tag{41}$$

E két egyenletet kielégítő φ, Θ értékpárok jelentik az emisszió- és abszorpciófüggvények metszéspontját. Az öt mennyiség közt fennálló két egyenlet, (40) és (41), két adatot határoz meg. Ha tehát a három paramétert (Θ_0, ϑ, τ) rögzítjük, akkor (40) és (41)-ből a φ és Θ értékeket kiszámíthatjuk. Minthogy a (40) alatti kifejezés transzcendens, azért a megoldást és a diszkussziót grafikusan végezhetjük legegyszerűbben.

Legjobb áttekintést úgy nyerünk, ha a Θ_0, ϑ, τ paraméterek közül kettőt rögzítünk, a harmadikat változtatjuk, és ennek függvényében vizsgáljuk a metszéspontviszonyok, illetve az égési viszonyok alakulását. Ily módon a következő esetek adódnak:

a) Θ_0, ϑ rögzített, τ változik (42)

b) Θ_0, τ " ϑ " (43)

c) ϑ, τ " Θ_0 " (44)

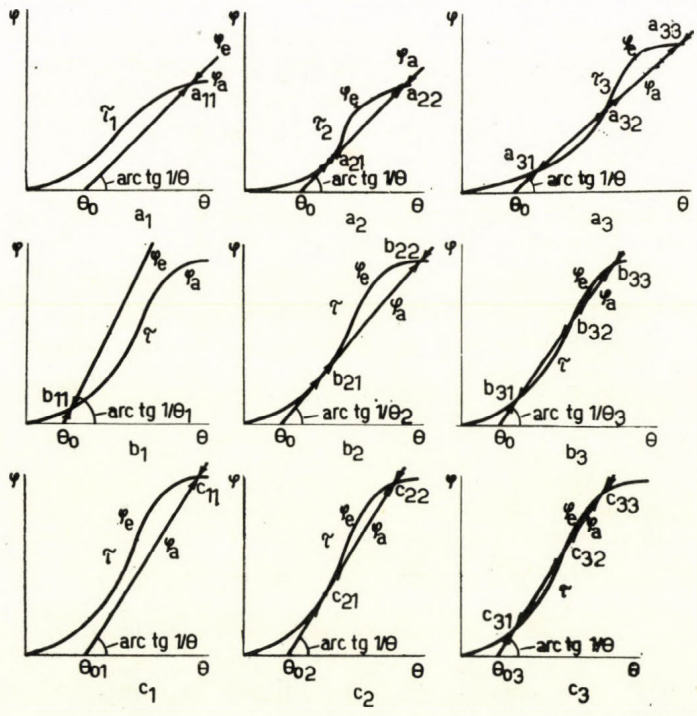
Mindegyik esetben a metszéspontok száma elvileg egy, kettő, illetve három lehet. Az azonban már nem biztos, hogy közös rögzített paraméterpár-érték mellett pusztán a harmadik paraméter változásával el lehet érni mind a három esetet. (Ilyen helyzet csak a_3 esetében áll elő, l. alább.)

A metszéspontok lehetséges számát is tekintetbe véve kilenc esetet kapunk (1. táblázat). Az 1. táblázatban megjelöltük azokat az állapotokat, amelyekben rendre egy, kettő, illetve három a metszéspontok száma (szingulett, dublett, triplett állapotok). E 9 esetnek megfelelő viszonyokat mutatják a 3. a_1, a_2, a_3; b_1, b_2, b_3; c_1, c_2, c_3 ábrák. A metszéspontok megjelölésében úgy jártunk el, hogy a betűszimbólum a (42)—(44)-beli a), b), c) fő esetre utal, az első index az 1. táblázatbeli 1., 2., illetve 3. alesetre, a második index pedig növekvő ordinátaértékek szerint nő.

A 3. ábrákból még leolvasható, hogy *két metszéspont csak úgy lehetséges, ha legalább az egyik érintési pont.*

1. táblázat

Esetek	Rögzített paraméterek	Változó paraméter	Metszéspontok (lehetséges stacionárius állapotok) száma (multiplicitás)	A metszéspontok jele
a_1	Θ_0, ϑ	τ	szingulett 1	a_{11}
a_2	Θ_0, ϑ	τ	dublett 2	a_{21} a_{22}
a_3	Θ_0, ϑ	τ	triplett 3	a_{31} a_{32} a_{33}
b_1	Θ_0, τ	ϑ	szingulett 1	b_{11}
b_2	Θ_0, τ	ϑ	dublett 2	b_{21} b_{22}
b_3	Θ_0, τ	ϑ	triplett 3	b_{31} b_{32} b_{33}
c_1	ϑ, τ	Θ_0	szingulett 1	c_{11}
c_2	ϑ, τ	Θ_0	dublett 2	c_{21} c_{22}
c_3	ϑ, τ	Θ_0	triplett 3	c_{31} c_{32} c_{33}



3. ábra
A stacionárius hőállapotok lehetséges típusai

Vizsgáljuk meg most azt a kérdést, hogy a lehetséges kilencféle ($a_{11}, \ldots, c_{33}$) metszéspont milyen jellegű fizikai állapotokat reprezentál.

3. A stabilitás kérdései

Kimutatjuk, hogy *minden olyan állapot stabilis, amelyhez tartozó metszéspont jelében az indexek összege páros.*

A stabilitás feltétele ugyanis nyilvánvalóan az, hogy a rendszer hőmérsékletének megnövelésekor, illetve csökkentésekor az emissziófüggvény értéke kisebb, illetve nagyobb legyen, mint az abszorpcióé, hiszen ez (34) és (36) szerint azt jelenti, hogy a tömegegységben időegység alatt elvont hő

nagyobb, illetve kisebb, mint a keletkező vagyis a rendszer hőmérséklete csökkenni, illetve növekedni, azaz eredeti értékét visszanyerni igyekszik.

A stabilitás matematikai feltétele tehát

$$\varphi_e(\bar{\Theta} \pm d\Theta) \lesseqgtr \varphi_a(\bar{\Theta} \pm d\Theta) \tag{45}$$

Itt $\bar{\Theta}$-sal jelöltünk egy lehetséges metszéspont-abszcisszát, vagyis amelyre

$$\varphi_e(\bar{\Theta}) = \varphi_a(\bar{\Theta}) \tag{46}$$

(45)-ben $\leqq$, illetve $\geqq$ jel irandó aszerint, hogy a függvényjelben a $+$, illetve $-$ előjelet vesszük. Tehát

$$\varphi_e(\bar{\Theta} + d\Theta) \leqq \varphi_a(\bar{\Theta} + d\Theta) \tag{47}$$

és

$$\varphi_e(\bar{\Theta} - d\Theta) \geqq \varphi_a(\bar{\Theta} - d\Theta) \tag{48}$$

Ha mármost (47)-ből (46)-ot kivonjuk, azt kapjuk hogy

$$\varphi_e(\bar{\Theta} + d\Theta) - \varphi_e(\bar{\Theta}) \leqq \varphi_a(\bar{\Theta} + d\Theta) - \varphi_a(\bar{\Theta})$$

amiből $d\Theta$-val osztva és határátmenetre térve adódik, hogy

$$\varphi'_e(\bar{\Theta}) \leqq \varphi'_a(\bar{\Theta}) \tag{49}$$

(ahol '-vel a Θ szerinti deriválást jelöltük). Ugyanez az eredmény adódik, ha (48)-at (46)-ból vonjuk ki. Ez azt jelenti, hogy a stabil állapotokat reprezentáló metszéspontokban az emissziógörbe érintőjének iránytangense kisebb az abszorpció egyenesénél. A 3. ábrákból látható, hogy ez csak az $a_{11}, a_{22}, a_{31}, a_{33}; b_{11}, b_{22}, b_{31}, b_{33}; c_{11}, c_{22}, c_{31}, c_{33}$ pontokban következik be. Minthogy itt minden esetben az indexek összege páros (2, 4, illetve 6), azért állításunkat bebizonyítottuk.

A *labilitás* feltétele (45)-tel ellentétes:

$$\varphi_e(\bar{\Theta} \pm d\Theta) \gtrless \varphi_a(\bar{\Theta} \pm d\Theta) \tag{50}$$

Ebből az előbbi gondolatmenet alkalmazásával adódik, hogy a labilitás (50)-nel ekvivalens feltétele:

$$\varphi'_e(\bar{\Theta}) \geqq \varphi'_a(\bar{\Theta}) \tag{51}$$

A 3. ábrákból látszik, hogy ez csak az a_{32}, b_{32} és c_{32} pontokban teljesül.

Balról metastabilisnak (balról labilis, jobbról stabilisnak) nevezzük azt az állapotot, amelyben a hőmérséklet növelésekor és csökkenésekor az abszorpció egyaránt meghaladja az emissziót, és jobbról metastabilis (jobbról labilis, balról stabilis) az az állapot, amelyben a hőmérséklet növelésekor és csökkenésekor az emisszió egyaránt meghaladja az abszorpciót.

A metastabilitás matematikailag tehát a

$$\varphi_e(\Theta - d\Theta) \leqq \varphi_a(\bar{\Theta} - d\Theta) \tag{52}$$

$$\varphi_e(\bar{\Theta} + d\Theta) \leqq \varphi_a(\bar{\Theta} + d\Theta) \tag{53}$$

$$\varphi_e(\bar{\Theta} + d\Theta) \geqq \varphi_a(\bar{\Theta} + d\Theta) \tag{54}$$

$$\varphi_e(\bar{\Theta} - d\Theta) \geqq \varphi_a(\bar{\Theta} - d\Theta) \tag{55}$$

módon fogalmazható meg. Itt (52) és (53) jelenti a balról való metastabilitás feltételét [(52) azt, hogy az állapot balról labilis, (53) pedig, hogy jobbról stabilis]. Hasonlóan (54)—(55) a jobbról való metastabilitás feltétele. (52)-ből következik, hogy [miután $\varphi_e(\bar{\Theta}) = \varphi_a(\bar{\Theta})$]

$$\varphi_e(\bar{\Theta}) - \varphi_e(\bar{\Theta} - d\Theta) \geqq \varphi_a(\bar{\Theta}) - \varphi_a(\bar{\Theta} - d\Theta)$$

és (53)-ból:

$$\varphi_e(\bar{\Theta} + d\Theta) - \varphi_e(\bar{\Theta}) \leqq \varphi_a(\bar{\Theta} + d\Theta) - \varphi_a(\bar{\Theta})$$

E kettőből, hogy

$$\varphi'_e(\bar{\Theta}) \geqq \varphi'_a(\bar{\Theta}) \tag{56}$$

illetve, hogy

$$\varphi'_e(\bar{\Theta}) \leqq \varphi'_a(\bar{\Theta}) \tag{57}$$

melyek csak akkor állhatnak fenn, ha

$$\varphi'_e(\bar{\Theta}) = \varphi'_a(\bar{\Theta}) \tag{58}$$

Ez a balról való metastabilitás szükséges feltétele, s mint a fenti gondolatmenet (54)—(55)-re való alkalmazásával könnyen látható, ugyanez a jobbról való metastabilitásé is.

Kimutatjuk mármost, hogy (58)-cal együtt a

$$\varphi''_e(\bar{\Theta}) \leqq \varphi''_a(\bar{\Theta}) \tag{59}$$

reláció elegendő feltétele a balról való metastabilitásnak, vagyis hogy (59)-, (58)-, (46)-ból következik (52) és (53). Ehhez fejtsük Taylor-sorba $\varphi_{e,a}(\Theta \pm d\Theta)$-t a $\Theta = \bar{\Theta}$ helyen és zárjuk le a másodrendű tagnál Taylor-féle maradéktaggal. Ekkor

$$\varphi_e(\bar{\Theta} + d\Theta) = \varphi_e(\bar{\Theta}) + \varphi'_e(\bar{\Theta})d\Theta + \frac{1}{2}\varphi''_e(\Theta_e^+)d^2\Theta \tag{60}$$

$$\varphi_e(\bar{\Theta} - d\Theta) = \varphi_e(\bar{\Theta}) - \varphi'_e(\Theta)d\Theta + \frac{1}{2}\varphi''_e(\Theta_e^-)d^2\Theta \tag{61}$$

$$\varphi_a(\bar{\Theta} + d\Theta) = \varphi_a(\bar{\Theta}) + \varphi'_a(\bar{\Theta})d\Theta + \frac{1}{2}\varphi''_a(\bar{\Theta}_a)d^2\Theta \tag{62}$$

$$\varphi_a(\bar{\Theta} - d\Theta) = \varphi_a(\bar{\Theta}) - \varphi'_a(\Theta)d\Theta + \frac{1}{2}\varphi''_a(\bar{\Theta}_a)d^2\Theta \tag{63}$$

Itt

$$\left.\begin{aligned} \bar{\Theta} \leqq \Theta_e^+ \leqq \bar{\Theta} + d\Theta \\ \bar{\Theta} - d\Theta \leqq \Theta_e^- \leqq \bar{\Theta} \\ \bar{\Theta} \leqq \Theta_a^+ \leqq \bar{\Theta} + d\Theta \\ \bar{\Theta} - d\Theta \leqq \Theta_a^- \leqq \bar{\Theta} \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Miután φ_e és φ_a akárhányszor differenciálhatók, azért (59)-ből következik, hogy elég kicsiny $d\Theta$-ra

$$\varphi''_e(\Theta_e^+) \leqq \varphi''_a(\Theta_a^+) \tag{65}$$

és

$$\varphi''_e(\Theta_e^-) \leqq \varphi''_a(\Theta_a) \tag{66}$$

is fennállnak. Ilyen kicsiny $d\Theta$-t írva (60)—(63)-ba és (60)-ból (62)-t, (61)-ből (63)-at kivonva kapjuk, hogy

$$\varphi_e(\bar{\Theta} + d\Theta) - \varphi_a(\bar{\Theta} + d\Theta) = [\varphi_e(\bar{\Theta}) - \varphi_a(\bar{\Theta})] - [\varphi'_e(\bar{\Theta}) - \varphi'_a(\bar{\Theta})]\,d\Theta + \frac{1}{2}[\varphi''_e(\Theta_e^1) - \varphi''_a(\Theta_a^2)]d^2\Theta \tag{67}$$

$$\varphi_e(\bar{\Theta} - d\Theta) - \varphi_a(\bar{\Theta} - d\Theta) = [\varphi_e(\bar{\Theta}) - \varphi_a(\bar{\Theta})] - [\varphi'_e(\bar{\Theta}) - \varphi'_a(\bar{\Theta})]\,d\Theta + \frac{1}{2}[\varphi''_e(\Theta_e^-) - \varphi''_a(\Theta_a^-)]\,d\Theta^2 \tag{68}$$

Itt a jobb oldalon álló első tagok (46), a második tagok pedig (58) miatt kiesnek, úgyhogy az marad, hogy

$$\varphi_e(\bar{\Theta} \pm d\Theta) - \varphi_a(\bar{\Theta} \pm d\Theta) = \frac{1}{2}[\varphi''_e(\Theta^{\pm}_e) - \varphi''_a(\Theta^{\pm}_a)]d\Theta^2$$

Itt azonban mindkét jobboldal (65), (66) miatt $\leqq 0$, s ezzel az állítást megkaptuk. Hasonló tétel érvényes a jobbról való metastabilitásra is.

A stabilitási kérdések eddigi diszkussziójának eredményeit a következő táblázatban foglalhatjuk össze:

2. táblázat

	A $\varphi_e = \varphi_a$-val jellemzett állapot			
	stabilis	labilis	metastabilis	
			jobbról	balról
			$\varphi'_e = \varphi'_a$	
ha:	$\varphi''_e \leqq \varphi''_a$	$\varphi''_e \geqq \varphi''_a$	$\varphi''_e \geqq \varphi''_a$	$\varphi''_e \leqq \varphi''_a$

Miután az abszorpciófüggvény lineáris, azért $\varphi''_a = 0$, s így a metastabilitás feltétele

$$\varphi''_e \geqq 0 \text{ (jobb)} \qquad (69)$$

$$\varphi''_e \leqq 0 \text{ (bal)} \qquad (70)$$

minthogy (69), illetve (70) egyben φ_e konvexitásának, illetve konkávitásának feltétele, ezért [a (28) előtt mondottakat figyelembe véve] az inflexiós ponttól balra eső metastabil (a görbe konvex kezdőszakaszán levő) állapotok jobbról metastabilisak, az inflexiós ponttól jobbra esők pedig balról metastabilisak.

Más szóval: a metastabilis állapotok mindig az inflexiós pont felől metastabilisak (azaz stabilisak). A stabilis állapotokat a 3. ábrán megfelelő pontban összefutó nyilakkal, a labilisakat a pontból ellentétes irányba mutató nyilakkal jelöltük meg. A balról, illetve jobbról metastabilis állapotokat csatlakozó irányítású balra, illetve jobbra mutató nyilak jelzik. Az elhelyezett nyilak egyben megmutatják, hogy a rendszer kis perturbációk hatására milyen irányú változással reagál.

A stabilis állapotok viszonyainak ezen tárgyalása után vizsgáljuk meg az ún. kritikus állapotokat. Kritikusnak nevezzük a stacionárius állapotot, illetve az ezt reprezentáló pontot, ha állapotjelzői (illetve koordinátái: φ és Θ) nem folytonos függvényei a Θ_0, ϑ, τ paramétereknek.

A 3. ábrákból látható, hogy minden metastabilis állapot (azaz érintési pont) és csakis ezek, kritikusak. Az a_{21} pont pl. azért kritikus, mert τ tetszőlegesen kicsiny változásával a Θ_0, ϑ paraméterű φ_a egyenes megszűnik érinteni az új emissziógörbét, s így Θ_{a21} nem folytonos függvénye τ-nak, hiszen rögzített Θ_0, ϑ esetén $\tau + d\tau$-ra nincs is értelmezve, bármilyen kicsiny legyen is $d\tau$.

Tekintsünk mármost egy balról metastabilis állapotot. Ezt az jellemzi, hogy Θ_0, ϑ, illetve $1/\tau$ bármelyikének csökkentésével a dublett állapot szingulett állapotba megy át. Hiszen Θ_0 csökkentésével a φ_a egyenes önmagával párhuzamosan *balra* tolódik el, $1/\vartheta$ növelésével pedig az egyenes Θ_0 körül az óramutató járásával ellenkező irányban elfordul, míg [a (29) után mondottak szerint] τ növelésével a φ_e görbe jobbra tolódik el, s így mindhárom esetben megszűnt φ_a és φ_e érintkezése, és újabb metszéspont sem lép fel, vagyis valóban dublett→szingulett átmenetről van szó. Mit jelent ez az átmenet fizikai szempontból? Θ_0 csökkentése nyilván a bemenőkeverék *hűtését*, ϑ csökkentése (39) szerint c_0 és q közül legalább az egyik csökkentését, tehát a bemenőkeverék fűtőértékének csökkentését, $1/\tau$-é pedig (15) szerint a befúvott keverék sebességének növelését jelenti. E három mozzanat azonban szokásos szemléletünk számára éppen azt jelenti, hogy „elfújtuk a tüzet". Ezért indokolt az ilyen balról metastabil állapotot *kialvási pontnak* nevezni, hiszen a fenti mozzanattal az állapot kisebb hőmérsékletű, kisebb koncentrációváltozású $\left(\varphi = \frac{c_0 - c}{c_0}\right)$ állapotba megy át, vagyis lassúbb oxidáció áll elő. (Ezért parázslik a gyertya kialvás után.)

Hasonlóképpen értelmezhető a jobbról metastabilis állapot is. Ezt éppen az ellentétes mozzanatok jellemzik: ha a rendszer ebben az állapotban van (a dublett eset jobbról metastabilis állapotában), akkor a hőmérséklet tetszőlegesen kicsiny növelésére az állapot az egyetlen lehetséges c_{11} lesz ($c_2 \rightarrow c_1$ átmenet, vö. a 7. ábrával). Ha viszont a hőmérsékletet, azaz Θ_0-t kissé lecsökkentjük, akkor az állapot balról stabilis lévén, nem történik lényeges változás, a rendszer igyekszik visszajutni eredeti állapotába. A *meggyulladás* ezen jelensége közismert: mindennapi tapasztalatainkból tudjuk, hogy a tüzelésben kell lennie olyan állapotnak, amely ugrásszerűen nagyobb hőmérsékletű állapotba megy át, ha a bemenőkeverék hőmérsékletét tetszőlegesen kicsiny mértékben megnöveljük. (Lobbanás.) Ugyancsak ilyen átmenetet tapasztalunk, ha ϑ-t vagy $1/\tau$-t növeljük. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a befúvási sebesség csökkentése maga után vonhatja a lobbanást. Ez is mindennapi tapasztalatunk: ha a konyhai tűzhelyben „nem akar meggyulladni a tűz", akkor fújni kezdjük. Ha ez igen intenzív, akkor a fújás *után* lángol fel a tűz.

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a metastabilis és a kritikus állapot fogalma ekvivalens és a balról metastabilis állapotok kialvási pontok, a jobbról metastabilisek lobbanási vagy gyulladási pontok.

Vizsgáljuk meg analitikai szempontból a kritikus állapotok további tulajdonságait.

A kritikus állapot három egyenlettel van definiálva:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} \\ \varphi &= \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0) \end{aligned}\right\} \quad (\varphi_e = \varphi_a) \qquad \begin{matrix} (71) \\ (72) \end{matrix}$$

$$\frac{\tau e^{1/\Theta}\varphi^2}{\Theta^2} = \frac{1}{\vartheta} \qquad (\varphi'_e = \varphi'_a) \qquad (73)$$

E három egyenletből három adat kiszámítható, bármely további kettő ismeretében.

A lehetséges megoldások számhármasok, melyek az ötdimenziós (Θ, φ, Θ_0, ϑ, τ) állapottér háromdimenziós hiperfelületét alkotják.

Minthogy a (71)—(73) egyenletrendszernek maximálisan két számhármas lehet a megoldása, azért azt lehet mondani, hogy az egyenletrendszer az ötdimenziós állapottér kétdimenziós hiperfelületének pontjaihoz egy vagy két háromdimenziós hiperfelületpontot rendel.

Állapodjunk meg abban, hogy a kritikus állapotokat (melyek tehát számhármasokkal vannak definiálva) a Θ és φ változók függvényében tekintjük, azaz azt vizsgáljuk, hogy a φ, Θ koordinátarendszerben melyek azok a pontok, amelyekhez kritikus állapot tartozik. E φ, Θ értékek halmazát *kritikus tartomány*nak nevezzük, a halmaz határát pedig *kritikussági határ*nak.

Ezen határ kiszámítására (71)—(73)-ból először is küszöböljük ki a ϑ és τ paramétereket és nézzük meg, hogy a maradék három φ, Θ, Θ_0 változó közt milyen kapcsolat áll elő: (73)-ból $1/\vartheta$-t (72) jobb oldalába téve:

$$\varphi = \frac{\tau e^{1/\Theta}}{\Theta^2} \varphi^2(\Theta - \Theta_0)$$

Innen τ-t kifejezve, (71)-be téve:

$$\tau = \frac{\Theta^2}{\varphi(\Theta - \Theta_0) e^{1/\Theta}}$$

$$\varphi = \frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} = \frac{1}{1 + \dfrac{\Theta^2 e^{1/\Theta}}{\varphi(\Theta - \Theta_0) e^{1/\Theta}}} = \frac{\varphi(\Theta - \Theta_0)}{\varphi(\Theta - \Theta_0) + \Theta^2} \tag{73'}$$

ahonnan:

$$\varphi = 1 - \frac{\Theta^2}{\Theta - \Theta_0} \tag{74}$$

A lehetséges kritikus állapotokat tehát a (74) kapcsolat írja le. Azon φ, Θ pontok halmaza lesz ez, amelyek mindegyike rajta van valamely (74) típusú görbén. Azonban a (74) görbesereg minden pontjának ordinátája a

$$\varphi = 1 - \Theta \tag{75}$$

egyenesénél kisebb vagy ugyanakkora:

$$1 - \frac{\Theta^2}{\Theta - \Theta_0} \leqq 1 - \Theta \tag{76}$$

hiszen $0 \leqq \Theta_0$, azaz $0 \leqq \Theta_0 \Theta$ s ehhez hozzáadva a $\Theta - \Theta_0 - \Theta^2 = \Theta - \Theta_0 - \Theta^2$ azonosságot

$$\Theta - \Theta_0 - \Theta^2 \leqq \Theta - \Theta_0 - \Theta^2 + \Theta_0 \Theta = (1 - \Theta)(\Theta - \Theta_0)$$

adódik, melyből a pozitív $\Theta - \Theta_0$-val osztva az

$$1 - \frac{\Theta^2}{\Theta - \Theta_0} \leqq 1 - \Theta$$

állítást kapjuk. Másrészt minden $(1 - \Theta)$-nál kisebb vagy ugyanakkora φ-re van oly Θ, hogy

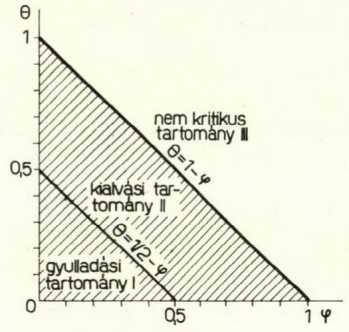
$$\varphi = 1 - \frac{\Theta^2}{\Theta - \Theta_0} \tag{77}$$

Ugyanis a

$$\Theta = \frac{1 - \varphi \pm \sqrt{(1 - \varphi)^2 - 4(1 - \varphi)\Theta_0}}{2} \tag{78}$$

értékek ilyenek. (S itt a diszkrimináns ≥ 0, mert automatikusan teljesül a (73) kritikussági feltétel alapján.)

Ha mármost Θ_0 befutja a (0, 1/4) intervallumot, akkor a $\Theta \geq 4\Theta_0$ változó a (0, 1) intervallumot futja be. Ezért a kritikus állapotok mindazok és csakis azok, amelyek a $\varphi = 1 - \Theta$ egyenesénél kisebb ordinátájúak. Eszerint (75) az *éghetőségi* vagy *kritikussági határ* egyenlete. A 4. ábrán ezt a bevonalkázott



4. ábra
$\varphi - \Theta$ reprezentáció

tartomány jelzi. Ebben helyezkednek el a gyulladási és a kialvási pontok. Vizsgáljuk meg, hogy ezen belül hogyan helyezkednek el a lehetséges gyulladáspontok. A gyulladáspont mint jobbról metastabilis állapot (71)—(73)-on túlmenően azzal a további feltétellel van jellemezve, hogy (69) és (26) szerint

$$\varphi \leq \frac{1}{2} - \Theta \qquad 0 \leq \Theta \leq \frac{1}{2} \tag{79}$$

Minthogy a $\varphi \leqq 1 - \Theta$, $(0 \leqq \Theta \leqq 1)$ tartományban minden pont kritikus és minthogy ennek belsejében van a (79) szerinti tartomány, azért a gyulladási pontok halmazát (79) jelenti. E viszonyokat rajzoltuk fel a 4. ábrán.

A fentiekből [(70) és (26) szerint] következik, hogy a kritikus tartománynak a gyulladási tartományból fennmaradó része a kialvási tartomány.

Összefoglalás

Az égésfolyamatok nulldimenziós, adiabatikus Vulisz-féle reaktormodelljének alapján matematikailag megvizsgáltuk az égés, kialvás és gyulladás feltételeit. Az égésfolyamat stabilitásának kérdéseit megvizsgáltuk és megállapítottuk, mi a stabilitás, illetve labilitás feltétele.

Исследование процессов горения методом стационарного теплового режима. *Дьюла Фаи и Борис Желев*

На основе нульмерного, адиабатического, реакторного моделя Вулиса сделано математическое исследование условия горения, потухания и воспламенения. Исследован также вопрос стабилизации процесса горения и установлены условия стабильностьи и лабильностьи.

Budapest, Hőtechnikai Kutató Intézet.
Érkezett: 1962. XII. 17.

A tüzeléstechnikai reprezentációelméletről

FÁY GYULA és BÉKÉSSY ANDRÁS

Előző dolgozatunkban[1] ismertettük az égéselméleti stacionárius hőállapotok módszerét. Kiindultunk az égésfolyamatnak egy ún. nulldimenziós, adiabatikus modelljéből és kimutattuk, hogy a krízismentes (égési) állapotot a

$$\varphi = \frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}}$$

$$\varphi = \frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0)$$

egyenletrendszer, a kritikus (gyulladási, illetve kialvási) állapotokat pedig az ezekhez járuló

$$\frac{\partial}{\partial\Theta}\left[\frac{1}{\vartheta}(\Theta - \Theta_0)\right] = \frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}}\right)$$

egyenlet írja le. Az alkalmazott jelöléseket az 1. táblázat mutatja. A stacionárius hőállapotok módszerének továbbfejlesztéseként kidolgoztunk egy diagramtechnikai eljárást, mellyel az égésfolyamatok áttekinthetők. Eljárásunkat „reprezentációelméletnek" neveztük el, ennek ismertetésével foglalkozunk jelen dolgozatban.

1. táblázat

A dolgozatban használt jelölések

Jel	Megnevezés	Dimenzió
R	Ideális gázállandó	$\frac{\text{cal}}{\text{mól fok}}$
φ	Relatív koncentrációváltozás	
φ_a	Abszorpciófüggvény	
φ_e	Emissziófüggvény	
T_0	Kezdeti hőmérséklet	K°
T	Hőmérséklet a tűztérben	K°
c	Sztöchiometrikus koncentráció	
c_0	Kezdeti sztöch. konc.	
E	Aktiválási energia	$\frac{\text{cal}}{\text{mól}}$
Θ	RT/E } dimenziónélküli	
Θ_0	RT_0/E } hőmérséklet	
c_p	Állandó nyomáson vett fajhő	$\frac{\text{cal}}{\text{fok}}$
k_0	Reakciósebességi állandó	$\frac{1}{\text{s}}$
ϑ	$c_0 qR/c_p E$ dimenzió nélküli fűtőérték	
G	Tüzelőanyagáram	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
G_k	Tüzelőtérben tartózkodó tüzelőanyag	kg
τ	$\frac{G}{G_K k_0} = \frac{1}{\tau_{\pi k}}$	
D	Diffúzióállandó	$\frac{1}{\text{s}}$
a	Hőátadási tényező	$\frac{\text{cal}}{\text{m}^2\,\text{fok}\,\text{s}}$
$\bar{\vartheta}$	$\frac{Rqc_0 D}{E}$	
$\bar{\tau}$	$\frac{D}{k_0}$	
q	Fűtőérték	cal/kg

[1] *Fáy Gy. és Zselev B.*: Magy. Kém. Folyóirat, *69*. 347. 1963.

1. A reprezentációelmélet elemei

Gyakorlati szempontból értékes felvilágosítást szolgáltat a φ, Θ koordinátarendszerről más rendszerekre való áttérés, más szóval az I, II, III karakterisztikus tartományok más változókkal való *reprezentálása.*

Az első szempont az, hogy milyen kezdeti hőmérséklettel, egyáltalán milyen gyulladási, illetve kialvási hőmérsékletet lehet elérni midőn egyben az összes többi paraméter is változik.

A második szempont az, hogy milyen kezdeti hőmérséklethez milyen kritikus befúvási sebesség szükséges a gyulladáshoz, illetve a kialváshoz.

A harmadik szempont az, hogy milyen befúvási sebességekkel mekkora gyulladási, illetve kialvási hőmérsékletet lehet elérni.

Még további szempontokat lehet említeni, s ezek mind azt indokolják, hogy a fenti I, II, III (gyulladási, kialvási és krízismentes) tartományok alakulását ne csak a φ, Θ, hanem az öt állapothatározóból (φ, Θ, Θ_0, ϑ, τ) kiválasztható $\binom{5}{2} = 10$-féle koordinátarendszerben is megvizsgáljuk.

Itt jegyezzük meg, hogy a három tartomány közül az első kettő (a gyulladási és a kialvási) elsősorban tüzeléstechnikai szempontból bír jelentőséggel, míg a másik kettőnek (a kialvási és krízismentesnek) főleg tűzvédelmi szempontból van jelentősége. Természetesen mindhárom tartomány ismerete alapvető fontosságú mindkét tudományág (a tüzeléstechnika és a tűzvédelem) gyakorlatának szempontjából.

Az öt állapothatározóból kiválasztható tízféle koordinátarendszer a következő:

1.	φ, Θ	koordinátarendszer
2.	φ, Θ_0	”
3.	φ, ϑ	”
4.	φ, τ	”
5.	Θ, Θ_0	”
6.	Θ, ϑ	”
7.	Θ, τ	”
8.	Θ_0, ϑ	”
9.	Θ_0, τ	”
10.	ϑ, τ	”

Az 1. alatti esettel már foglalkoztunk, az előbb említett három gyakorlati szempont pedig az 5., 9., 7. esettel kapcsolatos.

A félreértések elkerülése érdekében még egyszer hangsúlyozzuk az I, II, III tartományok jelentését: ha egy φ, Θ állapot beleesik mondjuk I-be, az azt jelenti, hogy *van oly* $\Theta_0, \vartheta, \tau$ számhármas, amelyre a (φ, Θ, Θ_0, ϑ, τ) állapot gyulladáspont, azaz jobbról metastabilis. Nem jelenti azonban azt, hogy *minden* Θ_0, ϑ, τ számhármasra a (φ, $\Theta \in$ I; Θ_0, ϑ, τ) állapot kritikus. Hasonló áll természetesen nemcsak a φ,Θ, hanem a többi adatpárokra is.

Az előbbi 1.—10. koordinátarendszerekre való áttéréshez először is fogalmazzuk meg a feladatot matematikailag.

Legyenek a φ, Θ, Θ_0, ϑ, τ változók pozitívak és legyen közöttük érvényes a [1] (71), (72) szerinti

$$\varphi(1 + \tau e^{1/\Theta}) = 1 \tag{1}$$

$$\varphi\vartheta = \Theta - \Theta_0 \tag{2}$$

összefüggéspár, valamint a (73)-nak megfelelő

$$\frac{\partial}{\partial\Theta}\frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} = \frac{1}{\vartheta}$$

összefüggés, amely explicit alakban a

$$\tau \cdot \vartheta \cdot e^{1/\Theta} = \Theta^2(1 + \tau e^{1/\Theta})^2 \tag{3a}$$

vagy (1) felhasználásával a

$$\varphi(1 - \varphi)\vartheta = \Theta^2 \tag{3b}$$

összefüggést jelenti. (3b) és (2)-ből ϑ kiküszöbölésével még egy összefüggést vezetünk be:

$$(1 - \varphi)(\Theta - \Theta_0) = \Theta^2 \tag{4}$$

Az (1), (2), (3a), illetve (1), (2), (3b) összefüggések alapján, ha bármelyik két változónak pozitív értékeket adunk, akkor a maradék három változó értéke (vagy értékei) általában meghatározhatók, lehetséges azonban, hogy a kiválasztott változópár adott értékei mellett a maradék változók értékei közül egyesek negatívak, nemvalósak vagy esetleg nem is léteznek. Logikailag az első feladat minden változópárra olyan szükséges és elégséges feltételek megadása, amelyeknek kielégülése biztosítja, hogy a maradék változók is nemnegatív értékeket vesznek fel. Nevezzük „szabad" változópárnak azt a két változót, amelyekre vonatkozólag a mondott szükséges és elégséges feltételt meg akarjuk fogalmazni. E két változó koordinátasíkján lesz egy tartomány, amelyben (1), (2), (3a) vagy (1), (2), (3b) kielégíthető olyan módon, hogy mind az öt változó nemnegatív értéket vesz fel. Ezt a tartományt neveztük kritikus tartománynak, komplementáris tartományát pedig krízismentes vagy nemkritikus tartománynak.

A két tartományt elválasztó ponthalmazt nevezzük *külső határgörbének* (vagy kritikussági, illetve éghetőségi határnak).

Miután az adott szabad változópárra nézve a kritikus tartomány ismeretes, ennek belsejében el kell választanunk a metastabilitás jellegét meghatározó [1] (69), illetve (70)-nek megfelelő

$$\frac{\partial^2}{\partial\Theta^2}\frac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}} > 0 \tag{5}$$

egyenlőtlenséggel jellemzett ponthalmazt az ellenkező értelmű egyenlőtlenséggel jellemzett ponthalmaztól. Az elválasztó ponthalmazt nevezzük *belső határgörbének* vagy „gyulladási határnak". A belső határgörbe az (5) feltétel szerint a

$$\tau e^{1/\Theta}(1 - 2\Theta) - (1 + 2\Theta) < 0 \tag{6}$$

tartományokat elválasztó pontok halmaza. A feladat ezen matematikai megfogalmazása után vizsgáljuk meg a különféle reprezentációkat.

1. Legyen először a *szabad változópár:* φ, Θ (bár ezt az esetet az előbbiekben már tárgyaltuk, most a követendő egységes gondolatmenet illusztrálására röviden újra megvizsgáljuk).

(4) szerint

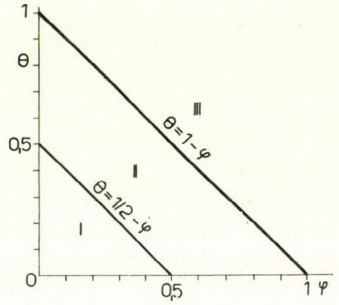
$$\Theta_0 = \Theta\left[1 - \frac{\Theta}{1 - \varphi}\right] \tag{7}$$

akkor és csak akkor pozitív, ha

$$\varphi + \Theta < 1 \text{ és természetesen } \varphi \leqq 1 \tag{8}$$

A (7) feltétel elégséges is, mert (7) szerint $\Theta_0 \leqq \Theta$, tehát (2)-ből $\vartheta \geqq 0$ és (1)-ből $\tau > 0$ adódik.

A külső határgörbe tehát a $\varphi = 1 - \Theta$ egyenesnek az első negyedbe eső része (1. ábra).



1. ábra

A (6) egyenlőtlenségből τ kiküszöbölésével a

$$\varphi = \frac{1}{2} - \Theta \tag{9}$$

egyenes adódik a belső határgörbére (1. ábra).

2. Legyen másodszor a *szabad változópár:* φ, Θ_0.

(4) szerint:

$$\Theta = \frac{1 - \varphi}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(1 - \varphi)(1 - \varphi - 4\Theta_0)} \tag{10}$$

akkor és csak akkor valós, ha

$$\Theta_0 \leqq \frac{1 - \varphi}{4} \tag{11}$$

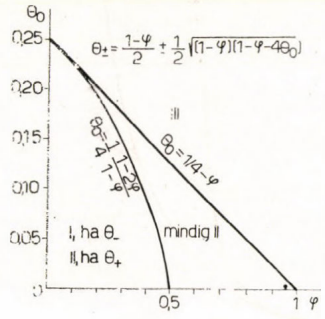
Ez a feltétel a kritikus tartomány kiválasztására elegendő is. Ha ugyanis (11) teljesül, akkor a (10)-ből adódó mindkét Θ valós és nem negatív, ezenfelül $\Theta - \Theta_0 \geq 0$. (2)-ből tehát $\vartheta \geqq 0$ és (1)-ből $\tau \gtrless 0$ származik (2. ábra). τ-t (1)-ből, Θ-t (10)-ből kifejezve és (6)-ba helyettesítve

$$0 \gtrless \varphi \pm \sqrt{(1 - \varphi)(1 - \varphi - 4\Theta_0)} \tag{12}$$

Ha Θ számításakor (10)*-ben a* + *előjelet használjuk, akkor* (12)*-ben az alsó jel érvényes: az egész kritikus tartományban az* (5)*-beli második derivált negatív.* Ha (10)-ben az alsó, — előjelet használjuk, akkor

$$\Theta_0 = \frac{1}{4}\frac{1 - 2\varphi}{1 - \varphi} \tag{13}$$

a belső határgörbe egyenlete: *ha* $\Theta_0 < \frac{1}{4}\frac{1 - 2\varphi}{1 - \varphi}$ *akkor* (5) *pozitív, ellenkező esetben negatív* (2. ábra).



2. ábra

3. *Szabad változópár :* φ, ϑ.

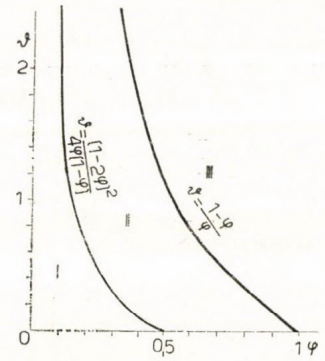
(3b)-ből nemnegatív Θ adódik, pozitív Θ és pozitív φ-ből pedig (1) szerint pozitív τ. Kell még, hogy (2) alapján

$$\Theta_0 = \Theta - \varphi\vartheta \geqq 0$$

legyen, vagyis, mivel (3*b*)-ből $\Theta = \sqrt{\varphi(1-\varphi)\,\vartheta}$, kell, hogy

$$\vartheta \leqq \frac{1-\varphi}{\varphi} \tag{14}$$

legyen. (14) a mondottak szerint szükséges és elégséges (3. ábra).



3. ábra

A belső határgörbére vonatkozó feltétel

$$\varphi + \sqrt{\varphi(1-\varphi)\,\vartheta} \leqq \frac{1}{2}$$

ha a (6) egyenlőtlenségből a τ és Θ változópárt φ, ϑ-val helyettesítjük. Ha $\varphi \geqq 1/2$, akkor az alsó jel érvényes. Ha $\varphi < 1/2$ akkor a

$$\vartheta \leqq \frac{(1-2\varphi)^2}{4(1-\varphi)\varphi}$$

feltétel következtében a

$$\vartheta = \frac{(1-2\varphi)^2}{4\varphi(1-\varphi)} \tag{15}$$

egyenlet szolgáltatja a határgörbét (3. ábra).

4. *Szabad változópár :* φ, τ.

(1) szerint

$$\Theta = \frac{1}{\ln \dfrac{1-\varphi}{\varphi\tau}}$$

A Θ akkor és csak akkor pozitív, ha

$$\tau \leqq \frac{1-\varphi}{\varphi} \tag{16}$$

Ha Θ és φ pozitív, akkor (3b) szerint ϑ is pozitív. Kell még, hogy (2)-ből nem negatív Θ_0 adódjék, kell tehát, hogy

$$\Theta - \varphi\vartheta \geqq 0$$

legyen; ez a feltétel a φ, τ változópárral kifejezve, a

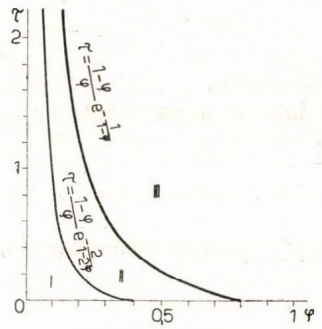
$$\tau \leqq \frac{1-\varphi}{\varphi}\, e^{-\frac{1}{1-\varphi}} \tag{17}$$

feltételre vezet, amely önmagában elégséges is, mert involválja (16)-ot (4. ábra).

A belső határgörbe meghatározására a (6) egyenlőtlenségből Θ-t fejezzük ki φ, τ-val: Ha $\varphi > 1/2$, akkor az alsó jel érvényes. Ha $\varphi \leqq 1/2$, akkor a belső határgörbére a

$$\tau = \frac{1-\varphi}{\varphi} \cdot e^{-\frac{2}{1-2\varphi}} \tag{18}$$

egyenletű görbe adódik (4. ábra).



4. ábra

5. *Szabad változópár :* Θ, Θ_0.

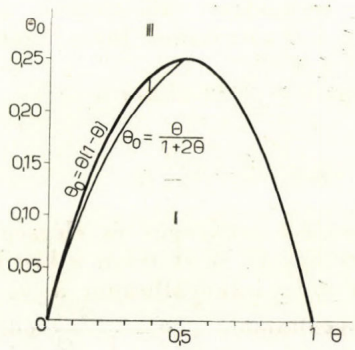
(4) szerint φ akkor és csakis akkor pozitív, ha

$$\Theta_0 < \Theta(1-\Theta) \tag{19}$$

Ez a feltétel elégséges is, mert ha teljesül, akkor (2) szerint $\vartheta \geqq 0$ és $\varphi \leqq 1$ következtében (1)-ből $\tau \geqq 0$.

A belső határgörbe meghatározására a (6) egyenlőtlenséget fejezzük ki a Θ, Θ_0 párral. Az eredmény:

$$\Theta_0 \leqq \frac{\Theta}{1+2\Theta} \tag{20}$$



5. ábra

6. *Szabad változópár : Θ, ϑ.*

A (3b) összefüggés szerint

$$\varphi = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - 4\frac{\Theta^2}{\vartheta}}$$

tehát φ akkor és csak akkor valós, ha

$$\vartheta \geqq 4\Theta^2 \qquad (21)$$

Ha (21) teljesül, akkor általában két valós φ adódik, φ_+ és φ_-, mind a kettő nemnegatív és 1-nél nem nagyobb. (1) szerint tehát mindkettőhöz megengedett, nemnegatív τ tartozik.

(2) szerint azonban Θ_0 csak akkor pozitív, ha

$$\Theta \geqq \varphi\vartheta$$

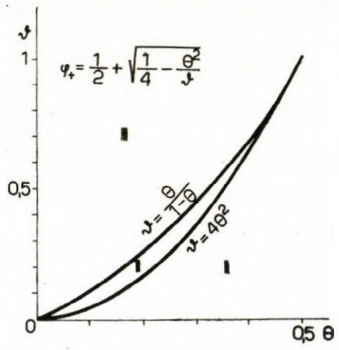
vagyis, ha

$$\Theta \geqq \frac{\vartheta}{2} \pm \sqrt{\frac{\vartheta^2}{4} - \vartheta\Theta^2} \qquad (22)$$

Ha a φ_+ megoldást választottuk, akkor (22)-ből a

$$\vartheta \leqq 2\Theta, \quad \vartheta \leqq \frac{\Theta}{1-\Theta} \qquad (23)$$

feltételpár származik. A $\vartheta \leqq 2\,\Theta$ feltétel és a (21) feltétel kizárják egymást a $\Theta > {}^1/_2$ esetben. Ha viszont $\Theta \leqq {}^1/_2$, akkor a $\vartheta \leqq \frac{\Theta}{1-\Theta}$ feltétel teljesüléséből $\vartheta < 2\,\Theta$ következik. A kritikus tartomány tehát a $\vartheta = 4\,\Theta^2$ és a $\vartheta \leqq 2\,\Theta$ görbék közé eső rész a $\Theta \leqq {}^1/_2$ intervallumban (6. ábra).



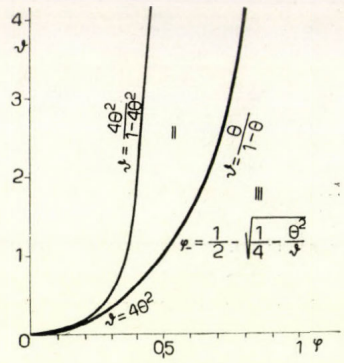
6. ábra

Ha a φ_- megoldást választottuk, akkor (22) szerint a $\vartheta \leqq 2\,\Theta$ tartomány bizonyosan kritikus, — hacsak $\vartheta \leqq 4\,\Theta^2$.

Ha viszont $\vartheta \geqq 2\,\Theta$, akkor a

$$\vartheta \geqq \frac{\Theta}{1-\Theta} \qquad (24)$$

feltétel teljesülése szükséges és elégséges ahhoz, hogy $\Theta_0 \geqq 0$ legyen. Most tehát a kritikus tartományt a $\Theta \leqq {}^1/_2$ intervallumon a $\vartheta = 4\,\Theta^2$, a $\Theta > {}^1/_2$ intervallumon a $\vartheta = \frac{\Theta}{1-\Theta}$ görbe határolja alulról (7. ábra).



7. ábra

A (6) egyenlőtlenségből a Θ, ϑ változópárban

$$0 \gtrless \Theta \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \Theta^2/\vartheta}$$

lesz. Ha a felső előjelet használjuk (tehát a φ_+ értéket), akkor feltétlenül az alsó jel érvényes, a kritikus tartomány „Θ"; ha a gyököt negatív előjellel vesszük, akkor a belső határgörbe (7. ábra).

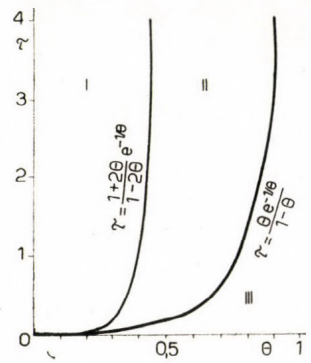
$$\delta = \frac{4\Theta^2}{1 - 4\,\Theta} \qquad (25)$$

7. *Szabad változópár : Θ, τ.*

(1)-ből pozitív és egynél kisebb φ adódik, tehát (3a)-ból pozitív ϑ. Kell, hogy (2)-ből $\Theta_0 \geqq 0$ legyen, ami — a τ, Θ változópárral kifejezve — a

$$\tau \geqq \frac{\Theta e^{-1/\Theta}}{1-\Theta} \quad (\Theta \leqq 1) \qquad (26)$$

feltételnek felel meg. A mondottak szerint (26) szükséges és elégséges (8. ábra).



8. ábra

A (6) feltételben éppen τ és Θ szerepel, tehát a belső határgörbe egyenlete

$$\tau = \frac{1 + 2\,\Theta}{1 - 2\,\Theta}\, e^{-1/\Theta} \qquad (27)$$

(8. ábra).

8. *Szabad változópár : Θ_0, ϑ.*

(4) szerint

$$(1 - \varphi)(\Theta - \Theta_0) = \Theta^2$$

(2) szerint

$$\varphi = \frac{\Theta - \Theta_0}{\vartheta}$$

és így Θ-ra a

$$\Theta^2(1 + \vartheta) - \Theta(2\,\Theta_0 + \vartheta) + \Theta_0(\vartheta + \Theta_0) = 0$$

egyenletet kapjuk. Ennek az egyenletnek, mint ismeretes, vagy egyáltalán nincsen valós gyöke, de ha van, akkor pozitív, A Θ pozitív voltának szükséges és elégséges feltétele tehát azonos azzal a feltétellel, hogy egyáltalán legyen valós gyök:

$$\vartheta \geqq \frac{4\,\Theta_0^2}{1 - 4\,\Theta_0}$$

$$(1 - 4\,\Theta_0)\,\vartheta \geqq 4\,\Theta_0^2 \qquad (28)$$

és természetesen $\Theta_0 \leqq {}^1/_4$.

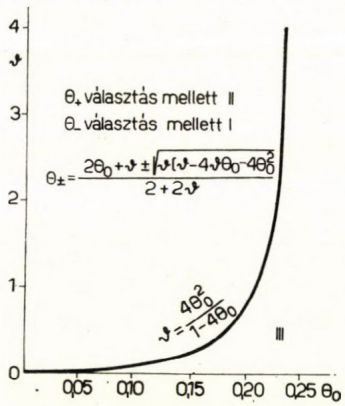
Kérdés, hogy $\Theta - \Theta_0$ pozitív lesz-e.

$$\Theta - \Theta_0 = \frac{\vartheta(1 - 2\,\Theta_0) \pm \sqrt{\vartheta^2 - 4\,\Theta_0\,\vartheta^2 - 4\,\vartheta\Theta_0^2}}{2(1 + \vartheta)} \qquad (28a)$$

és ez valóban nem kisebb nullánál, akármelyik előjellel is vesszük a gyököt. Mindkét érték, Θ_+ és Θ_- is megengedett. (2)-ből

$$\varphi = \frac{\Theta - \Theta_0}{\vartheta}$$

nem negatív és (28a) szerint egynél nem nagyobb, ennélfogva (1)-ből τ is nemnegatív. A (28) feltétel tehát szükséges és elégséges (9. ábra).



9. ábra

A (6) feltétel a következőképpen alakul: a már előbb is használt ekvivalens

$$\Theta + \varphi \leqq {}^1/_2$$

feltételből kiindulva, Θ és φ változóknak a ϑ, Θ_0 szabad változókkal való kifejezése után a

$$\vartheta + 2\,\Theta_0 \geqq 2\,\Theta(\vartheta + 1)$$

feltételre jutunk. Θ helyettesítésével

$$\Theta \geqq \pm\sqrt{\vartheta(\vartheta - 4\,\vartheta\Theta_0 - 4\,\Theta_0^2)} \qquad (29)$$

adódik. Ha tehát a Θ_- értéket választjuk, akkor az egész kritikus tartományon az (5)*-beli második derivált pozitív, ha pedig a Θ_+ értéket, akkor negatív* (9. ábra).

9. *Szabad változópár : Θ_0, τ.*

A (4) és (1) összefüggésből φ kiküszöbölésével kapjuk, hogy

$$\tau e^{1/\Theta}(\Theta - \Theta_0) = \Theta^2(1 + \tau e^{1/\Theta}) \qquad (30)$$

Ha ebből az összefüggésből pozitív Θ adódik, akkor (1) szerint pozitív φ-t kapunk és (2) szerint, akkor ϑ is pozitív lesz. Feltétel tehát csakis a (30) egyenletből származhat. Ezt az összefüggést kell megvizsgálni abból a szempontból, hogy milyen Θ_0, τ értékek mellett van valós és nem negatív megoldása Θ-ra.

Jobb áttekinthetőség kedvéért legyen

$$1/\Theta_0 = s, \qquad 1/\Theta = x$$

akkor az egyenlet

$$f(x) = x(x - s) + s\left(1 + \frac{1}{\tau}e^{-x}\right) = 0$$

alakú lesz.

Mivel

$$f''(x) = 2 + \frac{s}{\tau}e^{-x} > 0$$

az $f(x)$ függvény (pozitív x-re) alulról konvex, tehát vagy két valós és pozitív gyöke van, vagy egyáltalán nincs gyök. (A határhelyzetben egy kettős gyök van.) Valós gyök létezésének szükséges és elégséges feltétele az, hogy a derivált gyökhelyén, az $f(x)$ minimumpontján $f(x)$ negatív vagy nulla legyen. Jelöljük a derivált gyökének helyét z-vel. Szükséges és elégséges feltétel tehát, hogy

$$z(z - s) + s\left(1 + \frac{1}{\tau}e^{-z}\right) \geqq 0 \qquad (31)$$

legyen, ahol z-t a

$$2\,z - s - \frac{s}{\tau}e^{-z} = 0 \qquad (32)$$

egyenlet egyetlen valós pozitív z gyöke definiálja.

A z-t definiáló (32) egyenletet (31) egyszerűsítésére felhasználhatjuk, mivel $\frac{s}{\tau}e^{-z} = 2\,z - s$; behelyettesítve

$$z \leqq s - 2 \qquad (33)$$

adódik feltételként.

(32) szerint rögzített τ mellett s a z monoton növekedő pozitív $S = g(z)$ függvénye, létezik tehát egy $z(s)$ inverz függvény, amely ugyancsak monoton növekedő és pozitív. Ezért a (33) feltétel,

$$z(s) \geqq s - 2$$

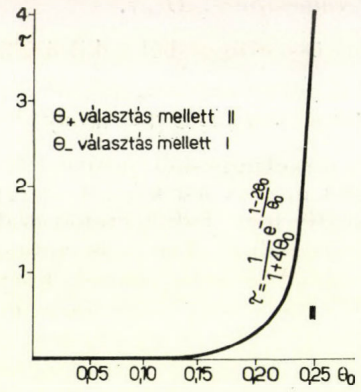
ekvivalens az

$$s \leqq g(s - z) \equiv \frac{2(s - z)}{1 + \frac{s}{\tau}e^{-(s-z)}}$$

feltétellel, amelyből végső eredményünk,

$$\tau \geqq \frac{s}{s - 4}e^{-(s-z)} = \frac{1}{1 - 4\,\Theta_0} \cdot e^{-\frac{1-2\Theta_0}{\Theta_0}} \qquad (34)$$

átrendezéssel adódik (10. ábra).



10. ábra

A belső határgörbe egyenletét a (30) egyenlet és az egyenlőséggé átírt (6) egyenlőtlenség szimultán megoldása szolgáltatja, ez a görbe azonos a (34) külső határgörbéjével. A kritikus tartományban tehát az (5)-beli második derivált nem vált előjelet. Az előjel attól függ, hogy a (30) egyenletnek melyik megoldását választjuk: ha a *kisebbiket*, akkor a második derivált *pozitív*, ha a *nagyobbikat*, akkor *negatív*.

10. *Szabad változópár :* τ, ϑ.
(3a) szerint Θ a

$$\tau\vartheta e^{1/\Theta} = \Theta^2(1 + \tau e^{1/\Theta})^2 \tag{35}$$

egyenletből határozandó meg. Ha innen $\Theta > 0$ adódik, akkor (1) szerint φ pozitív. Kell azonban még, hogy $\Theta_0 \geqq 0$ legyen, vagyis, hogy (2)-ből φ-t kiküszöbölve

$$\Theta \geqq \frac{\vartheta}{1 + \tau e^{1/\Theta}} \tag{36}$$

legyen. Vizsgáljuk *először*, mi a feltétele valós és pozitív létezésének. Legyen $\Theta = {}^1/_2 x$, akkor (35) átmegy a következőbe:

$$f(x) = \tau e^{2x} + 1 - 2\sqrt{\vartheta\tau}\, x e^x = 0$$

Mivel

$$f'(x) = 2\sqrt{\tau}\cdot e^x\left[\sqrt{\tau}\cdot e^x - \sqrt{\vartheta}\,(1+x)\right]$$

$f'(x)$-nek egyetlen pozitív gyöke van, ha $\vartheta \geqq \tau$, nincs gyöke, ha $\vartheta < \tau$. Az utóbbi esetben $f'(x) > 0$ és ezért $f(x)$-nek $f(0) > 0$ miatt egyáltalán nem lehet gyöke. Ha $f'(x)$-nek van gyöke, akkor $f(x)$-nek lehet két pozitív valós gyöke éspedig akkor és csak akkor van, ha $f'(x)$ gyöke helyén, a z pontban $f(z) \leq 0$. A feltétel tehát

$$\left.\begin{aligned} &f(z) \equiv \tau e^{2z} + 1 - 2\sqrt{\vartheta\tau}\, z e^z \leqq 0 \\ &\text{ha} \quad \sqrt{\tau}\, e^z - \sqrt{\vartheta}\,(1+z) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

A továbbiakban teljesen az előző, 9. pontban követett gondolatmenetet alkalmazhatjuk. A feltételként szereplő egyenlőtlenség a

$$\sqrt{\tau}\, e^z = \sqrt{\vartheta}(1+z)$$

összefüggés felhasználásával egyszerűsíthető:

$$z \geqq \sqrt{1 + \frac{1}{\vartheta}}$$

és

$$\vartheta = \frac{\tau e^{2z}}{(1+z)^2} = g(z)$$

monoton növekedő pozitív függvénye z-nek. Létezik tehát $z = z(\vartheta)$ monoton növekedő inverz függvény és

$$z(\vartheta) \geqq \sqrt{1 + \frac{1}{\vartheta}}$$

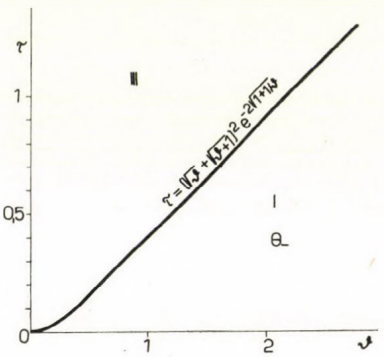
ekvivalens a

$$\vartheta \geqq g\left(\sqrt{1 + \frac{1}{\vartheta}}\right) = \frac{\tau \cdot e^{2\sqrt{1+\frac{1}{\vartheta}}}}{\left[1 + \left(1 + \frac{1}{\vartheta}\right)^{1/2}\right]^2}$$

egyenlőtlenséggel, amely átrendezve a

$$\tau \leqq (\sqrt{\vartheta} + \sqrt{\vartheta + 1})^2\, e^{-2\sqrt{1+\frac{1}{\vartheta}}} \tag{38}$$

feltételt szolgáltatja (11. ábra). Ez a valós és pozitív Θ létezésének feltétele, amely azonban csak



11. ábra

szükséges, de még nem elégséges a kritikus tartomány kijelöléséhez, mert nem elégséges Θ_0 pozitív voltának biztosítására, hiszen annak feltétele (36). Általában két Θ adódik, jelöljük őket Θ_+, illetve Θ_--szal.

Az elégséges feltétel megállapításához először a (3a) felhasználásával a (36) feltételt egyszerűsítjük. A következő feltételre jutunk: legyen

$$e^{1/\Theta} \geqq \frac{\vartheta}{\tau} \tag{39}$$

A $\Theta = \Theta(\tau, \vartheta)$ felület a mondottak szerint kétlevelű, a két levél egy térgörbe mentén függ össze, melynek vetülete a (τ, ϑ) síkra éppen a (38) tartomány határgörbéje. A (3a) egyenlőség és a (39)-ből származó

$$e^{1/\Theta} = \frac{\vartheta}{\tau}$$

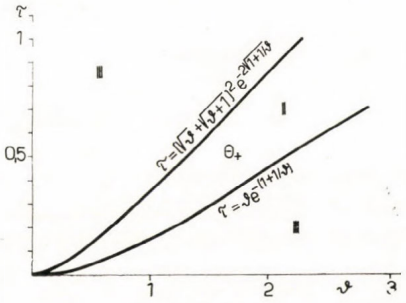
egyenlőség ugyancsak egy térgörbét határoznak meg, amelynek vetülete a (τ, ϑ) síkra

$$\tau = \vartheta e^{-1+\left(\frac{1}{\vartheta}\right)} \tag{40}$$

Mivel

$$(\sqrt{\vartheta} + \sqrt{\vartheta+1})^2\, e^{-2\sqrt{1+\frac{1}{\vartheta}}} > \vartheta e^{-\left(1+\frac{1}{\vartheta}\right)}$$

ha $\vartheta > 0$ a két térgörbe az origón kívül nem metszi egymást. Ennélfogva az utóbbi térgörbe, amely a $\Theta(\tau, \vartheta)$ felületen elválasztja a $\Theta_0 > 0$ és $\Theta_0 < 0$ tartományokat, teljes egészében a $\Theta(\tau, \vartheta)$ felület *egyik* levelén van. Annak megállapítására, hogy melyik levélen van, nézzük meg, hogy a két levelet elválasztó határgörbe a kritikus tartományban van-e. Valóban a kritikus tartományban van, mert (37) szerint ezen a görbén (39) teljesül és ennélfogva a $\Theta_0 = 0$ feltételt kifejező görbe a felső levélen fekszik. Kritikus tehát az egész alsó levélnek és a felső levélnek a (38) és (40) vetületű görbék közé eső része. A vetületekben kifejezve: Θ_-



12. ábra

mellett kritikus a (38) görbe alatti rész. Θ_+ mellett kritikus a (38) és (40) görbék közé eső rész (11—12. ábra).

A belső határgörbe egyenlete a

$$\tau e^{1/\Theta} = \frac{1 + 2\Theta}{1 - 2\Theta}$$

illetve

$$\tau\vartheta e^{1/\Theta} = \Theta^2(1 + \tau e^{1/\Theta})^2 \qquad (3a)$$

egyenletpárból

$$\tau = (\sqrt{\vartheta} + \sqrt{\vartheta + 1})^2 \cdot e^{-2\sqrt{1+\frac{1}{\vartheta}}}$$

ami azonos a (38) görbével. Az alsó levélen vannak a kisebb Θ értékek, a felsőn a nagyobbak.

2. A stacionárius hőállapotok diszkussziója a reprezentációelmélet alapján

A megvizsgált tízféle reprezentációban három csoportot különböztetünk meg aszerint, hogy a szabad változók közül 1. mindkettő állapotjelző, 2. egyik állapotjelző, másik paraméter, 3. mindkettő paraméter.

A különböző csoportokba eső reprezentációk különböző típusú fizikai kérdésekre adnak választ.

Az első csoportba csupán a φ, Θ reprezentáció tartozik. E reprezentációból arra kapunk választ, hogy I. milyen gyulladási, II. milyen kialvási és III. milyen krízismentes állapotok érhetők el egyáltalán az égésfolyamat során. Nem lehet például olyan tüzelőberendezést tervezni, melytől azt kívánjuk, hogy a stabil égéshez a $\varphi = 0{,}3$, $\Theta = 0{,}2$ állapothatározó értékek tartozzanak. Az ilyen állapot ugyanis jobbról metastabilis, és így a rendszert ért legkisebb perturbáció hatására ugrásszerűen megváltozik. Ha tehát pl. valamilyen okból lassú oxidációt kívánunk biztosítani, ahol tehát a megkívánt égési hőmérséklet és koncentrációváltozás viszonylag kicsi, akkor úgy kell megválasztani az E aktiválási energiát és a c_0 kezdeti sztöchiometrikus koncentrációt, hogy a

$$\theta = \frac{RT}{E}, \qquad \varphi = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

értelmezés szerinti Θ, φ értékek ne az I, hanem a III tartományba kerüljenek a φ, Θ reprezentációban.

Tűzvédelmi szempontból ugyancsak elkerülendő az I tartomány. Legjobb a II tartományra méretezni, ha a kémiai folyamatot el akarjuk fojtani. Gyúlékony lakkok szárításánál lép fel ilyen jellegű probléma. Az égésfolyamat tervezéséhez a φ, Θ reprezentáció nélkülözhetetlen, hiszen a tervező ezen tűzi ki a megkívánt állapotot s azután megvizsgálja, hogy ez milyen — általa igénybe vehető — eszközökkel valósítható meg. Hogy egy adott φ, Θ változópárhoz milyen $\Theta_0, \vartheta, \tau$ paraméterhármas szükséges, az a mellékelt képlettáblázat 3., 4. és 5. oszlopából olvasható le. Látható, hogy adott φ, Θ-hoz egyetlen $\Theta_0, \vartheta, \tau$ paraméterhármas tartozik. Ennek fordítottja viszont már nem igaz: Több (általában végtelen sok) olyan paraméterhármas létezik, mely ugyanarra az állapotra vezet, és egy bizonyos paraméterhármashoz egy, kettő vagy három állapot tartozhat. (Mint korábban kimutattuk, szingulett, dublett és triplett állapotok lehetségesek.) Biztosan krízismentes a szingulett és a triplett állapot. A tervezőnek tehát meg kell vizsgálnia, hogy a kitűzött állapot milyen multiplicitású, illetve, hogy az állapot multiplicitása hogyan függ a paraméterértékektől. Gyakorlatilag kívánatos, hogy az állapot *dublett* legyen, mert így rögzített paraméterértékek mellett adódik gyulladási és égési állapot.

Térjünk át a második reprezentációcsoport diszkussziójára. Az idetartozó reprezentációk alapján arra a kérdésre kapunk választ, hogy egy rögzített paraméter mellett $(\vartheta, \Theta_0, \tau)$ milyen változások lehetségesek az állapotjelzőkben gyulladás, kialvás, illetve égés esetén. Az e csoportba tartozó reprezentációk a következők:

$$\varphi, \Theta_0; \quad \varphi, \vartheta; \quad \varphi, \tau; \quad \Theta, \Theta_0; \quad \Theta, \vartheta; \quad \Theta, \tau.$$

A φ, Θ_0 reprezentációnál látszik, hogy az origót tartalmazó tartomány dublett. Miután pedig mindig kétféle dublett állapot lehetséges, vagy az alsó vagy a felső metszéspont stabilis, azért ebből meg lehet ítélni, hogy pl. adott kezdeti hőmérsékletű keverékkel (rögzített aktiválási energia esetén) milyen koncentrációk, azaz kiégési viszonyok nyerhetők. Látható, hogy a biztosan stabilis állapotokban φ alulról, a külső határgörbe által korlátozva van. Ha tehát azt kívánjuk, hogy a gyulladás és kialvás veszélyétől egyaránt mentes „tüzelésben" a kiégési fok (φ) egy adott érték legyen, akkor ehhez a φ, Θ_0 reprezentáció alapján kell biztosítanunk Θ_0 értékét. Hasonlók mondhatók a φ, ϑ és φ, τ reprezentációkról is. A Θ, Θ_0; Θ, ϑ és Θ, τ reprezentációkra pedig mindez a kiégés foka helyett az égési hőmérsékletre vonatkozóan

2. táblázat

	φ	Θ	Θ_0
φ, Θ	—	—	$\Theta_0 = \Theta - \Theta^2 \cdot \dfrac{1}{1-\varphi}$
φ, Θ_0	—	$\Theta = \dfrac{1-\varphi}{2} \pm \dfrac{1}{2}\sqrt{(1-\varphi)^2 - 4(1-\varphi)\Theta_0}$	—
φ, ϑ	—	$\Theta = \sqrt{\vartheta\varphi(1-\varphi)}$	$\Theta_0 = \sqrt{\vartheta\varphi(1-\varphi)} - \vartheta\varphi$
φ, τ	—	$\Theta = \dfrac{1}{\ln \dfrac{1-\varphi}{\tau\varphi}}$	$\Theta_0 = \dfrac{1}{\ln \dfrac{1-\varphi}{\tau\varphi}} - \dfrac{1}{(1-\varphi)\ln^2 \dfrac{1-\varphi}{\tau\varphi}}$
Θ, Θ_0	$\varphi = 1 - \dfrac{\Theta^2}{\Theta - \Theta_0}$	—	—
Θ, ϑ	$\varphi = \dfrac{1}{2} \pm \dfrac{1}{2\vartheta}\sqrt{\vartheta^2 - 4\vartheta\Theta^2}$	—	$\Theta_0 = \dfrac{2\Theta - \vartheta \pm \sqrt{\vartheta^2 - 4\vartheta\Theta^2}}{2}$
Θ, τ	$\varphi = \dfrac{1}{1 + \tau e^{1/\Theta}}$	—	$\Theta_0 = \Theta - \Theta^2\left(1 + \dfrac{1}{\tau e^{1/\Theta}}\right)$
Θ_0, ϑ	$\varphi = \dfrac{1 - 2\Theta_0 \pm \sqrt{1 - \dfrac{4\Theta_0}{\vartheta}(\vartheta + \Theta_0)}}{2(1+\vartheta)}$	$\Theta = \dfrac{\vartheta + 2\Theta_0 \pm \sqrt{\vartheta^2 - 4\vartheta\Theta_0(\vartheta + \Theta_0)}}{2(1+\vartheta)}$	—
Θ_0, τ	nem explicit	nem explicit	—
ϑ, τ	nem explicit	nem explicit	nem explicit

	ϑ	τ
φ, Θ	$\vartheta = \dfrac{\Theta^2}{\varphi(1-\varphi)}$	$\tau = \dfrac{1-\varphi}{\varphi} \cdot e^{-1/\Theta}$
φ, Θ_0	$\vartheta = \dfrac{1-\varphi-2\Theta_0 \pm \sqrt{(1-\varphi-4\Theta_0)(1-\varphi)}}{2\varphi}$	$\tau = \dfrac{1-\varphi}{\varphi} e^{-\left[\frac{1}{2\Theta_0} \pm \frac{1}{2\Theta_0}\sqrt{1 - \frac{4\Theta_0}{1-\varphi}}\right]}$
φ, ϑ	—	$\tau = \dfrac{1-\varphi}{\varphi} e^{-\frac{1}{\sqrt{\vartheta\varphi(1-\varphi)}}}$
φ, τ	$\vartheta = \dfrac{1}{\varphi(1-\varphi)} \dfrac{1}{\ln^2 \dfrac{1-\varphi}{\tau\varphi}}$	—
Θ, Θ_0	$\vartheta = \dfrac{(\Theta - \Theta_0)^2}{\Theta - \Theta^2 - \Theta_0}$	$\tau = \dfrac{\Theta^2}{\Theta - \Theta^2 - \Theta_0} e^{-1/\Theta}$
Θ, ϑ	—	$\tau = \dfrac{e^{-1/\Theta}}{2\Theta^2}\left[\vartheta - 2\Theta^2 \pm \sqrt{\vartheta^2 - 4\vartheta\Theta^2}\right]$
Θ, τ	$\vartheta = (1 + \tau e^{1/\Theta})^2 \cdot \dfrac{\Theta^2}{\tau e^{1/\Theta}}$	—
Θ_0, ϑ	—	$\tau = \dfrac{\vartheta - 2\vartheta\Theta_0 - 2\Theta_0^2 + \sqrt{\vartheta^2 - 4\vartheta\Theta_0(\vartheta + \Theta_0)}}{2\Theta_0^2} \cdot e^{\frac{\vartheta + 2\Theta_0 \pm \sqrt{\vartheta^2 - 4\vartheta\Theta_0(\vartheta+\Theta_0)}}{2\Theta_0(\vartheta+\Theta_0)}}$
Θ_0, τ	nem explicit	—
ϑ, τ	—	—

érvényes. A Θ, ϑ reprezentációt illetően még annyit, hogy φ azaz pl. Θ_0 választásától függően egyazon állapot lehet kritikus vagy krízismentes. A harmadik csoportba tartozó reprezentációk:

$$\Theta_0, \vartheta; \quad \Theta_0, \tau; \quad \vartheta, \tau$$

bizonyos értelemben a φ, Θ-nál feltett kérdés megfordítására adnak választ: milyen jellegű állapotok érhetők el rögzített paraméterértékek esetén. A Θ_0, ϑ reprezentációból leolvasható pl., hogy a harmadik (τ) paramétertől függően a külső határgörbétől balra fekvő tartomány lehet gyulladási vagy kialvási, míg a jobbra fekvő mindig krízismentes.

Nem akarunk részletesebben foglalkozni az égés hőviszonyainak diszkutálásával, hiszen a megvizsgált reprezentációk alapján a fentiekből már világos az ábrák értelme és használata égésfolyamatok tervezésénél és műszaki szempontokból való megítélésében. Jelen vizsgálatainkkal főként a tervezés módszerbeli alapelveihez kívántunk hozzájárulni.

Összefoglalás

Az égésfolyamatok vizsgálatában alkalmazott stacionárius hőállapotok módszerét továbbfejlesztve meghatároztuk a szereplő ötdimenziós állapottér gyulladási, kialvási, ill. égési tartományainak vetületeit az ötdimenziós koordinátarendszer mind a tíz alapsíkján.

О теории репрезентации техники горения. *Дьюла Фаи и Андраш Бекеши*

Дальнейшим развитием метода стационарного теплового режима, употребляемого при исследовании процессов горения, определены проекции зон воспламенения, потухания и горения пятимерного пространства на всех десять основных плоскостях пятимерной координатной системы.

Budapest, Hőtechnikai Kutató Intézet,
Magyar Tudományos Akadémia Matematikai Kutató Intézete.
Érkezett: 1962. XII. 17.

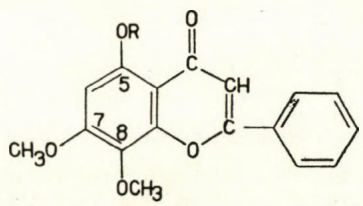
Flavonok gyűrűizomerizációjáról, I.

7-Metil-vogonin átalakítása 7-metil-oroxilin A-vá*

FARKAS LORÁND, MAJOR ÁDÁM és STRELISKY JÁNOS

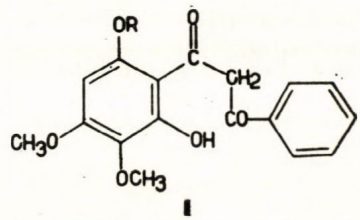
A flavon átalakulását 2-hidroxi-dibenzoil-metánná bárium-metilát hatására először *H. Müller*[1] észlelte. Később e reakciót használta fel *G. Wittig*[2] kumarinok és kromonok elválasztására. *T. S. Wheeler*nek és munkatársainak[3] sikerült a 7-metoxi-flavont, illetve a vegyület más származékait jó termeléssel piridines közegben nátrium-peroxid jelenlétében 2-hidroxi-4-metoxi-dibenzoil-metánná, illetve a megfelelő származékokká átalakítani.

Jóllehet a századfordulón *Kostanecki* és munkatársainak[4] vizsgálata azt mutatta, hogy nátrium-etilát hatására a helyettesített flavonok jól ismert alkotórészeikre esnek szét, mégis sikerült enyhébb körülmények között csaknem kvantitatíve az 5,7,8-trimetoxi-flavont (Ia) a megfelelő 2-hidroxi-3,4,6-trimetoxi-dibenzoil-metánná (IIa) átalakítanunk.



I

a: R = CH_3
b: R = H
c: R = $C_6H_5CH_2$



I

a: R = CH_3
b: R = H
c: R = $C_6H_5CH_2$

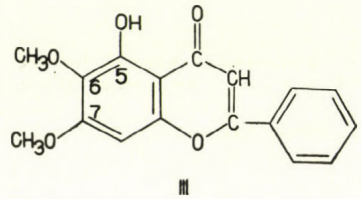
A IIa vegyületet ezután előállítottuk 2-benzoil-oxi-3,4,6-trimetoxi-acetofenonból[5] Baker—Venkataraman-transzformációval. A kétféle úton nyert IIa vegyület teljes egyezést mutatott. A IIa részleges demetilezése $AlCl_3$ jelenlétében nem a várt 2,6-dihidroxi-3,4-dimetoxi-dibenzoil-metánhoz (IIb) vezetett, hanem új gyűrűzárási reakcióval megkaptuk a kiindulási 5,7,8-trimetoxi-flavont (Ia). Így a gyűrűizomerizációra alkalmas IIb vegyület előállítására kénytelenek voltunk más utat keresni.

Az 5,7,8-trimetoxi-flavont (Ia) nitro-benzolos közegben $AlCl_3$ jelenlétében részlegesen demetilezték és az 5-hidroxi-7,8-dimetoxi-flavont (Ib), a 7-metil-vogonint kaptuk. Ez utóbbi vegyület ben-

* Előközlemény: Tetrahedron Letters, 1962. 251.

[1] *H. Müller:* J. Chem. Soc., *107*. 877. 1915.
[2] *G. Wittig:* Ber., *57*. 88. 1924.
[3] *T. S. Wheeler* és munkatársai: Chem. Ind., *1955*. 652.
[4] *W. Feuerstein* und *S. Kostanecki:* Ber., *31*. 1762. 9818.
[5] *V. D. N. Sastri* and *T. R. Seshadri:* Proc. Ind. Acad. Sci., *24, A* 243. 1946.

zilezése 5-benziloxi-7,8-dimetoxi-flavonhoz (Ic) vezetett, mely kálium-etilát hatására már könnyen átalakul 2-hidroxi-3,4-dimetoxi-6-benziloxi-dibenzoil-metánná (IIc). A IIc jégecetes közegben nátrium-acetát jelenlétében mindenkor a kiindulási 5-benziloxi-7,8-dimetoxi-flavonná alakul vissza. A IIc debenzilezése jégecetes közegben tömény sósav jelenlétében nem a kívánt IIb dibenzoil-metán-származékhoz vezetett, hanem gyűrűzáródás és debenzileződés után 7-metil-vogoninhoz jutottunk (Ib). Ezután megpróbáltuk a debenzilezést enyhébb körülmények között csontszenes palládium jelenlétében katalitikus hidrogénezéssel elvégezni. Ekkor először a hőre igen érzékeny IIb vegyülethez jutottunk, mely vákuumban melegítve teljes mennyiségben 7-metil-oroxilin A-vá[6] (III) alakult át.



III

Így az 5,7,8-helyen szubsztituált flavonok izomerizációját 5,6,7-helyen szubsztituált flavonokká megoldottnak tekinthetjük. E szintézis kulcsvegyületét a 7-metil-vogonint (Ib) sikerült egy másik úton igen egyszerűen a 2'-hidroxi-3',4'-6'-trimetoxi-α,β-dibróm-kalkonból egy lépésben termikus ciklizálással előállítani, mivel a gyűrűzárásnál keletkező HBr a C_5-nél levő metoxicsoportot demetilezi.

Köszönetet mondunk a Magyar Tudományos Akadémiának e munka támogatásáért és *Batta Ilona* vegyésznek a mikroelemzésekért.

Kísérleti rész*

2-*Hidroxi-dibenzoil-metán*

0,2 g flavont feloldunk 20 ml 2%-os kálium-etilátban. Az oldatot 45 percig forraljuk, majd hűtés közben 10%-os sósavval megsavanyítjuk. Végül pedig kevés víz hozzáadása után szűrjük. Termelés: 0,16 g, op. 118—120°. Irod. op. 117—120°[7]. A keverék-op. autentikus termékkel depressziót nem mutat. A $FeCl_3$-reakció metanolban ibolyaszínű.

Analízis ($C_{15}H_{12}O_3$, 240,3):
Számított: C: 74,98%, H: 5,04%
Talált: C: 75,08%, H: 5,13%

2-*Hidroxi*-3,4,6-*trimetoxi-dibenzoil-metán* (IIa)

a) 0,2 g 5,7,8-trimetoxi-flavont feloldunk 20 ml 2%-os kálium-etilátban. Az oldatot 70 percig forraljuk, utána jeges hűtés közben 10%-os sósavval megsavanyítjuk, majd kevés víz hozzáadása után szűrjük. Termelés: 0,19 g. Op.: 132—133°. Irodalmi op.: 132—133°[5].

Analízis ($C_{18}H_{18}O_6$, 330,3):
Számított: C: 65,45%, H: 5,49%
Talált: C: 65,42%, H: 5,35%

b) 1,45 g 2-benzoiloxi-3,4,6-trimetoxi-acetofenont feloldunk 3,75 ml absz. piridinben. Az oldatot 50°-ra melegítve keverés közben egyszerre hozzáadunk 0,35 g forrón porított KOH-ot. Az elegyet vízfürdőn keverjük 45 percig, majd további 3 és $^1/_4$ órát 50°-on tartjuk az oldatot. Lehűlés után 10%-os ecetsavval semlegesítjük. Termelés: 1,1 g. A $FeCl_3$-reakció metanolban zöld. Op.: 132—133°. Irodalmi op.: 132—133°[5]. Az előző kísérletben leírt dibenzoilszármazékkal a keverési op.-depressziót nem adott.

Analízis:
Számított: C: 65,45%, H: 5,49%
Talált: C: 65,57%, H: 5,37%

5,7,8-*Trimetoxi-flavon* (Ia)

1 g 2-hidroxi-3,4,6-trimetoxi-dibenzoil-metánt feloldunk 4,5 ml nitro-benzolban és hozzáadjuk 0,39 g $AlCl_3$ 4,5 ml nitro-benzollal készült oldatát. Ezután az elegyet 1 órát 90°-on tartjuk, majd hozzáadunk 90 ml vizet, sósavval savanyítjuk és végül a nitro-benzolt vízgőzzel ledesztilláljuk. Lehűlés után sárga kristályos termék válik ki (0,9 g). Híg alkoholból, majd vízből kristályosítva az op.-ot 166—167°-nak találtuk. Irodalmi op.: 166—67°[5]. A keverési op. autentikus 5,7,8-trimetoxi-flavonnal depressziót nem adott.

Analízis ($C_{18}H_{16}O_5$, 312,3):
Számított: C: 69,22%, H: 5,16%
Talált: C: 69,13%, H: 5,02%

5-*Hidroxi*-7,8-*dimetoxi-flavon. 7-Metil-vogonin* (Ib)

6 g 5,7,8-trimetoxi-flavont feloldunk 30 ml nitro-benzolban és hozzáadjuk 2,4 g $AlCl_3$ 30 ml nitro-benzollal készült oldatát. Az elegyet 1 órát 105°-on tartjuk, utána vízzel hígítjuk, 10%-os sósavval megsavanyítjuk és a nitro-benzolt vízgőzzel ledesztilláljuk. A kivált anyagot 30%-os ecetsavból átkristályosítjuk. Kapunk 4,41 g tű alakú kristályos terméket. Op.: 180—181°. Irodalmi op. 183°[8].
Analízis ($C_{17}H_{14}O_5$, 298,28):
Számított: C: 68,45%, H: 4,73%
Talált: C: 68,37%, H: 4,63%

5-*Acetoxi*-7,8-*dimetoxi-flavon*

0,2 g 7-metil-vogonint 3 ml ecetsavanhidriddel és 0,4 g vízmentes nátrium-acetáttal 1 órát vízfürdőn melegítünk. Vízreöntés után a kivált anyagot szűrjük és alkoholból kristályosítjuk. Színtelen pálcikák. Termelés: 0,2 g. Op.: 225°.

Analízis ($C_{19}H_{16}O_6$, 340,3):
Számított: C: 67,05%, H: 4,74%
Talált: C: 67,30%, H: 4,78%

5-*Benziloxi*-7,8-*dimetoxi-flavon* (Ic)

30 g 5-hidroxi-7,8-dimetoxi-flavont feloldunk 1400 ml száraz acetonban, hozzáadunk 48 g NaI-ot, 166 g szárított K_2CO_3-ot és 37 ml frissen desztillált benzil-kloridot. Erős keverés közben 14 órát forraljuk vízfürdőn. Ezután az acetont ledesztilláljuk, a benzil-kloridot pedig vízgőzzel távolítjuk el. Lehűlés után a megszilárdult terméket kétszer metanolból átkristályosítjuk. Termelés 28,2 g, pálcika alakú kristályok. Op.: 135—136°.

Analízis ($C_{24}H_{20}O_5$, 388,4):
Számított: C: 74,21%, H: 5,19%
Talált: C: 74,39%, H: 5,09%

2-*Hidroxi*-3,4-*dimetoxi*-6-*benziloxi-dibenzoil-metán* (IIc)

2,36 g 5-benziloxi-7,8-dimetoxi-flavont oldunk 236 ml 4%-os kálium-etilát-oldatban (4 g kálium oldva 100 ml absz. etanolban). 4 órát forraljuk vízfürdőn, utána jéghűtés közben 1 : 1 hígítású sósavval megsavanyítjuk. Élénksárga anyag válik le. Leszűrjük, kevés alkohollal mossuk, szárítjuk. Alkoholból aranysárga tűk alakjában kristályosodik. Termelés: 1,76 g. Op. 147—148°. A $FeCl_3$-reakció metanolban élénk zöld.

[6] *G. Bargellini:* Gazz. Chim. Ital., *49*. 47. 1919.
[7] *T. S. Wheeler:* Org. Synth., *32*. 72.
* Az olvadáspontok nem korrigáltak.
[8] *R. C. Shah, C. R. Mehta* and *T. S. Wheeler:* J. Chem. Soc., *140*. 1555. 1938.

Analízis ($C_{24}H_{22}O_6$, 406,4):
Számított: C: 70,92%, H: 5,46%
Talált: C: 71,07%, H: 5,33%

5-*Benziloxi*-7,8-*dimetoxi-flavon* (Ic)

0,18 g 2-hidroxi-3,4-dimetoxi-6-benziloxi-dibenzoil-metánt oldunk 10 ml jégecetben és 2,5 g vízmentes nátrium-acetátot adunk hozzá. Két órát forraljuk, majd 250 ml vízre öntjük. A kivált terméket szűrjük, savmentesre mossuk, szárítjuk (0,15 g). Alkoholból átkristályosítva a színtelen tűk op.-ja 137—138°. A $FeCl_3$-reakció negatív. Az 5-hidroxi-7,8-dimetoxi-flavonból benzilezéssel készült termékkel keverék-op.-depressziót nem adott.

Analízis ($C_{24}H_{20}O_5$, 388,40):
Számított: C: 74,21%, H: 5,19%
Talált: C: 74,02%, H: 5,03%

5-*Hidroxi*-7,8-*dimetoxi-flavon* (Ib)

1 g 2-hidroxi-3,4-dimetoxi-6-benziloxi-dibenzoil-metánt feloldunk 30 ml jégecetben vízfürdőn melegítve, majd két részletben hozzáadunk 13,3 ml konc. HCl-ot, az első részletet az oldás után, a másodikat fél óra múlva, majd még fél órát melegítjük. Ezután 300 ml hideg vízzel hígítjuk, a kivált terméket leszűrjük, vízzel savmentesre mossuk és szárítjuk (0,67 g). Alkoholból átkristályosítva az op.: 182—183°. Irodalmi op.: 183° [8]. A $FeCl_3$-reakció metanolban zöld. A keverék-op. autentikus 7-metil-vogoninnal nem ad depressziót.

Analízis ($C_{17}H_{14}O_5$, 298,3):
Számított: C: 68,45%, H: 4,73%
Talált: C: 68,37%, H: 4,56%

5-*Hidroxi*-6,7-*dimetoxi-flavon*. 7-*Metil-oroxilin A* (III)

2,40 g 2-hidroxi-3,4-dimetoxi-6-benziloxi-dibenzoil-metánt alkoholban palládium-csontszén katalizátor jelenlétében melegen hidrálunk. 1 mól H_2 felvétele után az oldatot szűrjük és 25°-on vákuumban bepároljuk. A maradék súlya 1,71 g (elm. 1,87 g). A maradékot háromszor benzolból 30°-on átoldjuk, majd a hőre igen érzékeny 2,6-dihidroxi-3,4-dimetoxi-dibenzoil-metánt vákuumban (30—60 torr) 100°-on egy órát melegítjük. 20 ml aceton hozzáadására az ömledék kristályos lesz. 1,3 g sárga kristályos terméket kapunk. Kétszer alkoholból átkristályosítva a prizmák op.-ja 162—163°. Irodalmi op.: 155—156° [6]. 5,6,7-Trihidroxi-flavonból előállított 5-hidroxi-6,7-dimetoxi-flavonnal végzett keverési op. nem mutatott depressziót.

Analízis ($C_{17}H_{14}O_5$, 298,3):
Számított: C: 68,45%, H: 4,73%
Talált: C: 68,43%, H: 4,88%

5-*Acetoxi*-6,7-*dimetoxi-flavon*

0,31 g 5-hidroxi-6,7-dimetoxi-flavont feloldunk 6 ml ecetsavanhidridben, és hozzáadunk 0,69 g vízmentes nátrium-acetátot. Egy órát vízfürdőn melegítjük, majd tíz percig forraljuk. Vízre öntjük, másnap szűrjük. 0,27 g acetátot kapunk. Háromszor átkristályosítjuk alkoholból. Op. 126—127°. Autentikus termékkel végzett keverék-op. depressziót nem ad. Irodalmi op.: 130—131° [9].

Analízis ($C_{19}H_{16}O_6$, 340,3):
Számított: C: 67,05%, H: 4,74%
Talált: C: 67,16%, H: 4,64%

5,6,7-*Trimetoxi-flavon*

0,10 g 5-hidroxi-6,7-dimetoxi-flavont oldunk 2 ml acetonban, hozzáadunk 0,26 ml dimetil-szulfátot és 0,32 g vízmentes kálium-karbonátot. Három órát forraljuk, majd 10 ml vízre öntjük. A kivált terméket leszűrjük és alkoholból kétszer átkristályosítjuk. Hófehér prizmák. Op. 166—167°. Irod. op.: 165—166° [9]. Autentikus termékkel végzett keverék-op. nem adott depressziót.

Analízis ($C_{18}H_{16}O_5$, 312,3):
Számított: C: 69,22%, H: 5,16%
Talált: C: 69,15%, H: 4,90%

2′-*Hidroxi*-3′,4′,6′-*trimetoxi*-α,β-*dibróm-kalkon*

1,28 g 2′-hidroxi-3′,4′,6′-trimetoxi-kalkont[10] feloldunk 30 ml alkoholmentes kloroformban és 20 perc alatt hozzáadjuk 0,765 g bróm 15 ml alkoholmentes kloroformmal készült oldatát, majd fél órát rázatjuk. Az egész folyamatot fény kizárásával végezzük. Ezután az oldatot vákuumban bepároljuk, a nyersterméket először acetonból, utána alkoholból kristályosítjuk. Termelés: 0,6 g. A lemez alakú kristályok op.-ja 149—150°.

Analízis ($C_{18}H_{18}O_5Br_2$, 474,2):
Számított: C: 45,49%, H: 3,83%, Br: 33,71%
Talált: C: 45,77%, H: 4,08%, Br: 34,32%

5-*Hidroxi*-7,8-*dimetoxi-flavon*. 7-*Metil-vogonin* (Ib)

0,5 g 2′-hidroxi-3′,4′,6′-trimetoxi-α,β-dibróm-kalkont 5 óra hosszat vákuumban 150—160°-os olajfürdőn hevítünk. Az olvadékot először acetonból, majd alkoholból kristályosítjuk. 0,1 g tűkben kristályosodó terméket kapunk. Op.: 183°. Irodalmi op.: 183° [8].

Analízis ($C_{17}H_{14}O_5$, 298,3):
Számított: C: 68,45%, H: 4,73%
Talált: C: 68,52%, H: 4,66%

Összefoglalás

Az 5-hidroxi-7,8-dimetoxi-flavon benzilezett terméke az 5-benziloxi-7,8-dimetoxi-flavon kálium-etilát hatására 2-hidroxi-2,4-dimetoxi-6-benziloxi-dibenzoil-metánná alakul át. Ez utóbbi vegyületből katalitikus debenzilezéssel és azt követő vákuumban való melegítéssel kapjuk vízkilépés mellett az 5-hidroxi-6,7-dimetoxi-flavont, a 7-metil-oroxilin A-t.

Über die Ringisomerisierung von Flavonen, I. Umwandlung des 7-Methyl-wogonins zu 7-Methyl-oroxilin A. *L. Farkas, Á. Major* und *J. Strelisky*

Das benzylierte Produkt des 5-Hydroxy-7,8-dimethoxy-flavons, das 5-Benzyloxy-7,8-dimethoxy-flavon geht auf Wirkung von Kaliumäthylat in 2-Hydroxy-3,4-dimethoxy-6-benzyloxy-dibenzoyl-methan über. Mit katalytischer Debenzylierung und nachfolgenden Erwärmen im Vakuum kann aus dieser letzteren Verbindung unter Wasseraustritt das 5-Hydroxy-6,7-dimethoxy-flavon, das 7-Methyl-oroxylin A erhalten werden.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1962. XII. 21.

[9] *R. C. Shah, C. R. Mehta, T. S. Wheeler*: J. Chem. Soc., 591. *1936.*

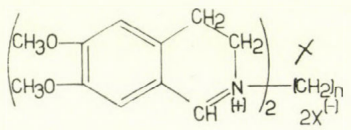
[10] *A. Oliverio, G. B. Marini-Bettolo, G. Bargellini*: Gazz. Chim. Ital., *78.* 363. 1948.

Adatok a heterociklusos, pszeudobázisos aminokarbinolok kémiájához, XXV.*

Redoxifolyamatok a bisz(3,4-dihidro-izo-kinolinium)-sókból felszabadítható bázisoknál

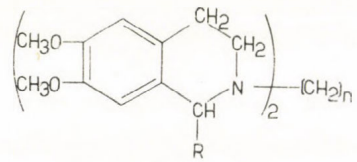
SZÁNTAY CSABA és NOVÁK LAJOS

A heterociklusokat tartalmazó bisz-kvaterner sók között számos, kemoterápiás szempontból értékes hatású vegyület található[1]. Az elméleti vonatkozásokon túlmenően ez is indokolta, hogy a pszeudobázisos aminokarbinolok kémiájával kapcsolatos munkánk során megvizsgáljuk a polimetilén-bisz(6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolin) sóiból (I) felszabadítható bázisok kémiai viselkedését.



Ia—h

a :	n = 2	f :	n = 7
b :	n = 3	g :	n = 8
c :	n = 4	h :	n = 10
d :	n = 5	e :	n = 6

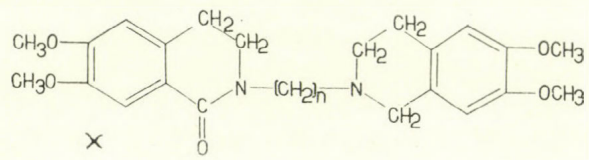


IIa—i

a :	n = 2,	R = CN	f :	n = 8,	R = CN
b :	n = 3,	R = CN	g :	n = 10,	R = CN
c:	n = 4,	R = CN	h :	n = 2,	R = OH
d :	n = 6,	R = CN	i :	n = 3,	R = OH
e :	n = 7,	R = CN			

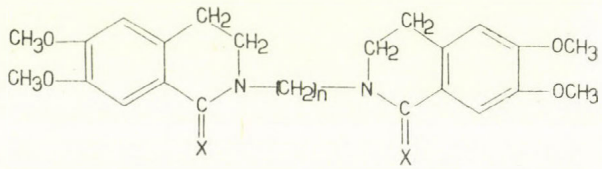
Vizsgálataink során a Ib vegyületet különböző nukleofil reagensek hatásának vetettük alá lúgos kémhatású közegben. Azt tapasztaltuk, hogy csak a nagy nukleofil erővel rendelkező reaktánsok (pl. CN^-) alkalmazása esetén nyertük a várt terméket (IIb), míg a gyenge nukleofil erejű reagensek (aceton, karbamid stb.) alkalmazása minden esetben egy $C_{25}H_{32}N_2O_5$ összetételű vegyületet eredményezett. Az anyag csak egy bázisos nitrogént tartalmazott (sósav hatására csak monohidrokloridot, metil-jodid hatására csak monojód-metilátot lehetett izolálni), a pszeudobázisos aminokarbinolok ismert reakcióit nem mutatta, Karl-Fischer-reagenst nem fogyasztott, ami az esetleges belső éter struktúra ellen szól[2].

Mindezek alapján a vegyületnek a IIIb szerkezetet kellett tulajdonítani.



IIIa—b

a : n = 2
b : n = 3



IVa—c

a : n = 3, X = H_2
b : n = 4, X = H_2
c : n = 4, X = 0

A szerkezet további alátámasztására IIIb-t $LiAlH_4$-del redukáltuk. Az így kapott, két bázisos csoportot tartalmazó vegyület mindenben azonos volt a Ib-ből közvetlen katalitikus hidrogénezéssel is elkészített IVa bisztetrahidrovegyülettel.

A IIIb UV spektruma jó közelítésben megegyezett a 6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izo-kinolin és a 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-karbosztiril 1 : 1 arányú keverékének spektrumával, valamint az infravörös spektrum is jó egyezésben van a felírt képlettel (1. ábra). A IIIb vegyület tehát egy intramolekuláris redoxifolyamat eredménye.

Intermolekuláris redoxifolyamatokat már többször megfigyeltek a pszeudobázisos aminokarbinolok, esetében[3,4]. A reakció létét egy időben mint a tautomer, nyitott aminoaldehid forma fellépésének bizonyítékát fogadták el a pszeudobázisos aminokarbinolok esetében, mert úgy vélték, hogy az aldehidcsoportok Cannizzaro-reakciója és ezt követő utólagos gyűrűzárás révén keletkeznek a megfelelő tetrahidro-izo-kinolin-, illetve dihidro-izo-karbosztiril-vegyületek. Ezt az elképzelést azonban a hidrasztinin esetében *McGeoch* és *Stevens*,[5] más modelleknél *Szántay* és mások[6] cáfolták, bebizonyítván, hogy az esetleges Cannizzaro-reakció révén keletkező aminoalkohol külön lépésben nem késztethető gyűrűzárásra.

* XXIV. közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 426. 1962.; Chem. Ber., *95*. 2132. 1962.

[1] Pl. *A. P. Gray* és munkatársai: J. Amer. Chem. Soc., *76*. 2792. 1954. *77*. 3536. 1955.; *78*. 1227. 1956.; *81*. 728. 1959.

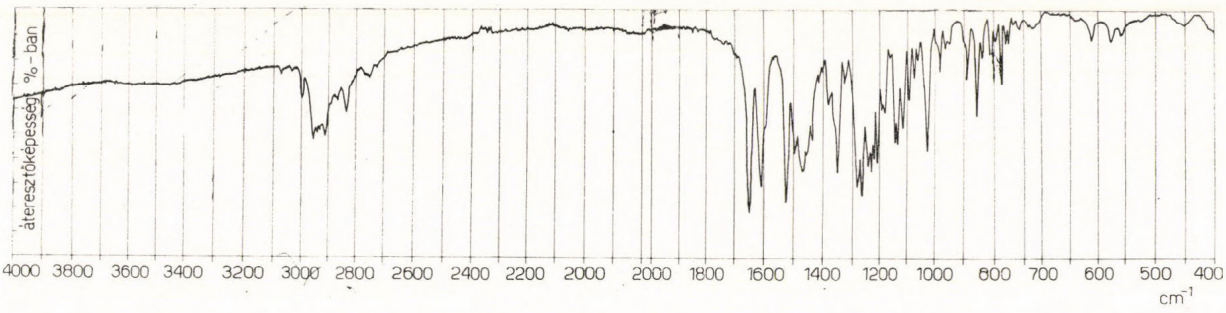
[2] *Beke D., Szántay Cs.* és *M. B. Bárczai:* Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 112. 1961.; Per. Polytechn., *4*. 330. 1960.

[3] L. összefoglalóan *R. C. Elderfield :* Heterocyclic Compounds. 4. kötet, 459. és 474. o. J. Wiley, New-York, 1952.

[4] *H. R. Arthur, W. H. Hui* and *Y. L. Ng :* J. Chem. Soc., *1959*. 1840.

[5] *S. N. McGeoch* and *T. S. Stevens :* J. Chem. Soc., *1934*. 1465.

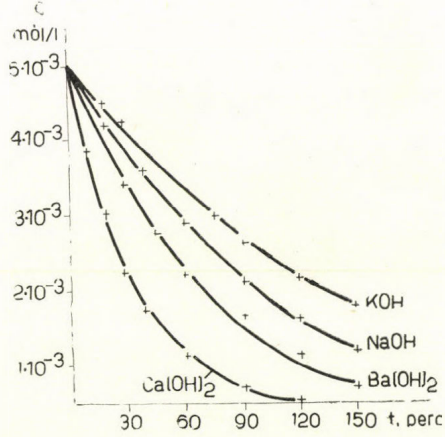
[6] *Szántay Cs., Szeghy L.* és *Beke D. :* Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 240. 1962.; Per. Polytechn., *6*. 113, 1962.



1. ábra

Az Ia vegyület esetében ugyancsak intramolekuláris redoxifolyamat volt megfigyelhető, míg az Ic anyag lúgos kezelésénél két különböző termék, IVb és IVc volt izolálható. Mivel bebizonyosodott, hogy a redoxifolyamat eredménye a metiléncsoportok számának függvénye, célszerűnek látszott az érdekes jelenség behatóbb kinetikai vizsgálata.

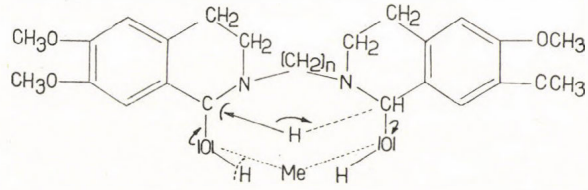
Az Ia és Ib sót vizes alkoholos oldatban bázis hatásának tettük ki és mértük a reakció sebességét. Azt tapasztaltuk, hogy a sebesség csak az ekvivalens mennyiség alatt függ a lúg koncentrációjától, azon felül független tőle. Ez azt bizonyítja, hogy a reakcióban nem játszhat szerepet a pszeudobázis részben vagy egészben disszociált formája, és csakis a bisz-aminokarbinol (IIh, illetve IIi) a reagáló elem. A reakciósebességet ekvivalens, vagy afölötti lúgkoncentrációnál elsőrendű egyenlet írja le. Ezt bizonyítja a reakció lefutását jellemző görbén kívül az a tény is, hogy a felezési idő a koncentráció változásától független. Erősen függött azonban a reakciósebesség az alkalmazott lúg, pontosabban a kation minőségétől (2. ábra), ahogyan azt *Pfeil*[7] a Cannizzaro-reakció vizsgálatánál tapasztalta.



2. ábra

Ib reakciója bázisokkal 0 C°-on

A folyamat sebessége a Ca > Ba > Na > K sorrendet követte és fordított sorrendben csökkent a reakció aktiválási energiája és lett negatívabb az aktiválási entrópia értéke. Mindezek alapján kétségtelen, hogy a kation részt vesz az átmeneti állapot felépítésében és feltételezhető, hogy a reakció egy kelátkomplexen (V) keresztül játszódik le.



Ez a komplex csak az $n = 2$ és $n = 3$ esetében jön létre, amikoris a hidridanion vándorlása közben egy 7, illetve 8 tagú gyűrű képződik, aminek létrejöttét a 10, illetve 11 tagú fémtartalmú komplexgyűrű képződése segíti elő.

Elvben elképzelhető volna a hidrogénnek az oldószerből vagy a molekulán levő hidroxilcsoportból történő vándorlása is. A reakciót D_2O-ban NaOD segítségével végrehajtva azonban teljesen deutériummentes termékhez jutottunk, így ezt a lehetőséget el lehetett vetni.

Az Ic vegyület lúgos behatásra történő reakciója már lényegesen eltért az Ia- és Ib-nél tapasztaltaktól. A reakció sebessége adott lúgkoncentrációnál, a szubsztrátum négyzetével arányos, és nem független többé a lúgkoncentrációtól az ekvivalens érték felett sem $\left(\text{pl.}\ \frac{d[I_c]}{dt} = k[I_c]^2[OH]^x\right)$, viszont független a kation minőségétől. Úgy látszik tehát, hogy az V átmeneti állapot a fent említett gyűrűtagszám felett nehezen alakul ki, és így az intermolekuláris folyamattal nem tud konkurrálni. Meglepő azonban, hogy a statisztikus várakozással ellentétben az Ic reakciójának eredményeként csak IVb és IVc vegyületek voltak izolálhatók, míg a III vegyesterméknek megfelelő anyag nem, vagyis a molekula mindkét reakciócentrumán fő tömegében egyirányú a hidridion-vándorlás.

Hasonlóan másodrendű kinetikai leírást kaptunk adott lúgkoncentrációnál a szubsztrátumra vonatkozólag az Id—Ih vegyületek esetében. A fentiek alapján az Ic—Ih vegyületek reakcióinak mechanizmusát a klasszikus Cannizzaro-reakció mechanizmusának megfelelően[8] magyarázhatjuk.

A farmakológiai vizsgálatok szerint a I vegyületek közül néhány kifejezett kurare hatással rendelkezik. Az ilyen irányú vizsgálatok eredménye más helyen kerül közlésre.

[7] *E. Pfeil:* Chem. Ber., *84.* 229. 1951.

1. táblázat

I *előállítása a 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolinból és α, ω-dihalogén-alkánokból*

Alkalmazott reagens	Oldószer	Reakció-idő, óra	Hőmérséklet	Kitermelés %-ban	Op., C°	Bruttó képlet	Mólsúly	Analízis							
								számított				talált			
								C%	H%	N%	X%	C%	H%	N%	X%
Br-$(CH_2)_2$-Br	Benzol	12	forrpont	8,33	197—199	$C_{24}H_{30}N_2O_4Br_2 . 2\,H_2O$	606,25	47,54	5,63	4,62	26,36	47,60	5,54	4,71	26,09
Cl-$(CH_2)_3$-Br	Benzol	8	forrpont	36,12	185	$C_{25}H_{32}N_2O_4ClBr$	539,78	54,19	5,95	5,19	21,37	54,32	6,00	5,36	21,15
Br-$(CH_2)_3$-Br	Dimetil-formamid	24	25 C°	67,55	181—182	$C_{25}H_{32}N_2O_4Br_2 . 2\,H_2O$	620,27	48,40	5,83	4,51	25,76	48,46	5,63	4,96	25,51
Cl-$(CH_2)_4$-Br	Benzol	8	forrpont	54,20	196	$C_{26}H_{34}N_2O_4ClBr$	553,80	54,61	6,14	5,05	20,83	54,46	6,22	4,85	20,72
Br-$(CH_2)_4$-Br	Nitro-benzol	10	25 C°	80,03	232—233	$C_{26}H_{34}N_2O_4Br_2 . 2\,H_2O$	634,29	49,22	6,09	4,41	25,19	49,11	6,17	4,57	24,96
Br-$(CH_2)_5$-Br	Acetonitril	3	forrpont	66,48	217	$C_{27}H_{36}N_2O_4Br_2$	612,29	52,96	5,98	4,57	26,10	53,02	5,97	4,59	26,18
Br-$(CH_2)_6$-Br	Benzol	3	forrpont	63,08	203—204	$C_{28}H_{38}N_2O_4Br_2$	626,31	53,69	6,09	4,47	25,51	53,48	6,12	4,53	25,24
Br-$(CH_2)_7$-Br	Dimetil-formamid	20	25 C°	60,39	205—207	$C_{29}H_{40}N_2O_4Br_2$	640,33	54,39	6,27	4,37	24,96	54,50	6,20	4,49	24,76
Br-$(CH_2)_8$-Br	Nitro-benzol	8	25 C°	70,44	210	$C_{30}H_{42}N_2O_4Br_2$	654,36	55,06	6,45	4,29	24,42	55,01	6,40	4,02	24,17
Br-$(CH_2)_{10}$-Br	Benzol	2	forrpont	64,11	180—181	$C_{34}H_{46}N_2O_4Br_2$	682,39	56,32	6,77	4,10	23,42	56,20	6,82	4,24	23,22

Kísérleti rész

1. *Az α, ω-dihalogén-alkánok előállítása*

Az 1,3-dibróm-propánt[9], az 1-bróm-3-klór-propánt[10], az 1-bróm-4-klór-butánt[10], az 1,4-dibróm-butánt[11], az 1,5-dibróm-pentánt[12], az 1,6-dibróm-hexánt[13], az 1,8-dibróm-oktánt[14], és 1,10-dibróm-dekánt [15, 16] az irodalmi előiratok alapján, az 1,7-dibróm-heptánt pedig az 1,8-dibróm-oktán előállításának mintájára készítettük azelainsav ezüstsójából kiindulva 63%-os termeléssel.

2. *A 2-2′-polimetilén-bisz(6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolin) sóinak* (I) *előállítása*

A 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolin bázist különböző oldószerekben a megfelelő dihalogénvegyületekkel reagáltattuk. A reakciók eredményét az 1. táblázat foglalja össze. Megjegyzendő, hogy az Ia előállítására irányuló kísérletek közben acetonitrilt, nitro-benzolt vagy dimetil-formamidot használva oldószerként egy közelebbről nem vizsgált, Ia-val izomer összetételű vegyülethez jutottunk. Hasonló jelenség volt megfigyelhető az Ib és Ic vegyületek elkészítésére irányuló kísérletek közben, ha nitro-benzolt vagy dimetil-formamidot alkalmaztunk oldószerként.

3. *A 2-2′-polimetilén-bisz(1-cián-6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolin)-ok* (IIa—g) *előállítása*

A I kvaterner sók vizes oldatához fölös mennyiségű nátrium-cianidot adva, a IIa—g vegyületek fehér kristályok alakjában válnak le. Alkoholból jól kristályosodó vegyületek. Az előállított anyagokat a 2. táblázat foglalja össze. A kitermelések közel elméletiek. A pszeudocianidok hidrogén-bromid hatására vizes közegben a kiindulási vegyületekké alakulnak vissza, és így ezek tisztítására is felhasználhatók. Az Id vegyület esetében nem kaptunk analitikai tisztaságú anyagot.

4. *1-(1-Oxo-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izo-kinolinil-2)-2-(6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izo-kinolinil-2)-etán* (IIIa)

1,0 g (1,7 mmól) Ia vegyületet 80 ml vízben oldunk, és 2 ml 10%-os nátrium-hidroxid-oldatot (5 mmól) adunk hozzá jéghűtés mellett. 48 órát jégszekrényben állni hagyjuk, szűrjük, alkoholból kristályosítjuk: 0,61 g (86,5%) 153 C°-on olvadó fehér kristályos anyag.

Analízis ($C_{23}H_{30}N_2O_5$, 414,39):
Számított: C: 66,65%, H: 7,27%, N: 6,75%
Talált C: 66,60%, H: 7,02%, N: 6,46%

Hidroklorid. Op.: 230 C°
Analízis ($C_{24}H_{31}N_2O_5Cl$, 462,85):
Számított: C: 62,27%, H: 6,72%, N: 6,05%, Cl: 7,65%
Talált: C: 62,02%, H: 6,98%, N: 5,92%, Cl: 7,66%

Jód-metilát. Op.: 134 C°
Analízis ($C_{25}H_{33}N_2O_5I$, 568,34):
Számított: C: 52,82%, H: 5,83%, N: 4,92%, I: 22,33%
Talált: C: 52,54%, H: 6,01%, N: 4,84%, I: 22,18%

5. *1-(1-Oxo-6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izo-kinolinil-2)-3-(6,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izo-kinolinil-2)-propán* (IIIb).

1,7 g (2,9 mmól), Ib vegyületet 30 ml 50%-os etanolban oldunk és 2,5 ml 10%-os nátrium-hidroxid-oldattal (6,2

[8] *E. R. Alexander :* J. Amer. Chem. Soc., *69*. 289, 1947.
[9] *E. W. Vaughan* and *F. F. Rust :* J. Org. Chem., *7*. 481. 1942.
[10] *J. B. Cloke :* J. Amer. Chem. Soc., *53*. 2794. 1931.
[11] *S. Fried* and *D. R. Kleene :* J. Amer. Chem. Soc., *62*. 3258. 1940.
[12] *H. Gillman:* Org. Synth. Coll. Vol. I, 419 o. Wiley, London, 1932.
[13] *J. Braun* und *C. Müller :* Ber., *39*. 2020. 1906.
[14] *A. Luttringhaus* und *D. Schade :* Ber., *74*. 1567. 1941.
[15] *A. H. Blatt :* Org. Synth, Coll. Vol. II. 154. o J. Wiley, London, 1957.
[16] *E. P. Taylor :* J. Chem. Soc., *1958*. 2068.
[17] *R. Dionneau :* A. ch. (9) *3*. 245. 1915.

2. táblázat

A II *vegyületek adatai*

	Op., C°	Bruttó képlet	Mólsúly	Analízis					
				számított			talált		
				C%	H%	N%	C%	H%	N%
IIa	212—213	$C_{26}H_{30}N_4O_4$	462,43	67,52	6,51	12,11	67,61	6,40	11,92
IIb	153—154	$C_{27}H_{32}N_4O_4$	476,45	68,05	6,71	11,75	68,08	6,66	11,60
IIc	170	$C_{28}H_{34}N_4O_4$	490,47	68,57	6,94	11,42	68,62	6,86	11,40
IId	145—146	$C_{30}H_{38}N_4O_4$	518,51	69,48	7,36	10,80	69,48	7,26	10,98
IIe	135—136	$C_{31}H_{40}N_4O_4$	532,53	69,91	7,54	10,51	69,61	7,73	10,37
IIf	138	$C_{32}H_{42}N_4O_4$	546,55	70,31	7,72	10,24	70,58	7,68	10,32
IIg	138	$C_{31}H_{46}N_4O_4$	574,59	71,06	8,45	9,79	71,05	8,27	9,87

mmól) lúgosítjuk. 4 órai szobahőn történő állás után vákuumban felére szűkítjük és háromszor, összesen 150 ml benzollal kirázzuk. Az oldószert szárítás után 15 ml-re pároljuk be, és petroléterrel hígítjuk. A kivált fehér csapadékot 3 ml absz. etanolból kristályosítva 1,16 g (90,6%) 132 C°-on olvadó anyagot nyerünk.

Analízis ($C_{25}H_{32}N_2O_5$, 440,42):
Számított: C: 68,17%, H: 7,30%, N: 6,36%
Talált: C: 68,15%, H: 7,39%, N: 6,29%

Hidroklorid. Op. 197—198 C°.
Analízis ($C_{25}H_{33}N_2O_5Cl$, 475,87):
Számított: C: 62,96%, H: 6,95%, N: 5,87%, Cl: 7,43%
Talált: C: 62,90%, H: 7,12%, N: 6,01%, Cl: 7,59%

Jód-metilát. Op.: 182—183 C°.
Analízis ($C_{26}H_{35}N_2O_5I$, 582,36):
Számított: C: 53,69%, H: 6,04%, N: 4,80%, I: 21,79%
Talált: C: 53,52%, H: 6,25%, N: 4,92%, I: 22,05%

6. 2-2′-*Tetrametilén-bisz*(1-*oxo*-6,7-*dimetoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin)* (IVc) *és* 2-2′-*tetrametilén-bisz*(6,7-*dimetoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin)* (IVb)

10,0 g (16 mmól) Ic vegyületet 400 ml 50%-os alkoholban oldunk és 35 ml 10%-os nátrium-hidroxid-oldattal (87 mmól) lúgosítjuk. 48 órát szobahőn állni hagyjuk, vákuumban a felére beszűkítjük. Barna olaj válik ki, amely lehűtve megszilárdul. A kivált anyagot szűrjük, vízzel mossuk, szárítjuk. Súlya 6,4 g (87,3%). A terméket 60 ml 1 n sósavval elkeverjük, szűrjük, a sósavas oldatot benzollal extraháljuk. A benzol bepárlása után visszamaradó részt a sósavban nem oldódó anyaggal egyesítjük, és 10 ml absz. etanolból kristályosítjuk. 2,85 g (44,2% a nyers keverékre számítva) 166—167 C°-on olvadó IVc vegyülethez jutunk.

Analízis ($C_{26}H_{32}N_2O_6$, 468,43):
Számított: C: 66,66%, H: 6,88%, N: 5,97%
Talált: C: 66,66%, H: 7,01%, N: 6,18%

A benzollal kirázott sósavas oldatot lúgosítva fehér csapadék válik le. Leszűrés és szárítás után az anyagot 8 ml absz. etanolból kristályosítjuk: 2,72 g (42,5% a nyers keverékre számítva) 129—130 C°-on olvadó IVb vegyülethez jutunk.

Analízis ($C_{26}H_{36}N_2O_4$, 440,45):
Számított: C: 70,94%, H: 8,21%, N: 6,35%
Talált: C: 70,77%, H: 7,96%, N: 6,41%

Dihidroklorid. Op.: 275—276 C°.
Analízis ($C_{26}H_{38}N_2O_4Cl_2$, 513,37):
Számított: C: 60,82%, H: 7,43%, N: 5,45%, Cl: 13,81%
Talált: C: 60,67%, H: 7,48%, N: 5,50%, Cl: 13,99%

7. 2-2′-*Trimetilén-bisz*(6,7-*dimetoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin)* (IVa)

a) Keverővel, hűtővel és csepegtetőtölcsérrel ellátott lombikban 1,0 g (26,4 mmól) lítium-alumínium-hidrid 100 ml éteres oldatát 15 percen át forraljuk, lehűtjük, majd keverés közben 3,0 g (6,8 mmól) porított és P_2O_5 fölött szárított IIIb vegyületet adagolunk hozzá kis részletekben. 15 percen át szobahőmérsékleten keverjük, majd egy órát forraljuk. Lehűlés után 1 ml vizet, 1 ml 20%-os nátrium-hidroxid-oldatot majd 3 ml vizet adunk az elegyhez, és az étert ledesztilláljuk. A visszamaradó szilárd anyagot 30 ml absz. etanollal melegen extraháljuk, szűrjük, a szűrletet szárazra pároljuk, és a maradékot 10 ml absz alkoholból kristályosítjuk. 2,74 g (94,3%), 128—129 C°-on olvadó, fehér kristályos anyaghoz (IVa) jutunk.

Analízis ($C_{25}H_{34}N_2O_4$, 426,54):
Számított: C: 70,39%, H: 8,03%, N: 6,57%
Talált: C: 70,16%, H: 8,10%, N: 6,59%

Dihidroklorid. Op.: 251—252 C°.
Analízis ($C_{25}H_{36}N_2O_4Cl_2$, 499,35):
Számított: C: 60,12%, H: 7,24%, N: 5,60%, Cl: 14,20%
Talált: C: 59,86%, H: 7,02%, N: 5,54%, Cl: 14,46%

Dijód-metilát. Op. 228—229 C°.
Analízis ($C_{27}H_{40}N_2O_4I_2$, 710,32):
Számított: C: 45,65%, H: 5,65%, N: 3,94%, I: 35,73%
Talált: C: 45,53%, H: 5,94%, N: 4,04%, I: 35,48%

b) 2,0 g (3,4 mmól) Ib anyagot 100 ml 50%-os alkoholban oldunk, 10 ml 5%-os nátrium-hidroxid-oldatot adunk hozzá, és 2,0 g 8%-os palládiumos csontszén katalizátor jelenlétében hidrogénezzük. A számított mennyiségű hidrogén felvétele után (5—6-perc) leszűrjük, a szűrletet felére bepároljuk, és jégszekrényben éjjelen át állni hagyjuk. A kiváló kristályokat 4 ml absz. etanolból kristályosítjuk. 1,18 g (80,2%), az a) alatt nyert anyaggal minden tekintetben azonos.

Reakciókinetikai mérések

Az Ia—h *vegyületek lúg hatására történő átalakulásának sebessége*

A I vegyületet 25%-os, illetve 50%-os alkoholos vizes oldatban 250 ml-es, keverővel és hőmérővel ellátott lombikba vittük, és termosztát segítségével a kívánt hőfokra állítottuk be. Ezután a szóban forgó hőmérsékletre kalibrált 1 ml-es pipettával mintát vettünk, és azt 90 ml 1%-os sósavoldatba folyattuk, majd 100 ml-re töltöttük, és mértük az oldat extinkcióját UVIFOT fotométer segítségével 1 cm vastagságú kvarckövettában 366 $m\mu$ hullámhosszúságnál. Ennél a hullámhossznál ugyanis csak az I vegyület abszorbeál, a keletkező III, illetve IV vegyület nem. Minden anyagnál előzőleg kalibrációs diagramot vettünk fel. A kiindulási koncentrációt (*a*), amelyet általában $5 \cdot 10^{-3}$ mól/l töménységre állítottunk be, ily módon meghatároztuk. Ezután a kívánt mennyiségű lúg hozzáadásával megindítottuk a reakciót. Adott időpontokban a fentiek szerint mintát vettünk és meghatároztuk I koncentrációját.

Egy jellegzetes méréssorozatot a 3. táblázat tartalmaz. Összehasonlításul közöljük, hogy a 2-metil-6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolinból felszabadított bázis nátrium-hidroxid hatására hasonló körülmények között bekövetkező reakciójának sebességi állandóját $3{,}42 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot mól^{-1} \cdot s^{-1}$ értékűnek találtuk.

3. táblázat

Az Ih *vegyület átalakulása bázis* (NaOH) *hatására*

A bázis mólaránya: $[OH^-]/[Ih] = 4$; $t = 25$ C°; $a = 5 \cdot 10^{-3}$ mól/l; oldószer: 50%-os alkohol

Idő, perc	Extinkció	Koncentráció. mól/l · 10^3	k 1 · mól^{-1} · s^{-1} · 10^2
60	0,69	3,65	1,94
90	0,63	3,30	1,90
140	0,56	2,80	1,93
180	0,50	2,55	1,85
240	0,42	2,10	1,94
320	0,35	1,75	1,93
380	0,32	1,55	1,96

4. táblázat

Az I *vegyület bázis* (NaOH) *hatására történő átalakulásának reakciósebességi állandói*

A bázis mólaránya: $[OH^-]/[I] = 4$; $t = 25$ C°

	Oldószer	k
Ia	25%-os alk.	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}
Ib	”	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}
Ic	50%-os alk.	$3{,}17 \cdot 10^{-2}$ l · mól^{-1} · s^{-1}
Id	”	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$ ”
Ie	”	$1{,}61 \cdot 10^{-2}$ ”
If	”	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$ ”
Ig	”	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$ ”
Ih	”	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$ ”

5. táblázat

Az Ib *vegyület különböző bázisok hatására történő átalakulásának kinetikai jellemzői*

A hidroxid-ion aránya $[OH^-]/[Ib] = 4$; oldószer 50%-os alkohol; $t = 25$ C°

Bázis	k, s^{-1} · 10^3	$\Delta H^{\ddagger}$, kcal/mól*	$\Delta S^{\ddagger}$, cal/fok · mól
KOH	1,90	18,6	— 8,2
NaOH	2,03	16,6	—15,8
$Ba(OH)_2$	2,25	15,3	—19,8
$Ca(OH)_2$	3,38	13,6	—24,2

* A 0,1 C°, 15 C° és 25 C°-on mért k értékekből számítva. A 0,1C° -on mért k értékek a 2. ábrán vannak feltüntetve.

6. táblázat

Az I *vegyület különböző hidroxidion-koncentráció mellett történő átalakulásának sebességi állandói*

$t = 25$ C°; oldószer: 25%-os alkohol; alkalmazott bázis: NaOH; $a = 5 \cdot 10^{-3}$ mól/l

	$[OH^-]/[Ib]$	k
Ib	1	a reakció mérhetetlenül lassú
Ib	4	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}
Ib	8	$2{,}07 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}
Ic	4	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$ l · mól^{-1} · s^{-1}
Ic	10	$13{,}8 \cdot 10^{-2}$ l · mól^{-1} · s^{-1}

7. táblázat

Az I *vegyület bázissal* (NaOH) *történő reakciójának felezési ideje*

A bázis mólaránya: $[OH^-]/[I] = 4$; $t = 25$ C°; oldószer: 25%-os alkohol

	Kiindulási konc. (a), mól/l	$\tau_{1/2}$ mért, perc	$\tau_{1/2}$ számított, perc
Ib	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	45	—
Ib	$1 \cdot 10^{-3}$	42,5	45
Ic	$5 \cdot 10^{-3}$	47	—
Ic	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	90	94
Ic	$1 \cdot 10^{-3}$	240	235

Befejezésül köszönetet mondunk *Batta Ilonának*, *Simon Sárának* és *Györe Jánosnénak* a mikroanalízisek elvégzéséért és a Magyar Tudományos Akadémiának munkánk támogatásáért.

Összefoglalás

Megállapítottuk, hogy a 2,2′-polimetilén-bisz-(6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolin) sóiból felszabadítható bázisoknál különböző típusú redoxifolyamatok játszódnak le a metiléncsoportok számától függően. A 2, illetve 3 metiléncsoporttal összekötött származékoknál intramolekuláris redoxireakció megy végbe, amely független a hidroxidion-koncentrációtól, de függ az alkalmazott bázis kationjának minőségétől. A négy vagy ennél több metiléncsoportot tartalmazó vegyületeknél intermolekuláris jellegű a reakció, független a kation minőségétől de függ a hidroxidion-koncentrációtól.

Beiträge zur Chemie der hs heterocylischen, pseudobasischen Aminocarbinole, XXV. Redoxprozesse bei aus bis-3,4-Dihydro-isochinoliniumsalzen freisetzbaren Basen. *Cs. Szántay* und *L. Novák*

Es wurde festgestellt, daß sich bei den Basen, die aus den 2,2′-Polymethylen-bis-(6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin)-Salzen in Freiheit gesetzt werden können in Abhängigkeit von der Zahl der Methylengruppen Redoxprozesse verschiedener Typen abzuspielen vermögen. Bei den mit 2 bzw. 3 Methylengruppen verbundenen Derivaten spielt sich eine intramolekulare Redoxreaktion ab, die von der Hydroxylionenkonzentration unabhängig ist, von der Qualität des Kations der angewandten Base jedoch abhängt. Bei den vier oder mehr Methylengruppen enthaltenden Verbindungen hängt die Reaktion intermolekularen Charakters von der Qualität des Kations nicht ab, ist jedoch von der Hydroxylionenkonzentration abhängig.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1962. I. 10.

Az inhibeált polimerizáció során képződő köztitermék-gyökök vizsgálata

TÜDŐS FERENC, KENDE IMRE, BEREZSNICH TAMARA, SZTANYISZLAV SZOLODOVNYIKOV* és VLAGYISZLAV VOJEVODSZKIJ*

Az inhibeált gyökös polimerizáció folyamán a láncvivő polimer gyökök inhibitormolekulával reagálnak, minek eredményeképpen olyan termékekké alakulnak át, amelyek már nem képesek további gyökös reakcióba lépni. Másrészről, az inhibiciós reakció következtében erősen csökken a polimer gyökök koncentrációja és így a polimerizáció sebessége is.

Ha inhibitorként stabilis szabad gyököket (mint pl. DPPH[1], DPDH, Banfield-gyök[2] stb.) vagy változó vegyértékű fémionokat[3,4] használunk, akkor az inhibiciós reakció egyetlen elemi kémiai aktusból áll. Más a helyzet azonban, ha az inhibitor molekula. Ilyenkor ugyanis az inhibició legalább két konszekutív reakciólépésből áll. Az első lépésben a makrogyök általában addicionálódik az inhibitormolekulára, ez a lépés azonban cserereakció is lehet. Az első reakció konkrét mechanizmusától függetlenül, a reakció eredményeképpen szabad gyök jellegű köztitermeknek kell keletkeznie.

A makrogyökök koncentrációja a gyökös polimerizáció szokásos körülményei között oly kicsi, hogy azokat még olyan érzékeny módszerrel sem lehet közvetlenül kimutatni, mint az elektron paramágneses rezonancia módszer (EPR). Az inhibitor ezt a koncentrációt még tovább csökkenti. Ezért első pillanatra úgy tűnhet, hogy az inhibició során képződő köztitermékgyökök koncentrációja is elenyészően csekély, és így nem is mérhető. A folyamat kinetikai analízisével azonban ki lehet mutatni, hogy a köztitermékgyökök koncentrációja független a polimer gyökök koncentrációjától, és kedvező körülmények között ez a koncentráció meglepően nagy lehet. E köztitermékgyökök EPR módszerrel végzett vizsgálatának első eredményeiről számolunk be jelen közleményünkben.

A folyamat kinetikai analízise

Egyszerűség kedvéért azt a mechanizmust vizsgáljuk meg, amikor az inhibiciós folyamat mindössze két konszekutív lépésből áll. Az első reakcióban képződnek a köztitermékgyökök:

$$R\cdot + Z \rightarrow Y\cdot \qquad (k_5) \qquad (1)$$

amelyek még egy gyökkel reagálva:

$$R\cdot + Y\cdot \rightarrow \text{polimer} \qquad (k_5') \qquad (2)$$

inaktív végtermékké alakulnak át. E sémában R· a polimer gyök, Z az inhibitor és Y· a köztitermékgyök; az egyes reakciók sebességi állandóit zárójelben adtuk meg.

Az ilyen kétlépéses inhibició kinetikáját korábban a szerzők egyike analizálta[5] és levezette azokat a kinetikai alapegyenleteket, amelyek a monomer, az inhibitor és a köztitermékgyök koncentrációjának időbeli változását írják le. Azon részletes vizsgálataink során, amelyekről a közelmúltban számoltunk be[6,7,8,9,10] kiderült, hogy a sztöchiometrikus koefficiens értéke nem kettő, mint a fenti sémából következnék, hanem általában annál kisebb. Feltételeztük, hogy ez az általános jelenség a köztitermékgyökök vibrációs energiaeloszlásának nem-Boltzmanni voltával függ össze[10]. Ezt az effektust azonban egy valószínűségi tényező (α) bevezetésével könnyen számításba vehetjük. Az utóbbi azt mutatja meg, hogy a köztitermékgyökök hányad része veszti el az energiafeleslegét és lép ezután inhibiciós reakcióba polimer gyökkel[5].

E körülmények figyelembevételével a probléma differenciálegyenlet-rendszere:

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_5 rz - k_5' ry \qquad (3)$$

és

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 rz \qquad (4)$$

[Vö. az [5] közlemény (2,5) és (2,6) egyenletével.] Az egyenletrendszerből y-ra a következő egyenlet vezethető le:

$$y = \frac{\alpha z_0}{\varepsilon - 1} \zeta \left\{1 - \zeta^{\varepsilon - 1}\right\} \qquad (5)$$

ahol az egyes koncentrációkat a megfelelő kisbetűvel jelöltük, továbbá $\zeta = z/z_0$, $\varepsilon = k_5'/k_5$ és z_0 az inhibitor kezdeti koncentrációja. Ez az

*Moszkva, A Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Kémiai-Fizikai Intézete.

[1] *P. D. Bartlett* and *H. Kwart*: J. Amer. Chem. Soc., *72*. 1051. 1950.

[2] *Tüdős F., Berezsnich—Fürst T.* und *Azori M.*: Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, III B 4. 1959. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *24*. 91. 1960.

[3] *E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton*: Chim. Phys., *52*. 556. 1955.

[4] *C. H. Bamford, A. D. Jenkins* and *R. Johnston*: Proc. Roy. Soc., *A 239*. 214. 1957.

[5] *Tüdős F.*: Kandidátusi disszertáció, Leningrád, 1956. *Tüdős F., Szmirnov N. I.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *15*. 401. 1958.

[6] *Tüdős F., Kende I.* és *Azori M.*: MTA Közp. Kémiai Kutató Intézete Közleményei, N° 7. 15. 1962. Высокомолекулярные Соединения, *4*. 1262. 1962.

[7] *Tüdős F., Simándi L.-né*: MTA Közp. Kémiai Kutató Intézete Közleményei, N° 7. 29. 1962. Высокомолекулярные Соединения, *4*. 1271. 1962.

[8] *Tüdős F., Simándi L.-né*: MTA Közp. Kémiai Kutató Intézete Közleményei, N° 7. 47. 1962. Высокомолекулярные Соединения, *4*. 1425. 1962.

[9] *Tüdős F., Simándi L.-né* és *Azori M.*: MTA Közp. Kémiai Kutató Intézete Közleményei, N° 7. 55. 1962. Высокомолекулярные Соединения, *4*. 1431. 1962.

[10] *Tüdős F., Berezsnich T.* és *Turcsányi B.*: MTA Közp. Kémiai Kutató Intézete Közleményei, N° 7. 79. 1962. Высокомолекулярные Соединения, *4*. 1584. 1962.

egyenlet a köztitermékgyök és az inhibitor koncentrációja közötti kapcsolatot adja meg. Az inhibitor koncentrációjának időbeli változását a következő egyenlet írja le:

$$\frac{2\varepsilon - 1}{\varepsilon - 1}(1 - \zeta) - \frac{1}{\varepsilon - 1}\{1 - \zeta^{\varepsilon}\} = \frac{2t}{t_i} \qquad (6)$$

ahol t_i az inhibiciós periódus hossza, melynek egyenlete:

$$t_i = \frac{2\alpha z_0}{W_1}$$

E kifejezésben W_1 az iniciálás sebessége; a számítások során mindenütt feltételezzük, hogy $W_1 =$ = konst.

Az (1) és (2) reakció kinetikai sajátságai alapján arra számíthatunk, hogy $\varepsilon = k_5'/k_5 > 1$, hiszen egy gyök reakciója molekulával általában sokkal lassúbb folyamat, mint két gyök rekombinációja. Éppen ezért az (5) és (6) egyenlet vonatkozásában fel lehet tételezni, hogy $\varepsilon > 1$, sőt gyakran $\varepsilon \gg 1$. Ennek megfelelően elsősorban azok a kifejezések érdekesek gyakorlati szempontból, amelyek e feltétel felhasználásával vezethetők le az (5), illetve (6) egyenletből. Az (5) egyenletből következik, hogy $\zeta = 1$ értéknél (azaz $z = z_0$ és $t = 0$ értékeknél) a köztitermékgyökök koncentrációja zérus. A továbbiakban ennek értéke ζ csökkenésével fokozatosan növekszik, és egy bizonyos értéknél(8) maximumon megy át, majd végül folyamatosan csökken.

$$\zeta_{extr.} = \sqrt[\varepsilon-1]{\frac{1}{\varepsilon}} \qquad (8)$$

Az (5) egyenlet második tagja ζ csökkenésével gyorsan nullához konvergál, minek következtében az egyenlet nagymértékben egyszerűsödik:

$$y_{st.} \cong \frac{\alpha}{\varepsilon - 1} z \cong \frac{\alpha k_5}{k_5'} z \qquad (9)$$

Ez azonban nem más, mint az a megoldás, amelyet a kvázistacionaritás (azaz a $dy/dt = 0$ egyenlőség) feltételezésével kaphatunk meg. A kétféle elhanyagolás tehát végső soron ugyanarra az eredményre vezet. A (5) egyenlet alapján könnyen belátható, hogy a köztitermékgyökök koncentrációjának kvázistacionaritása annál hamarabb elérhető, minél nagyobb ε. Ha $\varepsilon \gg 1$, akkor a (6) egyenlet is nagymértékben egyszerűsödik:

$$\frac{2t}{t_i} \cong \frac{2\varepsilon - 1}{\varepsilon - 1}(1 - \zeta) - \frac{1}{\varepsilon - 1} \cong 2(1 - \zeta) \qquad (10)$$

A (9) és (10) egyenlet összevonásával:

$$y_{st.} \cong \frac{\alpha k_5}{k_5'} z_0 (1 - t/t_i) \qquad (11)$$

Az utóbbi két egyenletből megállapítható, hogy a kvázistacionárius szakaszon mind az inhibitor, mind a köztitermékgyök koncentrációja lineárisan csökken az idő függvényében, és $t = t_i$ időpontban mind a kettő nullává válik.

Az (5), (9) és (11) egyenlet azért értékes, mert ezek elvben lehetővé teszik a k_5' konstans meghatározását. Az utóbbit egyetlen más úton sem lehet meghatározni. Úgy tűnik, hogy különböző inhibitorok k_5' konstansának módszeres tanulmányozásával értékes adatokhoz juthatunk a köztitermékgyökök reakcióképességére vonatkozóan. A k_5' konstans értékének kiszámításához, mint az említett összefüggésekből látható, α, k_5, z_0, t_i és $y_{st.}$ értéket kell ismernünk. Az első négy mennyiséget az inhibeált polimerizáció bruttó kinetikájának adataiból határozhatjuk meg nagy pontossággal. A köztitermékgyökök kvázistacionárius koncentrációjának meghatározására az igen érzékeny EPR módszer látszik a legalkalmasabbnak. E módszer alkalmazása azzal a további előnnyel jár, hogy a spektrum hiperfinom szerkezetének elemzésével a köztitermékgyök kémiai szerkezetére is következtethetünk. Az így kapott ismeretek az inhibició mechanizmusának felderítését is elősegíthetik.

Ezzel kapcsolatban azonban legalább durva becslést kell végeznünk arra vonatkozóan, hogy mekkora lehet a köztitermékgyökök kvázistacionárius koncentrációja. Minthogy $y_{st.}$-értéke arányos az inhibitor koncentrációjával, így az utóbbit célszerű maximálisra választani. Kísérletileg gyakran el lehet érni 0,1—1 mól/l koncentrációt, az inhibitor kis oldékonysága folytán azonban gyakran kénytelenek vagyunk 10^{-3} mól/l nagyságrendű koncentrációval beérni. α értéke nagyságrendileg 0,1 és 1 között szokott lenni.

A másik lényeges, koncentrációmeghatározó tényező a k_5/k_5' hányados. Az utóbbi időben részletesen vizsgáltuk a k_5 konstans hőmérsékleti függését; e vizsgálatok egy részéről már beszámoltunk[8, 11]. A vizsgálatok során kiderült, hogy az inhibiciós reakció aktiválási energiája általában kicsi (kb. 2 kcal/mól), és meglepően kicsiny a preexponenciális tényező is: $A_5 = 10^2 - 10^6$ $1 \cdot \text{mól}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A k_5' konstansra vonatkozóan ilyen konkrét ismereteink nincsenek, de feltételezhető, hogy a reakció analóg a polimer gyökök jól ismert bimolekulás letörési folyamatával:

$$R\cdot + R\cdot \rightarrow \text{polimer} \qquad (12)$$

Mint a közelmúltban kiderült, e reakciók sebességét a polimer gyökök diffúziója szabja meg[12,13] és így feltételezhető, hogy az aktiválási energiát a diffúzió aktiválási energiája (E_D) szabja meg. E_D értéke azonban alapjában véve a viszkozitás aktiválási energiájától (E_η) függ. Így az analógia alapján feltételezhető, hogy $E_5' \approx E_D \approx E\eta$. A (12) típusú reakciókra vonatkozó kísérleti adatokból az is megállapítható, hogy ezek sebességi állandójának preexponenciális tényezője nagyságrendben 10^9 $1 \cdot \text{mól}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [14]. Minthogy nem asszociált folyadékok esetén E_η értéke általában 2—3 kcal/mól, így E_5 és E_5' elvileg nem különbözhet

[11] *Tüdős F., Kende I.* és *Azori M.*: MTA Közp. Kémiai Kutató Intézete Közleményei, N° 5. 13. 1961.; J. Pol. Sci., Part *A. 1.* 1353. 1963.

[12] *Allen P. E. M., Patrick C. R.*: Makromol. Chem., XLVII, 154. 1961.

[13] *North A. M.* and *Reed G. A.*: Trans. Faraday Soc., 57. 859. 1961.

[14] *X. С. Багдасарьян:* Теория радикальной полимеризации, Изд. А. Н. СССР, Москва, 1959.

lényegesen egymástól, azaz $E_5 = E_5'$ következésképpen:

$$k_5/k_5' = A_5/A_5' = 10^{-7} - 10^{-3} \qquad (13)$$

Figyelembe véve α és z lehetséges értékeit:

$$y_{st.} = 10^{-3} - 10^{-10} \text{ mól/l} \qquad (14)$$

A vizsgált gyökök EPR spektrumának szélessége általában 10 Oe-nél nagyobb, ezért megbízható méréshez az szükséges, hogy a gyökök koncentrációja legalább 10^{-6}—10^{-7} mól/l legyen. Az előző becslés alapján tehát várható, hogy kedvező körülmények között az inhibeált polimerizáció során képződő köztitermékgyököket ki lehet mutatni.

E problémával kapcsolatban még két további megjegyzést kell tennünk. Mint a (13) egyenletből kitűnik, $y_{st.}$ értéke nagymértékben függ A_5 értékétől. Az utóbbi azonban nemcsak az inhibitormolekula kémiai természetétől függ, hanem a támadó gyök reakcióképességétől is. Másrészről az irodalomban egy-két olyan adat is található, amely arra mutat, hogy nagymértékben rezonancia-stabilizált gyökök rekombinációjához bizonyos aktiválási energia szükséges. Ez a helyzet pl. trifenil-metil-gyökök[15] és difenil-benzoil-hidrazil-gyökök[16] rekombinációjában. Ezekben az esetekben az aktiválási energia vagy a nagy térkitöltésű gyökök között fellépő taszító erők legyőzéséhez, vagy pedig a gyök vegyértékállapotának a megváltoztatásához szükséges. A sztérikus gátlás A_5' csökkenését is eredményezheti. A két tényező ilyen irányú változása azonban egyaránt k_5' csökkenésére, következésképpen a köztitermékgyökök koncentrációjának növekedésére vezet. E_5' értékére egyébként éppen $y_{st.}$ hőmérsékleti függéséből következtethetünk.

Az előző durva becslésből az is kitűnt, hogy ε értéke rendkívül nagy, és nagyságrendben 10^3 és 10^7 között lehet [l. a (13) egyenletet]. Ez viszont azt jelenti, hogy a folyamatot szinte az első időpillanattól kezdve stacionáriusnak tekinthetjük, illetve hogy a nem stacionárius periódust esetleg ki sem lehet mutatni. Erre azonban nincs is különösebb szükség, minthogy a folyamat nem stacionárius szakaszából nem jutunk újabb információhoz.

Röviden megemlítjük még azt a körülményt, hogy ha az inhibició mechanizmusa nem olyan egyszerű, mint amilyennek feltételeztük, azaz az (1) és (2) reakción kívül egyéb reakciók is lejátszódnak, akkor az alapvető összefüggések lényegesen megváltoznak. A köztitermékgyökök pl. gyakran képesek addicionálódni a monomer kettős kötésére:

$$Y\cdot + M \rightarrow R\cdot \qquad (k_6) \qquad (15)$$

(láncregenerálódás, l. pl. [9]). Ebben az esetben $y_{st.}$-re bonyolultabb összefüggést kapunk:

$$y_{st.} = \frac{2\alpha}{\varepsilon} \frac{z}{1 + \sqrt{1 + cz}} \qquad (16)$$

ahol c a láncregenerációt jellemző állandó (l. [9]). Határesetben, ha $cz \ll 1$, akkor a (16) egyenlet egyszerűsödik és átmegy a (9) összefüggésbe. A másik határesetben, amikor $cz \gg 1$, azaz a köztitermékgyökök regenerációs reakciója gyors, a következő kifejezést kapjuk:

$$y_{st.} \cong \frac{2\alpha}{\varepsilon \sqrt{c}} \sqrt{z} = \sqrt{\frac{W_1 k_5 \alpha}{2 m_0 k_5' k_6}} \cdot \sqrt{z} \qquad (17)$$

Megfigyelhetjük, hogy ilyenkor — az előző esettől eltérően — $y_{st.}$ értéke nem egyenesen arányos az inhibitor koncentrációjával, továbbá, hogy ennek értéke az iniciálás sebességétől is függ. Ebben az esetben arra számíthatunk, hogy $y_{st.}$ értéke a hőmérséklet növekedésével növekedni fog, hiszen a (17) egyenlet arányossági tényezőjének hőmérsékleti függését alapjában véve az iniciálási reakció aktiválási energiája szabja meg.

Jelen közleményünkben a köztitermékgyökök EPR spektrumával foglalkozunk elsősorban, és a levezetett kinetikai egyenletek egzaktabb ellenőrzésére egy későbbi közleményben térünk vissza.

Az EPR mérések eredményei

E kérdések vizsgálatához a sztirol, illetve vinil-acetát iniciált polimerizációját választottuk modellreakcióként. Iniciátorként azo-bisz(izo-butiro-nitrilt) használtunk. A vizsgálati minták előkészítésének metodikája teljesen egyezett a korábban ismertetett dilatometrikus mérésekével[11]. A reakciókat tiszta nitrogénatmoszférában, leforrasztott ampullákban hagytuk végbemenni. A köztitermék gyök kvázistacionárius koncentrációjának eléréséhez a vizsgált rendszereket 50°-on 1—2 óráig vagy 70°-on 10—30 percig polimerizáltuk. Az inhibitor nagy koncentrációja folytán a kezelés ideje alatt csak nagyon kismértékű polimerizáció játszódott le; a konverzió legfeljebb néhány tized százalékot ért el. A rendszer viszkozitása eközben nem változott. Ezt követően a mintákat lehűtöttük és az EPR méréseket szobahőmérsékleten végeztük.

Az EPR mérések egy részét a Szovjet Tudományos Akadémia Kémiai Fizikai Intézetének EPR-2 típusú készülékén (mikrohullámú frekvencia 9375 MHz, modulációs frekvencia 1 MHz) végeztük. A többi spektrumot — többek között az 1. és 2. ábrán bemutatottakat — a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében felépített, 3 cm-es mikrohullámú tartományban működő, nagyfrekvenciás modulációjú (472 kHz) spektrométeren vettük fel.

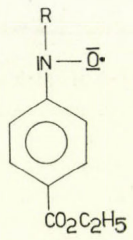
Inhibitorként a gyökös polimerizáció ismert inhibitorait használtuk, éspedig: aromás nitro- és nitrozovegyületeket, kinonokat és kondenzált aromás szénhidrogéneket. A kísérletek egy részében valóban sikerült EPR jelet észlelnünk. Néhány — többé-kevésbé tipikusnak tekinthető — spektrum leírását az alábbiakban adjuk meg.

[15] *M. Szwarc*: Disc. Faraday Soc., *2*. 39. 1947.

[16] *W. K. Wilmarth* and *N. Schwartz*: J. Amer. Chem. Soc., *77*. 4551. 1955.

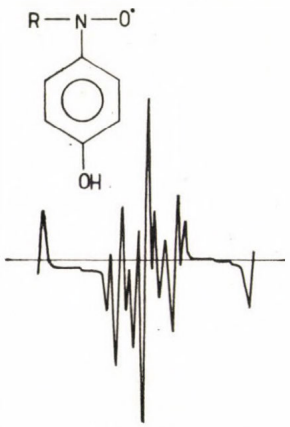
[17] *Tüdős F., Kende I.* és *Azori M.*: MTA Közp. Kémiai Kutató Intézete Közleményei, N° 5. 29. 1961.; J. Pol. Sci., Part *A. 1*. 1369. 1963.

A p-karbetoxi-nitro-benzol a reakció során fokozatosan átalakul a megfelelő nitrozovegyületté[7]. Az észlelt spektrum tehát tulajdonképpen a nitrozovegyületből képződő gyökhöz tartozik. Következésképpen, a gyök valószínű képlete a következő:



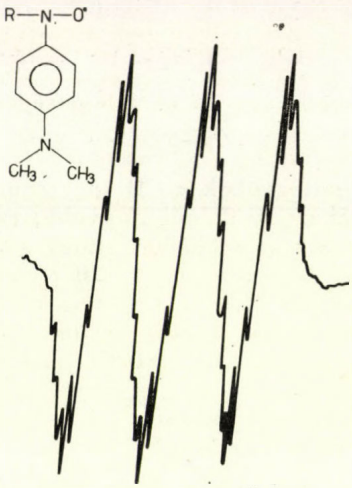
A spektrum alapfelhasadása triplett, a vonalak intenzitásaránya 1 : 1 : 1. A triplett egyes vonalai 10,7 0e-re szeparálódnak. A triplett minden egyes vonala másodlagosan ismét csak triplett felhasadást mutat (3,5 0e), de a vonalak intenzitásaránya 1 : 2 : 1. Ugyanilyen spektrumot kaptunk a sztirol—p-karbetoxi-nitrozo-benzol rendszerben is. Így bizonyítottnak tekinthetjük, hogy az észlelt gyök mindkét rendszerben ugyanaz.

A polisztirolgyök + p-nitrozo-fenol reakcióban képződő gyök spektruma analóg szerkezetű. Az alap triplett vonalai (intenzitásarány 1 : 1 : 1) teljesen felhasadnak; a vonalak egymástól mért távolsága 12 0e. A másodlagos felhasadás (2,4 0e) is triplett, de az intenzitásarány 1 : 2 : 1. E triplett minden egyes vonala ismét három 1 : 2 : 1 intenzitású vonalra hasad (0,8 0e). A másodlagos és harmadlagos felhasadás eredményeképpen az alap triplett egyetlen vonala kilenc vonalra hasad, melyek intenzitása: 1 : 2 : 1 : 2 : 4 : 2 : 1 : 2 : 1. A teljes felhasadás miatt az alap triplettnek csak a centrális vonalát mutatjuk be az 1. ábrán.



1. ábra
A polisztirilgyök + p-nitrozo-fenol reakció során képződő gyök EPR spektrumának középső vonala

Számos nitrogénen szubsztituált p-nitrozo-anilin származékot vizsgáltunk meg. Az N,N-dimetil-p-nitrozo-anilin—sztirol rendszerben képződő gyök spektruma, amelyet a 2. ábrán láthatunk, alapjában triplett felhasadást mutat. A triplett minden egyes vonala legalább 13 további vonalra hasad fel. (Lehet, hogy a másodlagos felhasadás vonalainak száma 15, a szélső vonalakat azonban — kis intenzitásuk miatt — nehéz egyértelműen megállapítani.)



2. ábra
A polisztirilgyök + p-nitrozo-dimetil-anilin reakció során képződő gyök EPR spektruma

A többi származék esetében észlelt spektrum alapfelhasadása is triplett, a további hiperfinom szerkezet azonban erősen függ az aminocsoport szubsztituenseitől. Így pl. az N-fenil-p-nitrozo-anilinből képződő gyök spektrumában (alapfelhasadás triplett, 12,7 0e) a másodlagos felhasadás kvadruplett (2,2 0e), az intenzitások aránya: 1 : 2 : 2 : 1. A harmadlagos felhasadás (0,8 0e) triplett, 1 : 2 : 1 intenzitásaránnyal.

Az N-nitrozo-difenil-aminból képződő gyök spektruma 7 vonalból áll, az egyes vonalak kb. 7 0e-re különülnek el egymástól. Hasonló a spektruma az N-nitrozo-karbazolból képződő gyöknek is. Az N-nitrozo-fenil-β-naftil-aminból képződő gyök nem teljesen feloldott spektruma is legalább 7 vonalból áll, az intenzitásarány pedig közelítőleg 1 : 2 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1.

A többi vizsgált rendszer közül eddig csak a sztirol — bróm-anil, vinil-acetát — 1,2-naftokinon és vinil-acetát — 9,9′-diantril-rendszerben sikerült EPR jelet észlelnünk. A spektrum minden esetben széles szingulett volt, másodlagos felhasadást a kis gyökkoncentráció miatt eddig még nem sikerült elérnünk. Számos kinon, illetve kondenzált aromás szénhidrogén nem adott EPR jelet. Megjegyzendő, hogy az utóbbiak nagyon kis oldékonysága erősen korlátozza a mérési lehetőségeket.

Az eredmények értékelése

A rendelkezésünkre álló irodalom[18] tanúsága szerint gyökös polimerizációs folyamatokban eddig csak rendkívül viszkózus közegekben sikerült EPR-rel közvetlenül gyököket kimutatni, tehát olyan körülmények között, amikor nagy konverzió vagy térhálósodás miatt erős géleffektus ész-

[18] *D. J. E. Ingram*: Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance. Butterworths Sci. Publ., London, 1958.

lelhető. A polimer gyökök mozgékonysága az ilyen rendszerekben nagymértékben csökken, ami a letörési folyamatok sebességének drasztikus csökkenéséhez és ennélfogva a gyökkoncentráció rendkívüli növekedéséhez vezet.

Ettől eltérően, az általunk vizsgált rendszerekben a gyökök a polimerizációs folyamat kezdeti szakaszán kimutathatók, tehát olyan körülmények között, amikor a rendszer viszkozitása gyakorlatilag egyezik a monomerével. Igaz, hogy az adott esetben mi nem a láncvivő gyököket észleljük közvetlenül, hanem a polimer gyök + inhibitor reakció során képződő szekunder gyököket.

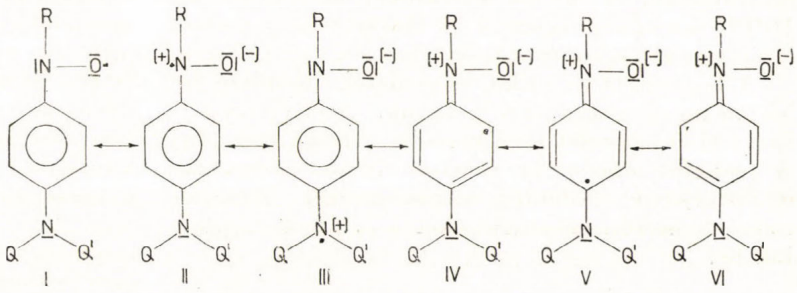
Megfigyelhető, hogy a különböző nitrozovegyületek esetén észlelhetők a legnagyobb köztitermékgyök-koncentrációk. Ezek reakciója során háromelektronos N—O-kötés képződik, amely, úgy tűnik, nagyon stabilis. Erre mutat az a tény is, hogy ez a kötés nagyszámú stabilis szabad gyök (pl. Banfield-gyök) molekulájában is megtalálható. Ez a kötésrendszer, pontosabban a párosítatlan elektron és az N—O-kötés N-atomjának kölcsönhatása eredményezi az észlelt triplett felhasadást.

Az EPR spektrumokban észlelt másodlagos és harmadlagos felhasadás erősen függ a nitrozocsoporthoz képest p-helyzetű szubsztituens jellegétől. A p-nitrozo-anilin-származékok kivételével a másodlagos felhasadás, mint láttuk triplett, 1 : 2 : 1 intenzitásaránnyal. Ilyen felhasadást csak két ekvivalens proton okozhat. A lehetséges határszerkezetek figyelembevételével arra következtethetünk, hogy a párosítatlan elektron sűrűsége az aromás gyűrű o,o′- és p-helyzetében maximális; így az észlelt felhasadást az o- és o′-protonok okozhatják. A p-nitrozo-fenol esetén észlelt harmadlagos felhasadás is hasonló intenzitáseloszlású, így ezt nyilván az m- és m′-protonok okozhatják. Érdekes, hogy maguk a p-helyzetű szubsztituensek (–OH, $-CO_2C_2H_5$) nem okoznak felhasadást.

Lényegesen más a helyzet a p-nitrozo-anilin származékainál, amelyeknél az aminocsoport nitrogénatomja is felhasadást okoz minden esetben. Az N-fenil-p-nitrozo-anilin esetén észlelt kvadruplett felhasadás pl. csak $1 + {}^1/_2$ magspin kombinációval értelmezhető, ami egyértelműen arra mutat, hogy ezt a felhasadást az >NH-csoport okozza. A harmadlagos felhasadás ebben az esetben is két ekvivalens protontól, nagy valószínűséggel a két o-protontól származik. Figyelemre méltó, hogy az N-fenil-csoport az adott felbontás mellett nem eredményez felhasadást, ami arra enged következtetni, hogy a fenilcsoport — valószínűleg sztérikus okok folytán — kifordul a koplanaritás síkjából.

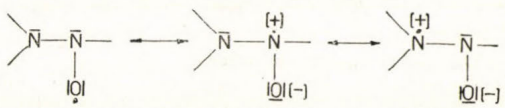
Az N, N-dimetil-p-nitrozo-anilin esetén észlelt, nagyszámú komponensből álló másodlagos felhasadás teljes biztonsággal nem elemezhető, az azonban világos, hogy a felhasadás értelmezésére az aminocsoport nitrogénatomján kívül a hiperkonjugációs effektust előidéző metilcsoportok hatásával is számolni kell. Az a tény, hogy a p-helyzetű aminocsoport ilyen nagymértékű felhasadást okoz, arra mutat, hogy e ponton viszonylag nagy a párosítatlan elektron tartózkodási valószínűsége.

A p-nitrozo-anilinből, illetve ennek különböző származékaiból képződő gyökök különösen kis reakcióképességűek. Ez arra mutat, hogy a jól ismert Wurster-gyökionok szerkezetének analógiájára ebben az esetben is számolni kell a következő határszerkezetekkel:



Az előbbiekben elmondottaknak megfelelően, a III. határszerkezet súlya viszonylag nagy.

Az N-nitrozo-difenil-amin és N-nitrozo-karbazol esetén észlelt spektrum két nem ekvivalens N-maggal való kölcsönhatásra mutat; a spektrum alapján a kapcsolási állandók arányának (a_1/a_2) 1 : 2-höz kell közel állnia. Ennek megfelelően a gyökök elektronszerkezetét a következő határszerkezetekkel közelíthetjük meg:



N-nitrozo-fenil-β-naftilamin esetén a köztitermékgyökökön kívül valószínűleg NO is van a rendszerben, hiszen a reakció körülményei között az inhibitor disszociációs egyensúlyban van a belőle képződő nitrogén-oxiddal és fenil-β-naftil-nitrogén-gyökkel[19]. Erre mutat az a körülmény is, hogy az észlelt spektrum nem értelmezhető egy gyök feltételezésével.

Az a tény, hogy kinonokkal és aromás szénhidrogénekkel csak néhány esetben sikerült a köztitermékgyököket mérhető koncentrációban előállítani, arra mutat, hogy e gyökök reakcióképessége nagy, legalábbis a (2) típusú rekombinációs reakció vonatkozásában. Hogy ezek a vegyületek mégis inhibitorként viselkednek, az azzal értelmezhető, hogy a belőlük képződő gyökök csak viszonylag kis sebességgel képesek a (15) típusú láncregenerálódási reakció szerint reagálni. Az mindenesetre ebből a néhány vizsgálatból is világos, hogy az irodalomtól[1] eltérően ezeket a gyököket nem tekinthetjük az igen stabilis szemikinon gyökionok analogonjainak.

Az 1. táblázatban gyűjtöttük össze azoknak a kísérleteknek az adatait, amelyekben kvantita-

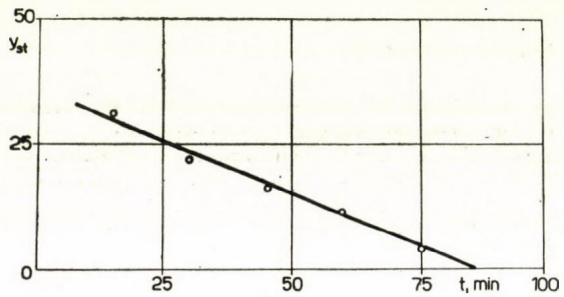
[19] *Kende I., Tüdős F., Heidt J., Sümegi L.:* MKE Vegyészkonferencia, Veszprém 1962. VIII.

1. táblázat

Sz.	Monomer	Inhibitor	z_0 mól/l	x_0 mól/l	$y_{st.}$ mól/l	$\varepsilon = k'/k_5$
1.	Sztirol	p-karbetoxi-nitro-benzol	$9{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$1{,}25 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^4$
2.	Sztirol	p-nitrozo-fenol	$9{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^3$
3.	Sztirol	p-dimetil-amino-nitrozo-benzol	$1 \cdot 10^{-1}$	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^2$
4.	Sztirol	N-nitrozo-difenil-amin	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^4$
5.	Vinil-acetát	1,2-naftokinon	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$6{,}8 \cdot 10^3$

tíve meghatároztuk a köztitermékgyökök koncentrációját. A meghatározásokat összehasonlító DPPH mintával végeztük. A táblázatban az egyes inhibitorokra számítható ε-értékek is megtalálhatók.

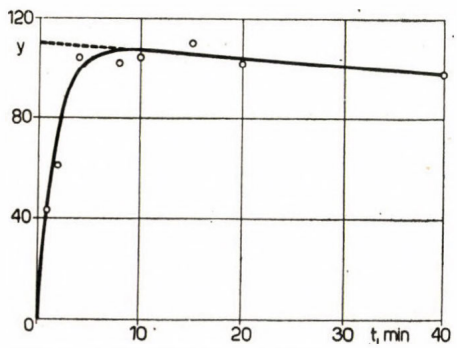
A levezetett kinetikai egyenletek ellenőrzésére három méréssorozatot végeztünk. Az első sorozatban a (11) egyenlet érvényességét vizsgáltuk meg. A reakciót ebben az esetben 70°-on végeztük, inhibitorként N-fenil-p-nitrozo-anilint használtunk. A mérési eredményeket a 3. ábrán mutatjuk be.



3. ábra
A köztitermékgyök koncentrációjának időbeli változása (Az y koncentrációt önkényes egységekben adtuk meg)

Megállapítható, hogy a köztitermék gyökök koncentrációja valóban lineárisan csökken az időben, azaz pontosan úgy, ahogyan a (11) egyenlet alapján várnunk kell.

A második méréssorozatban a folyamat nemstacionárius szakaszát próbáltuk megmérni. A reakciót ebben az esetben is 70°-on végeztük, inhibitorként azonban N,N-dimetil-p-nitrozo-anilint használtunk. A mérések eredményét a 4. ábrán mutatjuk be.



4. ábra
A köztitermékgyök-koncentráció — idő összefüggés nem stacionárius szakasza
(Az y koncentrációt önkényes egységekben adtuk meg)

A köztitermékgyökök koncentrációja tehát valóban az elméletileg levezetett (5) egyenletnek megfelelően változik. E példából az is megállapítható, hogy azokban az esetekben, amikor ε értéke nem túl nagy, a mérési paraméterek megfelelő megválasztásával a folyamat nemstacionárius periódusa mérhetővé tehető. E mérésekkel kapcsolatban megemlítjük, hogy a köztitermékgyökök koncentrációja szobahőmérsékleten több óra alatt sem változik, következésképpen a diszubsztituált nitrogén-oxid-gyökök láncregenerációs reakciójával nem kell számolni.

Végül a harmadik mérési szériával arra a kérdésre kívántunk választ kapni, hogy változik-e $y_{st.}$ értéke (azaz az EPR jel intenzitása) a polimerizáció hőmérsékletének a függvényében. E vizsgálatokat +20 és +50 C° között végeztük p-nitrozo-fenol inhibitorral. A mérések szerint az EPR jel intenzitása a hőmérséklettől gyakorlatilag függetlennek bizonyult, ami alátámasztja korábbi feltevésünket E_5 és E_5' értékére vonatkozóan.

Köszönetünket fejezzük ki a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának és a Magyar Tudományos Akadémiának a tudományos együttműködés messzemenő támogatásáért.

Külön köszönettel tartozunk *Neszmélyi András*nak az EPR mérések egy részének elvégzése során nyújtott segítségéért, *Heidt János*nak és *Turcsányi Béla*nak a vizsgált inhibitorok előállításáért, valamint *Sümegi László*nak és *Simándi Lászlóné*nak a vizsgálati minták előkészítéséért.

Összefoglalás

Az iniciált gyökös polimerizáció folyamán a polimer gyökök és az inhibitormolekulák reakciója eredményeképpen szabad gyök jellegű köztitermékek keletkeznek. A folyamat mechanizmusának részletes elemzésével megállapítottuk, hogy a köztitermékgyökök koncentrációja hogyan függ a egyes kinetikai paraméterektől. Közelítő számítással kimutattuk, hogy kedvező körülmények esetén a köztitermékgyökök EPR módszerrel kimutathatók.

Kísérleti vizsgálataink során számos inhibitort (aromás nitro- és nitrozovegyületek, kondenzált aromás szénhidrogének, kinonok) vizsgáltunk meg ebből a szempontból. A kísérletek általában igazolták az elméleti várakozást. Különösen nagy köztitermékgyök-koncentrációkat kaptunk különböző nitrozovegyületek vizsgálata során. A gyökkoncentráció nagyságából és az EPR spektrum hiperfinom szerkezetéből következtetéseket vontunk le a gyökök elektronszerkezetére és reakcióképességére vonatkozóan. A levezetett kinetikai összefüggések érvényességét is EPR vizsgálatokkal ellenőriztük.

Investigations on intermediate radicals formed during inhibited polymerisation. *F. Tüdős, J. Kende, T. Berezsnich, Stanislav Solodovnikov* and *Vladislav Voevodski*

In the course of induced radical polymerisation, intermediate products of a free radical character are formed as a result of the reaction between the polymer radicals and the inhibitor molecules. Through a detailed study of the mechanism of this process it has been established how the concentration of the intermediate radicals depends on the various kinetic parameters. An approximate calculation showed that under favourable circumstances the intermediate radicals could be detected by EPR methods.

Various inhibitors (aromatic nitro- and nitroso compounds, condensed aromatic hydrocarbons, quinones) were investigated in this respect. The experimental results were in general found to justify the theoretical inferences. Particulary large concentrations of intermediate radicals were obtained for the various nitroso compounds. From the degree of radical concentration and the hyperfine stucture of the EPR spectra, conclusions were drawn with regard to the electron structure of the radicals and their reactivity. The validity of the kinetic equations previously deduced was also proved by means of EPR investigations.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete,
Moszkva, A Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Kémiai-Fizikai Intézete.

Érkezett: 1963. I. 17.

Tájékoztató munkatársaink részére

1. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva írják meg. Öncélú történeti áttekintés mellőzendő, az általános bevezetés csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelmű legyen. A közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek. Egyetemi, kutató vagy üzemi laboratóriumokban készült munkák kéziratait az intézmény vezetőjének közlést engedélyező láttamozásával kell ellátni.

2. *Előzetes közlemények*, ha terjedelmük egy oldalnál nem nagyobb, soron kívül jelennek meg.

3. *Rövid közlemények* alakjában tömören (1—2 gépelt oldalon) ismertethetők a kutatómunkával kapcsolatos kisebb jelentőségű, de általános érdeklődésre számot tartó eredmények, illetve kísérleti módszerek vagy készülékek.

4. A tudományok doktora, illetve kandidátusa fokozat elnyerése céljából készített disszertációk lényeges — és korábban még nem publikált — részeit tartalmazó kéziratok soron kívül jelennek meg, ha egyébként megfelelnek a Folyóirat követelményeinek és terjedelmük általában nem nagyobb 15 gépelt oldalnál. Soron kívüli megjelenést igénylő kéziratokhoz a tudományosan illetékes intézmény vezetőjének nyilatkozatát kell csatolni, mely szerint a kéziratban közölt eredményekkel a disszertáció lényegében lezárult.

5. A kéziratot jól olvasható gépírással, kettős sorközzel 4—5 cm margóval, a lapnak csak egyik oldalára írva, *végleges alakban* küldjék be munkatársaink. A szakkifejezéseket, vegyületeket „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai" szerint kell írni (l. A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, 17. kötet, Budapest, 1962.). Az ábrákat a nyomtatásban tervezett méret kétszeresére nagyítva kell külön lapokra rajzolva mellékelni. Kérjük a szerzőket, hogy a gazdaságos helykihasználás előmozdítására az ábrákat lehetőleg kicsire tervezzék, és vegyék figyelembe, hogy a hasábszélesség 8 cm, az ábrák szélessége tehát általában ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A hivatkozásoknál kérjük pontosan megadni a szerző keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat kötet-, év- és oldalszámát. A hivatkozások *ne* a dolgozat végén, hanem a megfelelő lapok alján legyenek. Amennyiben szerzők mások adatait idézik, úgy hivatkozzanak pontosan a megfelelő közleményre.

6. Kérünk minden kézirat végére *magyar nyelvű* és egy *idegen nyelvű* (orosz, német, angol vagy francia) *rövid összefoglalást*, a dolgozat címének fordításával együtt. A kézirat végén meg kell adni az intézetet, amelyben a munka készült.

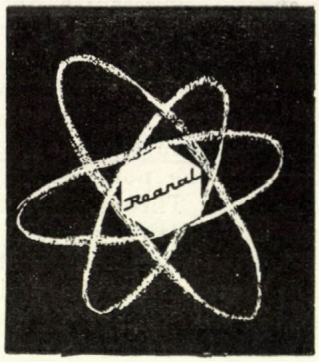
7. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

8. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (Budapest VIII. Puskin utca 11.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézhezvételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségeit kénytelenek lennénk a szerzőkre áthárítani. Az esetleges *ábrák levonatát* a megfelelő helyen a kefelevonat *szélére kell ragasztani*, s ellenőrizni kell az ábrák számozását és aláírását.

9. A szerzők közelményükről 50 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.

Reanal

FINOMVEGYSZERGYÁR



TERMÉKEI:

ORGANIKUS ÉS ANORGANIKUS VEGYSZEREK
AMINOSAVAK ÉS PEPTIDEK
BIOKÉMIAI REAGENSEK
ENZIMEK
FOTOVEGYSZEREK
RADIOAKTÍV VEGYÜLETEK
INDIKÁTOROK ÉS INDIKÁTORPAPÍROK

Budapest XIV. Telepes utca 53.

Felvilágosítás: Telefon: 297-835, 10 mellék

WACKER

szilikonok

a szilíciumkémia értékes termékei



S/4962

Szilikonolajok
hidraulikus rendszerek részére, leválasztóanyagok a műanyag feldolgozásánál, hőátadó közegek stb

Szilikonpaszták
leválasztási folyamatokhoz, villamos szigetelő anyagokként stb.

Szilikon kenőanyagok
golyós- és görgőscsapágyak részére, magas és alacsony hőmérsékleten való alkalmazásra

Szilikon habzásgátló szerek
vizes és nemvizes rendszerek habtalanításához

Szilikon impregnálószerek
bőrök, falszerkezetek, papír és textiliák részére

Szilikongyanták
nagy hőállóságú bevonatokhoz, szerves lakkanyagokkal való kombinációkhoz, villamos szigetelő lakként stb.

Szilikongumik
melegen vulkanizált, öntött és fröccsöntött alkatrészek számára

Szilikonkaucsuk
hidegen vulkanizált, rugalmas öntőformák előállításához, rugalmas tömítő- és beágyazó anyagként való alkalmazásra

Tanácsainkkal és nyomtatványainkkal mindenkor szívesen állunk rendelkezésére

WACKER-CHEMIE GMBH
MÜNCHEN 22, Postfach 1
Német Szövetségi Köztársaság

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. szeptember

Gáz (gőz) adszorpció inhomogén aktivitású szilárd felületeken, X.

Multimolekulás adszorpció

TÓTH JÓZSEF

Közleménysorozatunk eddigi részeiben a monomolekulás adszorpció kérdéseivel foglalkoztunk. Kimutattuk, hogy a reális felületek energetikai inhomogenitása mind az egyedi, mind az elegyadszorpció leírásánál és értelmezésénél mindig figyelembe vehető. Ennek alapján számos új izotermaegyenletet vezettünk le, s fizikai szemléletben is sikerült egységesebb képet alkotni az egyrétegű adszorpció természetéről. Ennek az egységes szemléletnek a kialakítását nagymértékben elősegítette az a megállapítás, hogy bármelyik monomolekulás izoterma lefutását a

$$\Delta\lambda = RT \ln \left(\frac{a_d}{a_a} \frac{1}{p_r} \right) \tag{1}$$

egyenlettel fogalmazott nettó adszorpciós hő határozza meg.

A plurimolekulás (több rétegű) adszorpció leírása és értelmezése azonban bonyolultabb probléma, s e kérdés teljesen kielégítően máig sincs megoldva, noha *Brunauer*, *Emmett* és *Teller*, majd *Dubinyin* és munkatársainak klasszikus vizsgálatai nagy előrelépést jelentettek ezen a területen.

A monomolekulás adszorpcióról az (1) egyenlet alapján kialakított egységesebb szemlélet elősegítette, hogy a több rétegű adszorpció elméletében néhány kérdést új megvilágításba helyezzünk s pontosabb összefüggéseket vezessünk le a II. típusú izotermákra, melyek tudvalevően mindig plurimolekulás adszorpciót írnak le. Ennek kapcsán lehetőség nyílik arra is, hogy az adszorbensek fajlagos felületének pontos meghatározására vonatkozó feltételeket körvonalazzuk.

Kiindulásul a már fentebb említett Brunauer—Emmett—Teller-(BET) elméletet választottuk, s e közleményben először néhány olyan összefüggésre mutatunk rá, melyeket az elmélet hallgatólagosan tartalmaz ugyan, de kellően kidomborítva eddig nem voltak. Erre azért van szükség, mert éppen ezek a hallgatólagos, „rejtett" összefüggések azok, melyek lehetővé tették a BET-elmélet lényegének továbbfejlesztését.

A következőkben a BET-egyenlet levezetésének azt a módját vegyük tekintetbe, melyben az egyes rétegekben adszorbeált mennyiségek explicite szerepelnek. Legyen az 1, 2, 3, ..., i, ... rétegen levő molekulák száma $a_1, a_2, a_3, \ldots, a_i, \ldots$, a telített monomolekulás rétegben pedig a_u. Az adszorpció sebessége minden rétegben arányos az adszorptívum p nyomásával, az előző rétegnek még szabadon levő aktív helyeinek számával $(a_{i-1} - a_i)$ és az adszorpció sebességi állandójával (k_i). Ha az adszorpció sebességét az egyes rétegekben $v_1, v_2, \ldots, v_i$-vel jelöljük, akkor

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 p(a_2 - a_1) \\ v_2 &= k_2 p(a_1 - a_2) \\ &\vdots \\ v_i &= k_i p(a_{i-1} - a_i) \\ &\vdots \end{aligned} \tag{2}$$

A deszorpció sebessége pedig arányos a következő réteg molekulái által még le nem kötött aktív helyek számával $(a_i - a_{i+1})$ és a deszorpció sebességi állandójával (k_i'). Ez utóbbit a BET-elmélet szerint az első rétegben az adszorpciós hő (Q), a többi rétegben a kondenzációs hő (λ) határozza meg:

$$\begin{aligned} k_1' &= b_1 \exp(-Q/RT) \\ k_2' &= b_i \exp(-\lambda/RT) \\ &\vdots \\ k_i' &= b_i \exp(-\lambda/RT) \\ &\vdots \end{aligned} \tag{3}$$

ahol b_1 és b_i arányossági tényezők.

A feltevés szerint tehát a második és a további rétegek megkötésénél csak az adszorbátum saját kohéziója jön számításba, s így ezek adszorpciós energiái a λ kondenzációs hővel azonosak.

Így, ha a deszorpció sebességét az egyes rétegekben $v_1', v_2', \ldots, v_i', \ldots$-vel jelöljük, felírhatjuk

$$\begin{aligned} v_1' &= (a_1 - a_2) b_1 \exp(-Q/RT) \\ v_2' &= (a_2 - a_3) b_i \exp(-\lambda/RT) \\ &\vdots \\ v_i' &= (a_i - a_{i+1}) b_i \exp - \lambda/RT) \\ &\vdots \end{aligned} \tag{4}$$

Egyensúlyi állapotban a deszorpció és adszorpció sebessége egy-egy rétegben azonos:

$$\begin{aligned} k_1 p(a_u - a_1) &= b_1 \exp(-Q/RT)(a_1 - a_2) \\ k_2 p(a_1 - a_2) &= b_i \exp(-\lambda/RT)(a_2 - a_3) \\ &\vdots \\ k_i p(a_{i-1} - a_i) &= b_i \exp(-\lambda/RT)(a_i - a_{i+1}) \\ &\vdots \end{aligned} \tag{5}$$

Számítsuk ki külön-külön az egyes rétegekben adszorbeált mennyiségeket, s ezért vezessük be a következő rövidítéseket:

$$K_1 = \frac{k_1}{b_1} \exp(Q/RT) \tag{6}$$

$$K = \frac{k_i}{b_i} \exp(\lambda/RT) \tag{7}$$

Így (6) és (7) figyelembevételével az első rétegben adszorbeált mennyiség:

$$a_1 = \frac{K_1 p a_u + a_2}{1 + K_1 p} \tag{8}$$

illetve a többi rétegben:

$$a_i = \frac{K p a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + Kp} \quad (i = 2, 3, 4, \ldots) \tag{9}$$

Elemi úton belátható, hogy (9) akkor és csakis akkor elégíthető ki minden i-re, ha az $a_1, a_2, a_3, \ldots, a_i, \ldots$ adszorbeált mennyiségek olyan mértani sort alkotnak, melynek hányadosa Kp. Igaznak kell tehát lenni, hogy

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = Kp \quad (i = 1, 2, 3, \ldots) \tag{10}$$

A BET-féle elképzelés szerint, ha az egyensúlyi nyomás eléri a p_0 telítési nyomást, akkor minden rétegben teljesen kialakul a borítottság, vagyis p_0-nál

$$a_u = a_i = a_{i+1} \quad (i = 1, 2, 3, \ldots) \tag{11}$$

A (10) és (11) feltétel együttesen csak akkor teljesül, ha

$$K = \frac{1}{p_0} = \frac{k_i}{b_i} \exp(\lambda/RT) \tag{12}$$

vagyis

$$K = p_r \tag{13}$$

ahol p_r a mindenkori egyensúlyi relatív nyomást jelenti. (13) figyelembevételével (9) és (10) már így írhatók:

$$a_i = \frac{p_r a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + p_r} \quad (i = 2, 3, \ldots) \tag{14}$$

és

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = p_r \quad (i = 1, 2, 3, \ldots) \tag{15}$$

Ezeknek az összefüggéseknek figyelembevételével kiszámítható csak az első rétegben adszorbeált mennyiség: (8)-ban a_2 helyébe (10) alapján $a_1 Kp$ írható, tehát

$$a_1 = \frac{a_u \dfrac{K_1}{K_1 - K} p}{\dfrac{1}{K_1 - K} + p} \tag{16}$$

(16) számlálóját és nevezőjét p_0-lal osztva és a következő rövidítést bevezetve

$$K_1 p_0 = \frac{K_1}{K} = \frac{k_1 b_i}{b_1 k_i} \exp[(Q - \lambda)/RT] = c \tag{17}$$

kapjuk az első rétegben adszorbeált mennyiség végleges alakját

$$a_1 = \frac{a_u \dfrac{c}{c - 1} p_r}{\dfrac{1}{c - 1} + p_r} \tag{18}$$

(18)-ban $p_r = 1$-nél a (11) követelménynek megfelelően $a_1 = a_u$. A BET-elmélet feltételezi, hogy (17)-ben $k_1 b_i \approx b_1 k_i$, tehát az

$$RT \ln c = Q - \lambda = \Delta\lambda$$

összefüggés alapján az ún. $\Delta\lambda$ nettó adszorpciós hő számítható.

Az összes adszorbeált mennyiséget természetesen az

$$a = a_1 + \sum_{i=2}^{\infty}{}' a_i \tag{19}$$

összeg adja. A (19)-ben szereplő Σ a plurimolekulásan adszorbeált mennyiséggel (a_{pl}) azonos, s számítása (15) alapján a végtelen mértani haladvány összege alapján történik:

$$a_{pl} = \sum_{i=2}^{\infty}{}' a_i = \frac{a_2}{1 - p_r} = \frac{a_1 p_r}{1 - p_r} \tag{20}$$

Végül tehát az összes adszorbeált mennyiség

$$a = \frac{a_u \dfrac{c}{c - 1} p_r}{\dfrac{1}{c - 1} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{1 - p_r} \tag{21}$$

vagy

$$a = \frac{a_1}{1 - p_r} \tag{22}$$

vagy

$$a = \frac{a_u c p_r}{[1 + (c - 1)p_r][1 - p_r]} \tag{23}$$

s az utóbbi egyenlet nem más, mint a BET-összefüggés szokásos, az irodalomban eddig is használt és ismert alakja. A (21) és a többi egyenletekben szereplő a_1, a_u stb., mint a levezetésből is kitűnik, szigorú értelemben a molekulák számát vagy a felületi koncentrációt jelentik. Szilárd adszorbenseknél azonban szintén használhatók a fenti egyenletek, ha bennük a fajlagos adszorbeált mennyiségeket szerepeltetjük.

A (23) BET-egyenlet levezetésének tárgyalt módja fedi fel azokat a közlemény elején is említett hallgatólagos összefüggéseket, melyek a továbbiak során alapvető fontosságúak lesznek. Éppen ezért ezeket az összefüggéseket részletesen tárgyaljuk.

Először a (15) egyenlet érdemel figyelmet, mely szerint az egyes rétegekben adszorbeált mennyiségek viszonyát kizárólag az egyensúlyi relatív nyomás szabja meg. Ez lehetővé teszi, hogy bármely rétegben egyszerűen számítsuk az adszorbeált mennyiségeket: Az első rétegben a (18) egyenlet, a másodikban $a_2 = a_1 p_r$, a harmadikban $a_3 = a_1 p_r^2$, az i-edik rétegben

$$a_i = a_1 p_r^{i-1} = \frac{a_u \frac{c}{c-1} p_r^i}{\frac{1}{c-1} + p_r} \qquad (24)$$

összefüggés adja az adszorbeált mennyiségeket. Természetesen (24)-ben is $p_r = 1$-nél $a_i = a_u = a_1$. A (24) összefüggés fizikai tartalmát más fogalmazásban tükrözi a (22) egyenlet. Eszerint az összes adszorbeált mennyiség számítható, ha valamilyen módon a monomolekulásan adszorbeált mennyiséget már meghatároztuk.

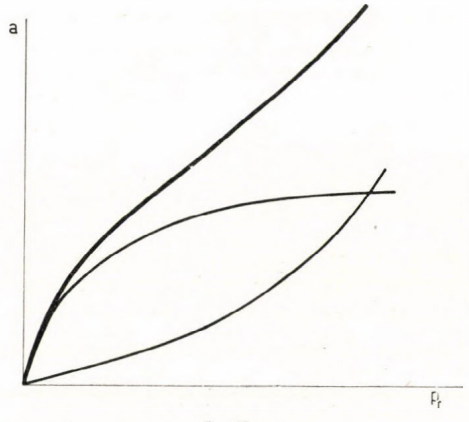
A legérdekesebb rejtett összefüggés azonban a (18) egyenlettel kapcsolatos. Mint az (5) egyenletrendszer első tagjából is kitűnik, az első réteg adszorpciós egyensúlyának feltétele eltér a Langmuir-féle definíciótól. *Brunauer* és munkatársai szerint ugyanis csak azok a molekulák deszorbeálódhatnak, melyek nincsenek fedve más molekulák által, míg *Langmuir* szerint a deszorpció sebessége a teljes borított felületrésszel arányos. Ennek alapján azt várnánk, hogy az első rétegnek megfelelő adszorpciót nem Langmuir-egyenlet írja le, mint ahogy a (8) egyenlet látszólag valóban nem az. A (18) egyenlet azonban már egyértelműen bizonyítja, hogy a BET-féle egyensúlyi feltétel ellenére az első réteg adszorpcióját Langmuir-egyenlet írja le. Következésképp az első rétegre érvényes BET és Langmuir-féle egyensúlyi feltételek, fizikai lényegüket tekintve, hasonlóak. E hasonlóság abban áll, hogy az első réteg deszorpciójának sebessége mindkét esetben az a_1 adszorbeált mennyiséggel (a teljes borított felületrésszel) arányos, csak BET-nél az arányossági tényező függ a nyomástól, Langmuirnál pedig nem.

Ez a megállapítás egyszerűen belátható, ha (10) figyelembevételével (5) egyenletrendszer első tagját így írjuk fel:

$$k_1 p(a_u - a_1) = a_1(1 - Kp) b_1 \exp(-Q/RT) \qquad (25)$$

Itt a deszorpció „arányossági tényezője" $(1 - Kp) b_1 \exp(-Q/RT)$, ennek ellenére (25)-ből (16) Langmuir-egyenlethez jutunk. Viszont (25)-ből akkor is Langmuir-egyenlet vezethető le, ha az „arányossági tényező" nem az előbbi függvény, hanem valóban konstans érték. Szemléletesen úgy is fogalmazhatjuk, hogy a Langmuir-egyenlet szerint a deszorpció sebessége csak növekedhet (mert a_1 mindig nő), a BET-egyenlet szerint viszont az első réteg deszorpciójának sebessége csökkenhet is, sőt határesetben (p_0-nál) zérus lesz. Ez a sebességcsökkenés a többi rétegnek az első rétegre való rárakódásával kapcsolatos. A deszorpció változása azonban nem módosítja az első réteg adszorpciójának természetét, ha más állandókkal is, de változatlanul Langmuir-egyenlettel írható le a_1 változása, a felület feltételezett energetikai homogenitásának megfelelően.

Az első réteg adszorpciójára vonatkozó e matematikai-fizikai meggondolások alapján lehetséges, hogy a (21) egyenlet alapján megfogalmazzuk a BET-elmélet egyik leglényegesebb gondolatát. Az említett egyenletből világosan kitűnik, hogy az elmélet a multimolekulás adszorpciót additív jellegűnek fogja fel. Additív olyan értelemben, hogy a több rétegű adszorpciót a monomolekulásan adszorbeált mennyiség és *ezen a rétegen* plurimolekulásan adszorbeált mennyiség összegének fogja fel ($a = a_1 + a_{pl}$). A két adszorpciónak ez a szétválasztása lehetővé teszi, hogy mindkét típusú adszorpció fizikai tulajdonságait pontosabban megvizsgáljuk.



1. ábra

A BET-elmélet a plurimolekulás II. típusú izotermát egy Langmuir- és egy III. típusú izoterma összegének tekinti

Az additivitás szemléletesen is értelmezhető. Az 1. ábrán vázlatosan feltüntettük, hogy bármely II. típusú izoterma előállítható a Langmuir-féle I. típusú és egy III. típusú multimolekulás izoterma összegéből. (E két utóbbit a következőkben alkotó izotermáknak fogjuk nevezni, mintegy utalva arra, hogy a BET-elmélet szerint e kettő összege alkotja a II. típusú izotermákat.) Egyszerű meggondolások alapján is belátható azonban, hogy egy adott II. típusú izotermához nagyon sok alkotó izotermát lehet találni. Erre csak egyetlen példát említünk. A BET-egyenlet szokásos (23) alakját parciális törtekre bontva, a következő összefüggéshez jutunk:

$$a = \frac{a_u p_r}{\frac{1}{c-1} + p_r} + \frac{a_u p_r}{1 - p_r} \qquad (26)$$

Ez az összefüggés, noha a BET-egyenletnek csak formai jellegű felbontásából keletkezett, mégis rávilágít az említett additivitásra. Itt is egy Langmuir- és egy III. típusú izoterma összegéből adódik a II. típusú izoterma, de ez a két alkotó nem azonos a BET-egyenlet fizikai lényegét tükröző (21) egyenlet két alkotójával. Az alkotók közelítő azonosságának feltétele azonban megfogalmazható.

Ha $c \gg 1$, akkor a monomolekulás alkotók azonosak, s ha $\frac{1}{c-1} \ll p_r$ vagyis $a_1 \approx a_u$, akkor a plurimolekulás alkotók is egyeznek. Bizonyos feltételek mellett tehát egy formai jellegű meggondolás is megközelítheti a valóságos alkotó izotermákat, de fordítva is lehetséges: Ha a BET-elmélet alapján a (21)-gyel számított alkotók valamilyen formában ellentmondanak a tapasztalatnak, bizonyos, hogy a BET-elmélet nem a helyes alkotó izotermákat tartalmazza. Mint ismeretes, a (23) egyenlet rendszerint csak 0,35—0,4 relatív nyomásig alkalmazható, e fölött szinte kivétel nélkül olyan jellegű eltérés mutatkozik a mért és számított adatok között, mintha a mért izoterma $p_r = 1$-nél nem érné el a végtelen értéket. Ebből viszont arra következtethetünk, hogy a BET-elmélet az alkotó izotermákat nem tükrözi pontosan. Ennek egyik oka abban van, hogy az elmélet a második rétegtől kezdve az adszorpciós hőt azonosnak tekinti a kondenzációs hővel. A következő közleményben mutatjuk majd ki, hogy az adszorpciós hő és a kondenzációs hő közötti néhány százalékos különbség is már igen lényegesen módosítja a plurimolekulás alkotó egyenletét, ugyanakkor befolyással van a monomolekulás alkotóból számított fajlagos felület értékre is.

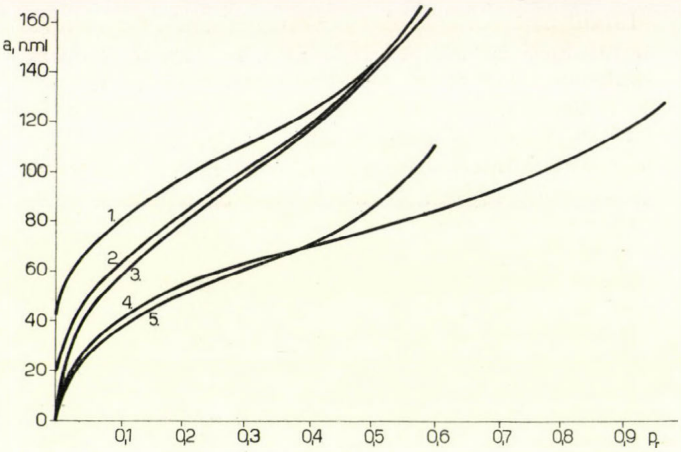
A BET-elmélet másik jellegzetességét a (21) összefüggés tükrözi a legszemléletesebben. E szerint az adszorpció *mindig* kezdettől fogva ($p_r = 0$-tól) több rétegű, vagyis p_r bármilyen kicsiny értékénél a multimolekulás alkotónak véges értéke van. Ez az elképzelés nem minden esetben felelhet meg a valóságnak. Lehetséges, sőt sok esetben az a valószínűbb, hogy a több rétegű adszorpció csak akkor kezdődik, amikor a monomolekulás borítottság egy része már kialakult. E jelenség különösen akkor várható, ha az adszorbens makro- és mikropórusokat egyaránt tartalmaz. Az utóbbiakban ugyanis több rétegű adszorpció nem alakulhat ki s rendszerint éppen ezek a pórusok telítődnek először. Véleményünk szerint tehát mindig az adott adszorbátum természete és a fizikai körülmények döntik el, hogy milyen jellegű adszorpció valósul meg. A BET-elméletnek abból az elkötelezettségéből, hogy *mindig*, kezdettől fogva több rétegűnek írja le az adszorpciót, különösen a fajlagos felület meghatározásában adódhatnak hibák. E kérdéssel alább részletesen foglalkozunk.

A (21), illetve (23) BET-egyenlet alkalmazhatóságát és a számított fizikai állandók realitását *Emmett* és *Brunauer*[1] izotermáin vizsgáltuk meg. A szerzők szilikagélen —195,8 C°-on a nitrogén, 183 C°-on az argon és oxigén, —78 C°-on a szén-dioxid és 0 C°-on a kén-dioxid izotermáit mérték (l. 2. ábrát). A (23) BET-egyenlet linearizált alakja

$$\frac{p_r}{a(1-p_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c-1}{c a_u} p_r \qquad (27)$$

mintegy 0,35—0,4 relatív nyomásig alkalmazható, e fölött eltérések mutatkoznak a mért és számított

[1] *P. H. Emmett* and *J. Brunauer* : J. Amer. Chem. Soc., *59*. 2682. 1937.



2. ábra

1. N_2 —195,8 C°-on, 2. O_2 —183 C°-on, 3. Ar —183 C°-on, 4. CO_2 —78 C°-on és 5. SO_2 0 C°-on szilikagélen mért izotermái

adatok között. Ennek érzékeltetésére az 1. táblázatban az oxigénizoterma (21) egyenlettel számított monomolekulás (a_1) és plurimolekulás adszorbeált mennyiségeit (a_{pl}), valamint a kettő összegéből számított összes adszorbeált mennyiséget tüntettük fel. Ezt hasonlítottuk össze a mért mennyiségekkel.

1. táblázat

p_r relatív nyomás	a_1 n ml	a_{pl} n ml	$a = a_1 + a_{pl}$	a n ml, mért
	(21)-gyel számolva			
0,05	48,87	2,53	50,6	50,3
0,10	59,05	6,56	65,6	64,2
0,20	66,67	16,67	83,3	82,5
0,30	69,67	29,86	99,5	100,0
0,40	71,27	47,51	118,8	119,0
0,45	71,82	58,76	130,6	129,5
0,50	72,27	72,27	144,5	140,7
0,55	72,64	88,78	161,4	155,3
0,596	72,92	107,6	180,5	174,0

A 2. táblázat adatai szerint a különböző adszorptívumok monomolekulás borítottságai alapján számított fajlagos felületek elég nagy eltérést mutatnak, ami különösen a szén-dioxid- és kén-

2. táblázat

Adszorptívum, C°		a_u n ml/g	A molekula felületszükséglete, Å²	F m²/g	$\Delta\lambda$ cal/mól
N_2	—195,8	130,4	16,2	567	721
O_2	—183	122,8	14,1	466	629
Ar	—183	120,5	14,4	465	592
CO_2	— 78	71,1	16,5	318	1573
SO_2	0	74,1	19,2	383	1840

-dioxid-izoterma esetében szembetűnőek. Nem valószínű, hogy ezt a nagy eltérést a molekulák felületszükségletének esetleges helytelen értékével, illetve a legszorosabb, gömb alakú illeszkedéstől való eltéréssel lehetne magyarázni. Az izotermák közel forrpont hőmérsékletűek, így a molekulák térigényszámításában — még a szén-dioxid-izotermánál is — legfeljebb 5—10%-os hibát következtünk el. Az ennél jóval nagyobb ingadozásnak egyik oka — mint ahogy a következő közleményben pontosan kimutatjuk — abban a BET-féle alapfeltevésben van, hogy a plurimolekulás rétegek adszorpciós hője azonos a kondenzációs hővel. A másik ok pedig abban lehet, hogy a BET szerinti *kezdettől* fogva történő több rétegű adszorpció — különösen a szén-dioxid- és kén-dioxid-izotermára — nem helytálló feltételezés. Ha ugyanis egy II. típusú izoterma első szakasza egy adott nyomásig csak monomolekulás adszorpciót ír le, de az izotermát a BET-elmélet szerint (21)-gyel mégis kezdettől fogva plurimolekulás elven akarjuk követni, akkor a monomolekulás alkotónak — s így a_u és F értékének is — a valóságosnál kisebbnek kell adódnia. Így, ha a szóban forgó CO_2- és SO_2-izotermák kezdeti szakaszában csak monomolekulás adszorpciót tételezünk fel, akkor az F értékek azonosak lesznek a többi izoterma alapján számított értékekkel. (A számítások részleteit l. a következő közleményben.)

Felmerülhet az ellenvetés, vajon ugyanezt az eredményt nem érhetjük-e el úgy is, hogy a kisebb relatív nyomásoknál mégis több rétegű adszorpciót tételezünk fel, de a rétegek számát véges értékben állapítjuk meg. A BET-elméletnek ez az első pillanatra valóban kétségbevonható feltételezése, hogy p_r bármilyen kicsiny értékénél is már végtelen sok réteg adszorbeálódik, azonban nem lehet az F értékekkel kapcsolatosan említett jelenség oka. A (24) egyenlet alapján ugyanis egyszerűen kiszámítható, hogy mintegy 0,15—0,20 relatív nyomásig a harmadik és a több rétegben adszorbeált mennyiségek az első rétegben adszorbeált mennyiségnek néhány tized, esetleg 1—2%-át teszik csak ki, így ezek mennyisége kisebb vagy legfeljebb azonos a kísérleti hibával. Ebben az intervallumban a plurimolekulásan adszorbeált mennyiség csaknem teljes egészét a második rétegben adszorbeált mennyiség adja. Így a monomolekulás alkotó növekedését úgy képzelhetjük el, hogy egy adott p_r nyomásig egyáltalán nincs több rétegű adszorpció.

Véleményünk szerint tehát a BET-elmélet két lényeges pontban szorul továbbfejlesztésre. Az első a már említett tény, hogy a második réteg adszorpciós hője nem minden esetben azonos a párolgáshővel. A másik probléma pedig a fentebb tárgyalt kezdettől történő több rétegű adszorpció felülvizsgálata. Olyan összefüggést kell levezetnünk, amely tekintetbe veszi, hogy a több rétegű adszorpció bizonyos esetekben csak egy adott egyensúlyi nyomástól kezdődik. Természetesen ez a nyomás az adszorbátum természetétől kell, hogy függjön, s így külön probléma e nyomásértéknek a meghatározása. Következő közleményünkben az itt felvetett problémákat tárgyaljuk.

Összefoglalás

A több rétegű adszorpció értelmezésére és leírására alkalmas BET-elmélet továbbfejlesztése érdekében az elméletnek néhány olyan tulajdonságát mutattuk ki, melyeket az hallgatólagosan eddig is tartalmazott, de kellően kidomborítva nem voltak. Így többek között bebizonyítottuk, hogy az elmélet szerint a több rétegű adszorpció két additív izotermával írható le. Az első réteg adszorpcióját az

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c-1} p_r}{\frac{1}{c-1} + p_r} \qquad (1)$$

Langmuir-egyenlet írja le, az erre a rétegre történő plurimolekulás adszorpció pedig az

$$a_{pl} = \frac{a_1 p_r}{1 - p_r} \qquad (2)$$

egyenlettel követhető. Az összes adszorbeált mennyiséget (1) és (2) összege adja:

$$a = a_1 + a_{pl} \qquad (3)$$

Kimutattuk továbbá, hogy a (3) BET-egyenlet szélesebb nyomástartományban való alkalmazását két fő ok akadályozza. Az egyik az hogy az elmélet szerint a plurimolekulás rétegek adszorpciós hője azonos a kondenzációs hővel, a másik pedig az a feltételezés, hogy a több rétegű adszorpció $p_r = 0$-nál kezdődik. Sok esetben kézenfekvőbb az a feltételezés, hogy a több rétegű adszorpció csak egy adott egyensúlyi nyomásnál kezdődik, addig egyrétegű adszorpció van. E két alapgondolat szolgál kiindulásul a BET-elmélet továbbfejlesztéséhez, mellyel a következő közleményben foglalkozunk.

Gas- (Dampf-) Adsorption auf inhomogen aktiven festen Oberflächen, X. *J. Tóth*

Im Interesse der Weiterentwicklung der zur Deutung und Beschreibung der plurimolekularen Adsorption geeigneten BET-Theorie wurden einige Eigenschaften dieser nachgewiesen, die sie enthalten hat, die aber bisher nicht betont waren.

Es wurde u. a. bewiesen, daß die plurimolekulare Adsorption mit zwei additiven Isothermen beschrieben werden kann. Die Adsorption der ersten Schicht beschreibt eine Langmuir-Gleichung:

$$a_1 = \frac{a_u \frac{c}{c-1} p_r}{\frac{1}{c-1} + p_r} \qquad (1)$$

und die auf dieser Schicht vor sich gehende plurimolekulare Adsorption kann mit der Gleichung

$$a_{pl} = \frac{a_1 p_r}{1 - p_r} \qquad (2)$$

verfolgt werden.

Die gesamte adsorbierte Menge ist mit der Summe der Gleichung (1) und (2) bestimmbar:

$$a = a_1 + a_{pl} \qquad (3)$$

Ferner wurde es nachgewiesen, daß die über 0,4 relativen Druck aufgetretene Unbrauchbarkeit der BET-Gleichung (3) auf zwei Ursachen zurückführbar ist. Die erste Ursache: Die Adsorptionswärme der plurimolekularen Adsorption ist mit der Kondensationswärme identisch. Die zweite ist die weitere Voraussetzung, daß die plurimolekulare Adsorption bei $p_r = 0$ beginnt. Meistenfalls aber beginnt die plurimolekulare Adsorption nur dann, als die monomolekulare Schicht teilweise zustande gekommen ist. Diese Gedanken dienen zur Weiterentwicklung der BET-Theorie, die in einer folgenden Mitteilung erörtert wird.

Nagykanizsa, Kőolajbányászati Tudományos Laboratórium.

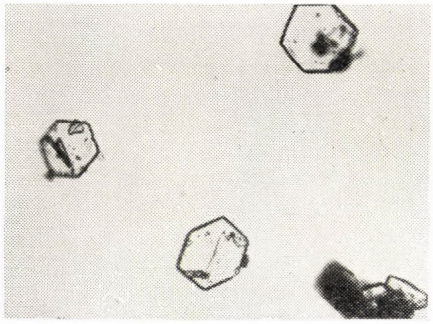
Érkezett: 1962. X. 9.

A dezertomicin jellemző kémiai reakciói

SZTARICSKAI FERENC és URI JÓZSEF

A dezertomicin egy új antibiotikum, melyet egy sivatagi homokból izolált *streptomyces* törzs termel[1] mint második antibiotikumot, a széles antifungális antibiotikus spektrummal rendelkező flavofungin mellett[2]. A termelő törzs morfológiai élettani és biokémiai tulajdonságai alapján új *streptomyces species*nek bizonyult és a taxonómiai besorolás során a *Streptomyces flavofungini* nevet kapta[3, 4].

A micéliumból a flavofunginnak extrahálással való eltávolítása után a dezertomicin hófehér hexagonális kristályokban (1. ábra) nyerhető[5].



1. ábra
Dezertomicin kristályok

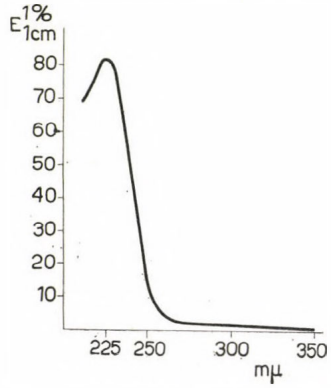
Előfordul azonban oszlopos, négyzetes és tű alakú kristályokban is.

Az első, tájékozódó jellegű vizsgálatok alapján széles antibiotikus spektrumú, de egérre meglehetősen toxikus antibiotikumnak bizonyult[5, 6]. A későbbi kísérletek az anyag érdekes biológiai tulajdonságairól és hatásairól számoltak be[5, 7, 8, 9]. Antifungális spektruma nagyon jellegzetes. Sokkal kisebb mennyiségben gátolja a szaprofita és fitopatogén gombák szaporodását, mint az emberfertőző gombák növését[10, 11]. E tulajdonsága miatt jól használható a mikológiai differenciáldiagnosztikában.

Kísérleti rész

1. *Általános vizsgálatok*

A dezertomicin olvadáspontja 185—186 C° (Kofler-készüléken). Ultraibolya tartományban vizes oldata 225 mμ-nál abszorpciómaximumot mutat $E^{1\%}_{1\,cm} = 82{,}5$ (2. ábra). Oldódási viszonyait



2. ábra
A dezertomicin vizes oldatának abszorpciós spektruma, Jobin—Yvon-spektrofotométerrel felvéve

az 1. táblázat tünteti fel. Vizes oldata meglehetősen kapilláraktív és a 8—10 μ pórusátmérőjű cellofán hártyán dializálható. Hasonlóan más antibiotikumokhoz, abszolút jégecetben oldva, perklórsavval kristályibolya jelenlétében vagy poten-

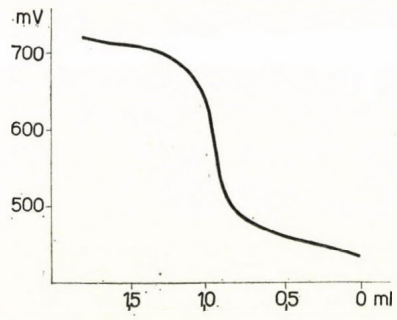
[1] *J. Uri:* Pharmazie, *12.* 194. 1957.
[2] *J. Uri* and *I. Békési:* Nature, *181.* 908. 1958
[3] *Uri J., Sárdy L.* und *Békési I.:* magyar szabadalom. 146, 495. 1957. X. 3.
[4] *G. Szabó* und *T. P. Preobrazhenskaya:* Antibiotiki, *7.* 312. 1962.
[5] *J. Uri, R. Bognár, I. Békési* and *B. Varga:* Nature, *182.* 401. 1958.
[6] *J. Uri:* Nature, *183.* 1188. 1959.
[7] *Bássler G., Szabó G.* és *Czakó, Z.:* Orvosi Hetilap, *103.* 1069. 1962.
[8] *T. Vályi-Nagy, F. Hernády, G. Szabó* and *A. Jeney:* Antib. Chemo., *11.* 238. 1960,
[9] *Bássler G., Hernády F.* és *Jeney A.:* Magyar Onkológia, *4.* 108. 1960.
[10] *J. Uri* and *Z. Herpay:* Nature, *191.* 1015. 1961.; Mykosen, *4.* 128. 1961.
[11] *L. Ferenczy, J. Zsolt* und *J. Uri:* Acta Microbiol. Hung., *9.* 183. 1962.

1. táblázat

A dezertomicin oldékonysága különböző oldószerekben 20 C°-on

Oldószer, illetve oldószerkeverék	g dezertomicin/100 ml oldószer
Desztillált víz	0,377
Metanol	0,460
10%-os vizes metanol	0,823
50%-os vizes metanol	0,897
Etanol	0,070
10%-os vizes etanol	0,238
50%-os vizes etanol	0,969
n-Propanol	0,034
n-Butanol	0,054
8%-os vizes n-butanol	0,072
15%-os vizes n-butanol	0,172
10%-os vizes n-amilalkohol	0,015
Aceton	0,075
10%-os vizes aceton	0,079
50%-os vizes aceton	0,515
80%-os vizes aceton	0,559
10%-os vizes piridin	0,892
50%-os vizes piridin	0,945
Metil-etil-keton	0,068
Dietiléter	0,088
Dioxán	0,050
Petroléter	0,115
Etil-acetát	0,008
Butil-acetát	0,062
Kloroform	0,047
Tetraklór-metán	0,052
Benzol	0,061
Toluol	0,053
Ciklohexán	0,075
Jégecet	0,645

ciometrikusan titrálható[12, 13]. A potenciometrikus titrálási görbe lefutása alapján (3. ábra), a dezertomicin a gyenge bázikus csoportot tartalmazó antibiotikumok közé sorolható.



3. ábra

A dezertomicin potenciometrikus titrálási görbéje, kalomel- és üvegelektród jelenlétében, absz. jégecetben, METROHM E-396 pH-méterrel

2. *Színreakciók, meghatározás*

Ehrlich-reagenssel (p-dimetil-amino-benzaldehid 2,0%-os oldata konc. sósavban) a dezertomicin ibolyáskék színeződést ad. A szín teljes kifejlődéséhez kb. 2—3 perc szükséges. Ez ideig ezt a reakciót csak kvalitatív azonosításra használtuk. Segítségével 10—15 μg/ml dezertomicin is kimutatható.

A dezertomicin vizes oldata 1-naftollal és fenollal pozitív Molisch-próbát ad. 1-Naftollal ibolyaszíneződés lép fel, fenollal pedig vöröses narancssárga, amelyek közül az utóbbi stabilabb. 100,0 ml-es mérőlombikba 0,1 mg pontossággal 0,01 g dezertomicint mértünk be. 5,00 ml 0,1 n sósavval utánamostuk, és forró vízfürdőben 5 percig tartó melegítéssel oldottuk.

Ezután a lombikot szobahőmérsékletre hűtve, desztillált vízzel jelig töltöttük (100 μg/ml-es dezertomicinoldat). Az oldatból 2,00 ml-t és 0,60 ml fenololdatot (5,00 g fenolt oldottunk 100 ml desztillált vízben) egy 10,00 ml-es mérőlombikba pipettáztunk, és hűtés közben konc. kénsavval óvatos rázogatás közben feltöltöttük. A kapott oldat spektrumát hasonló módon készített dezertomicinmentes kontrolloldat alkalmazása mellett vettük fel 1 cm-es üvegküvettában. Meghatározás céljára a 430 mμ-nál mutatkozó maximumot választottuk ki. Ezután változtattuk a fenol koncentrációját és a leolvasás idejét.

Az oldat színe 20 órai állás után is stabilnak bizonyult, és a képződött szín intenzitása csakis a fenol koncentrációjától függ. A megszerkesztett kiértékelő egyenes jól követi a Lambert—Beer-törvényt. Módszerünk pontosságáról (2. táblázat) visszaméréssel győződtünk meg. Az izolálás folyamán a dezertomicint főleg olyan vízben oldhatatlan pigmentek kísérhetik, amelyek a 0,1 n sósavas oldásnál rendszerint nem mennek oldatba. Ezeket a törzsoldat kiegészítése előtt szűréssel eltávolítottuk. A nyerstermékek dúsítása folyamán az 50%-nál több dezertomicint tartalmazó preparátumok

2. táblázat

A dezertomicin spektrofotometriás értékmérési pontosságának meghatározása visszaméréssel

Sorszám	Bemért dezertomicin, mg	Visszamért		Hiba-%
		dezertomicin, mg	dezertomicin, %	
1.	5,00	4,95	99,00	−1,0
2.	8,20	8,30	101,20	+1,2
3.	22,50	22,50	100,00	0,00
4.	23,40	22,90	97,86	−2,14
5.	46,50	45,80	98,60	−1,40

Hiba-% középérték átlag = −0,72%
Meghatározás pontossága = ±1,42%

3. táblázat

Dezertomicinpreparátumok hatóanyag-tartalmának meghatározása biológiai és spektrofotometriás értékméréssel

Preparátum száma	Dezertomicintartalom biológiai titrálás alapján %-ban	Dezertomicintartalom spektrofotometriás méréssel %-ban
1.	64,0	68,44
2.	72,5	74,01
3.	89,4	89,15
4.	92,5	91,08
5.	96,0	95,31

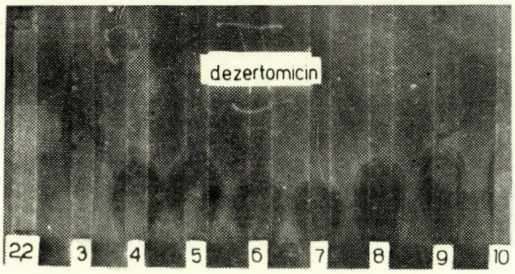
[12] *C. N. Sideri* and *A. Osol:* J. Amer. Pharm. Ass., *42.* 688. 1953.

[13] *T. V. Park* and *W. W. Davis:* Anal. Chem., *26.* 642. 1954.

hatóanyagtartalmának növekedése a biológiai értékméréssel párhuzamosan fotometriásan is követhető volt (3. táblázat).

3. *A dezertomicin papírkromatográfiás viselkedése*

A p_H-kromatogram[14] alapján a dezertomicin amfoter tulajdonságú vegyületnek tekinthető. Amint a 4. ábrán is látható, az antibiotikum foltja



4. ábra

2,2, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0 p_H-jú MacIlvaine-, illetve foszfátpufferrel impregnált Whatman-No. 1 papíron, desztillált vízben futtatott 10 μg dezertomicin kromatogramja. *B. subtilis* ATCC 6633-tartalmú agarlemezen autobiográfiásan indikálva

savanyú és lúgos pufferral impregnált papíron egyformán elmozdult. Futtatószerül desztillált vizet vagy vízzel telített n-butanolt vagy 50%-os etanolt és metanolt használtunk.

Kromatografált foltjait az autobiográfiás módszeren kívül alkálikus kálium-permanganáttal, valamint *Marini* és *Bettelo* által javasolt általános előhívószerrel[15], jódgőzökkel is indikálhattuk. Utóbbival az antibiotikum 5—10 μg-os mennyisége is kimutatható volt. Ásványi savakban a dezertomicin a biológiai hatás elvesztése mellett hidrolizál. A hidrolizátumból papírkromatografálás után anilin-ftaláttal sötétbarna színű, ultraibolya fényben fluoreszkáló foltot kaptunk, ami emlékeztet a hexózokra és uronsavakra. A kromatografálást leszálló technikával, Schleicher—Schüll 2043/B papíron, 23—25 C°-on végeztük. Mozgó fázisként n-butanol—etanol—víz (4 : 1 : 5), aceton—n-butanol—víz (7 : 2 : 1), n-butanol—ecetsav — víz (4 : 1 : 5), n-butanol — piridin — víz (6 : 4 : 3) elegyeket alkalmaztunk.

Az említett oldószerrendszerekben a hidrolizátum anilin-ftaláttal kapott foltja az D-szorbózzal és a L-fruktózzal mutatott azonos R_f, valamint „nyújtott" R_f-értéket[16] (4. táblázat és 5. ábra). A dezertomicint különböző töménységű ásványi savakban hidrolizálva egy és azonos R_f-értékű foltokat kaptunk. Eszerint, ha a hidrolízisnél keletkezett vegyület cukortermészetű, úgy a dezertomicin egyféle cukorkomponenst tartalmaz egyszerű vagy összetett formában. Az 5 n sósavas hidrolízisnél szintén csak egy foltot kaptunk.

A hidrolízis menetét az idő függvényében jól tudtuk követni az anilin-ftalátos színreakcióval. A dezertomicin 0,1, 1,0 és 5,0 n sósavban készült oldatát forró vízfürdőn 5, 30, 60, 120 percig hidrolizáltuk. Ezután 100—100 μg-ot tartalmazó oldatrészleteket papírra vittünk, és az előzőekben leírt technikával kromatografáltuk. Az előhívás után a foltokat PHOTOVOLT Electronic Densitometer Mod. 525-tel automatikusan kiértékeltük. Előzetes vizsgálatok alapján erre a 435 mμ hullámhosszú színszűrő a 2 mm-es kör alakú rés, valamint a regisztráló logaritmikus kapcsolási fokozata bizonyult a legalkalmasabbnak. A beütési jelek számát grafikusan ábrázoltuk az ordinátán, az abszcisszán a hidrolízis idejét. A különböző normalitású sósavban hidrolizált dezertomicin a 6. ábrán látható hidrolízisgörbéket adta.

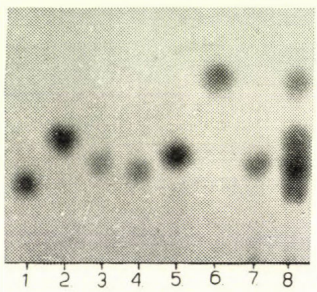
0,1 n sósavban is már azonnal megindul a hidrolízis. 1,0 n sósavban már 5 perc alatt legnagyobbrészt lezajlik a rekació. Tehát a hidrolízis folyamán elkövethető hiba lehetősége itt a legkisebb. 5,0 n sósav alkalmazása esetén a foltintenzitás maximumát a 30 perces hidrolízisnél kaptuk. Ezután a foltokra kapott integráf beütések száma fokozatosan csökkent. E jelenség a tömény sav hatására lejátszódó más irányú folyamatra enged következtetni.

0,1, 1,0 és 5,0 n nátrium-hidroxidban végzett 5—10 perces hidrolízis után 50—600 μg dezertomicin sem adott pozitív színreakciót anilin-ftaláttal. Amennyiben a dezertomicinmolekula egyik

4. táblázat

Sósavban hidrolizált dezertomicin, L-*szorbóz,* D-*fruktóz* R_f (1.) *és „nyújtott"* R_f (2.) *értékei*

Anyag		Oldószerelegyek			
		n-butanol—etanol—H_2O	Aceton—n-butanol—H_2O	n-butanol—ecetsav—H_2O	n-butanol—piridin—H_2O
Sósavval hidrolizált dezertomicin	1.	0,172	0,421	0,241	0,270
	2.	0,274	—	0,355	—
L-Szorbóz	1.	0,165	0,405	0,232	0,258
	2.	0,265	—	0,346	—
D-Fruktóz	1.	0,175	0,419	0,250	0,278
	2.	0,281	—	0,370	—



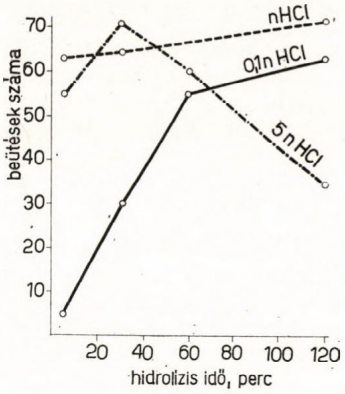
5. ábra

0,1 n sósavban 60 percig hidrolizált 200 μg dezertomicin különböző cukrokkal. Leszálló, „nyújtott" kromatogram. Futtatószer n-butanol—etanol—víz (4 : 1 : 5). Előhívás anilin-ftaláttal

1. 50 μg glükóz, 2. 50 μg mannóz, 3. 100 μg fruktóz, 4. 100 μg szorbóz, 5. 50 μg arabinóz, 6. 50 μg ramnóz, 7. 200 μg hidrolizátum, 8. együtt

[14] *V. Betina:* Nature, *182.* 796. 1958.
[15] *G. B. Marini—R. J. Bettelo:* Sup. San. XVII. 471—4. 1954. Róma
[16] *Csobán G.:* Magy. Kém. Folyóirat, *56.* 449. 1950.

építőköve cukorjellegű vegyület és ez glükozidos kötés formájában volna jelen, úgy az O-glükozid, mert az N-glükozidokra jellemző lúgos hidrolízis után az anilinftalátos színreakció elmaradt.



6. ábra
A dezertomicin hidrolízisgörbéi

Összefoglalás

A dezertomicin olvadáspontja 185—86 C°. Vizes oldata 225 mμ-nál abszorpciómaximumot mutat, $E^{1\%}_{1\,cm} = 82{,}50$. Vízmentes jégecetes közegben perklórsavval potenciometrikusan titrálható. A potenciometrikus titrálási görbe lefutása alapján a dezertomicin gyengén bázikus csoportot tartalmazó antibiotikumnak tekinthető. Kvalitatív kimutatására az Ehrlich-reagenssel kapott ibolyáskék színreakciója alkalmas. A fenollal képzett Molisch-próbája felhasználható az 50%-nál tisztább termékek hatóanyag-tartalmának meghatározására. Ásványi savakban a dezertomicin a biológiai hatás elvesztése mellett hidrolizál. A hidrolizátumból papírkromatografálás után anilin-ftalát-tal sötétbarna színű, ultraibolya fényben fluoreszkáló folt mutatható ki. Ha a hidrolízisnél keletkezett vegyület cukortermészetű, úgy a dezertomicin csak egyféle cukorkomponenst tartalmaz egyszerű vagy összetett alakban. Amennyiben a cukor glükozidkötés formájában van jelen a molekulában, úgy az csak O-glükozid lehet.

The characteristic reactions of desertomycin.
F. Sztaricskai and *J. Uri*

The melting point of desertomycin: 185—86° C. Its aqueous solution has shown on absorption peak at a wave lenght of 225 mμ upon which $E^{1\%}_{1\,cm}$ was found 82,50. Its titration is possible in glacial acetic acid by perchloric acid. On the base of potentiometric titration curve desertomycin is considered to be an antibiotic having weakly basic character. Violetblue colour reaction with the modified Ehrlich-reagent may serve for specific qualitative detection. Positive Molisch reaction with phenol is to be used for quantitative estimation of products of over 50 per cent purity. In mineral acids desertomycin is hydrolysed with loss of activity. Chromatographing the hydrolysate a darkbrown coloured spot having a fluorescence in U. V. light may be observed when treating the paper with anilinephthalate. If the compound obtained by the hydrolysis has sugar character the desertomycin consists of only one sort of sugar in simple or complex form. If this sugar in the molecule is present in glucoside bound it might be only O-glucoside bound.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke,
Antibiotikum Kémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Debreceni Orvostudományi Egyetem Gyógyszertani, Intézet.
Érkezett: 1962. XII. 3.

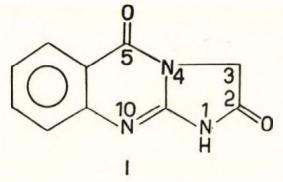
Imidazokinazolindionok, II.

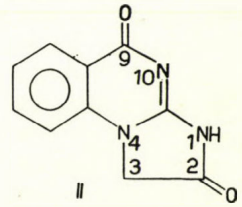
A 2,9(1H,3H)- és a 3,9(1H,2H)-imidazo(1,2-a)kinazolindion szintézise

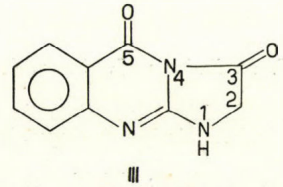
LEMPERT KÁROLY és DOLESCHALL GÁBOR

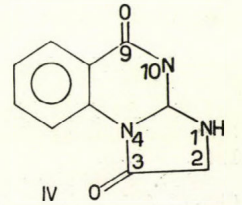
Előző közleményünkben[1,2] beszámoltunk a 2,5(1H, 3H)-imidazo(2,1-b)kinazolindion (I) szerkezetbizonyító szintéziséről. Minthogy az imidazokinazolindionok vegyületcsoportját eddig még nem vizsgálták, viszont a csoport tagjait kémiai és gyógyszerkémiai (potenciális purinantagonisták) szempontból egyaránt érdekesnek tartjuk, a II—IV izomerek szintézisével is foglalkozni kezdtünk.

A 2,9(1H, 3H)-imidazo (1,2-a) kinazolindion (II) szintézisét az 1. séma szerint oldottuk meg. A (2-tioxo-4-oxo-1, 2, 3, 4-tetrahidro-1-kinazolinil)-ecetsav (VIIa) közbenső terméket előbb a


I

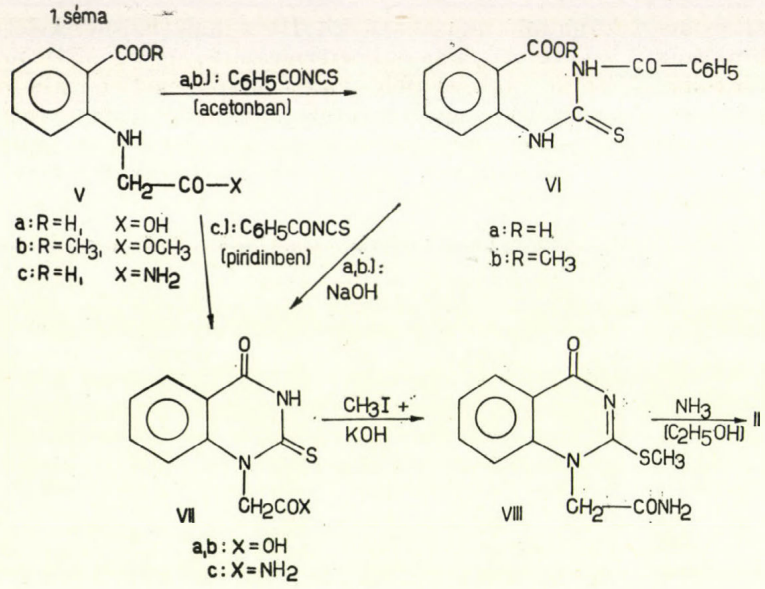

II


III


IV

[1] *K. Lempert* und *G. Doleschall:* Experientia (Basel), *18.* 401. 1962.
[2] *Lempert K.* és *Doleschall G.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *37.* 445. 1963.

1. séma

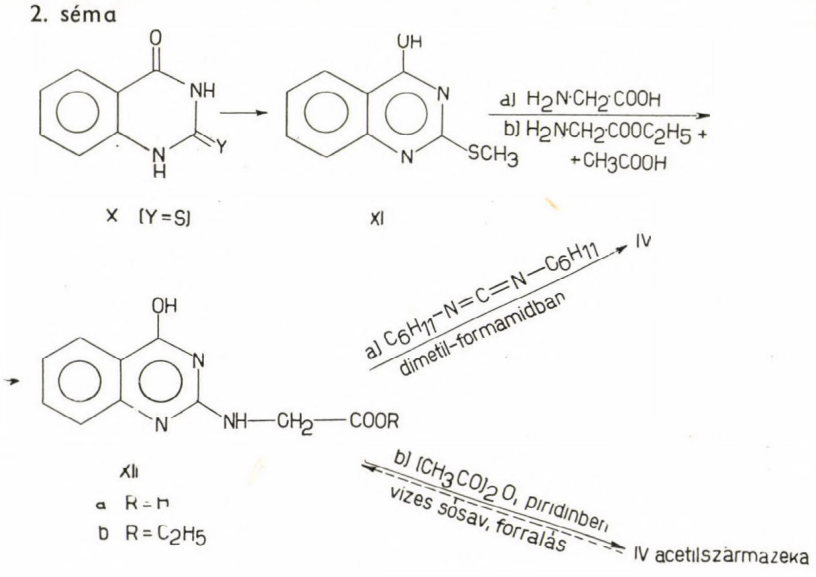


2-tio-2,4(1H, 3H)-kinazolindion (X) szintézisének[3] analógiájára N-fenil-glicin-o-karbonsav (Va)[4] és benzoil-izo-tiocianát reakciójával, majd a képződő VIa lúg hatására történő egyidejű debenzoilezésével és gyűrűzárásával kívántuk előállítani, azonban eközben részleges deszulfurálás is végbement, úgyhogy VIIa-t így nem tudtuk analitikailag tiszta állapotban megkapni. Ugyanígy Va dimetiléterének (Vb)[5] felhasználása Va helyett szintén nem vezetett célra. Végül az N-fenil-glicin-amid-o-karbonsavat (Vc) acetonos helyett piridines közegben reagáltatva benzoil-izo-tiocianáttal, gyenge termeléssel bár, de *közvetlenül* elő tudtuk állítani a VII-a-nak megfelelő savamidot (VIIc). A két következő lépést: a savamid vizes-acetonos lúgban metil-jodiddal történő metilezését, majd az így kapott S-metil-származék (VIII) gyűrűzárását ammónia segítségével II-vé könnyen és jó termeléssel tudtuk megvalósítani.

A hátralevő két izomer (III és IV) szintéziséhez (l. 2. sémát) az N-(4-hidroxi-2-kinazolinil)-glicinre (XIIa) vagy valamely észterére volt szükségünk. Minthogy XI[3, 6] és aminok kölcsönhatásával, különösen ecetsav jelenlétében, könnyen keletkeznek (4-hidroxi-2-kinazolinil)-aminok[6], először a XIIb etilésztert kívántuk előállítani XI-ből glicinészter segítségével, azonban így nem jutottunk megfelelő termékhez. Ismeretes viszont, hogy S-alkil-2-tiouracilok — XI analogonjai — egyes aminosavakkal vizes oldatuk huzamosabb forralásakor N-(2-pirimidinil)-aminosavakká alakulnak[7]. Ezért ezt a reakciót XI-re és glicinre alkalmaztuk, és így közepes termeléssel sikerült is XIIa-t előállítanunk. Melléktermékként jelentős mennyiségű 2,4(1H, 3H)-kinazolindion (X, Y = =O) keletkezett, mégpedig nyilván XI egyszerű hidrolízise útján.

XIIa gyűrűzárása III és/vagy IV-gyé nehéz feladatnak bizonyult. Ha XIIa-t vízfürdőn ecetsavanhidriddel melegítettük, majd a reakcióelegy száraz maradékát metanolból kristályosítottuk, egyszerűen XIIa metilészteréhez jutottunk.* Ugyanígy csak a XIIb etilészter keletkezett akkor, ha XIIa abszolút alkoholos szuszpenziójába forrás közben száraz sósavgázt vezettünk. Ha XIIa-t piridinben kezeltük ecetsavanhidriddel, akkor — az elemzési adatokból ítélve — ugyan megtörtént a

2. séma



[3] *I. B. Douglass* and *F. B. Dains:* J. Amer. Chem. Soc., *56.* 719. 1934.

[4] *H. E. Fierz—David* und *L. Blangey:* Grundlegende Operationen der Farbenchemie. VII. kiadás, Springer, Wien, 1947. 306. o.

[5] *D. Vorländer* und *R. v. Schilling:* Liebigs Ann. d. Chem., *301.* 349. 1888.

[6] *Lempert K.* és *Breuer J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 452. 1962.

[7] *U. Ch. Feldman, Csi-Csun Czi:* Zs. Obscs. Him., *30.* 9832. 1960.

* Megjegyzés a korrekturánál: Ultraibolya színképvizsgálatok *(Láng László)* arra utalnak, hogy a metilészter az eredetileg képződött IV utólagos gyűrűfelnyílásával keletkezett.

gyűrűzárás, de egyben egy acetilcsoport is belépett a molekulába. E termék szerkezetét még nem tisztáztuk, de valószínűleg IV 1-acetilszármazékáról van szó. Vizes-alkoholos sósav hatására szobahőmérsékleten e vegyület nem szenved változást; vizes sósavval melegítve azonban az acetilcsoport gyorsan lehasad, de egyben az utoljára bezáródott harmadik gyűrű is újból felnyílik, és XIIa-t kapjuk vissza.

Végül XIIa ciklizálását úgy sikerült elérnünk, hogy dimetil-formamidos oldatban szobahőmérsékleten N, N′-diciklohexil-karbodiimiddel kezeltük. A reakciótermék szerkezete elvileg akár a III, akár a IV képletnek is megfelelhetne. Minthogy azonban az első esetben N,N-diacil-guanidid típusú vegyülettel lenne dolgunk, és az ilyen típusú vegyületek — nyilvánvalóan csekély képződési készségük és várhatóan nagyfokú labilitásuk folytán — mind ez ideig nem ismeretesek, már eleve a IV szerkezet látszott valószínűbbnek. Ezt a szerkezetet röntgendiffraktometriás módszerrel alá is tudtuk támasztani. A Debye—Scherrer-diagram legintenzívebb interferenciamaximumaiból számított leggyakoribb rácsállandók ugyanis gyakorlatilag azonosaknak bizonyultak II ugyanilyen módon meghatározott állandóival, de jelentősen eltértek I állandóitól (l. az 1. táblázatot), és ez az anguláris anellációt, azaz minden valószínűség szerint a IV szerkezetet igazolja.

A mikroelemzéseket *Batta Ilona* okl. vegyész. *Györe Jánosné*, *Hernády Andrásné* és *Viszt Józsefné* laboránsok végezték, a röntgendiffrakciós vizsgálatot *Bidló Gábor* vegyészmérnök végezte. Segítségükért nevezetteknek hálás köszönetünket fejezzük ki e helyen is.

Kísérletek leírása

(2-*Tioxo*-4-*oxo*-1,2,3,4-*tetrahidro*-1-*kinazolinil*)-*a etamid* (VIIc)

75 g (0,39 mól) N-fenil-glicin-amid-o-karbonsav 480 m 50—60°-os vízmentes piridines oldatát kb. 1 óra alatt becsepegtettük egy forrásban levő, 31 g (0,39 mól) NH_4SCN-ból és 46 ml (0,39 mól) benzoil-kloridból 100 ml száraz acetonban frissen készített benzoil-izo-tiocianát-oldatba, majd további 2 óra keverés után az oldószernek kb. $^3/_4$ részét vákuumban ledesztilláltuk, és a maradékhoz 600 ml metanolt adtunk. Jégszekrényben másnapra 9,5 g (11%) VIIc vált ki, melyet dimetil-formamidos oldatából acetonnal történő kicsapással tisztítottunk. Op.: 304—305° (boml.).

Analízis ($C_{10}H_9N_3O_2S$, 235,2):
Számított: C: 51,05%, H: 3,86%, N: 17,86%, S: 13,63%
Talált: C: 51,28%, H: 3,82%, N: 17,75%, S: 13,79%
51,27%, 3,92%, 18,12%, 13,48%

(2-*Metilmerkapto*-4-*oxo*-1,4-*dihidro*-1-*kinazolinil*)-*acetamid* (VIII)

8 g (34 mmól) VIIc, 1,9 g (34 mmól) KOH, 900 ml aceton, 400 ml víz és 2,12 ml (34 mmól) metil-jodid elegyét éjjelen át állni hagytuk. Eközben 5,85 g (69%) kristályos VIII vált le. Op.: 335—338° (boml.: dimetil-formamidból).

Analízis ($C_{11}H_{11}N_3O_2S$, 249,3):
Számított: C: 53,00%, H: 4,45%, N: 16,86%, S: 12,86%
Talált: C: 52,97%, H: 4,44%, N:16,88%, S: 12,83%
52,87%, 4,71%, 17,09%, 12,81%

1. táblázat

Imidazokinazolindion kristályok rácssíktávolságai

I		II		IV	
d_{hkl} Å	intenzitás	d_{hkl} Å	intenzitás	d_{hkl} Å	intenzitás
8,5	*	*7,5*	***	13,0	****
5,10	*	*6,69*	***	8,3	**
4,68	**	6,07	***	*7,5*	*****
4,44	*	5,30	***	*6,69*	***
4,18	*	4,78	***	5,56	*
3,82	***	4,12	**	4,60	**
3,59	*	*3,70*	****	4,21	**
3,46	****	*3,51*	*	3,93	**
3,22	****	3,37	*****	*3,69*	**
2,96	****	*3,19*	***	*3,51*	**
2,82	*	2,99	*	3,31	*****
2,72	*	2,51	*	*3,18*	***
2,49	*	2,34	**	3,03	*
2,40	*	2,22	*	2,89	*
2,28	*	2,10	*	2,73	*
2,15	*	1,983	*	2,61	*
2,04	*	1,803	*	1,865	*
1,989	*	1,674	*	1,183	*
1,854	*				
1,790	*				
1,714	*				
1,667	*				
1,611	*				

***** igen erős
**** erős
*** közepes
** gyenge
* igen gyenge

2,9(1H, 3H)-*Imidazo*(1,2-a)*kinazolindion* (II)

1,0 g (4 mmól) VIII, 4,7 ml absz. alkoholos ammónia (ammóniatartalom: 0,34 g = 20 mmól) és 15 ml absz. piridin elegyét bombacsőben 7 órán át 120—140°-ra melegítettük. Lehűléskor 0,80 g (99%) II vált le kristályos állapotban. Op.: 351—352° (boml.: dimetil-formamidból).

Analízis ($C_{10}H_7N_3O_2$, 201,3):
Számított: C: 59,67%, H: 3,51%, N: 20,88%
Talált: C: 59,83%, H: 3,62%, N: 20,87%
59,93%, 3,67%, 20,76%

N-(3,4-*Dihidro*-4-*oxo*-2-*kinazolinil*)-*glicin* (XIIa)

6 g (31 mmól) 2-metilmerkapto-4(3H)-kinazolinont (XI) és 2,5 g (33 mmól) glicint 80 ml n-propanol és 40 ml víz elegyében 65 órán át forraltunk, a 17. és 41. óra végén további 2,5—2,5 g glicint adagolva az elegyhez. 24 óra után részben kristályos termék leválása indult meg. Ezt lehűlés után leszívattuk*, kevés vízzel mostuk, majd híg kálium-hidroxid-oldatban oldottuk. A lúgos oldatból szénsav bevezetésére 2,6 g (39%) 2,4(1H,3H)-kinazolindion (X, Y=O) vált le. Ennek szűrletét 50%-os ecetsavval megsavanyítva, 2,05 g (35%) XIIa vált le, melyet káliumsóján keresztül tisztítottunk. XIIa 220—240° között megvörösödik, elbomlik, de nem olvad meg.

Analízis ($C_{10}H_9N_3O_3$, 219,2):
Számított: C: 54,79%, H: 4,14%, N: 19,17%
Talált: C: 54,56%, H: 4,41%, N: 19,56%
54,74%, 3,90%

3,9(1H,2H)-*Imidazo*(1,2-a)*kinazolindion* (IV)

3,0 g XIIa-t 120 ml száraz dimetil-formamidos oldatban 4 órán át rázattuk 3,42 (16,5 mmól) diciklohexil-karbodiimiddel, a levált porszerű anyagot háromszor kifőztük 200—200

* A szűrletből a propanolt vízgőzzel ledesztillálva, 1,2 g (20%) XI-et nyertünk vissza.

ml acetonnal. A maradék (2,12 g) óvatosan átkristályosítható dimetil-formamidból. (Tartósabb hevítés vagy csontszén alkalmazása esetén az oldat és a kiváló kristályok megvörösödnek; a szűrletet célszerű gyorsan lehűteni.) Halvány rózsaszínű, mikrokristályos por, bomlás 150°-tól.

Analízis ($C_{10}H_7N_3O_2$, 201,2):
Számított: C: 59,67%, H: 3,51%, N: 20,88%
Talált: C: 59,89%, H: 3,50%, N: 21,11%
59,77%, 3,73%, 21,00%

Acetilszármazék (1-acetilszármazék?)

2,0 g (9,2 mmól) finoman elporított száraz XIIa, 20—20 ml ecetsavanhidrid és vízmentes piridin keverékét 1 órán keresztül kevertük. Ezalatt részleges oldódás következett be. Az oldatlan kristályokat kiszűrtük, acetonnal mostuk és vákuumexszikkátorban P_2O_5 felett szárítottuk. A szűrletet vízfürdőn (maximális hőmérséklet: 40°) vákuumban szárazra pároltuk és ugyancsak acetonnal kimostuk. Össztermelés 1,5 g (82%). A termék 80—100°-os (nem forrásban levő!) dimetil-formamidból kristályosítható, op: 231—3° (190°-tól vörösödés, boml.)

Analízis ($C_{12}H_9N_3O_3$, 243,3):
Számított: C: 59,31%, H: 3,73%, N: 17,30%
Talált: C: 59,61%, H: 3,89%, N: 17,57%
59,61%, 3,77%, 17,57%

Az acetilszármazék hidrolízise

0,40 g acetilszármazékot 20 ml 10%-os sósavval 2 órán át forraltunk, a lehűléskor kivált kristályos terméket a savanyú kémhatás eltűnéséig vízzel több ízben kifőztük, majd szárítás után dimetil-formamidos oldatából metanollal kicsaptuk. A termék melegítéskor tanúsított viselkedése és az elemzési eredmények szerint azonosnak bizonyult XIIa-val.

Összefoglalás

Az N-fenil-glicin-amid-o-karbonsav (Vc) benzoil-izocianáttal piridinben (2-tioxo-4-oxo-1,2,3,4-tetrahidro-1-kinazolinil)acetamiddá (VIIc), utóbbi S-metilezéssel majd ammonolízissel 2,9(1H,3H)-imidazo(1,2-a)kinazolindionná (II) alakítható.

Az N-(4-hidroxi-2-kinazolinil)-glicin (XIIa) diciklohexil-karbodiimid hatására 3,9(1H,2H)-imidazo(1,2-a)kinazolindionná (IV) ciklizál. A ciklizált termék szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel valószínűsítettük

Imidazochinazolindione, II. Synthese des 2,9-(1H, 3H)- und des 3,9(1H, 2H)-Imidazo(1,2-a)-chinazolindions. *K. Lempert* und *G. Doleschall*

N-Phenylglycinamid-o-carbonsäure (Vc) liefert mit Benzoyl-isothiocyanat in Pyridin (2-Thioxo-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-chinazolinyl-acetamid (VIIc), welches durch S-Methylierung und darauf folgende Ammonolyse in 2,9-(1H,3H)-Imidazo-(1,2-a)chinazolindion (II) überführt wurde.

N-(4-Hydroxy-2-chinazolinyl)-glycin (XIIa) wird durch Dicyclohexyl-carbodiimid zum 3,9-(1H,2H)-Imidazo(1,2-a)-chinazolindion (IV) cyclisiert, dessen Struktur auf röntgendiffraktometrischem Wege bewiesen wurde.

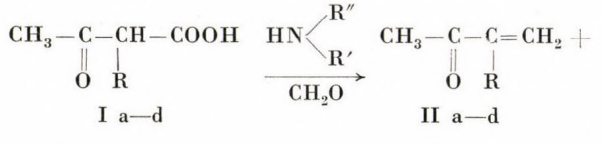
Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: XII. 10.

Telítetlen ketonok keletkezése helyettesített acetecetsavak Mannich-reakcióinál

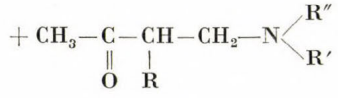
SZÁNTAY CSABA és ROHÁLY JÁNOS

A heterociklusos kvaterner ammóniumsók és a belőlük felszabadítható bázisok kémiájával kapcsolatos munkánk során a közelmúltban eljárást dolgoztunk ki benzo(a)-kinolizinek ([1], vö. még [2]) és indokinolizinek[3] előállítására, amelynek lényege, hogy 3,4-dihidro-izo-kinolin-származékokat, illetve 3,4-dihidro-β-karbolint hozunk reakcióba helyettesített metil-vinil-ketonokkal (II). A metil-vinil-keton-származékokat α-helyzetben helyettesített acetecetsavakból készítettük Mannich-reakcióval és ezt követő Hofmann-lebontással. Az acetecetsavak Mannich-reakciói azonban gyenge termeléssel játszódtak le[1, 2], és az irodalmi adatok[4] is általában 30—40% körül mozgó kitermelésekről számolnak be.

A gyenge kitermelések okát vizsgálva megállapítottuk, hogy az aminoalkilezést elsősorban olyan mellékreakció kíséri, amelynek révén éppen a kívánt α,β-telítetlen keton keletkezik.



I a—d II a—d



III a—d

a : R = CH_3 c : R = i-C_4H_9
b : R = C_2H_5 d : R = benzil

Hasonló irányú és méretű mellékreakciót eddig főként az alkil-malonsav-monoetilészterek Mannich-reakcióinál figyeltek meg[5].

[1] *Beke D.* és *Szántay Cs.*: Chem. Ber., *95*. 2132. 1962.; Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 426. 1962.

[2] *A. Brossi, L. H. Chopardt-dit-Jean, J. Würsch, O. Schnider*: Helv. Chim. Acta, *43*. 583. 1960.

[3] *Szántay Cs.* és *Tőke L.*: Tetrahedron Letters, sajtó alatt.

[4] L. összefoglalóan: *H. Hellmann* und *G. Opitz*: α-Aminoalkylierung, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim 1960. 203. o.

[5] *C. Mannich* und *K. Ritsert*: Ber., *57*. 1116. 1924.

Tekintettel arra, hogy a mellékreakció számunkra kedvező volt, megvizsgáltuk az α-etil-acetecetsavnak(Ib)dimetil-aminnal és formaldehiddel történő reakciójánál a hőmérséklet és a p_H szerepét. A vizsgálatok eredményéből (1. táblázat)

1. táblázat

Az α-etil-acetecetsav (Ib) reakciója dimetil-aminnal és formaldehiddel

Sz.	p_H	Reakcióidő, óra	Hőmérséklet, C°	Kitermelés %-ban	
				telítetlen keton (IIb)	bázisos rész (IIIb)
1.	7,5	24	—7	15,0	31,0
2.	7,5	18	25	31,3	46,1
3.	7,5	1	85	39,7	33,2
4.	13	1	85	6,8*	71,2*
5.	1	18	25	4,0	10,6

* Igen szennyezett

kitűnik, hogy a legkedvezőbb eredményt gyengén lúgos közegben, 85° körüli hőmérsékleten értük el. Az így keletkező termékek (IIb és III, R = C_2H_5, R′ = R″ = CH_3) igen jó minőségűek, és minden további tisztítás (desztilláció) nélkül felhasználhatók szintétikus célokra.

A p_H növelése az aminoketon képződésének kedvez ugyan, de a termék minőségét erősen rontja. A hőmérséklet csökkentése szintén az aminoketon arányát növeli, de a reakció igen erősen lelassul. Az 1. táblázat 1. kísérleténél az anyag nagy részét mint metil-propil-ketont izoláltuk, amely a savanyításnál a még nem reagált α-etil-acetecetsavból keletkezett; lúgos közegből történő éteres kirázásnál ugyanis csak IIb ment át az éteres fázisba. A termékek tisztaságát törésmutatójuk, forráspontjuk alapján, valamint szemikarbazonjuk, illetve jód-metilátjuk formájában ellenőriztük.

Megvizsgáltuk Ib reakcióját formaldehiddel és különböző aminokkal is. Az eredményeket a 2. táblázat foglalja össze, amelyből kitűnik,

2. táblázat

Az α-etil-acetecetsav (Ib) *reakciója különböző aminokkal és formaldehiddel*

Reakcióidő: 1 óra; hőmérséklet: 85 C°

Sz.	Aminkomponens	Kitermelés %-ban	
		telítetlen keton (IIb)	bázisos rész*
1.	Dimetil-amin	39,7	33,0
2.	Dietil-amin	48,2	23,8
3.	Di-izo-propil-amin	13,5	43,1
4.	Piperidin	39,0	51,0
5.	Morfolin	38,0	45,0
6.	Metil-amin	7,0	42,0
7.	Izo-propil-amin	21,3	36,5
8.	Anilin	8,0	40,0

* Az 1. kísérlet kivételével közelebbről nem vizsgált nyerstermékek.

hogy a telítetlen keton képződése szempontjából a legkedvezőbb — a di-izo-propil-amintól eltekintve — a szekunder aminok alkalmazása.

Igen lényeges a reakció lefutása szempontjából az acetecetsav α-szénatomján helyet foglaló R csoport minősége. Ennek a tényezőnek a befolyását a 3. táblázat adatai tükrözik.

3. táblázat

Az acetecetsav és helyettesített származékainak (I) *reakciója dimetil-aminnal és formaldehiddel*

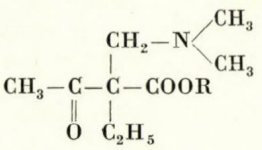
Reakcióidő: 1 óra; hőmérséklet 85 C°

Sz.	I	Kitermelés %-ban*	
		telítetlen keton (II)	bázisos rész (III)
1.	R=H	0	18
2.	R=CH_3	4,0	30
3.	R=C_2H_5	39,7	33,2
4.	R=i-C_4H_9	58,0	31,0
5.	R=C_6H_5—CH_2	65,0	23,0

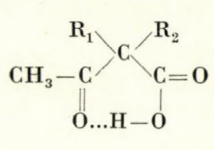
* A 100%-hoz viszonyított különbséget itt is elsősorban a megfelelő I dekarboxileződése révén keletkező keton teszi ki.

Tekintettel arra, hogy a III aminoketonok a kvaterner sókon keresztül igen jó termeléssel átalakíthatók a II telítetlen ketonokká[1], a fenti vizsgálatok eredményeként sikerült a helyettesített metil-vinil-ketonok helyettesített acetecetészterekből kiinduló szintézisénél a korábbi 15—20%-os kitermelést[1,2] — a közvetlenül keletkező telítetlen ketont és az aminoketonon keresztül további lebontással nyerhető terméket együttesen számítva — 70—80%-ra emelni.

Ami a reakció mechanizmusát illeti, elképzelhető volna, hogy első lépésben kizárólag a III aminoketon keletkezik, amely — mint ismeretes[6] — bizonyos mértékben hajlamos amineliminációval telítetlen ketonok képzésére. A külön izolált III (R = C_2H_5, R′ = R″ = CH_3) aminoketon azonban a fenti reakciókörülmények között csak nyomokban szolgáltatott IIb telítetlen ketont. Ezzel szemben a külön elkészített IVa acetecetészter-származék lúgos hidrolízise, majd 85 C°-ra történő melegítése a táblázatokban szereplő arányokban szolgáltatta a IIb illetve III (R = C_2H_5, R′ = R″ = CH_3) termékeket. Ebből következik, hogy közbenső termékként az acetecetsavból kiinduló reakciónál is IVb-nek kell fellépnie.



IV a : R=C_2H_5
b : R=H

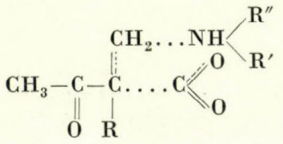


V

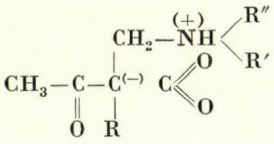
Az acetecetsav-származékok dekarboxileződése általában az V keláton keresztül történik[7,8].

[6] *H. Hellmann* és *G. Opitz :* id. mű 246. o.
[7] *F. H. Westheimer* und *W. A. Jones :* J. Amer. Chem. Soc., *63.* 3283. 1941.
[8] *K. J. Pedersen :* J. Phys. Chem., *38.* 559. 1932.

A IVb esetében azonban a jóval erősebben bázisos aminocsoport valószínűtlenné teszi az oxocsoport oxigénjével történő kelátképzést. Sokkal valószínűbb a belső ammóniumsó fellépése, mint azt a β-helyzetben bázisos nitrogént tartalmazó karbonsavak esetében *Doering* és *Pasternak*[9] feltételezte. A belső só dekarboxileződését — gyengén alkálikus közegben — a VI, illetve VII átmeneti állapoton keresztül képzelhetjük el.



VI



VII

Ha R kis térkitöltésű csoportot jelöl, akkor a karboxilhoz képest α-helyzetű centrális szénatom a N-en levő proton felvételével az önmagában stabilabb sp^3-hibrid állapotot veszi fel és III keletkezik. Amennyiben R nagy térkitöltésű szubsztituens, akkor a centrális szénatom a kedvezőbb térhelyzetű sp^2-hibrid alakot ölti a dialkil-amino-csoport egyidejű eliminációjával egybekötve, és így II keletkezik. Ezt a magyarázatot támasztja alá az a tény is, hogy a vizsgált tényezők közül a telítetlen ketonok keletkezése szempontjából a legdöntőbb az R csoport térkitöltése.

Kísérleti rész

2-Etil-butén-1-on-3 (IIb) *és 3-dimetil-amino-metil-pentanon-2* (III; R = C_2H_5, R′ = R″ = CH_3)

a) 45,25 g (0,286 mól) α-etil-acetecetsav-etilésztert 300 ml 1 n nátronlúggal élénken keverünk szobahőmérsékleten 3 órán keresztül. (Az esetleg el nem hidrolizált részt éterrel kirázzuk.) A vizes oldathoz hozzáadunk 25 g (0,31 mól) dimetil-amin-hidrokloridot, valamint 30 ml 38%-os (0,38 mól) vizes formaldehidoldatot, és egy órán keresztül 85 C°-on tartjuk visszacsepegő hűtő alatt. A melegítés közben a reakciótermékek a felszínen úszó, olajos fázisként különülnek el. Szobahőmérsékletre történő hűtés után 5 n sósavval kongóra savanyítjuk, majd további egy órai állás után éterrel extraháljuk az elegyet. Az éteres oldatot szárítjuk, és az oldószert kis kolonnán keresztül ledesztilláljuk. A maradék 11,2 g (39,7%) 2-etil-butén-1-on-3 (IIb). A 167—168 C°-on olvadó (irodalmi op.: 167 C°[2] szemikarbazon kvantitatív termeléssel képződik.

A savanyú vizes oldatot az éteres extrakció után 10 n nátronlúggal lúgosítjuk, éterrel extraháljuk. Az oldószert szárítás után ledesztillálva 13,5 g (33,2%) 3-dimetilamino-metil-pentanon-2-höz (III, R = C_2H_5, R′ = R″ = CH_3) utunk. Metil-jodiddal közel kvantitatív termeléssel nyerjük. a 145—148 C°-on olvadó (irodalmi op.: 146—148 C°[2] jód-metilátot.

b) 54,8 g (0,253 mól) α-etil-α-dimetilamino-metil-acetecetsav-etilésztert (IVa) (10) 255 ml 1 n nátronlúggal hidrolizálunk szobahőmérsékleten, élénk keverés közben, 3 órán keresztül. Az el nem hidrolizált részt éterrel kirázzuk, majd a nyert oldatot a) szerint feldolgozzuk. Ily módon 8,2 g (32,7%) 2-etil-butén-1-on-3-hoz és 14 g (39,8%) 3-dimetil-amino-metil-pentanon-2-höz jutunk.

A táblázatban szereplő további kísérleteket az a) kísérlet mintájára hajtottuk végre. A nyers telítetlen keton (IIa, IIc, IId) általában a megfelelő acetecetsav (Ia, Ic, Id) dekarboxileződése révén keletkező metil-alkil-ketonnal van szennyezve, amelytől azonban desztillációval könnyen elválasztható. Meghatározható a nyerstermékben levő telítetlen ketontartalom szemikarbazon formában is. A szennyező telített ketonok szemikarbazonjának oldhatósága ugyanis sokkal jobb, és nem válnak ki az előbbiek mellett. Eljárhatunk oly módon is, hogy a keletkező II-t a még lúgos közegből rázzuk ki, így a még nem reagált I származék oldatban marad, és csak a lúgos közegben jóval lassabban lezajló dekarboxileződés révén keletkező csekély mennyiségű metil-alkil-keton szennyezi a II terméket.

Köszönetet mondunk a *Magyar Tudományos Akadémiá*nak és a *Chinoin Gyógyszervegyészeti Gyár*nak munkánk támogatásáért.

Összefoglalás

Az α-helyzetben helyettesített acetecetsavak Mannich-reakcióinál jelentős mennyiségű α,β-telítetlen keton keletkezik a megfelelő aminoketon mellett. A telítetlen keton mennyisége párhuzamosan nő a helyettesítő térkitöltésének növekedésével.

Über die Bildung ungesättigter Ketone in den Mannich-Reaktionen substituierter Acetessigsäuren. *Cs. Szántay* und *J. Rohály*

Neben dem entsprechenden Aminoketon bildet sich bei der Mannich-Reaktion der α-substituierten Acetessigsäuren auch eine erhebliche Menge von α,β-ungesättigtem Keton. Die Menge des ungesättigten Ketons nimmt mit der Raumausfüllung des Substituenten parallel zu.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. I. 7.

[9] *W. von E. Doering* and *V. Z. Pasternak*: J. Amer. Chem. Soc., *72*. 143. 1950.

[10] *K. Bodendorf, K. J. Krüger* und *F. Zernial*: Liebigs Ann. Chem., *562*. 1. 1949.

Aminosavak fémkomplexeiről, VI.

A lúgkoncentráció szerepe monoamino-monokarbonsavak, -dikarbonsavak és oxi-aminosavak rézkomplexeinek bomlásánál

NYILASI JÁNOS

Jelen vizsgálataim tárgya a monoamino-monokarbonsav (glikokoll, α-alanin, β-alanin, γ-amino-vajsav, valin, leucin) monoamin-dikarbonsav (aszparaginsav, glutaminsav) és oxi-aminosav (szerin, treonin, D-glükóz-amin-sav) rézkomplexek lúgkoncentrációtól függő oxidatív dezaminálódás sebességének tanulmányozása.

A felhasznált aminosavak Hoffmann—La Roche, illetve Th. Schuchardt gyártmányúak voltak. A D-glükóz-amin-savat a debreceni Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Intézetéből kaptam, amiért ez úton is köszönetet mondok. Az aminosavak tisztaságát papírkromatográfiás analízissel és mikro-Kjeldahl-nitrogénmeghatározásokkal ellenőriztem. A D-glükóz-aminsav előállítására és tisztaságának ellenőrzésére vonatkozó adatok *Gergely*, *Szarvas* és *Korondán* közleményében[1] találhatók. A használt réz(II)-szulfát Merck, a nátrium-hidroxid Chemapol pro anal. készítmény volt. A vizsgált 30 ml térfogatú elegyek — melyek elkészítésénél az aminosavoldathoz előbb a réz(II)-szulfátot, majd a nátrium-hidroxidot adtam — aminosavra nézve 0,04 mólosak, réz(II)-szulfátra 0,008 mólosak voltak, nátrium-hidroxidra nézve koncentrációjuk 0,025 és 4,00 normál között változott. A dezaminálódás-sebességi vizsgálatokat a korábbiakkal azonos módon[2] végeztem.

A monoamino-monokarbonsav-komplexekből 100 C°-on a levegő oxigénjének (20 liter levegő/óra) hatására felszabadult ammónianitrogén-mennyiségeket az aminosav nitrogéntartalmának %-ában kifejezve az 1. táblázatban tüntettem fel. Az α-helyzetű aminocsoportot tartalmazó aminosav-komplexek 2,50 n nátrium-hidroxid-koncentrációnál viszonylag nagyobb mértékben dezaminálódnak. A glikokoll és az α-alanin rézkomplexénél azonban kisebb lúgkoncentráció értéknél (0,05 n) is megfigyelhető dezaminálódássebességi maximum, sőt a glikokollnál még 0,25 n töménységnél is. Ez utóbbi sebességi maximum kialakulása a kiváló réz(II)-hidroxid majd oxid állapotával (diszperzitásfokával) függ össze. Erre mutat az a körülmény, hogy ha a különböző lúgosságú glikokoll-rézkomplexeket elkészítésük után 8 óráig nitrogénatmoszférában 100 C°-on állni hagytam, és csak

1. táblázat

Ammóniafelszabadulás monoamino-monokarbonsav-rézkomplexből

Aminosav	NaOH, n:	0,025	0,050	0,075	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00
	Óra	% NH_3 — N												
Glikokoll	2	3,6	19,8	14,0	10,6	28,4	10,2	4,7	4,5	9,3	10,2	19,3	17,4	17,8
	4	8,1	40,3	28,3	17,5	87,7	20,7	13,8	12,1	20,2	25,7	39,4	35,5	29,2
	8	21,4	70,2	59,4	28,1	95,3	39,6	27,1	26,0	42,5	55,1	62,6	52,4	41,7
Glikokoll*	2	10,3	25,1	15,2	16,7	15,1	14,7	16,2	18,0	25,1	28,4	32,1	34,6	32,5
	4	12,9	38,4	21,1	22,4	22,0	23,1	23,6	26,5	39,8	44,0	47,2	49,3	47,6
	8	16,6	56,4	37,0	35,4	33,2	36,4	38,1	47,6	58,6	63,9	67,0	71,5	68,3
α-Alanin	2	—	35,2	29,8	17,1	13,1	1,0	0,8	0,7	0,4	1,6	2,5	1,6	1,4
	4	0,3	56,7	48,3	28,7	22,0	2,4	1,3	1,0	1,1	4,4	10,9	7,7	7,6
	8	1,0	71,0	68,1	40,6	32,6	4,7	2,4	1,7	1,9	10,5	47,0	46,6	36,0
β-Alanin	2	0,1	0,2	0,3	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,7	4,5	6,6	13,2	19,3
	4	0,5	0,3	0,4	1,5	1,9	2,5	3,0	4,0	5,4	9,0	12,0	25,7	36,8
	8	1,0	1,2	0,9	1,9	4,0	6,8	7,6	8,7	9,9	18,1	23,9	47,5	64,1
γ-Amino-vajsav	2	0,3	0,2	0,5	0,6	0,7	0,9	1,1	1,0	1,3	6,8	9,0	12,4	13,9
	4	0,7	0,4	0,8	1,0	1,1	1,7	3,4	3,6	3,9	12,5	18,7	22,4	23,7
	8	1,7	1,5	1,9	2,0	2,3	3,7	6,8	7,4	11,9	26,5	37,1	43,0	44,5
Valin	2	—	—	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	1,1	4,5	6,9	5,8	3,7
	4	—	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	2,8	7,5	11,6	11,2	7,1
	8	0,2	0,3	0,6	0,7	0,6	0,9	2,5	2,8	5,9	9,6	15,5	14,9	9,5
Leucin	2	—	—	—	0,1	0,2	0,2	0,5	0,8	1,1	1,5	2,6	2,4	1,6
	4	—	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,8	1,9	2,2	3,8	6,3	5,9	3,6
	8	0,1	0,4	0,5	0,5	0,6	1,2	1,6	3,6	4,7	6,4	12,7	10,6	9,9

* 8 órai 100 C°-on való előzetes állás után.

[1] *A. Gergely, P. Szarvas, I. Korondán:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *26.* 313. 1961.

[2] *Nyilasi J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *64.* 474. 1958.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *21.* 235. 1959.

2. táblázat

Extinkcióértékek 4 órai 100 C°-on való állás után

(1 cm-es küvetta, J61,8 szűrő)

NaOH, n	Glikokoll	α-Alanin	β-Alanin	γ-Amino-vajsav	Valin	Leucin	Aszparagin-sav	Glutamin-sav	Cu
0,025	0,428	0,472	0,460	0,004	0,464	0,008	0,429	0,532	0,003
0,050	0,379	0,379	0,055	0,006	0,428	0,009	0,456	0,476	0,006
0,075	0,068	0,047	0,020	0,008	0,048	0,008	0,096	0,045	0,002
0,10	0,030	0,014	0,018	0,007	0,017	0,010	0,037	0,015	0,005
0,25	0,021	0,011	0,020	0,009	0,015	0,007	0,028	0,011	0,001
0,50	0,033	0,009	0,017	0,007	0,018	0,009	0,010	0,013	0,004
0,75	0,027	0,010	0,020	0,005	0,012	0,011	0,022	0,017	0,002
1,00	0,024	0,008	0,019	0,009	0,010	0,008	0,032	0,020	0,003
1,50	0,062	0,017	0,027	0,013	0,009	0,012	0,040	0,030	0,004
2,00	0,077	0,065	0,095	0,062	0,018	0,118	0,068	0,089	0,079
2,50	0,134	0,120	0,148	0,118	0,163	0,210	0,136	0,215	0,098
3,00	0,268	0,245	0,240	0,232	0,253	0,229	0,291	0,244	0,120
4,00	0,300	0,279	0,291	0,259	0,274	0,244	0,304	0,290	0,286

ezt követően kezdtem meg a komplexek oxidációját, a dezaminálódássebességi viszonyok lényegesen módosultak. 0,25 n nátrium-hidroxid-koncentrációnál ilyen körülmények között sebességi maximum már nem észlelhető (1. táblázat).

Ha a β-alanin és a γ-amino-vajsav dezaminálódássebességét vetjük össze a glikokoll, illetve α-alanin rézkomplexével szembetűnő, hogy ezeknél kisebb lúgkoncentrációknál ammóniafelszabadulás alig mutatkozik, töményebb lúgos közegben azonban ez egyre számottevőbb lesz. Külön vizsgálatokkal meggyőződtem arról, hogy a β- és γ-aminosav fémmentes közegben 3,0, illetve 4,0 n nátrium-hidroxid hatására sem dezaminálódik.

Az aminosav-rézkomplexek oxidatív dezaminálódássebességének lúgkoncentrációtól való függése elsősorban a komplex összetételének és stabilitásának változásával magyarázható. Bizonyos lúgkoncentráció-intervallumokban az adott körülmények között stabilis és az oxidáció szempontjából is kedvező felépítésű komplexek keletkeznek. Ezt mutatják az alábbi mérések eredményei. A dezaminálódás szempontjából tanulmányozott elegyekkel azonos összetételűeket 4 óráig 100 C°-on a levegő oxigénjének kizárásával állni hagytam, majd jénai G4-es üvegszűrőn való szűrés után Zeiss—Opton-gyártmányú fényelektromos objektív leolvasó berendezéssel ellátott Pulfrich-fotométerrel, 1 cm-es küvettát és a J61,8-as szűrőt használva mértem az oldatok extinkcióját. A leolvasott értékeket a 2. táblázat tartalmazza. Összehasonlításként feltüntettem a csak rezet és nátrium-hidroxidot tartalmazó, tehát aminosavmentes elegyekre vonatkozó adatokat is (a táblázatban a Cu jelzésű oszlop).

Az α-aminosavak rézkomplexei kisebb lúgkoncentráció-értékeknél (0,025; 0,05; 0,075 n) még stabilisak, oldatuk még 4 órai 100 C°-on való állás után is kék színű. Ezeknél a lúgkoncentrációknál kelátképződéssel[3], illetőleg a viszonylag nagy aminosavfeleslegek esetében tetramin típusú $[Cu(H_2N-CHR-COO)_4]^{2-}$ komplex keletkezésével[4] számolhatunk. Az ammóniafelszabadulás mértéke itt maximumot mutat.

A nátrium-hidroxid-koncentráció növelésével az extinkcióértékek nagymértékben csökkennek, az oldatok gyakorlatilag színtelenek. Ilyen esetekben kevéssé stabilis hidroxokomplex keletkezik[5], melyből réz(II)-hidroxid-csapadék válik ki, és a dezaminálódás mértéke minimális.

$$\left[Cu\begin{pmatrix} H_2N-CHR \\ | \\ O-CO \end{pmatrix}_2\right] + 2\,OH^- \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [(HO)_2\,Cu(H_2N-CHR-COO)_2]^{2-} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2\,H_2N-CHR-COO^-$$

Továbbnövelve a nátrium-hidroxid-koncentrációt, stabilisabb hidroxokomplex keletkezik[6].

$$H_2N-CHR-COO^- + OH^- + Cu(OH)_2 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [(HO)_3\,Cu(H_2N-CHR-COO)]^{2-}$$

A szűrletek színe egyre intenzívebb kék színű, a dezaminálódás mértéke is jelentékenyen fokozódik.

A lúgkoncentráció még további növelésekor azonban ismét csökkenés tapasztalható az ammóniafelszabadulás szempontjából, mivel a hidroxo-

[3] *H. Ley:* Elektrochemie, *10.* 954. 1904.
Hazel Dobbie, W. O. Kermack and *H. Lees:* Biochem. J., *59.* 240. 1955.
R. K. Gould and *W. C. Vosburgh:* J. Amer. Chem. Soc., *64.* 1630. 1942.
J. Curchod: J. Chim. Phys., *53.* 125. 182. 1956.
B. Kirson and *J. Barsily:* Bull. Soc. Chim. France., 133. 1957.

[4] *A. Küntzel* und *Th. Dröscher:* Biochem. Z., *306.* 177. 1940.
H. Eiley and *V. Gallafent:* J. Chem. Soc., *1931.* 2029.
R. M. Keefer: J. Amer. Chem. Soc., *68.* 2329. 1946.

[5] *H. Borsook* and *K. V. Thimann:* J. Biol. Chem., *98.* 671. 1932.

[6] *Nyilasi J.:* Magy. Kém. Folyóirat: *68.* 27. 249. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *34.* 235. 1962.

3. táblázat

Ammónia felszabadulás monoamino-dikarbonsav és oxi-aminosav rézkomplexekből

Aminosav	NaOH, n:	0,025	0,050	0,075	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00
	Óra	% NH_3–N												
Aszparaginsav	2	3,0	9,1	7,0	2,6	1,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,8	0,9	0,7	0,8
	4	8,1	17,5	14,3	5,5	3,1	0,9	0,8	0,7	1,1	1,5	1,7	1,6	1,4
	8	15,8	34,5	26,2	11,8	7,0	2,6	1,9	1,7	2,0	3,4	3,8	3,5	3,3
Glutamisav	2	3,2	2,9	8,1	5,2	4,0	2,8	3,2	4,5	3,1	9,4	16,0	14,7	9,9
	4	7,7	7,6	13,9	8,5	6,6	6,4	5,3	6,4	11,7	23,4	34,2	31,6	23,2
	8	15,1	15,6	21,9	15,6	13,4	10,1	9,8	12,0	36,9	52,2	65,8	60,7	48,4
Szerin	2	11,2	35,1	54,0	73,2	84,1	39,4	84,3	85,6	79,0	70,3	59,6	60,4	41,7
	4	17,4	50,2	73,9	80,8	90,0	91,3	87,8	95,6	88,0	90,1	91,4	94,2	83,8
	8	24,4	58,9	85,3	88,1	93,9	97,8	92,5	98,9	93,7	94,6	97,8	98,1	96,4
Treonin	2	1,1	17,4	17,9	25,8	26,1	15,2	14,7	15,9	11,0	14,5	19,1	18,0	17,3
	4	1,4	37,0	45,8	64,9	67,6	74,2	73,1	40,4	54,8	48,3	41,5	34,7	31,2
	8	7,4	63,7	73,2	85,0	94,3	93,9	92,6	96,5	95,9	84,6	59,5	48,3	44,0
D-Glükoz-amin-sav	2	3,1	32,5	49,4	51,6	73,4	81,7	77,1	71,6	68,9	70,0	63,9	56,0	48,2
	4	8,2	35,5	53,0	58,9	78,1	86,9	85,8	84,2	86,3	85,4	80,3	72,6	66,0
	8	17,4	39,3	59,0	67,3	82,5	89,8	90,2	90,0	90,8	90,3	89,6	86,3	82,0

kuprát képződése miatt[7] az aminosav a komplexképzésben már egyre kevésbé vehet részt:

$$[(HO)_3\,Cu(H_2N{-}CHR{-}COO)]^{2-} + OH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Cu(OH)_4]^{2-} + H_2N{-}CHR{-}COO^-$$

Ez az aminosavat nem tartalmazó elegyek extinkcióértékeivel történő összevetésből is kitűnik.

A β-alanin és γ-amino-vajsav esetében csak töményebb lúgos közegben számottevő a dezaminálódás. Mivel kelátképzésre ezek az α-aminosavakhoz képest nem vagy csak alig hajlamosak[8] az adott körülmények között csak hidroxo-amino vegyeskomplex képződése révén oxidálhatók.

A monoamino-monokarbonsavakhoz sok szempontból hasonlóan viselkednek a monoamino-dikarbonsavak is (3. táblázat). Az aszparaginsav rézkomplexe a vizsgálati időn belül csak gyengén lúgos közegben mutat számottevő oxidációs hajlamot, a glutaminsav-rézkomplex azonban nagyobb lúgkoncentrációknál is. Az extinkciómérések alapján (2. táblázat) az aszparaginsav és glutaminsav rézkomplexe stabilitási viszonyai hasonlóak a glikokoll- és α-alanin-komplexekéhez. Hogy ennek ellenére az aszparaginsav rézkomplexéből töményebb lúgos közegben az oxidáció során nem szabadul fel nagyobb mennyiségben ammónia, az a régebbi adatok[2] alapján az indukciós periódusok különböző időtartamával magyarázható.

Az extinkcióértékek és az oxidációsebességi adatok alapján megállapítható, hogy a monoamino-dikarbonsavakban levő második karboxilcsoport a vizsgált körülmények között nem játszik lényeges szerepet a komplex stabilitásának növelése és ezzel összefüggésben a dezaminálódás elősegítése szempontjából.

Lényegesen más a helyzet az oxi-aminosavak rézkomplexeinél. Ezeknél az alkoholos OH-csoportoknak jelentékeny szerepe van, mind a stabilitás, mind az oxidáció szempontjából. A szerin, treonin és glükóz-amin-sav komplexek általában nagymértékben dezaminálódnak, s ezeknél az oxidáció szempontjából kitüntetett lúgkoncentrációkról nem lehet beszélni. A nagyobb fokú stabilitás kitűnik az extinkcióértékekből is (4. táblázat). Említésre méltó, hogy a szerin-réz-komplexek abszorpciós maximumának helye a lúgkoncentrációval változik, s emellett a kuprátképződéssel kapcsolatos extinkciónövekedés itt nem mutatkozik. Az abszorpciós maximumnak a nátrium-hidroxid-koncentrációval való változása a treonin rézkomplexénél még feltűnőbb. 4 órai állás után 0,025 n lúgkoncentrációnál az elegy kék színű, 0,05 n töménységnél zöld, nagyobb lúgkoncentrációknál sárga, illetve barna. 2,0 n nátrium-hidroxid-koncentráció esetén ismét zöld, majd ennél nagyobb lúgkoncentrációknál újból kék szín látható. A glükóz-amin-sav-rézkomplexekből 0,025—1,00 n nátrium-hidroxid-koncentrációknál vörös színű csapadék képződése volt megfigyelhető (feltehetően réz(I)-oxid keletkezett) a 100 C°-on való állás során. E tapasztalatok arra engednek következtetni, hogy az oxi-aminosav-rézkomplexek nagyfokú dezaminálódása nem csupán komp-

[7] *E. Müller :* Z. Phys. Chem., *105.* 73. 1923.
H. J. M. Cigton : J. Amer. Chem. Soc., *45.* 1234. 1923.
R. Scholder, R. Felsenstein und *A. Apel :* Z. anorg. allg. Chem., *216.* 138. 1933.
R. Scholder : Z. anorg. allg. Chem., *220.* 209. 1934.
G. Scharlot : Theorie et methode nouvelles d'analyse qualitative. Paris, 1949. 200. o.

[8] *L. Tschugaeff :* Ber., *39.* 3190. 1906.; J. prakt. Chem., *75.* 159. 1907.
A. Werner : Ber., *40.* 15. 1907
P. Pfeiffer und *E. Lübbe :* J. prakt. Chem., *136.* 321. 1933.
P. Pfeiffer : Naturwiss., *35.* 190. 1948.
P. Pfeiffer, E. Schmitz und *A. Böhm :* Z. anorg. allg. Chem., *270.* 287. 1952.
H. Irving, R. J. Williams, D. J. Ferret and *A. E. Williams :* J. Chem. Soc., 1954. 3494. 4385.
A. Nakahara, J. Hidaka and *R. Tsuchida :* Bull. Chem. Soc. Japan, *29.* 925. 1956.

4. táblázat

Extinkcióértékek 4 órai 100 C°-on való állás után

Aminosav	NaOH, n: / Szűrő	0,025	0,050	0,075	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00
Szerin	S55E	0,263	0,259	0,113	0,130	0,124	0,130	0,097	0,105	0,108	0,095	0,080	0,080	0,067
	S59E	0,391	0,290	0,146	0,150	0,145	0,149	0,122	0,118	0,120	0,108	0,097	0,095	0,084
	J61,8	0,438	0,300	0,148	0,141	0,134	0,138	0,117	0,104	0,110	0,097	0,094	0,091	0,082
	S72E	0,282	0,230	0,130	0,116	0,112	0,110	0,101	0,090	0,095	0,110	0,100	0,110	0,109
Treonin	S47E	0,010	0,918	1,330	1,750	2,040	2,500	2,120	2,120	1,475	0,882	0,161	0,102	0,093
	S49E	0,013	0,578	0,747	0,960	1,550	2,090	1,864	1,940	1,208	0,599	0,155	0,110	0,126
	S55E	0,300	0,470	0,387	0,405	0,680	0,856	0,871	0,900	0,800	0,431	0,331	0,310	0,340
	J61,8	0,451	0,435	0,212	0,178	0,299	0,376	0,403	0,422	0,410	0,348	0,385	0,350	0,380
D-Glükóz-amin-sav	S47E	1,170	0,585	0,480	0,476	0,380	0,060	0,071	0,065	0,076	0,080	0,055	0,057	0,055
	S49E	0,890	0,365	0,317	0,292	0,200	0,050	0,067	0,070	0,075	0,079	0,080	0,071	0,064
	S53E	0,738	0,310	0,258	0,246	0,190	0,080	0,081	0,078	0,083	0,088	0,076	0,079	0,081
	S55E	0,663	0,266	0,230	0,220	0,167	0,080	0,082	0,078	0,085	0,091	0,082	0,084	0,090

lexstabilitási okokra vezethető vissza, hanem különböző, eléggé bonyolultnak tűnő mellékreakciókra is.

Köszönetemet fejezem ki *Komlós Bélánénak* a kísérleti munka területén nyújtott értékes segítségéért.

Összefoglalás

Monoamino-monokarbonsavak (glikokoll, α-alanin, β-alanin, γ-amino-vajsav, valin, leucin), monoamino-dikarbonsavak (aszparaginsav, glutaminsav) és oxi-aminosavak (szerin, treonin, D-glükóz-amin-sav) rézkomplexeinek oxidatív dezaminálódássebességét és stabilitását tanulmányoztam különböző nátrium-hidroxid-koncentrációknál. Megállapítottam, hogy az α-helyzetű aminocsoportot tartalmazó monoamino-monokarbonsavak és dikarbonsavak rézkomplexeinek stabilitása és ezzel összefüggésben oxidálhatósága a lúgkoncentrációval jelentékenyen változik, általában meghatározott nátrium-hidroxid-koncentrációknál dezaminálódássebességi maximum mutatkozik. Ezek a viszonyok komplexszerkezeti változásokkal értelmezhetők.

A β-illetve γ-helyzetű aminocsoportot tartalmazó aminosavaknál réz jelenlétében csak töményebb lúgos közegben figyelhető meg számottevő ammóniafelszabadulás. Az oxi-aminosavak a lúgkoncentrációtól függetlenül általában stabilis komplexeket képeznek, melyeknél az oxidatív dezaminálódás szempontjából kitüntetett lúgkoncentrációkat nem lehet megállapítani.

Über die Metallkomplexen von Aminosäuren, VI. *J. Nyilasi*

Es wurde die oxydative Desaminationsgeschwindigkeit und Stabilität der Monoamino-monocarbonsäuren (Glycocoll, α-Alanin, β-Alanin, γ-Aminobuttersäure, Valin, Leucin), Monoamino-dicarbonsäuren (Asparaginsäure, Glutaminsäure) und Oxyaminosäuren (Serin, Threonin, D-Glycosaminsäure) bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die Stabilität und in Zusammenhang damit die Oxydierbarkeit der Kupferkomplexe von α-NH_2-Gruppen enthaltenden Monoamino-monocarbonsäuren und Monoamino-dicarbonsäuren sich mit der Laugenkonzentration bedeutend verändert, und im allgemeinen bei gegebenen NaOH-Konzentrationen ein Maximum der Desaminationsgeschwindigkeit auftritt. Diese Erscheinungen können durch Veränderungen in der Struktur des Komplexes gedeutet werden.

Bei den Aminosäuren, welche β- bzw. γ-NH_2-Gruppen enthalten, konnte in Gegenwart von Kupfer nur bei größeren Laugenkonzentrationen eine merkbare Entwicklung von Ammonia beobachtet werden. Oxyaminosäuren bilden unabhänging von der Laugenkonzentration, stabile Komplexe, bei welchen die oxydative Desamination bedeutend ist.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános- és Szervetlen-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. I. 22.

A Schiff-bázisok elnyelési színképében fellépő oldószerhatásról, I.

Vizsgálatok szerves oldószerelegyekben

NAGY PÁL

Ismeretes, hogy alkoholos közegben azoknak az aromás Schiff-bázisoknak az elnyelési színképében, amelyek az aldehidgyűrűn orto- vagy para-helyzetben hidroxilgyököt tartalmaznak, egy sávval több jelenik meg, más Schiff-bázisokhoz viszonyítva[1, 2]. Ez a sáv, melynek intenzitása a többinél alacsonyabb, 400—500 mμ között lép fel. *Tsuchida* és *Tsumaki* 2-oxi-benzál-anilinnél és származékainál figyelték meg a fenti jelenséget és az orto-helyzetű hidroxilgyök és az azometincsoport nitrogénje között kialakuló intramolekuláris hidrogénhídkötéshez rendelték. *Kiss*, *Bácskai* és *Varga* 4-oxi-benzál-anilinnál és származékainál az elsáv megjelenésének értelmezésére kinoidális és benzoidális mezomer rendszer kialakulását tételezik fel. *Híres*[3, 4, 5] különböző alkoholokban, dioxánban, etiléterben és különböző etanolkoncentrációjú benzin—etanol-elegyben vizsgálta a jelenséget. Megállapította, hogy apoláris oldószerekben a nevezett sáv nem jelenik meg, vagy csak igen alacsony intenzitással. Poláris oldószerekben is megszűnik, ha a Schiff-bázis aldehidgyűrűjén orto- vagy para-helyzetben levő hidroxilcsoportot éteresítjük.

A Schiff-bázisok alkoholos oldatában tapasztalható oldószerhatás fokozott mértékben jelentkezik víztartalmú oldószerelegyekben[6]. Az alkoholos közegben megjelenő sáv helyzete a különböző összetételű oldószerekben lényegében változatlan, intenzitása azonban a vízkoncentráció emelésével gyorsan növekszik.

Etanol—benzin-elegyben a sávintenzitás a poláris komponens koncentrációjával arányos. *Híres* szerint a következő összefüggés érvényes:

$$\log \varepsilon = \log a + n \log [C_2H_5{-}OH] \qquad (1)$$

$$\varepsilon = a\,[C_2H_5{-}OH]^n$$

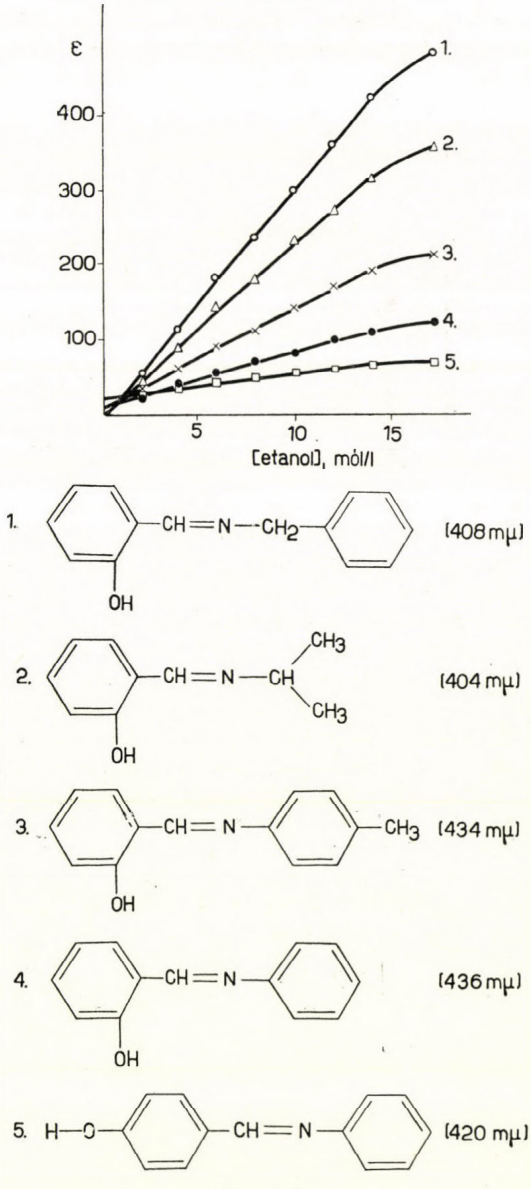
ahol ε a mért moláris extinkciós koefficiens, a és n a feloldott anyagtól és az oldószertől függő állandók. Ezek alapján *Híres* és *Hackl*[7] a Schiff-bázis és az oldószer egymásrahatásából olyan hidrogénhídkötésű asszociátum keletkezését tételezik fel, melyben mind a bázisnak, mind az alkoholmolekulának a hidroxilcsoportja játszik szerepet.

Figyelembe véve, hogy a különböző etanolkoncentrációjú etanol—benzin-elegyekben meghatározott elnyelési görbék többé-kevésbé állandó metszésponttal rendelkeznek, a folyamatot a következő egyensúlyi sémával jellemzik:

$$A + m\,C_2H_5OH \rightleftarrows A\,(C_2H_5{-}OH)_m \qquad (2)$$

$$K = \frac{[A(C_2H_5OH)_m]}{[A]\,[C_2H_5{-}OH]^m} \qquad (3)$$

Miután tiszta etanolban az asszociáció feltehetően teljes, kiszámítható az asszociátum moláris extinkciós koefficiense és így az asszociátum



1. ábra

Néhány Schiff-bázis etanol—benzin-elegyben mért elsávmaximumának moláris extinkciós koefficiense az etanolkoncentráció függvényében

[2] *R. Tsuchida, T. Tsumaki :* Bull. Soc. Japán, *13.* 537. 1938.

[2] *Kiss A., Bácskai G., Varga E. :* Acta Chem et Phys. Szeged, *1.* 155. 1943.

[3] *Híres J. :* Acta Phys. et Chem. Szeged, *4.* 122. 1958.

[4] *Híres J. :* Kandidátusi értekezés Szeged, 1959.

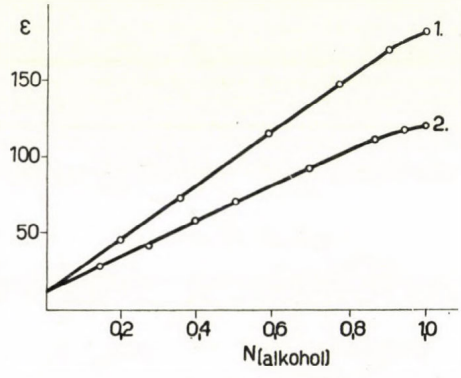
[5] *Híres J.* és *Nagy P.:* Szegedi Ped. Főisk. Évk., 183. 1960.

[6] *Nagy P. :* Szegedi Ped. Főisk. Évk., 185. 1961.

[7] *Híres J., Hackl L. :* Acta Phys. et Chem. Szeged, *5.* 19. 1959.

mindenkori koncentrációja. Az m értéke grafikusan határozható meg, azonban a tapasztalat szerint nem független az alkoholkoncentrációtól. Konstans báziskoncentráció mellett növelve az alkoholkoncentrációt, m értéke emelkedik.

A fentiektől némileg eltérő összefüggésekhez jutunk, ha kiindulásul a mért extinkcióértékeket az alkoholkoncentráció függvényében tekintjük (a logaritmikus ábrázolással szemben). Az 1. ábrán (részben *Híres* adatai szerint) néhány Schiff-bázis benzin—etanol-elegyben meghatározott elsávjának moláris extinkciós koefficienseit tüntettem fel az alkoholkoncentráció függvényében. Az adatok az elsáv maximumára vonatkoznak. Mint látható, a sávintenzitás mintegy 80% alkoholkoncentrációig lineárisan változik az oldószer összetételével. Ez a linearitás a (3) egyenletből nem következik. 80%-nál nagyobb alkoholkoncentrációnál a görbék fokozatosan elhajlanak, összhangban azzal a feltevéssel, hogy tiszta alkoholban a bázis és az oldószer közötti asszociáció teljes. Hasonlóak a viszonyok más oldószerek esetében is. A 2. ábra 2-oxi-benzál-anilinnak



2. ábra

A 436 mμ-nál mért moláris extinkciós koefficiensek, az alkohol móltörtjének függvényében
1. Metanol—benzol-elegy
2. Etanol—benzol-elegy

benzol—etanol- és benzol—metanol-elegyben mért extinkciós koefficienseit tünteti fel az oldószer móltörtjének függvényében. A fentiek alapján a nevezett oldószerelegyek bármely összetételénél a Schiff-bázis elsávjának extinkciója a következő összefüggéssel adható meg:

$$\varepsilon_E\,[BE] + [B_0 - BE]\,\varepsilon_B = \varepsilon[B_0] \qquad (4)$$

ahol ε az elegyben ε_E, ε_B etanolban, illetve benzinben vagy benzolban mért moláris extinkciós koefficiens, $[B_0]$ a bázis kiindulási, [BE] az etanollal asszociált bázis koncentrációja. Ezen összefüggés felhasználásával a [BE] asszociátum mindenkori koncentrációja kiszámítható.

Ha állandó oldószerösszetétel mellett változtatjuk a bázis koncentrációját, az elegy moláris extinkciós koefficiense a mért mintegy 10^{-2}—10^{-5} mól/l koncentrációintervallumban észrevehetően nem változik. A (3) egyenlet szerint ez konstans m értékkel lehetséges.

A fenti kísérleti tapasztalatokat formálisan jól lehet tárgyalni az adszorpciós folyamatokra érvényes összefüggésekkel. Miután a szokásos értelembe vett adszorpció felülettel rendelkező részecskék hiányában ez esetben nem lehetséges, nem tudjuk, hogy az oldószerhatás milyen mechanizmusával értelmezhető ezen összefüggések érvényessége. A kérdés tisztázására vonatkozó vizsgálatok folyamatban vannak. Ha a bázis az „adszorbens", akkor a

$$\text{„fajlagos adszorpció"} = \chi = \frac{\text{„adszorbeált etanol"}}{B_0}$$

Feltételezve, hogy egy bázismolekula egy etanolmolekulát „adszorbeál",

$$\text{„[adszorbeált etanol]"} = [BE]$$

és az „adszorpciós izoterma"

$$\chi = \frac{[BE]}{[B_0]} = k\,([E] - [BE])^n \qquad (5)$$

ahol [E] az oldószer etanolkoncentrációját jelenti. Azonban [BE] a jobb oldalon elhanyagolható, mivel $[BE] \ll [E]$, s így

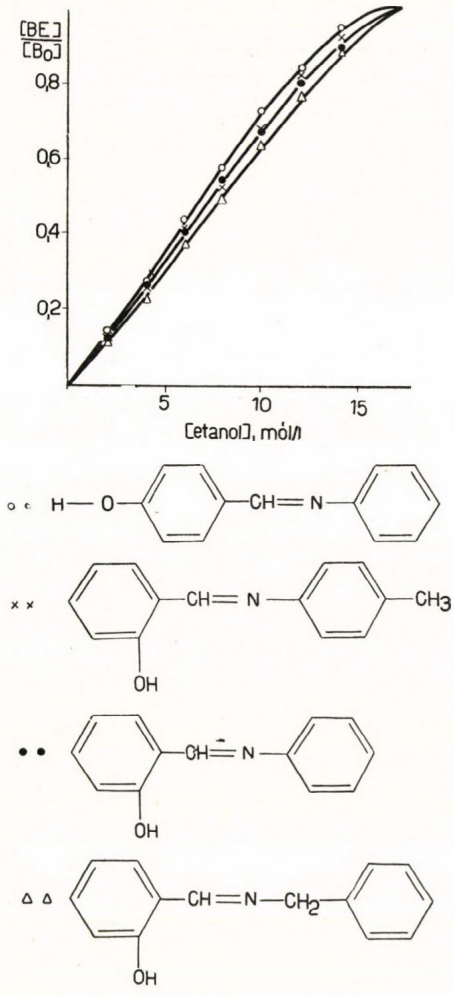
$$\frac{[BE]}{[B_0]} = k\,[E]^n \qquad (6)$$

Mint az 1. és 2. ábra alapján várható, χ az alkoholkoncentráció függvényében ábrázolva egyenest ad, melytől lényegében csak a tiszta etanolban mért adatok térnek el. Így $n = 1$ és

$$\frac{[BE]}{[B_0]} = k[E] \qquad (7)$$

E kifejezés összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy az elsáv moláris extinkciós koefficiense konstans oldószerösszetétel esetén, független a bázis koncentrációjától. Ha ugyanis [E] = konst., a fenti egyenletek alapján χ mindaddig változatlan, míg fennáll a $[BE] \ll [E]$ feltétel. Ez pedig a mintegy 10^{-2}—10^{-5} mól/l koncentrációjú oldatokban — melyeknek mérése a szokásos rétegvastagságok alkalmazásával lehetséges — mindig fennáll.

Érdekes, hogy a „fajlagos adszorpciót" az alkoholkoncentráció függvényében ábrázolva, a nyert egyenesek iránytangense, vagyis a (7) egyenlet k állandója a legkülönbözőbb Schiff-bázisokra közel azonos, mint ahogy az a 3. ábrán látható. Ebből arra lehetne következtetni, hogy az „adszorpciós" kölcsönhatás a bázismolekulák egy adott csoportjánál következik be, amelyre a molekula többi részének nincs lényeges hatása. Ezzel viszont látszólag ellentétes az a tapasztalat, hogy a molekulában levő szubsztituensek helyüktől és jellegüktől függően, lényegesen megváltoztatják az elsáv intenzitását. Így például a 2-oxi-benzál-2′-oxi-anilin 436 mμ-nál mért moláris extinkciós koefficiense több, mint tízszer nagyobb a 2-oxi-benzál-anilinre meghatározott értéknél.



3. ábra
Etanol „fajlagos adszorpciója" néhány Schiff-bázishoz etanol—benzol-elegyben, az etanolkoncentráció függvényében

Megvizsgáltam néhány Schiff-bázisnál az elősáv kialakulását poláris oldószerek — például metanol—etanol elegyében is. Ilyenkor az előző elképzelés szerint kétfajta bázis—oldószer asszociátum lesz jelen, melyeknek koncentrációja a (4) egyenlettel kiszámítható, figyelembe véve, hogy

$$[BE] + [BM] = [B_0]$$

ahol [BE] az etil-, [BM] a metilalkohollal asszociált bázismolekulák koncentrációját jelenti. A 4. ábrán 2-oxi-benzál-anilinre metanol—etanol-elegyben 436 mμ-nál mért moláris extinkciós koefficienseket tüntettem fel a metanol móltörtjének függvényében. Tartalmazza az ábra a BE és BM molekulák (4) alapján számított koncentrációit is, a metilalkohol móltörtjének függvényében. (Ezek a görbék teljesen azonosak az olyan elegyekre vonatkozó adszorpciós görbékkel, amelyeknél a két adszorbeálódó komponens nem lép egymással kölcsönhatásba). A görbék menetéből látható, hogy az etanol nagyobb mértékben asszociálódik a bázishoz, mint a metanol. A kétfajta asszociátum és az oldószerek egyensúlyi rendszert alkotnak, amely mindkét oldószer irányából elérhető. Az egyensúlyi állapot, amely pillanatszerűen beáll, a következő folyamattal jellemezhető:

$$[BE] + [M] \rightleftarrows [BM] + [E]$$

$$K = \frac{[BM]\,[E]}{[BE]\,[M]} \qquad (8)$$

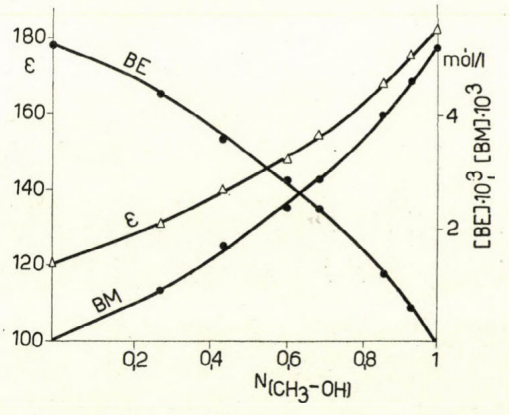
Miután [BE] és [BM] sokkal kisebb mint az oldószerek koncentrációja, [E] és [M] helyett a kiindulási etanol-, illetve metanolkoncentrációval lehet számolni. A 2-oxi-benzál-anilinre metanol—etanol-elegyben a (8) alapján számolt egyensúlyi állandók az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

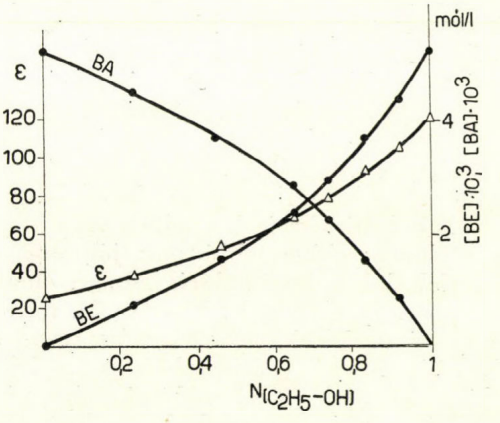
$[B_0] = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mól/l

[M], móltört	[BM], mól/l	K
0,265	$8{,}70 \cdot 10^{-4}$	0,557
0,436	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$	0,601
0,600	$2{,}35 \cdot 10^{-3}$	0,550
0,684	$2{,}85 \cdot 10^{-3}$	0,560
0,852	$4{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,578
0,930	$4{,}62 \cdot 10^{-3}$	0,600
	Átlag:	0,574

A 2-oxi-benzál-anilinre etanol—aceton-elegyben meghatározott elősávintenzitásokat és a keletkező asszociátumok koncentrációját az etanol móltörtjének függvényében az 5. ábrán tüntettem fel.



4. ábra
A 436 mμ-nál mért moláris extinkciós koefficiens, BE és BM koncentrációja a metanol móltörtjének függvényében $[B_0] = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mól/l



5. ábra
A 436 mμ-nál mért moláris extinkciós koefficiens, BA és BE koncentrációja az etanol móltörtjének függvényében $[B_0] = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mól/l

2. táblázat

$[B_0] = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mól/l

[E], móltört	[BE], mól/l	K
0,240	$6{,}94 \cdot 10^{-4}$	2,04
0,457	$1{,}54 \cdot 10^{-3}$	2,00
0,653	$2{,}63 \cdot 10^{-3}$	2,25
0,746	$2{,}97 \cdot 10^{-3}$	2,21
0,835	$3{,}70 \cdot 10^{-3}$	2,04
0,920	$4{,}35 \cdot 10^{-3}$	2,23
	Átlag:	2,13

Az egyensúlyi állandókat, melyeket a következő séma szerint számítottam

$$[BE] + [A] \rightleftarrows [BA] + [E]$$

$$K = \frac{[BA]\,[E]}{[BE]\,[A]} \qquad (9)$$

— ahol [A] az aceton, [BA] az acetonnal asszociált bázismolekulák koncentrációját jelenti —, a 2. táblázat tartalmazza.

A fentiek szerint, az aceton szintén részt vesz az asszociációban, s mint látható az etanolnál lényegesen nagyobb mértékben. A bázis—oldószer asszociátumok hidrogénhídkötéssel való értelmezése nem zárja ki ennek lehetőségét, (a Schiff-bázis aldehidgyűrűjén orto- vagy para-helyzetben hidroxilcsoport van) mégis — feltehetően az alacsony moláris extinkciós koefficiens miatt — az eddigi vizsgálatok nem adnak erről számot.

A 4. és 5. ábra alapján a vizsgált oldószerek a következő csökkenő sorban asszociálódnak a bázismolekulákkal:

aceton > etanol > metanol

Éppen ellentétes ezzel az a sávintenzitás, amely az egyes oldószerekben kialakul. Így ha a 2-oxi-benzál-anilin acetonos oldatában 436 mμ-nál mért moláris extinkciós koefficienst egynek vesszük, akkor az etanolban, metanolban mért érték 5, illetve 7,6. Ez az arány hasonló a dielektromos állandók arányához. Tehát a kevésbé poláris oldószermolekulák aránylag nagy valószínűséggel kapcsolódnak a bázismolekulákhoz, de ez az asszociáció kevéssé befolyásolja a molekula elektronrendszerét, s így a kialakult elősáv-intenzitás alacsony. Ezzel szemben minél polárisabb az oldószermolekula, annál kisebb mértékben tud asszociálódni a bázishoz, azonban a létrejött asszociált molekula elektrongerjesztésének valószínűsége — az elősávnak megfelelő hullámhosszúságú fénnyel — lényegesen megnő, vagyis nagy a sáv fajlagos intenzitása. E megállapítások összhangban vannak azzal a tapasztalattal, hogy a vizsgált aromás Schiff-bázisok apoláris vagy közepesen poláris oldószerekben oldódnak jól, míg vízben — a molekulában levő poláris csoport ellenére — nem, vagy alig oldódnak. Ennek oka feltehetően az, hogy a molekula apoláris része erős taszító hatást fejt ki a poláris oldószer molekuláira, így kicsi az asszociáció valószínűsége, és kicsi az oldékonyság is. A molekulában levő szubsztituensek jellege és helye befolyásolja az oldékonyságot, így hasonló hatás várható az oldószermolekulák asszociációjával kapcsolatban is.

3. táblázat

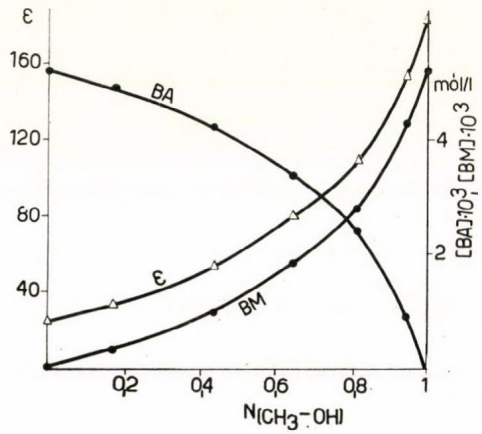
$[B_0] = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mól/l

[M], móltört	[BM], mól/l	K
0,171	$2{,}95 \cdot 10^{-4}$	0,291
0,438	$9{,}55 \cdot 10^{-4}$	0,288
0,643	$1{,}83 \cdot 10^{-4}$	0,301
0,810	$2{,}81 \cdot 10^{-4}$	0,276
0,943	$4{,}30 \cdot 10^{-4}$	0,289
	Átlag:	0,289

A (8), (9) egyenlet, illetve az 1. és 2. táblázat átlagának hányadosát képezve a következő kifejezés nyerhető:

$$K = \frac{[BM]\,[A]}{[BA]\,[M]} = 0{,}270 \qquad (10)$$

amely azonos a metanol—aceton-elegyben oldott bázisra felírható egyensúlyi állandóval. A kísérleti eredményeket a 6. ábra és a 3. táblázat tünteti fel.



6. ábra

A 436 mμ-nál mért moláris extinkciós koefficiens, BA és BM koncentrációja a metanol móltörtjének függvényében $[B_0] = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ mól/l

Mint látható, a számított és kísérletileg talált egyensúlyi állandók egyezése kielégítő, amiből arra lehet következtetni, hogy valamely oldószer adott Schiff-bázisra vonatkozó asszociálódó képessége konstans érték, melyet más oldószerrel való elegyítéskor is megtart. Oldószerelegyek esetén ezen konstans értékek viszonya határozza meg, hogy az oldatban levő bázis hányad része fog asszociálódni az egyik, illetve a másik oldószer molekuláival.

A fentiekhez hasonló eredményeket nyertem 2-oxi-benzál-4′-oxi-anilin vizsgálatával, amely a 2-oxi-benzál-anilinhez viszonyítva jobban oldódik poláris oldószerekben. A számított egyensúlyi állandók átlagértékét, melyeket a (8), (9), (10) egyenleteknek megfelelően számoltam, a 4. táblázatban tüntettem fel.

Metanol—etanol-elegyben az egyensúlyi állandó értéke emelkedett, a 2-oxi-benzál-anilinre mért értékhez viszonyítva, ami valószínűleg a bázis anilingyűrűjén para-helyzetben levő hidroxilcso-

4. táblázat

$K_{(átlag)}$		
metanol—etanol-elegyben	etanol—aceton-elegyben	metanol—aceton-elegyben
0,707	2,73	0,283

port polarizáló hatására vezethető vissza. Nem sikerült viszont értelmezni az aceton asszociálódó képességének növekedését, amely az aceton—etanol-elegyben mért egyensúlyi állandó növekedéséből állapítható meg. A 4. táblázat első két egyensúlyi állandójának hányadosa ez esetben is megközelítőleg azonos a harmadikkal.

Kísérleti rész

A Schiff-bázisokat a komponensek etanolos oldatának egyszerű összeöntésével állítottam elő, és azokat etanolból többször átkristályosítottam. Az alkalmazott oldószereket a szokásos módon tisztítottam és gondosan víztelenítettem. Extinkció mérésére Beckman DU spektrofotométert és UVIFOT fotométert használtam. A méréseket szobahőmérsékleten végeztem, és az oldatok koncentrációja 10^{-3} mól/l nagyságrendű volt.

Összefoglalás

Az alkalmazott oldószernek Schiff-bázisok elnyelési színképére kifejtett hatását vizsgálta a szerző különböző oldószer elegyekben. A kísérleti eredmények formálisan az adszorpciós folyamatokra érvényes törvényszerűségekkel értelmezhetők úgy, hogy a poláris oldószermolekula „adszorbeálódik" a bázismolekulán. Benzin—etanol-elegyben adszorpciós izotermával analóg összefüggés alkalmazható, melynél $n = 1$ és k a vizsgált bázisoknál közelítőleg azonos. Metanol—etanol-, etanol—aceton-, metanol—aceton-elegyekben az „adszorbeált" és „nemadszorbeált" oldószermolekulák között kicserélődési egyensúly áll fenn, melyre egyensúlyi állandót lehetett meghatározni.

О действии растворителя, появляющемся в адсорпционном спектре баз-Шиффа, I. Йсследования в растворительных смесях. *П. Надь*

Автор исследовал действие применяемого растворителя на абсорбционный сперкт баз-Шиффа в различных смесях растворителей. Опытные результаты с действительными закономерностями понимаются так, что молекула полярного растворителя «абсорбцируется» на молекуле базы. В смеси бензинаэтанола можно применять аналогичную связь с абсорбционным изотермом, где $n = 1$ и k при исследованных базах приблизительно равнозначный. В смесях метанола-этанола, этанола-ацетона, метанола-ацетона между «абсорбированными» и «неабсорбированными» молекулами растворителя состоит обменяющееся равновесие, на которое можно было устанавливать равновесное постоянное.

Szegedi Tanárképző Főiskola Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. I. 28.

Adatok két monóz-hidrazon gyűrűnyitásához

GERECS ÁRPÁD és FÓTI ANDRÁS

Egyik előző közleményünkben beszámoltunk arról, hogy a gyűrűs szerkezetű O-tetraacetil-D-glükóz- vagy az O-triacetil-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon melegen acetilezve nyílt szénláncú O-pentaacetáttá-, illetve O-tetraacetáttá alakul át[1].

Az alábbiakban leírt vizsgálataink révén megállapítottuk, hogy a gyűrű felnyílása acetilezés nélkül is végbemegy már szobahőfokon ecetsavpiridines oldatban. Ezt a reakciót az egy mól kristálymetanolt tartalmazó D-glükóz-, valamint O-triacetil-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon esetében vizsgáltuk meg. Az átalakulás mindkét esetben a forgatóképesség változásával követhető. Erre vonatkozó adatokat az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

0,0998 g D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon 1 mól kristálymetanollal, 5 ml piridin, 5 ml jégecet, 19 C°

Óra	0	4	28	141	191	335	547
α	−0,07°	+0,09°	+0,19°	+0,27°	+0,31°	+0,39°	+0,43°

2. táblázat

0,1000 g O-triacetil-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon, 5 ml piridin, 5 ml jégecet, 23 C°

Óra	0	3	23	47	95	191	263
α	−0,30°	−0,26°	+0,03°	+0,31°	+0,71°	+0,97°	+1,04°

[1] *Gerecs Á., Somogyi L., Kónya A. és Bukovecz M.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *30.* 95. 1962.

A nyílt szénláncú hidrazon képződését úgy igazoltuk, hogy a kívánt mértékű átalakulás elérése után a piridin-ecetsavas reakcióelegyet kb. 0°-ra hűtöttük, ecetsavanhidridet adtunk hozzá, kb. 0°-on állni hagytuk, majd a reakcióelegyből a nyílt szénláncú hidrazon O-acetátját elkülönítettük. Az ilyen körülmények között végrehajtott acetilezésnél a kiindulási vegyületek piranózgyűrűje nem hasad fel[1].

Kísérleti rész

a) 2,00 g egy mól kristálymetanolt tartalmazó D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazont 100 ml piridin és 100 ml jégecet elegyében oldottunk, és az oldatot 7 órán át szobahőmérsékleten állni hagytuk. Ezután kb. 0°-ra hűtöttük az oldatot, 10 ml ecetsavanhidridet adtunk hozzá, és 18 órán át 0°-on tartottuk. Jeges vízre öntve 2,43 g nyerstermék vált ki $[\alpha]_D^{20} = +22{,}8°$ (kloroform). 28 ml metanolból átkristályosítva 1,35 g O-tetraacetil-D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon kristályosodott ki, op. 150°, depressziót autentikus készítménnyel[1] nem ad, $[\alpha]_D^{20} = -1{,}95°$ (kloroform). Az anyalúgból szobahőfokon 48 óra alatt 0,23 g O-pentaacetil-al-D-glükóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon vált ki, op. 114°, depressziót autentikus készítménnyel[1] nem ad, $[\alpha]_D^{20} = +96{,}9°$ (kloroform). Az anyalúg maradéka a fenti két vegyület keveréke.

Hosszabb ideig vagy magasabb hőfokon végzett gyűrűhasítás esetében az alábbi fajlagos forgatóképességű acetilezett nyerstermékeket kaptuk: 12 nap, szobahőmérséklet, $[\alpha]_D^{20} = +60{,}09°$ (kloroform); 36 óra, 40°, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}13°$ (kloroform). Ilyen esetekben, amikor az acetilezett nyerstermékek már lényegesen több pentaacetátot tartalmaznak, a tiszta vegyületek nem különíthetők el egyszeri kristályosítással, mint a fent leírt esetben.

b) 1,00 g O-triacetil-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazont 50 ml piridin és 50 ml jégecet elegyében, oldottuk, és az oldatot 24 órán át 40°-on állni hagytuk. Az a) alatti módon acetilezve (0°, 5 ml ecetsavanhidrid, 16 óra) 1,00 g nyerstermékét kaptunk, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}8°$ (etil-acetát). 150 ml metanolból átkristályosítva 0,72 g O-tetraacetil-al-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon vált ki, op. 167°, depressziót autentikus készítménnyel[1] nem ad, $[\alpha]_D^{20} = +70{,}21°$ (etil-acetát).

Összefoglalás

Szerzők megállapították, hogy a D-glükóz-, valamint az O-triacetil-D-xilóz-2,4-dinitro-fenil-hidrazon piranózgyűrűje piridin-ecetsavas oldatban szobahőmérsékleten felhasad. A reakcióelegyből 0°-on végzett acetilezés után elkülönítették és azonosították a megfelelő nyílt szénláncú O-acetilezett hidrazonokat.

Beiträge zur Ringspaltung zwei Monoshydrazone. *Á. Gerecs* und *A. Fóti*

Es wurde festgestellt, daß in Pyridin-Essigsäure-Lösung bei Zimmertemperatur eine Spaltung des Pyranoseringes von D-Glucose- und O-Triacetyl-D-xylose-2,4-dinitro-phenylhydrazon stattfindet. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach Acetylierung bei etwa 0° die entsprechenden, offenkettigen, O-acetylierten Hydrazone isoliert und identifiziert.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai-Technológiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. I. 29.

Színezékek kivonása élelmiszerekből kvaterner ammóniumvegyületek segítségével és a keletkező vegyületek szerkezetének vizsgálata

SOHÁR PÁLNÉ és SOHÁR PÁL

Az élelmiszerek színezésére szolgáló szintetikus anyagok felhasználását világszerte szigorú egészségügyi rendelkezések szabályozzák. E rendeletek végrehajtásának ellenőrzésére többek között olyan módszerekre is szükség van, melyekkel a legkülönbözőbben színezett élelmiszerek színezéktartalmát lehetőleg egyszerű és gyors eljárással meg lehet határozni. Több próbálkozás történt már ezeket a követelményeket kielégítő módszerek kialakítására. Mind ez ideig azonban általánosan használható eljárást nem találtak.

Az élelmiszerszínezékek meghatározásánál a legnehezebb probléma az élelmiszerekből történő kivonás és izolálás. A felhasznált színezék mennyisége ugyanis többnyire igen kicsi (néhány mg/kg) és a kereskedelmi forgalomban kapható (a gyakorlatban leginkább használatos) szintetikus színezékek ezenkívül csaknem mindig keverékek.

A legelterjedtebb és régóta használatos eljárás szintetikus színezékek élelmiszerekből történő kivonására az ún. gyapjúszálra történő kifestés módszere[1, 2]. Ez azon alapul, hogy a megfelelően előkészített, (szükség esetén pl. pepszinnel elemésztett) élelmiszer megsavanyított oldatába, illetve szuszpenziójába helyezett fehér, zsírtalanított gyapjúszálat a jelenlevő szintetikus színezék megfesti. A gyapjúszálról a színezéket ammóniás fürdőben leoldjuk. A kivonás (kifestés) kétszeri megismétlésével azonosításra (kromatográfiás vizsgálatra) alkalmas, tiszta színezéket kapunk. A módszer alkalmazása mennyiségi meghatározásra körülményes és jelentős színezékveszteséggel járhat.

Az utóbbi időben megkísérelték a színezékek kivonását kvaterner ammóniumvegyületek segít-

[1] *J. Desshusses, P. Desbaumes:* Mitt. Lebensmitteluntersuch., *46*. 15. 1956.

[2] *Mme Saez Lascano Ruiz:* Ann. Fals. Fraundes, *49*. no 571—572. 315. 1956.

[3] *B. Drevon, J. Laur:* Ann. Fals. Fraundes, *52*. 155. 1959.

ségével[3]. Az ilyen anyagok és bizonyos vízben oldható színezékek ugyanis olyan vegyületeket képeznek egymással, melyek vízben kevéssé, szerves oldószerekben viszont jól oldódnak, s így az élelmiszer vizes oldatából (szuszpenziójából) valamely szerves oldószerbe könnyen átrázhatók.

Kvaterner ammónium-vegyület	+	vízben oldódó savas színezék (vagy nátriumsója)	$\rightleftarrows$	szerves oldószerben oldódó vegyület

A kvaterner ammóniumvegyület és színezék között lejátszódó folyamat Auerbach-féle reakcióként ismeretes[4], és az analitikában a kvaterner ammóniumbázisok kimutatására terjedt el[5, 6].

A reakció mechanizmusával több szerző foglalkozott[4, 7, 8] és általában a következő séma szerint képzelik el:

$$2\,\overset{+}{R}\overset{-}{X} + \overset{+}{Na_2}\overset{-}{Y} \rightleftarrows R_2\,Y + 2\,\overset{+}{Na}\overset{-}{X}$$

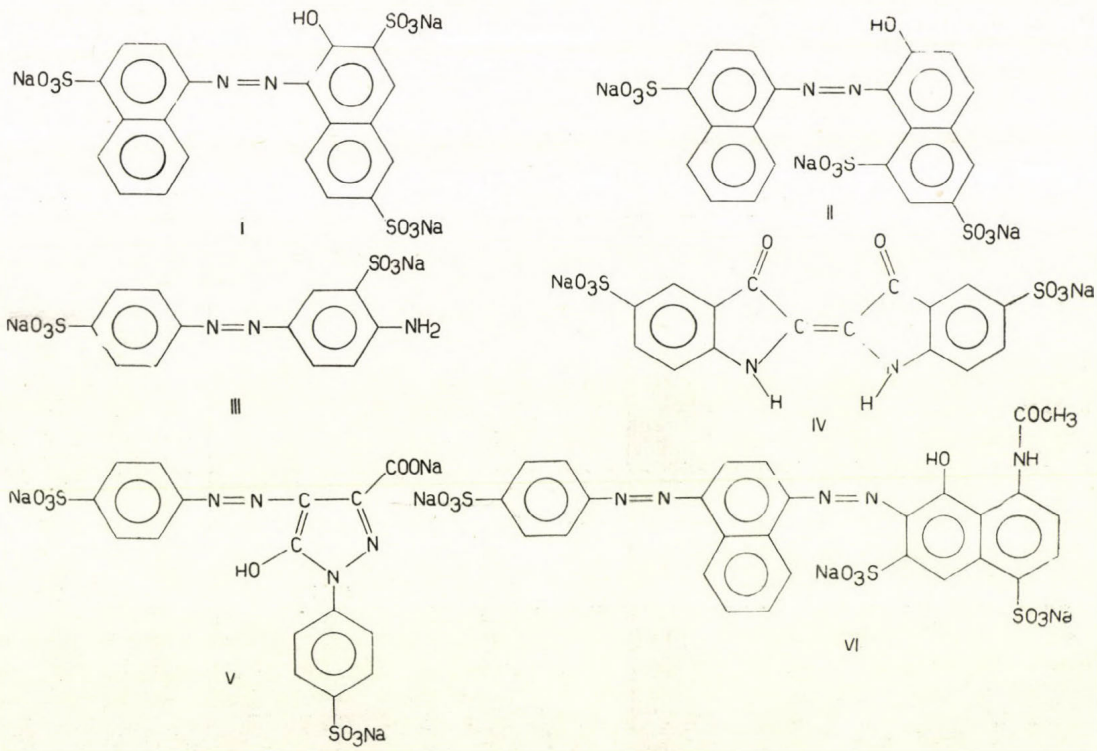
ahol R = a kvaterner ammóniumgyök,
X = valamilyen egyértékű anion,
Y = a színezék anionja.

Drevon és *Laur*[3] behatóan tanulmányozták a színezékek kimutatására szóba jöhető kvaterner ammóniumvegyületeket és a cetil-ciklohexil-dimetil-ammóniumbromidot *(Biocidán)* találták legmegfelelőbbnek. Ezzel a vegyülettel ugyanis minden savas színezék extrahálható a fent leírt módon.

Mivel *Biocidán*-hoz nem tudtunk hozzájutni, saját vizsgálatainkat cetil-trimetil-ammóniumbromiddal (CTMABr) végeztük, jól lehet előre tudtuk, hogy a *Biocidán* hosszabb lipofil lánccal és nagyobb molekulasúllyal rendelkezvén, az extrakcióra alkalmasabb volna.

CTMABr használatánál az előbbi szerzők által leírt módon történő vegyületképzést és extrakciót nem sikerült reprodukálni. Az irodalmi adatok szerint ugyanis a *Biocidán* színezékvegyületek jól oldódnak kloroformban, s így a vizes fázisból könnyen kivonhatók. A CTMABr-színezék vegyületek azonban kloroformban csak kevéssé oldódnak, ezért kivonásuk ezzel az oldószerrel mennyiségileg nem hajtható végre. Alkalmas oldószer kiválasztása céljából egy sor különböző polaritású, vízzel nem keveredő oldószert próbáltunk ki, és azt találtuk, hogy valamennyi Magyarországon engedélyzett élelmiszerszínezék *(Amaranth, Neukokcin, Savsárga, Indigókarmin, Tartrazin és Brillantfekete* l.[9]) CTMABr-dal képezett vegyülete alkoholokban (amil-, kapril-), illetve diklór-metán—propanol 5 : 2 arányú keverékében jól oldódik, és így a vizes fázisból kivonható.

Vizsgálataink folyamán azt tapasztaltuk, hogy a színezékek kvaterner ammóniumsóval alkotott



I: Amaranth, II: Neukokcin, III: Savsárga, IV: Indigókarmin, V: Tartrazin, VI: Brillantfekete BN

[4] *M. E. Auerbach* Anal. Chem., *15*. 492. 1943.; *16*. 739. 1944.
[5] *I. Garcia, J. Courbe:* Chim. Anlyt., *38*, 412. 1956.
[6] *J. Pien, J. M. Desirant, Mme Rochelle:* Ann. Fals. Fraundes, *44*. 290. 1951.
[7] *E. C. Colichmann:* J. Amer. Chem. Soc, *72*. 1834. 1950.
[8] *P. Mukerjee, K. J. Mysels:* J. Amer. Chem. Soc., *77*. 2937. 1955.
[9] 3/1962/IV. 28/Eü. M. sz. rendelet.

vegyülete hőérzékeny, hosszabb kromatográfiás vizsgálat során részben elbomlik.

Megállapítottuk azt is, hogy nemcsak savas, hanem semleges, sőt kifejezetten bázikus színezékek (mint pl. *Malachitzöld)* is extrahálhatók a fenti módon. Kézenfekvőnek látszott tehát, hogy a vegyületképződés — előző szerzők elképzeléseivel ellentétben — nem a színezékek savas csoportjain, hanem a molekula valamelyik másik aktív helyén történik.

A kérdés tisztázására megvizsgáltuk a CTMABr, a Magyarországon engedélyezett élelmiszerszínezékek (I—VI képletek), valamint a belőlük képződő szerves oldószerben oldódó vegyületek infravörös színképét. A felvételek szilárd fázisban (kálium-bromid-pasztilla) UR-10 spektrométeren történtek.

Az infravörös színképekből az alábbiak állapíthatók meg: A CTMABr színképében (1. ábra) 3020 cm-nél egy éles, erős sáv jelentkezik, mely jellemző az $—N^+(CH_3)_3$-csoportra és jól elkülönül a cetilgyök CH_3- illetve CH_2-csoportjainak aszimmetrikus és szimmetrikus CH-vegyértékrezgési sávjaitól, melyek rendre 2950, 2920, illetve 2870 és 2850 cm-nél foglalnak helyet.

A *színezékek* színképe az irodalomból ismert[10], ezért ezek elemzésére nem térünk ki.

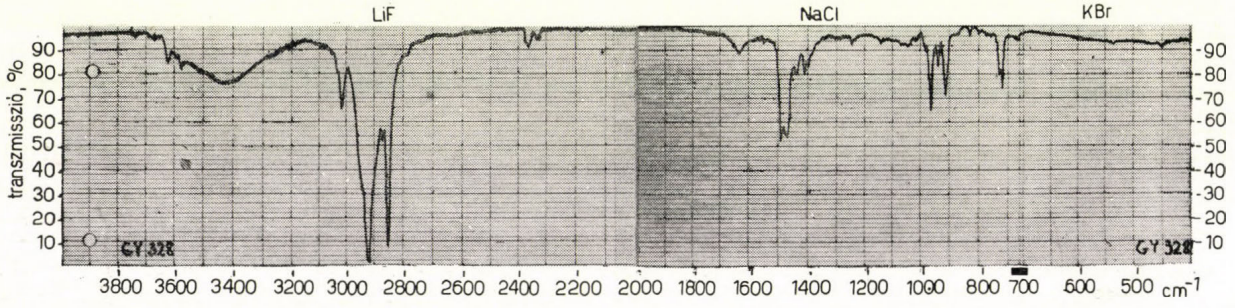
A színezékek CTMABr-dal képezett *származékainak* spektruma szisztematikus eltérést mutat az eredeti színezékekéhez viszonyítva. A felvetett probléma szempontjából legfontosabbak a következők:

1. A 3020 cm-es sáv a CTMABr-dal képződő vegyületekben magasabb frekvenciájú és diffúzzá válik. (Az 1. ábrán igen éles.)

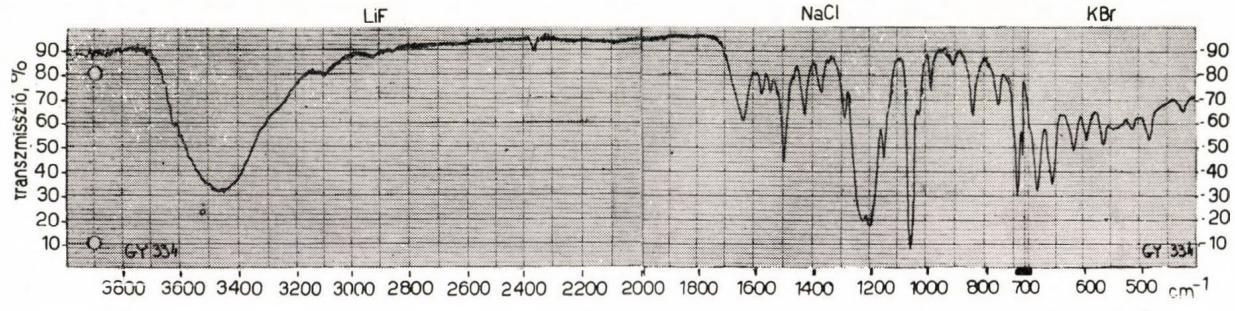
2. A származékok spektrumaiban megváltoznak az SO_3Na-, OH-, és NH-sávok is az eredeti színezékekéhez viszonyítva.

Egyébként a származékok színképe a két komponens (színezék és CTMABr) sávjainak szuperpozíciója.

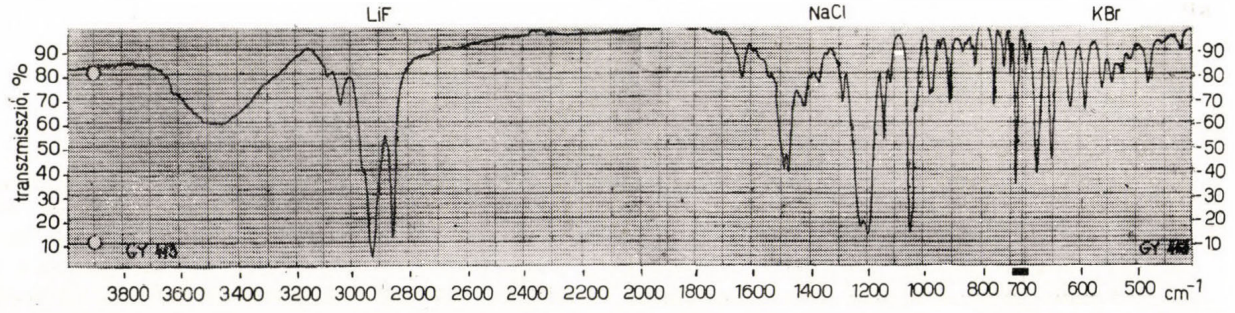
Fentiek illusztrálására bemutatjuk a neukokcin (2. ábra), a Neukokcin—CTMABr-származék (3. ábra), az Indigokarmin (4. ábra) mint az egyetlen



1. ábra

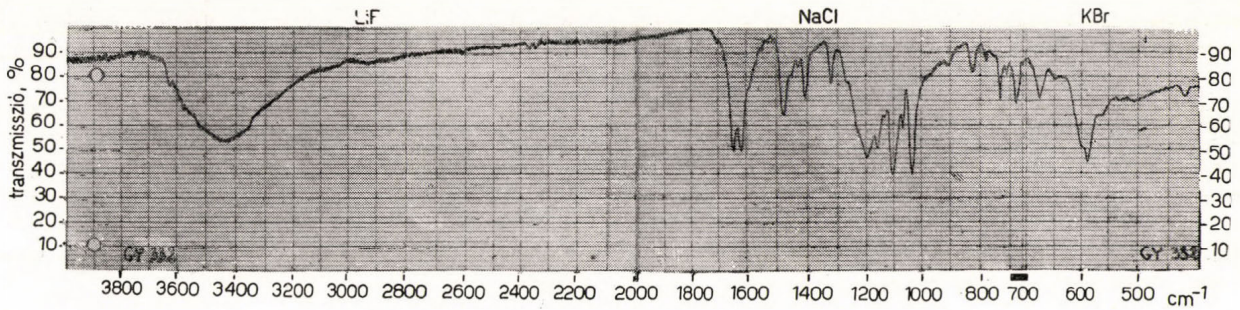


2. ábra

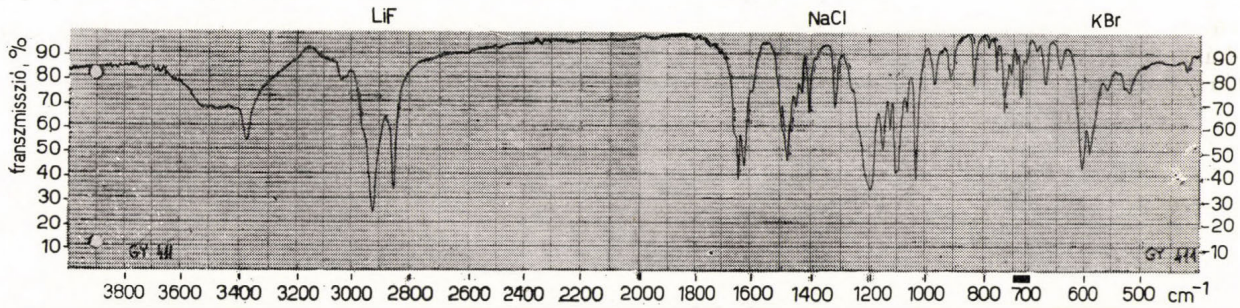


3. ábra

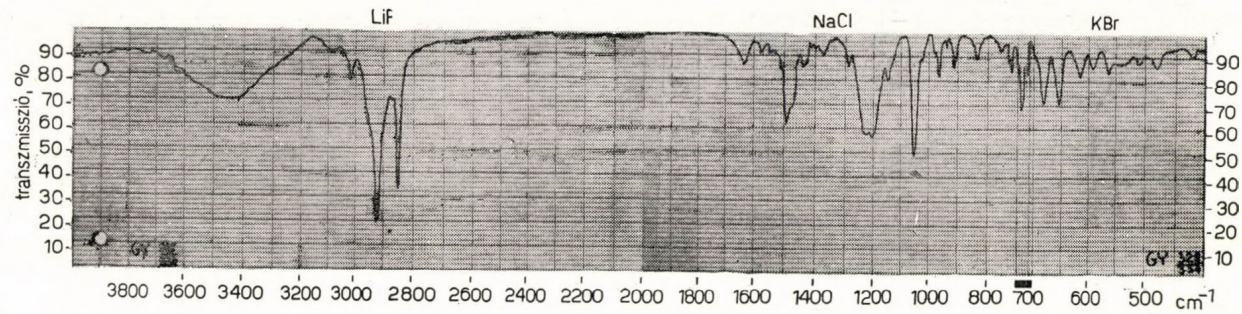
[10] D. F. G. Mitteilung 8(1956)



4. ábra



5. ábra



6. ábra

engedélyezett nem azoszínezék és az Indigokarmin—CTMABr-származék (5. ábra) infravörös színképét.

Annak ellenőrzésére, hogy a CTMABr-dos származékoknál nem csupán anyagkeverékről van szó, mely esetben intermolekuláris asszociációk okozhatnak kisebb színképváltozásokat, szilárd fázisban összekevertük a Neukokcin és CTMABr ekvimoláris mennyiségeit, s felvettük ezen keverékből készült pasztilla spektrumát is (6. ábra). Ennél a felvételnél az 1. és 2. pontban leírt változásokat nem lehetett regisztrálni.

Fentiek alapján a színezékek és kvaterner ammóniumvegyületek között lejátszódó reakció mechanizmusa az alábbiak szerint képzelhető el:

Egy kvaterner ammóniumvegyület $[N^+(Q)_4 + X^-]$ pozitív töltésű nitrogénje és a színezékmolekula egy alkalmas kötetlen elektronpárokkal rendelkező atomja (*A*) pl. azocsoport nitrogénje vagy karbonilos oxigén, között datív koordináció létesül (a szulfonsavcsoport oxigénje nem jöhet számításba, mivel pozitív karaktere miatt nem lehet elektrondonor):

$$R-\bar{A}+\overset{\oplus}{N}(Q)_4+\overset{\ominus}{X} \longrightarrow R-\overset{\oplus}{A}-N(Q)_4+\overset{\ominus}{X}$$

VII

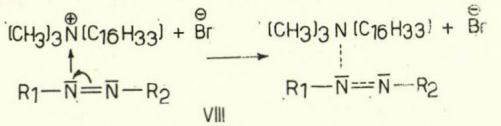
Ezért a kvaterner nitrogénatom, s a rajta levő alkilcsoportok körül feldúsul az elektronfelhő, s a pozitív töltés a színezékmolekulára vándorol. Ennek eredményeképpen a CH-vegyértékrezgés frekvenciája eltolódik a magasabb energiák felé. Mivel a koordinációs kapcsolat laza, nem egyértelmű, az eltolódás mértéke változó, s ez a sáv difúzzá válik (l. az 1. pontban leírtakat).

Ugyanakkor a pozitivitás miatt (a színezékmolekula elektronokban elszegényedik) elektronszívás lép fel, s ennek következtében az OH- és NH-kötések fellazulnak, megnövekszik hidrogénhídképző hajlamuk, ezért intermolekuláris asszociációk jönnek létre egymás közt, illetve az $-SO_3Na$-csoportokkal, s ez az említett atomcsoportok sávjainak megváltozását eredményezi e vegyületek színképében (l. 2. pontot).

A színképekből tehát megállapítható, hogy a kvaterner nitrogénatom és a színezék valamely

kötetlen elektronnal rendelkező elektrondonor atomja között koordinációs kapcsolat alakul ki, azaz a két molekula *komplexet* alkot (VII képlet).

Ez magyarázatul szolgál arra a korábbi megfigyelésünkre, hogy a színezékkomplexek melegítés hatására vagy kromatografálás közben többékevésbé elbomlottak, de a különböző bomlástermékek nem voltak azonosak az eredeti színezékekkel. Ha ugyanis felírjuk a komplexképződés menetét pl. egy azocsoportra:



VIII

jól látható, hogy az N=N kettős kötés a komplexben fellazul (a kvaterner nitrogén elektronszívása miatt), s így érthető, hogy az ilyen vegyületek labilisabbak az eredeti színezékmolekulánál, és könnyen elbomlanak.

Igen érdekes, hogy az Amaranth (I képlet) és Neukokcin (II képlet) melyek csak egy SO_3Na-csoport *helyzetében* különböznek egymástól, komplexeik színképében lényeges eltérést mutatnak. (A Neukokcin sokkal stabilabb komplexet képez, mint az Amaranth.) Ez döntő bizonyítéka annak, hogy nem az $-SO_3Na$-csoport a komplexképző, mivel mindkét anyagban 3—3 ilyen csoport lévén, nem volna szabad az említett különbségnek mutatkoznia. Az eltérés valószínű oka az, hogy az Amaranth-ban az azocsoporthoz meta-helyzetben levő $-SO_3Na$-szubsztituens erős negatív induktív effektusa miatt nagymértékben csökken az azocsoport komplexképző hajlama.

Az N=N kettős kötés sávja az infravörös spektrumban igen gyenge, ezért ennek változásait nem lehet megfigyelni, azonban fenti alátámasztásához elegendőek a vázolt mechanizmus bizonyításához.

Fenti reakciómechanizmus igazolására a vizes fázisból elválasztott komplex szerves oldószeres oldatához fenil-nitrozo-hidroxil-amin ammóniumsójának [$C_6H_5-N(ONH_4)NO$], azaz kupferronnak vizes oldatát adtuk. Elképzelésünk szerint a kupferronban levő nitrozocsoport szabad elektronpárja a színezék azo-, illetve karbonilcsoportjainál reakcióképesebb lévén, hajlamosabb az előzőekben vázolt szerkezetű komplex képzésére, mint a színezékek. Azt vártuk tehát, hogy ily módon a komplexből sikerül az eredeti színezékeket (vizes oldatban) visszakapni. Kísérletünk a várakozásnak megfelelő eredménnyel járt: a komplex szerves oldószeres oldatát vizes kupferronoldattal összerázva, a színezékek kvantitatíve a vizes fázisba mentek át, és különböző oldószerkeverékekben végzett kromatográfiás vizsgálattal az eredeti színezékekkel voltak azonosíthatók.

Az előzőekben leírtak szerint a szerkezetbizonyításnál követett vizsgálat menete módot ad a színezékek mennyiségi meghatározására is. 5—30 gamma/ml koncentrációjú vizes színezékoldatokkal a komplexképzés, extrahálás és kupferronos visszaalakítás után a színezékek 95%-át sikerült visszanyerni a kolorimetriás, illetve spektrofotometriás ellenőrző vizsgálatok eredménye szerint.

Összefoglalás

Cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr) és az élelmiszerek, illetve italok színezésére Magyarországon használatos színezékek olyan vegyületeket képeznek egymással, melyek vízben nem (vagy csak nagyon kevéssé), szerves oldószerekben azonban jól oldódnak. Ezáltal a színezékek az élelmiszerekből és italokból mennyiségileg kivonhatók.

Infravörös színképvizsgálatok segítségével megállapítást nyert, hogy a keletkező vegyületek komplexszerkezetűek, a koordináció a színezékmolekulák azo-, illetve karbonilcsoportja és a kvaterner nitrogén között alakul ki. A komplexek kupferronnal megbonthatók, és így a színezékek komplexképzés és extrahálás után eredeti állapotukba visszaalakíthatók és a szokásos eljárásokkal meghatározhatók.

Ezúttal mondunk köszönetet *Cieleszky Vilmos* kandidátusnak munkánk figyelemmel kíséréséért és jóindulatú támogatásáért.

Extrahierung von Farbstoffen aus Lebensmitteln, mittels quaternärer Ammoniumverbindungen. Untersuchung der Struktur der gebildeten Verbindungen. *J. Sohár* und *P. Sohár*

Cetil-trimethyl-ammoniumbromid (CTMABr) bildet mit den in Ungarn zur Färbung der Lebensmittel verwendeten Farbstoffen in Wasser unlösliche (oder nur wenig lösliche), in organischen Lösungsmitteln jedoch gut lösliche Verbindungen. Demnach können diese Farbstoffe aus Lebensmitteln und Getränken quantitativ extrahiert werden.

Mittels Untersuchung der Infrarotspektren konnte festgestellt werden, daß die Struktur dieser Verbindungen komplex sei und die Koordination zwischen den Farbstoffmolekeln der Azo-, bzw. Karbonylgruppe und dem Quaternärstickstoff vor sich geht. Mit Kupferron sind die Komplexe spaltbar, so daß die Farbstoffe nach Komplexbildung und Extraktion in den Originalzustand zurückversetzt und mit den üblichen Verfahren bestimmt werden können.

Budapest, Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet és Gyógyszeripari Kutató Intézet.

Érkezett: 1963. I. 30.

A benzin ólom-tetraetil-tartalmának meghatározása a trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával

FARKAS MARIANNE és FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA

A benzin minőségét színe, szaga, fajsúlya, desztillációs görbéje, kéntartalma és stabilitása mellett oktánszáma határozza meg. A fokozódó benzinszükségletek miatt azonban a kisebb oktánszámú, tehát rosszabb minőségű benzineket is használhatóvá kell tenni az oktánszám növelésével. Ez adalékanyagokkal történhetik, amely lehet magasabb oktánszámú benzin vagy ólom-tetraetil, amely a legáltalánosabban elterjedt oktánszámnövelő adalékanyag. Ezért az ólom-tetraetil adagolása és a benzin jellemzése szempontjából lényeges a benzin ólom-tetraetil-tartalmának ismerete, illetve koncentrációjának meghatározása.

Az ólom-tetraetil meghatározására számos módszer ismeretes. Ilyen az ólom-jodid[1], illetve ólom-szulfát[2] alakban, komplexometriás titrálással, turbidimetriásan[3], polarografikusan[4], lángfotometriásan[5] és sugárabszorpcióval történő meghatározás. A magyar szabvány[1] az ólom-tetraetil meghatározását ólom-jodid-csapadék alakjában írja elő, azonban nagyszámú minta analízisére ez a módszer nem elég gyors, ezért a sokkal nagyobb teljesítőképességű röntgensugár-abszorpción alapuló módszert próbáltuk ki, amely radioaktív sugárforrás esetén lényegesen olcsóbb, mintha a méréshez röntgen készülék szükséges.

A sugárabszorpción alapuló analitikai módszerek alapelve az, hogy a különböző elemek az adott hullámhosszúságú röntgensugárzást különböző mértékben abszorbeálják (részletesebb ismertetését l. [6]). Így a meghatározandó elem abszorpciós maximumának megfelelő hullámhosszúságú röntgensugárzást bocsátva a vizsgálandó elegyen keresztül, az koncentrációjától függő mértékben abszorbeálja a sugárzást.

A röntgensugár-abszorpción alapuló három ismert módszer (monokromatikus[7], polikromatikus[8] és fluoreszcenciás[9]) közül a polikromatikust használtuk fel.

A módszer alkalmas benzin ólom-tetraetil-tartalmának meghatározására az ólom igen nagy tömegabszorpciós együtthatója miatt[10]. A meghatározáshoz azonban ismerni kell a benzinben jelenlevő minden komponens tömegabszorpciós együtthatóját. A szenet és a hidrogént a benzin szénhidrogének formájában tartalmazza. Az ólom-tetraetilt etilfluid formájában adagolják a benzinhez, amely általában 35,65% dibróm-etánt és 2,88% α-klór-naftalint tartalmaz az ólom-tetraetilen kívül.

A szén és a hidrogén tömegabszorpciós együtthatójára vonatkozó megállapításainkat a kénmeghatározásról szóló cikkünkben ismertettük[6], az ólom-tetraetil-meghatározáshoz tehát a klór, a bróm és az ólom (illetve az α-klór-naftalin, a dibróm-etán és az ólom-tetraetil) tömegabszorpciós együtthatójának ismerete szükséges. Ezek ismeretében a benzin ólom-tetraetil-tartalmát az alábbi képlet alapján számíthatjuk ki:

$$\mu_e = m_{\alpha Cl}\,\mu_{\alpha Cl} + m_{dBr}\,\mu_{dBr} + m_{PbEt}\,\mu_{PbEt} + m_b\,\mu_b \quad (1)$$

ahol az alsó indexszel az elegy komponenseit (*b:* benzin, αCl: α-klór-naftalin, dBr: dibróm-etán, PbEt: ólom-tetraetil), illetve magát az elegyet (*e*), μ-vel a tömegabszorpciós együtthatót, *m*-mel pedig a súlytörtet jelöltük.

Figyelembe véve, hogy $m_{PbEt} + m_{\alpha Cl} + m_{dBr} + m_b = 1$, az elegy ólom-tetraetil-tartalma:

$$m_{PbEt} = \frac{1}{\mu_{PbEt} - \mu_b}\left[\mu_e - m_{\alpha Cl}\,\mu_{\alpha Cl} - m_{dBr}\,\mu_{dBr} - \mu_b(1 - m_{\alpha Cl} - m_{dBr})\right] \quad (2)$$

Az ólom, bróm és klór tömegabszorpciós együtthatójának meghatározása

A bróm és klór tömegabszorpciós együtthatójának meghatározása klór-benzolnak, illetve bróm-benzolnak toluollal, illetve ciklohexánnal alkotott — különböző koncentrációjú — elegyeiből történt. A kísérleti berendezés teljesen azonos a kénmeghatározásnál használttal[6]. A röntgensugárzást tríciumtarget szolgáltatta, a sugárzás átlagos hullámhossza 1,05 Å. Öt különböző, ismert összetételű elegyet vizsgáltunk meg, mindegyikkel 3 párhuzamos mérést végezve. Az elegyek tömegabszorpciós együtthatójából számítottuk ki a bróm és a klór tömegabszorpciós együtthatóját; μ_{Br} 43,4 $\pm$ 0,9, μ_{Cl} 32,7 $\pm$ 0,6 cm²/g-nak adódott. $\mu_C = 1{,}369 \pm 0{,}008$ és $\mu_H = 0{,}45 \pm 0{,}02$ cm²/g értékeket használva a dibróm-etánra és az α-klór-naftalinra a következő tömegabszorpciós együtthatókat kaptuk:

$$\mu_{Br} = 37{,}1 \pm 0{,}8 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_{Cl} = 8{,}2 \pm 0{,}2 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Az ólom tömegabszorpciós együtthatójának meghatározásához ciklohexánban oldottuk az ólom-tetraetilt, amely a kereskedelemben tisztán nem kapható, csak etilfluid alakjában dibróm-etánnal

[1] MNOSZ 11735-533.
[2] DIN 51769
[3] *Nagypataki Gy.* és *Tamási Z.:* Magy. Kém. Lapja, *3.* 140. 1962.
[4] *S. Kolthoff, J. Lingane,:* Polarographie. Interscience Publ. New York, 1952.
[5] *W. Meine:* Erdöl und Kohle, *8.* 711. 1955.
[6] *Fodorné Csányi P. Horányi Gy., Kaposi O.:* Magy. Kém. Folyóirat, *67.* 491. 1961.
[7] *H. K. Hughes* and *F. P. Hochgesang:* Anal. Chem., *22.* 1248. 1950.
[8] *M. V. Sullivan* and *H. Friedman:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *18.* 304. 1946.
[9] *L. S. Birks, E. J. Brooks, H. Friedman* and *R. M. Roe:* Anal. Chem., *22.* 1258. 1950.
[10] *M. M. Kannuna:* J. Inst. Petroleum, *43.* 198. 1957.

és α-klór-naftalinnal elegyítve. Ezek tömegabszorpciós együtthatója nagy, ezért az etilfluidot meg kell tisztítani e szennyeződésektől. E célból az etilfluidot n-heptánnal hígítottuk, hogy mérgező hatását csökkentsük (az etilfluid erős idegméreg), majd az oldatot vizes nátrium-hidroxid-oldattal erős rázogatás közben enyhén melegítettük. A reakció termékeként kapott nátrium-bromid és etilénglikol vízben jól oldódik, így a szerves fázisból extrahálható. Ez a reakció azonban csak alifás szénhidrogének halogenidjeinél játszódik le számottevő sebességgel, gyűrűs halogenideknél olyan lassú, hogy az α-klór-naftalin elhidrolizálására, illetve a klór eltávolítására nem használható. A klór zavaró hatása az ólom tömegabszorpciós együtthatójának meghatározásánál azonban kis mértékű, mert tömegabszorpciós együtthatója az óloméénál sokkal kisebb, és koncentrációja is kicsi, az ólomtartalom 0,05 része.

A dibróm-etántól megtisztított ólom-tetraetil-oldatot n-heptánban oldottuk, s a továbbiakban a μ_{Br}, illetve μ_{Cl} meghatározásánál használt metodikát követtük. Az ólom-tetraetil tömegabszorpciós együtthatója 58,5 $\pm$ 1,1 cm²/g-nak adódott, ebből az ólom tömegabszorpciós együtthatója 1,05 Å-nél 90,5 $\pm$ 3,3 cm²/g.

Az ólom-tetraetil-tartalom meghatározása ismeretlen összetételű benzinmintákban

Az ólom-tetraetil koncentrációját a (2) egyenlet alapján lehet kiszámítani. μ_b helyébe a gazolinra kapott tömegabszorpciós együtthatót helyettesítettük (1,246 cm²/g). Az ólom-tetraetil, a dibróm-etán és az α-klór-naftalin aránya a bezinben közel állandó, az etilfluid állandó összetétele miatt, így e komponensek súlytörtje az ólom-

1. táblázat

Ólom-tetraetil meghatározásának összehasonlítása

Az ólom-tetraetil koncentrációja, g ólom-tetraetil/l benzin		Eltérés
Ólom-jodid-csapadékkal*	Tríciumtarget fékezési sugárzásával	
2,10	2,08	+0,02
1,58	1,57	+0,01
1,00	0,98	+0,02
0,61	0,64	−0,03

*MNOSZ 11735—53 szerint meghatározva

tetraetil súlytörtjével kifejezhető. Esetünkben az etilfluid 61,47 s% ólom-tetraetilt, 35,65 s% dibróm-etánt és 2,88 s% α-klór-naftalint tartalmazott. Ezeket az adatokat figyelembe véve, a (2) egyenlet a következő alakot ölti:

$$78{,}31\, m_{PbEt} + 1{,}246 = \mu_e \qquad (3)$$

Amennyiben az előválasztott impulzusok beérkezésének idejét mérjük, akkor a Lamber—Beer-törvény szerint az ólom-tetraetil-tartalom a mérési idő és a sűrűség (ϱ) segítségével kifejezve:

$$(17{,}02\, m_{PbEt} + 0{,}271)\varrho = \log \frac{t}{t_0} \qquad (4)$$

t a mintával töltött, t_0 az üres küvettával mért idő. Az előválasztott impulzusok száma méréseinkben 10^5, a küvetta vastagsága 0,5 cm.

A háttérsugárzást elhanyagoltuk, mert az általa okozott hiba az impulzusmérés statisztikus hibáján belül esik.

Adott berendezésben az eredmény kiszámításának megkönnyítésére kalibrációs görbe készíthető[11].

2. táblázat

Ólom-tetraetil meghatározásának összehasonlítása

Vizsgálati módszer	Pontosság, g ólom-tetraetil/l benzin	Analizálási idő/minta órában	Analízisek száma naponként	Költségek	
				Berendezés*	Idő**
Ólom-jodidos módszer	0,05	4	8	1	7,5
Ólom-szulfátos módszer	0,03	36	5	1	12
Komplexometriás titrálás	0,02	2	5	1,5	12
Turbidimetriás	0,04	0,33	26	60	2,33
Polarografikus	0,015	1,5	11	10	5,55
Lángfotometriás	0,008	0,03	150	—	0,4
Röntgensugárzás-abszorpció					
a) röntgencsöves	0,012	0,13	48	50	1,25
b) fluoreszcenciasugárzásos	0,012	0,13	48	50	1,25
c) tríciumtargetes***	0,04	0,08	60	15	1

* A berendezés költsége, ha az ólom-jodidos módszer költségét 1-nek tekintjük.
** Munkaidő költsége, ha a tríciumtargetes módszerhez szükséges időt 1-nek tekintjük.
*** 10^5 impulzust mérve, 2σ hibával számolva.

[11] *Lévay B., Fodorné Csányi P., V. Králik Zs.*: Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 136. 1963.

Az ólommeghatározás pontossága, gyorsasága és költsége

Az ólommeghatározás pontosságát a számlált impulzusok számának statisztikus ingadozása, az ólom tömegabszorpciós együtthatója, az alapanyag sűrűsége, a szén/hidrogén arányának változása, a követta méretei, a dibróm-etán és az α-klór-naftalin koncentrációjának ingadozása határozza meg.

10^5 impulzus számlálásakor 2σ hibával számolva, az ólomtartalom $\pm$0,04 g ólom-tetraetil/l benzin pontossággal adható meg.

A módszer használhatóságának megítélésére ismeretlen ólomtartalmú etilfluidot oldottunk gazolinban. Az 1. táblázat összehasonlítás céljából tartalmazza a röntgensugár-abszorpcióval és az ólom-jodid-csapadék alakjában meghatározott ólomtartalmat. Mint látható, az egyezés igen jó.

A fenti koncentrációkat azért választottuk, mert az ólom-tetraetil koncentrációja a benzinben általában 0,15—1,2 g ólom-tetraetil/l benzin között van.

A különböző módszerekkel elérhető pontosságot, a szükséges munkaidőt és a berendezés árát a 2. táblázat tartalmazza.

A táblázatból látható, hogy a műszeres analitikai módszerek lényegesen gyorsabbak a klasszikus módszereknél, azonban a berendezés sokkal drágább. A tríciumtargetes módszer pontosság szempontjából eléri az ólom-jodidos módszer pontosságát, azonban költségesebb berendezést és nagyobb szellemi felkészültséget igényel.

E helyen is köszönetet mondunk *Lengyel Sándor* egyetemi tanárnak, aki munkánkat észrevételeivel támogatta.

Összefoglalás

Benzin ólom-tetraetil-tartalmát trícium fékezési sugárzásának abszorpciójával határoztuk meg, $\pm$0,04 g ólom-tetraetil/l benzin pontossággal. Ez a pontosság eléri a magyar szabványban előírt ólom-jodidos módszer pontosságát, előnye a lényegesen kisebb mérési idő, hátránya, hogy a berendezés drágább és használata nagyobb szellemi felkészültséget igényel.

Bestimmung des Bleitetraäthylgehaltes des Benzins mittels der Absorption der Bremsstrahlung des Tritiums. *M. Farkas* und *P. F. Csányi*

Es wurde der Bleitetraäthylgehalt des Benzins mittels der Absorption der Bremsstrahlung von Tritium mit einer Genauigkeit von $\pm$0,04 g Bleitetraäthyl/l 1 Benzin bestimmt. Diese Genauigkeit erreicht die Genauigkeit der im ungarischen Standard vorgeschriebenen Bleijodid-Methode mit dem Vorteil, daß die Meßdauer wesentlich kürzer ist. Die Bestimmungsmethode hat aber den Nachteil, daß die Apparatur teuerer ist und die Anwendung größere Aufwand an theoretischem Wissen benötigt.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. I. 31.

A kötés-polaritásfok megbecslése szilárd és cseppfolyós halmazállapotú anyagok mólrefrakciójának felhasználásával

LAKATOS BÉLA

A kémiai kötés ionos oldalról történő vizsgálata általában a jól bevált Kossel—Magnus—Fajans-féle modell alapján történik. E modell szerint a vegyületek ellentétes töltésű ionokból összetetteknek tekinthetők. Az ionok létezésének okaira, stabilitására vonatkozóan a hullámmechanika ad felvilágosítást, de az ionok között működő erők a klasszikus elektrosztatikus elmélet alapján értelmezhetők[1]. Mivel az ionok atommagból és első közelítésben ugyan merevnek tekinthető, de második közelítésben többé-kevésbé deformálható, laza elektronburokból állanak, alkotórészeik közti Coulomb-féle erők szükségszerű következményeképpen egymást kölcsönösen polarizálják, azaz elektronburkaik többé-kevésbé deformálódnak és kisebb-nagyobb mértékben egymásba merülnek. Ennek következtében az ionokban levő elektromos töltések, a mag és az elektronburok súlypontjai elhagyják eredeti alapállapotuknak megfelelő helyzetüket, viszonylag eltolódnak egymáshoz képest. Ennek a polarizációnak mértékét *Fajans*[2a] az ún. kötéspolaritásfokkal (p) adta meg, melyet később *Pauling*[2b] a kötés ionos karakterének nevezett. $A_i B_j$ összetételű molekula esetén az effektív töltéseloszlás: $(A^{+\delta^{(A)}})_i (B^{-\delta^{(B)}})_j$ képlettel adható meg, ahol $\delta^{(A)}$ az A, illetve $\delta^{(B)}$ a B összetevőn levő parciális töltésszám. Az $A_i B_j$ molekula Kossel—Magnus-féle ionos közelítő képlete: $(A^{+\delta^{(A)}_{max.}})_i (B^{-\delta^{(B)}_{max.}})_j$, ahol $\delta^{(A)}_{max.}$ és $\delta^{(B)}_{max.}$ az ideális ion-kötés esetén az összetevő ionok: $A^{\delta^{(A)}_{max.}}$ és $B^{-\delta^{(A)}_{max.}}$ bruttó töltésszáma. Így a kötés polaritásfoka:

$$p = \frac{\mu(\mathrm{A-B})_{exp.}}{\mu_{ionos}} = \frac{\delta^{(A)} \cdot e \cdot r_{AB}}{\delta^{(A)}_{max.} \cdot e \cdot r_{AB}} = \frac{\delta^{(A)}}{\delta^{(A)}_{max.}} =$$

tehát

$$= \frac{\delta^{(B)} \cdot e \cdot r_{AB}}{\delta^{(B)}_{max.} \cdot e \cdot r_{AB}} = \frac{\delta^{(B)}}{\delta^{(B)}_{max.}}$$

$$\delta^{(A)} \cdot e = p \cdot \delta^{(A)}_{max.} \cdot e \quad \text{és} \quad 0 \leqq p \leqq 1$$

illetve

$$\delta^{(B)} \cdot e = p \cdot \delta^{(B)}_{max.}$$

[1] *G. E. Kimball* and *E. M. Loebl.*; J. Chem. Educ., *36.* 233. 1959.

[2a] *K. Fajans:* Z. Elektrochem., *34.* 562. 1928. Encyklopedia of Chemistry (Clark—Hawley) Reinhold Publ. Corp. *1957.* 763—7. o. Polarization.

[2b] *L. Pauling:* J. Amer. Chem. Soc., *54.* 3570. 1932.

ahol $\mu_{(A-B)exp.}$ a $A^+ \rightarrow B^-$ irányban mért, míg μ_{ionos} a Kossel—Magnus-féle ionos modell alapján számított kötés-dipólusmomentum, e az elemi töltés, r_{AB} az összetevők magtávolsága. Így egyszerű AB összetételű egyértékű ionokat tartalmazó molekula esetén az effektív töltéseloszlás $A^{p+}\ B^{p-}$ képlettel adható meg. Mivel a dipólusmomentum az elektromos töltés és a dipólushossz szorzataként jelentkezik és külön egyik sem határozható meg, ugyanennyi joggal feltételezhetjük, hofy a szabad ionok töltéseinek nagysága molekulaképződés közben nem változik, ekkor viszont a polarizáció által létrehozott dipóluscsökkenés a dipólushossznak (l) a magtávolsághoz viszonyított csökkenésével értelmezhető. Ekkor azt mondhatjuk, hogy a dipólushossza az eredeti kötéstávolság* p-szeresére csökkent: $l = p \cdot r_{AB}$. A valóságban a polarizáció mind az ionok töltésének, mind a dipólushossznak csökkenését eredményezi, így a kettő együttesen vezet a polaritásfok csökkenéséhez.

Általában minél nagyobb az ionok kölcsönös polarizációjának mértéke, annál kisebb a kötés polaritásfoka. Aszimmetrikus molekulák esetén — gőzállapotban — a kísérletileg meghatározott dipólusmomentumok és magtávolságok segítségével számolják ki p értékét. Mivel a kötés-polaritásfok a molekulák kötéseinek számos tulajdonságát: kötésenergiáját, kötéstávolságát, kötésfrakcióját, kötésfeszítő erőállandóját stb. jelentősen befolyásolja, ezek értékei — ha gyakran csak közvetve az elektronegativitási paraméteren keresztül — lehetőséget nyújtanak p kiszámításához[2a, 2b, 2c]. Mind a klasszikus[3a, b], mind a közelítő kvantummechanikai módszerek[3c], lehetővé teszik p félempirikus kiszámítását. Valamennyi módszert a *gőzhalmazállapotú molekulák* kötés-polaritásfokának kiszámítására dolgozták ki. Viszont sok esetben, különösen a szerkezeti szervetlen kémiában igen hasznos lenne, ha a szilárd, esetleg cseppfolyós halmazállapotú anyagok polaritásfokára legalábbis közelítő értékek állnának rendelkezésünkre. Erre a szilárd és cseppfolyós halmazállapotú anyagok törésmutatóiból számolt mólrefrakció-értékek látszottak a legmegfelelőbbnek, mivel számos megbízható adat ismeretes az irodalomból.

Az összetevők refrakciójának polaritásfok-függésére vonatkozó vizsgálatok terén a kezdeményezés *Fajanstól* és *Bauertől*[4a] származik. E szerzők empirikus úton határozták meg a gőzállapotú molekuláris hidridek viszonylagos mólrefrakciócsökkenését, mint a szabad anion mólrefrakciójának függvényét:

$$-\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_D(B^-) - R_D(HB)}{R_D(B^-)} = a\left[1 - e^{-bR_D(B-)}\right]$$

ahol $R_D(HB)$ cm³/mól a kérdéses molekuláris hidrid pl. hidrogén-halogenid Na_D-vonalra vonatkozó mólrefrakciója, $a = 0{,}2859$, $b = 0{,}2848$ és $R_D(B^-)$ cm³/g-ion a szabad anion mólrefrakciója*. A polarizáció okozta töltésátvitel $(1 - p)$ és a szabad anion mólrefrakciója között is hasonló összefüggést nyertek:

$$(1 - p) = a'\left[1 - e^{-b'R_D(B-)}\right]$$

ahol $-(1 - p)\,e$, az a töltés melynek súlypontja a proton bemerülésekor a szabad anion magjától a proton felé tolódik el. A hasonló függvénylefutás miatt *Fajans* és *Bauer* feltették, hogy $-\Delta R/R$, a relatív mólrefrakció-csökkenés lineáris függvénye $(1 - p)$-nek és így az akkor még ismeretlen p_{HF} értékére 0,5 ± 0,1 értéket extrapoláltak, jó egyezésben a később kísérletileg mért dipólusmomentumból és kötéstávolságból nyert $p_{HF} = 0{,}433$ értékkel[4b].

A szilárd halmazállapotú vegyületekre *Sameshima*[5a], *Batsanov*[5b] és *Agafonov*[5c] végeztek számításokat, azonban ezeknek a számításoknak a célja nem a polaritásfok kiértékelése volt, hanem a vegyület mólrefrakcióját a Pauling-, illetve Sanderson-féle elektronegativitások felhasználásával az alkotórészek atom-, illetve ionrefrakcióira próbálták felbontani. A számításoknál feltették, hogy a kötésben levő anion refrakciója közelítőleg lineárisan változik a polaritásfokkal, illetve a kötésben levő anion sugarának köbével. Ezáltal lehetővé vált a kísérleti és számított mólrefrakciók összehasonlítása, valamint ismeretlen mólrefrakciók megbecslése is. Végül összefüggést állapítottak meg az atomrefrakciók és a Sanderson-, illetve Pauling-féle elektronegativitások között.

Batsanov[5b] szerint a kémiai kötésben szereplő összetevők atomrefrakciói (R_D), valamint a Sanderson-féle elektronegativitások az ún. stabilitási viszonyok (SR) között kvantitatív kapcsolat állapítható meg. A közismert Born—Heisenberg-féle összefüggés alapján az atomrefrakció arányos a komponens atomok sugarának köbével:

$$R_D = c \cdot r^3$$

továbbá *Sanderson* szerint:

$$r^3 = \frac{Z}{4{,}19\,(SR)_M\,(ED)_i}$$

ahol r a komponens sugara, Z az elektronszám, $(ED)_i$ a megfelelő izoelektronos hipotetikus nemesgázatom átlagos elektronsűrűsége, $(SR)_M$ a molekula stabilitási rációja, mely az atomokénak geometriai közepével egyenlő:

$$SR_M = \sqrt[1+j]{SR_A^i\ SR_B^j}$$

Így a két egyenlet figyelembevételével:

$$\frac{R_D}{c} = \frac{Z}{4{,}19\,(SR)_M\,(ED)_i}$$

* Eredeti kötéstávolság alatt értjük a Kossel—Magnus-féle merev ionok sugarának összegét.

[2c] *W. Gordy:* Phys. Rev., *69.* 130. 604. 1946.; J. Chem. Phys., *14.* 305. 1946.

[3a] *B. Lakatos:* Z. Elektrochem., *61.* 944. 1957.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *20.* 1. 115. (1959).; *21.* 293. 1959. Magy. Kém. Folyóirat, *64.* 453. 1958.; *65.* 1. 45. 1959.; *66.* 91. 1960; Acta Phys. Chem. (Szeged), *6.* 47. 1960.

[3b] *E. S. Rittner:* J. Chem. Phys., *19.* 1030. 1951.

[3c] *R. G. Pearson, S. Yamada, H. B. Gray:* Proc. 7 ICCC, Stockholm 1962. 65. o.

[4a] *K. Fajans* and *E. Bauer:* J. Chem. Phys., *10.* 410. 1942.

* Illetve egy protonnal kevesebbet tartalmazó összetett anion mólrefrakciója.

[4b] *N. B. Hannay* and *C. P. Smyth:* J. Amer. Chem. Soc., *68.* 171. 1946.

[5a] *T. Sameshima:* Repts. Liberal. Arts, Fac. Shizuoka Univ. Nat. Sci. No, 4, 31. 1953.

[5b] *S. S. Batsanov:* Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, *110.* 390. 1956.; Zs. Neorg. Him., *2.* 1221. 1482. 2553. 1957.; Zs. Fiz. Him., *30.* 2640. 1956.

[5c] *I. L. Agafonov:* Zs. Neorg. Him., *4.* 1270. 1959.

ebből a molekulában a két atom egyenlővé tett elektronegativitása:

$$(SR)_M = C \frac{Z}{4{,}19\, R_D\, (ED)_i}$$

tehát a Sanderson-féle elektronegativitások fordítva arányosak az atomrefrakcióval, azaz a polarizálhatósággal. Mivel *Sanderson* szerint az atomok stabilitási viszonyai: (SR_A) és (SR_B) és a Pauling-féle elektronegativitások (x) négyzetgyöke közötti összefüggés:

$$\sqrt{x_A} = a \cdot (SR_A)^2 + b = a \sqrt[i]{\frac{SR_M{}^{i+j}}{SR_B{}^j}} + b$$

ahol $a = 0{,}21$ és $b = 0{,}77$, így a Pauling-féle elektronegativitások négyzetgyöke és az atomrefrakciók közöttiösszefüggés:

$$\sqrt{x_A} = k \left[\frac{Z}{R_D(ED)_i}\right]^{(i+j)/i} \cdot \frac{1}{SR_B{}^{j/i}} + 0{,}77$$

tehát a Pauling-féle elektronegativitások négyzetgyöke fordítva arányos az atomrefrakció, azaz a polarizálhatóság $(i + j)/j$ hatványával, ahol i és j a vegyérték. Ezzel szemben *Agafonov*[5c] vizsgálatai szerint az atomrefrakció és a Pauling-féle elektronegativitások között a következő empirikus összefüggést nyerte:

Fémekre:

$$x = \frac{3}{4} - \frac{1}{4}\, n \log \frac{R_D}{k'}$$

Nemfémekre:

$$x = 1 - \frac{1}{4}\, n \log \frac{R_D}{k'}$$

ahol n a vegyérték száma és $k' = 75{,}5$.

Ezek után megkíséreltük a mólrefrakciók segítségével a szilárd és cseppfolyós halmazállapotú anyagok kötés-polaritásfokának, illetve ionos karakterének közvetlen megbecslését. A mólrefrakció kiszámítása a különböző hullámhosszakon (leggyakrabban a Na_D vonalnak megfelelő hullámhosszon, 589,62 mμ) mért törésmutatóknak $\lambda = \infty$-re extrapolált értékeiből a Lorentz—Lorenz-egyenlet alapján történt. Ha optikailag anizotrop, azaz nem szabályos rendszerű kristályról van szó, akkor a mólrefrakció kiszámítása a Lorentz—Lorenz egyenlet alapján az $\bar{n}$ átlagos törésmutató segítségével történt:

$$R_D = \frac{\bar{n}_D^2 - 1}{\bar{n}_D^2 + 2} \frac{M}{d} \quad \text{illetve} \quad R_\infty = \frac{\bar{n}_\infty^2 - 1}{\bar{n}_\infty^2 + 2} \frac{M}{d}$$

ahol M a mólsúly, d a sűrűség. Az átlagos törésmutató $\bar{n}$ *egy optikai tengelyű* (négyzetes, trigonális és hexagonális rendszerű) kristályok esetén $\bar{n} = (2\, n_\omega + n_\varepsilon)/3$, ahol n_ε és n_ω az extraordinárius és az ordinárius sugárra vonatkozó törésmutatók. (Más jelöléssel: ε és ω vagy n_e és n_o.) *Két optikai tengelyű* (rombos, monoklin és triklin rendszerű) *kristály* esetén az átlagos törésmutató $\bar{n} = (n_\alpha + n_\beta + n_\gamma)/3$, ahol n_α, n_β, n_γ (vagy más jelöléssel: α, β, γ, illetve n_p, n_m, n_g, vagy n_x, n_y, és n_z) a fő törésmutatók. Mindkét esetben a geometriai középérték: $\bar{n} = \sqrt[3]{n_\omega^2\, n_\varepsilon}$ és $\bar{n} = \sqrt[3]{n_\alpha \cdot n_\beta \cdot n_\gamma}$ elméletileg indokoltabb, de jelen munkához a számtani közép is elegendő.

A módszerünk a szabad ionrefrakciók additivitásától történő eltérésen alapszik. Kiindulásul a polarizáció jelenségére már *Fajans*[2a] által alkalmazott egyszerűsítés szolgál. Eszerint a polarizációnál nemesgáz-konfigurációjú kationok esetén csak a kationnak az anionra gyakorolt hatását kell figyelembe venni, a kation polarizálhatósága és az anion polarizáló ereje elhanyagolható. Röviden a kation polarizálja az aniont és ez okozza a vegyület mólrefrakciójának az összetevő szabad ionok ionrefrakciójának összegétől történő eltérését. Így pl. a szabad gázállapotú fluoridion ionrefrakciójának elméletileg, a kvantummechanika, illetve a hullámmechanika módszerével számított értéke: $R_\infty = 2{,}65$ cm³ (*Pauling*[6]), 2,50 cm³ (*Born* és *Heisenberg*[7]), 2,50 cm³ (*J. Mayer* és *M. Mayer*[8]), 2,48 cm³ (*Kohlrausch*[9]). Viszont a kísérleti adatokból, a gázhalmazállapotú NaF-molekula mólrefrakciójából, valamint a végtelen híg elektrolitoldatok refrakciójából levezetett értékek: $R_D = 2{,}50$ cm³ (*Fajans* és *Joos*[10]), majd később 2,444 cm³, illetve $R_\infty = 2{,}4$ cm³ (*Fajans*[11]). Ha a fluoridion különböző és fokozatosan növekvő polarizáló erejű kationok erőterébe kerül, akkor a szabad ion ionrefrakciója fokozatosan csökkenni fog. Jól látható ez, ha figyelembe véve az előző egyszerűsítő feltevést az 1. táblázatban szereplő fluoridvegyületek mólrefrakciójából kivonjuk a szabad kationok ionrefrakcióját, és a nyert értékeket elosztjuk a fluoridionok számával. A szabad kationok és anionok ionrefrakciójára a Fajans-féle értékeket használtuk[11], ezek az értékek jól egyeznek az elméletileg számítottakkal (l. a 2. táblázatot).

Néhány esetben, mint pl. N^{3-}, P^{3-}, C^{4-} stb. ahol Fajans-féle érték nem áll rendelkezésre, ott a Kordes-féle értékekkel[12] számoltunk. Mivel kiindulási alapul az említett Fajans-féle egyszerűsítő feltevés szolgált és emellett figyelembe véve, hogy a szabad kationok ionrefrakcióértéke kicsiny*, első közelítésben ezek az értékek a vegyület mólrefrakciójában is változatlannak tekinthetők[10].

Amint az 1. táblázatból is jól látható, a fluoridion elektronburkának polarizációjával, tehát a heteropoláris kötéstípusból a homeopoláris típusba történő átmenettel fokozatosan csökken a $R_D(F^-)$ cm³/g-ion, a fluoridion ionrefrakciójának látszólagos értéke. Ezek után várható, hogy legalacsonyabb lesz a mólrefrakció értéke a homeopoláris típusú szélső esetben az F_2-molekulában. Valóban az újabb mérések alapján[18a] az elemi fluor mólrefrakciója (0° C-on és 760 torr-on) $R_D(F_2) = 3{,}19$ cm³, így tehát[10, 18b] $^1/_2\, R_D(F_2) = R_D(F^0-) = 1{,}595$ cm³/g atom. Ha már most első közelítésben feltételezzük, hogy az anion látszólagos ionrefrakciójának csökkenése lineáris függvénye a polaritásfok-csökkenésnek, azaz a polarizáció okozta töltésátvitelnek, akkor a polaritásfok egyszerűen kiszámítható. Így pl. fluoridok esetében:

[6] *L. Pauling:* Proc. Roy. Soc. (London), *A114.* 191. 1927.

[7] *M. Born* und *W. Heisenberg:* Z. Phys., *23.* 388. 1924.

[8] *J. E. Mayer* and *M. Goeppert Mayer:* Phys. Rev., *43.* 605. 1933.

[9] *K. W. F. Kohlrausch:* Acta Phys. Austriaca, *3.* 452. 1949.

[10] *K. Fajans* und *G. Joos:* Z. Phys., *23.* 1. 28. 1924.

[11] *K. Fajans:* Z. Phys. Chem. *24B.* 103. 1934.

[12] *E. Kordes:* Z. Phys. Chem., *44B.* 254. 1939.

* Kivéve a nagy rendszámú Cs^+ és Ba^{2+} kationt (l. később).

1. táblázat

A fluoridion refrakciója cm³/g-ion

Vegyület:	$[NaF]_n$	$[MgF_2]_n$	$[LiF]_n$	BF_3 (g)	CF_4 (g)	HF (g)
R_D(mól)	3,00[12]	4,83[13]	2,34[12]	6,00[14]	7,23[15 16]	2,00[17]
R_D (kation)	0,5	0,26	0,20	0,05	0,03	0
$R_D(F^{-\delta})$	2,50	2,28	2,14	1,98	1,80	2,00

2. táblázat

A szabad nemesgáz-konfigurációjú ionok refrakciója (R_D)cm³/g-ion

(R_{Na^+} = 0,50 cm³/g · ion) (Fajans szerint)

—		H^-	He	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}			
—		25,65	0,521	0,20	0,1	0,05	0,03	0,01			
C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}
255.8	29,3	6,95	2,50	1,004	0,50	0,26	0,17	0,12	0,10	0,08	0,025
P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}				
60,3	22,7	9,065	4,203	2,26	1,40	0,9	0,6				
Se^{2-}	Br_-	Kr	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}						
28,8	12,66	6,397	3,79	2,58							
Te^{2-}	I^-	Xe	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}						
40,9	19,21	10,42	6,53	4,73	3,3						

$$p = \frac{\left[\frac{R_D(AF_m) - R_D(A^{+m})}{m}\right] - R_D(F^0-)}{R_D(F^-) - R_D(F^0-)}$$

alkalmazva a lítium-fluoridra:

$$p\,\% = 100\,\frac{R_D(LiF) - R_D(Li^+) - R_D(1/2\,F_2)}{R_D(F^-) - R_D(1/2\,F_2)} = 100\,\frac{2{,}14 - 1{,}595}{2{,}5 - 1{,}595} = 60{,}2\%.$$

Általában $(A^{+j})_i\,(B^{-i})_j$ összetételű vegyület esetén a százalékos polaritásfok:

$$p\,\% = 100\,\frac{\left[\frac{R_D(A_i^{+j}\,B_j^{-i}) - i \cdot R_D(A^{+j})}{j}\right] - R_D(B^0-)}{R_D(B^{-i}) - R_D(B^0-)}$$

Röviden összefoglalva a kötés-polaritásfok $p = \frac{\Delta R_{kötött}}{\Delta R_{szabad}}$, ahol $\Delta R_{kötött}$ a vegyületben kötött anion és a tiszta kovalens kötésű atom refrakciókülönbsége és ΔR_{szabad} a szabad anionrefrakció és a tiszta kovalens kötésű atomrefrakció különbsége. Az ideális homeopoláris kötésű atomok atomrefrakciója a 3. táblázatban látható.

Halogének, hidrogén-, oxigén- és nitrogénatom esetében az ideális kovalens kötésű atom atomrefrakciója a kétatomos gázállapotú molekula mólrefrakciójából a következő összefüggés alapján számítható[10, 18b]: $R_D(B^0-) = R_D(^1/_2B_2) = \frac{1}{2}R_D(B_2)$.

A kén és szelén ideális kovalens kötésű atomrefrakcióját a diszulfidok mólrefrakciójából a szulfidok, illetve a diszelenidek mólrefrakciójából a szelenidek refrakciójának kivonásával nyerték[27]. Az $^1/_2\,R_D(O_2)$ = 2,015 cm /g-atom érték jól egyezik az irodalomban gyakran használatos[27] $R_D(H_2O_2) - R_D(H_2O)$ = 2,09 cm³/g-atom értékkel. A halogén és hidrogén ideális kovalens kötésű atomokra nyert értékek szintén jól egyeznek a megfelelő szerves vegyületekből levezetett atomrefrakciókkal, figyelembe véve, hogy a csekély eltérés oka a C—H-, illetve a C—halogén-kötés polaritásával értelmezhető. A szerves vegyületekből a következő atomrefrakció-értékeket vezették le: H = 1,10 cm³, F = 0,997 cm³, Cl = 5,967 cm³, Br = 8,865 cm³, I = 13,900 cm³. A szén, foszfor és szilícium esetén nyert értékek a gyémánt, szilícium és a színtelen foszfor törésmutatójából számítottak.

A számításokhoz felhasznált egyenletünk a 2. és 3. táblázat adatai alapján a leggyakrabban előforduló anionokkal alkotott vegyületek polaritásfokára a következőképpen írható fel:

[13] *J. R. Tessman* and *A. H. Kahn:* Phys. Rev., *92.* 890. 1953.

[14] *W. Klemm, P. Henkel:* Z. anorg. allg. Chem., *213.* 115. 1933.

[15] *H. E. Watson* et al.: Proc. Roy. Soc. London, *156A.* 130. 144. 1936.

[16] *K. L. Ramaswamy:* Proc. Ind. Acad. Sci., *A2.* 364. 630. 1935.

[17] *N. B. Hannay* and *C. P. Smyth:* J. Amer. Chem.Soc., *68.* 171. 1946.

[18] *E. U. Frank:* Naturw., *41.* 37. 1954.

[18b] *W. Hückel:* Anorg. Struktur Chemie. F. Enke Verl. Stuttgart, 1948. 351. o.

Hibridekre:	Fluoridokra:	Oxidokra:
$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 1{,}04}{24{,}61}$	$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 1{,}595}{0{,}905}$	$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 2{,}015}{4{,}935}$

Kloridokra:	Szulfidokra:
$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 5{,}82}{3{,}245}$	$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 8{,}11}{14{,}59}$
Bromidokra:	**Szelenidekre:**
$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 8{,}72}{3{,}94}$	$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 11{,}6}{17{,}20}$
Jodidokra:	**Telluridekre:**
$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 13{,}4}{5{,}81}$	$\frac{R_D(B^{-\delta}) - 15{,}0}{25{,}9}$

ahol $R_D(B^{-\delta})$ a vegyületben kötött anion refrakciója[2a], melyet a vegyület mólrefrakciójából úgy nyerünk, hogy kivonjuk belőle a szabad kationok ionrefrakciójának (l. a 2. táblázatot) összegét, és a nyert értéket elosztjuk az anionok számával, így

$$R_D(B^{-\delta}) = \frac{R_D(A_iB_j) - i \cdot R_D(A^{+j})}{j}$$

Ezen egyenletek alapján számított polaritásfok-értékeket először molekuláris hidridek esetén célszerű összehasonlítani a dipólusmomentumokból számítottakkal, ugyanis

a) itt áll rendelkezésre kísérletileg pontosan meghatározott μ dipólusmomentumokból és kötéstávolságokból számítható kötés-polaritásfok-érték;

b) a gázállapotú alkálifém-halogénid-molekulákra kidolgozott Fajans-féle szemiempirikus polaritásfok-számítási módszer[3c], mely az ionrefrakcióértékeket használja fel, már a molekuláris hidridek első csoportjánál, a hidrogén-halogenidek esetén negatív polaritásfokhoz vezet, tehát nem alkalmazható p kiszámítására;

c) a protonnak elektronburka nincs, és így $R_D(H^+, g) = 0$, valamint az ideális kovalens kötésű hidrogénatom atomrefrakciója $^1/_2 R_D(H_2) = 1{,}04$ cm³/g-atom tehát, a legalacsonyabb valamennyi ideális kovalens kötésű atom refrakciója között. Így a kationokra alkalmazott fenti egyszerűsítő feltevés itt közelíti meg legjobban a valóságot;

d) a molekuláris hidridek mindhárom halmazállapotban azonos molekuláris állapotban vannak, innen ered elnevezésük is. Így gőzhalmazállapotból a cseppfolyós, illetve a szilárd halmazállapotba történő átmenetnél csak csekély mértékben csökken a mólrefrakció értéke. Pl. vízgőznél[31a, b] $R_D(H_2O, g) = 3{,}750$ cm³/g mól, cseppfolyós halmazállapotban[19] $R_D(H_2O,1) = 3{,}71$ cm /g mól, végül jégnél[31c] $R_D(H_2O, s) = 3{,}58$ cm³/g-mól. Kristályvízre $R_D = 3{,}2-3{,}5$ cm³/g-mól érték adódik[31c]. Ez a csökkenés a hidrogénhidak számának növekedésével, tehát több proton polarizáló hatásával, valamint erősebb dipól—dipól-kölcsönhatással értelmezhető.

3. táblázat

Ideális kovalens kötésben levő atomok atomrefrakciója $R_D(B^0—)$

H				
1,04[21]				
B	C	N	O	F
3,35[26]	2,08[25]	2,22[18]	2,015[18, 19]	1,595[18]
	Si	P	S	Cl
	9,14[25]	8,7[22] 9,3[24] 9,12[70]	8,11[27] 7,8 [22]	5,82[19]
Zn	Ge	As	Se	Br
15,39[10]	11,31[25]	12,0	11,6[27] 11,0[23]	8,72[19]
Cd	Sn	Sb	Te	I
19,98[10]	9,6[27] 10,96[28]	11,87[70]	15,0[23]	13,4 ± 0,2[20]
Hg	10,77[29]			
13,94[10]	16,2[30]			

A 4. a), b), c) táblázatban látható a gázállapotú molekuláris hidridek mólrefrakció-értéke (R_D és R_∞), a kötés-polaritásfok dipólusmomentumokból és kötéstávolságokból nyert kísérleti, valamint az előzőekben tárgyalt képlet alapján a látszólagos anionrefrakcióból számított értéke. Ezeknél a molekuláknál a látszólagos anionrefrakció a mólrefrakció értékével megegyezik, ugyanis első közelítésben a hidrogén ionos alkotórész refrakcióját zérusnak vesszük. Meglepően jó az egyezés az anionrefrakció csökkenésből számított százalékos kötés-polaritásfok és a dipólusmomentumból, valamint a kötéstávolság értékéből számított között, annak ellenére, hogy igen durva közelítést alkalmaztunk. A látszólagos anionrefrakció-csökkenésből számított százalékos polaritásfok-értékek általában valamivel nagyobbak, mint a dipólusmomentumból nyertek. Kivétel az ammónia esete, mivel a $R_D(N^{3-})$ értéke bizonytalan. Ennek a nagyobb értéknek oka, hogy a mólrefrakció-értékeket a hidrogén ionos alkotórészre eső ionrefrakciós résszel (0—1,04 cm³ közti értékkel) csökkenteni kellene*, másrészt az anionrefrakciónak a polaritásfok függvényében történő változása a 0—50%-ig terjedő szakaszban is csak közelítőleg tekinthető lineárisnak.

Nagy polaritásfokú szilárd halmazállapotú ionrácsok (alkálifém- és alkáliföldfém-sók) esetén jó közelítésben feltehetjük, hogy a szabad kation ionrefrakciója 50—100% polaritásfok szakaszban

[19] *C. Cuthbertson* and *M. Cuthbertson:* Phil. Trans., *213A*, 1. 1914.

[20] *A. Braun* und *P. Hölemann:* Z. Phys. Chem., *34B*. 357. 1936.

[21] *J. D'Ans* und *E. Lax:* Taschenbuch f. Chem. und Physiker. Berlin, Springer Verlag, 1949. 1194. o.

[22] *C. Cutberthson* and *E. Metcalfe:* Proc. Roy. Soc., *80*. 411. 1908.

[23] *C. Cuthbertson* and *E. Metcalfe:* Phil. Trans. *207A*. 142. 1908.

[24] *W. J. C. Dyke:* J. Phys. Chem., *37*. 583. 1933.

[25] *T. S. Moss:* Proc. Phys. Soc., *64A*. 590. 1951.

[26] *E. Krause* und *R. Nitsche:* Ber., *54*. 2784 1921.

[27] *R. G. Gillis:* Rev. Pure Appl. Chem., *10*. 21. 1960.

[28] *R. West* and *E. G. Rochow:* J. Amer. Chem. Soc., *74*., 2490. 1952.

[29] *A. I. Vogel*, et al.: J. Phys. Chem., *58*. 174. 1954.

[30] *Sz. Sz. Bacanov:* Zs. Neorg. Him., *2*. 1221. 1482. 2553. 1957.

* Megjegyezzük, hogy lineáris csökkentés túl kis értékhez vezet pl. HCl-nél $p = 2{,}4\%$-hoz.

[31a] *J. Wüst* und *H. Reindel:* Z. Phys. Chem., *24B*. 155. 1934.

[31b] *P. Höleman:* Z. Phys. Chem., *32B*. 353. 1939.

[31c] *S. S. Batsanov:* Vestn. Moscow. Univ. *9* Ser. Mat. Fiz., Math. i Izvest Nauk No. *6* 95. 1954.

4. a) táblázat

A gázállapotú hidrogén-halogenidek mólrefrakciójából számított kötés-polaritásfok

Mol.:	HF	Irodalom	HCl	Irodalom	HBr	Irodalom	HI	Irodalom
R_D(mól)	(1,90)	4a	6,67	32	9,142	32	13,74	32
	2,00	17	6,666	33	9,161	33	13,730	34
R_∞(mól)		—	6,504	33	8,869	33	13,21	33
p% μ-ből	43,3	17	16,8—17,7	35—37	11,6	35	4,9	35
p% R_D-ből	44,8		26,1		11,9		5,7	

4. b) táblázat

Az amfid elemek hidrogénnel alkotott vegyületeinek mólrefrakciójából számított kötés-polaritásfok

Mol.:	H_2O	Irodalom	H_2S	Irodalom	H_2Se	Irodalom	H_2Te	Irodalom
R_D(mól)	3,750 (g)	31a,b	9,58 (g)	40, 41	12,011 (g)	42		
	3,71 (l)	31c	9,567 (g)	33	12,032 (g)	40		
	3,58 (*s*)	31d			11,987 (g, D_2Se)	42		
R_∞(mól)	3,668 (g)	38	9,251 (g)	40				
	3,702 (l)	39	9,25 (g)	35				
	32,7	43a, b	10,5	31	2,4	46	0	46
p% μ-ből	35,2 (g)		10,0 (g)		2,51 (g)			
p% R_D-ből	34,4 (l)							
	31,8 (s)							

4. c) táblázat

A nitrogén- és széncsoport hidrogénnel alkotott vegyületeinek mólrefrakciójából számított kötés-polaritásfok

Mol.:	NH_3	Irodalom	PH_3	Irodalom	AsH_3	Irodalom	CH_4	Irodalom
R_D(mól)	5,67 (g)	47	11,4 (g)				6,58 (g)	47
R_∞(mól)	5,54 (g)	48	10,8 (g)	48			6,45 (g)	49
p% μ-ból	26,7	50, 51	5	52, 53	1,8	52, 53	1,8	54
p% R_D-ből	12,7		4,7				1,8	

elhanyagolható csekély mértékben változik. A vegyület mólrefrakciójának értékéből a szabad kation ionrefrakcióját kivonva és az így nyert értéket elosztva az anionok számával, nyerhető ún. látszólagos anionrefrakció. Ebből az értékből első közelítésben ismét a lineáris összefüggés alapján megbecsülhető a százalékos polaritásfok. A kötés-polaritásfok kiértékeléséhez viszont a kristályrácsban fellépő koordinációs számot is figyelembe kell venni[54a]. Pl. a kősó esetén a polaritásfokra a Cl^--ion látszólagos ionrefrakciójának a szabad Cl^--ion refrakciójához viszonyított csökkenésből kereken 70%-os ionos karakter, illetve 30%-os kovalens karakter adódik, tehát a töltéseloszlás: $[Na^{+0,7}Cl^{-0,7}]_n$. Mivel egy $Cl^{-0,7}$-iont hat oktaéderesen elhelyezkedő nátriumion pola-

[32] *M. A. Bredig, Th. Hirsch* und *J. Wüst:* Z. Phys. Chem., *24B.* 184. 1934.
[33] *T. Larsen:* Z. Phys., *111.* 391. 1938.
[34] *N. Bauer* and *K. Fajans:* J. Amer. Chem. Soc., *64.* 3023. 1942, összefoglaló dolgozat.
[35] *C. T. Zahn:* Phys. Rev., *24.* 400. 1924.
[36] *R. P. Bell, J. E. Coop:* Trans. Faraday Soc. *34,* 1209 (1938).
[37] *F. Legay:* Compt. Rend., *242.* 1593. 1956.
[38] *R. Sauger, O. Steiger, K. Gächter:* Helv. Phys. Acta, *5.* 200. 1932.
[39] *E. A. Moelwyn—Hughes:* Physical Chemistry. Pergamón Press, London, New York, Paris, 1957.
[40] *J. Wüst* und *H. Reindel:* Z. Phys. Chem., *24B,* 155. 1934.
[41] *W. Herz:* Z. anorg. allg. Chem., *179.* 214. 1929.
[42] *O. E. Frivold* und *O. Hassel:* Phys. Z., *37.* 134. 1936.
[43] *E. C. Hurdis* and *C. P. Smyth:* J. Amer. Chem. Soc., *64.* 2829. 1942.
[44] *G. Birnbaum* and *C. K. Chatterjee:* J. Appl. Phys., *23.* 220. 1952.
[45] *C. T. Zahn* and *J. B. Miles:* Phys. Rev., *32.* 497. 1928.
[46] *W. Gordy* et al.: J. Chem. Phys., *25.* 209. 1956.
[47] *H. Friberg:* Z. Phys. *41.* 378. 1927.
[48] *Landolt—Börnstein;* Zahlenwerte und Funktionen, I. Band 3 Teil, Molekeln II. Berlin. Göttingen Heidelberg, Springer Verlag 1951.
[49] *H. E. Watson* and *K. L. Ramaswamy:* Proc. Roy. Soc., *A156.* 144. 1936.
[50] *I. M. A. Bruyne* and *C. P. Smyth:* J. Amer. Chem. Soc., *57.* 1203. 1935.
[51] *D. K. Coles* et al.: Phys. Rev., *82.* 877. 1951.
[52] *H. E. Watson:* Proc. Roy. Soc., *117A.* 43 1927.
[53] *C. C. Loomis* and *N. Strandberg:* Phys. Rev., *81.* 798. 1951.
[54] *O. Theimer:* Z. Naturforschg., *11a.* 883. 1956.
[54a] *L. Pauling:* J. Chem. Soc., *1948.* 1461.

5. táblázat

A szilárd, cseppfolyós és gázhalmazállapotú vegyületek mólrefrakció-értéke és kötés-polaritásfoka

5. a) táblázat

Egy vegyértékű elemek halogenidjei és hidridjei

Vegyület:	$[LiF]_n$	$[LiCl]_n$	$[LiBr]_n$	$[LiJ]_n$
R_D(mól)	2,337 2,337 2,32	7,59 7,57 7,52	10,56 10,44 10,49	15,98 15,76 15,77
$R_D(Li^+)$	0,20	0,20	0,20	0,20
$R_D(B^-)$	2,14	7,37	10,29	15,56
$p\%$ μ(g)	82,7—91	60,8	59,4	54,4
$p\%$ B^-(s)	60,2	47,8	39,9	37,2
$p\%$ Li—B(s)	93,4	91,3	90,0	89,5
Vegyület:	$[NaF]_n$	$[NaCl]_n$	$[NaBr]_n$	$[NaJ]_n$
R_D(mól)	3,02 3,00 2,992	8,517 8,57 8,48 (8,52)	11,56 11,62 11,51 (11,10)	17,07 18,94 16,96 (19,74)
$R_D(Na^+)$	0,50	0,50	0,50	0,50
$R_D(B^-)$	2,50	8,02	11,06	16,46
$p\%$ μ(g)	(90,4)	(79,4)	(73,6)	(71,6)
$p\%$ B^-	100,0	68,5	59,4	52,7
$p\%$ Na—B(s)	100,0	94,7	93,2	92,1
Vegyület:	$[KF]_n$	$[KCl]_n$	$[KBr]_n$	$[KJ]_n$
R_D(mól)	5,162 4,98 4,96 (5,06)	10,846 10,74 10,78 (10,85)	13,98 13,83 13,90 (13,98)	19,75 19,58 19,66 (20,73)
$R_D(K^+)$	2,26	2,26	2,26	2,26
$R_D(B^-)$	2,72	8,52	11,64	17,40
$p\%$ μ(g)	(70,3)	81,8	76,8	75,5
$p\%$ B^-	nem	83,2	74,1	68,8
$p\%$ K—B(s)	alkalmazható	97,2	95,7	94,8
Vegyület:	$[RbF]_n$	$[RbCl]_n$	$[RbBr]_n$	$[RbJ]_n$
R_D(mól)	6,74 6,45 6,49	12,549 12,24 12,253 12,43	15,78 15,49 15,51	21,71 21,42 21,53
$R_D(Rb^+)$	3,79	3,79	3,79	3,79
$R_D(B^-)$	2,70	8,64	11,71	17,74
$p\%$ μ(g)	(80,9)	(80)	(77,8)	(76)
$p\%$ B^-(s)	nem	86,9	75,9	74,7
$p\%$ Rb—B(s)	alkalmazható	97,8	90,0	95,8

Vegyület:	$[CsF]^n$		$[CsCl]^n$		$[CsBr]^n$		$[CsJ]^n$	
Módosulat:	α	β	α	β	α	β	α	β
R_D(mól)	9,507	9,428		15,25	15,20	18,46		24,266
	9,24			15,02		18,32		24,00
	9,25	9,43	16,20	15,10	18,92	18,35	25,11	24,17
$R_D(Cs^+)$	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53
$R_D(B^-)$	2,977	2,898	9,67	8,57	12,39	11,82	18,58	17,64
$p\%$ μ(g)	0,699		0,747		0,711		0,709	
$p\%$ B^-(s)	nem		nem 84,7		93,1	78,7	89,2	73,0
$p\%$ Cs—B(s)	alkalmazható		alkalmazh. 98,1		98,9	97,3	98,2	96,6

5. a) táblázat folytatása

Vegyület:	$[NH_4F]_n$	$[NH_4Cl]_n$	$[NH_4Br]_n$	$[NH_4J]_n$
R_D(mól)	5,71	12,58	15,61	22,20
$R_D(NH_4^+)$	(5,05)	(5,05)	(5,05)	(5,05)
$R_D(B^-)$	alacsony	7,53	10,56	17,15
$p\%$ μ(s)				
$p\%$ B^-(s)		52,7	46,7	(64,5)
$p\%$ NH_4—B(s)	(4)	94,1 (8)	93,3 (8)	95,6 (8)

Vegyület:	$[LiH]_n$	$[NaH]_n$	$[KH]_n$	$[RbH]_n$	$[CsH]_n$
R_D(mól)[60]	3,94	4,79	7,36	(8,6)	(11,5)
$R_D(A^+)$	0,20	0,50	2,26	3,79	6,53
$R_D(H^-)$	3,74	4,29	5,10	4,81	4,97
$p\%$ μ(g)	20—25	25	27	27	29
$p\%$ H^-(s)	11,0	13,2	16,5	(15,3)	(15,9)
$p\%$ $A^+—H^-$(s)	85,2 (6)	85,5 (6)	86,1 (6)	(85,9) (6)	(86,0) (6)

rizál, így egy $Na^{+\,0,7}—Cl^{-\,0,7}$ kötés kovalens karaktere csak 30/6 = 5% lesz, tehát a kősórácsban egy nátrium—klór-kötés 95%-ra ionos. Hasonló a helyzet a többi ionrács esetén is. Könnyen polarizálható kationok, mint pl. Ba^{2+}, Sr^{2+} stb. és erősen polarizáló anion pl. F^- esetében a polaritásfok kiértékelése a fenti módon nem végezhető el, mivel a kötésben levő kation mólrefrakciója lényegesen nagyobb lesz, mint a szabad ioné, tehát a látszólagos anionrefrakció értéke nagyobb lesz, mint a szabad anioné, ezáltal a polaritásfokra 100%-nál nagyobb érték adódna. A következő 5. a)—d) táblázatokban tüntettük fel a sók mólrefrakció-értékeit és az ebből számított polaritásfok-értékeket. A mólrefrakciók első értéke a régebbi, piknometrikus sűrűségi adatokból nyert[55], a második a röntgensűrűség-értékekből, valamint a Landolt—Börnstein gyűjteményes munkában szereplő törésmutató-adatokból számított[56], míg a harmadik érték a röntgensűrűségi adatokból és a Winchell-féle[57], valamint az International Critical Tables törésmutatóiból kapott[58]. Ezenkívül az újabb irodalmi értékeket is figyelembe vettük, ha ilyenek rendelkezésre állottak. A gázhalmazállapotú molekula kötés-polaritásfok-értékére a dipólusmomentumból és kötéstávolságból számított értéket adtuk meg[59]. Ha ilyen nem állott rendelkezésre, akkor a különböző elektronegativitási „állandókból" számított legvalószínűbb értéket vettük fel. A különböző mólrefrakció-értékekből azt választottuk ki számításainkhoz, mely a középértékhez legközelebb áll*.

Az eddigi összeállításból is látható, hogy az átmeneti kötéstípusú gőzállapotú vegyületek mólrefrakciójából számított százalékos kötés-polaritásfok-értékeknek a kísérletiekkel való egyezése gyengébb. Szilárd és cseppfolyós halmazállapotban sajnos nincs megfelelő összehasonlítási alap.

A módszer a könnyebben deformálható nemesgáz-konfigurációjú kationok esetéhez hasonlóan (l. pl. Ba^{2+} ion fluoridját és oxidját) nem alkalmazható az egyébként is könnyen polarizálható nemnemesgáz-konfigurációjú kationok esetében sem. Ugyanis a szabad és kötött kation ionrefrakciója között itt is lényeges az eltérés. Jól látható ez az 5. e) és 5. f) táblázatból, ugyanis ezeknél a vegyületeknél túlságosan nagy %-os polaritásfok-értékek adódnak. E táblázatokban a *Shockley* és mások[58] által a nemnemesgáz-konfigurációjú ionokra megadott kationrefrakció-értékeket használtuk fel.

A számítások összetett anionokra is kiterjeszthetők, így pl. oxianionok esetén is lehetőség nyílik a központi és a kontrapolarizáló kation erőterében polarizált O^{2-}-ionok százalékos polarizáltságának megbecslésére [l. a 6. a)—6. e] táblázatot). A különböző kationkörnyezet miatt összetett anionok esetén természetesen nincs értelme a kötés-polaritásfok kiszámításának, ugyanis a törésmutatóból, illetve az anion látszólagos mólrefrakciójából csak egy átlagpolarizáltsági értékhez lehet eljutni.

Néhány alkálifém- és ezüst-halogenid[62a, b], nitrit- és nitrát-olvadékának[63] törésmutató- és faj-

[55] *K. Sprangenberg:* Z. Krist., *57A.* 494. 1923.; Naturw., *15.* 226. 1927.
P. Wulff und *A. Heigl:* Z. Krist., *77.* 111. 1931.
[56] *E. Kordes:* Z. Elektrochem., *59.* 551. 923. 932. 1955.
[57] *A. N. Winchell:* Microscopic Characters of Artifical Inorganic Substances and Artifical Minerals. John Whiley and Sons. Inc. New York, 1931.
[58] *J. R. Tessman, A. H. Kahn* and *W. Shockley:* Phys. Rev., *92.* 890. 1953.
[59] *Lakatos B.:* Disszertáció, Szeged, 1956.

[60] *H. Bode:* Z. Phys. Chem., *B 6.* 251. 1930.; *B 13.* 99. 1931.
[61] *J. Takubo* and *Y. Ukai:* Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, *20 B.* (No2) 119. 1952.
* Kősó típusú rács esetén nem tüntettük fel külön a koordinációs számot, egyéb esetekben a %-os polaritásfok után zárójelbe írtuk.
[62a] *H. Bloom:* Rev. Pure. Appl. Chem., *9.* 139. 1959.
[62b] *C. D. Thurmond:* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 3928. 1953.
[63] *H. Bloom* and *D. C. Rhodes:* J. Phys. Chem., *60.* 791. 1956.

5. b) táblázat

Amfidek

Vegyület:	$[BeO]_n$	$[MgO]_n$	$[CaO]_n$	$[SrO]_n$	$[BaO]_n$
R_D(mól)	3,28	4,51	7,19 és 7,17	9,39 és 9,16	12, 42, 11, 51
		4,50	7,38	9,34	12,57
	3,25	4,40	7,34	9,31	12,51
$R_D(A^{2+})$	0,1	0,261	1,40	2,58	4,73
$R_D(O^{2-})$	3,18	4,14	5,94	6,73	7,78
$p\%$ μ(g)	32	45	62	62	67
$p\%$ O^{2-}(s)	23,7	43,1	79,5	95,5	nem alkalmaz-
$p\%$ $A^{2+}-O^{2-}$(s)	80,9 (4)	90,5 (6)	96,6 (6)	99,2 (6)	ható kb. 100

Vegyület:	$[BeS]_n$	$[MgS]_n$	$[CaS]_n$	$[SrS]_n$	$[BaS]_n$
R_D(mól)		11,47	14,45	17,54 és 16,33	21,26
		12,24	15,03	17,45	21,32
		11,49	14,99	16,27	21,15
$R_D(A^{2+})$	0,1	0,261	1,40	2,58	4,73
$R_D(S^{2-})$		11,23	13,59	13,69	16,42
μ(g)	20	27	32	32	36
$p\%$ S^{2-}(s)		21,4	37,6	38,2	57,0
$A^{2+}-S^{2-}$(s)	(4)	86,9	89,6 (6)	89,7 (6)	92,8 (6)

Vegyület:	$[BeSe]_n$	$[MgSe]_n$	$[CaSe]_n$	$[SrSe]_n$	$[BaSe]_n$
R_D(mól)		15,0	18,24	20,73 és 20,84	25,45
		15,1	18,10	20,60	24,80
			18,08	20,64	25,34
$R_D(A^{2+})$	0,1	0,261	1,40	2,58	4,73
$R_D(Se^{2-})$		14,74	16,68	18,06	20,61
$p\%$ μ(g)	15	22	27	27	32
$p\%$ Se^{2-}(s)		18,3	29,5	37,6	52,4
$p\%$ $A^{2-}-Se^{2-}$(s)	(4)	86,4 (6)	88,3 (6)	89,6 (6)	92,1 (6)

Vegyület:	$[BeTe]_n$	$[MgTe]_n$	$[CaSe]_n$	$[SrTe]_n$	$[BaTe]_n$
R_D(mól)		19,3	22,04	27,41	32,18
				25,39	29,94
			24,58	27,21	31,98
			25,33	25,09	31,98
$R_D(A^{2+})$	0,1	0,261	1,40	2,58	4,73
$R_D(Te^{2-})$		19,04	20,64	24,63	27,25
$p\%$ μ(g)	11	17	22	22	26
$p\%$ Te^{2-}(s)		15,6	21,8	37,2	47,3
$p\%$ $A^{2+}-Te^{2-}$(s)		78,9 (4)	87,0 (6)	89,5 (6)	91,2 (6)

súly-adataiból ismeretesek a mólrefrakciók. Ezeket a 7. a) és b) táblázatban állítottuk össze.

Ezekből az adatokból szintén meghatározható az anionokra vonatkozó átlagpolarizálhatósági érték: $p\%$ B^-. Ha ezeket az értékeket összehasonlítjuk ugyanazon vegyület kristályos állapotú alakjában nyert anion átlagpolarizálhatóságával [l. 5. a), 5. e) és 6. b) táblázatot] látható, hogy olvadékállapotban ez az érték mindig nagyobb. Ennek oka az, hogy az olvadékban a nagyobb energiatartalom miatt nagyobb az egyes ionok hőmozgásának rezgési amplitudója, nagyobb az ionok átlagtávolsága, mint szilárd halmazállapotban. Emiatt a nagyobb távolság miatt kisebb a kationok polarizálóereje, tehát kisebb lesz az anionok polarizálhatósága is. A Van Arkel—Weyl-féle árnyékolási elmélet[64a, b] alapján magasabb hőmérsékleten az árnyékolási követelmények is

[64a] *A. F. Van Arkel:* Moleculesand Crystals Butterworths Sci. Publ. London. 1956. 53. o.

[64b] *W. A. Weyl:* J. Phys. Chem., *59.* 147. 1955 és a rákövetkező dolgozatok.

5. c) táblázat

Több vegyértékű elemek halogenidjei

Vegyület:	$[BeF_2]_n$	$[MgF_2]_n$	$[CaF_2]_n$	$[SrF_2]_n$	$[BaF_2]_n$
R_D(mól)		4,84 4,83	6,39 6,35	7,76 7,68	10,08 10,03
$R_D(A^{2+})$	0,1	0,261	1,40	2,58	4,73
$R_D(F^-)$		2,29	2,475	2,55	2,65
$p\%$ μ(g)		72	80	80	85
$p\%$ F^-(s)		76,8	97,2	nem alk.	nem alk.
$p\%$ $A^{2+}-F^-$(s)		92,3 (3)	99,3 (4)	kb. 100%	kb. 100%

Vegyület:	$[BeCl_2]_n$	$[MgCl_2]_n$	$[CaCl_2]_n$	$[SrCl_2]_n$	$[BaCl_2]_n$
R_D(mól)		(17,69)	16,1 16,62	18,74 18,75	21,36 22,3
		14,08	17,50	18,84	20,78
$R_D(A^{2+})$	0,1	0,261	1,40	2,58	4,73
$R_D(Cl^-)$		6,91	8,05	8,08	8,315
$p\%$ μ(g)	33	40	46	46	51
$p\%$ Cl^-(s)		33,6	68,7	69,6	76,9
$p\%$ $A^{2+}-Cl^-$(s)		77,9 (3)	89,6 (3)	92,4 (4)	94,2 (4)

Vegyület:	BF_3 (g)	BCl_3 (l)	BBr_3 (l)	$AlCl_3$ (g)	$AlBr_3$ (g)	AlI_3 (g)
R_D(mól)	6,00 6,09	20,97 22,02 20,1	29,95 31,42 30,03	23,22	32,65	(52,68)
$R_D(A^{3+})$	0,05	0,05	0,05	0,17	0,17	(0,17)
$R_D(B^-)$	1,98	6,97	9,99	7,68	10,83	17,5
$p\%$ μ(g)	24,1—47	20	15	30	27	23
$p\%$ B^-(g)	42,9			57,4	53,5	(70,6)
$p\%$ B^-(l)		35,5	32,3			

Vegyület:	CF_4 (g)	CCl_4	SiF_4(g)	$SiCl_4$ (l)	$SiBr_4$ (l)
R_D(mól)	7,18 7,23	(26,60 (g)) 26,26 ± 0,01 (l) 25,83 (g)	8,40(g) 8,38 (g)	29,01 (g) 28,65 ± 0,01 (l)	40,78 (l) 40,85 (l)
$R_D(A^{4+})$	0,03	0,03	0,12	0,12	0,12
$R_D(B^-)$	1,79	6,45	2,07	7,22	10,17
$p\%$ μ(g)	17	10	31—52	23	20
$p\%$ B^-(g)	21,3	19,4 (g)	52,5	43,2 (g)	
$p\%$ B^-(l)		24,3(l)		40,4 (l)	36,7 (l)

Vegyület:	GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4
R_D(mól)	(10,2) (g)	31,5 (g)	44,36 (s)		35,94 (g) 35,22 ± 0,01 (l) 34,52 (l)	50,19 (g) 48,73 ± 0,01 (l) 40,85 (l)	78,40 (g) 70,1 (g) 71,05(s)
$R_D(A^{4+})$	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(6,13)	(6,13)	(6,13)	(6,13)
$R_D(B^-)$	1,95	7,28	10,49		7,45	11,02	18,07
$p\%$ μ(g)	24	27	17	50	24	19	15
$p\%$ B^-(g)	(39,2)	44,8					80,3
(l)					50,3	58,2	
(s) j			43,7				

5. c) táblázat folytatása

Vegyület:	NF_3	PF_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	PCl_3	PBr_3	PF_3
R_D(mól)	7,03 (g)	9,6 (g)	30,96 (1)	(74,61 (1))	26,0 (g) 26,28 (1) 25,97 (1)	36,48 (1) 36,13 (1) 35,81 (1)	
$R_D(A^{5+})$		0,10		0,91			
$R_D(B^-)$		1,90		(14,74)?			
$p\%$ μ(g)	24	kb. 30	13	16	17	16	30
$p\%$ B^-(g)		33,7					

Vegyület:	SF_6	SeF_6	TeF_6
R_D(mól)	11,69 (g) 11,39 (g) 11,31 (g)	13,36 (g) 13,37 (g) 13,4 (g)	14,80 (g) 15,00 (g) 15,00 (g)
$R_D(A^{6+})$	0,08	0,19	0,66
$R_D(F^-)$	1,885	(2,2)	(2,36)
$p\%$ μ(g)	32	40	43
$p\%$ F^-(g)	32	66,5	84,2

5. d) táblázat

Oxidok

Vegyület:	$[Li_2O]_n$	$[NaOH]_n$	$[B_2O_3]_n$	$[Al_2O_3]_n$	CO_2	$[SiO_2]_n$	$[TiO_2]_n$
R_D(mól)	5,38 5,36 5,37	4,113	10,53 ± 0,05(**) 10,45 (a) 10,38	10,7 (α) 10,36 (α) *10,57* (α) 11,6 (β) 11,3 (γ)	6,68 (g) 6,595 (g) 5,29 (s)	7,22 (kvarc) 7,44 (amorf)	12,7 (rutil) 11,75 (rutil) *11,55* (rutil) 12,82 (anat.) 13,3
R_D-A^{+n})	0,20	0,50	0,05	0,17	0,03	0,12	0,6
$R_D(O^{2-})$	4,97	3,613	3,48	3,45 (α)	3,33 (g) 2,63 (s)	3,53 (kvarc)	5,48 (rutil)
$p\%$ μ(g)	52,6	63	32	46	10—20	37	(25,80%)
$p\%$ O^{2-}(s)	60	32,3	29,7	29,1 (α)	26,5 (g)	30,6 (kvarc)	70,0
$p\%$ A^{n+}-O^{2-} (s)	95	(8)	64,8 (2)	82,3 (4)	12,5 (s)	65,3 (2)	90,0

Vegyület:	PbO_2	$(NO_2)_2$	P_2O_5	P_2O_3	As_2O_3	SO_3	SO_2	OsO_4
R_D(mól)	15,91 (s)	16,75 (g) 16,73 16,76		17,88 (s)	21,77 (köb) 20,77 (köb) 24,56 (mon.) 22,8 (amorf)	11,01 (g) 10,55 (g)	10,17 (g) 9,79 9,54 8,585	16,6 (s)
$R_D(A^{n+})$	1,56		0,10			0,08		0,215
$R_D(O^{2-})$	7,18					3,40		4,10
$p\%$ μ(g)	37	5	13	17	14	10	12	32
$p\%$ O^{2-}(s)	nem alk.					28,1		42,1

5. e) táblázat

Halogenidek

Vegyület:	$[CuCl]_n$	$[CuBr]_n$	$[CuI]_n$	$[AgCl]_n$	$[AgBr]_n$	$[AgI]_n$
R_D(mól)	11,76 11,68	14,92 14,82	20,10 19,93	13,50 13,44	16,77 16,64	(23,77)
$R_D(A^+)$	4,04	4,04	4,04	6,06	6,06	6,06
$R_D(B^-)$	7,64	10,78	15,89	7,38	10,58	17,71
$p\%$ μ(g)	19	15	11	24	20	15
$p\%$ B^-(s)	56,1	52,3	42,9	48,1	47,2	(74,2)
$p\%$ A^+—B^-(s)	89,0 (4)	88,1 (4)	85,2 (4)	91,3 (6)	91,2 (6)	(93,5) (4)

5. e) táblázat folytatása

Vegyület:	$[ZnF_2]_n$	$[CdF_2]_n$	$[ZnCl_2]_n$	$[CdCl_2]_n$	$HgCl_2$(g)	$HgBr_2$(g)	HgI_2(g)
R_D(mól)		7,666	16,92	(10,29)	23,83	30,94	44,76
$R_D(A^{2+})$	2,25	4,42	2,25	4,42	5,60	5,60	5,60
$R_D(B^-)$		1,623	7,34	(2,935)	9,12	12,67	19,58
$p\%$ μ(g)	60	30	30	25	20	16	10
$p\%$ (B^-) (s)		3,1	46,7	?	nem alkalmazható		
$p\%$ $A^{2+}-B^-$(s)		75,8 (4)	82,2 (3)	(3)			

Vegyület:	$[TlCl]_n$	$[TlBr]_n$	$[TlI]_n$	$SnCl_2$(g)	$SnBr_2$(g)	SnI_2(g)
R_D(mól)	19,85 19,50	23,7 23,28	30,88	28,225	36,00	54,88
$R_D(A^+)$	13,12	13,12	13,12			
$R_D(B^-)$	6,38	10,16	17,76			
$p\%$ μ(g)	36,4	34,9	33,4	27%	25%	18%
$p\%$ B^-(s)	17,3	36,5	75			
$p\%$ A^+-B^-(s)	89,7 (8)	92,1 (8)	96,9 (8)			

5. f) táblázat

Oxidok és szulfidok

Vegyület:	$[Cu_2O]_n$	$[ZnO]_n$	$[CdO]_n$	$[HgO]_n$	$[ZnS]_n$	$[CdS]_n$	$[PbO]_n$
R_D(mól)	16,22	7,18 6,81 7,33	9,88 10,00 9,84	12,29	14,41 14,46	19,14	15,69
$R_D(A^{n+})$	4,04	2,25	4,42	5,60	2,25	4,42	12,36
$R_D(B^{2-})$	8,14	4,56	5,46	6,69	12,21	14,72	3,33
$p\%$ μ(g)	30	46	46	35	20	20	22
$p\%$ B^{2-}(s)	nem	51,5	69,7	94,5	28,1	45,3	26,6
$p\%$ $A^{n+}-B^{2-}$(s)	alk.	91,4 (4)	94,9 (6)	98,6 (4)	82,0 (4)	86,3 (4)	81,6 (4)

6. a) táblázat

Karbonátok

Vegyület:	$[Li_2CO_3]_n$	$[Na_2CO_3]_n$	$[MgCO_3]_n$	$[CaCO_3]_n$	$[(CaMg)CO_3]_n$	$[SrCO_3]_n$	$[BaCO_3]_n$
R_D(mól)	*a)*[61]		10,06	12,38 (kalc.) 12,15 (arag.)	11,27	13,81	16,25
	b)[58] 10,71	12,37		12,76 (kalc.)		13,91	15,78
$R_D(A^{n+})$	0,20	0,50	0,261	1,40	0,83	2,58	4,73
$R_D(C^{4+})$	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
$R_D(O^{2-})$	3,43	3,78	3,26	3,65 kalcit 3,57 aragonit	3,47	3,73	3,83
$p\%$ O^{2-}(s)	28,6	35,8	25,2	33,2 kalcit 31,6 aragonit	29,5	3,48	36,8

6. b) táblázat

Nitrátok

Vegyület:	$[LiNO_3]_n$	$[NaNO_3]_n$	$[KNO_3]_n$	$[RbNO_3]_n$	$[CsNO_3]_n$	$[AgNO_3]_n$	$[Sr(NO_3)_2]_n$	$[Ba(NO_3)_2]_n$
R_D(mól)	10,37	11,02	12,97	14,37	16,88	15,96	23,13	26,52
$R_D(A^{n+})$	0,20	0,50	2,26	3,79	6,53	6,06	2,58	4,73
$R_D(N^{5+})$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$R_D(O^{2-})$	3,39	3,50	3,57	3,52	3,45	3,30	3,42	3,63
$p\%$ O^{2-}(s)	27,8	30,2	31,4	30,6	2,90	26,0	28,5	32,7

6. c) táblázat

Karbonátok és szilikátok

Vegyület:	$[ZnCO_3]_n$	$[Na_2SiO_3]_n$	$[CaSiO_3]_n$	$[BaSiO_3]_n$
R_D(mól)	11,82[61] 11,50	15,52	14,17	18,21
$R_D(A^{n+})$	2,25	0,50	1,40	4,73
$R_D(C^{4+})$	0,03			
$R_D(Si^{4+})$		0,12	0,12	0,12
$R_D(O^{2-})$	3,18	4,80	4,22	4,45
$p\%$ O^{2-}(s)	23,6	56,4	44,6	49,4

6. d) táblázat

Szulfátok

Vegyület:	$[LiKSO_4]_n$	$[Na_2SO_4]_n$	$[K_2SO_4]_n$	$[Rb_2SO_4]_n$	$[Cs_2SO_4]_n$	$[(NH_4)_2SO_4]_n$
R_D(mól)	16,53	14,91	18,84	21,79	27,15	22,62
$R_D(A^+)$	0,20 + 2,26	0,50	19,07 2,26	3,79	6,53	5,05
$R_D(S^{6+})$	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
$R_D(O^{2-})$	3,50	3,46	3,56	3,53	3,50	3,11
$p\%$ O^{2-}(s)	30,0	29,2	31,2	30,7	30,1	22,1

Vegyület:	$[CaSO_4]_n$	$[SrSO_4]_n$	$[BaSO_4]_n$	$[ZnSO_4]_n$	$[CuSO_4]_n$
R_D(mól)	*a)* [61] 15,34 *b)* [58] 15,20 15,16	16,42 16,40	18,90 18,65	15,39	17,70
$R_D(A^{2+})$	1,40	2,58	4,73	2,25	5,80
$R_D(S^{6+})$	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
$R_D(O^{2-})$	3,43	3,44	3,46	3,27	2,96
$p\%$ O^{2-}(s)	28,7	28,8	29,3	25,4	19,0

lényegesen kisebbek, mint alacsonyabb hőfokon, így érthető csak, hogy az olvadékban annak ellenére, hogy az ionok közti távolság kissé megnő, a koordinációs szám kisebb lesz, mint szilárd halmazállapotban, pl. azoknak az alkálifém-halogenideknek olvadékában, melyek hatos koordinációjú kősórácsban kristályosodnak, rövid távon négyes koordinációjú szfaleritszerű elrendeződés alakul ki, és ebben az elrendeződésben a polaritásfok nem csökken, hanem nő. Az olvadékban fellépő távolságnövekedést mutatja az $NaNO_3$-ra és a KNO_3-ra vonatkozó röntgendiffrakciós vizsgálatok eredménye is[66], mely a 8. táblázatban látható.

Hasonló a helyzet a molekulavegyületek esetében is. Pl.;

SnI_4 szilárd Sn—I 2,64 Å, I—I 4,32 Å $d = 4,7$ g/cm[36 7a,b,c]
olvadék Sn—I 2,66 Å, I—I 4,35 Å $d = 3,7$ g/cm^3 [68]

6. e) táblázat

Perklorátok, klorátok, bromátok

Vegyület:	$[LiClO_4]^n$	$[NaClO_4]^n$	$[KClO_4]^n$	$[(NH_4)ClO_4]^n$	$[NaClO_3]^n$	$[NaBrO_3]^n$
R_D(mól		13,58	15,37	17,22	12,86	15,75 15,35
$R_D(A^+)$	0,20	0,50	2,26	5,05	0,50	0,50
$R_D(Cl^{7+})$	0,025	0,025	0,025	0,025		
$R_D(M^{5+})$					0,1	0,2
$R_D(O^{2-})$		3,26	3,27	3,04	4,12	4,88
$p\%$ O^{2-}(s)		25,3	25,5	20,7	42,6	58,0

7. táblázat

Sóolvadékok mólrefrakció-értéke és a halogenid-, valamint az oxidanion átlagpolarizáltsága

7. a) táblázat

Halogenidek

Vegyület:	$[LiCl]_n$	$[NaCl]_n$	$[KCl]_n$	$[LiBr]_n$	$[RbBr]_n$	$[AgBr]_n$
R_D(mól)	8,20	9,48	11,60	11,20	16,13	16,8
t C°	650	850	800° C	650° C	650° C	650° C
op. C°	614	801	770° C	552° C	677° C	430° C
$R_D(A^+)$	0,20	0,50	2,26	0,20	3,79	6,06
$R_D(B^-)$	8,00	8,98	9,34	11,00	12,34	10,74
$p\%$ B^-(1)	67,2	97,4	100	57,9	91,9	51,3

b) táblázat

Nitrátok

Vegyület:	$[NaNO_3]_n$	$[KNO_3]_n$	$[AgNO_3]_n$
R_D(mól)	11,54	13,57	16,20
t C°	420—460	345—480	260—365
op. C°	310	338	209
$R_D(A^+)$	0,50	2,26	6,06
$R_D(N^{5+})$	0,01	0,01	0,01
$R_D(O^{2-})$	3,68	3,77	3,38
$p\%$ B^-(1)	33,7	35,5	27,6

8. táblázat

Alkálifém-nitrát-kristályok és olvadékok röntgenvizsgálatának szerkezeti adatai

	N—O távolság Å-ben		Me^I—O távolság Å-ben	Irodalom
$NaNO_3$	szilárd	1,218	2,40	[65a,b]
	olvadék	1,27	2,46	[66]
KNO_3	szilárd	1,218	2,82	[65]
	olvadék	1,27	2,95	[66]

[65a] *R. L. Sass, R. Vidale, J. Donohue:* Acta Cryst., *10*. 567. 1957.

[65b] *O. Inkinen:* Ann. Acad. Sci. Fenn. VI. *A*. No. 55. 1960.

[66] *V. I. Danilov, S. Ya. Krasnitskij:* Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, *101*, 661. 1955.

Sajnos az olvadékok szerkezetére vonatkozó röntgenszerkezeti vizsgálatok, valamint a törésmutató-mérések eddig csak néhány esetben állanak rendelkezésünkre[69].

A jövő kutatás feladata az összetevő ionok, illetve atomok refrakcióinak pontosabb polaritásfok-függését felderíteni és ezek után iterációs módszer segítségével a kísérleti mólrefrakcióértékekből a polaritásfokokat megbecsülni. Egy ilyen módszer jelentőségét növeli az a tény, hogy a mólrefrakció, illetve mólpolarizáció kiszámításához gyakran mindhárom halmazállapotban rendelkezésre állanak a szükséges törésmutató-adatok[70].

E helyen is köszönetet mondok Szabó Zoltán professzor úrnak, aki a témára figyelmemet felhívta, valamint a témával kapcsolatos diszkussziókkal és hathatós segítségével annak kidolgozását lehetővé tette.

Összefoglalás

Kidolgoztunk a szilárd és cseppfolyós halmazállapotú anyagok polaritásfokának megbecslésére egy egyszerű módszert, melyhez a törésmutatókból a Lorenz—Lorentz-egyenlet alapján nyert mólrefrakciókat, valamint a szabad ionok és a normál kovalens kötésű atomok refrakcióját használtuk fel. Eszerint a vegyületekben kötött anion átlagos polarizáltságának foka:

$$p\ \% = 100\ \frac{\Delta R_{\text{kötött}}}{\Delta R_{\text{szabad}}}$$

ahol $\Delta R_{\text{kötött}}$ a vegyületben kötött anion és a normál kovalens kötésű atom refrakciójának különbsége, ΔR_{szabad} a szabad anion és a normál kovalens kötésű atom refrakciójának különbsége. A módszer a nemesgáz-konfigurációjú ionokkal alkotott vegyületek polaritásfokának, illetve ionos karakterének megbecslésére alkalmas.

Estimation of the bond polarity of solids and liquids using their molar refractions. *B. Lakatos*

A simple method to estimate the degree of polarity of substances in the solids and liquids, resp., has been evolved. To this end we have used molar refractions obtained by the Lorentz—Lorenz equation from the refractive indexes and also the refractions of free ions and atoms in normal covalent bond. Accordingly, the degree of average polarizability of the anion bound in the compound is:

$$p\ \% = 100\ \frac{\Delta R_{\text{bound}}}{\Delta R_{\text{free}}}$$

where ΔR_{bound} is the difference between the refractions of anion bound in the compound and the atom in normal covalent bond, ΔR_{free} the difference between the refractivity of free anion and the atom in normal covalent bond. The method can be applied to estimate the degree of polarity and ionic character, respectively, of compounds with inert gas configuration.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. II. 21.

[67a] *H. Ott:* Z. Krist., *63.* 222. 1926.
[b] *R. G. Dickinson:* Z. Krist., *64.* 400. 1927.
[c] *F. Meller, I. Fankuchen:* Acta Cryst., *8.* 343. 1955.
[68] *R. E. Wood,* et al: J. Amer. Chem. Soc., *74.* 1760. 1763. 1952. *73.* 3151. 1951.

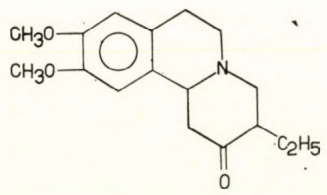
[69] *K. Lark—Horovitz, E. P. Miller:* Phys. Rev., *49.* 418, 1936. *51.* 61 1937.
[70] *Landolt—Börnstein:* VI. Aufl. II. Band, 8. Teil. Optische Konstanten. Springer Verl. Berlin—Göttingen—Heidelberg 1962.

2-Oxo-benzo(a)kinolizin-származékok új szintézise

(Előzetes közlemény)

LÉNÁRD KATÓ és BITE PÁL

Az emetin és a 2-dehidroemetin a trópusokon igen nagy mértékben elterjedt *amoebiasis* nevű súlyos betegség leghatásosabb gyógyszerei. Mindkét vegyületnek számos előállítási eljárását közölték az irodalomban. Valamennyi gyakorlatilag szóba jöhető eljárásnál közbenső termék a 2-oxo-3-etil-9,10-dimetoxi-1,2,3,4,6,7-hexahidro-11bH-benzo(a)kinolizin(I). Ennek a triciklusos ketonnak az előállítása korábban sok lépésből álló szintézi-



sekkel történt[1–5]. 1960-ban *Brossi* és munkatársa közöltek egyszerűbb eljárást[6–7], majd *Beke* és *Szántay*[8–10] és legutoljára *Openshaw* és *Whittaker*[11] ugyancsak rövid úton jutottak el I-hez.

[1] *A. R. Battersby, H. T. Openshaw* and *H. C. S. Wood:* Experientia, *5.* 114. 1949.
[2] *A. Brossi, H. Lindlar, H. Walter, O. Schnider:* Helv. Chim. Acta, *41.* 119 1958.
[3] *A. Brossi* és *O. Schnider:* 335397 sz. svájci szabadalom.
[4] *A. Brossi* és *O. Schnider:* 357398 sz. svájci szabadalom.
[5] *A. Brossi* és *O. Schnider:* 359708 sz. svájci szabadalom.
[6] *A. Brossi, L. H. Chopard-dit-Jean, J. Würsch* und *O. Schnider:* Helv. Chim. Acta, *43.* 583. 1960.
[7] *A. Brossi:* 3,045.021 sz. amerikai szabadalom.
[8] *D. Beke* und *Cs. Szántay:* Chem. Ber., *95.* 2132. 1962.
[9] *Beke D.* és *Szántay Cs.:* Magyar Kém. Folyóirat. *68.* 426. 1962.
[10] *Beke D.* és *Szántay Cs.:* 150168 sz. magyar szabadalom.
[11] *H. T. Openshaw* and *N. Whittaker:* J. Chem. Soc., *1963.* 1449.

Brossi, valamint *Beke* és *Szántay* 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolinból és 2-etil-buten(1)-on (3)-ból, *Openshaw* és *Whittaker* 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolinból és 3-dimetil-aminometil-pentán-2-on-metil-jodidból állították elő.

Valamennyi eddig közölt eljárásnál egyszerűbben 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolin, formaldehid és α-etil-acetecetsav savas közegben történő egymásrahatásával jó termeléssel sikerült megvalósítanunk I szintézisét[12, 13]. Az új eljárás általánosítására és a lejátszódó reakció mechanizmusára vonatkozó vizsgálatainkról részletes közleményünkben fogunk beszámolni.

Kísérleti rész

2-Oxo-3-etil-9,10-dimetoxi-1,2,3,4,6,7-hexahidro-11bH-benzo-(a)kinolizin (I) előállítása: 19,2 ml α-etil-acetecetésztert hozzáadunk 8 g kálium-hidroxid 120 ml vízzel készült oldatához és a keveréket egy órán át rázógépen rázatjuk. Utána egyszeri éteres kirázással eltávolítjuk az oldatba nem ment részt. A kiéterezett vizes oldathoz hozzáadjuk 19,1 g 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolinnak 36 ml metanollal és 40 ml vízzel készített oldatát. A kapott oldat pH-ját jégecettel 6-ra állítjuk, majd hozzáadunk 12 ml 35%-os formaldehidet és a kapott elegyet $^1/_2$ órán át vízfürdőn forraljuk. A lehűtött reakcióelegy pH-ját tömény vizes ammóniával 10-re állítjuk be, majd benzollal háromszor extrahálunk. A benzolos oldatot szárítás után bepároljuk és a részben kristályos maradékot kétszeres acetonban oldjuk. Az acetonos oldathoz 9 ml tömény sósavat adunk. A kristályosan kiváló klórhidrátot néhány órai jégszekrényben állás után szűrjük, mossuk, szárítjuk. A kapott klórhidráthoz 40 ml 96%-os etanolt, 30 ml tömény ammóniát és 10 ml vizet adunk. Melegítve tiszta oldatot kapunk, amelyből rövid idő múlva megkezdődik a kristályos I kiválása. A termék 12,5 g hófehér kristályos anyag, op. 112—113 C°, termelés 43% (dihidro-izo-kinolinra számolva).

[12] *Lénárd K.* és *Bite P.*: GO 881 sz. magyar szabadalmi bejelentés.

[13] *K. Lénárd* and *P. Bite:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *38*. 57. 1963.

Összefoglalás

Az emetin és 2-dehidroemetin szintézisének fontos közbenső termékét a 2-oxo-3-etil-9,10-dimetoxi-1,2,3,4,6,7-hexahidro-11bH-benzo(a)kinolizint jó termeléssel előállítottuk 6,7-dimetoxi-3,4-dihidro-izo-kinolin, formaldehid és α-etil-acetecetsav savas közegben történő egymásrahatásával.

Neues Verfahren zur Herstellung von 2-Oxo-benzochinolizinen. *K. Lénárd* und *P. Bite*

2-Oxo-3-etil-9,10-dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-11bH-benzo(a)chinolizin, ein wichtiges Zwischenprodukt der Synthese von Emetin und 2-Dehydroemetin wurde durch die Reaktion von 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin mit Formaldehyd und der α-Äthyl-acetessigsäure in saurem Mittel mit guter Ausbeute hergestellt.

Budapest, Gyógyszeripari Kutató Intézet.
Érkezett: 1963. V. 13.

Könyvismertetés

Dr. Inczédy János: Ioncserélők analitikai alkalmazása. Műszaki Könyvkiadó V., Budapest, 1962. 156 oldal + 15 oldal melléklet.

Vegyésztársadalmunk nagy örömére szolgál *Inczédy János* munkájának megjelenése.

Az ioncserélők alkalmazása a kémiai műveletek sorában alapvetővé vált az utóbbi évek során. Az eddig megjelent magyar nyelvű könyv mindössze a területtel ismerkedni szándékozóknak adott útbaigazítást, mintegy alapul szolgált az ioncserélők hazai gyártásának megindulását követő bevezetésükhöz ipari téren[1]. Nem kisebb jelentőségű a kémikus számára az ioncsere analitikai lehetőségeinek kihasználása. Ezen a téren még kevésbé élünk a lehetőségekkel, mint az ipari folyamatok elvégzésében. Éppen ezért olyan örvendetes, hogy *Inczédy* könyve, ha nem is törekszik teljességre — mint előszavában megjegyzi — hiszen ioncsere területén teljességre törekedni a kiterjedt irodalom miatt nem is lehet, de alapvetően, szinte tankönyvszerűen mutatja be az ioncserélők analitikai alkalmazását. Hézagpótló ez a munka, nemcsak magyar nyelven, hanem az idegen nyelvű irodalom figyelembevételével is, mert *Samuelson* ismert könyve óta, amelyben 1952-ben szinte megalapozta ezt a tudományágat[2], alapvető és összefoglaló ismertetést alig találunk. A fellelhető irodalomhoz ad kulcsot *Osborn* az Analyst-ban megjelent cikkében[3] és áttekintést a területről az 1955. évi Soc. Chem. Ind. London kiadványban (Ion Exchange and its Applications, 75—82. o.), továbbá *Blasius* könyve említésre méltó ezen a területen[4], de az ioncserélő-irodalom túlnyomó többsége vagy egy-egy részletkérdés dolgozatszerű bemutatására, vagy a kézikönyvek általános és elnagyolt analitikai fejezetére korlátozódik.

A szerző a tárgyalásmódban abból a helyes feltételezésből indul ki, hogy az ioncserélők ismerete és működtetésükkel kapcsolatos tapasztalatok meglehetősen hiányosak a hazai szaktársadalomban. Ezért igen alapos teret szentel az ioncserélő anyagok ismertetésének (30 oldal) és az ioncserélők működési elméletének (30 oldal). Ez a terjedelem több annál, amennyi a tények felsorolásához szükséges, de kevesebb annál, amennyiben részletesen még lehet tárgyalni az ioncserélők tudományát. Igen szerencsés megoldás az a fegyelmezett és pedagógus tárgyalási mód, amellyel a szerző a tényeket egy-két szóval értelmezi, de a részletekbe úgyszólván sehol sem merül bele. A tárgyalási mód így világos, könnyen követhető, kellemes. Részletesebb fejtegetésekbe csupán a szelektivitás értelmezése körül bocsátkozik, ami viszont a könyv tárgyát tekintve lényeges és fontos dolog. A szelektivitás kérdését kézikönyvszerű alapossággal dolgozza fel, az analitikai munkában előforduló kétségek kiküszöböléséhez minden lehetőséget megad, és mégis rövidnek kell neveznünk ezt a tizenegy oldalas eszmefuttatást.

A könyv tulajdonképpeni tárgyalási anyaga a IV. fejezettel indul. A laboratóriumi ioncsere leírását jól élénkíti az a mód, ahogyan az egyes tényekhez rögtön hozzáfűzi az analitikai vonatkozásokat. Az oszlopok működésével kapcsolatban könnyen hozzáférhető és jól összefogott a szöveg, bár az idézett Samuelson-anyag mellett a hazai tapasztalatok bővebb ismertetése is elfért volna. Gondolhatunk az „S"-görbék ismertetésénél a Cukoripari Kutató Intézetben végzett munkákra, a NEVIKI kromatografikus eredmé-

[1] *Mikes J.*: Ioncserélő műgyanták és alkalmazási technológiájuk, Műszaki Kiadó, Budapest, 1958.

[2] *O. Samuelson*: Ion Exchange in Analytical Chemistry, Stockholm, 1952.

[3] *G. Osborn*: The Analyst, *78*. 220. 1953. és Synthetic Ion Exchangers London, 1955.

[4] *E. Blasius*: Chromatographie und Ionenaustausch in der analytischen und präparativen Chemie, Enke, Stuttgart, 1958.

nyeire, hazai ötletből készített jó hatásfokú laboratóriumi megoldásokra, egyenletes sebességű adagoló, frakciószedő vagy hasonló készülékekre. Persze, kérdéses, hogy nem zavarta volna-e meg az ilyen kibővítés a IV. fejezet egyenes eszmei vonalvezetését.

Az V. fejezet az ioncserélő műgyanták vizsgálati módszereit a szokásos, a külföldi irodalomban megjelent elveknek megfelelő leírásban ismerteti. Sajnálatos tény, hogy a kézirat megírása időben nagyjából egybeesett azzal a periódussal, amikor hazai szükségletnek megfelelően — az ioncserélők gyártása miatt — kiterjedtebb kutatás indult az ioncserélők vizsgálatának korszerűsítésére. Ez a munka eredményeiben még nem látott napvilágot, csupán elvileg jelentkezett a Magyar Kémikusok Egyesülete 1961. évi Műanyag Napok ankétján, és így a szerzőnek nem állt rendelkezésére sem egyetértő ismertetés, sem esetleges kritika céljára. Egyes vizsgálatok — bár kétségtelenül helyesek — veszítettek szükségességükből pusztán amiatt, mert a modern ioncserélő típusok annyira megközelítették a jelenlegi tudásunk szerint előállítható optimumot, hogy a típus megfelelősége ismert ténynek tekinthető. Másfelől viszont a „Duolite Ion Exchange Manual" alapján ismertetett felezési idő meghatározásnál biztonságosabb hazai megoldás létezik, a tartósság kérdésére választ ad a koptatás és a melegállósági vizsgálat, és a nedves gyanta mérése bizonytalanságot tartalmaz. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy a könyvben szereplő módszerek használatosak, leírásuk kifogástalan és megfelel az általános ismereteknek. Csupán arra mutattunk rá, hogy hazai ioncserélő eredményeinknek reprezentatívabb bemutatására mód nyílhatott volna, talán mindössze egy-két hónapos időkülönbséggel.

A VI. fejezet, a VII. és VIII. fejezet tartalmazza az ioncserélős analitika gyakorlati részét. A szakmában járatos olvasó számára is megdöbbentő a meghatározásoknak az a sokasága, amelyet — ismételjük: a teljesség igénye nélkül — ez a 135 oldal tartalmaz. A részletes receptúrák mellett megtaláljuk ebben a részben az analitikai elválasztások ioncserélős állandóit, mint pl. megoszlási hányadosokat, elúciós állandókat különféle eluensekre, továbbá kromatografikus elválasztások körülményeit és hatásfokát. Minden bizonnyal nagy segítségére lesz az analitikusoknak a kromatografikus elválasztások rövid felsorolása, ahol a főbb paraméterek mellett a részletes irodalom található meg. A szervetlen anyagok kromatografikus elválasztása több, mint 300 esetre ad megoldást táblázatos összeállításban.

Érdekes a VII. fejezet útmutatása a szervetlen minőségi elemzésben, a VIII. fejezet viszont valószínűleg igen sok szerves elemzési kérdésben fog útmutatásul szolgálni. A szerves analitikának sok fájó pontját világítja meg és vezet az egyszerű ioncserélős módszerek felé, részben általános megjegyzésekkel, de még inkább az igen gondosan kiválasztott példák részletes bemutatásával.

A IX. fejezet túlnő a könyv eredeti tárgykörén. A címe szerényen: Egyéb laboratóriumi alkalmazások. Valójában az oldatok kémiájának ioncserélős kutatási módszereit és lehetőségeit tartalmazza, és a komplexek vizsgálatát írja le. Lényeges gyakorlati rész az ionmentes víz előállításának leírása is.

A X. fejezet a szokásos alaptípusoktól eltérő ioncserélő készítményekkel foglalkozik. Az ioncserélő membránokról szóló kerek ismertetésnek talán az vált volna előnyére, ha a „hártya" kifejezés helyett a szokásosabb membrán szót alkalmazta volna a szerző, ami néhány ilyen készítmény 1—2 mm vastag, lemezszerű megjelenéséhez is közelebb állt volna. Érdekes összefoglalót tartalmaz ez a fejezet az amfotér gyanták néhány típusáról, a redoxigyantákról, a folyékony ioncserélőkről és az ioncserélő papírokról mint a papírkromatográfia hatékony eszközeiről. Kár, hogy szerkesztési okok miatt a redoxi-ioncserélők alkalmazásainak táblázatos összefoglalása a függelékbe került a mértékegységek és a jelölések közé.

A gondosan összeállított munka 775 irodalmi utalást tartalmaz, és arányos tárgymutatóval segíti a könyv használatát.

Külön ki kell emelni a Műszaki Könyvkiadó munkáját, hogy ilyen szép külsővel jelentette meg ezt a hasznos könyvet, ami különösen örvendetes a témakörben eddig kiadott könyvük külseje után. A „Kémiai Analitika" sorozat egy nagy érdeklődésre számot tartó, hasznos tagját üdvözöljük *Inczédy János* munkájában.

Mikes János

WACKER

szilikonok

a szilíciumkémia értékes termékei



S/4962

Szilikonolajok

hidraulikus rendszerek részére, leválasztóanyagok a műanyag feldolgozásánál, hőátadó közegek stb.

Szilikonpaszták

leválasztási folyamatokhoz, villamos szigetelő anyagokként stb.

Szilikon kenőanyagok

golyós- és görgőscsapágyak részére, magas és alacsony hőmérsékleten való alkalmazásra

Szilikon habzásgátló szerek

vizes és nemvizes rendszerek habtalanításához

Szilikon impregnálószerek

bőrök, falszerkezetek, papír és textiliák részére

Szilikongyanták

nagy hőállóságú bevonatokhoz, szerves lakkanyagokkal való kombinációkhoz, villamos szigetelő lakként stb.

Szilikongumik

melegen vulkanizált, öntött és fröccsöntött alkatrészek számára

Szilikonkaucsuk

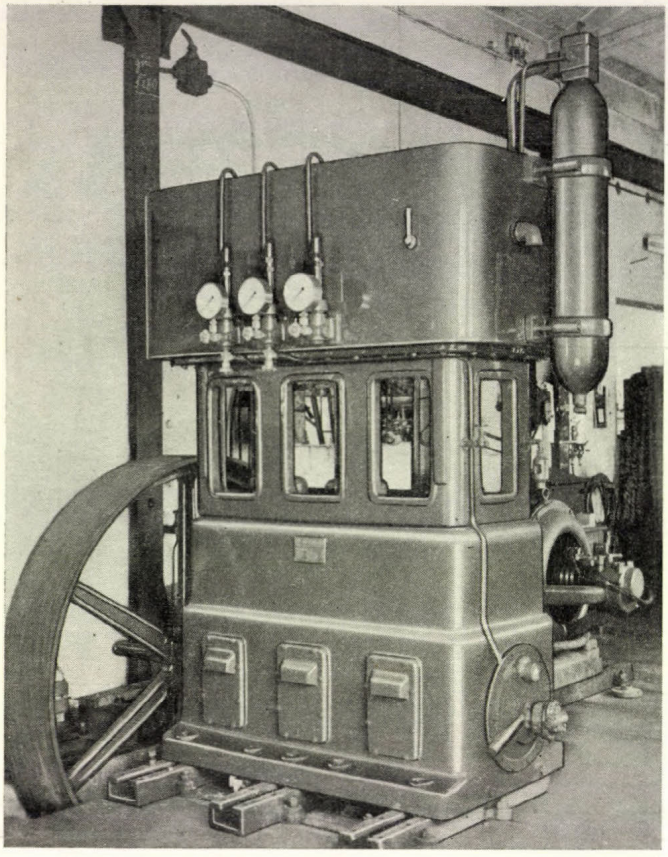
hidegen vulkanizált, rugalmas öntőformák előállításához, rugalmas tömítő- és beágyazó anyagként való alkalmazásra

Tanácsainkkal és nyomtatványainkkal mindenkor szívesen állunk rendelkezésére

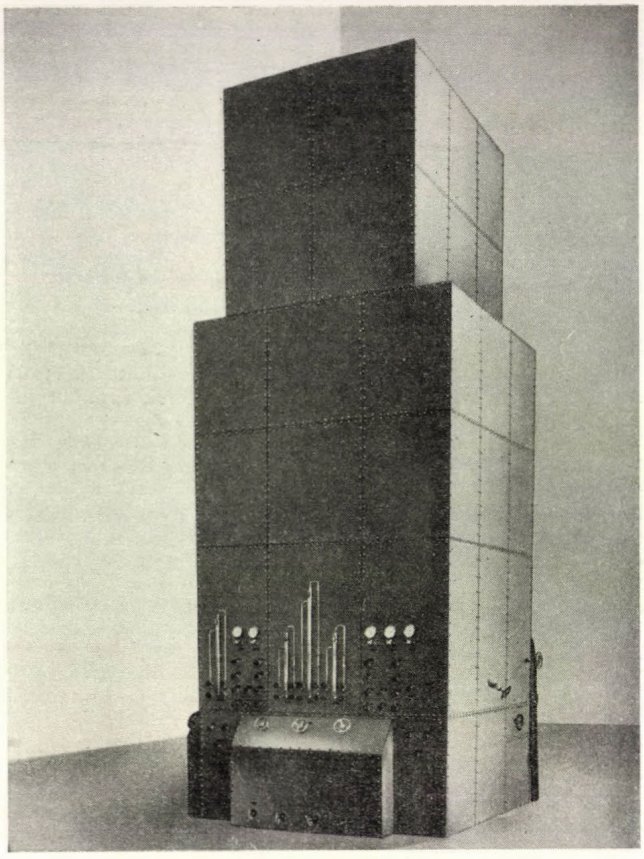
WACKER-CHEMIE GMBH

MÜNCHEN 22, Postfach 1

Német Szövetségi Köztársaság



Oxigénsürítő készülék



Berendezés oxigénnek és nitrogénnek levegőből való nyerésére

- Üzemek gáznemü és folyékony oxigén és nitrogén gyártására levegő cseppfolyósitásból és frakcionálásból, oldott acetilén, szén-dioxid, szárazjég, nitrogén-oxid gyártására.
- Bármely müszaki gáznál alkalmazható kompresszorok és segédkompresszorok.
- Olajmentes kompresszorok.
- Beépített és mozgatható tartályok vákuumszigeteléssel folyékony oxigén, nitrogén és argon tárolására.
- Vákuumszigeteléses tartályok folyékony oxigén, argon, nitrogén tárolására és gáznemü halmazállapotra való átalakítására.
- Palackozó szivattyúk folyékony oxigén, nitrogén és argon részére.
- Kompresszorok és szivattyúk gázkatalizis üzemek részére.
- Áramlásmérők folyadékok és gázok részére és harmatpont szabályozó készülékek.
- „Neutrogas" generátorok — merüléses belsőégésü típus — inert gázok gyártásához Ozark-Mahoning licencia.
- „Neutrogas" generátorok szabályozott légkörnyomás előállítására.
- „Cemengas" generátorok gázdúsításhoz, Ferguson licencia.
- Szárító egységek mindennemü gáz- és folyadék számára.
- Ammónia disszociátorok, „Moniacatox" sorozat.
- „Catox" egységek katalitikus ipari gáztisztításhoz és laboratóriumi kutatásokhoz.

gyártja :

SIAD MACCHINE IMPIANTI

KÖZPONT ; VIA S. BERNARDINO 92, **BERGAMO, ITALIA** TEL 30.000
IRODÁK ; **MILANO**, VIA TURATI 29, TEL, 653.837 - 47
ROMA — VIA PIEMONTE 117. TEL. 481.445

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. október

Gáz (gőz) adszorpció inhomogén aktivitású szilárd felületeken, XI.

Multimolekulás adszorpció

TÓTH JÓZSEF

Az előző közleményben[1] említettük, hogy a BET-egyenlet 0,35—0,4 relatív nyomások feletti alkalmazhatatlanságának elsősorban az az oka, hogy az elmélet a több rétegű adszorpció adszorpciós hőjét azonosnak tekinti a kondenzációs hővel. E feltevéssel kapcsolatban már többféle ellenvetés felmerült. Így *Dubinyin* már a Polányi-féle potenciálelmélet alapján is rámutatott, hogy a kondenzációs hő és az adszorpciós hő nem lehet azonos, mert az adszorbens felületétől távolodva a potenciál egyre gyengébb. Így, ha a plurimolekulás adszorpciós hőt ($Q_{\text{pl.}}$) állandónak is tekintjük, úgy ez az érték — az egyes rétegek változó adszorpciós hőjének átlagaként adódva — jobbára nem azonos a kondenzációs hővel. Ehhez hasonló gondolatmenet alapján bizonyítja *W. Hirst*[2] is, hogy a plurimolekulás adszorpciókor leadott hő általában kisebb a kondenzációs hőnél.

Alábbi levezetésünkben azonban nem kötjük ki előre, hogy $Q_{\text{pl.}}$ csak kisebb lehet λ-nál, csupán arra szorítkozunk, hogy értéke eltérő attól. Ezért a X(5) BET-féle egyenletrendszerben mindössze annyi változtatást kell eszközölni, hogy λ helyett $Q_{\text{pl.}}$ szerepeljen:

$$\begin{aligned} K_1 p(a_u - a_1) &= (a_1 - a_2) \\ &\vdots \\ K\, p(a_{i-1} - a_i) &= (a_i - a_{i+1}) \end{aligned} \tag{1}$$

ahol

$$K_1 = \frac{k_i}{b_i} \exp(Q/RT) \tag{2}$$

és

$$K = \frac{k_i}{b_i} \exp(Q_{\text{pl.}}/RT) \tag{3}$$

(3)-ban a k_i és b_i állandók természetesen nem szükségszerűen azonosak a X(5) egyenletrendszerben szereplő értékekkel.

$Q_{\text{pl.}}$-nak a kondenzációs hőtől való eltérését a következőképp vehetjük figyelembe:

$$Q_{\text{pl.}} = \lambda \pm \lambda' \tag{4}$$

ahol a + előjel érvényes, ha $Q_{\text{pl.}} > \lambda$, a — előjel, ha $Q_{\text{pl.}} < \lambda$. (4) figyelembevételével (3) így is írható:

$$K = \frac{k_i}{b_i} \exp(\lambda/RT) \cdot k \tag{5}$$

ahol

$$k = \exp(\pm \lambda'/RT) \tag{6}$$

Az első rétegben adszorbeált mennyiséget változatlanul az

$$a_1 = \frac{K_1 p a_u + a_2}{1 + K_1 p} \tag{7}$$

összefüggés írja le, a többi rétegben pedig:

$$a_i = \frac{K p a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + Kp} \quad (i = 2, 3, 4, \ldots) \tag{8}$$

(8) formailag teljesen azonos X(9)-cel, csak itt K fizikai értelme más, ennek megfelelően:

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = Kp = \frac{k_i}{b_i} \exp(\lambda/RT)\, kp \quad (i = 1, 2, 3, \ldots) \tag{9}$$

Ha a k_i/b_i viszony változatlanságát elfogadjuk, akkor X(12)-höz hasonlóan érvényes

$$\frac{1}{p_0} = \frac{k_i}{b_i} \exp(\lambda/RT) \tag{10}$$

Ennek értelmében

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = k p_r \quad (i = 1, 2, 3, \ldots) \tag{11}$$

és

$$a_i = \frac{k p_r a_{i-1} + a_{i+1}}{1 + k p_r} \quad (i = 2, 3, 4, \ldots) \tag{12}$$

Az első rétegben adszorbeált mennyiséget (8)-ból az $a_2 = a_1 K p$ összefüggés figyelembevételével számíthatjuk:

$$a_1 = \frac{\dfrac{K_1}{K_1 - K} a_u p}{\dfrac{1}{K_1 - K} + p} \tag{13}$$

K fizikai értelmének megváltozása miatt most

[1] X. közlemény: *Tóth J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 379. 1963.

[2] *W. Hirst:* Discussion of the Faraday Soc., No. 3. 100. 1948.

$$\frac{K_1}{K} = \exp\{[Q - (\lambda \pm \lambda')]/RT\} = \frac{c}{k} \qquad (14)$$

ha $k_1 b_i \approx b_1 k_i$ és ha $RT \ln c = Q - \lambda = \Delta\lambda$.

Így (13) számlálóját és nevezőjét p_0-lal osztva, kapjuk az első rétegben adszorbeált mennyiség végleges alakját:

$$a_1 = \frac{a_u \dfrac{c}{c-k} p_r}{\dfrac{1}{c-k} + p_r} \qquad (15)$$

A plurimolekulásan adszorbeált mennyiség X (20)-hoz hasonlóan

$$a_{pl.} = \sum_{i=2}^{\infty} a_i = \frac{a_1 p_r}{\dfrac{1}{k} - p_r} \qquad (16)$$

Az összes adszorbeált mennyiség tehát

$$a = \frac{a_u \dfrac{c}{c-k} p_r}{\dfrac{1}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{\dfrac{1}{k} - p_r} \qquad (17)$$

vagy

$$a = \frac{a_1}{1 - k p_r} \qquad (18)$$

vagy

$$a = \frac{a_u c p_r}{[1 + (c-k)p_r][1 - k p_r]} \qquad (19)$$

A (17) összefüggés szemléletesen tükrözi mindazt az eredményt, melyet a $Q_{pl.} \neq \lambda$ feltételezés eredményezett. (17)-ben $p_r = \frac{1}{k}$-nál $a_u = a_1$ és (11) szerint ekkor alakul ki a teljes borítottság a többi rétegben is, következésképp az összes adszorbeált mennyiség is itt lesz végtelen. Ha tehát $k > 1$ ($Q_{pl.} > \lambda$), akkor az első és többi réteg teljes borítottsága már $p_r = 1$ előtt létrejön, viszont, ha $k < 1$ ($Q_{pl.} < \lambda$), akkor elvileg még $p_r = 1$-nél sem teljes a rétegek borítottsága. Ez a megállapítás természetesen nem jelenti azt, hogy $p_r = 1$-nél nem következik be a normális kondenzáció és ennek következtében a rétegek telítődése. A fenti megállapítás csak arra korlátozódik, hogy az izoterma $p_r = 1$-nél kisebb nyomástartományában az egyes rétegek borítottságai kisebbek ($k > 1$-nél nagyobbak), mint amekkorát a BET-féle $Q_{pl.} = \lambda$ feltétel megkövetel. Ez más fogalmazásban azt jelenti, hogy a plurimolekulás rétegek adszorpcióját a kondenzációs erőknél kisebb ($k > 1$ mellett nagyobb) kölcsönhatások biztosítják, tehát a $p_r = 1$-nél bekövetkező normális kondenzáció nem a $p_r < 1$-nél észlelt adszorpció folytatódása. Ezt fogalmaztuk meg a (10) egyenlettel is. (9)-ben ugyanis változatlanul élhettünk volna azzal a feltevéssel, hogy $p = p_0$-nál $a_{i+1} = a_i$, tehát

$$k \frac{k_i}{b_i} \exp(\lambda/RT) = \frac{1}{p_0}$$

Ekkor azonban semmivel sem mondtunk volna többet az eredeti BET-egyenletnél, mert változatlanul a $Q_{pl.} = \lambda$ és $\frac{a_{i+1}}{a_i} = p_r$ összefüggés lenne érvényes, legfeljebb a $\Delta\lambda$ nettó adszorpciós hő számítása módosulna, ha $k k_i b_1 \neq k_1 b_i$.

Fenti levezetésünkben $Q_{pl.}$-t állandónak tekintettük, noha valószínű, hogy $p_r \approx 1$ nyomásokon $Q_{pl.}$ λ-val azonos lesz, vagyis $k \to 1$. Feltételezhetjük, hogy éppen ez biztosítja az adszorpció és kondenzáció említett folytonosságát. A $p_r \approx 1$-től eltérő nyomásokon azonban a tapasztalat szerint $Q_{pl.}$-nak λ-tól való eltérését a k állandó jellemzi. (4) és (6) összefüggésekből ugyanis

$$Q_{pl.} = \lambda + RT \ln k \qquad (20)$$

Ha az első réteg $Q - \lambda = \Delta\lambda$ nettó adszorpciós hő analógiájára bevezetjük a plurimolekulás nettó adszorpciós hő ($\Delta\lambda_{pl.}$) fogalmát, akkor

$$Q_{pl.} - \lambda = \Delta\lambda_{pl.} = RT \ln k \qquad (21)$$

k-nak tehát ugyanaz a fizikai értelme van a plurimolekulás rétegekre, mint c-nek az első rétegre. $k = 1$ mellett természetesen $\Delta\lambda_{pl.} = 0$, s a (17)—(19) egyenletek a közönséges BET-egyenletbe mennek át.

(19)-nek a kísérleti eredményekre való alkalmazása a linearizált alak segítségével történhetik:

$$\frac{p_r}{a(1 - k p_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c-k}{a_u c} p_r \qquad (22)$$

A kísérleti adatoknak (22) szerinti ábrázolása azonban k ismeretét feltételezi. k meghatározása két módon is lehetséges, az egyik közelítő eljárás, a masik, ha némileg hosszadalmasabb, de teljesen egzakt út.

A közelítő eljárás lényege a (15) és (18) egyenletekből vezethető le. A (15) összefüggésből következik, hogy

$$p_r \gg \frac{1}{c-k} \qquad (23)$$

feltétel mellett $a_1 \approx a_u$, ekkor tehát (18) lineáris

$$\frac{1}{a} \approx \frac{1}{a_u} - \frac{k}{a_u} p_r \qquad (24)$$

alakjának megfelelően az $\frac{1}{a}$ vs. p_r összefüggés egyenest ad, amelyből k minden további nélkül meghatározható. Ez a módszer gyors, hátránya azonban a (23) korlátozó feltétel, amely csak viszonylag széles nyomástartományra terjedő és elég nagy adszorpciós energiájú izotermáknál teljesül kielégítően.

Az egzakt és minden esetben használható meghatározás azzal a már sokszor tárgyalt ténnyel kapcsolatos, hogy az adszorpciós izotermák $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényét kizárólag az adszorpciós hő határozza meg. Ezzel kapcsolatban csak emlékeztetőül említjük a III(3)—III(11) egyenleteket,[3] melyek állításunkat igazolják. Így várható, hogy a (19)-cel leírható II. típusú izotermák $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényei is csak a c és k állandókat tartalmazzák, tehát azok az előbbiekből meghatározhatók.

[3] *Tóth J.:* Magy. Kém. Folyóirat, *66.* 431. 1960.

Mint ismeretes:

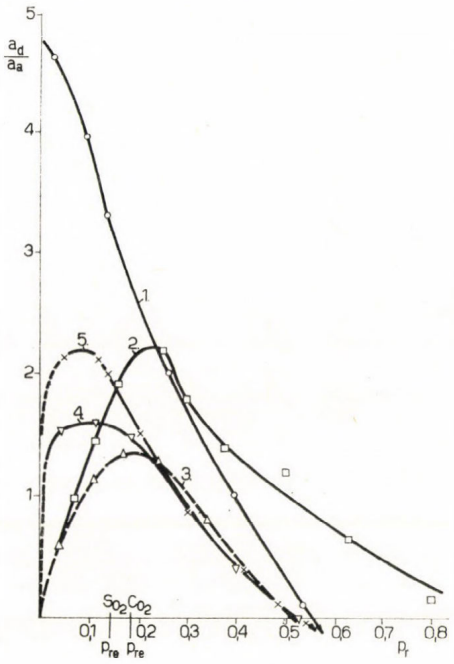
$$\frac{a_d}{a_a} \equiv \frac{a}{p_r}\frac{dp_r}{da} - 1 \qquad (25)$$

Tehát a (25)-öt a (19)-re alkalmazva kapjuk:

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{-2k(c-k)p_r^2 + (c-2k)p_r}{1 + k(c-k)p_r^2} \qquad (26)$$

A (15) monomolekulás alkotóban szereplő $\frac{1}{c-k}$ állandót b-vel jelölve, (26)-ot átalakíthatjuk:

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{-2kp_r^2 + p_r(1-bk)}{kp_r^2 + b} \qquad (27)$$



1. ábra

1. N_2 —195,8 C°-on
2. CO_2 — 78 C°-on
3. SO_2 0 C°-on
4. Ar —183 C°-on
5. O_2 —183 C°-on

mért izotermáinak $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényei

A (26) és (27) egyenlet diszkussziója bizonyítja, hogy a II. típusú izotermák $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényei maximum függvények, melyek kezdeti emelkedés után csökkennek, majd negatívvá válnak. Ezt szemléltetjük az 1. ábrán is, ahol az előző közleményben említett Brunauer—Emmett-féle[4] izotermák grafikus differenciálással meghatározott $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényeit tüntettük fel. (27)-ből következik, hogy

$$b = \frac{1 - 2kp_{r_0}}{k} \qquad (28)$$

ha p_{r_0}-val jelöljük azt a nyomásértéket, ahol $\frac{a_d}{a_a}$ zérussá válik. Az $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvény maximumához tartozó egyensúlyi nyomást p_{rm}-mel jelölve (27) maximumfeltételéből kapjuk, hogy

$$p_{rm}^2[k(bk-1)] - 4bkp_{rm} + b(1-bk) = 0 \qquad (29)$$

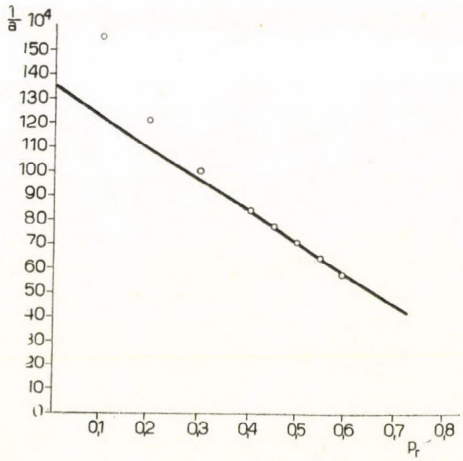
A (28)-at a (29)-be helyettesítve k-ra a következő egyszerű másodfokú egyenlethez jutunk:

$$\frac{p_{rm}^2 p_{r_0}}{p_{r_0} - 2p_{rm}} k^2 + 2p_{r_0}k - 1 = 0 \qquad (30)$$

melynek pozitív gyöke a keresett k értéket adja. A p_{rm} és p_{r_0} értékek még grafikus diefferenciálás esetén is igen pontosan körülhatárolhatók és meghatározhatók az $\frac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvény menetéből, s így k (30) szerinti értéke a legmegbízhatóbbnak tekinthető. E meghatározással kapcsolatban csak akkor merülhet fel nehézség, ha az izoterma — és annak megfelelően az $\frac{a_d}{a_a}$ függvény — olyan mereadeken emelkedik, ami lehetetlenné teszi p_{rm} pontos körülhatárolását. (Ez a helyzet pl. a N_2-izotermánál is.) Ekkor természetesen bármilyen más $\frac{a_d}{a_a}$ — p_r értékpár alkalmazható, csak a k-t meghatározó másodfokú egyenlet módosul:

$$k^2\left[p_r^2\left(\frac{a_d}{a_a}+2\right) - 2p_r p_{r_0}\right] - k\left[2p_{r_0}\frac{a_d}{a_a}\right] + \frac{a_d}{a_a} = 0 \qquad (31)$$

Az 1. táblázatban a (24) és (30) egyenlettel kétféle módon meghatározott k értékeket, a (23) feltétel teljesülésének mértékét, a 2. ábrán pedig



2. ábra
Az oxigén —183 C°-on mért izotermájának (24) szerinti ábrázolása

példaképpen az oxigénizoterma $\frac{1}{a}$ vs. p_r szerinti ábrázolását tüntettük fel.

A táblázatból megállapítható, hogy (24) alkalmazásának alsó határa és $\frac{1}{c-k}$ között kb. egy nagyságrend különbség van, s ez már lehetővé teszi, hogy a (24) szerinti meghatározás az egzakt

[4] *P. H. Emmett* and *J. Brunauer*: J. Amer. Chem. oc., *59*. 2682. 1937.

1. táblázat

Adszorptívum	p_{r_0}	p_{rm}	k (30) szerint	k (24) szerint	(24) alkalmazási tartománya	$\frac{1}{c-k}$
N_2, —195,8 C°	0,55	*	—	0,90	0,4 —0,6	0,00602
O_2, —183 C°	0,52	0,09	0,94	0,96	0,4 —0,6	0,033
Ar, —183 C°	0,53	0,10	0,92	0,93	0,45—0,6	0,045
SO_2, 0 C°	0,51	0,18	0,91	0,96	0,45—0,6	0,035
CO_2, —78 C°	0,87	0,22	0,56	0,57	0,6 —0,9	0,048

* Nem határozható meg.

úton számított k-t 1—5%-os eltéréssel megközelítse. Természetesen az utóbbi mindig kisebb érték, mert a (23) feltétel bármilyen jól is teljesül, az $a_1 \approx a_u$ egyenlőség csak közelítő jellegű marad, s p_r növelésével a_1 — ha kicsit is —, de mindig nő.

A fenti módon meghatározott k értékek ismeretében a (22) lineáris alak már alkalmazható a mérési eredményekre. Ezek a vizsgálatok kivétel nélkül azt bizonyították, hogy (22) alkalmazásának felső határa szinte korlátlan, csak elvi határa ($p_r \approx 1$) van. Az alsó határ $p_r = 0{,}05$-tel jelölhető meg, mely alatt a felület inhomogenitása miatt van eltérés (22)-től.

A fentiek szemléltetésére a szén-dioxid —78 C°-on mért izotermájának adatait idézzük, melyek igen széles, csaknem $p_r = 1$-ig terjedő nyomásintervallumra terjednek ki, s így az eredeti BET-egyenlet és a (22) teljesítőképességének összehasonlítására különösen alkalmasak.

2. táblázat

p_r	Mért adszorbeált mennyiség, n ml	(22) szerint számított	BET szerint számított
0,1	41,7	42,6	41,7
0,2	54,8	54,1	54,4
0,3	63,2	61,9	59,2
0,4	70,6	68,8	70,0
0,5	77,2	75,9	84,7
0,6	85,0	83,7	106,5
0,7	93,4	92,5	142,6
0,8	102,8	103,0	214,6
0,9	114,5	115,7	430,0
0,95	122,0	123,2	861,0

A következő, 3. táblázatban az öt izotermából BET szerint és a (22) szerint számított fajlagos felületeket, $\Delta\lambda$ értékeket, valamint a (21) szerint számított plurimolekulás nettó adszorpciós hőt tüntettük fel.

3. táblázat

Adszorptívum	BET szerint		(22) szerint		
	$\Delta\lambda$ cal/mól	F m²/g	$\Delta\lambda$ cal/mól	F m²/g	$\Delta\lambda_{pl.}$ cal/mól
N_2, —195,8 C°	721	567	785	574	—16,0
O_2, —183 C°	629	466	616	476	— 7,0
Ar, —183 C°	592	465	561	495	—12,4
SO_2, 0 C°	1840	383	1641	423	—51,2
CO_2, — 78 C°	1573	318	1185	427	—219

A 3. táblázat adataiból megállapítható, hogy a (22) szerint számított fajlagos felület értékek már kisebb mérvű ingadozást mutatnak, mint a BET szerint számoltak, s így reálisabbaknak is tekinthetők. A BET szerint számított fajlagos felületek ingadozásának oka tehát — mint ahogy előző közleményünkben is említettük — nemcsak abban lehet, hogy az elmélet az adszorpciót kezdettől fogva több rétegűnek tekinti, hanem abban is, hogy a $k = 1$ ($Q_{pl.} = \lambda$) feltételezés érvényesül. Az izotermák $\Delta\lambda_{pl.}$ értékei a táblázat tanúsága szerint kivétel nélkül negatív értékek, tehát az irodalomban eddig is számon tartott véleményeknek megfelelően a plurimolekulás rétegek adszorpciós hője kisebb, mint a kondenzációs hő. Első pillanatra meglepő, hogy $Q_{pl.}$-nak λ-tól való néhány 10 kalóriás eltérése milyen nagy hibát okoz a multimolekulás alkotó s így az összes adszorbeált mennyiség BET szerinti számításában. Ez azonban a $Q_{pl.}$ és k közötti logaritmikus összefüggés figyelembevételével természetesnek adódik. Így pl. a nitrogén —195 C°-os izotermája mellett $Q_{pl.}$ mintegy 16 cal/mól eltérése a kondenzációs hőtől azt jelenti, hogy a plurimolekulás alkotó elvileg nem $p_r = 1$-nél, hanem $p_r = 1{,}11$-nél válik végtelenné. Hogy ez már $p_r = 0{,}4$ felett milyen nagy eltérést okoz a BET szerint számított és mért adatok között, külön bizonyítást nem igényel.

Az előző közleményben részletesen tárgyaltuk, hogy a nem kezdettől fogva történő több rétegű adszorpció feltételezése a különböző adszorptívumok izotermáiból számított fajlagos felületek ingadozását kiküszöbölheti. Az adszorpció e típusának leírása a következőképpen lehetséges. Ha az adszorpció nem kezdettől fogva multimolekulás, akkor a második és többi rétegben az adszorpció csak egy adott p_e nyomásnál kezdődik, ugyanakkor az első rétegben adszorbeált mennyiség már véges értékű. Az egyensúly kialakulását ez a tény úgy befolyásolja, hogy az első rétegre történő adszorpció sebessége a mindenkori egyensúlyi nyomással, a többi rétegnél azonban az adszorpció sebessége a $p—p_e$ *nyomáskülönbséggel* arányos. E tény matematikai megfogalmazása az (1) egyenletrendszer következő alakjához vezet:

$$\begin{aligned} K_1 p(a_u - a_1) &= (a_1 - a_2) \\ &\vdots \\ K(p - p_e)(a_{i-1} - a_i) &= (a_i - a_{i+1}) \end{aligned} \qquad (32)$$

ahol K_1 és K jelentése változatlanul (2) és (3). Természetesen a (32) egyenletrendszer s az alábbiakban a belőle levezetett összes többi összefüggés

csak $p \geqq p_e$ nyomásokon érvényes. A (32) egyenletrendszerből a (4)—(19) összefüggésekhez teljesen hasonló módon a következő egyenletek vezethetők le:

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = K(p - p_e) = kp'_r \quad (i = 1, 2, 3 \ldots) \tag{33}$$

ahol

$$p'_r = p_r - p_{re} \tag{34}$$

Az i. rétegben adszorbeált mennyiség

$$a_i = \frac{kp'_r\, a_{i+1} + a_{i+1}}{1 + kp'_r} \quad (i = 2, 3, 4, \ldots) \tag{35}$$

Az első rétegben adszorbeált mennyiség

$$a_1 = \frac{K_1 p a_u}{1 + kp_{re} + K_1 p - kp_r} \tag{36}$$

vagy

$$a_1 = \frac{a_u \dfrac{c}{c-k} p_r}{\dfrac{1 + kp_{re}}{c-k} + p_r} \tag{37}$$

Az összes adszorbeált mennyiség

$$a = \frac{a_u \dfrac{c}{c-k} p_r}{\dfrac{1 + kp_{re}}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p'_r}{\dfrac{1}{k} - p'_r} \tag{38}$$

vagy

$$a = \frac{a_u c p_r}{[1 + kp_{re} + (c-k)p_r][1 - kp'_r]} \tag{39}$$

A mérési eredményekre (39) linearizált alakja alkalmazható:

$$\frac{p_r}{a(1 - kp'_r)} = \frac{1 + kp_{re}}{a_u c} + \frac{c-k}{a_u c} p_r \tag{40}$$

A fenti egyenleteknél természetesen $p_r \geqq p_{re}$. A (38)-ban $p_r = p_{re}$-nél a kiinduló feltételnek megfelelően $a_{pl.} = 0$ és

$$a_1 = \frac{a_u p_{re}}{\dfrac{1}{c} + p_{re}} = a_e \tag{41}$$

ahol a_e a p_{re} egyensúlyi nyomáshoz tartozó monomolekulás borítottság, melynél a több rétegű adszorpció elkezdődik. (33) és (38) szerint a nem kezdettől fogva több rétegű adszorpciónál a rétegek teljes borítottsága $p_r = p_{re} + \dfrac{1}{k}$ nyomásnál alakul ki, ekkor ugyanis $a_u = a_1 = a_i$ $(i = 2, 3, \ldots)$ és $a_{pl.} = \infty$. Ezek szerint $p_r = 1$-nél csak akkor lehetséges a rétegek teljes borítottsága, ha

$$k = \frac{1}{1 - p_{re}} \tag{42}$$

Ha k a (42)-ben megadott értéknél kisebb, akkor a rétegek teljes borítottsága elvileg $p_r = 1$-ig nem, ha nagyobb, $p_r = 1$ előtt alakulnak ki. Az ezzel kapcsolatos meggondolások teljesen azonosak azokkal, melyeket a (17) egyenletre vonatkozóan megjegyeztünk. A (38)—(40) természetesen tartalmazza az összes eddig levezetett egyenletet is. Nyilvánvalóan $p_{re} = 0$-nál (38) azonos (17)-tel, $p_{re} = 0$ és $k = 1$ mellett pedig az eredeti BET-egyenletet kapjuk vissza. A $k = 1$ és $p_{re} \neq 0$ feltétel mellett pedig azt a speciális esetet kapjuk, amikor az adszorpció nem kezdettől fogva multimolekulás, de $Q_{pl.} = \lambda$.

A (40) gyakorlati alkalmazását k meghatározása mellett újabb probléma nehezíti, nevezetesen p_{re} értékének kiszámítása. Még pontosabban: k meghatározása is csak akkor lehetséges, ha p_{re}-t ismerjük. Ez egyszerűen belátható, mert k számítása ugyanúgy történik, mint azt a (22) egyenlettel kapcsolatosan tárgyaltuk, csak most (25)-öt (39)-re kell alkalmazni:

$$\frac{a_d}{a_a} = \frac{-2kp_r^2 + (1 + kp_{re} - bk)p_r}{kp_r^2 + (1 + kp_{re})b} \tag{43}$$

ahol

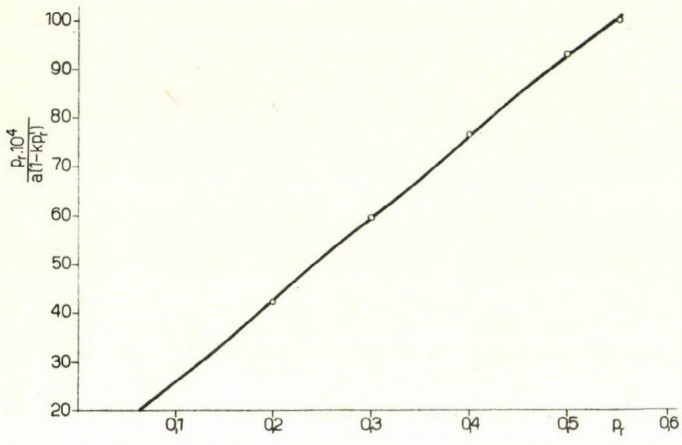
$$b = \frac{1 + kp_{re}}{c - k}$$

A (28), (29) egyenletek gondolatmenetéhez hasonlóan k-ra a következő másodfokú egyenletet kapjuk:

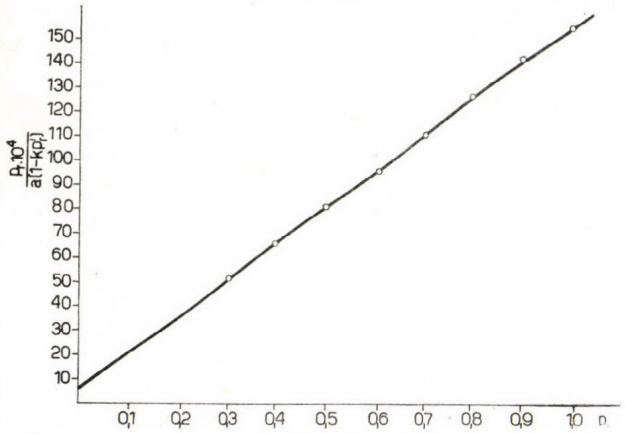
$$k^2\left[p_{re}(2p_{r_0} - p_{re}) + \frac{p_{rm}^2 p_{r_0}}{p_{r_0} - 2p_{rm}}\right] + k[2(p_{r_0} - p_{re})] - 1 = 0 \tag{44}$$

$p_{re} = 0$-nál (44) természetesen átmegy (30)-ba, illetve (43) (27)-be, viszont nem kezdettől fogva több rétegű adszorpciónál (44) csak akkor oldható meg k-ra, ha p_{re}-t ismerjük. p_{re} meghatározásának elve a nem kezdettől fogva multimolekulás adszorpció fenti fogalmazásából önként következik. A (38) és (39) egyenletek $p_r = p_{re}$-nél (41) szerint Langmuir-egyenletbe mennek át, következésképp minden $p_r \leqq p_{re}$ nyomásnál a mért izotermát Langmuir-egyenlet írja le, legalábbis addig, amíg a felület gyakorlatilag homogénnek mutatkozik. Ennek eredménye az, hogy ezeken a $p_r \leqq p_{re}$ nyomásokon az $\dfrac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvény arányos összefüggés lesz, a Langmuir-izotermához tartozó $\dfrac{a_d}{a_a} = \text{konst.}\ p_r$ egyenletnek megfelelően. Így a nem kezdettől fogva több rétegű II. típusú izoterma $\dfrac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényén ott van a p_{re} nyomás, ahol a függvény arányossága végződik. (Ezeket az értékeket az 1. ábrán fel is tüntettük.) A II. típusú izotermák $\dfrac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényein azonban akkor is mutatkozhat közelítő arányosság, ha az izoterma kezdettől fogva plurimolekulás. A (27) egyenlet alapján ugyanis a maximum előtti növekvő szakasz egy része jó közelítéssel szintén arányosnak tekinthető. Ezért azt, hogy egy II. típusú izoterma $\dfrac{a_d}{a_a}$ vs. p_r függvényének kezdeti arányossága mögött monomolekulás vagy (27) értelmében már plurimolekulás adszorpció van, csak a tapasztalat döntheti el. A szén-dioxid- és kén-dioxid-izotermánál a tapasztalat éppen az utóbbi jelenségre utal,

mert mint az előző közleményben részletesen kifejtettük, a 3. táblázatban mutatkozó kisebb fajlagos felület értékek úgy értelmezhetők, hogy az adszorpció nem kezdettől fogva plurimolekulás, hanem a több rétegű adszorpció csak p_{re}-től kezdődik. Ezért az említett két izotermára a (40) összefüggés alkalmazása az indokolt. Ezt bizonyítja, hogy a p_{re}-től történő (40) szerinti ábrázolás tökéletes lineáris összefüggést ad (l. a 3. és 4. ábrát), s az



3. ábra
A kén-dioxid 0 C°-on mért izotermájának (40) szerinti ábrázolása
$p_{re} = 0{,}14$, $p_{rm} = 0{,}18$, $p_{r_0} = 0{,}51$, $k = 1{,}04$



4. ábra
A szén-dioxid —78 C°-on mért izotermájának (40) szerinti ábrázolása
$p_{re} = 0{,}18$, $p_{rm} = 0{,}22$, $p_{r_0} = 0{,}87$, $k = 0{,}62$

ebből számított fizikai állandók a következők:

Adszorptívum	$\Delta\lambda$ cal/mól	$\Delta\lambda_{pl.}$ cal/mól	F m²/g
SO_2, 0 C°	1643	20	490
CO_2, —78 C°	1304	—185	483

Így az Ar, O_2-, SO_2- és CO_2-izotermák alapján számított fajlagos felületek szinte tökéletesen egyeznek, mindössze az N_2-izoterma alapján számított érték mutatkozik valamivel nagyobbnak. (Ennek valószínű oka az, hogy ennél az izotermánál az eddig tárgyaltakkal ellentétben a plurimolekulás alkotó izoterma valóságban nagyobb, a monomolekulás kisebb, mint amit a BET-féle egyensúlyi feltevéssel számítani lehet.) Figyelemre méltó, hogy az adszorpció (40) szerinti értelmezése mellett $Q_{pl.}$ nagyobb, mintha kezdettől fogva több rétegűnek tételezzük fel az adszorpciót. (Az SO_2-nál ez a növekedés olyan mérvűnek mutatkozott, hogy $Q_{pl.}$ 20 cal/mól-lal λ-nál is nagyobb.) Ez a növekedés érthető, ha meggondoljuk, hogy a plurimolekulásan adszorbeált mennyiségnek kisebb felület áll rendelkezésére, mint a kezdettől történő több rétegű adszorpciónál. Ez azt jelenti, hogy az esetek többségében az egységnyi felületre jutó több rétegben adszorbeált mennyiség nagyobb, s így $Q_{pl.}$ is nagyobb lesz.

Első pillanatra meglepő, hogy a CO_2- és SO_2-izoterma a (40)-nel és a (22)-vel is egyforma pontossággal írhatók le, noha a két egyenletnek más a fizikai tartalma. Mint előző közleményünkben is említettük, ennek oka az, hogy egy II. típusú izoterma elvileg végtelen sok I. és III. típusú alkotó összegeként írható le matematikailag helyesen, de hogy ezek közül melyik a fizikailag is helyes, csak a tapasztalat döntheti el. Még pontosabban fogalmazva: Az elméleti meggondolások alapján kiválasztott alkotóknak fizikai realitását csak a tapasztalat támaszthatja alá. Közleményeinkben ezt a módszert igyekeztünk követni, s talán így sikerült a BET-elmélet fizikai szemléletét kibővíteni.

Összefoglalás

Az előző közleményben tárgyalt alapelveknek megfelelően a BET-elméletet két vonatkozásban fejlesztettük tovább. Először a kondenzációs hő (λ) és a plurimolekulás adszorpciós hő ($Q_{pl.}$) azonosságát elvetve a következő összefüggést vezettük le a több rétegű adszorpció leírására és értelmezésére:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{\frac{1}{k} - p_r} \qquad (1)$$

ahol az újonnan bevezetett k állandó fizikai értelmét a

$$\Delta\lambda_{pl.} = Q_{pl.} - \lambda = RT \ln k \qquad (2)$$

összefüggés adja meg. A valóságot jobban megközelítő fizikai tartalom miatt (1) lineáris alakjának:

$$\frac{p_r}{a(1-kp_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c-k}{a_u c} p_r \qquad (3)$$

alkalmazhatósági tartománya sokkal szélesebb, mint az eredeti BET-egyenleté. A másik vonatkozásban feltételeztük, hogy bizonyos esetekben a több rétegű adszorpció nem azonnal kezdődik, hanem egy adott p_{re} nyomásig csak monomolekulás adszorpció van. Ekkor az innen lejátszódó több rétegű adszorpcióra a következő egyenlet alkalmazható:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1+kp_{re}}{c-k} + p_r} + \frac{a_1(p_r - p_{re})}{\frac{1}{k} - (p_r - p_{re})} \qquad (4)$$

$$(p_r \geqq p_{re})$$

Az (1) és (4) egyenletekben szereplő valamennyi állandó az izotermából meghatározható.

Gas- (Dampf-) Adsorption auf inhomogen aktiven festen Oberflächen, XI. *J. Tóth*

Gemäß den in der vorhergehenden Mitteilung erörterten Gedanken wurde die BET-Theorie in zwei Beziehungen weiterentwickelt. Erstens wurde die Identität der Verdämpfungswärme (λ) und der plurimolekularen Adsorptionswärme ($Q_{pl.}$) abgelehnt und zur Deutung und Beschreibung der plurimolekularen Adsorption die folgende Gleichung abgeleitet

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1}{c-k} + p_r} + \frac{a_1 p_r}{\frac{1}{k} - p_r} \qquad (1)$$

Die physikalische Deutung der k Konstante ist die folgende:

$$\Delta\lambda_{pl.} = Q_{pl.} - \lambda = RT \ln k \qquad (2)$$

Die lineare Form der Gleichung (1):

$$\frac{p_r}{a(1-kp_r)} = \frac{1}{a_u c} + \frac{c-k}{a_u c} p_r \qquad (3)$$

in viel breiterem Druckintervall angewendet werden kann als die der originellen BET-Gleichung. Zweitens wurde nachgewiesen, daß die plurimolekulare Adsorption meistenfalls nicht bei $p_r = 0$ beginnt, sondern bis einem bestimmten Druck (p_{re}) nur monomolekulare Adsorption stattfindet. Die von hier vor sich gehende plurimolekulare Adsorption kann mit der folgenden Gleichung gedeutet werden:

$$a = \frac{a_u \frac{c}{c-k} p_r}{\frac{1+kp_{re}}{c-k} + p_r} + \frac{a_1(p_r - p_{re})}{\frac{1}{k} - (p_r - p_{re})} \qquad (4)$$

Die in Gleichungen (1) und (4) vorkommenden Konstanten sind aus den Isothermen bestimmbar.

Nagykanizsa, Kőolajbányászati Tudományos Laboratórium.

Érkezett: 1962. X. 9.

Alifás monoaminokkal képzett Ag(I)-diamin-komplexek gáz alakú hidrogénnel folyadékfázisban végbemenő redukciójának sebességét meghatározó tényezők

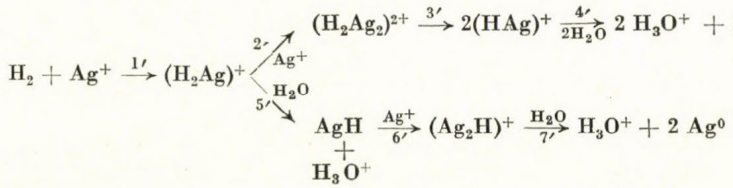
NAGY FERENC és SIMÁNDI LÁSZLÓ

Előző közleményünkben[1], az ezüstion gáz alakú hidrogénnel folyadékfázisban végbemenő redukciója kinetikájának és mechanizmusának vizsgálata során rámutattunk a hidrogén homogén és heterogén aktivátorainak hatásmechanizmusa közti analógiára. Megállapítottuk továbbá, hogy a különböző homogén aktivátorok (Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+} és Hg_2^{2+}) redukciójának sebessége és normál-redoxipotenciálja közt bizonyos fokú párhuzam mutatható ki. Jelen közleményünkben megvizsgáljuk, hogy az ezüstionok redukciójára általunk javasolt folyamatséma alapján hogyan értelmezhető a különböző ezüst-amin-ionok redukciójának kinetikája, és milyen tényezők szabják meg a redukció sebességét. Munkánk során *Halpern*[2] kísérleti eredményeire támaszkodunk.

Halpern[3] és saját vizsgálataink szerint az ezüstionok savanyú vizes oldatban, gáz alakú hidrogénnel végbemenő redukciójának sebességi egyenlete a következő:

$$w = k'[Ag^+]^2 [H_2] + \frac{k_1 [Ag^+]^2 [H_2]}{\frac{k_{-1}}{k_2}[H^+] + [Ag^+]} \qquad (1)$$

Az általunk javasolt általános folyamatséma, amely a hidrogén homogén és heterogén aktivátorai analóg hatásmechanizmusának feltételezésén alapul, a következő:



1. séma

Ezen folyamatséma alapján úgy értelmezhető az (1) kinetikai egyenlet — amint azt előző közleményünkben kifejtettük — hogy az 1′ reakció gyors előegyensúlyt eredményez, a 2′ lassú, az

[1] *Nagy F.* és *Simándi L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 310. 1962.

[2] *J. Halpern, J. B. Milne*: Actes du deuxième Congrès International de Catalyse, Paris 1960. I. 445.

[3] *A. H. Webster* and *J. Halpern*: J. Phys. Chem., *60.* 280. 1956. *61.* 1239. 1245. 1957.

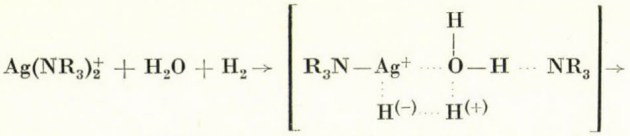
5′ lassú megfordítható, a 6′ szintén lassú reakció, a 3′, 4′ és 7′ viszont gyors.

A különböző Ag(I)-diamin-komplexek esetében *Halpern*[2] vizsgálatai szerint a reakció sebessége (w) az alábbi egyenlettel írható le:

$$w = k[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}]\,[\mathrm{H_2}] \qquad (2)$$

ahol NR_3 jelenti a megfelelő amint.

A fenti kinetikai egyenletnek megfelelően a reakció elsőrendű mind a hidrogénre, mind a komplexre nézve. *Halpern* a (2) kinetikai egyenlet értelmezésére az idézett közleményben a következő mechanizmust tételezi fel:



$$\mathrm{R_3N{-}Ag{-}H + HNR_3^+ + H_2O}$$

I. a)

$$\mathrm{R_3N{-}Ag{-}H + Ag(NR_3)_2^+ \rightarrow 2\,Ag^0 + HNR_3^+ + 2\,NR_3}$$

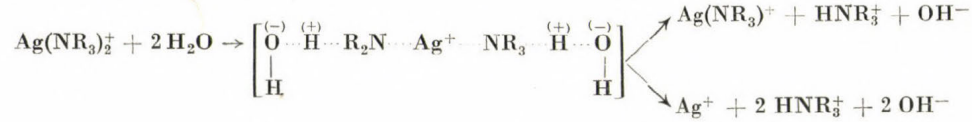
II. a)

2. séma

melyből feltevése szerint az I. a) folyamat a sebességmeghatározó, mivel a nem részletezett II. a) folyamat gyors az I. a)-hoz képest.

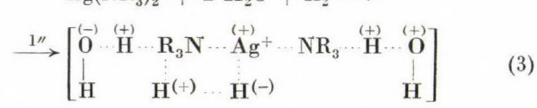
Vizsgáljuk meg, hogy az ezüst-amin-komplexek esetében hogyan módosul az általunk javasolt 1. folyamatséma.

Az ezüst-amin-ion disszociációja vizes oldatban az alábbi folyamatsémával írható le:



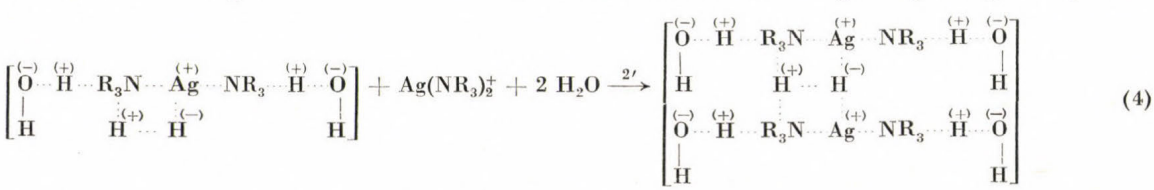
3. séma

Ezen folyamatmechanizmus analógiájára az 1. sémában feltüntetett részfolyamatok a következőképpen módosulnak. Az 1′ részfolyamat aminkomplexek esetében



(3)

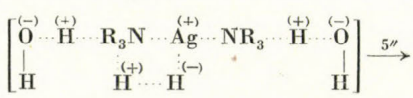
A 2′ részfolyamat az aminkomplexek esetében igen alárendelt, mivel a komplex térszerkezete miatt az $\overset{+}{\mathrm{Ag}}\mathrm{{-}H{-}H{-}}\overset{+}{\mathrm{Ag}}$ konfiguráció nem tud kialakulni. Az 1″ részfolyamat terméke ugyanis csak a következő konfigurációval tud egy újabb komplex ionnal kölcsönhatásba lépni:



(4)

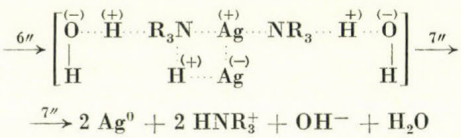
Ez a termék azonban, amint a fenti sémából látható, nem tud $(\mathrm{HAg})^+$ komplexumra szétesni.

Ennek megfelelően aminkomplexek esetében hiányzik az 1. sémában feltüntetett 3′ és 4′ részfolyamat is. Az 1. séma 5′ részfolyamata a következőképpen módosul aminkomplexek esetében



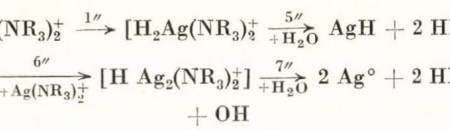
(5)

Az 1. séma 6′ és 7′ részfolyamatainak megfelelői



(6)

Összefoglalva, a mondottak alapján az ezüst-amin-ionok hidrogénnel végbemenő redukciója a következő bruttó folyamatsémával adható meg:



4. séma

Összehasonlítva az Ag^+- és az $Ag(NR_3)_2^+$-ionok vizes oldatban, gáz alakú hidrogénnel végbemenő redukciójának részfolyamatait feltüntető 1. és 4. folyamatsémát, a következő különbségek állapíthatók meg:

a) A víznek mint protonakceptronnak (bázisnak) a szerepét komplexek esetében a ligandum veszi át. Mivel a ligandum erősebb bázis, mint a víz, várható, hogy mindazon részfolyamat, melyben a víz helyett a ligandum szerepel protonakceptorként, a komplexek esetében nagyobb sebességgel megy végbe.

b) Sztérikus és komplexszerkezeti okok miatt az 1″, 2″, 3″ és 4″ részfolyamatokon át vezető reakcióút a komplexek esetében elmarad.

Ezen mechanizmusbeli különbségek módosítják az (1) kinetikai egyenletet is. Az egyenlet első tagja, mely az 1′, 2′, 3′ és 4′ részfolyamatokon át vezető reakció sebességét adja meg, komplexek esetében elmarad. Az (1) egyenlet második tagja az a) pont alatt mondottaknak megfelelően szin-

tén módosul. Az 1'' részfolyamat ugyanis továbbra is gyors előegyensúlynak tekinthető K'' egyensúlyi állandóval, de az 5'' részfolyamat már nem vehető lassú megfordíthatónak, csupán lassú egyirányúnak, mivel a ligandum protonaffinitása nagyobb, mint a vízé. Ennek következtében a 6'' és 7'' gyorsnak vehető az 5'' részfolyamat mellett. A mondottaknak megfelelően az (1) kinetikai egyenlet komplexek esetében a következőképpen módosul:

$$w = k[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}]\,[\mathrm{H_2}] \qquad (7)$$

ahol k a 4. folyamatsémával kapcsolatban mondottaknak megfelelően

$$k = K'' \cdot k_5'' \qquad (8)$$

A különböző ezüst-aminok reakcióképességére vonatkozóan *Halpern* összefüggést keres az általa feltételezett 2. folyamatsémának megfelelően a sebességi állandó és a komplex stabilitási állandója között. A stabilitási állandókat a következő egyenletek definiálják:

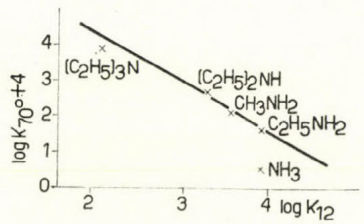
$$\mathrm{Ag^+ + NR_3 \overset{K_{01}}{\rightleftarrows} Ag(NR_3)^+} \qquad K_{01} = \frac{[\mathrm{Ag(NR_3)^+}]}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{NR_3}]}$$

$$\mathrm{Ag(NR_3)^+ + NR_3 \overset{K_{12}}{\rightleftarrows} Ag(NR_3)_2^+} \qquad K_{12} = \frac{[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}]}{[\mathrm{Ag(NR_3)^+}]\,[\mathrm{NR_3}]}$$

$$\mathrm{Ag^+ + 2\,NR_3 \overset{K_{02}}{\rightleftarrows} Ag(NR_3)_2^+} \qquad K_{02} = \frac{[\mathrm{Ag(NR_3)_2^+}]}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{NR_3}]^2}$$

$$K_{02} = K_{01} \cdot K_{12} \qquad (9)$$

Monoaminok esetében saját kísérleti adatai alapján *Halpern* az 1. ábrán látható összefüggést közli. Az ábra alapján megállapítható, hogy bizonyos tendencia megfigyelhető, de az összefüggés a sebességi állandó logaritmusa és a megfelelő komplex-stabilitási állandó logaritmusa között távolról sem egyértelmű. Egyébként is egy ilyen jellegű összefüggést, bár a komplexek katalitikus vizsgálatánál igen gyakori, elméletileg is, vagy legalább analógiaszerűen indokolni kellene.



1. ábra

A reakciókinetikában Polányi-elv néven ismeretes egy tapasztalati összefüggés a rokon reakciók aktiválási energiája (U_a) és reakcióhője (q) között:

$$\mathrm{d}U_a = -\alpha\,|\,\mathrm{d}q\,| \qquad (10)$$

ahol az α állandó értéke 0,25—0,75 között változik. Erősen exoterm reakciók esetében $\alpha = 0{,}25$, közepesen exoterm reakcióknál $\alpha = 0{,}50$ és endoterm reakcióknál $\alpha = 0{,}75$. Kézenfekvőnek látszik, figyelembe véve a különböző homogén hidrogénaktivátorok katalitikus aktivitása és normál redoxipotenciálja közt általunk talált összefüggést, hogy a Polányi-elvet kibővítsük az aktiválási szabadentalpia-változás ($\Delta G^{\ddagger}$) és a sebességmeghatározó részfolyamat normál-szabadentalpia-változása (ΔG°) közti összefüggésé, azaz

$$\mathrm{d}\,\Delta G^{\ddagger} = -\alpha\,|\,\mathrm{d}\,\Delta G^{\circ}\,| \quad \text{ill.} \quad \Delta G^{\ddagger} = A - \alpha\,|\,\Delta G^{\circ}\,| \qquad (11)$$

ahol A állandó.

Figyelembe véve, hogy vizes oldatokban végbemenő hidrogénezési reakciók esetében az alábbi bruttó folyamatot tekintve

$$\frac{1}{\nu}\,\mathrm{Me}^{\nu+} + \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2} \longrightarrow \frac{1}{\nu}\,\mathrm{Me} + \mathrm{H^+} \qquad (12)$$

a termodinamikai függvények közti összefüggésnek megfelelően a (12) folyamat normál-szabadentalpia-változása (ΔG°) és a redoxi-normálpotenciál (ε°) között az alábbi összefüggés áll fenn (a redoxipotenciálok Európában szokásos előjelkonvencióját figyelembe véve):

$$\Delta G^{\circ} = -\nu\,\mathbf{F}\,\varepsilon^{\circ} \qquad (13)$$

A (11) összefüggés a következőképpen is felírható:

$$\mathrm{d}\,\Delta G^{\ddagger} = -\alpha\mathbf{F}\,|\mathrm{d}\varepsilon^{\circ}\,| \quad \text{illetve} \quad \Delta G^{\ddagger} = A - \alpha\mathbf{F}\,|\varepsilon^{\circ}\,| \qquad (14)$$

A fenti összefüggésnek megfelelően a hidrogén homogén aktivátorainak normál-redoxipotenciálja és a hidrogénezési reakció aktiválási szabadentalpiája között lineáris összefüggésnek kell fennállni.

Az abszolút reakciósebességi elmélet szerint a sebességi állandó (k) és az aktiválási szabadentalpia között az alábbi összefüggés írható fel:

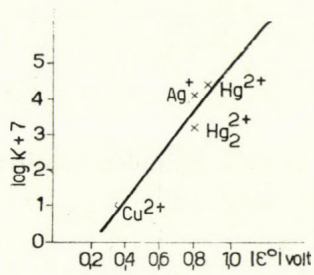
$$k = \varkappa\,\frac{\mathbf{k}T}{\mathbf{h}}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{\mathbf{R}T}\right) \qquad (15)$$

ahol $\varkappa$ a transzmissziós koefficiens, **k** és **h** a Boltzmann-, illetve Planck-féle állandó.

A (15) egyenletet figyelembe véve a (14) összefüggés a következőképpen is felírható:

$$\log k = \log k_0 + \frac{\alpha\mathbf{F}}{2{,}3\,\mathbf{R}T}\,|\,\varepsilon^{\circ}\,| \qquad (16)$$

ahol k_0 állandó. Ezen egyenletnek megfelelően a hidrogén homogén aktivátorainak normál-redoxipotenciálja és a hidrogénezési reakció sebességi állandójának logaritmusa között lineáris összefüggésnek kell fennállni. Előző közleményünk adatai alapján a 2. ábrán tüntettük fel a várt összefüggést. Látható az ábráról, hogy a várt



2. ábra

összefüggés csak közelítőleg teljesül. Szigorúan véve az adott esetben nem is várható a (16) egyenlet pontos teljesülése, mivel ezen összefüggés levezetésénél a Polányi-szabályhoz hasonlóan kikötöttük, hogy csak rokon reakciók sebességmeghatározó részfolyamataira érvényes. Nem várható viszont, hogy az említett homogén aktivátorok esetében ugyanaz a részfolyamat legyen a sebességmeghatározó, és hogy ezek a folyamatok rokon reakciók legyenek. Sokkal inkább várható a (11), illetve (15) egyenlet érvényessége az ezüstion különböző monoaminokkal alkotott komplexei esetében, mivel itt jogosan feltételezhető, hogy a reakció sebességmeghatározó részfolyamata azonos jellegű és rokon reakciónak vehető.

Az ezüstaminok redukciójának részfolyamatait a 4. sémán tüntettük fel, és megállapítottuk, hogy az 5'' részfolyamat a sebességmeghatározó. Ennek megfelelően az 1'' előegyensúlyt is figyelembe véve a (3) és (5) folyamat alapján az

$$Ag(NR_3)_2^+ + H_2 + H_2O \longrightarrow AgH + 2\,HNR_3^+ + OH^- \quad (17)$$

reakció normál-szabadentalpia-változását kell kiszámítani, mivel esetünkben a Polányi-szabály a következő alakban írható fel:

$$\log k = \log k_0 + \frac{\alpha}{2{,}3\,RT}\,|\,\Delta G^\circ\,| \quad (18)$$

Ebből a célból írjuk fel az alábbi elemi reakciókat, illetve folyamatokat:

(a) $Ag(NR_3)_2^+ \overset{K_1}{\rightleftarrows} Ag^+ + 2\,NR_3 \qquad \Delta G_1^0 = -\,RT \ln K_1$

(b) $NR_3 + H^+ \overset{K_2}{\rightleftarrows} HNR_3 \qquad \Delta G_2^0 = -\,RT \ln K_2$

(c) $H_2O \overset{K_3}{\rightleftarrows} H^+ + OH^- \qquad \Delta G_3^0 = -\,RT \ln K_3$ (19)

(d) $Ag^+ + \frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows Ag^\circ + H^+ \qquad \Delta G_4^0 = -\,F\varepsilon_{Ag}^\circ$

(e) $Ag^\circ + \frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows AgH \qquad \Delta G_5^\circ$

Könnyen belátható, hogy a fenti öt reakcióegyenlet összeadása útján megkapjuk a (17) reakció sztöchiometriai egyenletét:

$$(a) + 2(b) + (c) + (d) + (e) = (17)$$

Azaz

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + 2\,\Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ + \Delta G_5^\circ \quad (20)$$

A (19), valamint a komplexstabilitási állandókat definiáló (9) egyenlet alapján

$$K_1 = \frac{1}{K_{02}} \quad (21)$$

A (19) összefüggésben szereplő K_2 a ligandummal konjugált sav disszociációállandójának (K_a) reciproka, melynek definícióegyenlete:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[R_3N]}{[R_3NH^+]}$$

$$HNR_3^+ \overset{Ka}{\rightleftarrows} H^+ + NR_3 \quad (22)$$

$$pK_a = -\log K_a$$

azaz

$$K_2 = \frac{1}{K_a}$$

$$\log K_2 = pK_a \quad (23)$$

A (19) összefüggésben szereplő K_3 viszont nem más, mint a víz disszociációállandója, K_{H_2O}

$$K_3 = K_{H_2O} \quad (24)$$

A (21), (22), (23) és (24) egyenlet felhasználásával a (20) összefüggés a következőképpen is felírható:

$$\Delta G^\circ = 2{,}3\,RT(\log K_{02} - 2pK_a) - [2{,}3\,RT \log K_{H_2O} + F\varepsilon_{Ag}^\circ - \Delta G_5^\circ] \quad (25)$$

illetve

$$\Delta G^\circ = 2{,}3\,RT(\log K_{02} - 2pK_a) - B \quad (26)$$

ahol

$$B = 2{,}3\,RT \log K_{H_2O} + F\varepsilon_{Ag}^\circ - \Delta G_5^\circ \quad (27)$$

tehát a különböző ezüst-amin-komplexek redukciója esetében állandó. Felhasználva a (26) kifejezést, az aktiválási szabadentalpia és a sebességmeghatározó részfolyamat normál-szabadentalpia-változása közti (11) összefüggés a következőképpen módosul:

$$\Delta G^\ddagger = A'' - \alpha \cdot 2{,}3\,RT\,|\log K_{02} - 2pK_a\,| \quad (28)$$

Ha a (28) egyenletnek megfelelően ábrázoljuk a különböző monoaminok ezüstkomplexei esetében a hidrogénnel végbemenő redukció aktiválási szabadentalpiáját mint a megfelelő ($\log K_{02} - 2pK_a$)-értékek függvényét, egyenest kell kapnunk.

A komplexstabilitási állandók és a megfelelő ligandumok pK_a értékeit (4), valamint *Halpern* idézett közleményében feltüntetett aktiválási entalpia- és entrópiaértékeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Sz.	Ligandum	ΔH kcal/mól	$\Delta S^\ddagger$ claus.	pKa	$\log K_{02}$	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mól	$\log K_{02} - 2\,pK_a$	$\log k_{25}$ $[k] = 1 \cdot mól^{-1} \cdot s^{-1}$
1.	NH_3	28,3	+8	9,25	7,05	25,9	−11,45	−6,22
2.	CH_3NH_2	22,3	−3	10,72	6,98	23,2	−14,46	−4,24
3.	$C_2H_5NH_2$	21,6	−7	10,81	7,72	23,7	−13,90	−4,61
4.	n-$C_3H_7NH_2$	23,3	−1	10,58	7,68	23,6	−14,48	−4,54
5.	$(C_2H_5)_2NH$	20,5	−5	10,96	6,38	22,0	−15,54	−3,36
6.	$(C_2H_5)_3N$	18,8	−5	10,77	4,76	20,3	−16,78	−2,11

Az 1. táblázat adatai alapján a 3. ábrán tüntettük fel a (28) egyenletnek megfelelően ábrázolt kísérleti értékeket. Látható az ábrából, hogy a

[4] Stability Constants. Chemical Society Special Publication N°6, London, 1957.

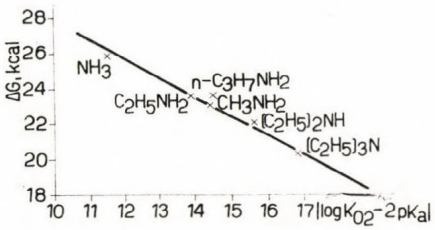
különböző alifás aminoknak megfelelő pontok, figyelembe véve a $\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$ K_{02} és pK_a meghatározásának hibáját, jó közelítéssel valóban egy egyenesre esnek. Ezen egyenes iránytangense alapján

$$\alpha = 0{,}79 \qquad (29)$$

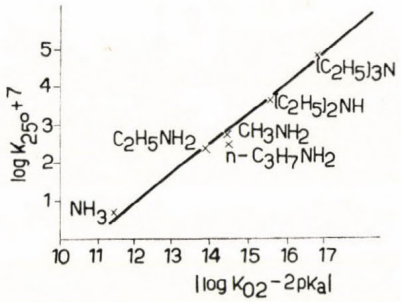
A 4. ábrán feltüntettük az 1. táblázat adatai alapján a (18) egyenletnek megfelelően a

$$\log k = \log k_0' + \alpha \mid \log K_{02} - 2pK_a \mid \qquad (30)$$

függvényt is.



3. ábra



4. ábra

A bemutatott számolási eredményekből látható (legalábbis a monoaminok ezüstkomplexeinek redukálása esetében), hogy a Polányi-szabály kiterjeszthető az általunk javasolt módon a sebességmeghatározó részfolyamatot kísérő normál-szabadentalpia-változás és a reakció aktiválási szabadentalpiája közt fennálló lineáris összefüggéssé. Ugyanakkor a (27), illetve (29) egyenletből az is megállapítható, hogy az ezüst-amin-komplexek redukciója esetén a reakcióképességet nem egyedül a komplex stabilitása szabja meg, hanem a képződő új kötések kialakulásával járó szabadentalpia-változás is.

Összefoglalás

1. Értelmeztük az ezüst-amin-komplexek vizes oldatban, gáz alakú hidrogénnel végbemenő redukciójának részfolyamatait.

2. Kimutattuk, hogy a monoaminok ezüstkomplexeinek hidrogénnel történő redukciója esetében $\log k$ vagy $\Delta G^{\ddagger}$ lineárisan függ $\Delta G°$-tól vagy $(\log K_{02} - 2\,pK_a)$-tól, tehát az aktiválási szabadentalpia lineáris függvénye a sebességmeghatározó lépést kísérő normál-szabadentalpia-változásnak.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Faktore der Reduktion von mit aliphatischen Monoaminen gebildeten Silberaminkomplexen durch molekularen Wasserstoff in Flüssigkeitsphase. *F. Nagy* und *L. Simándi*

1. Es wurde ein Schema der Teilvorgänge der Reduktion von Silberaminkomplexen in wäßriger Lösung durch molekularen Wasserstoff vorgeschlagen.

2. Es wurde nachgewiesen, daß bei der Reduktion der Silberkomplexe von Monoaminen zwischen $\log k$ oder ΔG^{+} einerseits und $\Delta G°$ oder $(\log K_{02} - 2\,pK_a)$ anderseits, d. h. zwischen der freien Aktivierungsenthalpie und der Änderung der normalen freien Enthalpie, die den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang begleitet, ein linearer Zusammenhang besteht.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett: 1963. I. 7.

Vizsgálatok a szilárd fázisú sugárzásos polimerizáció köréből, I.

Cetil-metakrilát

HARDY GYULA, NYITRAY KÁROLY, KOVÁCS GÁBOR és FEDOROVA NATÁLIA

A nagy energiájú sugárzással iniciált szilárd fázisú polimerizációs folyamatok átfogó elméletének kidolgozásához még nagyon sok kísérleti munkára van szükség. Az eddig vizsgált rendszereken alapuló általánosítások[1–5] inkább a problémák és részeredmények összefoglalását jelentik ezen a területen.

Kétségtelen, hogy a szilárd monomer kristályszerkezetének hatása a polimerizáció kinetikájára és az így kapott polimerek szerkezetére a nagy energiájú sugárzással iniciált szilárd fázisú polimerizációs folyamatok egyik legérdekesebb kérdése.

Chapiro kísérletei szerint[6] a tiszta metil-metakrilát szilárd fázisban nagy energiájú sugárzás

[1] *A. T. Fadner* and *H. Morawetz*: J. Polymer Sci., *45*. 475. 1960.

[2] *N. N. Semenov*: J. Polymer Sci., *55*. 563. 1961.

[3] *M. Magat*: Polymer, *3*. 449. 1962.

[4] *S. Okamura, K. Hayashi* and *Y. Kitanishi*: J. Polymer Sci., *58*. 925. 1962.

[5] *A. Chapiro*: Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience Publ. New York, 1962. 236. o.

[6] *Y. Amagi* et *A. Chapiro*: J. de Chim. Phys., *59*. 537. 1962.

hatására nem polimerizál, csak paraffinolaj hozzáadásakor. A cetil-metakrilát (op. 15 C°) szilárd fázisú polimerizációjának vizsgálata azért is érdekesnek ígérkezett, mert ebben a monomerben hosszú paraffinlánc is van, és így bizonyos mértékig molekulán belül egyesíti a metil-metakrilát és paraffinolaj 1 : 1 arányú elegyének tulajdonságait.

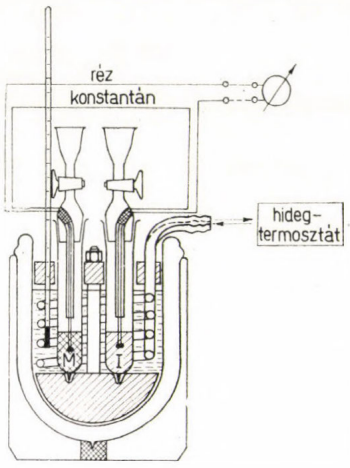
Kísérleti rész

A monomer cetil-metakrilátot (a fűzfői Nitrokémia gyártmánya) háromszor ledesztilláltuk. A 178 C°/2 torr-on forró $n_D^{25} = 1{,}4498$ törésmutatójú frakciót használtuk fel.

A polimerizációt üvegampullákban végeztük. Az ampullákban kb. 2—2 g anyag volt. Leforrasztás előtt az ampullák tartalmát megfagyasztottuk, evakuálás után oxigénmentes nitrogénnel megtöltöttük, és a monomert felolvadni hagytuk. Ezt a műveletet háromszor megismételtük, majd leforrasztottuk az ampullákat. Sugárforrásként 500 curies panorámikus felépítésű ^{60}Co-sugárforrást használtunk. A polimerizáció befejezése után az ampullákat azonnal felnyitottuk, tartalmukat könnyűbenzinben oldottuk, és acetonba csepegtetve csaptuk ki a polimert vibrokeverő alkalmazásával. A polimert leszűrtük és 25 C°-on vákuumban szárítottuk állandó súlyig.

A mólsúlyt 0,1—0,6 g/100 ml koncentrációjú n-heptános oldatban mértük 25 C°-on $[\eta] = 3{,}51 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}56}$ egyenlet szerint[7].

A differenciál termoanalitikai méréseket réz—konstantán-termoelemmel végeztük két ampullát sorba kapcsolva, és tükrös galvanométer segítségével regisztráltuk a két ampulla közti differenciális hőeffektust. Az egyik ampullában a mérendő cetil-metakrilát, a másik ampullában összehasonlító mintaként cetilalkohol volt egyébként teljesen azonos körülmények között (1. ábra).

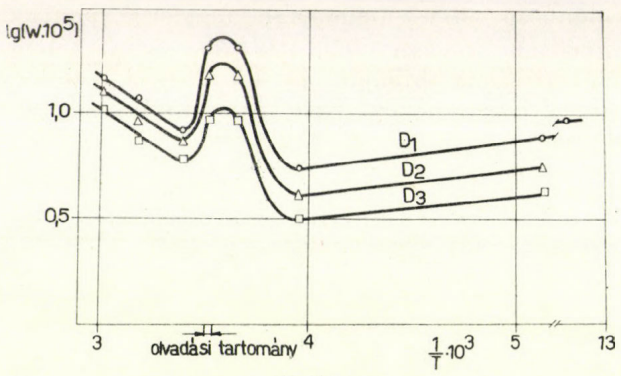


1. ábra
A differenciális termikus effektus mérésére szolgáló készülék vázlata

A kísérleti eredmények és értékelésük

A 2. ábrán látható a cetil-metakrilát γ-sugárzással iniciált polimerizációjának sebessége és a hőmérséklet közti Arrhenius-féle összefüggés. Folyadék fázisban (60, 40 és 20 C°-on) a szokásos Arrhenius-egyenest kapjuk: a bruttó aktiválási energia értéke 2,5 kcal/mól, a polimerizáció mért sebessége a dózissebesség négyzetgyökével arányosan változik. A $G_{in.} = 0{,}68$ monomer/100 eV. Az

[7] *Chien Jen-Yuan, Shih Liang-Ho:* Z. physik. Chem., *207*. 60. 1957.

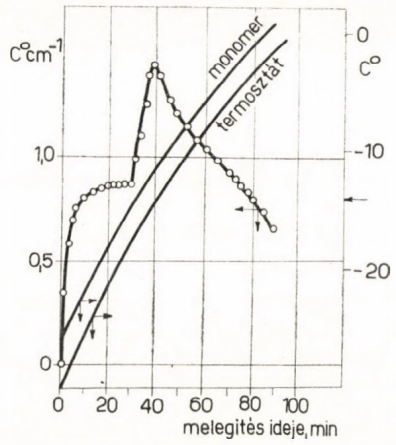


2. ábra
A cetil-metakrilát polimerizációsebességének függése a hőmérséklettől (dózissebesség: $D_1 = 16\,000$ r/h, $D_2 = 13\,100$ r/h, $D_3 = 8\,800$ r/h)

olvadáspont körül érdekes jelenséget figyelhetünk meg. A polimerizáció sebessége az olvadáspont körül (10 C°) hirtelen, ugrásszerűen megnő és nagyobb lesz, mint a 60 C°-on mért értékek. Ebben a szakaszban az aktiválási energia értéke erősen változik. A polimerizáció sebessége a dózissebesség 1,2 hatványával arányos. Szilárd fázisban az olvadásponttól távolabb (—21, —78 és —195 C°) a hőmérséklet csökkenésével monotonon nő a polimerizáció sebessége, a folyamat bruttó aktiválási energiája —0,7 kcal/mól, a polimerizáció sebessége pedig a dózissebesség első hatványával arányosan változik.

Nyilvánvaló, hogy szilárd fázisban a polimerizációs reakció menetét cetil-metakrilát esetében is a monomer kémiai szerkezetén kívül a kristályszerkezet is nagyban befolyásolja. Amennyiben a molekulák helyzete a kristályrács pontjaiban olyan, hogy pl. vinilcsoportjaik már eleve térbelileg előnyösen helyezkednek el a polimerizáció szempontjából (cetil-metakrilátnál valószínű, hogy a poláris metakrilsavrészek egymáshoz közelben orientálva helyezkednek el, s a cetilszubsztituensek is egymáshoz orientálódnak), akkor végbemehet a polimerizáció szilárd fázisban, sőt esetleg nagyon gyorsan is mehet. Itt a kristályrácspontok távolságának szerepe döntő. Ha ugyanis a molekulák vagy vinilcsoportjaik olyan közel helyezkednek el egymáshoz, hogy polimerizációba léphetnek deformációs energiagát legyőzése nélkül (a polimerizáció mindig térfogatcsökkenéssel járó reakció), akkor szilárd fázisban még gyorsabban mehet a polimerizáció, mint folyadékfázisban, hiszen a molekulák már eleve előnyösen rendezett állapotban vannak. Cetil-metakrilát esetében valószínűleg vinilcsoportok nincsenek ilyen „ideális" közelségben. A polimerizáció nagy sebességét az olvadáspont körül azzal lehet magyarázni, hogy szilárd fázisból az olvadáspont felé közeledve, a molekulák termikus mozgása a kristályrács pontjai körül olyan mértékűvé válik, hogy a molekulák a polimerizáció szempontjából előnyös közelségbe kerülhetnek. Ekkor a deformációs energiagátat könnyen le tudják győzni, eleve rendezett állapotban lévén, a polimerizáció szempontjából előnyös ütközések valószínűsége nagy.

A rendszer megolvadásakor a molekulák mozgásának „szabad úthossza" már jóval nagyobbá válik a molekuláris méreteknél, megszűnik a rendezettség, és így a polimerizáció szempontjából előnyös ütközések valószínűsége erősen lecsökken. A —21 C°-tól mutatkozó sebességnövekedésnek oka a szilárd fázis szerkezetének megváltozása lehet. Ezt igazolja a 3. ábrán ábrázolt differenciális

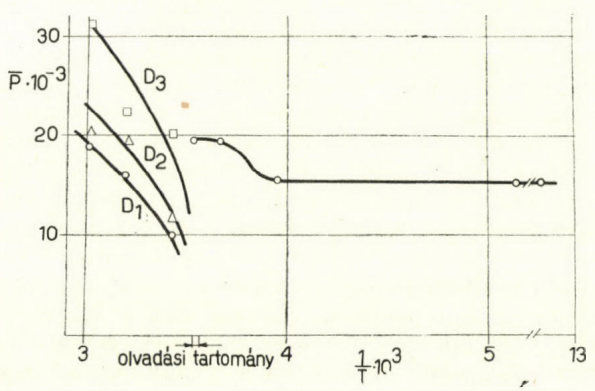


3. ábra
A szilárd cetil-metakrilát melegítésekor fellépő fázisátalakulást jelző differenciális hőeffektus

hőeffektus, amely egy ampullán belül, az ampulla közepe és széle között észlelhető lassú felmelegedéskor, besugárzás nélkül. A mérés tanúsága szerint —16 C° táján fázisváltozás áll be a kristályos szerkezetben.

Nehéz eldönteni a polimerizáció mechanizmusát szilárd fázisban. Ionos mechanizmusú polimerizáció esetén csak anionos mechanizmusról lehet szó, mert a cetil-metakrilátra a kationos polimerizáció katalizátorai ($AlCl_3$, $TiCl_4$) teljesen hatástalanok.

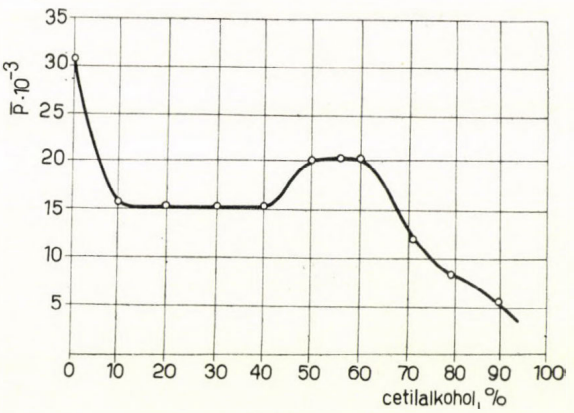
A polimerizáció valódi mechanizmusának eldöntését nehezíti az a körülmény is, hogy 2 súlyszázaléknyi mennyiségben hidrokinon, benzokinon, α-nitrozo-β-naftol és p-nitrozo-dimetil-anilin, vagyis a gyökös polimerizáció tipikus inhibitorai teljesen meggátolják a polimerizációt 0 és —78 C°-on 72 órán át besugározva 16 000 r/óra dózissebességgel. Ilyen adalékanyagok nélkül a fenti körülmények között a szilárd fázisú polimerizáció már



4. ábra
Poli(cetil-metakrilát) mólsúlyának függése a hőmérséklettől és a dózissebességtől

eléri a konverzió 60%-os felső határát. Ez a hatás lehet valódi inhibiciós hatás, és ebben az esetben gyökös mechanizmust kell feltételeznünk, de az is lehet, hogy egyszerűen csak az aromás jellegű inhibitorok mint energiaátvivők védik a monomert a sugárzásos polimerizációtól. Ebben az esetben a —16 C° fázisátalakulási hőmérséklet alatti szilárd fázisú polimerizáció mechanizmusa anionos. Ez utóbbi mellett szól még az a nagyon kis aktiválási energia érték is, amelyet a szilárd fázisú polimerizáció során kapunk.

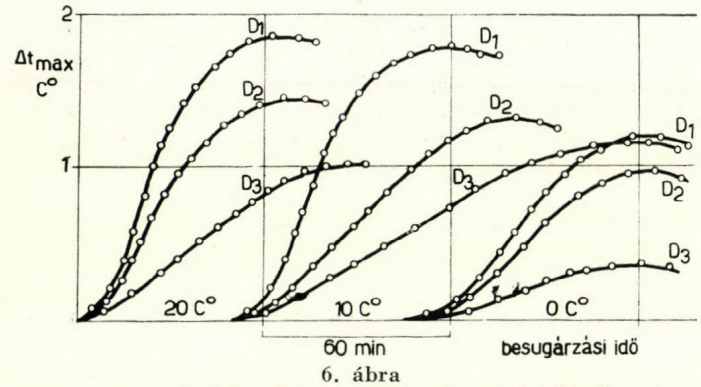
A 4. ábrán látható a fenti körülmények között kapott polimerek átlagos polimerizációs fokának függése a hőmérséklettől és a dózissebességtől. Folyadékfázisban a hőmérséklet csökkenésével csökken a polimerizációs fok (ez amellett szól, hogy a láncnövekedés sebessége erősebben csökken a hőmérséklettel, mint a lánczáródásé), az olvadáspont körüli átmeneti szakaszban a polimerizációs fok értéke is hirtelen megnő (a térközelbe került vinilcsoportok könnyen kapcsolódnak egybe, a láncnövekedés sebessége a rendezettség, valamint a monomer molekulák mozgási „szabad úthosszának" csökkenése miatt megnövekszik), majd szilárd fázisban a polimerizációs fok gyakorlatilag nem változik a hőmérséklettel és a dózissebességgel. Ez azt bizonyítja, hogy a kialakuló láncok hosszát lényegében a kristályrács adta lehetőségek szabják meg, és a láncok addig nőnek, amíg kristálydefektusokba nem ütköznek, vagy kristályfelületek végéhez nem érnek. Az 5. ábrán



5. ábra
Poli(cetil-metakrilát) mólsúlyának függése a cetilalkohol-koncentrációtól szilárd fázisú polimerizáció esetében 0 C°-on, 16 000 r/h dózissebességnél

tüntettük fel a cetil-metakrilátból 0 C°-on 16 000 r/óra dózissebességgel besugározva keletkező polimerek polimerizációs fokát a cetilalkohol-koncentráció függvényében. Valószínű, hogy a cetilalkohol elegykristályokat képez a cetil-metakriláttal, és így szabályozható a kristálydefektusok száma. Az ábrán látható, hogy már nagyon kis mennyiségű cetilalkohol a szilárd fázisban kapott polimerek mólsúlyát felére csökkenti, majd széles koncentrációtartományban a mólsúly nem változik. 50—60% cetilalkohol jelenlétében a mólsúly némileg nő, és ezután monotonon csökken. A polimerizáció sebességét cetilalkohol hozzáadása nem befolyásolja.

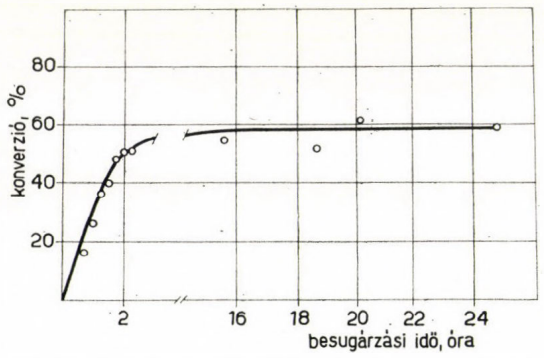
A 6. ábrán tüntettük fel a 0, 10 és 20 C°-on három különböző dózissebességgel mért differenciális termikus effektusokat. Ezek egyértelműen bizonyítják, hogy a polimerizáció szilárd fázisban



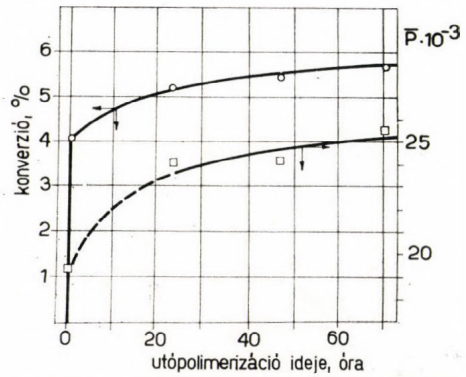
6. ábra
A cetil-metakrilát szilárd fázisú polimerizációjánál mért differenciális termikus effektus különböző hőmérsékleteken és dózissebességeknél

megy (10 és 0 C°), és nemcsak befagyott aktív centrumok képződnek a nagy energiájú sugárzás hatására.

A 7. ábrán látható 0 C°-on a cetil-metakrilát-polimerizáció kinetikája szilárd fázisban nagy átalakulásig. Ennek felső határa az adott körülmények között 60% körül van. Az ilyen nagy konverzión nyert polimerek már gélszerűek, nehezen



7. ábra
A cetil-metakrilát szilárd fázisú polimerizációjának átalakulási határa 0 C°-on, 16 000 r/h dózissebességnél



8. ábra
A cetil-metakrilát utópolimerizációja 0 C°-on, előzetesen 2,5 órát 0 C°-on besugározva 16 000 r/h dózissebességgel és az így kapott polimerek polimerizációs foka

oldódnak, inkább csak duzzadnak. Valószínű, hogy sugárzás hatására a paraffinoldalláncok között enyhe térhálósodás is végbemegy.

A 8. ábrán mutatjuk be cetil-metakrilát szilárd fázisú utópolimerizációját, valamint a keletkező polimerek polimerizációs fokának változását (0 C°-on 16 000 r/óra dózissebességgel 2,5 órát besugározva és 0 C°-on utópolimerizálva).

Sem az utópolimerizáció, sem pedig a polimerizációs fok értékének változása nem jelentős.

Összefoglalás

Vizsgáltuk cetil-metakrilát szilárd fázisú polimerizációjának kinetikáját széles hőmérséklet-tartományban (60 C°-tól —195 C°-ig), valamint az így kapott termékek mólsúlyát. Az olvadáspont körüli tartományban a polimerizáció sebessége hirtelen megnő, amit a kristályrácsban szabályosan elhelyezkedő monomer erősen megnövekedett mozgékonyságával és így a polimerizációhoz szükséges deformációs energiagát legyőzésével magyarázunk. A szilárd fázisban —16 C° körül fázisátalakulást figyeltünk meg. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten a polimerizáció sebessége monoton nő. A szilárd fázisú polimerizáció mechanizmusa valószínűleg anionos, de ennek ellentmondani látszik a gyökös inhibitorok nagyfokú hatásossága. Az is lehet azonban, hogy az utóbbi hatás csak az aromás rendszerek sugárvédő hatása (energiaátvitel). A szilárd fázisban keletkező polimerek mólsúlya nem függ a hőmérséklettől és a dózissebességtől, viszont a cetilalkohol adalékként erősen csökkenti a keletkezett termékek mólsúlyát.

Hőeffektusméréssel bizonyítottuk, hogy a polimerizáció a szilárd fázisban végbemegy. Az utópolimerizáció nem jelentős.

Исследования в области радиационной твердофазной полимеризации, I. Цетилметакрилат. *Д. Харди, К. Нитраи, Г. Ковач и Н. Федорова*

Исследовалась кинетика твердофазной радиационной полимеризации цетилметакрилата в широком диапазоне температур от 60 до —195° С и определялся молекулярный вес полученных полимеров. Около точки плавления мономера скорость полимеризации быстро увеличивается, что об''ясняется сильным увеличением подвижности молекул мономера, находящихся в упорядоченном состоянии в кристаллической решетке. Таким образом преодолевается энергетический барьер деформации, необходимый для полимеризации. Около —16° С в твердой фазе наблюдается фазовое превращение. Ниже этой температуры скорость полимеризации монотонно возрастает. Предполагается анионный механизм твердофазной полимеризации, но этому противоречит весьма большая эффективность ингибиторов радикальной полимеризации. Возможно, что действие последних об''ясняется защитным действием ароматических систем (передача энергии). Молекуляр-

ный вес полимеров, полученных в твердой фазе под действием излучения, не зависит от температуры, от скорости дозы; но добавка цетилового спирта сильно снижает молекулярный вес полимеров.

Измерением теплового эффекта доказано, что полимеризация происходит в твердой фазе. Постполимеризация незначительна.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1963. II. 7.

Vizsgálatok a szilárd fázisú sugárzásos polimerizáció köréből, II.

N-vinil-szukcinimid

HARDY GYULA és VARGA JÓZSEF

Az N-vinil-vegyületek közül csak az N-vinil-karbazol sugárzásos szilárd fázisú polimerizációját tanulmányozták eddig[1]. Érdekesnek ígérkezett az N-vinil-szukcinimid (olvadáspontja 48 C°) szilárd fázisú sugárzásos polimerizációjának, utópolimerizációjának, valamint mindkét folyamat hőeffektusának tanulmányozása.

Kísérleti rész

Kísérleti metodikánk azonos volt az I. részben leírttal. A monomert magunk szintetizáltuk [2] alapján, és izo-propil-alkoholból háromszor átkristályosítottuk.

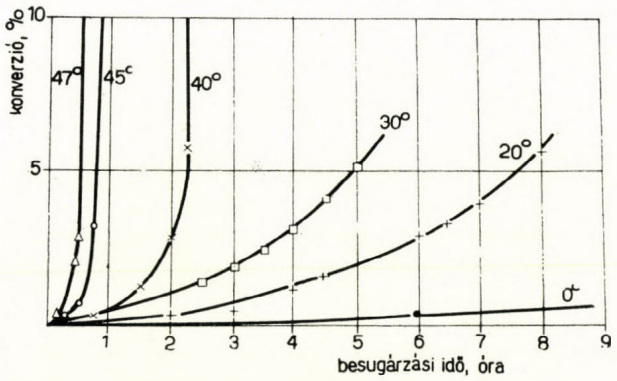
A besugárzás után a mintákat 0,5 súly-% hidrokinon-tartalmú diklór-etánban oldottuk és metanolban csaptuk ki. A polimerek határviszkozitását diklór-etánban határoztuk meg 25 C°-on.

A differenciális termoanalitikai méréseknél az összehasonlító ampullába borostyánkősavanhidridet helyeztünk.

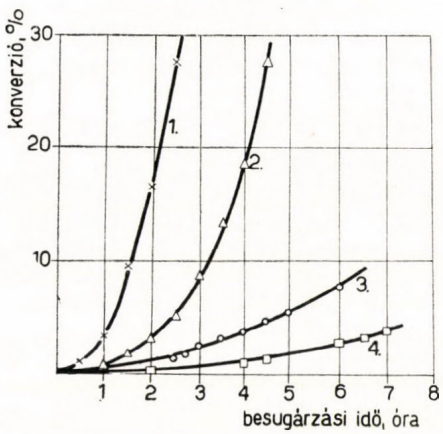
A kísérleti eredmények és értékelésük

A polimerizáció kinetikája és termikus analízise

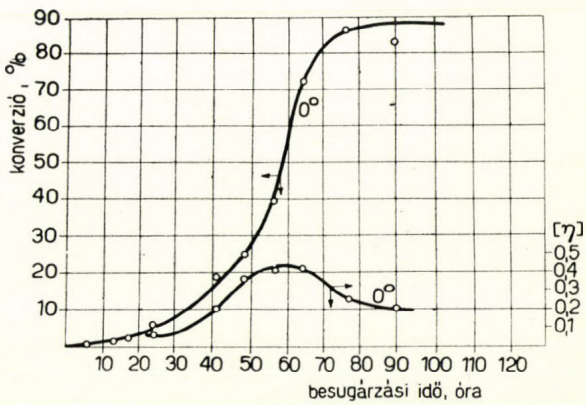
Az 1. ábrán az N-vinil-szukcinimid (NVSI) polimerizációjának kinetikáját mutatjuk be állandó dózissebességen különböző hőmérsékleten, a 2. ábrán állandó hőmérsékleten a dózissebesség hatását láthatjuk kis átalakulási %-ig. A 3. ábrán NVSI szilárd fázisú polimerizációjának kinetikája látható nagy átalakulási %-ig, valamint az így keletkezett polimerek határviszkozitásának a változása. Érdekes, hogy a szilárd fázisban nyert polimerek mólsúlya a konverzióval egy ideig növekszik, majd a gyorsuló szakasz után nagy átalakulási százalékoknál kipreparált polimerek határviszkozitása lecsökken. Ennek oka minden valószínűség szerint az, hogy a gyorsuló szakasz után, 70% konverzión túl már jóval kisebb mólsúlyú polimerek képződnek, és így a határviszkozitás értéke lecsökken.



1. ábra
Az N-vinil-szukcinimid-polimerizáció kinetikája különböző hőmérsékleten és állandó dózissebességnél (15 800 r/h)



2. ábra
Az N-vinil-szukcinimid-polimerizáció kinetikája 20 C°-on különböző dózisoknál
1. 260 300 r/h, 2. 107.940 r/h, 3. 32.700 r/h, 4. 15.800 r/h

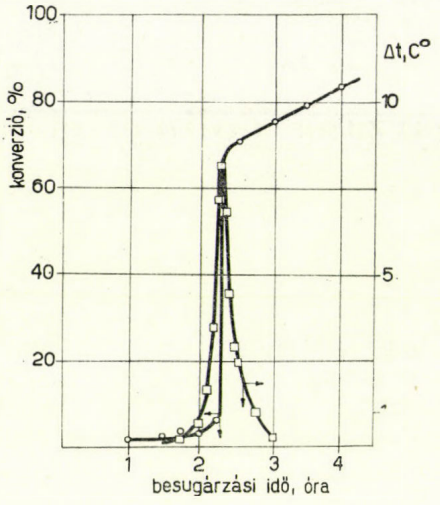


3. ábra
Az N-vinil-szukcinimid-polimerizáció kinetikája szilárd fázisban 0 C°-on (dózissebesség: 15 800 r/h) és a kapott polimerek határviszkozitása

[1] *A. Chapiro, Gy. Hardy :* J. de Chim. Phys., *59.* 993. 1962.

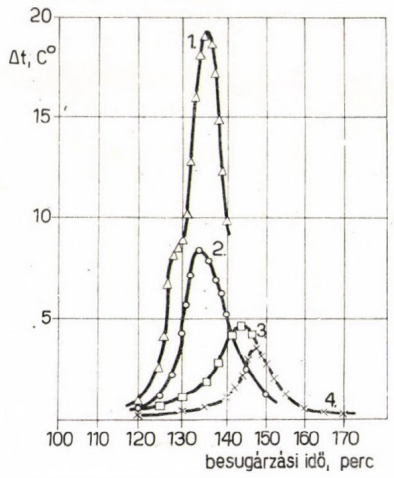
[2] *A. F. Nyikolajev, Sz. N. Usakov :* Izvesztyija A. N. SzSzSzR, O. H. N. 1235. 1957.

Az 1—3. ábrák kinetikai görbéi minden esetben gyorsuló jellegűek. A 4. ábrán ábrázoltuk a 40 C°-on végzett szilárd fázisú polimerizáció



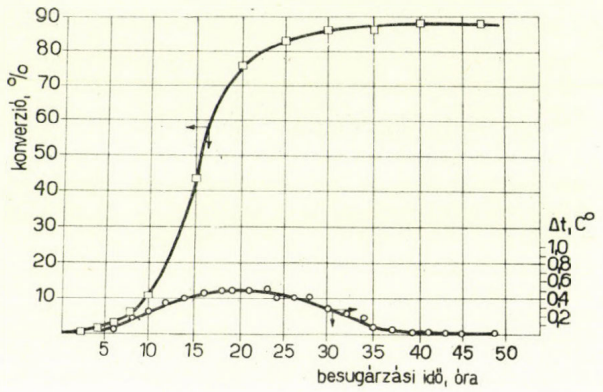
4. ábra
Az N-vinil-szukcinimid-polimerizáció kinetikája 40 C°-on (dózissebesség: 15 800 r/h) és a monomer hőmérsékletének változása

kinetikáját, valamint a monomerminta belső hőmérsékletének alakulását. Az 5. ábra bemutatja ugyanazon körülmények között, változó ampulla-átmérőknél a polimerizáció differenciális hőeffek-



5. ábra
Az N-vinil-szukcinimid szilárd fázisú polimerizációjánál mért termikus hőeffektusok változása az ampulla átmérőjének függvényében
Hőmérséklet: 40 C°, dózissebesség: 15 800 r/h
Ampullaátmérő: 1. 32 mm, 2. 24,5 mm, 3. 12,4 mm, 4. 6,2 mm

tusát. A 4. és 5. ábra adataiból kitűnik, hogy adott körülmények között a polimerizáció gyorsulása bizonyos idő után a monomerminta belső hőmérsékletének nagymértékű növekedéséhez vezet, — a rendszerben a stacionárius termikus állapot megbomlik, — a monomer hőmérséklete az olvadáspontig emelkedik, sőt túlmegy az olvadásponton is, és termikus robbanáshoz hasonló jelenséget figyelhetünk meg. A hőmérséklet gyors emelkedését meghatározott indukciós periódus (τ_i) előzi meg, amelyet konvencionálisan az emelkedő szakasz meghosszabbításával az időtengelyhez húzott metszőegyenessel határoztunk meg. A belső hőmérséklet-emelkedés (Δt) — idő (τ)-görbék jellege és τ_i függ a polimerizáció hőmérsékletétől, a dózissebességtől és az edény méretétől (5. ábra). A hőmérséklet, a dózissebesség, valamint az edény méretének megfelelő megválasztásával biztosítható a stacionárius termikus rezsim. Ilyen eset a 6. ábrán látható.



6. ábra
Az N-vinil-szukcinimid-polimerizáció kinetikája 20 C°-on (dózissebesség: 15 800 r/h) és a rendszer hőmérsékletének változása

A kísérleti eredményekből kétségtelen, hogy a polimerizáció autokatalitikus jellegű. A polimerizáció gyorsuló jellegének több oka lehet:

1. Az aktív centrumok (gyökök) mennyiségének állandó növekedése a kezdeti szakaszban, vagyis nincs kvázistacionárius gyökkoncentráció (legalábbis a kis konverzió területén).

2. A rendszer hőmérsékletének állandó, monoton növekedése, amennyiben a hőelvezetési viszonyok nem tudják biztosítani a polimerizációs hő hatásos elvitelét.

3. A polimerizácó során a polimer keletkezéséből kifolyólag végbemenő változások a kristályrácsban (a monomermolekulák mozgékonyságának növekedése).

4. A keletkező polimer hatása a sugárkémiai viszonyokra (pl. a $G_{inic.}$ növekedése).

A polimerizáció kezdeti szakaszában a két utóbbi tényezőt figyelmen kívül hagyhatjuk. Differenciál-termoanalitikai méréseink bizonyítják, hogy a polimerizáció kezdeti szakaszában a belső hőmérséklet változása jelentéktelen, csupán bizonyos indukciós periódus után változik nagymértékben a belső hőmérséklet még a termikus robbanáshoz vezető eseteknél is, de megfelelően megválasztva a paramétereket (hőmérséklet, dózis, edényátmérő) a belső hőmérséklet emelkedése legfeljebb 0,5 C° lehet, annak ellenére, hogy a polimerizáció gyorsuló szakaszában van (6. ábra). Ez is bizonyítja, hogy a polimerizáció gyorsuló jellege a gyökkoncentráció állandó növekedésével függ össze.

A heterogén fázisú (kicsapásos tömb- és oldatpolimerizáció) polimerizációs folyamatok kine-

tikájának leírására *M. Magat*[3] a következő összefüggést vezette le:

$$-\ln\frac{M}{M_0} = \frac{k_p}{k_t} - \ln\cosh\left[(k_a \cdot k_t \cdot I)^{1/2} t\right] \qquad (1)$$

amely kis argumentumérték és kis konverzió esetén a következő formában írható fel:

$$\frac{\Delta M}{M_0} \cong \frac{1}{2} k_a \cdot k_p \cdot I \cdot t^2 \qquad (2)$$

ahol

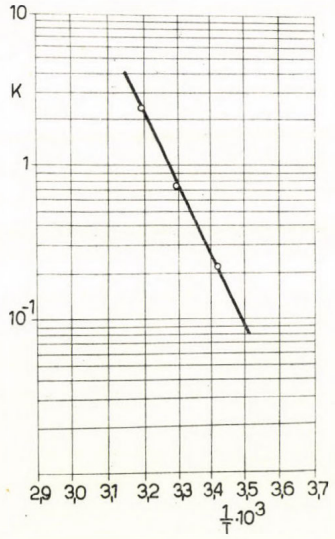
M a monomerkoncentráció t időnél,
M_0 a monomerkoncentráció $t = 0$ időnél,
k_a az iniciálási reakció sebességi állandója,
k_p a növekedési reakció sebességi állandója,
I a sugárzás esetén a dózissebesség vagy az iniciátor koncentrációja.

Mi ezt a közelítő összefüggést használtuk fel kísérleti eredményeink értékelésére a következő formában:

$$X = Kt^2 \qquad (3)$$

ahol X az átalakulási %, $K = \frac{1}{2} k_a \cdot k_p \cdot I$ (%/óra^2).

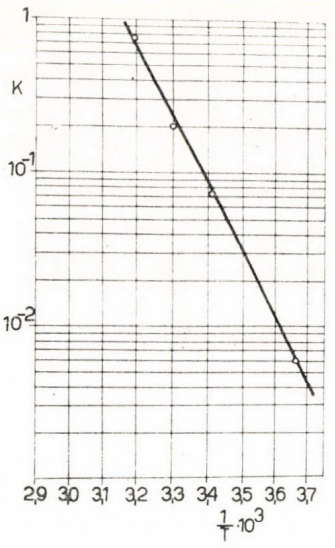
A 7. és 8. ábrán a különféle hőmérsékletekre kapott K értékeket tüntettük fel, két különböző dózissebesség esetén.



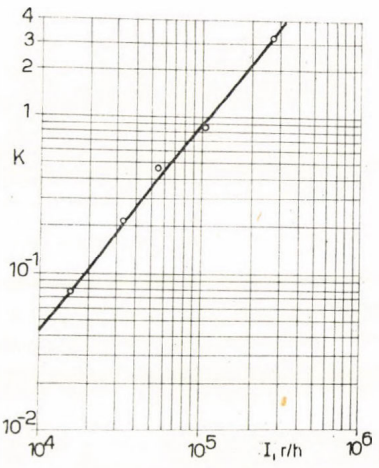
7. ábra
A K értékek hőmérsékletfüggése állandó dózissebességnél (15 800 r/h)

Amint a 9. ábra adataiból kitűnik, a K érték nem lineárisan függ a dózissebességtől, hanem annak 1,3 hatványával arányos. Ennek magyarázatára fel kell tételezni, hogy az iniciálás effektivitása függ a dózissebességtől, vagy pedig a sugárzásnak az inicáláson kívül más hatása is van a rendszerre (pl. kristályrácsra, a monomer mozgékonyságára vagy diszlokációjára). Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy a 3% konverzióhoz tartozó pillanatnyi sebességek a dózissebesség 0,6—0,7-es hatványával arányosak.

[3] *M. Magat:* J. Polymer Sci., *16.* 491. 1955.



8. ábra
A K értékek hőmérsékletfüggése állandó dózissebességnél (32 700 r/h)



9. ábra
A K-értékek függése a dózissebességtől 20 C°-on

A K érték hőmérsékletfüggéséből (7. és 8. ábra) meghatározott aktiválási energia értéke 20,3 kcal/mól, meglehetősen nagy érték. Az iniciálás aktiválási energiája megközelítőleg 0, a lánczáródás mechanizmusa szilárd fázisban feltételezhetően eltér a folyadékfázisú lánczáródási mechanizmusoktól és valószínű, hogy a lánc növekedése monomolekulárisan záródik le a kristálydefektusokon, kristály-határfelületeken. A kapott aktiválási energia értéke, amennyiben szilárd fázisú polimerizáció esetére az Arrhenius-összefüggés egyáltalán alkalmazható, a láncnövekedés aktiválási energiája. A nagy aktiválási energiaértéket úgy lehet magyarázni, hogy annak nagy része a monomernek a kristályrácsból történő részleges vagy teljes diszlokációjára fordítódik.

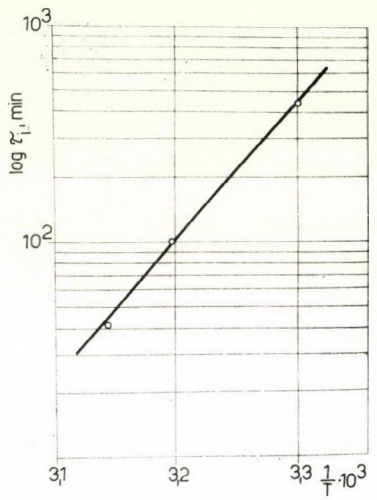
A (3) képlet csupán a polimerizáció kezdeti szakaszát írja le, a polimerizáció előrehaladásával a kezdeti szakasz alapján várt konverzióknál nagyobb értékeket kapunk (3. ábra). Úgy tűnik, hogy a polimerizáció előrehaladásával a kristályrácsban végbemenő változások a láncnövekedés

sebességét megnövelik, és egyben növekszik a polimer mólsúlya is.

A kísérleti eredményekből kitűnik, hogy az NVSI szilárd fázisú polimerizációjában az intenzitástól, a polimerizáció hőmérsékletétől és az edénymérettől függően két területet különböztetünk meg. Az egyik területen (4. és 5. ábra) bizonyos τ_i indukciós periódus után megbomlik a rendszer termikus egyensúlya és a termikus robbanáshoz hasonló jelenséget tapasztalunk. Ilyen jelenséget eddig vinilvegyületek polimerizációjában még nem tapasztaltak, csak a formaldehid[4] és az acetaldehid polimerizációjában[5] figyeltek meg hasonlót.

Az indukciós periódus hőmérsékletfüggése a következő egyenlettel írható le (10. ábra):

$$\log \tau_i = \frac{A}{T} + C$$



10. ábra
Az N-vinil-szukcinimid szilárd fázisú polimerizációjánál megfigyelt termikus robbanás indukciós periódusának hőmérsékletfüggése
Dózissebesség: 15 800 r/h, ampullaátmérő: 24,6 mm

ahol A állandó, amely a polimerizáció aktiválási energiájával kapcsolatos. A C állandó a besugárzás fizikai paramétereitől függ.

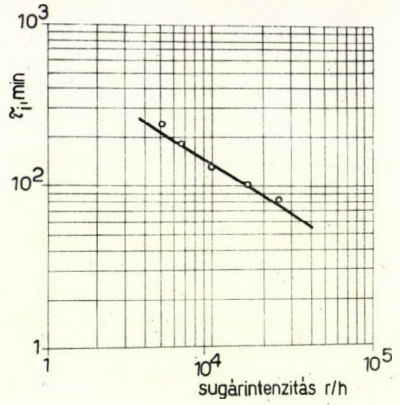
A termikus robbanásnak van alsó hőmérsékleti határa, amely az általunk vizsgált körülmények között 20 és 30 C° közt fekszik.

Az indukciós periódus függése állandó hőmérsékleten a dózissebességtől a következő képlettel írható le (11. ábra):

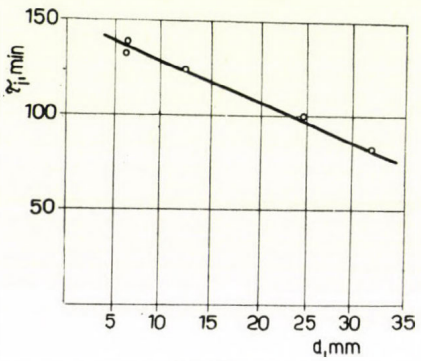
$$\log \tau_i = B - n \log I$$

ahol B a polimerizáció paramétereitől függő állandó, n a dózissebességtől való függés hatványkitevője. A kísérleti adatokból kitűnik, hogy az indukciós periódus az intenzitás 0,6 hatványával arányos.

Az indukciós periódus adott hőmérsékleten és dózissebességnél függ az edény átmérőjétől (12. ábra). Ez nem ad ideális összefüggést a termikus robbanáshoz vezető láncreakciók elméletének megfelelően. Ennek valószínű oka az, hogy több hatás



11. ábra
A termikus robbanás indukciós periódusának függése a dózissebességtől 40 C°-on (ampullaátmérő: 24,6 mm)

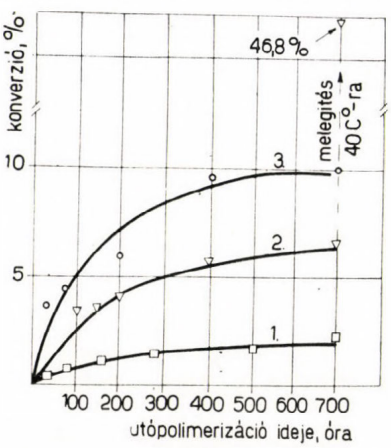


12. ábra
A termikus robbanás indukciós periódusának függése az ampullaátmérőtől 40 C°-on (dózissebesség: 15 800 r/h)

(termikus effektus, a polimerizáció eleve gyorsuló jellege, a kristályrács megolvasztásához szükséges hő stb.) szuperponálódásának eredménye a 12. ábrán feltüntetett összefüggés.

Az utópolimerizáció kinetikája és termikus analízise

Az utópolimerizációs vizsgálatokban a besugárzást —78 C°-on végeztük 15800 r/óra dózissebességgel. Ilyen körülmények között gyakorlatilag nincs polimerizáció. A 13. ábrán a 0 C°-on mért utó-



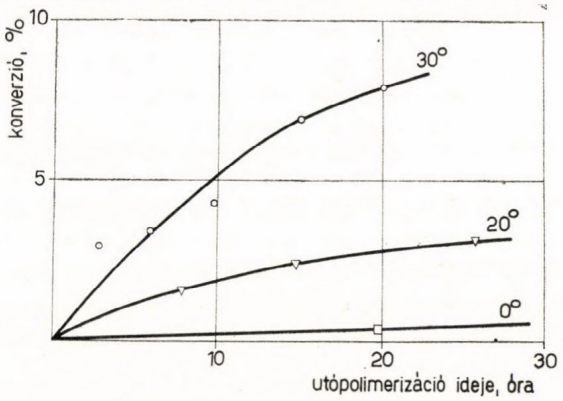
13. ábra
Az N-vinil-szukcinimid utópolimerizációjának kinetikája 0 C°-on különböző dózisoknál
1. 94 600 r, 2. 283 800 r, 3. 378 400 r

[4] *C. Chachati, M. Magat, L. Ter-Minasian :* J. Polymer Sci., *48.* 439. 1960.

[5] *V. S. Psezseckij, V. A. Kargin, N. A. Bach :* Vüszokomol. Szojegy., *4.* 728. 1962.

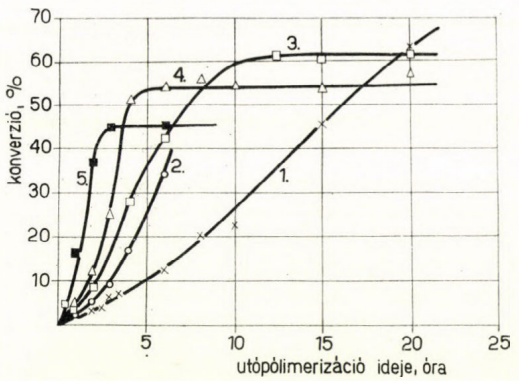
polimerizáció kinetikáját különböző összdózisú előzetes besugárzás függvényében ábrázoltuk. Az ábrán feltüntettük, hogy 700 órás utópolimerizáció után, amikor is 0 C°-on csak mintegy 7% polimer keletkezik, a párhuzamosan besugárzott minta 0 C°-on 700 órás állás után 40 C°-ra felmelegítve 46,8% polimert eredményez, vagyis sugárzás hatására a szilárd fázisban keletkezett aktív centrumok (gyökök) igen hosszú életűek.

A 14. ábrán az azonos összdózisú besugárzás



14. ábra
Az N-vinil-szukcinimid utópolimerizációjának kinetikája szilárd fázisban különböző hőmérsékleten (dózis: 94 600 r)

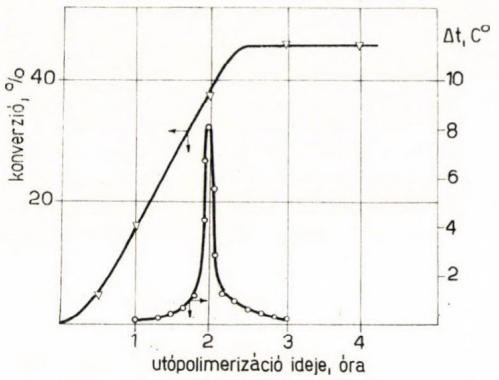
után különböző hőmérsékletre melegített mintákon bekövetkező utópolimerizáció kinetikáját ábrázoltuk. A 15. ábrán tüntettük fel a 40 C°-on



15. ábra
Az N-vinil-szukcinimid utópolimerizációjának kinetikája szilárd fázisban 40 C°-on különböző dózisoknál
1. 31 600 r, 2. 47 400 r, 3. 63 200 r, 4. 94 600 r, 5. 126 400 r

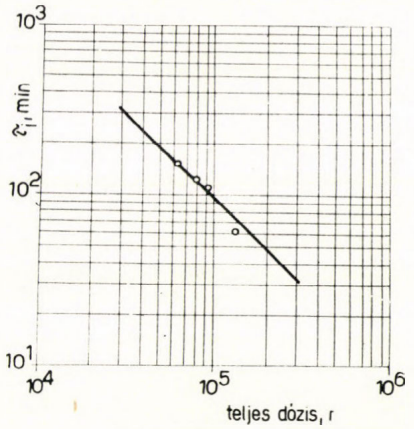
mért utópolimerizáció kinetikáját különböző összdózis esetében. A 16. ábrán a 40 C°-os utópolimerizáció kinetikai görbéje mellett a monomerminta belső hőmérsékletének változása látható az utópolimerizáció alatt.

Az utópolimerizációban is megfigyelhetünk a hőmérséklettől és a dózistól függően két területet: a rendszer termikus egyensúlyának megbomlásához vezető területet (15. és 16. ábra) és a stacionárius termikus rezsim területét (13. ábra). Az eddig vizsgált esetekben a termikus robbanás területén a rendszer belső hőmérséklete csupán a monomer olvadáspontjáig emelkedik, a megolvadás után a szabad gyökök rekombinálódnak, gyakorlatilag eltűnnek, és így a polimerizáció megszűnik (15. ábra). Ezzel magyarázható az is,



16. ábra
Az N-vinil-szukcinimid utópolimerizációjának kinetikája szilárd fázisban 40 C°-on, 126 400 r összdózissal besugározva 6,2 mm átmérőjű ampullában és a rendszer belső hőmérsékletének változása

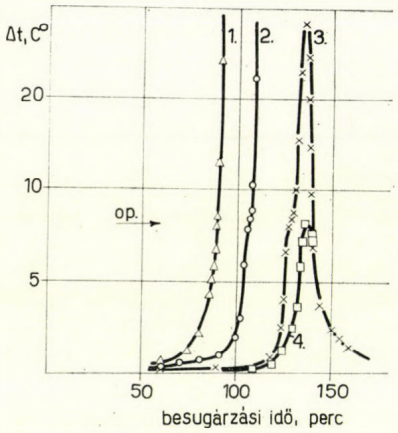
hogy utópolimerizációban a dózis növelésével a végső konverzió csökken, nagyobb dózis esetén ugyanis rövidebb indukciós periódust kapunk (17. ábra). Meg kívánjuk jegyezni, hogy az indukciós periódusok kisebb értéke a konverziós görbékkel összehasonlítva abból adódik, hogy a τ_i-ket nagyobb átmérőjű DTA edényekben vettük fel, mivel ez gyakorlatilag könnyebb volt.



17. ábra
Az utópolimerizáció termikus robbanási indukciós periódusának függése az összdózistól 40 C°-on (ampullaátmérő 12,4 mm)

A differenciális termoanalízis módszere a termikus robbanás területén lehetővé tette, hogy adalékok, elsősorban inhibitorok hatását vizsgáljuk a szilárd fázisú polimerizációban. Ha az inhibitorok a szilárd fázisú polimerizációt inhibiálják, akkor azt várhatjuk, hogy a termoanalitikai görbe jellege nem változik, hanem időben eltolódik. Amennyiben szilárd fázisban az inhibitor hatástalan, akkor az olvadáspontig a termikus analitikai görbe egybeesik az inhibitor nélkül végzett kísérlet görbéjével. Benzokinon esetében kapott DTA-görbék (18. ábra) ezt az utóbbi feltevést támasztják alá. Az indukciós periódusok eltolódása valószínűleg nem a szilárd fázisú inhibicióval, hanem

az aromás jellegű benzokinon sugárvédő hatásával kapcsolatos (energiaátvitel). A hőmérsékleti maxi-



18. ábra

Különböző koncentrációjú benzokinon jelenlétében kapott differenciál-termoanalitikai görbék
1. 0%, 2. 0,1%, 3. 0,5%, 4. 0,93%

mumok azért csökkennek, mert az adalékanyag csökkenti a monomer olvadáspontját. Olvadáspont felett a benzokinon tipikus inhibitor, míg olvadáspont alatt rögzítettsége miatt nem fejtheti ki hatását. Az 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy termikus robbanás esetén a polimer nagy része folyadékfázisban képződik.

1. táblázat

Benzokinon jelenlétében kapott konverzió értéke differenciális termoanalitikai méréseknél

Besugárzási idő: 3 óra, hőmérséklet: 40 C°, dózissebesség: 15 800 r/h, ampullaátmérő: 12,4 mm

Benzokinon, súly-%	Átalakulási %
0	77,15
0,1	30,61
0,25	30,01
0,50	25,25
0,93	22,70

Összefoglalás

Vizsgáltuk N-vinil-szukcinimid szilárd fázisú polimerizációját, utópolimerizációját, valamint mindkét folyamat alatt megfigyelhető hőeffektusokat differenciális termoanalitikus módszerrel. Megállapítottuk, hogy mind a polimerizációban, mind pedig az utópolimerizációban a polimerizáció paramétereitől függően (hőmérséklet, dózissebesség, edényméret) két területet különböztethetünk meg: a rendszer termikus egyensúlyának megbomlásához, termikus robbanáshoz vezető területet és a stacionárius termikus rezsim területét. A kinetikai vizsgálatok alapján a polimerizáció kezdeti szakaszát, valamint a termikus robbanás indukciós idejét megfelelően leíró összefüggéseket találtunk. Vizsgáltuk benzokinon hatását a szilárd fázisú polimerizáció menetére. A differenciális termoanalitikai vizsgálatok egyértelműen bizonyították hatástalanságát az N-vinil-szukcinimid szilárd fázisú polimerizációjára.

Исследования в области радиационной твердофазной полимеризации, II. N-винилсукцинимид. *Д. Харди* и *Й. Варга*

Исследовалась твердофазная полимеризация и постполимеризация N-винил-сукцинимида, а также температурные эффекты этих процессов методом дифференциального термического анализа. Установлено, что в полимеризации и в постполимеризации, в зависимости от параметров полимеризации (температура, скорость дозы, размер сосуда) можно наблюдать две области: одну область, приводящую к нарушению термического равновесия системы с термическим взрывом или другую область — область стационарного термического режима. На основе кинетических исследований найдены зависимости, описывающие начальный период полимеризации и время индукционного периода термического взрыва. Исследовалось влияние бензохинона на ход твердофазной полимеризации. Результаты дифференциального термического анализа показывают, что бензохинон не оказывает влияния на твердофазную полимеризацию N-винил-сукцинимида.

Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag- és Gumiipar Tanszéke.

Érkezett: 1963. II. 7.

Vizsgálatok a szilárd fázisú sugárzásos polimerizáció köréből, III.

Polimerizáció túlhűtött állapotban (N-vinil-kaprolaktám, diacetil-borkősav-etil-vinil-észter)

HARDY GYULA, NYITRAY KÁROLY, KOVÁCS GÁBOR és FEDOROVA NATÁLIA

Vizsgálataink során az N-vinil-kaprolaktám (olvadáspontja 34,5 C°) és diacetil-borkősav-etil-vinil-észter (olvadáspontja 27,5 C°) szilárd fázisban csak igen lassan polimerizált, ugyanakkor túlhűtött állapotban teljesen új jelenségeket figyeltünk meg.

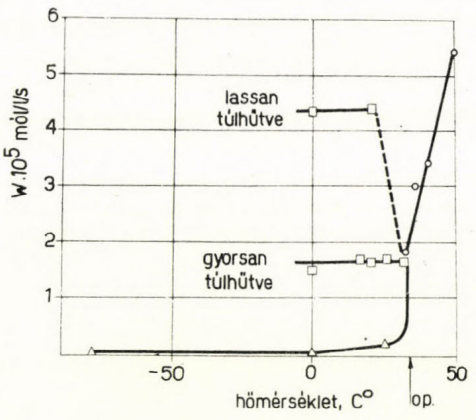
Kísérleti rész

Kísérleti metodikánk azonos volt az I. részben leírtal. Az N-vinil-kaprolaktámot magunk szintetizáltuk [1] szerint, és a 95 C°/4 torr-on forró, $n_D^{40} = 1{,}5051$ törésmutatójú frakciót használtuk fel kísérleteinkhez. Besugárzás után a mintákat benzolban oldottuk és dietiléterben csaptuk ki.

A diacetil-borkősav-etil-vinil-észter szintézisét magunk dolgoztuk ki,[2] és a 146,5 C°/2 torr-on forró $n_D^{30} = 1{,}4352$ törésmutatójú frakciót használtuk fel kísérleteinkhez. Besugárzás után a mintákat acetonban oldottuk és dietiléterben csaptuk ki a polimert.

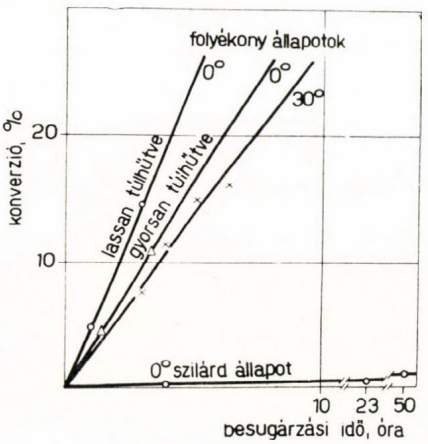
A kísérleti eredmények és értékelésük

Az 1. ábrán látható az N-vinil-kaprolaktám polimerizációsebességének változása a hőmérséklet függvényében. Folyadékfázisban a szokásos összefüggést kapjuk, amennyiben a hőmérséklet csökkentésével a polimerizáció sebessége csökken. A folyadékfázisú polimerizáció bruttó aktiválási energiája 9 kcal/mól. Szilárd fázisban a polimerizáció sebessége hirtelen lecsökken és gyakorlatilag alig megy a reakció. Ennek valószínű oka a monomermolekulák előnytelen elrendeződése lehet a polimerizációs reakció szempontjából. A szilárd fázisú polimerizáció bruttó aktiválási energiája a kísérleti adatok alapján 14,7 kcal/mól.



1. ábra
Az N-vinil-kaprolaktám polimerizációsebességének függése a hőmérséklettől (dózissebesség: 16 000 r/h)

Ezzel szemben igen érdekes jelenség figyelhető meg, ha úgy hűtjük le lassan a monomert, hogy túlhűtött állapotba kerüljön és ne kristályosodjék ki. Lassú lehűtéssel jutva a túlhűtött állapotba, a polimerizáció sebessége mintegy hatvanhétszer nagyobb, mint szilárd fázisban és a hőmérséklet csökkenésével (30 C° és 0 C° között) gyakorlatilag nem változik. Folyékony állapotból hirtelen —78 C°-ra túlhűtve, majd lassan felmelegítve a monomert a polimerizáció hőmérsékletére, akkor is mintegy huszonhatszor nagyobb a polimerizáció sebessége, mint kristályos szilárd fázisban. A polimerizáció sebessége ebben az esetben is a hőmérséklet csökkenésével (30 C° és 0 C° között) gyakorlatilag nem változik. A túlhűtött rendszerben végbemenő polimerizáció bruttó aktiválási energiája 0,071 kcal/mól, vagyis igen kicsi.



2. ábra
A diacetil-borkősav-etil-vinil-észter polimerizációsebességének függése a hőmérséklettől (dózissebesség: 16 000 r/h)

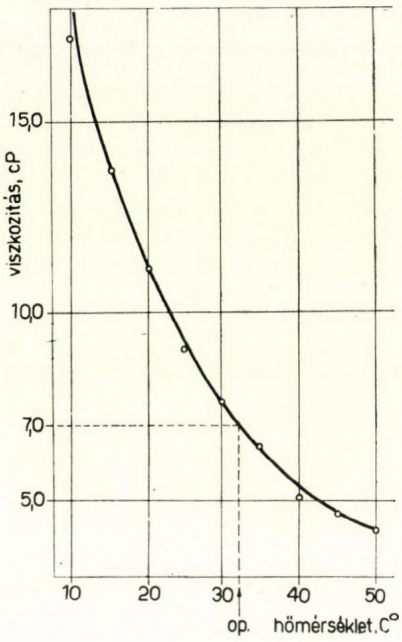
Hasonlóan viselkedik a diacetil-borkősav-etil-vinil-észter is. A 2. ábrán látható polimerizációjának kinetikája folyadékfázisban 30 C°-on, szilárd fázisban 0 C°-on, valamint lassan és gyorsan túlhűtött állapotban 0 C°-on. Szilárd fázisban a polimerizáció igen lassan megy, míg lassan túlhűtve a rendszert mintegy hetvenszer gyorsabb, gyorsan túlhűtve pedig mintegy negyvenhatszor gyorsabb a polimerizáció.

Mindkét monomernél tehát azonos különös jelenség figyelhető meg túlhűtött állapotban. Ennek oka lehet esetleg az a körülmény, hogy túlhűtött állapotban a közeg viszkozitása ugrásszerűen megnő, és így a láncáródási reakció sebessége erősen lecsökken, ugyanakkor a monomermolekulák nem rendeződtek még el a polimerizáció szempontjából

[1] *M. F. Sosztakovszkij, N. A. Medzichovszkája, M. G. Zelenszkája:* Izvesztyija A. N. SzSzSzR O. H. N. 68. 1952.

[2] *Hardy Gy., Nyitray K. és Fedorova N.:* Előadása Magyar Kémikusok Egyesülete 1961. évi Vegyészkonferenciáján, Debrecen, 1961. október 23—25.

kedvezőtlen kristályrácsba. A 3. ábrán ábrázoltuk az N-vinil-kaproklatám monomer viszkozitásának változását a hőmérséklet függvényében, és látható, hogy az olvadásponton túl hűtött állapotban a közeg viszkozitásának változása nem ugrásszerű.



3. ábra

Az N-vinil-kaprolaktám viszkozitásának változása különböző hőmérsékleten folyadék- és túlhűtött állapotban

Különösen figyelemre méltó a lassú és gyors túlhűtés eltérő hatása a polimerizáció sebességére. Ennek magyarázata abban kereshető, hogy a gyors túlhűtéskor lényegében egy magasabb hőmérsékleten levő rendezetlen állapotot rögzítünk. Ezért megy a polimerizáció, de nem olyan gyorsan, mint lassú túlhűtésnél, de jóval gyorsabban, mint ugyanazon hőmérsékleten szilárd fázisban a polimerizáció szempontjából kedvezőtlen kristályrácsbeli molekulaelrendeződésnél. Lassú túlhűtés esetében „előrendezettség" áll be, a polimerizáció szempontjából előnyös ütközések valószínűsége növekszik, de ez a rendezettség még nem éri el a kristályos szilárd fázis már előnytelen rendezettségét.

Ezenkívül figyelembe veendő az a körülmény is, hogy a túlhűtött állapot labilis, tehát fölös energiával rendelkezik. Ennek a körülménynek úgyszintén hatása lehet a polimerizáció gyorsabb menetére.

Összefoglalás

Az N-vinil-kaprolaktám és a diacetil-borkősav etil-vinil-észterének sugárzásos polimerizációkinetikáját tanulmányoztuk folyékony, szilárd és túlhűtött állapotban. Mindkét monomer szilárd fázisban alig polimerizálódik, míg túlhűtött állapotban jelentős sebességgel megy a polimerizáció, még pedig lassú túlhűtés esetében mintegy kétszer olyan gyorsan, mint gyors túlhűtésnél. A jelenséget a túlhűtéskor beálló előrendezettséggel (lassú túlhűtés), illetve a magasabb hőmérsékleten levő állapot befagyasztásával (gyors túlhűtés) magyarázzuk.

Исследования в области радиационной твердофазной полимеризации, III. Полимеризация в переохлажденном состоянии (N-винил-капролактам, этил-виниловый эфир диацетил-винной кислоты. *Д. Харди, К. Нитраи, Г. Ковач* и *Н. Федорова*

Исследовалась кинетика радиационной полимеризации N-винил-капролактама и этил-винилового эфира диацетил-винной кислоты в жидкой, твердой и переохлажденной фазах. Оба мономера в твердой фазе практически не полимеризуются, а в переохлажденном состоянии полимеризация идет с значительной скоростью: при медленном переохлаждении — в два раза быстрее, чем в случае быстрого переохлаждения. Эти явления об'ясняются предварительным упорядочением молекул при медленном переохлаждении и замораживанием состояния, соответствующего более высоким температурам, при быстром переохлаждении.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1963. II. 7.

A Baptisia tinctoria R. Br. glikozidjainak vizsgálata, II.*

7,3',4',5'-Tetrahidroxi-izo-flavon (baptigenin?) szintézise

FARKAS LORÁND, VÁRADY JÓZSEF, GOTTSEGEN ÁGNES és KENGYEL VILMA**

A „vad indigó" *(Baptisia tinctoria R. Br.)* gyökeréből *K. Gorter*[1] a pszeudobaptizin nevű glikozid mellett még egy vízben nem oldódó glikozidot, a baptizint különítette el. A glikozid savas hidrolízise baptigeninhez és két mól ramnózhoz vezetett. *Gorter* vizsgálatai szerint a baptigenin metoxilcsoportot nem tartalmaz, salétromsavas oxidációja sztifninsavhoz vezet, lúgos lebontásnál hangyasav és rezorcin, kálium-permanganát jelenlétében végzett oxidációnál pedig egy 225°-on olvadó kristályos anyag (galluszsav, op.-ja 235°) izolálható.

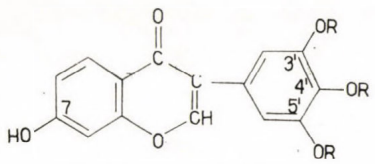
* I. közlemény: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *19.* 217. 1959.

** *Kengyel Vilma* diplomamunkájának felhasználásával. Budapesti Műszaki Egyetem, 1962.

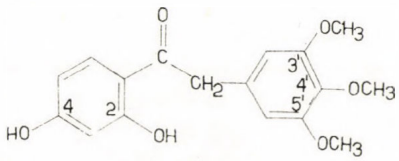
[1] *K. Gorter :* Arch. d. Pharm., *235.* 301. 494. 1907.; *244.* 401. 1906.; *245.* 561. 1907.

Később a baptizint *R. Fischer* és *H. Ehrlich*[2] a *Radix Baptisia*ban is megtalálta. *R. Fischer* megállapította, hogy a baptizin nem, de aglikonja a baptigenin szublimálható.

K. Böhm[3] egyik munkájában a baptigeninnek a 7,3′,4′,5′-tetrahidroxi-izo-flavon (Ia) szerkezetet tulajdonította.



Ia : R = H
b : R = CH_3



II

A szerkezet végleges tisztázása céljából rezorcint reagáltattunk 3,4,5-trimetoxi-benzil-cianiddal, és így a 2,4-dihidroxi-fenil-3′,4′,5′-trimetoxi-benzil-ketonhoz (II) jutottunk. A 3,4,5-trimetoxi-benzil-cianidot *W. Baker* és *R. Robinson*[4] eljárásának megjavításával, a kísérleti részben leírt módon állítottuk elő. A II keton átalakítását 7-hidroxi-3′,4′,5′-trimetoxi-izo-flavonná (Ib) *Venkataraman*[5] módszere szerint végeztük. Ib demetilezése a 284—285°-on olvadó 7,3′,4′,5′-tetrahidroxi-izo-flavonhoz (Ia) vezetett. A vegyület és acetil-, illetve benzoilszármazéka jó egyezést mutatott a *Fischer*, illetve *Gorter* által leírt természetes baptigeninnel és annak megfelelő származékaival.

Fentiek alapján igen nagy valószínűséggel mondhatjuk, hogy a baptigeninnek a 7,3′,4′,5′-tetrahidroxi-izo-flavon szerkezet tulajdonítható.

Kísérleti rész

3,4,5-*Trimetoxi-benzil-cianid*

A 2-fenil-4-(3,4,5-trimetoxi-benzál)-oxazolon-(5)-t *W. Baker* és *R. Robinson*[4] eljárásával állítottuk elő 3,4,5-trimetil-galluszaldehidből[6] és hippursavból. Ezen oxazolonszármazékból 120 g-ot 500 ml vízben 150 g KOH-dal 5 órát forraltunk, így a 3,4,5-trimetoxi-fenil-piroszőlősav káliumsójának sötét oldatát kaptuk. Ezen oldathoz szobahőmérsékleten hozzáadtunk 60 g $NH_2OH \cdot HCl$-ot 120 ml vízben oldva. Két órai állás után az oldatot kongóra savanyítottuk. Egy napi állás után a kiváló 3,4,5-trimetoxi-fenil-piroszőlősav-oxim és benzoesav keverékét leszűrtük, sok vízzel mostuk és szárítottuk. A száraz keveréktermékeket kis részletekben 45—50°-on ecetsavanhidridbe adagoltuk, majd még pár percig vízfürdőn melegítettük, s végül vízre öntöttük. Lehűlés után az elegyet 10%-os NaOH-oldattal gyengén lúgosítottuk. A kiváló olaj hamar megszilárdul. Szűrjük, vízzel mossuk, majd vizes alkoholból átkristályosítjuk. A trimetoxi-benzil-cianid színtelen oszlopok alakjában kristályosodik (62,4 g). Olvadáspontja 88°. Irodalmi op.-ja 77°.[4]

Analízis ($C_{11}H_{13}O_3N$, 207,2):
Számított N: 6,76%
Talált N: 6,77%

2,4-*Dihidroxi-fenil*-3,4,5-*trimetoxi-benzil-keton* (II)

8 g 3,4,5-trimetoxi-benzil-cianid és 12 g rezorcin 90 ml absz. éteres oldatát 5 g vízmentes $ZnCl_2$ hozzáadása után száraz sósavgázzal telítettük. Másnapra az olajos kiválás megszilárdul. Kevés víz hozzáadása után az étert óvatosan vízfürdőn elűztük, majd az oldatot egy órát forraltuk. Lehűlés után a kiváló olaj átkristályosodott. Szűrtük, és metanolból kristályosítva négyzetes hasábok alakjában vált ki (10,8 g). Op. 192°. $FeCl_3$-reakció metanolban ibolyaszínű.

Analízis ($C_{17}H_{18}O_6$, 318,3):
Számított $(CH_3O)_3$: 29,24%
Talált (CH_3O): 29,20%

7-*Hidroxi*-3′,4′,5′-*trimetoxi-izo-flavon* (Ib)

2 g II keton 6 ml frissen desztillált o-hangyasavas etilészter, 20 ml priridin és 2 ml piperidin elegyét 10 órát olajfürdőn enyhén forraljuk. Lehűlés után 100 ml vízre öntjük, és 10%-os HCl-oldattal kongóra savanyítjuk. Másnap leszívatjuk, vízzel mossuk és alkoholból kristályosítjuk (1,25 g). Az op.-ja 220—221°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{18}H_{16}O_6$, 328,3):
Számított $(CH_3O)_3$: 28,35%
Talált (CH_3O): 28,12%

7-*Acetoxi*-3′,4′,5′-*trimetoxi-izo-flavon*

0,1 g 7-hidroxi-3′,4′,5′-trimetoxi-izo-flavont ecetsavanhidriddel vízmentes nátrium-acetát jelenlétében acetilezünk. A nyers acetilvegyület híg alkoholból színtelen tűk alakjában válik ki. Op. 156°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{20}H_{18}O_7$, 370,4):
Számított $(CH_3O)_3$: 25,13%
Talált (CH_3O) : 25,02%

7,3′,4′,5′-*Tetrahidroxi-izo-flavon. Szintetikus baptigenin* (Ia)

0,25 g 7-hidroxi-3′,4′,5′-trimetoxi-izo-flavont 2 ml ecetsavanhidridben oldunk, s utána óvatosan hozzácsepegtetünk 6 ml HI-ot (fs: 1,7). Ezután a keveréket egy és fél órát forraljuk, és utána 40 ml telített nátrium-hidrogén-szulfit-oldatra öntjük. A kiváló szilárd terméket 50%-os alkoholból kristályosítjuk. A színtelen tűk olvadáspontja: 284—285°. Irodalmi op. 278—284°.[2] A vegyület szublimál.

Analízis ($C_{15}H_{10}O_6$, 286,2):
Számított: C : 62,94%, H: 3,52%
Talált: C : 62,88%, H: 3,55%

7,3′,4′,5′-*Tetraacetoxi-izo-flavon*, 7,3′,4′,5′-*tetraacetil-baptigenin*

0,1 g Ia vegyületet szokásos módon acetileztünk ecetsavanhidriddel nátrium-acetát jelenlétében. A vízre öntés után kivált anyagot metanolból kristályosítottuk. A színtelen tűk op.-ja 214°. Irodalmi op. 214°.[1]

Analízis ($C_{23}H_{18}O_{10}$, 454,4):
Számított: C : 60,79%, H: 3,99%
Talált: C : 60,75% H: 3,92%

7,3′,4′,5′-*Tetrametoxi-izo-flavon*, 7,3′,4′,5′-*tetrametil-baptigenin*

0,1 g Ia vegyület, 1,5 ml dimetil-szulfát, 3 ml száraz aceton és 1 g vízmentes kálium-karbonát keverékét 45 percig forrásban tartjuk. Kevés víz hozzáadása után kristályosan válik ki a metilezett termék. Szűrjük és metanolból kristályosítjuk. Op. 144—145°.

[2] *R. Fischer* und *H. Ehrlich*: Mikrochemie, Festschr. von Hans Molisch 1936, 99. idézve C. A., *31*. 4449. 1937.
[3] *K. Böhm*: Arzneim. Forsch., *10*. 472. 1960.
[4] *W. Baker* and *R. Robinson*: J. Chem. Soc. (London), *1929*. 152.
[5] *V. R. Sathe* and *K. Venkataraman*: Current Sci. India, *18*. 373. 1949.
[6] *E. Schmidt*: Ber., *52*. 409. 1919.

Analízis ($C_{19}H_{18}O_6$, 342,3):
Számított $(CH_3O)_3$: 36,26%
Talált (CH_3O) : 36,28%

7,3′,4′,5-*Tetrabenzoil-izo-flavon, baptigenin-tetrabenzoát*

0,1 g 7,3,4,5′-tetrahidroxi-izo-flavon (baptigenin), 5 ml piridin és 2 ml benzoil-klorid elegyét 1 órát vízfürdőn melegítettük, majd egy éjjel állni hagytuk. Másnap vízre öntöttük. Narancsszínű, alkohol hatására sem kristályosodó olaj keletkezett, mely fölött naponta cseréltük a vizet. Két hét múlva kikristályosodott az olaj. Nagy mennyiségű metanolból (2—300-szoros) átkristályosítva fehér oszlopokat kaptunk. Op.: 191—192°. Irodalmi op. 208° [1].

Analízis ($C_{43}H_{26}O_{10}$, 702,6):
Számított: C: 73,50% H: 3,72%
Talált: C: 73,01%, H: 3,79%

Összefoglalás

A 2,4-dihidroxi-fenil-3,4,5-trimetoxi-benzil-ketonból *Venkataraman* eljárásával nyertük a 7-hidroxi-3′,4′,5′-trimetoxi-izo-flavont. A vegyület demetilezése 7,3′,4′,5′-tetrahidroxi-izo-flavonhoz vezetett. Ezen izoflavonnak és származékainak tulajdonságai jó egyezést mutattak a *Baptisia tinctoria R. Br.* gyökeréből izolált baptigeninnel és származékaival.

Synthese des 7,3',4',5'-Tetrahydroxy-isoflavons (Baptigenin?). *L. Farkas, J. Várady, Á. Gottsegen* und *V. Kengyel*

Mit der Methode von *Venkataraman* wurde aus dem 2,4-Dihydroxy-phenyl-3,4,5-trimetoxy-benzyl-keton das 7-Hydroxy-3′,4′,5′-trimethoxy-isoflavon hergestellt. Die Demethylierung des letzteren führte zum 7,3′,4′,5′-Tetrahydroxy-isoflavon. Die Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer Derivate zeigten gute Übereinstimmung mit dem aus der Wurzel von *Baptisia tinctoria R. Br.* isolierten Baptigenin bzw. seiner Derivate.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. II. 4.

Cukorsavszármazékok előállítása és reakciói*

BOGNÁR REZSŐ, FARKAS ISTVÁN, F. SZABÓ ILONA és D. SZABÓ GIZELLA

Korábbi közleményünkben[1] különböző cukorszármazékok és aszimmetrikus diklór-dimetiléter[2] reakcióiról, s többek között a pentaacetil-D-glükonsav-klorid újabb szintéziséről számoltunk be. E módszert sikerült általánosítanunk, s lehetőség nyílt arra, hogy az így könnyebben hozzáférhető, reakcióképes sav-kloridok átalakulásait részletesen tanulmányozzuk. Ilyen irányú kísérleteink eredményeit foglaltuk össze jelen közleményünkben.

A pentaacetil-D-galaktonsav és az oktaacetil-cellobionsav aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel melegítve kitűnő termeléssel a megfelelő kristályos sav-kloriddá alakítható át. Hasonló módon állítottuk elő a tetraacetil-nyálkasav-dikloridot is, kis mennyiségű vízmentes $ZnCl_2$ jelenlétében, az alábbi sematikus reakcióegyenlet szerint:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + Cl_2CH-O-CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + HCl + H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3$$

Kísérleteink azt mutatták, hogy az aszimmetrikus diklór-dimetiléter alkalmazása előnyösebb a szokásos klórozószereknél (tionil-klorid, foszfor-pentaklorid)[3, 4, 5a, b]. A sav-klorid aránylag gyorsan képződik, s a reakcióelegy könnyen feldolgozható. Az irodalomban eddig ismeretlen oktaacetil-cellobionsavat az acetilezett amidból[6] *Hurd* és *Sowden* módszerével[7] állítottuk elő, s így ez az eljárás diszacharidokra is alkalmazhatónak látszik:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow[\text{jégecet}]{N_2O_3} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

Az acetilezett savkloridok nátrium-aziddal jéghideg vizes acetonos oldatban jó termeléssel a megfelelő acetilezett sav-azidokká alakíthatók, melyek mint kristályos vegyületek — a tetraacetil-nyálkasav-diazid kivételével[5a] — eddig ismeretlenek voltak. Acetilmentes hexonsav- illetve cukorsav-azidok kristályos állapotban szintén nem ismeretesek. A glükonil-peptidek szintézisében az úgynevezett „azidmódszer"[8] hidrazidon keresztül salétromossavval készített, ki nem preparált sav-azidot használ ugyan, de régebbi irodalmi adatok szerint[9] ez a módszer sav-azidok preparatív előállítására nem alkalmas.

Az acetilezett onsav- és cukorsav-kloridokkal a primer aromás aminok jól acilezhetők. Anilinből és szulfanil-amidból 70—80%-os termeléssel állítottuk elő a megfelelő amidokat. Onsav-laktonból és aminból kiindulva a termelés lényegesen rosszabb[10, 11]. A sav-azidok a savkloridoknál gyengébb acilezőszereknek bizonyultak: a gyengén bázisos szulfanil-amid nem acilezhető ezen az úton, az

* A debreceni Szerves Kémiai Konferencián részben előadva 1961-ben.

[1] *H. Gross* und *I. Farkas* : Ber., *93*. 95. 1960.

[2] *A. Rieche* und *H. Gross* : Chem. Techn., *10*. 659. 1958. *H. Gross, A. Rieche* und *E. Höft* : Ber., *94*. 544. 1961.

[3] *R. T. Major* and *E. W. Cook* : J. Amer. Chem. Soc., *58*. 2477. 1936.

[4] *M. L. Wolfrom* et al.: J. Amer. Chem. Soc., *65*. 1023. 1943.

[5a] *O. Diels* und *F. Löflund* : Ber., *47*. 2351. 1914.

[5b] *St. S. Brown* aud *G. M. Timis:* J. Chem. Soc. (London), *1961*. 3656.

[6] *G. Zemplén* : Ber., *59*. 1259. 1926.

[7] *CH. D. Hurd* and *J. C. Sowden* : J. Amer. Chem. Soc., *60*. 236. 1938.

[8] *F. Micheel* : J. Polymer Sci., *12*. 577. 1954.

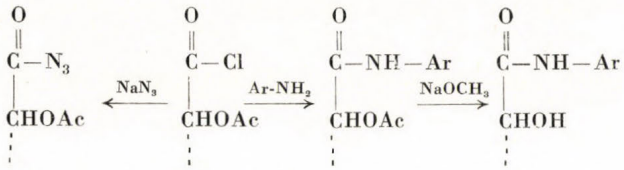
[9] *R. A. Weerman* : Rec. trav. Chim., *37*. 52. 1917.

[10] *E. Fischer* und *F. Passmore* : Ber., *22*. 2736. 1889..

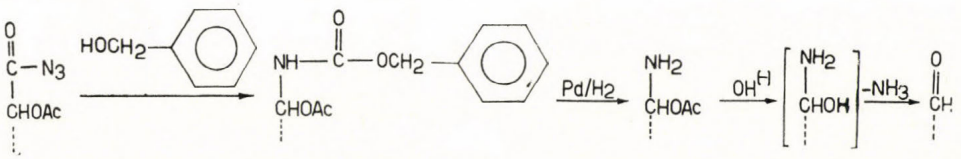
[11] *C. L. Mehltretter* : J. Amer. Chem. Soc., *69*. 2133. 1947.

oktaacetil-cellobionsav-aziddal pedig az anilid előállítása sem sikerült.

Az acetilezett sav-amidok — a cellobionil-származékok kivételével — *Zemplén* szerint jó termeléssel a megfelelő acetilmentes kristályos anilidekké szappanosíthatók el:



A pentaacetil-D-glükonsav-azid abszolút alkohollal forralva kristályos etil-uretán-származékká alakul át, mely egyúttal szerkezetét is igazolja. A hasonló úton nyert szirupszerű benzil-uretánt — anélkül, hogy a közbeeső termékeket izoláltuk volna —, hidrogenolízissel[12], majd azt követő elszappanosítással, ha kicsiny termeléssel is (elméletinek 14,6%-a), sikerült D-arabinózra lebontanunk, melyet fenil-oszazonként azonosítottunk:



Ezzel a szénhidrátsorban sikerült a módosított Curtius-lebontást megvalósítani.

Dr. Alfred Rieche professzornak és *Dr. Hans Gross* tudományos munkatársnak (Német Tudományos Akadémia berlini Szerves-Kémiai Intézete) a kísérleteinkben felhasznált reagensért, a Magyar Tudományos Akadémiának munkánk anyagi támogatásáért, *R. Dávid Éva* adjunktusnak a mikroanalízisek elvégzéséért őszinte köszönetünket fejezzük ki. Köszönet illeti *Kupás Zoltán* technikust a kísérletek elvégzésében nyújtott értékes segítségéért.

Kísérleti rész

Pentaacetil-D-galaktonsav-klorid (I)

2,7 g pentaacetil-D-galaktonsavat[13] 2,7 ml aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel melegítünk 70°-os vízfürdőn 1 órán át. 15—20 perc alatt erős pezsgés és sósavfejlődés közben homogén oldat képződik. Utána vákuumban szárazra szívatjuk, az olajos maradékot 20 ml meleg absz. éterben oldjuk, majd vákuumban kezdődő kristályosodásig bepároljuk. A kristályosodást petroléter többszöri hozzáadásával tesszük teljessé. Másnapig jégszekrényben tartjuk, majd leszívatjuk és petroléterrel mossuk.

Termelés 2,6 g (92%), op.: 79—80°; $[\alpha]_D = +3{,}4°$ ($c = 2{,}93$, kloroformban). (Irodalmi[4] op.: 80—81°, $[\alpha]_D = +3°$, kloroformban.)

Analízis ($C_{16}H_{21}O_{11}Cl$, 424,8):
Számított Cl: 8,35%
Talált Cl: 8,15%

Oktaacetil-cellobionsav (II)

7 g oktaacetil-cellobionsav-amidot[6] 35 ml jégecetben oldunk, s jéghűtés közben N_2O_3-ot (As_2O_3-ból és tömény HNO_3-ból fejlesztve) vezetünk bele mindaddig, míg tartósan zöld színű marad az oldat. Utána bedugott lombikban 4 1/2 órán át állni hagyjuk szobahőmérsékleten, majd 70 g $NaHCO_3$ és 180 ml víz keverékéhez öntjük kevergetés közben. Ezután 1 : 1 hígítású sósavval pH = 3-ra megsavanyítjuk, majd ötször, összesen 100 ml kloroformmal extraháljuk. Az egyesített kloroformos extraktot négyszer kirázzuk jeges vízzel, s szárítás és szűrés után vákuumban szárazra pároljuk. A mézgaszerű maradékot 15 ml kloroformban oldjuk, s zavarosodásig petrolétert adunk hozzá. A kezdetben olajosan leváló termék finom lemezekké kristályosodik át. Termelés 4,7 g (67%), op.: 138°, $[\alpha]_D = +8{,}9°$ ($c = 1{,}76$, kloroformban).

Analízis ($C_{23}H_{33}O_{20}$, 694,5):
Számított: C: 48,60%, H: 5,52%, acetil: 49,70%
Talált: C: 47,60%, H: 5,48%, acetil: 50,50%

Oktaacetil-cellobionsav-klorid (III)

1 g II-t 1,5 ml aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel 70°-os vízfürdőn melegítünk 1 órán át. A reakcióelegy feldolgozását s a termék kristályosítását I szerint végezzük.

Termelés 0,946 g (92,7%), op.: 115°, $[\alpha]_D = +2{,}1°$ ($c = 2$, kloroformban).

Analízis ($C_{23}H_{37}O_{19}Cl$, 713):
Számított Cl: 4,97%
Talált Cl: 4,62%

Tetraacetil-nyálkasav-diklorid (IV)

1 g tetraacetil-nyálkasavat[14] 2 ml aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel és katalitikus mennyiségű vízmentes $ZnCl_2$-dal 1 órán át forralunk vízfürdőn. Időnként rázogatjuk az inhomogén reakcióelegyet. Utána 50°-os vízfürdőn vákuumban szárazra pároljuk, s a maradékot 20 ml absz. benzolból kristályosítjuk át. Szűréskor a tűs kristályos terméket petroléterrel mossuk. Vákuumban KOH felett tartjuk el.

Termelés 0,87 g (75%), op.: 178—179°. (Irodalmi[5] op.: 177—178°.)

Analízis ($C_{14}H_{16}O_{10}Cl_2$, 415,2):
Számított Cl: 17,08%
Talált Cl: 17,10%

Pentaacetil-D-glükonsav-azid (V)

1 g pentaacetil-D-glükonsav-kloridot[1] 10 ml acetonban oldunk, s jéghűtés közben 2 ml vízben oldott 0,31 g nátrium-azidot csepegtetünk hozzá. 20 perces hűtés után az enyhén sárga színű oldatot erős zavarosodásig vízzel hígítjuk. Dörzsölgetve finom tűkben kristályosodik. 5—10 percnyi állás után leszívatjuk, jeges vízzel mossuk. A nyersterméket 6 ml acetonban oldjuk, majd derítés és szűrés után vízzel hígítjuk. Vákuumban P_2O_5 felett szárítjuk.

Termelés 0,77 g (72,7%), op.: 89°, $[\alpha]_D = +17°$ ($c = 1{,}71$, acetonban).

Analízis ($C_{16}H_{21}O_{11}N_3$, 431,35):
Számított N: 9,74%
Talált N: 9,56%

Pentaacetil-D-galaktonsav-azid (VI)

1 g savkloridot (I) 10 ml acetonban oldunk, s 2 ml vízben oldott 0,4 g nátrium-azidot csepegtetünk hozzá jéghűtés közben. (A reakcióelegy feldolgozását l. V-nél.)

Termelés 0,88 g (87%), op.: 104—105°, $[\alpha]_D = +2{,}6°$ ($c = 2$, acetonban).

Analízis ($C_{16}H_{21}O_{11}N_3$, 431,35):
Számított N: 9,74%
Talált N: 9,65%

Oktaacetil-cellobionsav-azid (VII)

0,92 g savkloridot (III) 10 ml acetonban oldunk, s jéghűtés közben 2 ml vízben oldott 0,4 g nátrium-azidot adagolunk.

[12] *M. Bergmann, L. Zervas:* Ber., *65.* 1192. 1932.
[13] *R. Barker:* J. Org. Chem., *25.* 1670. 1960.
[14] *Z. H. Skraup:* Monatsh., *14.* 488. 1893.

lunk hozzá. Az elegy feldolgozása a továbbiakban az előzőek szerint történik.

Termelés 0,592 g (63,7%), op.: 112°, $[\alpha]_D = +12,9°$ ($c = 1,32$, kloroformban).

Analízis ($C_{23}H_{37}O_{19}N_3$, 719,6):
Számított N: 5,84%
Talált N: 5,96%

Pentaacetil-D-glükonsav-anilid (VIII)

a) *Savkloridból*

1 g pentaacetil-D-glükonsav-kloridot 4 ml száraz kloroformban oldunk, s 1 ml anilint adunk hozzá. 1 órai állás után az elegyet vákuumban szárazra pároljuk, majd kétszer alkoholt hajtunk le róla. Az olajos maradék 1%-os sósavval eldörzsölve gyorsan átkristályosodik. Rövid állás után leszívatjuk, vízzel mossuk, majd 10 ml 50%-os alkoholból átkristályosítjuk.

Termelés 0,86 g (75,7%), op. 156°, $[\alpha]_D = +38,6°$ ($c = 1,5$, kloroformban).

Analízis ($C_{22}H_{27}O_{11}N$, 481,4):
Számított: N: 2,84%, acetil: 44,70%
Talált: N: 3,01%, acetil: 46,10%

b) *Savazidból*

0,3 g V-öt 3 ml etil-acetátban oldunk, s jéghűtés közben 0,3 ml anilint adunk hozzá. 3 órai hűtés után vákuumban szárazra pároljuk, s a továbbiakban az a) szerint dolgozzuk fel.

Termelés 0,23 g (69%), op.: 156°, $[\alpha]_D = +41,6°$ ($c = 1$ kloroformban).

Az a) szerint készült termékkel nem ad olvadáspont-depressziót.

D-*Glükonsav-anilid* (IX)

1 g VIII-at 4 ml forró absz. metanolban oldunk, s 0,3 ml normál nátrium-metilát-oldatot adunk hozzá. Néhány perc alatt tűs kristálymasszává áll össze. Másnapig jégszekrényben tartjuk. Miután néhány csepp jégecettel neutralizáltuk, éterrel szűrőre mossuk, majd a nyersterméket (0,52 g; elméletinek 93%-a) 9 ml forró alkoholból átkristályosítjuk. Finom, laza tűk.

Termelés 0,41 g (73%), op.: 171°, $[\alpha]_D = +51,3°$ ($c = 1,13$, vízben). (Irodalmi[10] op.: 171°, $[\alpha]_D = +50,6°$, vízben.)

N^4-*(Pentaacetil-D-glükonil)-szulfanil-amid* (X)

1 g pentaacetil-D-glükonsav-kloridot 3 ml száraz acetonban oldunk, s hozzácsepegtetjük 0,81 g (2 mólekvivalens) szulfanil-amid acetonos oldatához (6 ml). 30 perc állás után a kristályosan kivált szulfanil-amid-klórhidrátot kiszűrjük, acetonnal mossuk, s az egyesített acetonos oldatot vákuumban szárazra pároljuk. A maradék olaj vízzel eldörzsölve gyorsan átkristályosodik. Másnap leszívatjuk, s vizes alkoholból átkristályosítjuk.

Termelés 0,92 g (69,6%), op.: 149°, $[\alpha]_D = +21,5°$ ($c = 1,48$, acetonban). A vegyület diazotálható aminocsoportot nem tartalmaz.

Analízis ($C_{22}H_{28}O_{13}N_2S$, 560,53):
Számított: N: 5,00%, acetil: 38,40%
Talált: N: 5,04%, acetil: 37,80%

N^4-(D-*glükonil)-szulfanil-amid* (XI)

0,52 g X-et 2 ml meleg absz. metanolban oldunk, s 0,3 ml normál nátrium-metilát-oldatot adunk hozzá. Másnapig jégszekrényben tartjuk, majd néhány csepp jégecettel enyhén megsavanyítjuk, leszívatjuk, s éterrel mossuk.

0,29 g nyerstermék (90,5%), op.: 177—179°. Forró vízből kétszer átkristályosítva (0,1 g) 198°-on olvad, $[\alpha]_D = +46,8°$ ($c = 1$, vízben). (Irodalmi[11] op.: 199—200°, $[\alpha]_D = +45,2°$, vízben.)

Pentaacetil-D-galaktonsav-anilid (XII)

a) *Sav-kloridból*

0,633 g sav-kloridból (I) a VIII a) szerint állítottuk elő. Csillogó fehér tűk.

Termelés 0,569 g (79,3%), op.: 172—173°, $[\alpha]_D = +65,2°$ ($c = 0,99$, kloroformban).

Analízis ($C_{22}H_{27}O_{11}N$, 481,4):
Számított: N: 2,84%, acetil: 44,70%
Talált: N: 3,04%, acetil: 46,25%

b) *Sav-azidból*

A reakció leírását l. VIII b)-nél.

0,5 g sav-azidból kiindulva a termelés 0,408 g (elméletinek 73%-a), op.: 172—173°, $[\alpha]_D = +66°$ ($c = 1,45$, kloroformban). A sav-kloridból készült termékkel nem ad olvadáspont-depressziót.

D-*Galaktonsav-anilid* (XIII)

0,314 g XII-t a IX-nél leírtak szerint szappanosítottunk el. Termelés 0,113 g (64%), op.: 209° $[\alpha]_D = +58°$ ($c = 0,4$, vízben). (Irodalmi[15] $[\alpha]_D = +62,6°$, vízben.)

Analízis ($C_{12}H_{17}O_6N$, 271,3):
Számított N: 5,16%
Talált N: 5,13%

N^4-*(Pentaacetil-D-galaktonil)-szulfanil-amid* (XIV)

1,61 g sav-kloridot (I) feloldunk 7 ml acetonban, s rázogatás közben hozzácsepegtetjük 1,31 g (2 mólekvivalens) szulfanil-amid acetonos oldatához (14 ml). A reakcióelegyet két órai állás után a X szerint dolgozzuk fel.

Termelés 1,86 g (87,6%), op.: 196—197°, $[\alpha]_D = +32,8°$ ($c = 1,34$, acetonban).

Analízis ($C_{22}H_{28}O_{13}N_2S$, 560,53):
Számított N: 5,00%
Talált N: 5,05%

N^4-(D-*Galaktonil)-szulfanil-amid* (XV)

1,85 g XIV-et 5 ml meleg absz. metanolban szuszpendálunk, és 3,7 ml normál nátrium-metilát-oldatot adva hozzá, 24 órán át rázógépen rázatjuk. Utána jégecettel enyhén megsavanyítjuk, leszívatjuk s éterrel mossuk, majd 40 ml forró vízből átkristályosítjuk. Fejlett táblás kristályok.

Termelés 0,869 g (75,2%); op.: 221°, $[\alpha]_D = +52,8°$ ($c = 1,44$, n/10 NaOH-ban).

Analízis ($C_{12}H_{18}O_8N_2S$, 350,35):
Számított N: 8,00%
Talált N: 8,20%

Oktaacetil-cellobionsav-anilid (XVI)

1 g II-t sav-kloriddá alakítunk (l. III-t), s a kapott mézgát — anélkül, hogy kristályosítanánk — 4 ml száraz kloroformban oldjuk és 0,4 ml anilint adunk hozzá. (A reakcióelegy feldolgozását s a termék kristályosítását l. VIII-nál.)

Termelés 0,93 g (83,9%), op.: 154°, $[\alpha]_D = +43,7°$ ($c = 0,8$, kloroformban).

Analízis ($C_{34}H_{43}O_{19}N$, 769,7):
Számított: N: 1,82%, acetil: 44,70%
Talált N: 2,15%, acetil: 42,52%

N^4-*(Oktaacetil-cellobionil)-szulfanil-amid* (XVII)

1 g oktaacetil-cellobionsavból kapott sav-kloridot (l. XVI-nál) 3 ml acetonban oldunk, s 0,495 g (2 mólekvivalens) szulfanil-amid acetonos oldatához (10 ml) csepegtetjük hozzá rázogatás közben. (A kísérlet pontos leírását s a termék kristályosítását l. X-nél.)

A nyersterméket átkristályosítva 1,03 g (84,5%) tiszta anyagot kapunk, op.: 126—128°, $[\alpha]_D = +17,4°$ ($c = 1$, acetonban).

Analízis ($C_{34}H_{44}O_{21}N_2S$, 848,8):
Számított: N: 3,30%, acetil: 40,57%
Talált: N: 3,27%, acetil: 37,56%

Tetraacetil-nyálkasav-dimetilészter (XVIII)

0,2 g sav-kloridot (IV) 15 ml absz. metanolban oldunk, s 0,5 ml absz. piridinnel 3 órán át forraljuk. Utána vákuum-

[15] *E. Kohn:* Monatsh., *16*. 342. 1895.

ban 5 ml-re bepároljuk, a kivált kristályokat szűrjük, vízzel mossuk, majd 5 ml metanolból átkristályosítjuk.

Termelés 0,12 g (61%), op.: 197°. (Irodalmi[16] op.: 197°.)

Tetraacetil-nyálkasav-dianilid (XIX)

2 g sav-kloridot (IV) 20 ml száraz kloroformban oldunk, s 1,8 ml (4 mólekvivalens) anilint adunk hozzá, majd 1 órán át forraljuk vízfürdőn. Utána vákuumban szárazra pároljuk, s alkoholt hajtunk le róla. A maradékot vízzel eldörzsöljük, szűrjük, vízzel mossuk. Az amorf termék, mely organikus oldószerekben igen rosszul oldódik, metanollal forralva átkristályosodik.

Termelés 1,65 g (67,5%), op.: 260°-tól barnul, 300° körül bomlik.

Analízis ($C_{26}H_{28}O_{10}N_2$, 508,5):
Számított: N: 5,51%, acetil: 33,86%
Talált: N: 5,48%, acetil: 31,47%

Nyálkasav-dianilid (XX)

0,5 g XIX-et 25 ml absz. metanollal forrásig melegítünk, majd 0,5 ml normál nátrium-metilát-oldatot adunk hozzá, és 24 órán át rázógépen rázatjuk. Ezután jégecettel enyhén megsavanyítjuk, majd vákuumban bepároljuk. A maradék vízzel forralva táblás kristályokká alakul.

Termelés 0,29 g (81,9%), op.: 248—249°.

Analízis ($C_{18}H_{20}O_6N_2$, 360,36):
Számított N: 7,77%
Talált N: 7,76%

Tetraacetil-nyálkasav-di(p-szulfamil)-anilid (XXI)

1,58 g sav-kloridot (IV) 40 ml száraz acetonban oldunk, s részletekben hozzáadjuk 1,28 g (2 mólekvivalens) szulfanil-amid acetonos oldatához (24 ml), melyhez 1,02 g piridint adtunk előzőleg. Egy éjszakai állás után a kivált kristályokat szűrjük, és sok acetonból átkristályosítjuk.

Termelés 1,8 g (69,5%), op.: 300—302°.

Analízis ($C_{26}H_{30}O_{14}N_4S_2$, 686,5):
Számított: N: 8,16%, acetil: 25,10%
Talált: N: 8,05%, acetil: 26,16%

Nyálkasav-di-(p-szulfamil)-anilid (XXII)

0,5 g XXI-et 25 ml forró absz. metanolban szuszpendálunk, s 0,5 ml normál nátrium-metilát-oldattal rázógépen rázatjuk 24 órán át. Ezután jégecettel enyhén megsavanyítjuk s vákuumban bepároljuk. A maradék sok vízzel forralva finom tűkké kristályosodik át. Termelés 0,31 g (82%), op.: 259°.

Analízis ($C_{18}H_{22}O_{10}N_4S_2$, 518,5):
Számított N: 10,80%
Talált N: 10,20%

N-(D-*Glüko-pentaacetoxi-amil)-etil-uretán* (XXIII)

0,72 g V-öt 20 ml absz. alkoholban oldunk, s 3 órán át forraljuk vízfürdőn. Utána vákuumban kb. 4 ml-re pároljuk be, majd óvatosan vizet adunk hozzá. Dörzsölgetve szép táblákban kristályosodik.

Termelés 0,4 g (53,4%), op.: 117—118°, $[\alpha]_D = +27{,}2°$ ($c = 1{,}06$, kloroformban). Vizes alkoholból átkristályosítva (0,25 g) 119,5°-on olvad.

Analízis ($C_{18}H_{27}O_{12}N$, 449,5):
Számított N: 3,12%
Talált N: 3,21%

Pentaacetil - D - glükonsav - azid lebontása D-*arabinózzá* (XXIV)

3 g V-öt 18 ml absz. benzolban oldunk, s 1,5 ml vízmentes benzilalkohollal 3 órán át forraljuk. Utána vákuumban szárazra pároljuk, s kétszer absz. alkoholt hajtunk le róla.

A ragacsos terméket 25 ml alkoholban oldjuk, s 0,4 g 10%-os Pd-szénnel katalitikusan hidrogénezzük atmoszféranyomáson. A hidrálóedényt és a bürettát közben többször átöblítjük friss hidrogénnel. A katalizátortól megszűrt oldatot vákuumban szárazra pároljuk. A mézgás maradékhoz 20 ml 10%-os NaOH-ot adunk, s 40°-ra melegítjük. Erős ammóniafejlődés észlelhető kb. 2 órán át, miközben az olaj nagy része oldatba megy. Kevés alkoholt adva hozzá, az oldat feltisztul. Jégecettel enyhén megsavanyítjuk, az alkoholt vákuumban ledesztilláljuk, majd 2 ml fenil-hidrazint, 2 ml jégecetet és 10 ml vizet adva hozzá vízfürdőn forraljuk 1 órán át. Az olajként kiváló oszazon egy része másnapra jégszekrényben átkristályosodik. A kristályokat és az olajos részt elválasztjuk az anyalúgtól, s 40%-os vizes alkoholból kétszer átkristályosítjuk.

Termelés 0,338 g (14,6%), op.: 154—156° (boml.).

Analízis ($C_{17}H_{20}N_4O_3$, 328,4):
Számított N: 17,06%
Talált N: 16,56%

Autentikus[17] és 40%-os vizes alkoholból kétszer átkristályosított fenil-oszazonnal (op.: 154—157°) olvadáspont-depressziót nem ad.

Összefoglalás

Acetilezett onsavak és cukorsavak aszimmetrikus diklór-dimetiléterrel sav-kloridokat képeznek, melyekből anilinnal és szulfanil-amiddal a megfelelő anilidok állíthatókelő. A sav-kloridok nátrium-aziddal kristályos sav-azidokká alakíthatók, melyeknek szerkezetét néhány reakcióval is (acilreakciók, uretánképződés) igazoltuk. A pentaacetil-D-glükonsav-azid benzil-uretán-származékán keresztül D-arabinózzá bontható le.

Darstellung und Reaktionen von Zuckersäure-Derivaten. *R. Bognár, I. Farkas, I. F. Szabó* und *G. D. Szabó*

Vollacetylierte Onsäuren bzw. Zuckersäuren geben mit asymm. Dichlordimethyläther Säurechloride, die mit Anilin und Sulfanilamid die entsprechenden Anilide liefern. Die Säurechloride können mit Hilfe von NaN_3 in kristalline Säureaziden umgewandelt werden, deren Struktur auch durch einige Reaktionen (Acylreaktionen, Urethanbildung) bewiesen wurde. Pentaacetylgluconsäureazid läßt sich über sein Benzylurethan-Derivat zu D-Arabinose abbauen.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. II. 13.

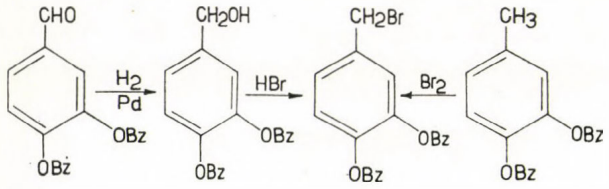
[16] *L. J. Simon, A. J. A. Guillaumin :* Compt. rend., *179.* 1324. 1924.

[17] *F. Weygand :* Ber., *73.* 1284. 1940.

A 3,4-diaciloxi-toluolok brómozása és a kapott brómvegyületek azonosítása

ECSERY ZOLTÁN

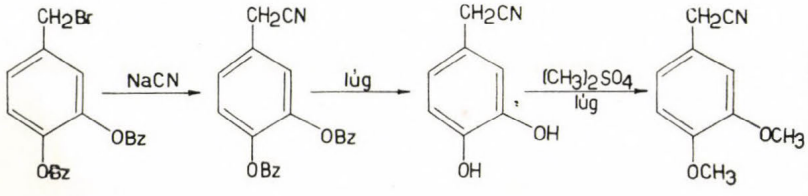
Kísérleteink célja a barnaszénkátrányban előforduló 4-metil-pirokatechinnek a papaveringyártásba való bekapcsolása volt. Erre legegyszerűbb módszernek a 4-es metilcsoport halogénezése látszott. A dioxi-benzolok oldalláncban való halogénezését *Zemplén* és munkatársai[1] írták le. Ők 3,5-diacetil-oxi-toluolt brómoztak kloroformos oldatban megvilágítás mellett. Mi a 3,4-diacetil-oxi-toluol esetében hasonlóképpen eljárva nem tudtunk a reakcióelegyből kristályos terméket izolálni. A dibenzoilvegyülettel végezve a reakciót sikerült egy kristályos monobrómszármazékot előállítani. Ezt az anyagot 3,4-dimetoxi-benzil-cianiddá alakítva akartuk azonosítani. Azonban a szokványos módszerekkel vizes alkoholban vagy vizes acetonban nátrium-cianiddal melegítve csak kátrányos terméket kaptunk. Ezért az azonosítást a 3,4-dibenzoil-oxi-benzil-bromidnak más úton való szintézisével oldottuk meg. 3,4-Dihidroxi-benzaldehidből benzoil-kloriddal 3,4-dibenzoil-oxi-benzaldehidet állítottunk elő[2]. Ezt Pd-katalizátor jelenlétében 3,4-dibenzoil-oxi-benzilalkohollá hidrogéneztük, és benzolos oldatban hidrogén-bromiddal 3,4-dibenzoil-oxi-benzil-bromiddá alakítottuk. Az



Bz = benzoil

így kapott vegyület op. és keverék-op. alapján azonosnak bizonyult a 3,4-dibenzoil-oxi-toluol brómozásával kapott vegyülettel.

Miután így megbizonyosodtunk róla, hogy a bróm az oldalláncban van, újból megpróbáltuk a vegyületből a 3,4-dimetoxi-benzil-cianidot előállítani. Ez sikerült is úgy, hogy a brómvegyületeket hidegen nitrogénatmoszférában reagáltattuk nátrium-cianiddal



majd a kapott terméket nitrogén alatt hidegen hidrolizáltuk vizes nátronlúggal, és az így nyert 3,4-dihidroxi-benzil-cianidot dimetil-szulfáttal metilezve 3,4-dimetoxi-benzil-cianidot kaptunk.

A 4-metil-pirokatechin-karbonátból[3] is sikerült egy kristályos brómvegyületet előállítani. Ebből nem tudtunk kristályos 3,4-dimetoxi-benzil-cianidot előállítani. Abból, hogy a cianidos reakció után kapott termék nitrogéntartalmú, arra következtettünk, hogy a bróm itt is a metilcsoporton lehet.

Kísérleti rész

3,4-*Dibenzoil-oxi-benzil-bromid*

10 g 3,4-dibenzoil-oxi-toulolt 250 ml kloroformban oldva 2 db 300 wattos égővel való megvilágítás mellett 4,8 g bróm 81 ml kloroformos oldatát csepegtettük hozzá 30—50°-on. Összesen 9 óráig világítottuk meg. Utána szódás nátrium-tioszulfát-oldattal kimostuk, kalcium-kloriddal szárítottuk s vákuumban bepároltuk. Maradék 12,9 g olaj. Alkoholt adva hozzá 5,95 g (47%) kristályos terméket kaptunk. Op.: 83—87 C°. Éterből átkristályosítva 4 g, op.: 92—93 C°.

Analízis:
Számított: C: 61,5%, H: 3,66%, Br: 19,4%
Talált: C: 61,74%, H: 3,75%, Br: 19,6%

3,4-*Dibenzoil-oxi-benzilalkohol*

3,45 g 3,4-dibenzoil-oxi-benzaldehidet feloldottunk 20 ml jégecetben, 0,5 g csontszenes palládium-oxidot (10% PdO) adtunk hozzá, s hidegen hidráltuk. Kb. másfél óra alatt 250 ml normál térfogatra számított hidrogént fogyasztott (1 g Pd-oxid 50 ml-t fogyaszt). Leszűrtük, vákuumban bepároltuk, 2,35 g halványszürke gyantás anyag maradt vissza. Kevés benzinnel átdolgozva kikristályosodott. Benzinből átkristályosítva fehér kristályos anyagot kaptunk, op.: 80°.

Analízis:
Számított: C: 75,5%, H: 4,6%
Talált: C: 75,52%, H: 4,7%

3,4-*Dibenzoil-oxi-benzil-bromid*

0,5 g 3,4-dibenzoil-oxi-benzilalkoholt 10 ml száraz benzolban feloldottunk, és hidegen HBr-gázt vezettünk bele másfél óra hosszat, majd félórai állás után kalcium-karbonáttal neutralizáltuk, szűrtük és a benzolt vákuumban ledesztilláltuk. Vörösesbarna olaj maradt, mely megkaparva kristályosodott. Petroléterből, majd etiléterből átkristályosítva op.: 92—93°. Keverék-op. a 3,4-dibenzoil-oxi-toluolból nyert vegyülettel 92—92,5°.

3,4-*Dimetoxi-benzil-cianid*

1,6 g NaCN-ot és 0,4 g kálium-jodidot feloldottunk 16 ml vízben, s nitrogénatmoszférában hozzáadtunk 4 g 3,4-dibenzoil-oxi-bromidot 12 ml acetonban. Barnulás és barna olajos kiválás volt észlelhető, mely rázogatás közben részben oldódott. Félórára 45—50°-ra melegítettük, majd szobahőfokon hagytuk állni 44 óráig. Utána ecetsavval megsavanyítva vákuumban bepároltuk. A maradékot híg nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal elkevertük és éterrel kiráztuk. Az éteres oldatot nátrium-hidrogén-karbonáttal még egyszer kiráztuk. Az éteres oldatot kalcium-kloriddal szárítottuk és bepároltuk. 3,2 g sárga olajat kaptunk. 75 ml

[1] *Zemplén G., Bognár R., Morvay S.:* Ber., *76.* 1165. 1943.

[2] *F. Hayduck:* Ber., *36.* 2930. 1903.

[3] *H. Pauly Th. J. R. Alexander:* Ber., *42.* 2351. 1909.

2%-os nátronlúgban feloldva, nitrogénatmoszférában 1 óráig 60°-on tartottuk. Utána szén-dioxiddal telítve éterrel többször kiráztuk. Az éteres oldatot szárítás után bepárolva 1 g olajos kristályos terméket kaptunk. A kristályok op.-ja 95—105°.

Ezt az anyagot 0°-on 6 ml 30%-os nátronlúgban elkeverve 3 g dimetil-szulfátot adtunk hozzá és szobahőfokon időnkénti rázogatás mellett 20 óráig állni hagytuk. Ekkor 10 percre 50°-ra melegítettük, majd lehűtve benzollal kiráztuk, a benzolos oldatot megszárítva a benzolt ledesztilláltuk, és a maradék barnásvörös olajat vákuumdesztilláltuk. A ledesztillált anyagot alkoholból átkristályosítva 0,4 g fehér kristályos anyagot nyertünk, op.: 64°. 3,4-Dimetoxi-benzil-cianiddal nem ad depressziót.

4-Metil-pirokatechin-karbonát

13 g 4-metil-pirokatechint feloldottunk 120 ml toluol és 22 ml absz. piridin elegyében. Belevezettünk hűtés mellett 200°-on 20 g foszgént. Egyórai utánkeverés után a kivált piridin-klórhidrátot leszűrtük, toluollal mostuk és a toluolos oldatot vákuumban bepároltuk. 13,4 g barnás olajat kaptunk, mely jégbe hűtve kristályosodott. Ezt benzinből, majd alkoholból átkristályosítva 5,1 g 34 C°-on olvadó kristályos terméket kaptunk.

4-Bróm-metil-pirokatechin-karbonát

9,1 g 4-metil-pirokatechin-karbonátot, feloldottunk 270 ml kloroformban, és 9 óra alatt belecsepegtettük 9,6 g bróm és 240 ml kloroform elegyét. Utána még 2,5 óráig keverés mellett megvilágítva, majdnem teljesen elszíntelenedett. Másnap nátrium-tioszulfát-oldattal kiráztuk, s a sárgás színű kloroformos oldatot szárítás után vákuumban bepároltuk, 15,6 g olajos terméket kaptunk. Jégbe hűtve kristályosodott. 4,5 g kristályt szűrtünk le, op.: 71—73 C°. Éterből átkristályosítva 2,8 g, op.: 79 C°.

Analízis:
Számított Br: 34,9%
Talált Br: 34,5%

Összefoglalás

A 3,4-dibenzoil-oxi-toluolt kloroformos oldatban megvilágítás mellett brómozva egy brómot tartalmazó terméket kaptunk. Az anyag azonosítása céljából 3,4-dibenzoil-oxi-benzaldehidből katalitikus redukcióval 3,4-dibenzoil-oxi-benzil-alkoholt ebből bróm-hidrogénnel 3,4-dibenzoil-oxi-benzil-bromidot állítottunk elő, mely azonosnak bizonyult a 3,4-dibenzoil-oxi-toluol brómozásával nyert termékkel. A brómvegyületet NaCN-dal reagáltattuk, majd lúggal hidrolizáltuk és dimetil-szulfáttal metileztük. Így az ismert 3,4-dimetoxi-benzil-cianidot kaptuk. A 4-metil-pirokatechin-karbonát brómozásával kapott termék szintén valószínűleg az oldalláncban tartalmazza a brómot.

Die Bromierung von 3,4-Diacyloxy-toluol und die Identifizierung der gewonnenen Bromverbindungen. *Z. Ecsery*

Bei der Bromierung von 3,4-Dibenzoyloxy-toluol in Chloroform-Lösung unter Belichtung, erhielten wir ein Monobromderivat. Zwecks Identifizierung haben wir aus 3,4-Dibenzoyloxy-benzaldehyd mittels katalytischer Reduktion 3,4-Dibenzoyloxy-benzyl-alkohol und daraus mittels Bromwasserstoffsäure 3,4-Dibenzoyloxy-benzylbromid dargestellt, welches mit dem aus 3,4-Dibenzoyloxy-toluol durch Bromierung erhaltenen Produkt identisch war. Wir haben die Bromverbindung mit NaCN reagieren lassen und in der Folge mit Lauge hydrolisiert und mit Dimethylsulfat methyliert. Auf diese Weise haben wir das bekannte 3,4-Dimethoxy-benzyl-cyanid erhalten. Das mittels Bromierung aus 4-Methyl-brenzcatechin-carbonat gewonnene Produkt enthält das Brom wahrscheinlich auch in der Seitenkette.

Budapest, Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára.
Érkezett: 1963. II. 13.

A tetraciano-Ni(II)-ion komplexképző hajlamáról

BECK MIHÁLY és JANNIK BJERRUM

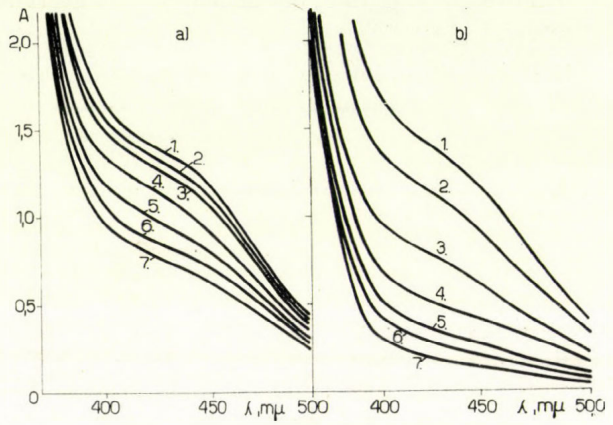
Jól ismert kísérleti tapasztalat, hogy cianidfölösleg hatására a tetraciano-Ni(II)-komplex oldatának színe intenzívebbé válik[1]. A jelenség oka nyilvánvalóan a magasabb cianidkomplex(ek) képződésében keresendő. Az irodalomban mind a képződött komplex összetételét, mind pedig annak stabilitását illetően ellentétes megállapításokkal találkozunk.

McCullough, Jones és *Penneman*[2] szerint a tetracianokomplex egy további cianidion felvételével pentacianokomplexszé alakul, amelynek fényelnyelése a láthatóban, különösen 500—375 mμ között sokkal nagyobb, mint a tetracianokomplexé. A stabilitási állandó értékét 0,2 körülinek találták. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok ugyanerre az eredményre vezettek.

Az előbb említett vizsgálatokkal csaknem egyidejűleg *Blackie* és *Gold*[3] végezték el ugyanennek a rendszernek mágneses vizsgálatát. Magmágneses rezonancia kísérleteik szerint a tetraciano-nikkel(II)-komplex mennyiségileg reagál két további cianidionnal. Eredményeik alapján megbecsülhető, hogy a hexacianokomplex stabilitási állandójának (K_5 K_6) értéke nagyobb, mint 10^5—10^6. A szerzők eredményeik alátámasztására idézik *Kisova* és *Čuprova*[4] spektrofotometriás vizsgálatát. Megjegyzendő azonban, hogy nem ismerték *Kisova* és *Čuprova* eredeti dolgozatát, hanem csak annak rövid kivonatát. Véleményünk szerint a csehszlovák szerzők által nyert eredmények nem támasztják alá egy stabilis hexacianokomplex

[1] *A. Job, A. Samuel:* C. R. Acad. Sci. Paris, *177.* 188. 1923.
[2] *R. I. McCullough, L. H. Jones* and *R. A. Penneman:* J. Inorg. Nucl. Chem., *13.* 1960. 286.
[3] *M. S. Blackie* and *V. Gold:* J. Chem. Soc., *1959.* 4022.
[4] *V. Kisova* és *L. Čuprova:* Coll. Czechoslovak Chem. Comm., *24.* 862. 1959.

képződését, hanem egy kevéssé stabilis pentacianokomplex keletkezésére mutatnak. Az idézett spektrofotometriás és mágneses vizsgálatok közötti egyetlen különbség az, hogy az utóbbi esetben a kísérleteket ammóniás oldatban végezték. Ezért megismételtük a spektrofotometriás vizsgálatot ammóniás oldatokat alkalmazva. Azonban a stabilitás növekedése helyett — amelyet *Blackie* és *Gold* mágneses vizsgálatai alapján várhatnánk — a pentacianokomplex képződésének mértéke csökkent az ammónia koncentrációjának növekedésével, illetve pontosabban, az oldatok színének az ammónia hatására való csökkenését figyeltük meg [1. a) ábra]. Azt észleltük továbbá, hogy



1. ábra

a) Ammónia és *b)* piridin hatása $Ni(CN)_4^{2-}$—CN^--rendszer fényelnyelésére. 2 cm-es cella, oldatösszetétel: 0,04 M $Ni(CN)_4^{2-}$, 0,98 M CN^-. Aminkoncentrációk: a) 1. 0, 2. 0,454 M, 3. 0,908 M, 4. 1,82 M, 5. 2,72 M, 6. 3,63 M, 7. 4,31 M. b) 1. 0, 2. 0,246 M, 3. 0,738 M, 4. 1,23 M, 5. 1,97 M, 6. 2,46 M, 7. 3,7 M

hasonló színcsökkentő hatást fejtenek ki az etilén-diamin, piridin [1. b) ábra], butil-amin, etanol, metanol, dioxán stb. Ezek az anyagok viszonylag kis koncentrációban fejtenek ki nagy hatást az oldatok fényelnyelésére, és így igen valószínű, hogy ennek a sajátos viselkedésnek az oka nem az abszorbeáló ionfajta spektrális viselkedésére gyakorolt hatásban, hanem a pentacianokomplex koncentrációjának csökkentésében keresendő.

A pentacianokomplex koncentrációjában bekövetkező változást két egymástól független módon lehet magyarázni:

a) kompeticiós reakcióval a cianidion és a szerves anyag között a tetracianokomplex ötödik koordinációs helyéért, feltételezve, hogy a megfelelő vegyes komplexek fényelnyelése közel azonos az akvo-tetraciano-nikkel(II)-komplex fényelnyelésével;

b) azzal a feltételezéssel, hogy a tömeghatás törvényének megfelelő aktivitási koefficiens komplexum

$$F = \frac{f_{Ni(CN)_4^{2-}} f_{CN^-}}{f_{Ni(CN)_5^{3-}}}$$

csökken az említett szerves anyagok hatására.

A megfigyelt hatást bármelyik feltételezéssel értelmezhetjük. Az a tény azonban, hogy olyan molekulák, melyek koordinálódási hajlama nyilvánvalóan igen kicsiny, — pl. az alkoholok — ugyanolyan mértékű hatást fejtenek ki, mint az aminok, az utóbbi magyarázat mellett szól. A közeg dielektromos állandójának csökkenése, amely lényeges tényező az aktivitási koefficiens meghatározásában, gyakorlatilag ugyanolyan mértékű a különböző aminok és alkoholok hatására[5]. Meg kell azonban említenünk, hogy a dimetil-formamid, amelynek dielektromos állandója még nagyobb, mint a vízé, hasonlóképpen halványító hatást fejt ki.

Az észlelt jelenség tisztázására különböző sóknak a tetraciano-nikkel(II)-komplex és a $Ni(CN)_4^{2-}$—CN^--rendszer fényelnyelésére gyakorolt hatását vizsgáltuk. A neutrális sók, bár hatásukra a közeg dielektromos állandója ugyancsak csökken, minden esetben a fényelnyelés növekedését eredményezték, különösen a spektrum látható tartományában. Az 1. táblázat mutatja az 1 mól/l neutrális

1. táblázat

$K_2Ni(CN)_4$ 0,01 mól

Só	KCN	KSCN	KI	KBr	KCl	KF	KNO_3
Molaritás	0,8	1,94	1,6	1,6	1,8	2	1,8
Δ%/mól	747	290	196	26	7,2	7	15,5

$K_2Ni(CN)_4$ 0,01 mól, KCN 0,8 mól

Só	KSCN	KI	KBr	KCl	KF	KNO_3
Molaritás	1,94	1,6	1,6	1,8	2	1,8
Δ'%/mól	26,5	60	45	45	65	20
Δ'%/Δ%	0,09	0,3	1,7	6,3	9,3	1,3

só hatására bekövetkező százalékos fényelnyelést 400 mμ-nál.

A KCN, KSCN, KI igen nagy és a KBr lényegesen kisebb mértékű hatását a tetracianokomplex fényelnyelésére, a megfelelő pentakoordinált ionfajta képződésével értelmezhetjük. A KCl, KF és KNO_3 hatása normális sóhatásnak látszik, bár a KNO_3 hatása meglepően nagy. A $Ni(CN)_4^{2-}$—CN^--rendszer természetesen sokkal bonyolultabb, és az eredmények értelmezése sem egyszerű. Nyilvánvaló, hogy az észlelt hatás különböző tényezők eredője: a két különböző fényelnyelő ionfajtára gyakorolt sóhatásé és a kompeticiós reakcióé a cianid és az egyéb anionok között az ötödik koordinációs helyért. Az 1. táblázat ötödik sora nyújt felvilágosítást ebből a szempontból, és arra mutat, hogy a KCl és méginkább a KF specifikus hatást fejt ki a pentacianokomplex elnyelésére. Ezzel kapcsolatban említjük meg, hogy *Herrington* és *Kingsbury*[6] szerint a fluoridion különleges hatást gyakorol a Ti(IV)—H_2O_2-komplex fényelnyelésére. A szerzők következtetése azonban nyilvánvalóan

[5] *G. H. Haggis, J. B. Hasted* and *T. J. Buchanan:* J. Chem. Phys., *20.* 5893. 1957.

[6] *J. Herrington* and *D. E. Kingsbury:* J. Amer. Chem. Soc., 79. 5893. 1957.

helytelen, miután a fluorid által okozott változás a fényelnyelésre már 0,1 mól fluoridkoncentrációnál határértéket ér el. A fényelnyelés csökkenését és a sávnak az eltolódását egyszerűen értelmezhetjük ebben az esetben egy Ti(IV)—$H_2O_2F^-$ vegyes komplex képződésével.

Összehasonlítás céljából vizsgáltuk a különböző sóknak egy koordinatíven telített cianokomplex fényelnyelésére gyakorolt hatását. Kálium-hexaciano-ferrát(II)-oldatok fényelnyelését mértük 440—380 mμ tartományban és a 380 mμ-nál nyert eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

$K_4Fe(CN)_6$ 0,01 mól, λ = 380 mμ

Só:	KCN	KI	KBr	KCl	KF	KNO_3
Molaritás	1,6	1,6	1,6	1,8	2	1,8
Δ%/mól	15	10	9	7	11	13

Az adatok összehasonlításából látható, hogy a sóhatás egészében véve igen kicsiny. Ennélfogva kísérleteink alapján bizonyítottnak tekinthetjük, hogy a megfelelő ionok hatására a tetracianokomplexből a $Ni(CN)_4SCN^{3-}$, $Ni(CN)_4I^{3-}$ és $Ni(CN)_4Br^{3-}$ vegyes komplexek, valamint a pentaciano-nikkel(II)-komplex képződnék. Az említett ionok stabilitási sorrendje a következő.

$$Ni(CN)_5^{3-} > Ni(CN)_4SCN^{3-} > Ni(CN)_4I^{3-} > Ni(CN)_4Br^{3-}$$

Ezek a komplexek igen gyengék, és ennélfogva nem is lehet ezek disszociációállandójára pontos számszerű adatot adni. Ámbár *McCullough*, *Jones* és *Penneman* munkája egészében véve teljesen korrektnek tűnik, tapasztalataink szerint azonban a K_5-nek a szerzők által megadott hibája túlságosan optimisztikus.

Kísérleteink nem oldják meg az említett spektrofotometriás és mágneses tanulmányok közötti ellentmondásokat, de ezek alapján a magmágneses rezonanciás mérések interpretálása nyilvánvalóan nem helyes.

Infravörös abszorpciós kísérletek esetleg eldönthetik hogy vajon a fluoridionnak a $Ni(CN)_4^{2-}$—CN^--rendszerre gyakorolt hatása az aktivitási koefficiens kifejezésére vagy a pentacianokomplex spektrális viselkedésére kifejtett hatás következménye-e. Az utóbbi esetben ugyanis a pentacianokomplex infravörösben megfigyelt elnyelési maximuma eltolódhat, az esetleges eltolódás tehát pozitív bizonyítéka lenne az utóbbi említett magyarázatnak.

Kísérleti rész

A spektrofotometriás méréseket Cary 11MS-50 író spektrofotométerrel és Beckman DU-készülékkel végeztük. $K_2Ni(CN)_4.H_2O$-t *Fernelius* és *Burbage*[7] szerint állítottuk elő. Valamennyi alkalmazott vegyszer p. a. minőségű volt.

A szerzők egyike *(B. M.)* hálás köszönetét nyilvánítja a Rask—Ørsted alapítványnak és a Magyar Tudományos Akadémiának támogatásukért és *N. Hoffman—Bang* professzornak, hogy intézetében lehetőséget nyújtott a kísérletek elvégzésére.

Összefoglalás

Különböző anionoknak a $Ni(CN)_4^{2-}$-ionra és a $Ni(CN)_2^{4-}$—CN^--rendszer fényelnyelésére gyakorolt hatását vizsgáltuk. Kimutattuk a következő vegyes komplexek létezését: $Ni(CN)_4SCN^{3-}$, $Ni(CN)_4I^{3-}$ és $Ni(CN)_4Br^{3-}$. A fluoridion specifikus hatást fejt ki a pentaciano-nikkel(II)-ion fényelnyelésére.

On the complex forming tendency of $Ni(CN)_4^{2-}$.

M. T. Beck and *J. Bjerrum*

The effect of different anions on the absorbancy of $Ni(CN)_4^{2-}$ and system $Ni(CN)_4^{2-}$—CN^- was studied. The formation of the following mixed complexes was demonstrated: $Ni(CN)_4SCN^{3-}$, $Ni(CN)_4I^{3-}$ and $Ni(CN)_4Br^{3-}$. The fluoride ion has a peculiar effect on the absorbancy of pentacyano-Ni(II) complex.

Koppenhágai Egyetem Szervetlen-Kémiai Intézete.
Érkezett: 1963. II. 18.

[7] *W. C. Fernelius* and *J. J. Burbage:* Inorganic Syntheses, Vol. II. 1946. 227. o.

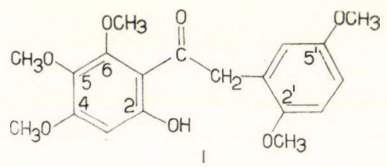
Az izo-flavonok gyűrűátfordulásairól, VIII.

5,7,2′-Trimetil-podoszpikatin szintézise

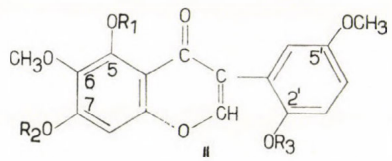
FARKAS LORÁND és VÁRADY JÓZSEF

L. H. Briggs és *B. F. Cain*[1] a *Podocarpus spicatus* gesztjéből készített petroléteres kivonatból a már ismert geniszteinen és kvercetinen kívül egy új izo-flavont is elkülönített, mely a podoszpikatin nevet kapta. Az izolált izo-flavon lebontási termékeiből és elemzési adataiból kitűnt, hogy a podoszpikatin egy pentahidroxi-izo-flavon dimetilétere.

Fenti szerzők előállították a podoszpikatin trimetiléterét, majd e vegyületet ismert módon, lúggal lebontva, hangyasavon kívül egy fenil-benzil-keton-származékot izoláltak, melynek 2-hidroxi-4,5,6-trimetoxi-fenil-2′,5′-dimetoxi-benzil-keton (I) szerkezetet tulajdonítottak, mivel a keton további lúgos bontása 3,4,5-trimetoxi-fenolhoz és 2,5-dimetoxi-fenil-ecetsavhoz vezetett.



I



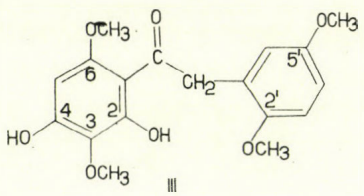
II a : $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
b : $R_1 = H$ $R_2 = R_3 = CH_3$
c : $R_1 = R_2 = R_3 = H$

Fentiek alapján feltételezték, hogy a podoszpikatin-trimetiléter szerkezete 5,6,7,2′,5′-pentametoxi-izo-flavon (IIa).

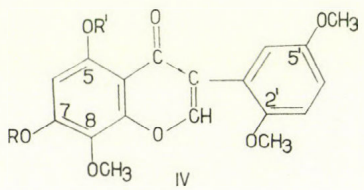
E feltételezést a IIa vegyület egyértelmű szerkezetbizonyító szintézisével igazoltuk.

A 2-fenil-4-(2,5-dimetoxi-benzál)-oxazolon-(5)-ből[4] lúgos hidrolízissel a 2,5-dimetoxi-fenil-piroszőlősav káliumsójához jutottunk, melyből $NH_2OH.HCl$-tal a piroszőlősav oximját képeztük. A továbbiakban a kísérleti részben leírt módon vízelvonással jutottunk a kívánt 2,5-dimetoxi-benzil-cianidhoz. Ez utóbbi vegyületet 2,5-dimetoxi-rezorcinnal[5] Hoesch-reakcióban reagáltattuk, s így a 2,4-dihidroxi-3,6-dimetoxi-fenil-2′,5′-dimetoxi-benzil-ketont (III) kaptuk meg.

III-ból *Venkataraman* szintézisével jutottunk a 7-hidroxi-5,8,2′5′-tetrametoxi-izo-flavonhoz (IVa). IVa metilezése 5,7,8,2′5′-pentametoxi-izo-flavon-



III



IV

IVa : R = H, R′ = CH_3
b : R = R′ = CH_3
c : R = CH_3 R′ = H

hoz (IVb) vezet. IVb részleges demetilezésével kaptuk az 5-hidroxi-7,8,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavont (IVc), melynek kálium-etilátos kezelésével és az oldatnak ezt követő savanyításával egyértelműen 5-hidroxi-6,7,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavont (IIb) tudtunk elkülöníteni. E vegyület olvadáspontját 152—153°-nak találtuk, míg *L. H. Briggs* és *T. P. Cebalo*[5] 120—121,5°-os olvadáspontot adtak meg. IIb metilezése a kívánt 5,6,7,2′5′-pentametoxi-izo-flavonhoz (IIa) vezetett, mely vegyület minden tulajdonsága megegyezett az említett szerzők által a természetes podoszpikatinból* nyert trimetiléterrel.

A továbbiakban *L. H. Briggs* és *T. P. Cebalo*[7] a podoszpikatin-trietiléter előállítása és elbontása során arra a következtetésre jutott, hogy a podoszpikatin szerkezete 5,7,2′-trihidroxi-6,5′-dimetoxi-izo-flavon (IIc). Így az általunk előállított trimetilétert 5,7,2′-trimetil-podoszpikatinnak (IIa) tekinthetjük.

A metilcsoportok helyzetének végleges eldöntéséhez az 5,7,2′-trietoxi-6,5′-dimetoxi-izo-flavon szintetikus előállítása szükséges; ebben az irányban a kísérletek folyamatban vannak.

Köszönetet mondunk a Magyar Tudományos Akadémiának e munka támogatásáért és *Batta Ilona* vegyésznek a mikroelemzésekért.

Kísérleti rész

2,5-*Dimetoxi-benzil-cianid*

50 g 2-fenil-4-(2,5-dimetoxi-benzál)-oxazolon-(5)-öt[4] 60 g KOH 220 ml vizes oldatával hat órát (az ammóniafejlődés megszűntéig), forraltunk. A keletkezett 2,5-dimetoxi-fenil-

[1] *L. H. Briggs* and *B. F. Cain* : Tetrahedron, *6*. 143. 1959.
[2] *J. M. Gulland* and *C. J. Virden* : J. Chem. Soc., *1928*. 1478.
[3] *T. A. Geisman* and *T. G. Halsall* : J. Amer. Chem. Soc., *73*. 1280. 1951.
[4] *V. R. Sathe* and *K. Venkataraman* : Curr. Sci. (India), *18*. 373. 1949.
[5] *L. H. Briggs* and *T. P. Cebalo* : Tetrahedron, *6*, 145. 1959.

* Köszönetet mondunk *L. H. Briggs* professzor úrnak (Újzéland) a természetes podoszpikatinért.

-piroszőlősav-K-só sötét oldatát lehűtöttük és szobahőmérsékleten 25 g $NH_2OH.HCl$ 100 ml vízzel készült oldatát adtuk hozzá 40°-on. Egy órát állni hagytuk, majd 10%-os sósavval kongóra savanyítottuk. Két óra múlva leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk. 55 g 2,5-dimetoxi-fenil-piroszőlősav-oxim és benzoesav keverékét kaptuk. A száraz terméket 10 g-os részletekben 100 ml 50°-os ecetsavanhidridhez adagoltuk, minden hozzáadás után megvárva a heves reakció lefolyását. Ezután az elegyet 10 percig vízfürdőn melegítettük, majd lehűlni hagytuk, és 500 ml vízre öntöttük. Az ecetsavanhidrid elreagálása után az elegyet 20%-os nátrium-hidroxid-oldattal meglúgosítottuk. A kivált anyagot egy óra múlva leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (42 g). Alkoholból színtelen rombuszok kristályosodnak (27 g). Op.: 55—57 C°.

Analízis ($C_{10}H_{11}NO_2$, 177,2):
Számított: C: 67,78%, H: 6,26%, N: 7,91%
Talált: C: 67,52%, H: 6,18%, N: 8,08%

2,4-*Dihidroxi*-3,6-*dimetoxi*-*fenil*-2′,5′-*dimetoxi*-*benzil*-*keton* (I)

40 g 2,5-dimetoxi-rezorcin[5] 500 ml absz. éteres oldatához 45 g 2,5-dimetoxi-benzil-cianidot és 40 g vízmentes, porított $ZnCl_2$-ot adtunk. Jéghűtés közben száraz HCl-gázt vezettünk telítésig az éteres oldatba. Éjjel jégszekrényben állni hagytuk. Másnap az átkristályosodott anyagról az étert leöntöttük, kétszer éterrel átmostuk, és 300 ml jeges vizet adtunk hozzá. Az éter elűzése után 10 percig forraltuk az oldatot. A forralás során kivált olaj lehűlésre megszilárdult. A vizet leöntöttük, és a keton metanolból rövid pálcikák alakjában kristályosodott (30 g). Op. 154°. $FeCl_3$-reakció metanolban ibolyaszínű.

Analízis ($C_{18}H_{20}O_7$, 348,3):
Számított: C: 62,06%, H: 5,78%, $(OCH_3)_4$: 35,64%
Talált: C: 62,21%, H: 5,63%, $(OCH_3)_4$: 35,26%

7-*Hidroxi*-5,8,2′,5′-*tetrametoxi*-*izo*-*flavon* (IVa)

10 g 2,4-dihidroxi-3,6-dimetoxi-fenil-2,5-dimetoxi-benzil-keton (II), 100 ml absz. piridin, 30 ml ortohangyasavas etilészter és 10 ml absz. piperidin elegyét tíz órát forraltuk. Lehűlés után 100 ml vízre öntöttük és sósavval kongóvörösre savanyítottuk. A kivált olaj néhány óra múlva megszilárdult. Az anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (7 g). Butanolból átkristályosítva színtelen, rövid hasábokat kaptunk (4,5 g). Op.: 244—245°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{19}H_{18}O_7$, 358,3):
Számított: C: 63,68%, H: 5,06%
Talált: C: 63,22%, H: 5,14%

7-*Acetoxi*-5,8,2′,5′-*tetrametoxi*-*izo*-*flavon*

0,1 g 7-hidroxi-5,8,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavon, 2 ml ecetsavanhidrid és 0,1 g vízmentes nátrium-acetát elegyét fél órát vízfürdőn melegítettük, majd 10 percet forraltuk. Az elegyet vízre öntöttük, a kivált szilárd anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,1 g). Vizes metanolból átkristályosítva, színtelen vékony tűk vattaszerű halmaza válik ki. Op.: 111—112°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{21}H_{20}O_8 + 1{,}5\ H_2O$, 427,4):
Számított: C: 59,00%, H: 5,07%
Talált: C: 59,05%, H: 5,48%

5,7,8,2′,5′-*Pentametoxi*-*izo*-*flavon* (IVb)

0,5 g 7-hidroxi-5,8,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavon (IVa), 1 ml dimetil-szulfát, 15 ml száraz aceton és 1,5 g vízmentes, jól elporított K_2CO_3 keverékét egy órát forraltuk. Utána 50 ml vizet adtunk hozzá és az acetont lehajtottuk. Vattaszerű anyag vált ki (0,5 g), melyet vizes metanolból átkristályosítva, színtelen vékony tűket kaptunk. Op.: 126—127°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{20}H_{20}O_7$, 372,4):
Számított: C: 64,50%, H: 5,41%
Talált: C: 64,43%, H: 5,52%

5-*Hidroxi*-7,8,2′,5′-*tetrametoxi*-*izo*-*flavon* (IVc)

0,45 g 5,7,8,2′,5′-pentametoxi-izo-flavont (IVb) 15 ml frissen desztillált száraz nitro-benzolban melegítéssel feloldottunk, majd 50—60°-on 0,2 g $AlCl_3$ 2 ml nitro-benzolos oldatát adtuk hozzá. 75 percet 110°-on tartottuk, majd lehűtöttük, vízre öntöttük és 10%-os sósavval történő savanyítás után a nitro-benzolt vízgőz-desztillációval eltávolítottuk. Lehűlés után a szilárd anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,4 g). Alkoholból kristályosítva halványsárga tűket kaptunk. Op.: 174°. $FeCl_3$-reakció metanolban zöld.

Analízis ($C_{19}H_{18}O_7$, 358,3):
Számított: C: 63,68%, H: 5,06%
Talált: C: 63,16%, H: 5,27%

5-*Acetoxi*-7,8,2′,5′-*tetrametoxi*-*izo*-*flavon*

0,05 g 5-hidroxi-7,8,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavont 1 ml ecetsavanhidriddel 0,05 g vízmentes nátrium-acetát jelenlétében a szokott módon acetileztünk. A 0,045 g nyersterméket vizes metanolból kristályosítva színtelen tűk váltak ki. Op.: 164—165°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{21}H_{20}O_8$, 400,4).
Számított: C: 62,99%, H: 5,04%
Talált: C: 63,00%, H: 5,13%

5-*Hidroxi*-6,7,2′,5′-*tetrametoxi*-*izo*-*flavon* (IIb)

0,2 g 5-hidroxi-7,8,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavont (IVc) 20 ml 2%-os kálium-etilátban 14 percig forraltunk. Ezután a reakcióelegyet sós jégben lehűtöttük és 10%-os sósavval megsavanyítottuk, majd a sók oldására vizet adtunk hozzá. Egy óra múlva leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,2 g). Alkoholból átkristályosítva színtelen tűkristályokat kaptunk. Op.: 152—153°. $FeCl_3$-reakció metanolban zöld.

Analízis ($C_{19}H_{18}O_7$, 358,3):
Számított: C: 63,68%, H: 5,06%
Talált: C: 63,51%, H: 5,30%

5-*Acetoxi*-6,7,2′,5′-*tetrametoxi*-*izo*-*flavon*

0,05 g 5-hidroxi-6,7,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavont 1 ml ecetsavanhidriddel, 0,05 g vízmentes nátrium-acetát jelenlétében a szokott módon acetileztünk. A nyersterméket (0,04 g) absz. alkoholból átkristályosítva színtelen tűket kaptunk. Op.: 164—165°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{21}H_{20}O_8$, 400,4):
Számított: C: 62,98%, H: 5,03%
Talált: C: 62,80%, H: 5,12%

5,6,7,2′,5′-*Pentametoxi*-*izo*-*flavon* (IIa)

0,05 g 5-hidroxi-6,7,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavon, 0,1 ml dimetil-szulfát, 1,5 ml száraz aceton és 0,15 g vízmentes K_2CO_3 keverékét négy órát forraltuk. Víz hozzáadására kristályosan kivált az anyag. Leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,05 g). Metanolból átkristályosítva színtelen hasábok váltak ki. Op.: 161—162°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{20}H_{20}O_7$, 372,4):
Számított: C: 64,50%, H: 5,41%
Talált: C: 63,95%, H: 5,30%

Összefoglalás

Az 5-hidroxi-7,8,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavon gyűrűizomerizációja 5-hidroxi-6,7,2′,5′-tetrametoxi-izo-flavonhoz vezetett, melyből metilezéssel kaptuk az 5,6,7,2′,5′-pentametoxi-izo-flavont.

E szintetikus termékünk minden tekintetben azonosnak bizonyult a *Podocarpus spicatus* gesztjéből izolált podoszpikatin trimetiléterével.

Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, VIII. Die Synthese des 5,7,2′-Trimethyl-podospicatins. *L. Farkas* und *J. Várady*

Die Ringisomerisierung des 5-Hydroxy-7,8,2′,5′-tetramethoxy-isoflavons führte zum 5-Hydroxy-6,7,2′,5′-tetramethoxy-isoflavon, daraus mit Methylierung 5,6,7,2′,5′-Pentamethoxy-isoflavon darstellen konnten. Dieses letztere Produkt war in jeder Hinsicht identisch mit dem Trimethyläther des natürlichen Podospicatins.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. II. 18.

Az izo-flavonok gyűrűátfordulásairól, IX.*

8-Metil-genisztein átalakítása 6-metil-geniszteinné A 2-hidroxi-izo-flavanonok új szintézise

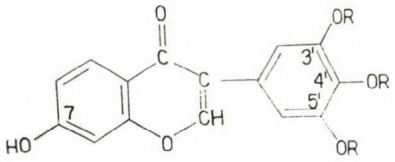
FARKAS LORÁND, VÁRADY JÓZSEF, GOTTSEGEN ÁGNES

Eddigi ismereteink szerint[1] az 5-hidroxi-7,4′-dimetoxi-8-metil-izo-flavon (IIIc) savval katalizált átrendeződése 6- és 8-metil-genisztein (6-, illetve 8-metil-5,7,4′-trihidroxi-izo-flavon, VIIc és IIId) keverékéhez vezet.

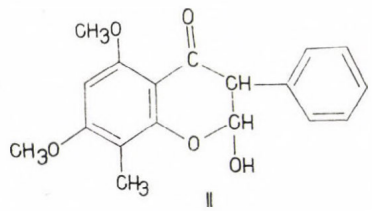
Néhány munkánkban[2–4] már közöltük, hogy az 5,7,8-helyen hidroxilcsoporttal, illetve azok étereivel szubsztituált izo-flavonok kálium-etilát hatására az 5,6,7-helyen szubsztituált izo-flavonokká izomerizálhatók, az étercsoportok épségben maradása mellett.

Célravezetőnek látszott ezen izomerizációs reakciónkat a C-metil-izo-flavonokra is kiterjeszteni.

A 2,4,6-trihidroxi-fenil-benzil-keton[5] metilezése metil-jodiddal a már ismert, de más úton előállított 2-hidroxi-3-metil-4,6-dimetoxi-fenil-benzil-ketonhoz[6] vezetett (I).

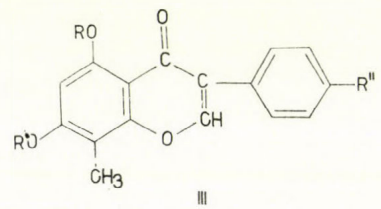


I



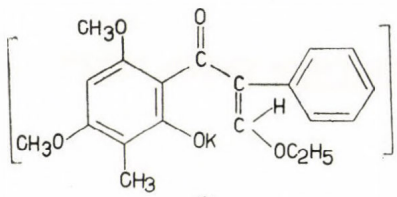
II

I-ből Claisen-kondenzációval és a reakcióelegy óvatos semlegesítésével kaptuk a 2-hidroxi-5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavanont (II). Ez utóbbi vegyület ecetsavanhidrides kezelése 5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavonhoz (IIIa) vezetett, mely termék jó egyezést mutat a *Farooq* és munkatársai[7] által etoxalil-kloridos eljárással előállított vegyülettel.



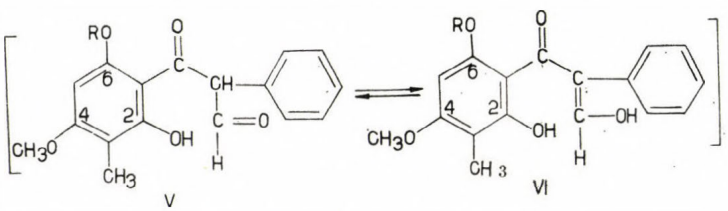
III

IIIa R = R′ = CH_3, R″ = H
b R = R″ = H, R′ = CH_3
c R = H, R′ = CH_3, R″ = OCH_3
d R = R′ = H, R″ = OH



IV

Izomerizációra irányuló kísérleteink során sikerült a fenti — eddig irreverzibilisnek tartott — izo-flavanon — izo-flavon-átalakulást megfordítanunk. Ugyanis kálium-etilát hatására a IIIa vegyület C-2-atomjánál, ahol is részleges pozitív töltés van, a γ-piron-gyűrű felnyílik, és feltételezésünk szerint az eddig még nem izolált enoléter káliumsóját (IV) kapjuk meg. Ez utóbbi vizes közegben gyenge savanyításra hidrolizál, felszabadul sójából, és kialakul a β-keton-aldehid (Va) és α-oxi-metilén-keton (VIa) tautomer egyensúlyi elegye, erősen a VIa vegyület javára eltolva.



V VI

Va : R = CH_3 VIa : R = CH_3
b : R = H

* Előközlemény: Tetrahedron Letters, No. 20, 889. 1962. VIII. közlemény: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

[1] *W. B. Whalley* : J. Chem. Soc., *1953.* 3366.

[2] *L. Farkas* und *J. Várady* : Chem. Ber., *93.* 1269. 1960.

[3] *L. Farkas* und *J. Várady* : Chem., Ber., *93.* 2685. 1960.

[4] *L. Farkas* und *J. Várady* : Chem. Ber., *94.* 2501. 1961.

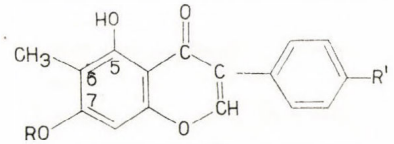
[5] *E. Chapman* and *H. Stephen* : J. Chem. Soc., *1923.* 404.

[6] *R. Iengar, A. C. Mehta, T. R. Seshadri* and *S. Varadarajan* : J. Sci. Ind. Res. (India), *13B.* 166. 1954.

[7] *M. O. Farooq, W. Rahman* and *KH. T. Nasim* : J. Org. Chem., *27.* 944. 1962.

A VIa vegyület a reakció további folyamán gyűrűzárással és protonvándorlással a 2-hidroxi--izo-flavon(II)-származékká alakul át. E reakció egyúttal az izo-flavanonol egy új szintézisét is jelenti. Fenti típusú reakció, mint azt már más helyen is ismertettük[8], a flavonsorban is végbemegy azzal a különbséggel, hogy az Va ketonaldehidnek a flavonoknál egy β-diketon felel meg, mely jóval stabilabb, s így minden esetben sikerült izolálnunk.

Ha az 5-hidroxi-7-metoxi-8-metil-izo-flavont (IIIb) reagáltatjuk kálium-etiláttal, akkor a γ-piron-gyűrű felnyílása után túlsúlyban keletkező α-oxi-metilén-keton (VIb) szabad rotációs tengelye körül elfordul, és savanyításra proton-vándorlással és vízkilépéssel a jóval reakcióképesebb C-6-nál levő hidroxilcsoporttal záródik a gyűrű 5-hidroxi-6-metil-7-metoxi-izo-flavonná (VIIa).



VII

VII a : R = CH_3, R′ = H
b : R = CH_3, R′ = OCH_3
c : R = H, R′ = OH

Az előljáróban említett 5-hidroxi-7,4′-dimetoxi-8-metil-izo-flavonnak[9] (IIIc) kálium-etilát hatására történő izomerizációja az előzőekben írtakkal egyező módon folyt le, és egységes termékként 5-hidroxi-6-metil-7,4′-dimetoxi-izo-flavonhoz[10] (VIIb) vezetett, melyből $AlCl_3$-os demetilezéssel kaptuk a kívánt 6-metil-geniszteint (5,7,4′--trihidroxi-6-metil-izo-flavon)[11] (VIIc), mely minden tekintetben megegyezett a természetes geniszteinből készített C-metil-termékkel[12].

Köszönetet mondunk a Magyar Tudományos Akadémiának e munka támogatásáért, valamint *Fodorné Varga Évá*nak és *Batta Ilonán*ak a mikroelemzésekért.

Kísérleti rész*

2-Hidroxi-3-metil-4,6-dimetoxi-fenil-benzil-keton

15 g 2,4,6-trihidroxi-fenil-benzil-ketont[5] 150 ml acetonban oldottunk és az oldathoz 60 ml metil-jodidot és 45 g vízmentes K_2CO_3-ot adtunk. Három órát forraltuk vízfürdőn. A reakciós oldatból az acetont és a metil-jodidot vízgőz-desztillációval távolítottuk el. A visszamaradó olaj jégszekrényben megszilárdult és metanolból kristályosodott (5,9 g). Metanolból másodszor kristályosítva 3,4 g zöldesfehér csillogó lapkristályt kaptunk. Op. 156—158°. $FeCl_3$-reakció metanolban ibolyaszínű. Irodalmi[6] op. 153—155°.

Analízis ($C_{17}H_{18}O_4$ 286,3):
Számított: C: 71,31%, H: 6,33%
Talált: C: 71,24%, H: 6,20%

* Az olvadáspontok nem korrigáltak.

[8] *L. Farkas, Á. Major, J. Strelisky :* Tetrahedron Letters No. 6, 251. 1962.

[9] *T. R. Seshadri* and *S. Varadarajan :* Proc. Ind. Acad. Sci., *37A*, 145. 1953.

[10] *A. C. Mehta* and *T. R. Seshadri :* J. Chem. Soc., *1954*. 3823.

[11] *W. B. Whalley :* J. Amer. Chem. Soc., 1059. 1953.

[12] *W. Baker* and *R. Robinson*, J. Chem. Soc., *1926*. 2713.

5,7-Dimetoxi-2,8-dimetil-izo-flavon

A 2-hidroxi-3-metil-4,6-dimetoxi-fenil-benzil-ketonnal *Seshadri*[6] szerint ecetsavanhidrides közegben nátrium--acetát jelenlétében gyűrűt zártunk. Egy metanolból tűkben kristályosodó terméket kaptunk, melynek op.-ja 185—187°. Irodalmi[6] op. 184—186°.

Analízis ($C_{19}H_{18}O_4$ 310,3):
Számított: C: 73,53%, H: 5,84%
Talált: C: 73,40%, H: 5,80%

2-Hidroxi-5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavanon (II)

a) 0,3 g 2-hidroxi-3-metil-4,6-dimetoxi-fenil-benzil-keton (I) 6 ml etil-formiátos szuszpenzióját 0,3 g porított fémnátriumhoz csepegtettük, időnként jéghűtés közben. Éjszaka szobahőn állni hagytuk. Másnap jeget adtunk hozzá, jégecettel pH = 6-ra állítottuk be, majd az etil-formiátot elhajtottuk, és 2 percig forraltuk az anyagot. A nyerstermékét leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,32 g). Absz. alkoholból átkristályosítva 0,2 g fehér lapkristály, 188—190°-on bomlás közben olvad. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

b) 0,05 g 5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavont[7] 5 ml 1%-os K-etiláttal forraltunk 5 percig. Sós jégben lehűtöttük és jégecettel semlegesre állítottuk be, majd vizet adtunk hozzá a sók oldására. A szilárd anyagot leszívattuk, vízzel mostuk szárítottuk. Metanolból átkristályosítva 190—192°-on buborékolva megolvad. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív. A kiindulási 5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavonnal keverve 30° op.-depressziót mutat. Az a) alatt nyert izo-flavanonnal keverve depresszió nincs, 191—192°-on olvad bomlás közben.

Analízis ($C_{18}H_{18}O_5$, 314,3):
Számított: C: 68,77%, H: 5,77%
Talált: C: 68,60%, H: 5,70%

5,7-Dimetoxi-8-metil-izo-flavon (IIIa)

Az a) alatt készített 2-hidroxi-5,7-dimetoxi-8-metil-izo--flavanont (0,5 g) hússzoros mennyiségű ecetsavanhidriddel egy órát vízfürdőn melegítettük. Vízre öntés, szűrés és metanolból való kristályosítás után a tűkristályok (0,35 g) op.-ja 160—161°. Irodalmi[7] op. 158—160°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{18}H_{16}O_4$, 296,3):
Számított: C: 72,95%, H: 5,44%
Talált: C: 73,01%, H: 5,42%

5-Hidroxi-7-metoxi-8-metil-izo-flavon (IIIb)

0,1 g 5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavont 1,2 ml nitro-benzolban oldottunk. 0,04 g $AlCl_3$-ot 0,4 ml nitro-benzolban melegítéssel feloldottunk és 50°-on hozzáadtuk az izo-flavonhoz. Egy órát 105°-on tartottuk. Utána vízre öntöttük és 10%-os sósavval megsavanyítottuk, majd a nitro-benzolt vízgőzdesztillációval lehajtottuk. A desztilláció során megszilárduló anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,08 g). Jégecetből kristályosítva 0,06 g halványsárga tűkristály, op. 169—170°. $FeCl_3$-reakció metanolban zöld.

Analízis ($C_{17}H_{14}O_4$, 282,3):
Számított: C: 72,32%, H: 4,99%
Talált: C: 72,66%, H: 4,79%

5-Acetoxi-7-metoxi-8-metil-izo-flavon

0,1 g 5-hidroxi-7-metoxi-8-metil-izo-flavon, 2 ml ecetsavanhidrid és 0,1 g nátrium-acetát keverékét egy órán át vízfürdőn melegítettük, majd 10 percet forraltuk. Vízre öntöttük, és a megszilárdult anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,1 g). Absz. alkoholból átkristályosítva 0,07 g színtelen tűkristály, op. 162—164°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{19}H_{16}O_5$, 324,3):
Számított: C: 70,36%, H: 4,97%
Talált: C: 70,11%, H: 4,66%

5-Hidroxi-6-metil-7-metoxi-izo-flavon (VIIa)

0,5 g 5-hidroxi-7-metoxi-8-metil-izo-flavont 50 ml 8%-os kálium-metiláttal 10 percig forraltunk. Sós jégben

lehűtöttük és 10%-os sósavval megsavanyítottuk, majd vizet adtunk hozzá a szervetlen sók oldására. Egy óra múlva a szilárd anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,07 g). Metanolból átkristályosítva rózsaszínes árnyalatú selymes fényű tűkristályok. Op. 176—177°. Irodalmi[7] op 170—172°. $FeCl_3$-reakció metanolban zöld. A kiindulási 5-hidroxi-7-metoxi-8-metil-izo-flavonnal keverve depressziót ad.

Analízis ($C_{17}H_{14}O_4$, 282,3):
Számított: C: 72,32%, H: 4,99%
Talált: C: 72,50%, H: 4,84%

5-*Hidroxi*-7,4′-*dimetoxi*-8-*metil-izo-flavon* (IIIc)

0,5 g 5,7,4′-trimetoxi-8-metil-izo-flavon[9] 6 ml nitro-benzolos oldatához 50°-on 0,2 g $AlCl_3$ 2 ml nitro-benzolos oldatát adtuk hozzá. Egy órát 105°-on tartottuk, majd vízre öntöttük, megsavanyítottuk, és a nitro-benzolt vízgőz-desztillációval lehajtottuk. A megszilárduló olajat leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,37 g). Jégecetből átkristályosítva fehér, selymes fényű tűkristályok, op. 169—170°. Irodalmi[9] op. 164—166°. $FeCl_3$-reakció metanolban az első cseppre rózsaszín, majd zöld színeződést ad.

Analízis ($C_{18}H_{16}O_5$, 312,3):
Számított: C: 69,22%, H: 5,16%
Talált: C: 69,04%, H: 5,19%

5-*Acetoxi*-7,4′-*dimetoxi*-8-*metil-izo-flavon*

0,1 g 5-hidroxi-7,4′-dimetoxi-8-metil-izo-flavont 0,1 g nátrium-acetát jelenlétében 2 ml ecetsavanhidriddel a szokott módon acetileztünk. A nyersterméket (0,12 g) absz. alkoholból átkristályosítva 0,08 g hófehér tűkristályt kaptunk. Op. 174—175°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{20}H_{18}O_6$, 354,3):
Számított: C: 67,78%, H: 5,12%
Talált: C: 68,02%, H: 5,14%

5,7,4′-*Trihidroxi*-8-*metil-izo-flavon*. 8-*Metil-genisztein* (IIId)

02, g 5,7,4′-trimetoxi-8-metil-izo-flavon[9] 50 ml benzolos oldatához 0,6 g jól elporított $AlCl_3$-ot adtunk, és a reakcióelegyet két órát forraltuk. A benzolt ledesztilláltuk, a komplexet jéggel és kevés savval megbontottuk, a sárgás anyagot leszívattuk, mostuk, szárítottuk (0,1 g). Néhány órát Na_2CO_3-oldattal rázattuk, majd szűrtük és 10%-os sósavval kicsaptuk az anyagot. Leszívattuk, vízzel mostuk, majd vizes metanolból átkristályosítottuk. Halványsárga csillogó lemezek, vákuumban 100°-on szárítottuk 8 órát. Az op. 231—232°. Irodalmi op. 232° [9], 252° [11], $FeCl_3$-reakció metanolban zöld.

Analízis ($C_{16}H_{12}O_5$, 284,3):
Számított: C: 67,60%, H: 4,25%
Talált: C: 67,86%, H: 4,14%

5,7,4′-*Triacetoxi*-8-*metil-izo-flavon*

0,1 g 5,7,4′-trihidroxi-8-metil-izo-flavont a szokásos módon acetileztünk. A nyersterméket absz. alkoholból átkristályosítva 0,07 g fehér tűkristályt kaptunk, op. 219—221°. Irodalmi op. 213—215°[9], 218°[11]. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{22}H_{18}O_8$, 410,4):
Számított: C: 64,38%, H: 4,42%
Talált: C: 64,44%, H: 4,69%

5-*Hidroxi*-6-*metil*-7,4′-*dimetoxi-izo-flavon* (VIIb)

0,25 g 5-hidroxi-7,4′-dimetoxi-8-metil-izo-flavonhoz 25 ml 10%-os kálium-etilátot adtunk és 25 percig forraltuk. Ezután sós jégben lehűtöttük, 10%-os sósavval megsavanyítottuk, vizet adtunk hozzá, és egy órai állás után leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk (0,2 g). Metanolból kristályosítva drapposfehér, csillogó oszlopok váltak ki (0,08 g), op. 204—205°. Irodalmi[10] op. 200—201°. $FeCl_3$-reakció metanolban zöld.

Analízis ($C_{18}H_{16}O_5$, 312,3):
Számított: C: 69,22%, H: 5,16%
Talált: C: 69,55%, H: 5,14%

5,7,4′-*Trimetoxi*-6-*metil-izo-flavon*

0,036 g 5-hidroxi-6-metil-7,4′-dimetoxi-izo-flavon, 0,04 ml dimetil-szulfát, 0,072 g jól elporított száraz K_2CO_3 és 3 ml száraz aceton keverékét öt órát forraltuk. Utána mintegy 5 ml vizet adtunk hozzá, a kivált anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk. Absz. alkoholból átkristályosítva fehér csillogó tűkristályok váltak ki. Op. 171—173°. Irodalmi[1] op. 169°. $FeCl_3$-reakció metanolban negatív.

Analízis ($C_{19}H_{18}O_5$, 326,3):
Számított: C: 69,92%, H: 5,55%
Talált: C: 69,87%, H: 5,57%

5,7,4′-*Trihidroxi*-6-*metil-izo-flavon*. 6-*Metil-genisztein* (VIIc)

0,074 g 5-hidroxi-6-metil-7,4′-dimetoxi-izo-flavon 20 ml absz. benzolos oldatához 0,22 g jól elporított $AlCl_3$-ot adtunk, és a reakcióelegyet két órát forraltuk. A benzolt ledesztilláltuk, a komplexet jéggel és savval megbontottuk, a sárgás-barna anyagot leszívattuk, vízzel mostuk, szárítottuk. Néhány órát Na_2CO_3-oldattal rázattuk, majd szűrtük, és 10%-os sósavval kicsaptuk az anyagot. Leszívattuk, vízzel mostuk, majd vizes alkoholból átkristályosítottuk. A sárga nagy tűkristályok op.-ja 275°. Irodalmi[12] op. 274°. $FeCl_3$-reakció metanolban zöld.

Analízis ($C_{16}H_{12}O_5$, 284,3):
Számított: C: 67,60%, H: 4,25%
Talált: C: 67,41%, H: 4,56%

Összefoglalás

Az 5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavonból kálium-etilátos forralás és az eztkövető jégecetes semlegesítés után eddig még nem ismert módon jutottunk a 2-hidroxi-5,7-dimetoxi-8-metil-izo-flavonhoz. További vizsgálataink szerint a kálium-etilát hatására történő gyűrűizomerizáció a C-metil-izo-flavonoknál is végbemegy, sikerült az 5-hidroxi-7,4′-dimetoxi-8-metil-izo-flavont átalakítani 5-hidroxi-6-metil-7,4′-dimetoxi-izo-flavonná. Utóbbi vegyület $AlCl_3$-os demetilezése 6-metil-geniszteinhez vezetett.

Die Ringisomerisierung von Isoflavonen, IX. Umwandlung von 8-Methyl-genistein in 6-Methyl-genistein; eine neue Synthese der 2-Hydroxy-isoflavonone. *L. Farkas, J. Várady* und *Á. Gottsegen*

Auf Wirkung von Kaliumäthylat konnten wir aus 5,7-Dimethoxy-8-methyl-isoflavon das 2-Hydroxy-5,7-dimethoxy-8-methyl-isoflavonon mit neuem Verfahren darstellen. Die Ringisomerisation auf Wirkung von Kalium-äthylat geht auch bei den C-Methyl-isoflavonen vor sich. Es gelang das 5-Hydroxy-7,4′-dimethoxy-8-methyl-isoflavon in 5-Hydroxy-6-methyl-7,4′-dimethoxy-isoflavon überzuführen. Die Demethylierung dieser letzteren Verbindung mit $AlCl_3$ führte zum 6-Methyl-genistein.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. II. 18.

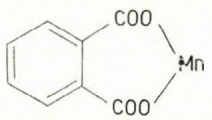
A mangán-ftalát rácsparamétereiről*

ZSOLDOS LEHELNÉ

A mangán egyik legfontosabb aktivátor ion lumineszcens rendszerekben, de nemcsak mint aktivátor fontos, hanem a mangánsók általában is lumineszcens tulajdonságúak.

A mangán-ftalát és mangán-acetát-kristályok lumineszcenciatulajdonságainak vizsgálata folyik a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai Kutató Intézetében előállított kristályokon[1]. A szerves mangánsók általában molekularácsot alkotnak, melyben az aktivátor mangán és a rács között fellépő kölcsönhatások kisebbek és jobban áttekinthetők. Tekintettel arra, hogy a kristály szerkezete, paraméterei döntően szabják meg lumineszcens tulajdonságait, az említett két szerves mangánsó kristályszerkezetének meghatározása röntgendiffrakció segítségével szükségessé vált. Jelen dolgozat a mangán-ftalát rácsparamétereinek meghatározására szorítkozik.

A mangán-ftalát vizes közegben szervetlen mangánsók és ftálsavsók kölcsönhatása révén melegítés hatására keletkezik. Oldhatatlan, rózsaszínű, porszerű anyag, összképlete: $C_8H_4O_4Mn$, szerkezeti képlete:



A röntgenfelvételek de Wolff-típusú 4-es Guinier-kamrában készültek, hajlított kvarc egykristállyal monokromatizált Fe K_α- sugárzással. A felvételen 49 vonal jelent meg, melyek helykoordinátáit koincidenciás mérőléccel mértük ki. A vonalak általános jellemzője, hogy elég szélesek, nagyobb Θ szögeknél pedig elmosódottak.

Porfelvétel indexelése, különösen, ha nem nagy szimmetriájú anyagról készült, mindig elég körülményesen megoldható lépés. Az általános módszerek hosszadalmasak, bonyolultak. Van azonban egy eljárás, melynek alkalmazása viszonylag gyors és még monoklin cella esetén is kapunk az anyag rácsméreteire vonatkozó valamilyen kiindulási alapot. Ennek az eljárásnak alapja a Lipson — Hesse-féle grafikus módszer[2, 3]. A felvételen mért adatok alapján rendelkezésünkre áll a

$$Q = \left(\frac{\lambda}{2\,d}\right)^2 = \sin^2\Theta \qquad (1)$$

értékek sorozata és olyan a^*, b^*, c^*, α^*, β^*, γ^* reciprok paramétereket keresünk, hogy valamenynyi Q előállítható legyen

$$Q_{hkl} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2\,hl\,a^*c^*\cos\beta^* + \\ + 2\,klb^*c^*\cos\alpha^* = 2\,hka^*b^*\cos\gamma^* \qquad (2)$$

alakban, ahol h, k, l egész számok, az illető reflexió Miller-indexei. Természetesen magasabb szimmetria esetén a felírt egyenlet egyszerűsödik. Ha pl. a szögek derékszögek — ortorombos rendszerben — mindössze

$$Q_{hkl} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} \qquad (3)$$

marad meg. A Lipson — Hesse-féle grafikus eljárás éppen erre az esetre vonatkozik. Ugyanis, ha képezzük azon Q értékek különbségét, ahol két Miller-index megegyezik, akkor ezek

$$Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_1k_1l_2} = (l_1^2 - l_2^2)c^{*2} \\ Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_2k_1l_1} = (h_1^2 - h_2^2)a^{*2} \qquad (4) \\ Q_{h_1k_1l_1} - Q_{h_1k_2l_1} = (k_1^2 - k_2^2)b^{*2}$$

alakúak. Ha a mért Q értékekből előállított különbségek közül kiválogatjuk a leggyakrabban előfordulókat és úgy csoportosítjuk, hogy az egyes csoportoknak legyen legnagyobb közös osztója, akkor ez a keresett a^{*2}, b^{*2}, illetve c^{*2}. Hasonló megfontolások érvényesek ortorombosnál magasabb szimmetria esetén is. Fontos azonban, hogy (4)-ben a zárójeles mennyiségek nem vehetnek fel minden egész értéket[4].

Monoklin rendszer esetén egy tengely, a monoklin tengely ismerhető fel a különbségek előállításával. Ezt használtuk ki a mangán-ftalát esetén is. A mért Q értékek különbségeit grafikusan állítottuk elő, és az előforduló különbségekből egy olyan sorozat választható ki, melynek van legnagyobb közös osztója. Így megkaptuk b^{*2}-et és az összes $0k0$ típusú vonal indexét. Ezek után előállítottuk a hkl — $0k0$ különbségeket, és így némi próbálgatás után sikerült megtalálni a $h0l$ típusú vonalakat. Ezekből szerkeszthető olyan a^* c^* reciprok rács sík, melyből az indexek és a β^* szög közelítő értéke leolvasható.

A grafikusan kapott rácsméreteket a már beindexelt felharmónikusokat is figyelembe véve, pontosabban kiszámítottuk. Ezek értéke a következő:

$$\left.\begin{aligned} a &= 4{,}436 \pm 0{,}010\ \text{Å} \\ b &= 13{,}690 \pm 0{,}020\ \text{Å} \\ c &= 5{,}720 \pm 0{,}002\ \text{Å} \\ \beta &= 108°27' \pm 10' \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Ezek alapján számítással is előállítottuk az összes lehetséges Q_{hkl} értékeket. A mért és számított Q_{hkl} értékeket az 1. táblázat tartalmazza. A mért és számított Q_{hkl} értékek közötti eltéréseket az 1. ábra szemlélteti. Látható, hogy a maximális eltérés $3{,}7 \cdot 10^{-4}$.

Vizsgáljuk most meg, hogy az a tény, hogy a mért és számított Q_{hkl} értékek között az eltérés viszonylag kicsi, elegendő bizonyíték-e ahhoz, hogy biztosan helyes az (5) alatt megadott elemi cella.

* Az I. Röntgendiffrakciós Konferencián elhangzott előadás.

[1] *E. Lendvay :* Tungsram Techn. Mitt., megjelenés alatt.

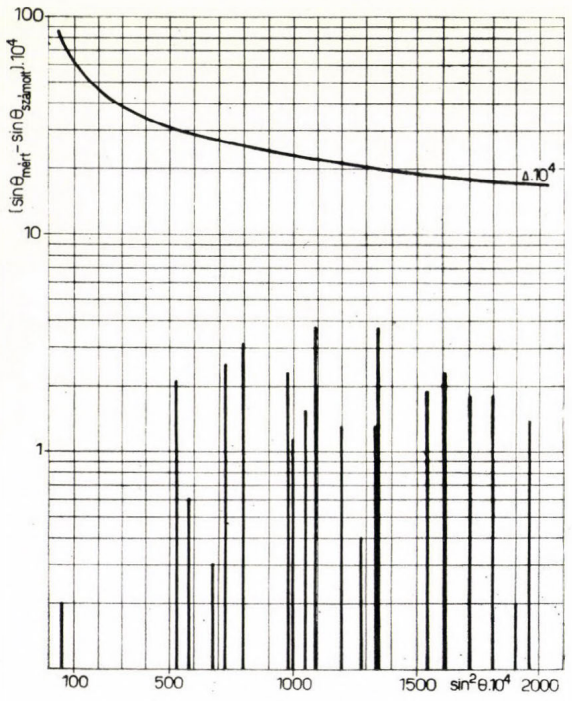
[2] *R. Hesse :* Acta Cryst., *1.* 200. 1948.

[3] *H. Lipson :* Acta Cryst., *2.* 43. 1949.

[4] *L. Zsoldos :* Acta Cryst., *16.* 572. 1963.

1. táblázat

Sz.	*hkl*	$\sin^2\Theta_{mért}\cdot 10^4$	$\sin^2\Theta_{szám}\cdot 10^4$	$\Delta\cdot 10^4$
1.	010	49,9	50,1	0,2
2.	020	200,4	200,4	0,
3.	011	377,1	377,2	0,1
4.	021	487,6	487,5	0,1
5.	101 110	527,2	529,8 520,4	2,1
6.	111	579,3	579,9	0,6
7.	120	678,0	677,7	0,3
8.	121	732,7	730,2	2,5
9.	040	804,7	801,6	3,1
10.	131	978,4	980,7	2,3
11.	101	997,9	999,0	1,1
12.	111	1047,6	1049,1	1,5
13.	041	1092,4	1088,7	3,7
14.	002	1148,3	1148,4	0,1
15.	112	1205,3	1206,6	1,3
16.	140	1279,3	1278,9	0,4
17.	141	1333,7	1331,4	1,3
18.	022	1352,5	1348,8	3,7
19.	051	1541,5	1539,6	1,9
20.	032	1607,6	1599,3	2,3
21.	060 141	1801,8	1803,6 1800,6	1,8
22.	200	1909,0	1909,2	0,2
23.	042	1961,4	1960,0	1,4



1. ábra

A tapasztalat szerint a megjelenő vonalak száma sokkal, néha egy nagyságrenddel kisebb az elméletileg kiszámítható, várható vonalak számánál. Ezek az utóbbiak nagy számuknál fogva sűrűn helyezkednek el, és így fennáll az a lehetőség, hogy a mért és számított vonalak között az egyezés csupán látszólagos, mert a szomszédos vonalak olyan közel vannak, hogy mindig található a kísérletileg mért vonalhoz olyan számított érték, mely azt eléggé megközelíti. Ez a veszély különösen nagy elemi cella méreteknél jelentős.

Egy adott rendszerbeli elemi cellát választva változtassuk paramétereit úgy, hogy a Bravais-rácstípusa és a térfogata állandó maradjon. Eközben természetesen az elméletileg megjelenő vonalak közötti intervallumok is változnak. *De Wolff*[5] szerint az átlagos intervallumhossz valamely $Q_i = \sin^2\Theta$ hely környezetében

$$2\Delta = V^*\left(\frac{3}{2}C_0\sqrt{Q_i} + C_1Q_{100} + C_2Q_{010} + C_3Q_{001}\right)_0^{-1} \quad (6)$$

ahol C_0, C_1, C_2, C_3 a Bravais-rácsra jellemző állandók, melyeket *de Wolff*[5] táblázatban megadott, V^* a reciprok cellatérfogat. A mi esetünkben monoklin rendszerben

$$C_0 = 1{,}047$$
$$C_2 = 0{,}786$$
$$C_1 = C_3 = 0$$

A mért és számított Q értékek közötti átlagos eltérés nyilván az intervallumhossz fele. (Ekvidisztans intervallum esetén maximálisan az intervallumhossz fele.) Tehát a mangán-ftalát monoklin elemi cellája esetében (5) alapján

$$Q_{100} = 0{,}04773$$
$$Q_{010} = 0{,}00501$$
$$Q_{001} = 0{,}02871$$

A várható átlagos eltérés tehát (6) alapján

$$\Delta = \frac{0{,}00128}{1{,}5705\sqrt{Q_i} + 0{,}05564}$$

Ha ez az érték akkora, vagy nem sokkal nagyobb, mint a mért és számított Q_{hkl} értékek közötti eltérés, ez azt jelenti, hogy a mért és számított Q_{hkl} értékek közötti egyezésből nem vonhatunk le semmiféle következtetést. De ha pl. a mérési hiba és ezzel együtt a tapasztalt eltérések nem nagyobbak, mint a számított Δ érték 10%-a, ez közelítőleg azt jelenti, hogy egyetlen vonal $0{,}1 = 10^{-1}$ valószínűséggel kerül valamely számított Q_{hkl} értékkel egyezésbe. Így, ha a feltételezett és a valódi elemi cella nem lenne egymással korrelációban, annak, hogy ez az adott hibával egyidejűleg húsz vonalra teljesüljön, egymástól független valószínűségek összeszorzódása miatt mindössze 10^{-20} valószínűsége van.

A mangán-ftalát adott monoklin elemi cellája esetén az 1. ábrán látható, hogy a Δ több, mint egy nagyságrenddel nagyobb a mért és számított Q_{hkl} értékek közötti eltéréseknél, ezért az (5) alatt megadott elemicella-adatok kielégítően megbízhatók.

Összefoglalás

A por alakú mangán-ftalátról készült röntgendiffrakciós felvételt a Lipson—Hesse-féle grafikus eljáráson alapuló módszerrel indexeltük be. A rácsparamétereket grafikusan határoztuk meg. *De Wolff* valószínűségi meggondolásai szerint megvizsgáltuk a kapott elemi cella megbízhatóságát és azt találtuk, hogy elemi cellánk hibája a megengedett eltérésen belül van.

[5] *P. M. de Wolff:* Acta Cryst., *14*. 579. 1961.

Über die Gitterkonstanten des Manganphtalats. *É. Zsoldos*

Die röntgenographischen Pulveraufnahmen des pulverförmigen organischen Manganphtalats wurden mit der Methode auf Grund des Lipson—Hesseschen graphischen Verfahrens indiziert. Die Gitterkonstanten wurden graphisch bestimmt. Laut de *Wolffs* Wahrscheinlichkeitsüberlegungen untersuchten wir die Verläßlichkeit der so bestimmten Elementarzelle und fanden die Ungenauigkeit unserer Elementarzelle unter der zugelassenen Fehlergrenze.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai Kutató Intézete.

Érkezett: 1963. II. 22.

A kapszantin és a kapszorubin lúgos hidrolízise hidroxil-amin jelenlétében

SZABÓ DEZSŐ és SZABOLCS JÓZSEF

Ismertes, hogy az α—β-helyzetben telítetlen ketonok, illetve aldehidek erős lúg hatására a kettős kötés mentén hidrolízis révén felhasadnak[1]. E hasítás azonban részint egyensúly beállása miatt, részint az alkalmazott erős alkáliák gyantásító hatása folytán többnyire rossz termeléssel megy végbe.

Mindazonáltal ezt a módszert alkalmazta pl. *Zechmeister* és *Cholnoky* a kapszantin szerkezetének vizsgálatánál,[2] amikor is 6% kálium-hidroxidot tartalmazó 20%-os vizes metanolban, zárt bombacsőben történő 3 napos hidrolízis után 16%-os termeléssel tudtak β-citraurint kipreparálni.

Lényegileg hasonló eredményt ért el *C. K. Warren* és *B. C. L. Weedon* is a kapszorubin esetében[3]. 10%-os termeléssel krocetindialdehidet nyertek lúgos hidrolízissel.

A kapszantin további vizsgálata során azt észleltük, hogy számított mennyiségű, szabad hidroxil-amin jelenlétében 1,5% kálium-hidroxidot tartalmazó 96%-os alkoholban oldott kapszantin nyitott rendszerben melegítve, már egy óra alatt gyakorlatilag teljes mértékben elhasadt, számottevő gyantásodás nélkül. Ilyenkor csaknem kvantitatív termeléssel β-citraurin-oximot nyertünk.

E módszer alkalmazhatóságát igazolni tudtuk a kapszorubin esetében is, amikor ugyanilyen enyhe körülmények között a krocetin-dialdoximot nyertük, szintén közel 70%-os termeléssel. Összehasonlításul közöljük a kapszorubin lúgos hidrolízisének adatait hidroxil-amin jelenléte nélkül. Ilyenkor a krocetin-dialdehid képződése jóval kisebb termeléssel következik be.

Hasonló eredményt értünk el a kapszanton esetében is.

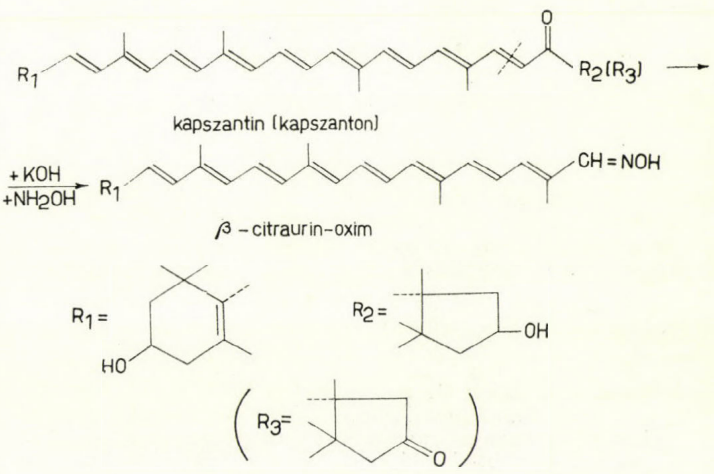
Mindhárom esetben tehát a molekulában levő karbonilcsoporthoz α—β-helyzetű kettős kötés felhasadása következett be az egyidejűleg képződött új aldehid oximmá alakulása mellett.

Az enyhe és teljes mértékben végbemenő hidrolízis oka abban keresendő, hogy a hidroxil-amin a hidrolízis révén képződött új aldehiddel azonnal reagál, azt az egyensúlyból kivonja, és így az egyensúlyt a hidrolízis irányába tolja el.

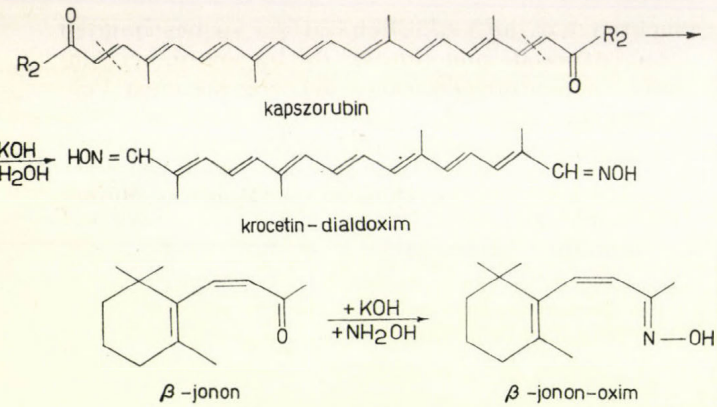
Érdekes az a megfigyelés, hogy olyan α—β-helyzetben telítetlen oxovegyületek esetén, ahol az oximképződés magán az eredeti aldehiden vagy ketonon bekövetkezik, az oxim már lúgos hidrolízisre nem képes. Így pl. a kapszantin lúgos hidrolízise során nyert β-citraurin-oxim — noha ugyancsak tartalmaz kettős kötést az oximálódott karbonilcsoporthoz α—β-helyzetben — tovább már nem hasad. Ugyanígy a β-jonon hasonló körülmények között csak β-jonon-oximot szolgáltat.

A kapszantin, a kapszanton és a kapszorubin karbonilcsoportjai ezzel szemben térbeli gátoltság folytán karbonilreagensekkel nem képeznek származékokat, ami viszont lehetővé teszi a hidrolízis bekövetkeztét.

A fentieket az alábbi formulákkal szemléltethetjük:



[1] *R. E. Meyer:* Helv. Chim. Acta, *18.* 461. 1935.
[2] *L. Zechmeister* und *L. Cholnoky:* Ann. Chemie, *530.* 291. 1937.
[3] *C. K. Warren* and *B. C. L. Weedon:* J. Chem. Soc., *1958.* 3985.



Kísérleti rész

A kapszantin lúgos hidrolízise

213 mg kapszantin (op.: 175 C°) 10 ml piridinnel készült oldatát elegyítettük 15 ml 96%-os alkoholban oldott 210 mg kálium-hidroxiddal, illetve 2 g hidroxil-amin-foszfátból vákuumdesztillációval nyert szabad hidroxil-aminnal. Főztük egy órán át visszafolyó hűtő alatt. Ilyenkor az oldat eredeti vörös színe barnává halványodik. Lehűlés után az oldott anyagokat éterbe átvíve, az éteres oldatot lúgmentesre mostuk, majd nátrium-szulfátos szárítás után bepároltuk. A maradékot benzollal feloldva, kalcium-karbonát-oszlopon kromatografáltuk.

A kromatogram a következő képet mutatta:

a) 10 mm piszkossárga réteg
b) 15 mm sárga ,,
c) 20 mm sárga ,,
d) 50 mm halványsárga ,,
e) 60 mm sötétsárga ,,
f) 20 mm narancssárga ,,

Az egyes rétegeket különvágva eluáltuk. A feldolgozás a következő eredményre vezetett:

a) Bepárolva olajos maradékot nyertünk. Az anyag benzolos oldata nem mutatott észlelhető spektrumot. Az anyag további vizsgálatától ezért eltekintettünk.

b) A bepárlási maradék olajos volt, amely metanol—benzolból sem kristályosodott. Abszorpciós maximumok benzolos oldatban: 460, 434 mμ. Ez utóbbi adat mutatja, hogy valószínűleg definiálhatatlan lebomlási termékkel állunk szemben.

c) Bepárlás után kristályos maradékot kaptunk (18 mg). Metanol—vízből átkristályosítva, az op.: 182 C°. Az anyag abszorpciós maximumai benzolban: 485 és 457 mμ.

Az anyag némileg szennyezett β-citraurin-oxim.

d) Feldolgozásánál nagyon kevés anyagot kaptunk. Abszorpciós maximumok benzolban: 486, 452 mμ. Ennek alapján ez az anyag is β-citraurin-oximnak látszik.

e) Az anyag bepárlás után kristályos maradékként volt kinyerhető (92 mg). Metanolból kristályosítva, op.: 187 C° (korr.). Az anyag autentikus β-citraurin-oximmal nem adott olvadáspont-depressziót.

Abszorpciós maximumok:

	nyert anyag:	irodalmi adatok:[2]
CS_2	503, 472 mμ	505, 473 mμ
Benzin	471, 450 mμ	474, 444 mμ
C_6H_6	485, 457 mμ	487, 456 mμ
C_2H_5OH	474, 444 mμ	476, 444 mμ
n-Hexán	474, 451 mμ	473, 443 mμ

Analízis ($C_{30}H_{41}O_2N$, 447,67):
Számított: C: 80,49%, H: 9,23%, N: 3,13%
Talált: C: 80,41%, H: 9,11%, N: 3,12%

Ez az anyag tehát tiszta β-citraurin-oxim.

f) A fentiekhez hasonló módon eljárva, itt is végül kristályos anyagot nyertünk (30 mg), melynek olvadáspontja, keverék-olvadáspontja és abszorpciós maximumai megegyeztek a β-citraurin-oxim hasonló adataival.

A reakció során képződött β-citraurin-oxim tehát izomerizálódott. Innen ered az, hogy a kromatogramban ez az anyag a c), d), e) és f) csíkokra oszlott szét, azonban kristályosodás során mindig ugyanaz az anyag válik ki.

Végül is tehát összesen 146 mg β-citraurin-oximot nyertünk, ami 90%-os termelésnek felel meg.

A kapszanton lúgos hidrolízise

50 mg kapszantont 50 ml 96%-os alkoholban 1 g kálium-hidroxiddal és 0,65 g hidroxil-amin-hidroklorid kevés vízzel készült 5%-os oldatával vízfürdőn, nitrogénáramban 2 órán át főztünk visszafolyással.

A bepárolt anyag 30% benzollal készült benzines oldatát kimosás és szárítás után kalcium-karbonát-oszlopon kromatografáltuk. A kromatogram a következő képet mutatta:

2 mm rózsaszínű réteg
3 mm sárga ,,
5 mm ciklámenszínű ,,
a) 5 mm citromsárga ,,
b) 5 mm citromsárga ,,
c) 80 mm citromsárga ,,

A három utolsó csíkot külön-külön feldolgoztuk. Az abszorpciós maximumok benzolban:

a) 482, 451 mμ
b) 480, 449 mμ
c) 487, 455 mμ

CS_2-ban: 505, 473 mμ.

Az a) és a b) csíkban foglalt anyag mennyisége rendkívül csekélynek bizonyult, ezért ezek további vizsgálatától eltekintettünk. A c) anyagot metanolból kristályosítva, op.: 166 C°. (Nyerstermék: 18 mg.)

Analízis ($C_{30}H_{41}O_2N$, 477,67):
Számított N: 3,13%
Talált N: 3,16%

Ez az anyag tehát nem teljesen tiszta β-citraurin-oxim.

A kapszorubin lúgos hidrolízise

A) *Hidroxil-amin jelenléte nélkül (Zechmeister* és *Cholnoky* 1937-ben végzett kísérlete alapján)

230 mg kapszorubin 100 ml etanollal készült oldatát elegyítettük 5 g kálium-hidroxid 60 ml vízzel készült oldatával. A bombacsőbe forrasztott keveréket 2 napon át 75 C°-on tartottuk. Felbontás után a cső tartalmát benzol—éter (1 : 1) keverékébe vittük át, majd kimosás, szárítás és bepárlás után a maradékot benzolban oldottuk. Kalcium-karbonát-oszlopon (6 cső; 50 × 200 mm) benzol—petroléter (1 : 1) keverékével fejlesztve, a kromatogram a következő képet mutatta:

	Réteg:	Abszorpciós maximumok benzolban:
	5 mm barna	
	1 mm vörös	
	1 mm vörösbarna	
a)	10 mm ciklámenvörös	524, 489, (456) mμ
	5 mm sárga	
	5 mm narancssárga	497, 465 mμ
b)	10 mm vörös	501, 469 mμ
	több hajszálvékony sárga és vörös	
	3 mm barnásvörös	498, 468 mμ
	3 mm ciklámenvörös	
c)	10 mm citromsárga	476, 446, (419) mμ

Az a)-ból elúció és szokásos feldolgozás után metanolos átkristályosítással visszanyertünk 40 mg változatlan kapszorubint.

A b)-ből kinyertünk 24 mg anyagot, melyet nem sikerült azonosítani.

A c)-ből nyert anyagot alumínium-oxidon benzollal újra kromatografálva és szokásos módon feldolgozva, 70%-os vizes metanolból kétszeri átkristályosítás után kinyertünk 14 mg, tűs kristályokból álló anyagot. Op.: 191 C°.

Analízis ($C_{22}H_{24}O_2$, 296,39):
Számított: C: 81,04%, H: 8,16%
Talált: C: 80,93%, H: 8,09%

B) *Hidroxil-amin jelenlétében*

20 mg kapszorubint 2 ml piridines oldatban elegyítettünk 130 mg hidroxil-amin és 350 mg kálium-hidroxid 20 ml 96%-os etanolos oldatával.

A további eljárás azonos a kapszantinnál már leírttal. A kapott nyersterméket kalcium-karbonát-oszlopon benzollal kromatografálva, a kromatogram egyetlen feldolgozható sárga színű csíkjából származó anyagot (krocetin-dialdoxim) *R. Kuhn* és *Chr. Grundmann*[4] szerint ecetsavanhidriddel krocetin-dinitrillé és ezt külön izolálás nélkül etanolos kálium-hidroxid-oldattal krocetinné alakítottuk (8 mg nyerstermék; termelés 80%), melynek spektrális adatai jól egyeznek az irodalmi adatokkal:

Abszorpciós maximumok:

vizsgált anyag:	irodalmi adatok:[5]
$CHCl_3$: 462, 434 mμ	463, 434,5 mμ
CS_2 : 481, 453 mμ	482, 453 mμ

Kísérlet a β-jonon lúgos hidrolízisére

0,5 g kereskedelmi β-jononT oldottunk 100 ml 96%-os alkoholban, amely már tartalmazott 0,5 g hidroxil-amint és 1 g kálium-hidroxidot. Visszafolyással főztük 2 órán át. Lehűlés után az elegyet azonnal 1 g 2,4-dinitro-fenil-hidrazin sósavas metanolos oldatával kezeltük, abból a célból, hogy a hidrolízis bekövetkezte esetén a β-ciklocitrál és az aceton 2,4-dinitro-fenil-hidrazonja egymás mellett képződjék. A dinitro-fenil-hidrazont átvittük benzolba, és kimosás után alumínium-oxid—talkum (1 : 1) keverékén kromatografáltuk.

A kromatogramban lényegileg két réteg volt található: egy 30 mm-es sötétbarna és egy 80 mm-es sötétsárga. A felső a feldolgozás során változatlan 2,4-dinitro-fenil-hidrazinnak bizonyult.

[4] *R. Kuhn* und *Chr. Grundmann :* Ber., *65.* 1880. 1932.
[5] *P. Karrer* und *E. Jucker :* Carotinoide, Verl. Birkhäuser, Basel, 1948. 285. o.

Az alsó csíkból kinyert dinitro-fenil-hidrazont etanolból átkristályosítva az op.: 128 C°. Keverék-op. autentikus β-jonon-2,4-dinitro-fenil-hidrazonnal: 128 C°.

Analízis ($C_{19}H_{24}O_4N_4$, 372,4):
Számított N: 15,04%
Talált N: 15,09%

Köszönetet mondunk *Cholnoky László* professzor úrnak, aki munkánkat kezdeményezte és tanácsaival segítette.

Összefoglalás

Oxocsoporthoz α—β-helyzetben levő kettős kötésnek az irodalomból már ismert lúgos hasítását vizsgáltuk erre alkalmas karotinoidok esetén, szabad hidroxil-amin jelenléte mellett. Ilyenkor gyakorlatilag kvantitative és igen enyhe körülmények között rövid idő alatt lezajlik a hidrolízis. Oximálódó aldehidek, illetve ketonok tapasztalataink szerint ilyen módon nem hasíthatók.

Die alkalische Hydrolyse einiger Karotinoide in Gegenwart von Hydroxilamin. *D. Szabó* und *J. Szabolcs*

Es wurde die aus der Literatur schon bekannte alkalische Aufspaltung der zu einer Oxogruppe in α—β-Stellung sich befindlichen Olefinbindung in Gegenwart von Hydroxylamin im Falle einiger Karotinoide untersucht. In solchen Fällen geht die Hydrolyse unter milden Umständen rasch und praktisch quantitativ vor sich. Aldehyde und Ketone, die unter solchen Umständen sich oximieren, können nach unseren Erfahrungen in solcher Weise nicht gespaltet werden.

Pécs, Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézete.
Érkezett: 1963. III. 4.

Közelítő eljárás folyadékok kritikus térfogatának kiszámítására

MÓRITZ PÉTER

Egy korábbi dolgozatban eljárást közöltem folyadékok kritikus nyomásának közelítő kiszámítására[1]. Ennek a számítási eljárásnak a módosításával lehetővé válik folyadékok V_k kritikus térfogatának egyszerű és mégis kielégítő pontosságú kiszámítása.

Folyadékok kritikus térfogatának kiszámítására több általánosan elterjedt módszert ismerünk. Ezeknek a módszereknek egy része az abszolút zérusponton, az olvadásponton, a redukált hőmérséklet 0,6 értékénél és a normális forrásponton mért V_0, V_m, $V_{0,6}$ és V_f móltérfogatot használja fel a kritikus térfogat kiszámítására. Így *Herz*,[2] illetve *Ferguson* és *Kennedy*[3] szerint a kritikus térfogatra a Guldberg—Guye-szabályhoz némileg hasonló

$$V_k/V_f = \text{konst.}$$
$$V_k/V_{0,6} = \text{konst.}$$

összefüggés érvényes. *Porlezza*[4] szerint viszont $V_0 + V_m + V_f = V_k$. Ez az ún. négy térfogat szabálya.

A kritikus térfogat kiszámítására szolgáló közelítő módszerek másik része atom- és kötésinkrementumokból való összeadással operál, vagy inkrementumokból felépíthető mennyiségekből indul ki. Így *Schuster*,[5] *Riedel*,[6] *Lydersen*[7] és *Bakos*[8] szerint a kritikus térfogat atom-, csoport- és kötésinkrementumokból számítható ki.

A kritikus térfogat más módszerek szerint közvetve számítható ki atom- és kötésinkrementumokból. Így *Thodos*[9] szerint a kritikus térfogat

[1] *Móritz P. :* Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl., *8.* 115. 1956.
[2] *Herz :* Z. anorg. Chem,. *115.* 237. 1921.
[3] *Ferguson, Kennedy :* Trans. Faraday Soc., *31.* 1000. 1935.
[4] *Porlezza :* Nuov. Cim., *25.* 305. 1923.
[5] *F. Schuster :* Z. Elektrochem., *32.* 191. 1926.
[6] *L. Riedel :* Chem. Ing. Technik, *1954.* 83.
[7] *A. L. Lydersen :* Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions. College of Engineering. The University of Wisconsin. Engineering Experiment Station. Report No. 3. Madison, Wisconsin, 1955.
[8] *Bakos M. :* Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl., *9.* 313. 1957.
[9] *G. Thodos :* A. I. Ch. E. Journal, *1.* 165. 168. 1955.; *2.* 508. 1956.; *3.* 428. 1957.

a van der Waals-féle állapotegyenlet (1. pl.[10]) térfogatkorrekciójával, amely *van Laar*[11] szerint additív mennyiség, egyenesen arányos.

Sugden,[12] *Herzog*,[13] illetve *Bakos*[8] szerint a kritikus térfogat a p parachor, illetve az $\overline{R}$ mólrefrakció lineáris függvénye. *Redding* és *Meissner* általánosan használt összefüggése szerint[14]

$$V_k = (0{,}377 \cdot \overline{P} + 14{,}0)^{1{,}25}$$

Meissner szerint viszont[15]

$$V_k = 0{,}55\,(1{,}5 \cdot \overline{P} + 9 - 4{,}34 \cdot \overline{R})^{1{,}15}$$

A kritikus térfogat kiszámítására szolgáló közelítő összefüggések harmadik csoportjához tartozó összefüggések alkalmazása feltételezi a T_k kritikus hőmérséklet és a p_k kritikus nyomás, valamint a parachor ismeretét is.

Így *Herzog*[13] szerint

$$V_k = C \cdot \overline{P} \cdot p_k^{-0{,}25} = C' \cdot \overline{P}^{1{,}2} T_k^{-0{,}3}$$

ahol C és C' állandók. A Boyle—Mariotte—Gay-Lussac-féle egyesített gáztörvény, a van der Waals-féle állapotegyenlet, illetve *Wohl*[16] szerint

$$\frac{p_k V_k}{T_k} = \text{konst.}$$

A felsorolt összefüggések közül azok, amelyek feltételezik a kritikus térfogat additivitását, csak erősen közelítő jellegűek, javított alakjukban[6, 7, 8] pedig terjedelmes inkrementumtáblázattal dolgoznak. A más fizikai mennyiségek közbejöttével való számolás hátránya az, hogy ezeket a mennyiségeket gyakran szintén közelítő módszerekkel számítjuk ki, és így a hibák halmozódása révén a kritikus térfogat számított értéke pontatlan lehet.

Célszerűbbnek látszott ezért olyan kevés empirikus állandót tartalmazó nem túlságosan bonyolult összefüggést keresni, amely mégis kielégítően pontos. Mivel homológ sorokban a kritikus térfogat szigorúan véve nem additív és *Bakos* szerint a szénatomszám közelítőleg másodfokú függvénye, megkíséreltem ennek általánosításaként a kritikus térfogat és a szénatomszám összefüggését előre nem rögzített kitevőjű hatványfüggvénnyel megközelíteni. Más szóval összefüggést kerestem a kritikus térfogat logaritmusa és a szénatomszám logaritmusa között. Az ilyen típusú összefüggések legáltalánosabb alakját vizsgálva a

$$\log V_k = a \cdot \log (n + b) + c \qquad (1)$$

összefüggés állandóinak meghatározását és az (1) egyenlettel elérhető pontosság megvizsgálását tűztem ki célul. (1) összefüggés b állandóját úgy határoztam meg, hogy helyébe különböző egész számokat helyettesítve, az összetartozó kritikus térfogat- és szénatomszám-érték logaritmusát grafikusan ábrázoltam és megvizsgáltam, hogy az összetartozó pontok b mely értékénél esnek egy egyenesre. b meghatározása után a és c értékét az átlagok módszerével (1. pl.[17]) számítottam ki. A leghelyesebb mindenesetre az lett volna, ha az ismertetett módszerrel meghatározott b értéket közelítő értéknek tekintettem volna és pontos értékét ebből a legkisebb négyzetek módszerének a nemlineáris összefüggés esetére alkalmazott alakjával[18] határoztam meg. Figyelembe véve azonban a mérési adatok pontosságát és a különféle forrásokból származó adatok egymástól való eltérését, ez a számítás feleslegesnek látszott.

A kritikus térfogat, logaritmusa az egyes vegyülettípusoknál az alábbi képletekkel számítható ki:

n-paraffinok: $\log V_k = 1{,}2974 \log (n + 2) + 1{,}3912$
cikloparaffinok: $\log V_k = 1{,}3041 \log (n + 2) + 1{,}3131$
n-alkil-benzolok: $\log V_k = 2{,}235 \log (n + 6) + 0{,}0192$
alifás n-alkoholok: $\log V_k = 1{,}2068 \log (n + 2) + 1{,}4961$
észterek: $\log V_k = 1{,}2589 \log (n + 2) + 1{,}4775$

1. táblázat

	V_k, ml/g-mól		δ ml/g-mól	%
	mért	számított		
Metán	99,0	102,3	+3,3	3,3
Etán	148	148,7	+0,7	0,5
Propán	200	198,6	—1,4	0,7
n-Bután	255	251,7	—3,3	1,3
n-Pentán	311	307,3	—3,7	1,2
n-Hexán	368	365,6	—2,4	0,7
n-Heptán	426	425,8	—0,2	0,0
n-Oktán	490	487,2	—2,8	0,6
n-Nonán	552,7	552,5	—0,2	0,0
n-Dekán	618,6	618,6	±0,0	0,0
n-Undekán	683,1[19]	687,1	+4,0	0,6
n-Dodekán	755,3[19]	755,1	+0,1	0,0
Ciklobután	214*	212,7	—1,3	0,6
Ciklopentán	260	260,1	+0,1	0,0
Ciklohexán	308	309,6	+1,6	0,5
Cikloheptán	362	361,0	—1,0	0,3
Ciklooktán	414*	414,2	+0,2	0,0
Ciklononán	468*	469,0	+1,0	0,2
Benzol	260	262,3	+0,3	0,1
Toluol	316,3[20]	313,3	—3,0	1,0
Etil-benzol	374	369,5	—4,5	1,2
n-Propil-benzol	430	430,7	+0,7	0,2
n-Butil-benzol	498	497,1	—0,9	0,2
Metanol	118	118,0	±0,0	0,0
Etanol	167	167,0	±0,0	0,0
n-Propanol	220	218,6	—1,4	0,7
n-Butanol	270,7*	272,4	+1,7	0,6
Metil-formiát	172	173,9	+1,9	1,1
Metil-acetát	228	227,4	—0,6	0,3
Etil-formiát	229	227,4	—1,6	0,7
Metil-propionát	281,7	285,3	+3,6	1,3
Etil-acetát	286	285,3	—0,7	0,2
Propil-formiát	285	285,3	+0,3	0,1
Metil-n-butirát	340	347,3	+7,3	2,1
Etil-propionát	352,5	347,3	—5,2	1,5
Propil-acetát	345	347,3	+2,3	0,7
Etil-n-butirát	420,9	413,0	—7,9	1,9
Metil-n-valerát	416,3	413,0	—3,3	0,8

* Más közelítő eljárással számított érték.

[10] *Erdey-Grúz T.* és *Schay G.*: Elméleti fizikai kémia, II. kiad. Tankönyvkiadó, Budapest, 1955. I. 439. o.

[11] *J. J. van Laar*: J. Chim. Phys., *14*. 3. 1916.

[12] *G. W. Thomson*: Determination of Vapor Pressure. *Weissberger*: Physical Methods in Organic Chemistry. Interscience, New York, 1949. I. 237. o.

[13] *R. Herzog*: Ind. Eng. Chem., *36*. 997. 1944.

[14] *H. P. Meissner* and *E. M. Redding*: Ind. Eng. Chem., *34*. 521. 1942.

[15] *H. P. Meissner*: Chem. Eng. Progress, *54*. 149. 1949.

[16] *A. Wohl*: Z. physic. Chem., *87*. 1. 1914.

[17] *Erdey-Grúz T.* és *Proszt J.*: Fizikai-kémiai praktikum. VII. kiad. Tankönyvkiadó, Budapest, 1955. 21. o.

[18] *Ja, Sz. Bjezikovics*: Közelítő számítások. Tankönyvkiadó, Budapest. 1952. 194. o.

[19] *A. Boas*: Ind. Eng. Chem., *40*. 2202. 1948.

[20] *J. Timmermans*: Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier, New York, 1950.

Az 1. táblázatban bemutattam a már felsorolt vegyülettípusoknál az ily módon számított és mért kritikus térfogat értékeket és ezek egymástól való δ eltérését. A mért kritikus térfogat értékek általában *Bakos* összeállításából[8] származnak.

A számított és mért értékek egymástól való eltérése általában nem haladja meg a mérési hibákat vagy legalábbis a különböző szerzők által közölt értékek egymástól való eltérését. A 38 vegyület adataiból számított eltérések átlaga 2,0 ml/gmól vagyis 0,66%, ami kedvezőnek mondható, mert pl. *Bakos* módszerével az 1. táblázatban felsorolt vegyületek kritikus térfogata kb. 1,4%-os átlagos hibával számítható ki.

Köszönetet mondok *Proszt János* egyetemi tanár, akadémiai lev. tagnak szíves érdeklődéséért és munkám támogatásáért.

Összefoglalás

A kritikus nyomás logaritmusa a n-paraffinok, cikloparaffinok, n-alkil-benzolok, alifás n-alkoholok és észterek homológ sorában a szénatomszámból (1) típusú összefüggésekkel számítható ki.

On the approximate calculation of critical volumes of liquids. *P. Móritz*

The logarithmic values of critical volumes (V_k) in the homologous series of n-paraffins, cycloparaffins, n-alkylbenzenes, aliphatic n-alcohols and esters can be calculated from the number of carbon atoms (n) by equations of type:

$$\log V_k = a \cdot \log (n + b) + c$$

where a, b and c are constants.

Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. III. 15.*

*A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei című folyóirat szerkesztőségének 1960. X. 24-én beküldve. A közlemények profilváltozása miatt jelenik meg a Magyar Kémiai Folyóiratban.

Könyvismertetés

Erdey-Grúz Tibor: Anyag és mozgás. Adalékok a kémiai jelenségek dialektikájához. Társadalomtudományi Kismonográfiák, 2. Akadémiai Kiadó, Budapest 1962. 193 oldal

*Erdey-Grúz Tibor*nak a Társadalomtudományi Kismonográfiák című sorozatban megjelent könyve néhány, már korábban is megjelent írását juttatta el a kémia és a filozófia kapcsolatai iránt érdeklődő olvasókhoz. A könyv öt fejezetből áll: I. Az anyag és a mozgás egységéről; II. Az anyagfajták és mozgásformák; a folyamatok iránya; III. Az ellentétek küzdelme és egysége; IV. A mennyiségi változások átmenete minőségibe; V. A kölcsönhatások törvénye. A fejezetek elején a szerző ismerteti a dialektikus materializmus által kifejtett általános törvényszerűségeket, majd fizikai és kémiai jelenségek, folyamatok elemzése során megmutatja, hogyan érvényesülnek az ismertetett általános törvényszerűségek az anyagi világ speciális, a kémia és a fizika által vizsgált területén. A dialektikus materializmus által feltárt legáltalánosabb törvényszerűségek ismertetésével párhuzamosan a természettudomány legalapvetőbb filozófiai kérdéseiben is állást foglal a szerző.

A mű legnagyobb pozitívuma, hogy a szerző ezekre az ismeretekre támaszkodva vizsgálja a kémia és fizika jelenségeit és ezért el tudja választani a természettudományos tényeket és a belőlük levont szaktudományos következtetéseket azok hamis, idealista filozófiai interpretációjától.

A helyes tudományos filozófiai ismeretek segítették a szerzőt abban is, hogy felismerve egy régebbi nézetének idealista jellegét, szembeforduljon vele, és helyesen foglaljon állást szaktudományának egyik, filozófiailag igen jelentős problémájában, a tömeg és az energia kapcsolatának problémájában. Ismeretes *W. Ostwald*nak, „az igen nagy vegyésznek és igen zavaros fejű filozófusnak" az e kérdéssel kapcsolatban kifejtett nézete, mely szerint a világnak két külön lényege van, az anyag és az energia, s az energiára minden jelenséget vissza lehet vezetni. Ezeket a nézeteket, mint a ‚fizikai" idealizmus egyik formáját, az energetizmust, *Lenin* a „Materializmus és empiriokriticizmus" című művében megsemmisítő bírálat alá vetette, s kimutatta idealista tartalmukat.

Az *Einstein* által kifejtett, a tömeg és az energia ekvivalenciáját kifejező $\Delta E = c^2 \cdot \Delta m$ összefüggést az energetisták úgy értelmezik, hogy anyag alakul át energiává, illetve fordítva. Ez a felfogás azonban oda vezet, hogy végső soron anyagtól függetlenül is létezik mozgás, és ha ezt egyszer elfogadtuk, akkor — ahogyan *Lenin* rámutat — már csak egy lépés kell annak a kimondásához hogy anyagtól független *gondolkodás*, azaz önálló szellemi szubsztancia is létezik. Az ekvivalenciaelv valójában arra mutat rá, amint azt a szerző helyesen kifejti, hogy „bármely anyagi objektum (makroszkopikus test, atom, elemi részecske, mező) csak úgy adhat át energiát egy másik objektumnak, hogy egyúttal megfelelő mennyiségű tömeget is átad" (46. o.).

A modern energetizmus egyik érvként azokra a folyamatokra is hivatkozik, amelyekben mikrorészecskékből elektromágneses sugárzás jön létre, illetve ennek fordítottja történik. Azt gondolják, hogy ezek a folyamatok az anyagnak energiává vagy energiának anyaggá való átalakulását bizonyítják, holott valójában arról van szó, hogy az anyag csak átalakul az egyik megjelenési formájából egy másik megjelenési formájába, és mindkét formájában rendelkezik tömeggel is, energiával is. Könyvében a szerző elemzi a sugárzással elbomló atommagok, illetve a keletkező atommagból való fotoneltávozás jelenségeit, s helyesen állapítja meg, hogy a magmező — és persze mindenféle fizikai mező is — anyagi, s a „magátalakulások során ... energiával elválaszthatatlan kapcsolatban anyag is elhagyja az atommagot" (49. o.).

Sajnáljuk, hogy néhány filozófiailag fontos kérdésben csak vázlatosan ismerteti felfogását a szerző. Így például a minőség fogalma körül jelentős viták folynak a filozófiai irodalomban, s a szerző álláspontját: „Minőség a dolgok sajátosságainak az az összessége, ami egészüket, belső lényeges meghatározottságukat ... tükrözi vissza" (108. o.) nem indokolja, nem fejti ki. Reméljük, hogy a későbbiekben ezt a problémát részletesebb elemzés alá fogja venni, s ezzel is elősegíti a kérdés helyes megoldását. A minőségnek a szerző által adott meghatározása ugyanis kiegészítésre szorul. Ha például a vegyületek minőségi különbségeit vizsgáljuk, azt kell megállapítanunk, hogy vannak olyan vegyületek, amelyek molekuláiban ugyanazon atomokat találhatjuk, mégis különböznek egymástól minőségükben, mert más a belső elrendeződésük, a struktúrájuk. Fordítva is tapasztalhatjuk ezt, mert azonos struktúra esetén a különböző alkotóelemek szintén minőségi különbséget hoznak létre, ezért *helyesebbnek látszik a minőséget a tárgy alkotóelemeinek és struktúrájának egységeként, az adott tárgy viszonylag állandó, belső meghatározottságaként definiálni.* A kérdés iránt érdeklődők figyelmét felhívjuk a Magyar Filozófiai Szemle 1963. 1. számában megjelent *Holderith J.* és *Magyaródi S.* „A szerves molekulák minőségi meghatározottságának kérdéséhez" című cikkére, mely az itt csak felvetett problémát részletesebben tárgyalja.

Ismeretesek *Engels*nek a mozgás alapformáiról, illetve az anyag mozgásformáiról „A természet dialektikája" című művében kifejtett álláspontja,[1] mely a tudományok adott fejlettségi fokán a természettudományok eredményeinek ragyogó általánosítása volt, és konkréten fogalmazta meg a dialektikus materializmusnak az anyag és a mozgás kölcsönös

[1] *Engels:* A természet dialektikája. Szikra, 1952. 79—95. és 253—266. o.

összefüggéséről szóló alapelvét. Ez az osztályozás azonban, a tudomány újabb eredményei következtében ma már szintén változtatásra szorul. Egyáltalán nem avult el azonban az az alapelv, amelyből *Engels* kiindult!

*Erdey-Grúz Tibor*nak a mozgásformák fejlődési soráról vallott felfogása — vázlatosan — a következő:

1. Ismereteink mai fokán a nukleont és az elektront tartjuk a legegyszerűbb anyagfajtának. Ezekből képződnek az atommagok, amelyekben a *magfizikai* mozgásforma,
2. az atomokban az *atomfizikai* mozgásforma,
3. a molekulákban a *kémiai* mozgásforma uralkodik.
4. Gázok, folyadékok és kristályok változásaira a *molekuláris* mozgásforma a jellemző.
5. A földkéreg kőzeteiben végbemenő folyamatokban dominál a *geológiai* mozgásforma. (A kémiai mozgásformától való megkülönböztetésének jogossága még nem teljesen tisztázott!)
6. Az élők világa felé való továbbfejlődés folyamán létrejönnek a fehérjék, illetve a *biológiai* mozgásformák,
7. majd a tudat, illetve a *társadalmi* mozgásforma.

1958-ban Moszkvában a természettudományok filozófiai problémáiról tartott össz-szövetségi konferencián, amelyen természettudósok és filozófusok is tartottak referátumokat, az egyik előadást *B. M. Kedrov*, a filozófiai tudományok doktora tartotta „Az anyag mozgásformáinak kapcsolata a természetben" címmel. Ebben az előadásban[2] megkísérelte a természetben meglevő mozgásformák rendszerbe sorolását és egymáshoz való kapcsolataik, viszonyaik meghatározását.

A szerző — néhány módosítással — a *Kedrov* által kifejtett álláspontot vallja magáénak, és ezek a módosítások, bár nem változtatják meg alapvetően az eredeti felfogást, mégis előnyére válnak s javítják. Itt is hiányoljuk azonban a szerző álláspontjának részletesebb kifejtését, megindokolását, de bízunk benne, ezt később megjelenő műveiben pótolni fogja.

Véleményünk szerint az alapvető mozgásformák rendszerezésének problémáját — ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy végtelen sok mozgásforma létezik, és ismereteink elmélyülésével, bővülésével, pontosabbá válásával párhuzamosan újabb és újabb anyagfajtákat és a nekik megfelelő mozgásformákat kell az adott rendszerbe besorolni — leghelyesebben az a felfogás[3] oldja meg, mely szerint a mozgás alapformái a következők:

I. Az élettelen anyag mozgása.
II. Az élő anyag mozgása.
III. A társadalmi mozgás.

[2] A modern természettudomány filozófiai problémái. Akadémiai Kiadó, 1952. 248—252. o.

[3] Budapesti Műszaki Egyetem Marxizmus-Leninizmus Tanszéke filozófiai csoportjának munkaközössége: Dialektikus és történelmi materializmus. 2. füzet. Tankönyvkiadó, 1962. 23—24. o.

Az élettelen anyag mozgásformái:

1. Mechanikai mozgás (pl. bolygók keringése).
2. Fizikai (molekuláris) mozgás (pl. halmazállapotváltozások).
3. Kémiai mozgás vagy atommozgás (pl. vegyületek keletkezése és bomlása).
4. Mikrofizikai mozgás (pl. mikrorészecskék vagy mezők állapotváltozásai).

Az élő anyag mozgása az élő egyedek és fajok fejlődési folyamata.

A társadalmi mozgás az emberek gazdasági, politikai, ideológiai tevékenysége.

E felfogás részletes értékelése nem feladatunk, s csak arra kívánunk rámutatni, hogy ez az osztályozás, amely az alapvető mozgásformák előrehaladó fejlődési sorát is felvázolja, az engelsi elv konkrét formába öntését sikeresen végzi el, s reméljük, hogy a szaktudományok a filozófia művelői által történő megvitatása előbbre fogja segíteni a kérdés megoldását.

Összegezve az eddigieket: a maga elé tűzött célt a szerző feltétlenül elérte, könyve az anyag és a mozgás tudományos képének kialakításához jelentősen hozzájárult, s igen sokat tett a haladó magyar természettudósok és filozófusok szövetségének további elmélyítése, megszilárdítása érdekében. Reméljük, hogy dícséretes munkáját és példáját mások is követni fogják!

Lakó László

Beke Béla: Aprításelmélet. Szilikátkémiai monográfiák, IV. Akadémiai Kiadó, 1963. 151 oldal, 57 ábra

Óvatos becslések szerint is évenként többszáz milliárd kWóra energiát használ fel a világ ipara aprításra. E fontos alapművelet racionális végrehajtása nyersanyagok, fél- és késztermékek sorozatának feldolgozását, illetve felhasználását teszi lehetővé. Érthető tehát, hogy nagy erőfeszítések történnek ennek a nagyon energiaigényes, mert csak rendkívül alacsony hatásfokkal dolgozó berendezésekkel kivitelezhető műveletnek a tökéletesítésére. A gyakorlat azonban e területen is, mint oly sok máson, megelőzte az elméletet. Viszonylag későn indultak meg rendszeres és intenzív vizsgálatok az aprítás folyamata törvényszerűségeinek és az aprítás során létesült szemcseegyüttes tulajdonságainak, valamint a művelet és a rendszerminőség közötti kapcsolatoknak a felderítésére.

Örvendetes, hogy a szakirodalomban csak elszórtan található, monografikusan eddig még össze nem gyűjtött kiterjedt tényanyag lényeges részeinek összefoglaló kritikai ismertetésére éppen hazánkban történt vállalkozás. *Beke Béla*, maga is évek óta ismerője és művelője a területnek, minden dícséretet megérdemel ennek a hézagpótló áttekintésnek a sajtó alá bocsátásával.

Az 1963 október 21—november 2 között megrendezésre kerülő

MŰSZAKI KÖNYVNAPOK

alkalmából

az ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

(VIII. Múzeum utca 17.) székházának földszintjén

MŰSZAKI KÖNYVKIÁLLÍTÁST

rendezünk. Ugyanakkor a székház emeleti karzatán bemutatjuk:

HOGYAN KÉSZÜL A MŰSZAKI KÖNYV

A kiállítás megtekinthető:

Hétfő 13—20
Kedd—Szerda—Csütörtök—Péntek 10—20
Szombat 10—20
Vasárnap 9—13 óra között

A MŰSZAKI KÖNYVNAPOK SZERVEZŐ BIZOTTSÁGA

A könyv négy fejezetből és függelékből áll. Az első fejezet (1—65. o.) az őrlemények szemcseösszetételével foglalkozik. A „szemcseméret" fogalmának ismertetése után a szemcseösszetétel matematikai leírása következik a különböző eloszlási, illetve gyakorisági görbék segítségével. A szemcseeloszlás megadására szolgáló formulák között természetesen nagy súllyal szerepel a Rosin—Rammler-féle, emellett részletesen tárgyalja a szerző a logaritmikus normális, s a Gaudin—Andrejev—Schuhmann-féle eloszlásokat is. A fejezetet a törőgépek termékének szemcsemegoszlása, valamint a fajlagos felület meghatározása egészíti ki.

A második fejezetben (67—92. o.) az aprítási műveletek energiaigényéről van szó. A felületi *(Rittinger)* és térfogati *(Kirpicsov, Kick)* elméletek után a művelet mechanizmusának tárgyalása következik — lényegében *Smekal* nyomán — különböző mechanikai tulajdonságú szilárd testek esetén. A fejezetet a legújabb elméletek ismertetése zárja.

A harmadik fejezet (94—113. o.) tárgya az aprítás kinetikája. A törőgépekben lezajló folyamatok s a szemszerkezet időbeli változásának tárgyalása után az agglomeráció és az őrlési egyensúly ismertetése következik.

Az utolsó fejezet (115—132. o.) a körfolyamatos őrlés elméletének ismertetésére van szánva. A mennyiségi viszonyok (körbejárási tényező, körbejáró terhelés) leírása után az őrlés eme módjának a szemszerkezetre való befolyását ismerteti a szerző. Végezetül a tökéletlen osztályozás kérdései szerepelnek.

A függelékben (133—143. o.) szerző a tanulmányban kifejtett egyes megállapításokhoz vezető saját kísérleteit ismerteti: 12 méréssorozatot közöl ugyanennyi ábrával és egy terjedelmes táblázattal.

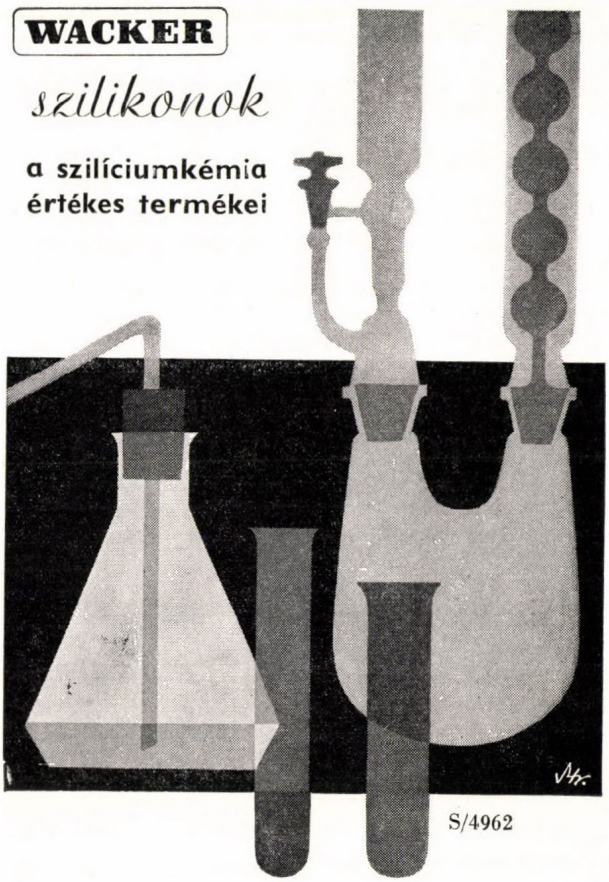
A mű használhatóságát az egyes fejezetek s a függelék végén közölt összesen 102 irodalmi utalás elősegíti. A könyv kiállítása tetszetős és ízléses, szerkesztése is gondos munka eredménye, sajtóhiba alig található (pl. a fajlagos felület dimenziója a 36. oldalon egy helyen cm/g^2). A mű összeállításának vonala világos, fogalmazása tömör és tiszta, stílusa gördülékeny.

Nagyon valószínű, hogy a mű hiányt pótló volta önmagában is pozitív fogadtatást biztosít majd számára. Egy esetleges újabb kiadásban vagy éppenséggel fordításban azonban bizonyos revízióra is szükség lesz. Így meggondolandó, hogy azokra a korlátokra való tekintettel, melyeket szerző a mű előszavában a felépítés és a szemléletmód vonatkozásában tudatosan emel („E munkát mérnök írta mérnöknek" stb.), nem volna-e célszerűbb pl. a „Bevezetés az aprításelméletbe" cím, mely már a könyv terjedelménél fogva is hűbb képet ad a tartalomról, mint a jelenlegi. Így a bírálva tanulmányozóban talán az is kisebb hiányérzetet keltett volna, hogy pl. az egész terület szempontjából alapvető fontosságú, a szemcseméret fogalmára vonatkozó bevezetés, vagy a durva szemcsés anyagok fajlagos felületének meghatározására szolgáló módszerek ismertetése olyan szűkszavú, mint amilyen.

Néhány fontos mű idézéséről is gondoskodni kellene, pl. a szemcsenagyság-meghatározási módszerekkel kapcsolatban *Gessner, Figurovszkij, Dallavalle* híres monográfiáit, vagy a szilárd testek felületi energiájára vonatkozólag *Kuznyecov* kitűnő könyvét feltétlenül meg kell említeni. Az őrlési egyensúly beállásának *tényé* tudomásom szerint *Hüttig* és *Papadakis* idézett (1952-ből, illetve 1960-ból származó) munkái előtt jóval ismeretes volt. A DIN 4190 szabvány a diagramhálót RRS, tehát Rosin—Rammler—Sperling-féle hálózat megjelöléssel ismeri, ellentétben a könyv 35. oldalán szereplő ábraaláírással. Indokolatlannak látszik új kifejezések bevezetése, pl. *anti-koagulens* a meghonosodott koagulátor szóval való összetétel helyett. Valószínűleg csak fogalmazásbeli pontatlanság eredménye a 112. oldal alján található ama mondat, mely „az őrlési egyensúly beálltához... érdekes adalék"-ként említi azt a közismert tényt, hogy a szerző saját kísérleteinél „az agglomerációnak a szemcseméretről való függése volt észrevehető".

Az apróbb hiányosságok erőltetett említése helyett végezetül mégegyszer hangsúlyozni szeretném, hogy *Beke Béla* könyve egészében igen jól sikerült munka, mely nemcsak időszerűsége és hézagpótló volta, hanem átgondolt felépítése s az összegyűjtött nagy tényanyag által nyújtott tájékozódási lehetőség következtében sem hiányozhat az aprítással foglalkozó és az aziránt érdeklődő gyakorlati szakember könyvtárából.

Wolfram Ervin



S/4962

Szilikonolajok
hidraulikus rendszerek részére, leválasztóanyagok a műanyag feldolgozásánál, hőátadó közegek stb.

Szilikonpaszták
leválasztási folyamatokhoz, villamos szigetelő anyagokként stb.

Szilikon kenőanyagok
golyós- és görgőscsapágyak részére, magas és alacsony hőmérsékleten való alkalmazásra

Szilikon habzásgátló szerek
vizes és nemvizes rendszerek habtalanításához

Szilikon impregnálószerek
bőrök, falszerkezetek, papír és textiliák részére

Szilikongyanták
nagy hőállóságú bevonatokhoz, szerves lakkanyagokkal való kombinációkhoz, villamos szigetelő lakként stb.

Szilikongumik
melegen vulkanizált, öntött és fröccsöntött alkatrészek számára

Szilikonkaucsuk
hidegen vulkanizált, rugalmas öntőformák előállításához, rugalmas tömítő- és beágyazó anyagként való alkalmazásra

Tanácsainkkal és nyomtatványainkkal mindenkor szívesen állunk rendelkezésére

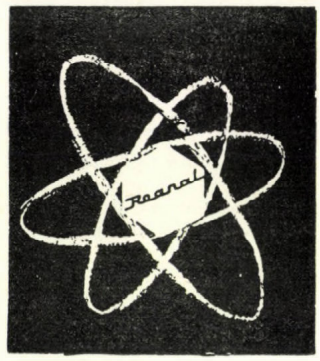
WACKER-CHEMIE GMBH
MÜNCHEN 22, Postfach 1
Német Szövetségi Köztársaság

Reanal

FINOMVEGYSZERGYÁR

TERMÉKEI:

ORGANIKUS ÉS ANORGANIKUS VEGYSZEREK
AMINOSAVAK ÉS PEPTIDEK
BIOKÉMIAI REAGENSEK
ENZIMEK
FOTOVEGYSZEREK
RADIOAKTÍV VEGYÜLETEK
INDIKÁTOROK ÉS INDIKÁTORPAPÍROK



Budapest XIV. Telepes utca 53.

Felvilágosítás: Telefon: 297-835, 10 mellék

Vásároljon és alkalmazzon:

ROMÁN SZABADALMAKAT ÉS GYÁRTÁSI DOKUMENTÁCIÓKAT

a vegyészeti és gyógyszervegyészeti ipar különböző ágaiból:

Ezzel lényegesen hozzájárul:

— az üzem korszerűsitéséhez
— a termelés növeléséhez és a munka termelékenységének fokozásához
— a nyersanyagok tökéletesebb felhasználásához
— a gazdaságosság javitásához

Felvilágosításért és rendelésekkel forduljon a CHIMIMPORT Vállalathoz

Bukarest, Bd. Republicii 10
Postafiók: 525
Telex: 215
România.



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. november

Különböző típusú felületaktív anyagok felületi feszültségének változása vizes oldatuk koncentrációjának, p_H-jának, hőmérsékletének és elektrolitkoncentrációjának függvényében

LŐRINC ANDOR, PÉTER FERENC* és PALKÓ ISTVÁN

Felületaktív anyagok felületi feszültséget csökkentő hatása vizes oldatban a koncentráció, a p_H, a hőmérséklet és az ionerősség függvénye.

Az egyes paraméterek hatására vonatkozóan egyértelmű adatok nem ismeretesek, mivel a jelzett tényezők hatását nagymértékben befolyásolja a vizsgált felületaktív anyag szerkezete és ipari termék esetén a kísérő anyagok szerkezete és mennyisége. *Lottermoser* és *Stoll*[1] nátrium-dodecil-szulfát koncentrációjának, *Lindner*[2] pedig di-izo-butil-naftalin-szulfonát (Nekal BX), alkil-szulfonát (Mersolat H), dihexil-heptil-fenol-poliglikoléter-szulfát (Alipal) és nátrium-oleát koncentrációjának hatását vizsgálták. Kimutatták, hogy a koncentráció növekedésével a felületi feszültség aszimptotikus görbe szerint csökken, és a határérték már viszonylag kis koncentrációban (0,5—1,5 g/l között) kialakul. Az elektrolitkoncentráció hatására vonatkozóan *Frotscher*[3] közöl adatokat, aki 12, 14 és 16 szénatomszámú zsíralkohol-szulfátok esetében 45 C°-on 0,25 g/l zsíralkohol-szulfát koncentrációjú vizes oldatokban kimutatta, hogy míg nátrium-dodecil- és nátrium-tetradecil-szulfát jelenlétében a kristályos nátrium-szulfát koncentrációjának növelése monoton növeli a cseppszámot, hexadecil-szulfátnál az elektrolitkoncentráció maximumgörbe szerint változtatja a felületi feszültség értékeket.

Kísérleti rész

Saját vizsgálatainkban a három leggyakrabban használt vegyülettípussal foglalkoztunk. Egy-egy hazai gyártású zsíralkohol-szulfát és alkil-aril-szulfonát, valamint egy külföldi gyártmányú alkil-szulfonát-típusú vegyülettel végeztünk méréseket annak megállapítására, miképpen változik e vegyületek vizes oldatainak felületi feszültsége a koncentráció, a p_H, a hőmérséklet és az ionerősség változásának hatására.

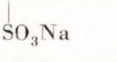
A vizsgálatokat a következő elnevezésű, összetételű és típusszerkezetű vegyületekkel végeztük:

(—— = alkillánc)

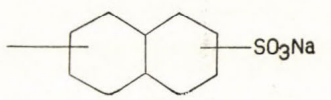
a) Zsíralkohol-szulfonát, oleil- és cetilalkohol-szulfát 1 : 1 arányú keveréke

—— O . SO_3Na

b) Wofapon AH konc., alkil-szulfonát



c) Hungekal BXA, butil-naftalin-szulfosavas ammónium vizes oldata



A vizsgálatokat a tisztítatlan ipari termékekkel végeztük.

Az egyes tényezők hatását cseppszámméréssel követtük. A cseppszámértékeket Traube-féle sztalagmométerrel állapítottuk meg. A cseppszámadatokból esetenként kiszámítottuk a din/cm-ben megadott felületi feszültség értékeket (γ) is. A számítást a következő ismert összefüggés alapján végeztük:

$$\gamma = \gamma_v \frac{S \cdot n_v}{S_v \cdot n} \text{ din/cm}$$

ahol γ_v = a víz felületi feszültsége; 18 C°-on 72,9 din/cm, t C°-on 72,9—0,155 (t—18)
S = a vizsgált oldat sűrűsége,
S_v = a víz sűrűsége,
n = a vizsgált oldat cseppszáma,
n_v = a víz cseppszáma.

A mérési eredményekből a következőket állapíthatjuk meg:

1. *A koncentráció hatása* (1—3. táblázat, 1—3. ábra)

[1] *A. Lottermoser* und *F. Stoll :* Kolloid Z., *63.* 49. 1933.
[2] *K. Lindner :* Fette und Seife, *52.* 613. 1950.
[3] *H. Frotscher :* Chemie und Physikalische Chemie der Textilhilfsmittel. 1955. VEB. Verlag Technik Berlin.

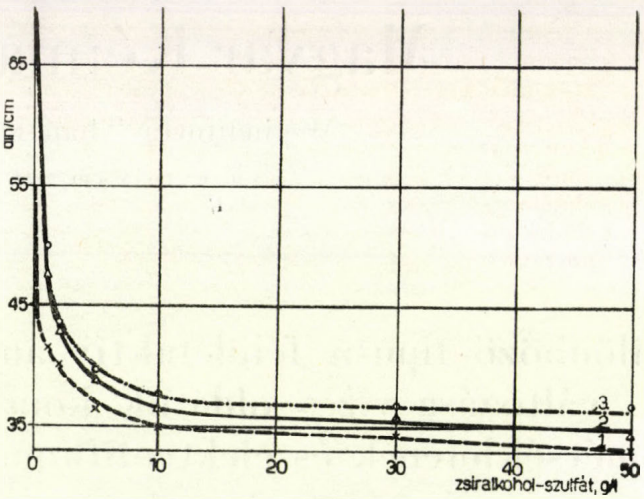
* Budapest, Textilipari Kutató Intézet.

1. táblázat

A felületi feszültség változása a „zsíralkohol-szulfát"-koncentráció függvényében különböző p_H*-jú oldatokban*

A)

Konc., g/l	0,01 n HCl		Deszt. víz		0,01 n NaOH	
	csepp-szám	γ, din/cm	csepp-szám	γ, din/cm	csepp-szám	γ, din/cm
0,00	31,3	72,6	31,3	72,6	31,3	72,6
0,02	32,0	71,6	31,2	72,5	32,4	70,5
0,04	32,6	69,7	31,5	72,4	32,4	70,5
0,06	32,6	69,6	31,8	71,6	32,5	70,3
0,08	32,6	69,5	32,0	71,3	32,7	69,7
0,10	33,8	67,0	33,0	69,2	33,4	68,3
0,20	36,0	62,8	35,0	65,2	35,8	63,8
0,40	40,7	55,7	38,4	59,5	39,5	57,7
0,60	46,6	48,6	40,6	56,3	43,9	52,0
0,80	49,4	45,9	43,7	52,2	46,8	49,8
1,00	54,6	41,5	45,7	49,9	48,0	47,6
2,00	56,7	40,0	52,4	43,6	53,4	42,8
5,00	62,3	36,3	57,6	39,6	59,0	38,7
10,00	65,2	34,8	61,0	37,5	62,5	36,5
30,00	66,3	34,2	62,0	36,9	63,6	35,9
50,00	68,9	32,9	62,3	36,7	66,2	34,4



1. ábra

28,0% hatóanyag-tartalmú „zsíralkohol-szulfát" koncentrációjának és felületi feszültségének összefüggése 20 C°-on 0—50 g/l koncentrációhatárok között

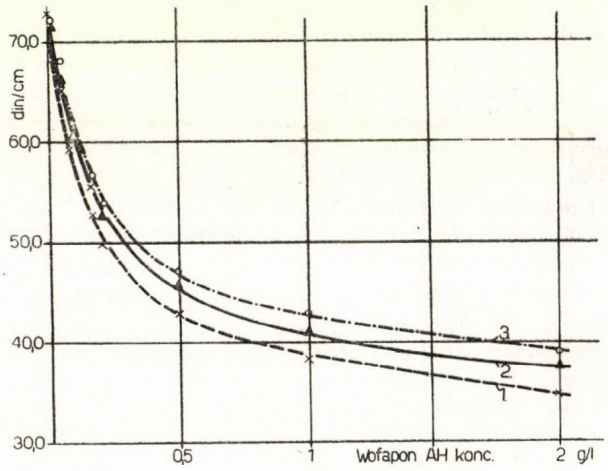
1. $p_H = 2$, 2. $p_H = 12$, 3. desztillált víz

2. táblázat

A felületi feszültség változása a Wofapon AH konc. koncentrációja függvényében különböző p_H*-jú oldatokban*

B)

Konc., g/l	0,01 n HCl		Deszt. víz		0,01 n NaOH	
	csepp-szám	γ din/cm	csepp-szám	γ din/cm	csepp-szám	γ din/cm
0,00	31,3	72,6	31,3	72,6	31,3	72,6
0,01	32,7	70,0	31,7	72,1	32,0	71,6
0,05	35,0	65,0	33,7	68,0	34,5	66,3
0,08	38,3	59,2	37,3	61,4	37,5	60,5
0,16	43,0	52,8	40,7	56,4	41,3	55,6
0,20	46,0	49,8	42,3	53,6	43,5	52,5
0,50	53,7	42,8	48,3	47,0	50,0	45,6
1,00	60,0	38,3	53,0	42,8	55,6	41,0
2,00	66,0	34,6	58,3	39,0	61,0	37,5
5,00	69,3	33,3	64,3	35,6	66,3	34,6
10,00	73,7	31,1	68,0	33,7	69,7	32,9



2. ábra

Wofapon AH konc. koncentrációjának és felületi feszültségének összefüggése 20 C°-on 0—2 g/l koncentrációhatárok között

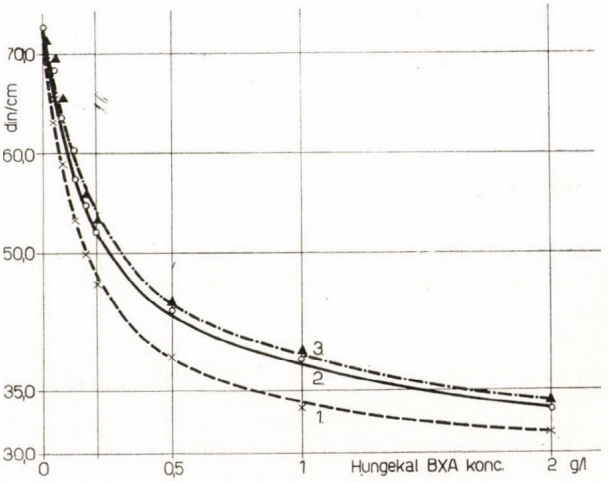
1. $p_H = 2$, 2. $p_H = 12$, 3. desztillált víz

3. táblázat

A felületi feszültség változása a Hungekal BXA koncentrációja függvényében különböző pH*-jú oldatokban*

C)

Konc., g/l	0,01 n HCl		Deszt. víz		0,01 n NaOH	
	csepp-szám	γ din/cm	csepp-szám	γ din/cm	csepp-szám	γ din/cm
0,00	31,2	72,6	31,2	72,6	31,2	72,6
0,01	31,5	72,5	31,5	72,5	31,5	72,5
0,02	32,0	71,5	32,00	71,5	32,0	71,5
0,05	35,0	65,4	33,0	69,4	33,5	68,3
0,08	39,0	58,7	35,0	65,4	36,0	63,5
0,12	43,0	53,2	38,0	60,2	40,0	57,3
0,16	46,0	49,8	41,0	55,8	42,0	54,5
0,20	49,0	46,7	43,0	53,2	44,0	52,0
0,50	58,0	39,4	51,0	45,0	52,0	44,0
1,0	66,0	34,6	57,0	40,2	58,0	39,4
2,0	71,0	32,3	65,0	35,2	66,0	34,7
5,0	73,0	31,3	68,0	33,6	69,5	32,8
10,0	75,0	30,5	70,0	32,6	70,2	32,5



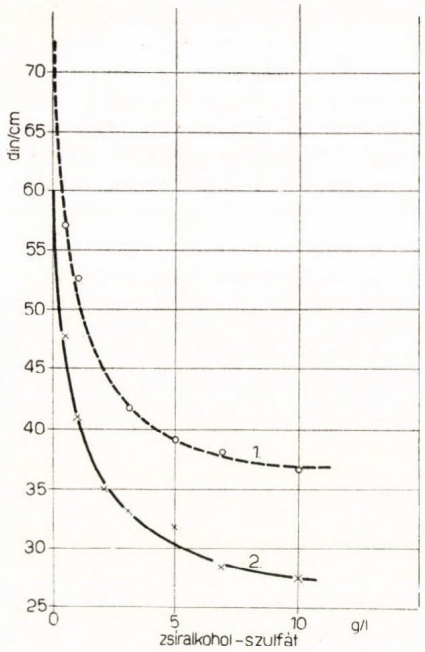
3. ábra

Hungekal BXA koncentrációjának és felületi feszültségének összefüggése 20 C°-on 0—20 g/l koncentrációhatárok között

1. $p_H = 2$, 2. $p_H = 12$, 3. desztillált víz

A felületi feszültség mindhárom anyagnál azonos módon változik.

A koncentráció növekedésével előbb rohamosan, majd mindinkább csökkenő mértékben csökken a felületi feszültség. A víz eredeti 72,6 din/cm-es értéke általában 2 g/l felületaktív anyag jelenlétében eléri a 30—40 din/cm értéket és további koncentrációnövelés már nem változtatja számottevő mértékben a felületi feszültséget.



4. ábra
A hőmérséklet hatása a „zsíralkohol-szulfát" koncentrációjának és felületi feszültségének összefüggésére desztillált vízben

2. *A* p_H *hatása* (1—3. táblázat, 1—3. ábra)

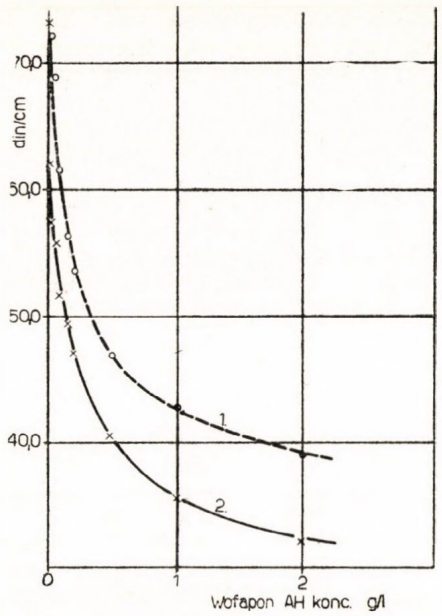
A p_H hatásának megállapítására az előbbi — desztillált vízben végzett — méréseket kiegészítettük egy savas és egy lúgos oldatban végzett méréssel. Savas oldatként 0,01 n sósavat, lúgos oldatként 0,01 n nátrium-hidroxidot használtunk. A mérési eredményekből kitűnik, hogy mind savas, mind alkálikus oldatban minden koncentrációban nőtt a felületi feszültséget csökkentő hatás a desztillált vízben mért értékekhez képest. Ez a növekedés nem nagymértékű (általában 1—3 din/cm), de minden esetben jól mérhető volt. A nagyobb hatást mindhárom anyag esetében a savas oldatban észleltük.

3. *A hőmérséklet hatása* (2. táblázat, 4—6. ábra)

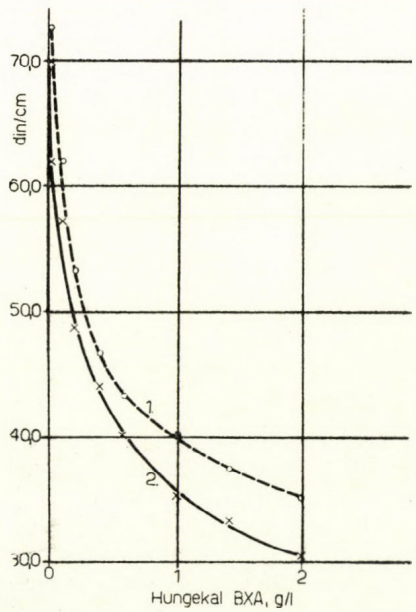
A hőmérséklet növelése (20 C°-ról 40 C°-ra) mindhárom termék esetében növelte a felületi feszültséget csökkentő hatást. A változás — a p_H hatásához hasonlóan — itt is elég kismértékű (2—6 din/cm között változik).

4. *Elektrolit hatása* (7—9. ábra)

Az elektrolithatást kristályos nátrium-szulfát alkalmazásával mértük. Míg a koncentráció, p_H és hőmérséklet hatásának vizsgálatában mind a három terméknél azonos jellegű változásokat észleltünk, az elektrolitkoncentráció változtatásának hatására a zsíralkohol-szulfát-tartalmú készítmény esetében a másik kettőtől eltérő jellegű volt a változás. Míg az alkil-szulfonát és az alkil-aril-szulfonát vizes oldatában az elektrolitkoncentráció növelése általában monoton függvény szerint növelte a cseppszámot, addig a zsíralkohol-szulfát-tartalmú termékeknél a változás maximumgörbe szerint alakult: az elektrolitkoncentráció kezdetben csökkentette a felületi feszültséget, majd egy határérték után növelni kezdte. Ez az eredmény összhangban van *Frotscher* adataival, aki hasonló megfigyelést tett a hexadecil-szulfát esetében. Az észlelt jelenség feltehetően arra vezethető vissza,

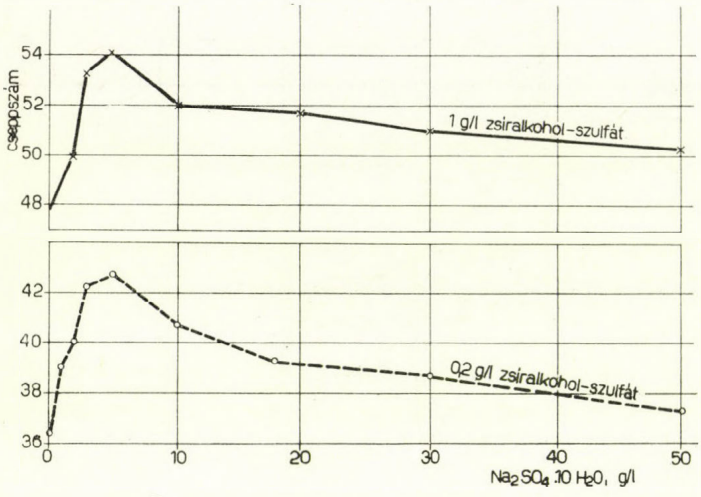


5. ábra
A hőmérséklet hatása a Wofapon AH konc. koncentrációjának és felületi feszültségének összefüggésére desztillált vízben

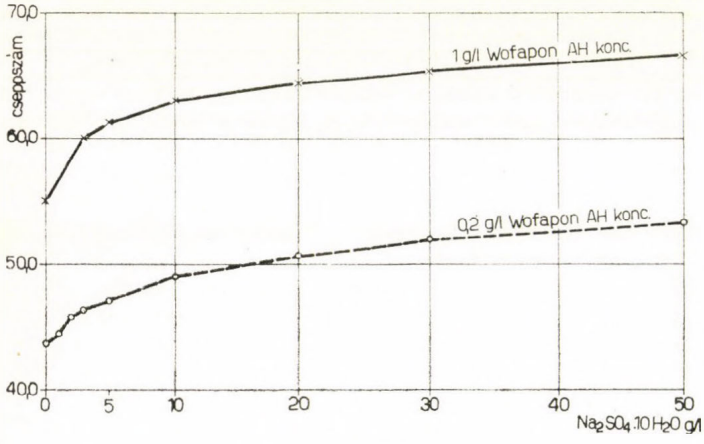


6. ábra
A hőmérséklet hatása a Hungekal BXA koncentrációjának és felületi feszültségének összefüggésére desztillált vízben

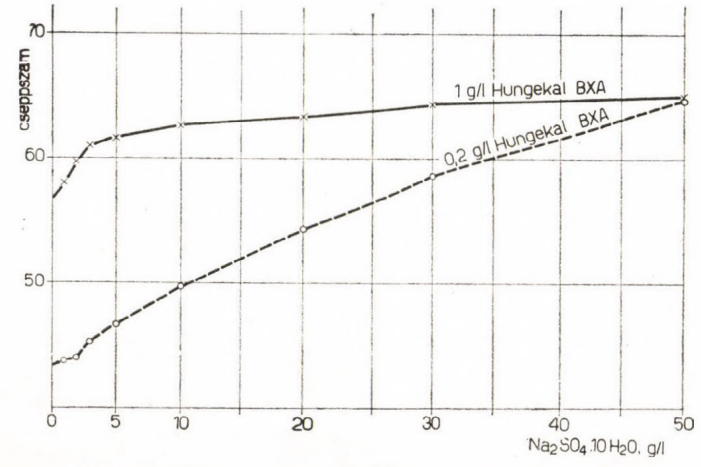
hogy a zsíralkohol-szulfátnál már kis elektrolitkoncentráció esetén elértük az optimális micellaméret kialakulását, míg a másik két terméknél az alkalmazott legnagyobb elektrolitkoncentrációnál sem értük el a felületaktív anyagokra jellemző kritikus koncentrációt. Ez a jelenség bizonyos mértékig szerkezeti alapon is értelmezhető, mivel a zsíralkohol-szulfátnál az észterkötésben levő oxigén jelenléte miatt nagyobb mértékben számíthatunk asszociátumok kialakulására, mint a másik két vegyületnél.



7. ábra
„Zsíralkohol-szulfát-oldat" cseppszámainak változása az elektrolit koncentrációjának függvényében (22 C°-on)



8. ábra
Wofapon AH konc.-oldat cseppszámainak változása az elektrolitkoncentráció függvényében (22 C°-on)



9. ábra
Hungekal BXA oldat cseppszámainak változása az elektrolit koncentrációjának függvényében (22 C°-on)

Értékelés

A vizsgálati adatokból jellemző összefüggéseket lehetett megállapítani a három különböző szerkezetű felületaktív anyag felületi feszültséget csökkentő hatására vonatkozóan. Különösen jellemző a koncentráció- és az elektrolithatás. A mérési adatokból megállapítható az a maximális koncentráció, mely a maximális felületi feszültséget csökkentő hatás elérésére szükséges. E koncentrációnál nagyobb koncentráció alkalmazása nem vezet további hatásnövelésre. Az elektrolitkoncentráció hatása eléggé számottevő, és azért hatásnövelésre — különösen kisebb hatóanyagtartalom esetén — célszerű az ionerősség növelése. Zsíralkohol-szulfát-tartalmú termékeknél azonban figyelembe kell venni, hogy már viszonylag kis elektrolitkoncentráció esetén is elérhetjük a kritikus micellakoncentrációt, és az elektrolitkoncentráció növelése ezután már hátrányos lehet.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a leggyakrabban használt felületaktív anyagok egy-egy típusvegyületénél a felületi feszültséget befolyásoló tényezők hatását. Kimutattuk, hogy a zsíralkohol-szulfátot, az alkil-szulfonátot és az alkil-aril-szulfonátot tartalmazó ipari termékek felületi feszültsége jellemző módon változik a felületaktív anyag koncentrációja, az oldat p_H-ja, hőmérséklete és idegen elektrolitkoncentrációja függvényében. Az eredményeket a felületaktív anyagok alkalmazásánál jól hasznosíthatjuk a hatásoptimumok beállítására. A mérési adatokból kitűnt, hogy a vizsgált termékek jellemző szerkezeti sajátságaik ellenére általában azonos módon viselkednek. Eltérést csak a micellaképződés tekintetében lehetett kimutatni, amennyiben a zsíralkohol-szulfát-tartalmú termékeknél — a várakozásnak megfelelően — nagyobb elektrolitérzékenységet lehetett kimutatni, mivel e termékeknél nagyobb a hajlam a micellaképződésre, és így kisebb elektrolitkoncentrációnál kialakulhat a kritikus micellaméret.

Die Änderung der Oberflächenspannung oberflächenaktiver Verbindungen verschiedenen Typs in Abhängigkeit ihrer Konzentration, des p_H-Wertes, der Temperatur und der Elektrolytkonzentration in der wässerigen Lösung. *A. Lőrinc, F. Péter* und *I. Palkó*

Wir haben die Wirkungen der die Oberflächenspannung beeinflussenden Faktoren bei einigen meist verwendeten Typ-Verbindungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Oberflächenspan-

nung der Fettalkoholsulfat, Fettalkoholsulfonat und Alkylarilsulfonat enthaltenden Produkten in der Funktion der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz, des p_H-Wertes, der Temperatur und Elektrolytkonzentration der Lösung sich charakteristisch ändert. Die Ergebnisse können bei der Einstellung der optimalen Wirkungen gut benutzt werden. Von den Meßergebnissen hat sich ergeben, daß sich die untersuchten Produkte, trotz ihrer unterschiedlichen charakteristischen strukturellen Eigenschaften, im allgemeinen gleichartig verhalten. Abweichung konnte nur in Hinsicht der Mizellen-Bildung beobachtet werden, da man bei den Fettalkoholsulfat enthaltenden Produkten — den Erwartungen entsprechend — eine größere Elektrolyt-Empfindlichkeit warnehmen konnte. Diese Produkte haben nähmlich eine größere Neigung zur Mizellen-Bildung und demzufolge kann sich bei kleineren Elektrolytkonzentration eine kritische Mizellengröße ausbilden.

Budapest, Központi Kolorisztikai Kutató Laboratórium.
Érkezett: 1962. X. 22.

Amalgám—savoldat határfelületen végbemenő elektrokémiai korrózió kinetikájáról

MÁDI ISTVÁN

Az elektrokémiai korrózió bonyolult folyamatát olyan rendszerekben kell vizsgálnunk, melyekben a kémiai változás laboratóriumi körülmények között jól követhető. Fontos az is, hogy a korróziós folyamat tanulmányozásánál olyan mérőmódszert alkalmazzunk, melynek segítségével lehetőleg egyértelmű választ kapunk az elemi folyamatok jellegére vonatkozóan is. Ezeket a szempontokat tartottuk szem előtt, amikor savoldattal érintkező amalgámok és amalgámelegyek határfelületén végbemenő oldódási folyamatot tanulmányoztuk radioaktív indikációs módszerrel. Fémek oldódása és elektrokémiai korróziója között elvileg nincs különbség, ezért a fémek oldódását befolyásoló tényezők vizsgálatánál szerzett tapasztalatok az elektrokémiai korrózióra is érvényesek. A radioaktív nyomjelzős módszert elsősorban azért részesítettük előnyben, mert segítségével az amalgám—savoldat határfelületen végbemenő anyagtranszportot közvetlenül meghatározhattuk. Korábbi vizsgálatok szerint[1] a radioaktív indikációs módszer a szilárd fémek felületén végbemenő korrózió vizsgálatánál is jól alkalmazható.

Előző közleményeinkben[2, 3] a cink-, valamint talliumamalgámok korróziójára vonatkozó kísérleteinket ismertettük. E dolgozatunkban elsősorban különböző koncentrációjú ólomamalgám, valamint néhány amalgámelegy korróziójának kinetikus vizsgálata során szerzett tapasztalatainkat ismertetjük. Munkánk célja az volt, hogy közönséges körülmények között, azaz a savoldatban oldott oxigén jelenlétében határozzuk meg a vizsgált rendszerekben az elektrokémiai korrózió időbeli lefutását.

Kísérleti rész

Az amalgámok előállítása

Méréseinkhez először a megfelelő koncentrációjú amalgámot kellett előállítanunk. Az amalgámok előállítása higanykatódos elektrolízissel történt. Elektrolizáló edényként egy alul csappal ellátott üvegedényt alkalmaztunk, melybe 2 ml frissen desztillált higanyt vittünk. A higanykatód és a külső vezeték fémes összeköttetésének biztosítása végett az üvegedény falába platina drótot forrasztottunk. A higanyra olyan 20 ml oldatot rétegeztünk, mely a megfelelő radioaktív izotóppal nyomjelzett ionféleséget a kívánt koncentrációjú amalgám előállításához szükséges mennyiségben tartalmazta. A higanykatód savoldattal érintkező felülete 5,3 cm^2 volt. Az oldatba — a higanykatódtól 1,5 cm távolságra — egy platinatű-anódot merítettünk, melynek felülete mintegy százszor kisebb volt, mint a higanykatódé. Az így összeállított rendszert elektrolizáló áramkörbe kapcsoltuk és 10 V kapocsfeszültséggel elektrolizáltunk. Elektrolízis közben az oldatot erélyesen kevertük.

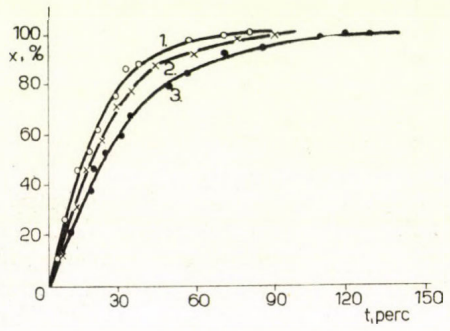
A higanykatódon történő elektrolitikus leválás időbeli lefutását minden vizsgált ionféleségre meghatároztuk annak eldöntése végett, hogy az amalgámok előállításánál mikor célszerű az elektrolízist befejezni. Méréseinket következőképpen végeztük: 20 ml (^{212}Pb-mal nyomjelzett) $3 \cdot 10^{-3}$ n ólom-nitrát-oldatot elektrolizáltunk 10 V kapocsfeszültséggel. Az előre meghatározott idő eltelte után a képződött amalgámot feszültség alatt leengedtük az elektrolizáló edény alján levő csapon, és a visszamaradó oldat aktivitását γ-szcintillációs mérőberendezés segítségével meghatároztuk. Ezen aktivitásértéket összehasonlítottuk a rendszerbe eredetileg bevitt ^{212}Pb aktivitásértékével, melyet szintén 20 ml oldatban, az előző méréssel azonos geometriai feltételek mellett határoztunk meg. (A radioaktív méréseket mindig a kísérlet befejezése után mintegy 7 órával végeztük, hogy az ^{212}Pb bomlástermékeivel radioaktív egyensúlyba jusson.) Új higannyal és új oldattal végzett hasonló mérésekből a mindenkori elektrolízisidőhöz tartozó eloszlási koefficiens értékét meghatároztuk. A higanykatódon levált ólom mennyiségét (x) — a rendszerben levő egész mennyiség %-ában kifejezve — az idő (t) függvényében

[1] *Imre L.*: Kolloid-Z., *154*. 119. 1957.
[2] *Mádi I.*: Acta Univ. Debr., *VII/2*. 97. 1961.
[3] *Mádi I.*: Ber. Bunsenges. physik. Chem., *67*. 235. 1963.

grafikusan ábrázoltuk. Kísérleti adatainkat az 1. ábrán tüntettük fel.

Hasonlóan vizsgáltuk a ^{204}Tl-mal nyomjelzett $3 \cdot 10^{-3}$n tallium(I)-szulfát-oldatból higanykatódon végbemenő elektrolitikus leválás időbeli lefutását azzal a különbséggel, hogy a higanykatódtól a kívánt elektrolízisidő letelte után elválasztott 20 ml oldat egy részét alumínium tálkában bepároltuk és aktivitását GM-számlálócső segítségével mértük. (Önabszorpcióval nem kellett számolnunk.) A rendszerbe vitt ^{204}Tl aktivitását szintén meghatároztuk, az előző méréssel azonos geometriai feltételek mellett. E két mérés alapján az adott elektrolízisidőhöz tartozó eloszlási koefficiens értékét meghatározhattuk.

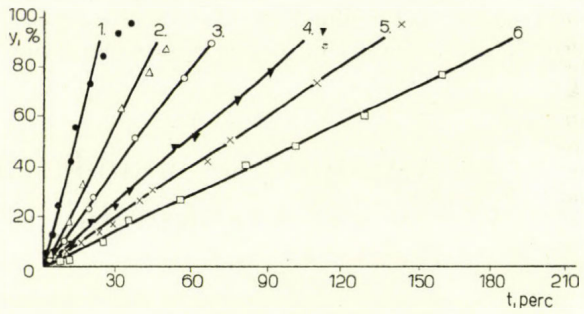
Az 1. ábra adataiból látható, hogy az ismertetett feltételek mellett mintegy 120—130 perces elektrolízisidő alatt az oldatban levő ólom-, tallium-, cinkion egész mennyisége leválik a higanykatódon. Ezeket a méréseket mindazon koncentrációértéknél elvégeztük, melyek ebben a dolgozatban szerepelnek. A részletes mérési eredményeket nem ismertetjük, csak azt említjük meg, hogy a különböző koncentrációjú amalgámokat mindig a fenti körülmények között állítottuk elő, mivel az elektrolitikus leválás a vizsgált koncentrációtartományban hasonló lefutású.



1. ábra
1. Ólom-, 2. tallium-, 3. cinkionok higanykatódon végbemenő elektrolitikus leválásának időbeli lefutása

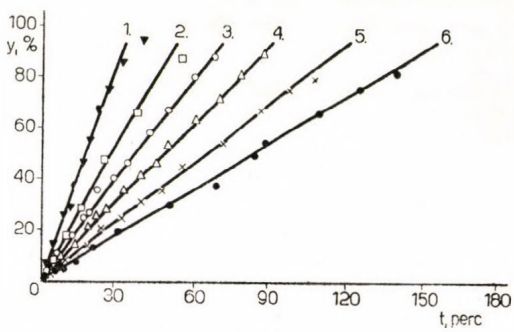
Az amalgámok korróziójának időbeli lefutása

Az amalgamált fémek oldódási sebességét következőképpen határoztuk meg: A ^{212}Pb-mal jelzett ólomionok teljes leválása után az elektrolizáló edény alján levő csapot megnyitottuk és az amalgámot (feszültség alatt) leengedtük egy — alul szintén csappal ellátott — üvegedény aljára, melybe előzőleg 20 ml savoldatot öntöttünk. (Az edény geometriai adatai megegyeztek az elektrolizáló edény adataival.) Az elválasztás néhány másodpercet vett igénybe. Az oldatot erélyesen kevertük. Meghatározott oldódási idő letelte után az amalgámot az edény alján levő csapon leengedtük, és így elválasztottuk a savoldattól. Az oldat aktivitását a kísérlet befejezése után 7 órával γ-szcintillációs mérőberendezés segítségével mértük, és a mért aktivitásértékeket összehasonlítottuk a rendszerbe vitt ^{212}Pb aktivitásértékével, melyet szintén 20 ml oldatban, az előzővel azonos geometriai feltételek mellett határoztunk meg. Új amalgámmal és új oldattal végzett hasonló mérésekből a különböző időhöz tartozó korrodeált ólommennyiséget meghatározhattuk, és a rendszerben levő egész ólommennyiség %-ában kifejezve (y) az idő (t) függvényében grafikusan ábrázoltuk. A különböző koncentrációjú ólomamalgám $1 \cdot 10^{-2}$ n ecetsavas oldatban végbemenő korróziójának időbeli lefutására vonatkozó adatokat a 2. ábrán tüntettük fel. Méréseink szerint a feloldódott ólom mennyisége az idővel arányosan változik.



2. ábra
Különböző koncentrációjú ólomamalgám korróziójának időbeli lefutása 0,01 n ecetsavas közegben. A 20 ml ólom-acetát-oldat koncentrációja az amalgamált ólom teljes feloldódása után: 1. 0,001 n, 2. 0,002 n, 3. 0,003 n, 4. 0,0045 n, 5. 0,006 n, 6. 0,008 n

Hasonlóan határoztuk meg a (^{204}Tl-mal jelzett) különböző koncentrációjú talliumamalgám korróziójának időbeli lefutását azzal a különbséggel, hogy az amalgámtól elválasztott oldat egy részét bepároltuk, aktivitását GM-számlálócső segítségével mértük, és a mért adatot összehasonlítottuk a rendszerbe vitt ^{204}Tl aktivitásértékével, melyet hasonló geometriai feltételek mellett határoztunk meg. Így a különböző idő alatt feloldódott tallium mennyiségét meghatározhattuk (3. ábra).



3. ábra
Különböző koncentrációjú talliumamalgám korróziójának időbeli lefutása 0,01 n kénsavas közegben. A 20 ml tallium(I)-szulfát-oldat koncentrációja az amalgamált tallium teljes feloldódása után: 1. 0,001 n, 2. 0,0015 n, 3. 0,002 n, 4. 0,0025 n, 5. 0,0035 n, 6. 0,005 n

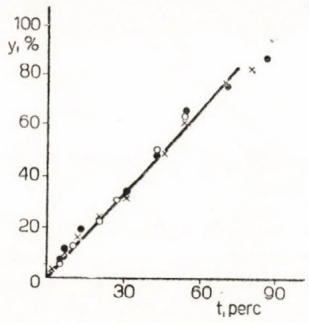
Fémcink oldódásával kapcsolatos vizsgálatok szerint[4] az oldódás sebessége azonos koncentrá-

[4] *M. Straumanis:* Handbuch der Katalyse, Bd. VI. Springer-Verlag, Wien, 1943. 190. o.

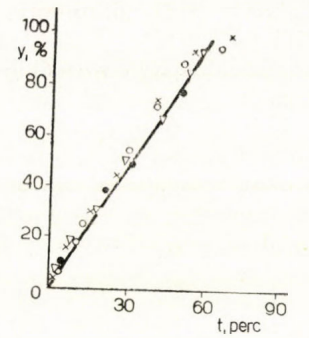
ciójú savoldatban is változik a sav minőségétől függően, a következő sorrendben:

$$CH_3COOH < CH_2ClCOOH < H_2SO_4 < HCl < HBr < HI$$

Ezért megvizsgáltuk azt is, hogy kísérleti körülményeink között a sav minősége befolyásolja-e az amalgamált fém oldódási sebességét. Cinkamalgám oldódásának időbeli lefutását vizsgáltuk $1 \cdot 10^{-2}$ n ecetsavas, kénsavas, sósavas



4. ábra
Cinkamalgám korróziójának időbeli lefutása különböző savoldatban: 0,01 n kénsav, 0,01 n sósav, 0,01 n ecetsav. A 20 ml oldat Zn^{2+}-koncentrációja az amalgamált cink teljes feloldódása után: 0,004 n

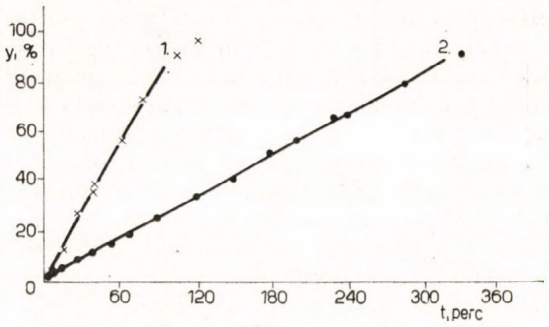


5. ábra
Cinkamalgám korróziójának időbeli lefutása különböző koncentrációjú kénsavoldatban: 0,005 n, 0,01 n, 0,05 n, 0,1 n. A 20 ml oldat Zn^{2+}-koncentrációja az amalgamált cink teljes feloldódása után: 0,003 n

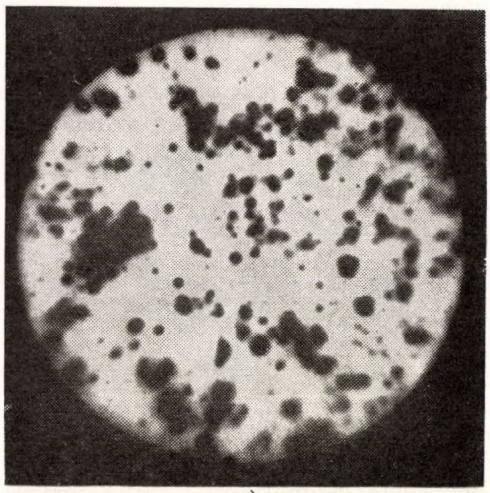
oldatban, és azt találtuk, hogy a sav minősége nem befolyásolja a korrózió időbeli lefutását (4. ábra). Az 5. ábrán feltüntetett kísérleti adatokból pedig az tűnik ki, hogy a savoldat koncentrációjának változtatása — a vizsgált koncentrációtartományban — nincs hatással a korrózió sebességére.

Az oldott oxigénnek az amalgamált fém korróziójára gyakorolt hatását következőképpen igazoltuk: meghatároztuk a talliumamalgám korróziójának időbeli lefutását úgy, hogy az egész vizsgálati idő alatt hidrogéngázt buborékoltattunk a savoldaton keresztül, és ezáltal az oldott oxigént kiűztük. Ha az oldott oxigén jelenlétében mért oldódási sebességet a hidrogéngázzal telített oldatban tapasztalt oldódási sebességgel összehasonlítjuk (6. ábra), akkor láthatjuk, hogy az oldott oxigén a korrózió időbeli lefutását igen nagy mértékben befolyásolja.

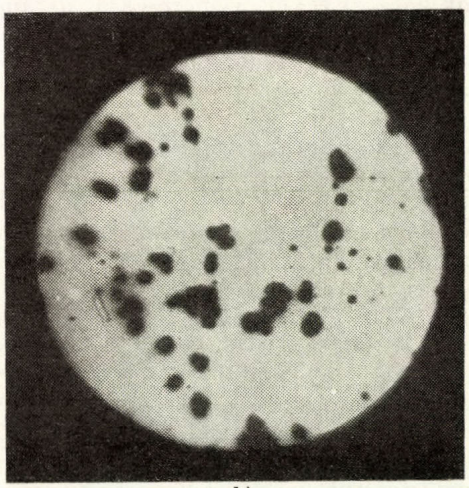
Az előzőekhez hasonlóan előállított (^{60}Co-tal nyomjelzett) kobaltamalgám korróziójának vizsgálatával kapcsolatos próbálkozásainkból kitűnt, hogy a fenti körülmények között az amalgamált kobalt egyáltalán nem oldódik. Feltevésünk szerint ez arra vezethető vissza, hogy a higanykatódon elektrolitikusan levált kobalt a higannyal nem homogén ötvözetet, hanem szuszpenziót



6. ábra
Talliumamalgám korróziójának időbeli lefutása: 1. oldott oxigén jelenlétében, 2. hidrogéngázzal telített oldatban. A 20 ml tallium(I)-szulfát-oldat koncentrációja az amalgamált tallium teljes feloldódása után: 0,003 n



a)



b)

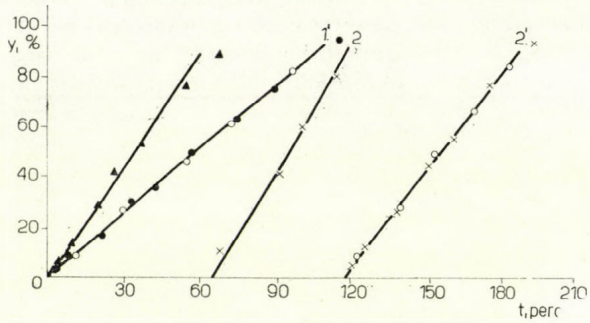
7. ábra
^{60}Co-tal jelzett kobaltamalgámok autoradiogramjai (nagyítás: 120×-os)
a) $1{,}77 \cdot 10^{-3}$ g kobalt 1 ml higanyban. Az amalgám előállításának körülményei: 10 V kapocsfeszültség, 65 C°. b) $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ g kobalt 1 ml higanyban. Az amalgám előállításának körülményei: 10 V kapocsfeszültség, 25 C°

képez. A kobaltamalgámok szerkezeti sajátságát autoradiográfiás módszerrel tanulmányoztuk. A kobaltamalgámból egy cseppet — két 5 μ vastagságú stiroflex fólia közé helyezve — egy olyan mikroszkóp-tárgylemezre vittünk, melyre előzőleg lehúzható Kodak-emulziót rétegeztünk. Egy másik tárgylemezt helyeztünk rá és megfelelő csavarok segítségével a két üveglemezt összeszorítottuk. Az amalgámcsepp láthatóan összefüggő rétegben simult az emulziós felülethez. A β-sugarakra is érzékeny emulziós rétegről — megfelelő exponálási idő után — az amalgámcseppet eltávolítottuk. A filmet előhívtuk és az autoradiogramot mikroszkóppal vizsgáltuk. Az autoradiogramokról felvételeket is készítettünk [7. a) és 7. b) ábra]. A higanyban szuszpendált kobaltrészecskék mérete, aggregációs halmozódása az amalgám előállításának körülményeitől függ.

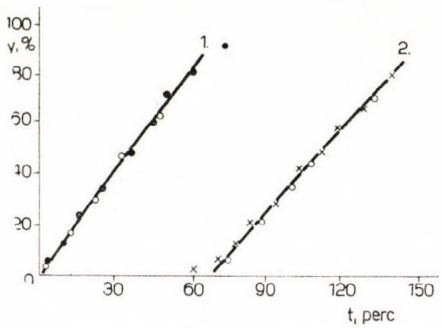
Az amalgámelegyek korróziójának időbeli lefutása

Meghatároztuk néhány amalgámelegy korróziójának időbeli lefutását is. Méréseinkhez az amalgámelegyet szintén elektrolízissel állítottuk elő. Pl. (^{212}Pb és ^{204}Tl-mal nyomjelzett) ólom—tallium-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutását határoztuk meg $1 \cdot 10^{-2}$ n ecetsavas közegben. Az amalgámelegytől meghatározott korróziós idő letelte után elválasztott savoldat egy részét bepároltuk és az ^{212}Pb aktivitását a kísérlet befejezése után 7 órával γ-szcintillációs mérőberendezés segítségével mértük, és ezen aktivitásértéket összehasonlítottuk a rendszerbe eredetileg bevitt ^{212}Pb aktivitásával. Majd a kísérletek befejezése után mintegy 100—120 órával ugyanezen minta aktivitását GM-számlálócső segítségével határoztuk meg. Ezen idő alatt a ^{212}Pb teljesen elbomlott, tehát csak a ^{204}Tl aktivitását mértük. A mért aktivitásértéket összehasonlítottuk a rendszerbe vitt ^{204}Tl aktivitási értékével, melyet az előzővel azonos geometriai feltételek mellett határoztunk meg. Ezeket a méréseket új amalgámeleggyel — különböző ideig tartó oldás után elkülönített oldat hasonló mérésével — megismételtük, és az így kapott méréssorozatból a tallium—ólom-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutását meghatározhattuk. Amint a 8. ábra adataiból látható, azt az eredményt kaptuk, hogy előbb a negatívabb normálpotenciálú tallium gyakorlatilag teljesen feloldódik, és csak azután következik be az amalgamált ólom oldódása. Ellenőrzésképpen ezeket a méréseket úgy is elvégeztük, hogy az amalgámelegy előállításánál az elektrolizálandó oldatokat egyik esetben csak ^{204}Tl-mal, másik esetben csak ^{212}Pb-mal nyomjeleztük. A méréssorozatot ugyanúgy elvégeztük, mint az előző esetben és hasonló eredményt kaptunk. (Ezeket az adatokat a 8. ábrán o-val jeleztük.)

Megvizsgáltuk a ^{65}Zn-kel és ^{212}Pb-mal nyomjelzett cink—ólom-amalgámelegy oldódását is. A különböző oldódási időkhöz tartozó korrodeált mennyiséget következőképpen határoztuk meg: Az amalgámelegytől elkülönített oldatot becsiszolt dugós üvegedénybe vittük, és aktivitását a kísérlet befejezése után 7 órával γ-szcintillációs méréssel meghatároztuk. Ekkor a ^{65}Zn és ^{212}Pb (valamint bomlástermékei) γ-aktivitását együtt mértük, és ezen mérési adatokat összehasonlítottuk a rendszerbe vitt ^{65}Zn és ^{212}Pb összaktivitásának értékével, melyet ugyancsak 20 ml oldatban, az előzővel azonos geometriai feltételek mellett határoztunk meg. A kísérletek befejezése után 100—120 órával az oldat γ-aktivitását újra mértük. Ez idő alatt a ^{212}Pb elbomlott, tehát csak a ^{65}Zn γ-aktivitását mértük. A két adat segítségével az adott t idő alatt feloldott ólom, illetve cink mennyiségét meghatározhattuk. Hasonló mérések segítségével a cink—ólom-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutását meghatározhattuk. Kísérleti adatainkat a 9. ábrán tüntettük fel. Ezen az ábrán is o-val jeleztük azokat a mérési adatokat, amelyeknél csak az egyik atomfajtát nyomjeleztük.



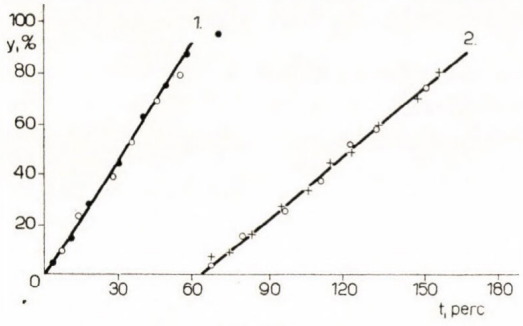
8. ábra
Ólom—tallium-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutása: 1. és 1'. tallium oldódása, 2. és 2'. ólom oldódása. Az oldat koncentrációja az amalgamált fémek teljes feloldódása után: 1. és 2. 0,001 n, 1'. és 2'. 0,003 n



9. ábra
Cink—ólom-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutása: 1. cink, 2. ólom oldódása

Cink—tallium-amalgámelegyek korróziójának vizsgálatánál következőképpen végeztük méréseinket: A megfelelő oldódási idő után elválasztott oldatok egy részét bepároltuk, és a ^{65}Zn aktivitását γ-szcintillációs méréssel meghatároztuk. Így a cink oldódására vonatkozóan egyértelmű adatokat kaptunk. A ^{204}Tl aktivitását pedig GM-számlálócső segítségével határoztuk meg úgy, hogy a preparátumokat egy 0,3 mm vastagságú alumínium lemezzel letakartuk, mely a ^{65}Zn 0,33 MeV energiájú β-sugarait teljesen abszorbeálta. Ezen abszorbensen csak a ^{204}Tl 0,75 MeV energiájú

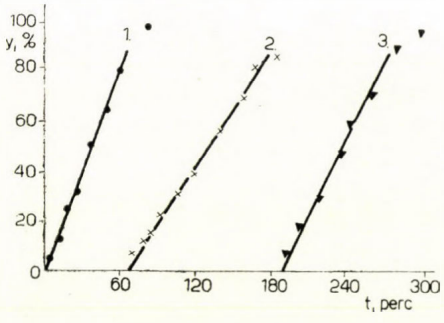
β-sugarai, valamint a ^{65}Zn γ-sugarai hatoltak át. A GM-számlálócső megszólalási valószínűsége γ-fotonokra csak mintegy 1—2%. Ha tehát a cink fajlagos aktivitását viszonylag kicsiny értékre



10. ábra
Cink—tallium-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutása: 1. amalgamált cink, 2. amalgamált tallium oldódása

állítjuk be, a talliumot pedig viszonylag nagy mennyiségű ^{204}Tl-mal indikáljuk, akkor elérhetjük, hogy a GM-csővel mért, ^{65}Zn-től származó γ-sugarak zavaró hatásától eltekinthetünk. E mérések segítségével tehát a cink—tallium-amalgámelegyek korróziójának időbeli lefutását meghatározhattuk. Egy-egy méréssorozatot úgy is végeztünk, hogy egyik esetben csak a talliumot, másik esetben csak a cinket nyomjeleztük. A 10. ábra adataiból látható, hogy a két méréssorozat eredménye jól egyezik.

Ezen sugáranalitikai mérések ismertetése után már érthető, hogyan határoztuk meg a 11. ábrán feltüntetett kísérleti adatokat, melyek cink—tallium—ólom-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutására vonatkoznak.



11. ábra
Cink—tallium—ólom-amalgámelegy korróziójának időbeli lefutása: 1. amalgamált cink, 2. amalgamált tallium, 3. amalgamált ólom oldódása

A kísérleti eredmények értelmezése

A fémek elektrokémiai korróziójához hasonlóan amalgamált fémek savoldatban végbemenő oldódásánál is az elsődleges folyamat a következő:

$$Me \rightarrow Me^{\nu+} + \nu e^- \qquad (1)$$

Az oldódás sebessége attól függ, hogy a rendszerben milyen módon megy végbe az elektronfelvétel. Ha az amalgamált fémnél nemesebb fém ionjai nincsenek az oldatban, akkor elsősorban a savoldat hidrogénionjai jöhetnek számításba elektronfelvétel szempontjából, a következő bruttó egyenlet szerint:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

A keletkezett H_2 gázbuborékok alakjában eltávozik a rendszerből. Sok kísérleti adat és elméleti megfontolás igazolja[5–9], hogy az amalgámok híg savoldatban végbemenő korróziójánál valóban a fenti folyamatok mennek végbe, ha oxidáló anyag nincs az oldatban. *Wagner* és *Traud*[10] szerint pl. a cinkamalgám korrózióját úgy kell elképzelnünk, hogy az amalgám—savoldat határfelületen anódos és katódos részfolyamatok mennek végbe az (1) és (2) egyenlet alapján. A részfolyamatok időben és helyileg statisztikusan követik egymást. Az amalgámból oldatba jutó cinkionok i_a anódos áramintenzitást, a hidrogénionok semlegesítődése pedig i_k katódos áramintenzitást eredményez. Megfelelő kísérleti körülmények között felvett részintenzitás—feszültség görbék segítségével az amalgamált cink oldódási sebességét meghatározták.

Számos kísérleti tény igazolja[11–13], hogy oxidáló anyagok (pl. Cl_2, Br_2, O_2) az elektrokémiai korrózió sebességét nagymértékben befolyásolják. Az oldott oxigén redukciója újabb lehetőséget jelent az elektronfelvételre. *Heyrovský*[14], *Kolthoff és Miller*[15], valamint *Bagotzky* és *Jablokowa*[16] polarográfiás vizsgálatok során kimutatták, hogy higanykatódon az elektrolitoldatban oldott oxigén redukciója két fokozatban megy végbe. Az egyes redukciós fokozatokra jellemző bruttó reakcióegyenletek a következők:

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad (3)$$

$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O \qquad (4)$$

A redukció során keletkező H_2O_2 köztitermék termodinamikailag instabilis (az O_2—H_2O_2-rendszer normál-redoxipotenciálja $\varepsilon_h^\circ = +0{,}682$ V, a H_2O_2—H_2O-rendszeré pedig $\varepsilon_h = +1{,}77$ V), jelenléte reakciókinetikai okokra vezethető vissza. Csak az olyan elektródokon végbemenő oxigénredukciónál lehet kimutatni, melyeken a H_2O_2 katódos redukciójának nagy a túlfeszültsége.

[5] *J. N. Brönsted* and *N. L. R. Kane* : J. Amer. Chem. Soc., *53*. 3624. 1931.
[6] *A. Frumkin* : Z. phys. Chem., (*A*) *160*. 116. 1932.
[7] *A. Klein* : Z. anorg. allg. Chem., *137*. 56. 1924.
[8] *W. Fraenkel* und *H. Heinz* : Z. anorg. allg. Chem., *133*. 153. 1924.
[9] *W. Fraenkel*, *E. Wengel* und *L. Cahn* : Z. anorg. allg. Chem., *171*. 82. 1928.
[10] *C. Wagner* und *W. Traud* : Z. Elektrochem., *44*. 391. 1938.
[11] *U. R. Evans* : J. Inst. Metals, *30*. 267. 1923.
[12] *M. Straumanis* : Korros. und Metallschutz, *12*. 148. 1936.
[13] *M. Straumanis* : Z. physik. Chem., (*A*) *185*. 37. 1939.
[14] *J. Heyrovský* : Čas. Česk. Lékárn., *7*. 242. 1927.
[15] *I. M. Kolthoff* and *C. S. Miller* : J. Amer. Chem. Soc., *63*. 1013. 1941.
[16] *V. S. Bagotzky* and *I. E. Jablokowa* : J. phys. Chem. USSR, *27*. 1665. 1953.

Ilyen pl. a higany-[14–17], ezüst-[18–19], alumínium-[20], grafitelektród[21]. *Delahay*[20] vizsgálatai szerint pl. az ólomelektródon végbemenő oxigénredukciónál H_2O_2 jelenléte nem mutatható ki. Mérései szerint oxigénmolekulánként négy elektron szükséges a redukcióhoz, az áramsűrűség—potenciál görbén a két redukciós fokozatnak megfelelő két lépcső nem mutatkozik. Ez azt jelenti, hogy az ólomelektródon végbemenő oxigénredukciót a következő bruttó egyenlettel írhatjuk le:

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O \qquad (5)$$

Kísérleti adataink a H_2O_2 köztitermék vizsgálatával kapcsolatban nincsenek, irodalmi utalást pedig nem találtunk arra vonatkozóan, hogy pl. az ólomamalgám korróziójánál végbemenő oxigénredukció a (3) és (4) egyenlet vagy — az ólomelektródon végbemenő oxigénredukcióhoz hasonlóan — az (5) egyenlet szerint megy-e végbe. E problémát folyamatban levő kísérleteinkben részletesen megvizsgáljuk. Azt mindenesetre az e dolgozatban ismertetett kísérletek alapján is biztosan állíthatjuk (6. ábra), hogy az oldott oxigén az amalgámok korróziójának sebességét nagymértékben megnöveli. E kísérleti adat alapján előző közleményünkben[3] az amalgámok korróziójának mechanizmusát — az elektrokémiai részfolyamatok additivitására vonatkozó Wagner-féle elv[10] alkalmazásával — következőképpen értelmeztük: Amalgámok korróziójánál egyidejűleg két, egymástól független elektródfolyamat megy végbe. Egyik a fém oldódása (1), másik az oldott oxigén redukciója, melyet az (5) egyenlet alapján vettünk figyelembe. Ennek következtében árammentes állapotban nem az (1) folyamatra jellemző egyensúlyi potenciál (ε°) és nem is az (5) redoxifolyamat egyensúlyi potenciálja ($\varepsilon^\circ_{O_2}$) alakul ki, hanem az ún. elegypotenciál (ε^M), melynél a fém oldódási sebessége megegyezik az oxigénredukció sebességével:

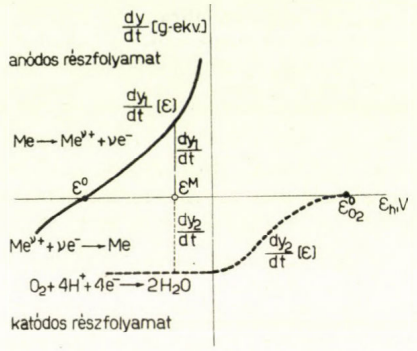
$$\left(\frac{dy_1}{dt}\right)_{\varepsilon^M} = \left(\frac{dy_2}{dt}\right)_{\varepsilon^M} \qquad (6)$$

A $\left(\frac{dy_1}{dt}\right)_{\varepsilon^M}$ az amalgamált fém elegypotenciálnál mért oldódási sebességét, $\left(\frac{dy_2}{dt}\right)_{\varepsilon^M}$ pedig az elegypotenciálnál végbemenő oxigénredukció sebességét jelenti. A részfolyamatok (g-ekv./s-ban megadott) sebessége a következő összefüggésben van a részfolyamatok áramsűrűségével:

$$\frac{dy_1}{dt} = \frac{1}{\nu F}\, i_a \qquad \frac{dy_2}{dt} = \frac{1}{\nu F}\, i_k \qquad (7)$$

(A sebességértékek az amalgámfelület egységére vonatkoznak.) Ha tehát az amalgámelektród (pl. normál-hidrogénelektródra vonatkoztatott) potenciálja függvényében a reakciósebességet ábrázoljuk, akkor az egyes részfolyamatok polarizációs görbéit kapjuk (12. ábra). Az elegypotenciálnál végbemenő részfolyamatokra a (6) összefüggés érvényes. A 12. ábrán látható sematikus rajzon az oxigén redukciójára jellemző polarizációs görbe vízszintes része a diffúziós határáramnak felel meg.

Kísérleti adatainkból az elektrokémiai korrózióra jellemző reakciósebességi állandó értékét meghatározhattuk, mivel radioaktív indukációs módszerrel közvetlenül az anyagtranszportot mértük. A 2. és 3. ábra adataiból látható, hogy a feloldódott fém mennyisége (y) az oldódási idővel (t) — a folyamat kezdeti szakaszában — arányosan növekszik, ezért a következő (zérusrendű



12. ábra
Amalgamált fém korróziójára jellemző elegypotenciál kialakulása: anódos részfolyamat a fém oldódása, katódos részfolyamat az O_2 redukciója

reakciókra jellemző) differenciálegyenlettel írhatjuk le a korrózió időbeli lefutását:

$$\frac{dy}{dt} = k \qquad y = kt \qquad (8)$$

Az oldódási sebességet feltüntető ábrák kezdeti lineáris szakaszának iránytangensei alapján meghatároztuk a korróziós folyamat sebességi állandóját. A különböző koncentrációjú ólomamalgám korróziójára jellemző reakciósebességi állandók számértékét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Különböző koncentrációjú ólomamalgám korróziójára jellemző sebességi állandók számértéke

Az amalgamált ólom teljes feloldódásához szükséges idő percben	A 20 ml ólom-acetát-oldat koncentrációja az amalgamált ólom teljes feloldódása után normalitásban	A korróziós folyamat sebességi állandója, $k \cdot 10^5$ $\frac{g}{cm^2\,min}$
24	0,001	1,63
51	0,002	1,53
75	0,003	1,56
115	0,0045	1,53
149	0,006	1,57
206	0,008	1,51

A táblázat adataiból látható, hogy a különböző koncentrációjú ólomamalgám korróziójára jellemző

[17] *J. O'M. Bockris* and *L. F. Oldfield*: Trans. Faraday Soc., *51*. 249. 1955.
[18] *A. I. Krasilshchikow*: J. Phys. Chem. USSR, *21*. 849. 1947.
[19] *A. I. Krasilshchikow*: J. Phys. Chem. USSR, *26*. 216. 1952.
[20] *P. Delahay*: J. Electrochem. Soc., *97*. 205. 1950.
[21] *W. G. Berl*: Trans. Electrochem. Soc., *83*. 253. 1943.

reakciósebességi állandók számértékei jól megegyeznek és középértékük:

$$k_{Pb} = 1{,}55 \cdot 10^{-5} \frac{g}{cm^2\ min}$$

A talliumamalgám korróziósebességére jellemző adatokat a 2. táblázat tartalmazza. Ezeket az adatokat a 3. ábrán feltüntetett mérési eredményekből határoztuk meg.

2. táblázat

Különböző koncentrációjú talliumamalgám korróziójára jellemző sebességi állandók számértéke

Az amalgamált tallium teljes feloldódásához szükséges idő percben	A 20 ml tallium(I)-szulfát-oldat koncentrációja az amalgamált tallium teljes feloldódása után normalitásban	A korróziós folyamat sebességi állandója, $k \cdot 10^5 \frac{g}{cm^2\ min}$
35	0,001	2,19
55	0,0015	2,10
74	0,002	2,08
95	0,0025	2,02
127	0,0035	2,12
162	0,005	2,37

Az amalgamált tallium korróziójára jellemző sebességi állandó középértéke:

$$k_{Tl} = 2{,}14 \cdot 10^{-5} \frac{g}{cm^2\ min}$$

Előző közleményünkben[3] részletesen ismertettük a cinkamalgám korróziójával kapcsolatos méréseinket. A 3. táblázatban a különböző koncentrációjú cinkamalgám korróziójára jellemző reakciósebességi állandók számértékeit idézzük.

3. táblázat

Különböző koncentrációjú cinkamalgám korróziójára jellemző sebességi állandók számértéke

Az amalgamált cink teljes feloldódásához szükséges idő percben	A 20 ml cink-szulfát-oldat koncentrációja az amalgamált cink teljes feloldódása után normalitásban	A korróziós folyamat sebességi állandója, $k \cdot 10^6 \frac{g}{cm^2\ min}$
22	0,001	5,58
42	0,002	5,83
63	0,003	5,83
97	0,0045	5,69
121	0,006	6,07
171	0,008	5,73
198	0,010	6,18

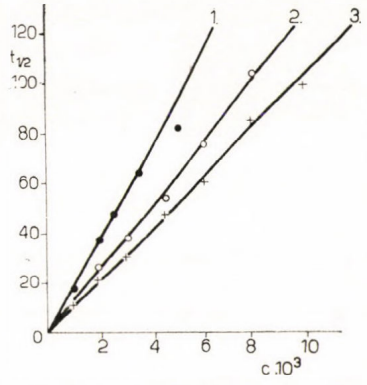
Az amalgamált cink korróziójára jellemző sebességi állandó középértéke:

$$k_{Zn} = 5{,}84 \cdot 10^{-6} \frac{g}{cm^2\ min}$$

A (8) egyenlet alapján a sebességi állandó és a reakció félideje ($t_{\frac{1}{2}}$) között a következő összefüggés érvényes:

$$k = \frac{c_0}{2\, t_{\frac{1}{2}}} \qquad (9)$$

c_0 az oldat fémion-koncentrációját jelenti, az amalgamált fém teljes feloldódása után. Ha a megfelelő c_0 értékek függvényében ábrázoljuk a felezési idők számértékeit, akkor egyenest kapunk (13. ábra). Az egyenes iránytangenséből a reakciósebességi állandó számértéke szintén meghatározható. A 13. ábra grafikus analízise alapján az



13. ábra
1. Tallium-, 2. ólom-, 3. cinkamalgámra jellemző korróziós folyamat félidejének változása az amalgám koncentrációjával

amalgamált ólom, tallium, cink korróziójára jellemző sebességi állandók számértéke a következő:

$$k_{Pb} = 1{,}56 \cdot 10^{-5} \frac{g}{cm^2\ min}$$

$$k_{Tl} = 2{,}13 \cdot 10^{-5} \frac{g}{cm^2\ min}$$

$$k_{Zn} = 5{,}82 \cdot 10^{-6} \frac{g}{cm^2\ min}$$

Ezekkel az adatokkal jól megegyeznek a 8., 9., 10. és 11. ábrán feltüntetett, amalgámelegyek korróziójára vonatkozó kísérleti eredményekből meghatározott reakciósebességi állandók számértékei.

A szerző köszönetet mond *Imre Lajos* egyetemi tanárnak munkája során nyújtott segítségéért.

Összefoglalás

Cink-, tallium-, ólomionok higanykatódon végbemenő elektrolitikus leválásának és a képződött amalgámok korróziójának időbeli lefutását tanulmányoztuk radioaktív indikációs módszerrel. Méréseink szerint a korrodeált fémmennyiség az idővel arányosan növekszik, ezért az amalgámok korróziójának időbeli lefutását a zérusrendű reakciókra jellemző differenciálegyenlettel írhatjuk le. A korróziós folyamatra jellemző reakciósebességi állandó számértékét grafikus analízis segítségével számszerűen meghatároztuk. Vizsgálataink szerint a korrózió sebességét a sav minősége és koncentrációja nem befolyásolja.

Kísérleti eredményeink szerint a savoldatban oldott oxigén az elektrokémiai korrózió időbeli lefutását nagymértékben befolyásolja, ezért eredményeinket úgy értelmeztük, hogy amalgámok korróziójánál két, egymástól független elektrokémiai részfolyamat megy végbe: az amalgamált

fém oldódása és az oldott oxigén redukciója. Az amalgám—savoldat határfelületen az elegypotenciál alakul ki, melynél a fém anódos oldódási sebessége egyenlő az oxigénredukció sebességével.

Über die Kinetik der an der Grenzfläche zwischen Amalgam und Säurelösung stattfindenden elektrochemischen Korrosion. *I. Mádi*

Es wurde der zeitliche Verlauf der elektrolytischen Abscheidung von Blei-, Tallium-, Zinkionen an der Quecksilberkathode und die Korrosion von gebildeten Amalgamen verschiedener Konzentration mit der Methode der radioaktiven Indikation untersucht. Nach unseren Untersuchungen nimmt die korrodierte Metallmenge proportional der Zeit zu, und so kann der zeitliche Verlauf der Korrosion von Amalgamen mit der für die Reaktionen nullter Ordnung charakteristischen Differentialgleichung beschrieben werden. Mit Hilfe von graphischer Analyse wurde der Zahlenwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Korrosionsprozesses festgestellt. Es wurde experimentell gefunden, daß der zeitliche Verlauf der Korrosion durch die Art und die Konzentration der Säure nicht beeinflußt wird.

Aus unseren Meßergebnissen geht es hervor, daß der in verdünnten Säuren gelöste Sauerstoff den zeitlichen Verlauf der elektrochemischen Korrosion von Amalgamen in hohem Masse beeinflußt. Aus diesem Grunde sollte bei der Deutung unserer Versuchsergebnisse vorausgesetzt werden, daß bei der Korrosion von Amalgamen zweierlei, voneinander unabhängige Elektrodenvorgänge stattfinden: neben der Auflösung des amalgamierten Metalls geht noch ein Redoxvorgang, die Reduktion des gelösten Sauerstoffs vor sich. An der Grenzfläche zwischen Amalgam und Säurelösung wird sich das Mischpotential ausbilden, bei dem die Geschwindigkeit der anodischen Auflösung des amalgamierten Metalls der Reduktionsgeschwindigkeit von Sauerstoff gleich wird.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. II. 10.

Közelítő eljárás folyadékok kritikus hőmérsékletének kiszámítására

MÓRITZ PÉTER

A folyadékok kritikus hőmérsékletének kiszámítására nagyszámú közelítő eljárást ismerünk[1, 2, 3]. Ezek egyik csoportjába azok az eljárások sorolhatók, amelyek a kritikus hőmérsékletet a folyadékot jellemző többi fizikai állandóval hozzák kapcsolatba. Ezek között is legfontosabbak azok, amelyek a kritikus hőmérséklet és a normális forráshőmérséklet között fennálló összefüggéseken alapulnak. A Kelvin-fokban mért T_k kritikus hőmérséklet és az ugyancsak Kelvin-fokban mért T_f normális forráshőmérséklet különbsége *Pawlewski*[4] szerint homológ sorokban állandó:

$$T_k - T_f = \text{konst.}$$

Ez a különbség azonban csak közelítőleg állandó és n-paraffin-szénhidrogénekre. *Mitra*[5] szerint

$$T_k - T_f = 180{,}1 - 88{,}1/n$$

Francis[6] szerint

$$T_k - T_f = 180 - 214\, n^{-1{,}5}$$

érvényes, ahol n a szénatomok számát jelenti.

A kritikus hőmérséklet a normális forráshőmérsékletnek *Jatkar*, *Livingston*,[7] továbbá *Meissner* és *Redding*[8] szerint lineáris függvénye:

$$T_k = \alpha\, T_f + \beta$$

ahol α és β homológ soronként más és más állandók. Ennek különleges esete a Guldberg—Guye-szabály[9]:

$$\frac{T_k}{T_f} = 2/3$$

amelyhez az $\alpha = 3/2$, $\beta = 0$ helyettesítéssel jutunk.

A kritikus hőmérsékletnek a normális forráshőmérséklettel való összefüggése a

$$\frac{T_f^p}{T_k^q} = an + b$$

egyenlettel is kifejezhető. Itt a, b, p és q állandók. Ennek több különleges esetét ismerjük. Ha $p = q = 1$, $a = 0$, $b = 2/3$, ismét a Guldberg—Guye-szabályt kapjuk. *Varshni*[10] szerint n-paraffinoknál $p = q = 8$, $a = 6{,}95 \cdot 10^{-3}$, $b = 2{,}35 \cdot 10^{-3}$. *Varshni* és *Mitra*[11] szerint ugyancsak n-paraffinoknál $p = 3/4$, $q = 1$, $a = 0$, $b = 0{,}1570$.

[1] *K. A. Kobe* and *R. E. Lynn jr.*: Chem. Rev., *5*. 117. 1953.

[2] *J. R. Partington*: An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Longmans, London, 1949, 1. köt. 648—649. o.

[3] *A. Weissberger*: Physical Methods of Organic Chemistry 2. kiad. Interscience, New York, 1949. 1. köt. 1. rész, 233—242. o.

[4] *W. Ostwald*: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Engelmann, Leipzig, 1903. 1. köt. 339. o.

[5] *S. S. Mitra*: J. Chem. Phys., *22*. 156. 1954.

[6] *A. W. Francis*: Ind. Eng. Chem., *49*. 1787. 1957.

[7] L.[2] 646—648. o.

[8] *H. P. Meissner* and *E. M. Redding*: Ind. Eng. Chem., *34*. 521. 1942.

[9] *Erdey-Grúz T.* és *Schay G.*: Elméleti fizikai-kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1952. I. köt. 449. o.

[10] *Y. P. Varshni*: Naturwiss., *40*. 622. 1953.

[11] *Y. P. Varshni* und *S. S. Mitra*: Z. physik. Chem., *203*. 380. 1954.

n-Paraffinok normális forráshőmérsékletének és kritikus hőmérsékletének hányadosa *Varshni*[12] szerint a normális forráshőmérsékletnek, *Varshni* és *Mitra*[11] szerint a mólsúlynak a függvénye.

A $\frac{T_f}{T_k}$ hányados *Thomas*,[13] illetve *Riedel*[14] szerint atomokra és atomcsoportokra jellemző, inkrementumokból additíve összetevődő mennyiség elsőfokú, *Lydersen*[15] szerint másodfokú függvénye. *Watson*[16] szerint $\frac{T_f}{T_k}$ apoláris vegyületeknél a mólsúly és a normális forráshőmérséklet univerzális függvénye.

Briggs és *Drake*[17] szerint a tapasztalattal jobban egyező eredményeket kapunk, ha azt tételezzük fel, hogy a kritikus hőmérséklet a Celsius-fokban megadott forráshőmérséklet és a 20 C°-on mért (vagy erre a hőmérsékletre extrapolált) folyadéksűrűség szorzatának lineáris függvénye. *Marschner* és *Beverly*[18] szerint homológ sorokban az $1/T_k$ mennyiség $1/T_f$-nek lineáris függvénye. Ez másképp azt jelenti (és ez *Varshni*[12] eredményével is összhangban van), hogy a T_f/T_k hányados még homológ sorokban sem állandó, hanem a normális forráshőmérséklet függvénye. *Lorenz*[19] szerint a kritikus hőmérséklet a T_0 (Kelvin-fokban mért) olvadáspontból a Guldberg—Guye-szabállyal formailag analóg módon számítható ki. *Prud'homme* szerint[20] a kritikus hőmérséklet közelítőleg az olvadáspont hőmérsékletének és a normális forráshőmérsékletnek összegével egyenlő:

$$T_k \cong T_0 + T_f$$

A kritikus hőmérséklet kiszámítható még a parachorból[21, 22, 23], a mólrefrakcióból,[24] illetve a két utóbbi mennyiségből együtt[23]. Kiszámíthatjuk a kritikus hőmérsékletet a van der Waals-féle állapotegyenlet állandóiból, egyrészt az állandóknak közvetlenül mérési adatokból meghatározott értékéből[25] másrészt pedig az állandóknak közvetve a parachor útján[26] továbbá inkrementumokból meghatározott értékéből[27, 28] kiindulva. *Lautié* szerint[29] a kritikus hőmérséklet két, inkrementumokból összeadással számítható mennyiség hányadosaként adódik, *Karapetyanc*,[30] *Varshni*[31, 32, 33] szerint a kritikus nyomásból, *Guye*[34] szerint viszont a kritikus nyomásból és a mólrefrakcióból, *Grunberg*[35] és *Mitra*[36] szerint a kritikus nyomásból és a mólsúlyból számítható ki. *Lucskij*[37] a kritikus hőmérsékletet a polarizálhatóságból és a dipólusmomentumból számítja ki. Ismeretes még *Kordes*[38] grafikus eljárása is, amely éppen grafikus jellegénél fogva nagyobb bizonytalansággal járó és több mérési adatot is igénylő eljárás.

A kritikus hőmérséklet közelítő kiszámítására szolgáló eljárások második csoportjába azok az eljárások sorolhatók, amelyek a kritikus hőmérsékletet a vegyületek egy homológ során belül a szénatomok számával, vagy, ami lényegében ugyanaz, az M mólsúllyal fejezik ki. *Talati*[39] összefüggései n-paraffinokra pl.:

$$T_k = 243{,}6\sqrt{n} - 15{,}0\,n$$

és

$$T_k = 244{,}4\sqrt{n} - (M + n)$$

Ugyancsak n-paraffinoknál *Kurata* és *Isida* szerint[40]

$$1/T_k = 0{,}000543 + 0{,}002909\left(\frac{1}{2n} + \frac{1}{n^{1/2}}\right)$$

és

$$1/T_k = 0{,}000702 + 0{,}004190 \cdot n^{-2/3}$$

Varshni és *Srivastava* szerint[41]

$$T_k = 644{,}5 \cdot \log(n + 2) - 75$$

érvényes.

Több olyan összefüggést ismerünk n-paraffinoknál, amelyek a

$$\log(T_k + a) = b \cdot \log(n + c) + d \qquad (1)$$

általános összefüggés különleges esetei. *Gupta*[42] összefüggésében $c = 0$; *Corner*,[43] *Grunberg* és *Nissan*,[44] *Pawlow*[45] összefüggésében $a = 0$, *Aten*[46] összefüggésében viszont $a = c = 0$. *Merckel*[47] (1) összefüggést n-paraffinokra a szénatomszám má-

[12] *Y. P. Varshni :* J. Chem. Phys., *21.* 2235. 1953.
[13] *L. H. Thomas :* J. Chem. Soc., *1949.* 3411.
[14] *L. Riedel :* Chem. Ing. Techn. *24.* 353. 1952.
[15] *A. L. Lydersen :* Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions. College of Engineering. The University of Wisconsin. Engineering Experiment Station Report No. 3. Madison, Wisconsin. April 1955.
[16] *Watson :* Ind. Eng. Chem. *23.* 360. 1931.
[17] *D. K. H. Briggs* and *W. P. Drake :* Nature, *180.* 1353. 1957.
[18] *R. F. Marschner, J. B. Beverly :* J. Chem. Educ., *33.* 604. 1956.
[19] *Lorenz :* Z. anorg. Chem., *94.* 240. 255, 265. 1916.; *103.* 243. 1918.
[20] *Prud'homme :* J. Chim. Phys., *18.* 270. 307. 359. 1920.; *19.* 188. 1921—2.; *21.* 243. 1924.
[21] *R. Herzog :* Ind. Eng. Chem., *36.* 997. 1944.
[22] *D. T. Lewis :* J. Chem. Soc., *1938.* 261.
[23] *H. P. Meissner :* Chem. Eng. Progress, *45.* 149. 1949.
[24] *S. W. Wan :* J. Phys. Chem., *45.* 903. 1941.
[25] L. [9] 1. kötet 447. o.
[26] *Michael—Thodos :* A. I. Ch. E., *49.* Symposium Ser. No. 7. 131. o.
[27] *J. J. van Laar :* J. Chim. Phys., *14.* 3. 1916.
[28] *G. Thodos :* A. I. Ch. E. Journal, *1.* 165. 1955.; *2.* 347. 508. 1956.; *3.* 428. 1957.
[29] *R. Lautié :* J. Chim. Phys., *34.* 452. 1937.
[30] *M. Ch. Karapetyanc :* Zs. Fiz. Himii, *29.* 938. 1955.
[31] *Y. P. Varshni :* J. Chem. Phys., *22.* 150. 1954.
[32] *Y. P. Varshni :* Curr. Sci., *22.* 140. 1953.
[33] *Y. P. Varshni :* Naturwiss., *41.* 12. 1954.
[34] *Ph. Guye :* J. Phys., *9.* 312. 1890.
[35] *L. Grunberg:* J. Chem. Phys., *22.* 154. 1954.
[36] *S. S. Mitra :* J. Sci. and Ind. Research, *13, B* 371. 1954.
[37] *A. E. Lucskij :* Zs. Fiz. Himii, *31.* 377. 1957.
[38] *E. Kordes :* Z. Elektrochem., *57.* 731. 1953.
[39] *A. M. Talati :* C. A., *52.* 14266/c 1958.
[40] *M. Kurata* and *S. Isida :* J. Chem. Phys., *23.* 1126. 1955.
[41] *Y. P. Varshni, S. N. Srivastava :* Sci. and Cult., *19.* 308. 1953.
[42] *V. S. Gupta :* J. Chem. Phys., *24.* 164. 1956.
[43] *J. Corner :* Trans. Faraday Soc., *41.* 617. 1945.; Proc. Cambr. Phil. Soc., *42.* 328. 1946.
[44] *L. Grunberg* and *A. H. Nissan :* Nature, *161.* 170. 1948.
[45] *Pawlow :* J. Russ. Phys. Chem. Soc., *49.* 322/c. 1917.
[46] *A. H. W. Aten jr. :* J. Chem. Phys., *5.* 264. 1937.
[47] *Merckel :* Proc. K. Akad. Wetens. Amsterdam, *40.* 164. 1937.

1. táblázat

Anyag	T_k, K° mért	T_k, K° számított	δ K°	Irodalmi hivatkozás
Etán	305,4	296,6	—8,8	15
Propán	369,9	374,2	+4,3	15
n-Bután	425,17	428,6	+3,4	15
n-Pentán	469,8	472,1	+2,3	15
n-Hexán	507,9	508,8	+0,9	15
n-Heptán	540,2	540,8	+0,6	15
n-Oktán	569,4	569,6	+0,2	15
n-Nonán	595,0	595,5	+0,5	15
n-Dekán	619,0	619,4	+0,4	15
n-Undekán	640	641,8	+1,8	15
n-Dodekán	659	662,7	+3,7	15
Ciklopropán	406,7*	405,3	—1,3	28
Ciklobután	464,4*	465,1	+0,7	28
Ciklopentán	511,8	512,9	+1,1	28
Ciklohexán	553,2	553,3	+0,1	28
Cikloheptán	558,4*	588,4	±0,0	28
Ciklooktán	620,2*	620,0	—0,2	28
Ciklononán	648,9*	649,8	+0,9	28
Ciklodekán	675,0*	675,3	+0,3	28
Benzol	562	563,9	+1,9	1
Toluol	594,0	593,3	—0,7	1
Etil-benzol	619,6	618,4	—1,2	1
n-Propil-benzol	638,8	640,4	+1,6	1
n-Butil-benzol	662,0*	660,3	—1,7	28
Etanol	516,0	510,1	—5,9	1
n-Propanol	537,0	536,8	—0,2	1
n-Butanol	561,0	561,9	+0,9	1
n-Pentanol	581,7*	585,6	+3,9	23
n-Hexanol	606,3*	608,1	+1,8	23
n-Heptanol	627,9*	629,6	+1,7	23
n-Oktanol	650,3*	650,3	±0,0	23
n-Nonanol	671,0*	670,1	—0,1	23
n-Dekanol	689,9*	689,0	—0,9	23
Ecetsav	594,8	592,4	—2,4	1
Propionsav	612,0	613,1	+1,1	1
Vajsav	628,0	631,1	+3,1	1
n-Valeriánsav	651,0	647,7	—3,3	1
Metil-formiát	487,2	480,8	—6,4	1
Etil-formiát	508,5	506,4	+2,1	1
Metil-acetát	506,9	506,4	—0,5	1
Propil-formiát	538,1	530,7	—7,4	1
Etil-acetát	523,3	530,7	+7,4	1
Metil-propionát	530,6	530,7	+0,1	50
Propil-acetát	549,4	553,4	+4,0	1
Etil-propionát	546,1	553,4	+7,3	50
Metil-butirát	554,5	553,4	—1,1	1
Amil-formiát	575,8	574,9	—0,9	15
Butil-acetát	579,1	574,9	—4,2	15
Propil-propionát	578,0	574,9	—3,1	15
Etil-butirát	569,8	574,9	+5,1	15
Metil-valerát	566,9	574,9	+8,0	15
Propil-butirát	599,8	595,5	—4,3	15
Etil-kaprilát	648,5	652,7	+4,2	15
Etil-pelargonát	674,0	670,4	—3,6	15

* Más közelítő eljárással számított érték

sodfokú függvényének bevezetésével így módosította:

$$\log T_k = 0{,}159 \cdot \log [(n-1)^2 - (n-1) + 1] + 2{,}4957$$

Mivel a fent tárgyalt összefüggések legnagyobb részét csak n-paraffinokra vizsgálták meg az általánosabb érvényűek pedig vagy bonyolultak, vagy pedig kevésbé pontosak, a fenti összefüggéseknek különböző vegyülettípusokra való általánosítása, vagyis a kritikus hőmérsékletnek a n-paraffinokon kívül más homológ sorokban való kiszámítása céljából megvizsgáltam ezeket az egyenleteket, elsősorban a *Corner* által az n = 3-tól 8-ig terjedő szénatomszámú n-paraffinok kritikus hőmérsékletének kiszámítására közölteket. Legmegfelelőbbnek az (1) típusú egyenletnek az az alakja bizonyult, amelyben $a = 0$ és amely egy korábbi dolgozatomban [48] a kritikus térfogatok közelítő kiszámítására közölt egyenlettel formailag analóg. A kritikus hőmérséklet logaritmusát tehát különböző vegyülettípusoknál a következő képlettel lehet megközelíteni:

$$\log T_k = b \cdot \log (n + c) + d \qquad (2)$$

ahol b, c és d homológ sorokra jellemző állandók. A c állandó közelítő értékét grafikus módszerrel, b és d állandóét az átlagok módszerével határoztam meg (l. pl.[49]). A számítások eredményeként a kritikus hőmérséklet logaritmusára az alábbi képletek adódnak:

n-paraffinok: $\log T_k = 0{,}335 \cdot \log (n-1) + 2{,}472$

cikloparaffinok: $\log T_k = 0{,}339 \cdot \log (n-1) + 2{,}506$

n-alkil-benzolok: $\log T_k = 0{,}227 \cdot \log (n-2) + 2{,}614$

alifás n-alkoholok: $\log T_k = 0{,}434 \cdot \log (n+6) + 2{,}316 \; (n \neq 1)$

alifás savak: $\log T_k = 0{,}274 \cdot \log (n+6) + 2{,}526$

észterek: $\log T_k = 0{,}441 \cdot \log (n+6) + 2{,}284$

A mért és számított kritikus hőmérséklet-adatok összehasonlítása az 1. táblázatban látható. Az eltérések átlaga kb. 2,5 K°, vagy másképpen 0,5%, ami általában nem haladja meg az adatok pontosságát, illetve a különböző szerzők által közölt eredmények egymástól való eltérését.

Proszt János egyetemi tanár akadémiai lev. tagnak köszönetemet fejezem ki, hogy munkámat érdeklődéssel kísérte.

Összefoglalás

A kritikus hőmérséklet logaritmusa n-paraffinok, cikloparaffinok, n-alkil-benzolok, alifás n-alkoholok, alifás savak, észterek homológ sorában a szénatomszámból (2) típusú összefüggésekkel számítható ki.

On the approximate calculation of critical temperatures of liquids. *P. Móritz*

The logarithmic values of critical temperatures (T_k) in the homologous series on n-paraffins, cycloparaffins, n-alkylbenzenes, aliphatic n-alcohols, aliphatic acids and esters can be calculated from the number of carbon atoms (n) by equations of type:

$$\log T_k = b \log (n + c) + d$$

where b, c and d are constants.

Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. III. 15.*

[48] *Móritz P.:* Period. Polytechn. Ch. E., 7. 27. 1963.; Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 467. 1963.

[49] *Erdey-Grúz T.* és *Proszt J.:* Fizikai-kémiai praktikum. VII. kiadás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1955. 21. o.

[50] *J. Timmermans:* Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier, New York, 1950.

* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei című folyóirat szerkesztőségének 1961. II. 2-án beküldve. A Közlemények profilváltozása miatt jelenik meg a Magyar Kémiai Folyóiratban.

Ultraibolya sugárzás mutagén hatásának lehetséges magyarázata

LADIK JÁNOS

Jól ismert, hogy az ultraibolya sugárzás megnöveli a különböző mikroorganizmusok mutációinak számát. Először *Watson* és *Crick*[1] tételezték fel, hogy egy nukleotid-bázisnak a DNS duplikációs folyamata során az *in vivo* körülmények között szokatlan tautomer formájába való átalakulása egy hibát okoz a növekvő új DNS-lánc bázissorrendjében. Ily módon ez a mechanizmus a mutáció molekuláris alapját képezi. A mechanizmus szerint a szokásos:

$$A{-}T,\ T{-}A,\ G{-}C,\ C{-}G \qquad (1)$$

báziskorrelációk helyett az

$$A^*{-}C,\ C^*{-}A,\ G^*{-}T,\ T^*{-}G \qquad (2)$$

korrelációk állnak fenn, ahol a bal oldalon az eredeti lánc egy bázisa, míg a jobb oldalon az új lánc egy bázisa áll. A (2) egyenletben a csillag azt jelöli, hogy a megfelelő bázis a szokatlan tautomer formájában van jelen.

Legújabban *Löwdin*[2] egy új mechanizmust állított fel a mutációra, amely szerint alagúteffektus útján történő kettős protonátrendeződés révén előfordulhat, hogy egy DNS kettős spirálisban egy bázispár mindkét tagja egyidejűleg a szokatlan tautomer formába alakul át (A—T→A*—T*, G—C→G*—C*). Ha ez a DNS duplikációja közben történik, ily módon az új DNS molekula mindkét lánca bázissorrendjébe egyidejűleg kerülhet hiba.

Másrészt *Itoh*[3] azt a gondolatot vetette fel, hogy delokalizált π-elektronokkal rendelkező rendszerek π-elektron-eloszlásának gerjesztés hatására létrejövő megváltozása az ilyen rendszerek közötti hidrogénkötések protonjainak helyzetét is befolyásolhatja. A DNS esetében az várható, hogy ha valamely gerjesztett állapotban csökken a π-elektronsűrűség a hidrogénkötések donoratomjain és/vagy növekszik az akceptoratomokon az alapállapothoz képest, ez meg fogja növelni, annak a valószínűségét, hogy a proton a hidrogénkötés akceptoratomjának közelébe kerüljön alagúteffektus révén. Ha a gerjesztés okozta töltéseloszlásváltozás egy nukleotid-bázispár mindkét hidrogénkötésében jelenlevő protonnak ilyen átrendeződését egyidejűleg teszi valószínűbbé, ez meg fogja növelni a bázispár Löwdin-típusú szimultán tautomer átrendeződésének valószínűségét[2].

Módszer és eredmények

A felvett probléma vizsgálatának első lépéseként az A—T és G—C bázispárok alap- és néhány gerjesztett állapotbeli π-elektronsűrűségeit számítottuk ki az egyszerű Hückel-féle közelítés segítségével, az átfedési integrálokat elhanyagolva. A számítás során feltételeztük, hogy a bázispárok hidrogénkötésein keresztül egy π-elektron-kölcsönhatás jön létre az egyes bázisok között, és így a nukleotid-bázispároknak közös delokalizált π-elektronrendszerük van. A számításhoz felhasznált α_i és $\beta_{i,j}$ Hückel-paraméterek részletesen megtalálhatók egy másik dolgozatunkban[4], az ott közöltekhez képest most az egyetlen változás, hogy a $\beta_{C,0}$ rezonanciaintegrálra 2,00 β helyett 1,50 β értéket használtunk. A hidrogénkötéseken keresztül történő π-elektron-kölcsönhatás figyelembevételénél egy számításSorozatban a kötésekben részt vevő H-atomokat nem tekintettük külön centrumoknak (a következőkben: A—T, G—C), és a *Pullmann* és *Pullmann*[5] által a nukleotid bázispárok első tárgyalásánál használt paraméterértékeket alkalmaztuk. Egy másik számításSorozatban viszont a hidrogénatomok üres $2p_z$ pályáit is figyelembe vettük az LCAO MO-k felírásánál, [a következőkben: A—T(H), G—C(H)]. A második esetben használt paraméterértékek is megtalálhatók a fent említett dolgozatunkban.

A megfelelő mátrixok sajátérték-problémáinak az Uppsalai Egyetem Kvantumkémiai Csoportja Alwac III-E számítógépén való megoldása útján megkaptuk az egyes LCAO MO-k együtthatóit és energiáit.*

Az alapállapotbeli π-elektronsűrűségeket az együtthatókból a szokásos módon, a

$$q_i = 2 \sum_{j=1}^{n^*} | c_{j,i} |^2 \qquad (3)$$

egyenlet segítségével számítottuk, ahol $c_{j,i}$ az i-edik atom együtthatója, a j-edik MO-ban, és az összegezést az összes n^* betöltött MO-ra kell kiterjeszteni. Egy olyan gerjesztett állapot π-elektronsűrűségei, amely a $k \rightarrow l$ egy-elektron-átmenet révén jött létre, könnyen számíthatók az egyszerű

$$q_i^* = q_i - | c_{k,i} |^2 + | c_{l,i} |^2 \qquad (4)$$

összefüggés segítségével.

[1] *J. D. Watson* and *F. H. C. Crick*: Nature, *171*. 737. 1953.; *171*. 964. 1953.

[2] *P. O. Löwdin*: Preprint No. 85. Quantum Chemistry Group, University of Uppsala, 1962.

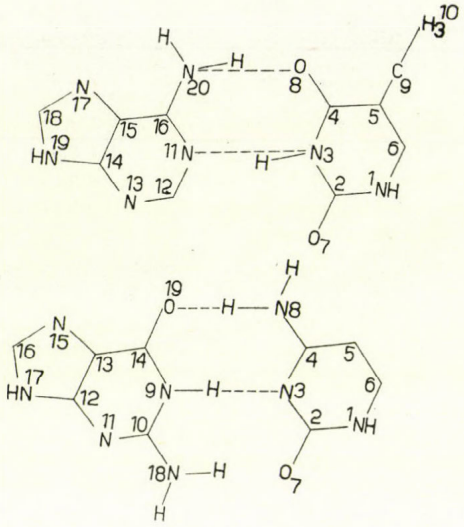
[3] *R. Itoh*: Progress in Theor. Phys. Suppl. No. *17*. 69. 1961.

[4] *T. A. Hoffmann* and *J. Ladik*: Adv. in Chem. Phys., 1963. (in the press).

[5] *A. Pullman* and *B. Pullman*: Biochim. Biophys. Acta, *36*. 343. 1959.

* Megemlítendő, hogy kissé más paraméterértékekkel ezt a számítást az A—T, G—C bázispárokra már korábban elvégezték[5]. Itt azonban a hidrogénkötésekben részt vevő H-atomokat nem tekintették külön centrumoknak. Továbbá az első számításSorozatunknak megfelelő esetekben is, csak az LCAO MO energiákat, valamint a π-elektronsűrűségeket, illetve kötésrendeket publikálták, de az LCAO MO-k együtthatóit, amelyek a gerjesztett állapotbeli π-elektronsűrűségek számításához szükségesek, nem közölték. Ezért szükségessé vált a számításnak az A—T, G—C esetekben való megismétlése is.

Az alap,- illetve néhány gerjesztett állapotbeli π-elektronsűrűségeket az A—T bázispár 3, 8, 11 és 20 helyeire, illetve a G—C bázispár 3, 8, 9 és 19 helyeire számítottuk ki (ezek a hidrogénkötések donor-, illetve akceptoratomja; l. az 1. ábrát).



1. ábra
A—T, G—C

A G—C bázispár esetén egy harmadik hidrogénkötés is van a citozin 8-as O-atomja és a guanin 18-as N-atomja között, amelyet figyelembe is vettünk az LCAO MO számítás során. Mivel azonban ez a hidrogénkötés nem játszik szerepet *abban* a tautomer átrendeződésben, amely mutációra vezethet, ezt nem jeleztük az 1. ábrában, és az ezen kötés donor-, illetve akceptoratomjához tartozó π-elektronsűrűségeket sem számítottuk ki.

A q_i^* mennyiségeket a fent említett helyeken az $n^* \rightarrow n^*+1$ (legfelső betöltött MO→legalsó üres MO), valamint az első A→A és T→T, illetve G→G és C→C típusú átmenetek révén létrejövő gerjesztett állapotokra számoltuk. Egy olyan összetett rendszer egy-elektron-nívói ugyanis, amelynek részei között aránylag gyengék a kölcsönhatások, ha a rendszer részei különbözőek, mindig azon alegységek nívói szerint osztályozhatók, amelyekből az összetett rendszer nívói bizonyos perturbációval származnak. Mivel a nukleotid-bázispárok esetén éppen ilyen rendszerrel van dolgunk, ez az osztályozás igen könnyen elvégezhető volt[4]. Továbbá az ilyen összetett rendszerek oszcillátorerősségeinek vizsgálata szerint fennáll az az általános szabályszerűség, hogy a különböző alegységek nívóiból leszármaztatható nívók közötti átmenetek kis valószínűségűek, viszont az azonos alegység nívóiból leszármaztatható nívók közötti átmenetek nagy valószínűségűek[6]. Ezen megfontolások alapján az A—T bázispár azon betöltött, illetve üres MO-ja közötti átmenet, amely az A legfelső betöltött, illetve legalsó üres nívójából származtatható le (ezt nevezzük fent „első A→A típusú átmenetnek"), nagy intenzitású lesz.

[6] *T. A. Hoffmann* and *J. Ladik*: Biochim. Biophys. Acta, 1963.

Az első T→T, G→G, C→C típusú átmenetek hasonló módon definiálhatók, és szintén nagy intenzitásúak lesznek. Mivel a bázispárok ezen négy gerjesztése rendelkezik a legkisebb gerjesztési energiával a nagy valószínűségű átmenetek közül, ezeket választottuk ki számításaink céljaira.

A bázispárok nívóinak részletesebb vizsgálata szerint[4], az első A→A, illetve T→T típusú átmenet az $n^*—1 \rightarrow n^*+1$, illetve $n^* \rightarrow n^*+3$ átmenet az A—T esetben és az $n^*—1 \rightarrow n^*+2$, illetve $n^* \rightarrow n^*+4$ átmenet az A—T(H) esetben. Az első G→G, illetve C→C típusú átmenet az $n^* \rightarrow n^*+2$, illetve $n^*—1 \rightarrow n^*+1$ átmenet a G—C és $n^* \rightarrow n^*+4$, illetve $n^*—1 \rightarrow n^*+3$ a G—C(H) esetben. (Itt n^* ismét egy bázispár legfelső betöltött MO-ját jelöli, és pl. A—T(H) az az eset, amikor az A—T bázispár LCAO MO-inak számításában a hidrogénkötéseket létrehozó H-atomokat külön centrumként vettük figyelembe.)

Az összes fent említett esetre vonatkozó eredményeket 1. táblázat tartalmazza.

Diszkusszió

Az 1. táblázatban közölt adatok részletesebb vizsgálata szerint mind az A—T, mind az A—T(H) esetben a vizsgált három gerjesztett állapot egyikében sem következik be a π-elektronsűrűségek olyan megváltozása, amely megnövelné a bázispár azon tautomer átrendeződésének a valószínűségét, amely a Löwdin-féle mechanizmus szerint genetikai mutációra vezethet (ez a két hidrogénkötés protonjainak alagúthatás folytán létrejövő egyidejű átrendeződése révén jöhet létre). Hasonló a helyzet a G—C bázispárnál (mindkét közelítésben) mind az $n^* \rightarrow n^*+1$, mind az első G→G típusú gerjesztésnél. Nem ezek a viszonyok azonban az első C→C típusú átmenet esetén. Amint az a táblázatban aláhúzott adatok összehasonlítása, valamint a 2. ábra alapján belátható, mindkét közelítés [G—C, és G—C(H)] esetén a protonakceptor 3-as N-atom π-elektronsűrűsége jelentékenyen megnövekszik, míg a donor 9-es N-atomban levő sűrűség csak kis mértékben változik meg az N---N—H típusú hidrogénkötésben. Ugyanakkor az N—H---O típusú hidrogénkötésben a donor 8-as N-atom π-elektronsűrűsége igen erősen lecsökken, (mindkét közelítésben), míg az akceptor 19-es O-atomon levő sűrűség gyakorlatilag azonos marad a G—C esetben és jelentősen megnő a G—C(H) esetben. Mindez megnöveli a G—C→G*—C* tautomer átrendeződés valószínűségét ebben a gerjesztett állapotban, s ezzel együtt megnő a mutációk valószínűsége is.

Ezen hipotézis igazolására érdekesnek látszik megvizsgálni különböző bázisösszetételű mikroorganizmusok esetén az ultraibolya sugárzás által létrehozott mutációk számát. Természetesen azonos körülmények között levő mikroorganizmusokon kellene a vizsgálatot elvégezni azonos fényforrásból származó, azonos dózisú ultraibolya besugárzás alkalmazásával. Az előző elméleti megfontolások alapján az várható, hogy nagy $n = \frac{G+C}{A+T}$ értékkel rendelkező mikroorganizmusoknál na-

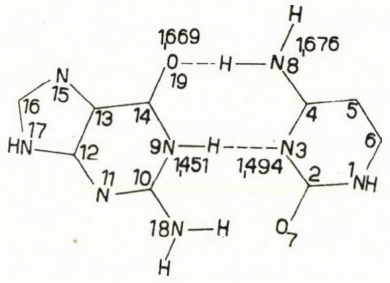
1. táblázat

A nukleotid-bázispárok hidrogénkötései donor- és akceptoratomjainak π-elektronsűrűségei alap- és néhány gerjesztett állapotban

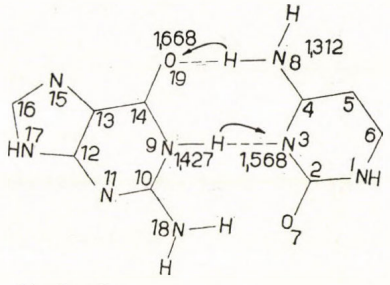
Helyzet / Gerjesztett állapot	A—T				A—T(H)			
	3	8	11	20	3	8	11	20
$n^* \rightarrow n^* + 1$	1,446	1,661	1,318	1,410	1,380	1.591	1,356	1,366
$Pu \rightarrow Pu$ [1]	1,438	1,609	1,412	1,752	1,375	1,621	1,357	1,457
$Pi \rightarrow Pi$ [2]	1,483	1,680	1,479	1,334	1,415	1,579	1,338	1,471
Alapállapot	1,453	1,685	1,414	1,655	1,390	1,639	1,467	1,501
Helyzet / Gerjesztett állapot	G—C				G—C(H)			
	3	8	9	19	3	8	9	19
$n^* \rightarrow n^* + 1$	1,618	1,734	1,456	1,631	1,467	1,496	1,370	1,569
$Pu \rightarrow Pu$ [1]	1,506	1,664	1,482	1,719	1,458	1,557	1,389	1,561
$Pi \rightarrow Pi$ [2]	1,568	1,312	1,427	1,668	1,514	1,365	1,373	1,698
Alapállapot	1,494	1,676	1,451	1,669	1,440	1,510	1,371	1,621

[1] Az A—T, illetve A—T(H) esetekben az a gerjesztett állapot tekintendő, amely az első A→A típusú átmenet révén jön létre, míg a G—C, illetve G—C(H) esetekben az a gerjesztett állapot veendő, amelyet az első G→G típusú átmenet hoz létre.

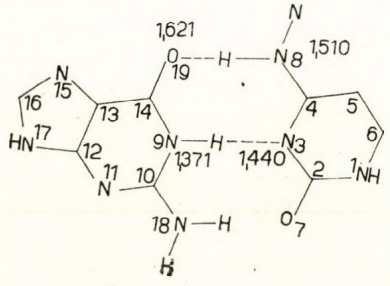
[2] Az A—T, illetve A—T(H) esetekben az a gerjesztett állapot tekintendő, amely az első T→T típusú átmenet révén, jön létre, míg a G—C, illetve G→C(H) esetekben az a gerjesztett állapot veendő, amelyet az első C—C típusú átmenet hoz létre.



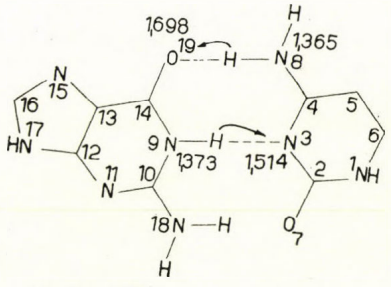
a) G—C
Alapállapot



b) G—C
Első C → C típusú gerjesztett állapot



c) G—C(H)
Alapállapot



d) G—C(H)
Első C → C típusú gerjesztett állapot

2. ábra

gyobb lesz a mutációk száma, mint a kis *n*-értékű mikroorganizmusoknál. Ilyen vizsgálatok folyamatban vannak. Másrészt igen kívánatos lenne a számításoknak a megbízhatóbb π-elektronsűrűség-értékeket szolgáltató szemiempirikus SCF LCAO MO módszerrel való megismétlése.

Megemlítendő, hogy egyes más esetekben a π-elektroneloszlás megváltozása megnöveli annak a valószínűségét, hogy az egyik hidrogénkötésben megváltozik a proton helyzete. Így, amint ez az 1. táblázatból látható, az $n^* \rightarrow n^* + 1$ gerjesztés egy olyan π-elektroneloszlást hoz létre, hogy ennek következtében az A—T-bázispár O---H—N hidrogénkötésének protonja az O-atom felé tolódhat el (q_{20} erősen csökken, és q_8 gyakorlatilag állandó marad az A—T bázispár mindkét közelítése ese-

tén). Ugyanezt találjuk az A—T bázispár első T→T típusú gerjesztésénél, de csak abban a közelítésben, amelyben a hidrogénkötéseket létrehozó H-atomokat nem tekintjük külön centrumoknak. Végül G—C bázispár $n^* \rightarrow n^* + 1$ gerjesztésénél q_3 erősen megnő, míg q_9 állandó marad. Ily módon megnő a $N_3 \cdots H—N_9 \rightarrow N_3—H \cdots N_9$ proton-helyzetváltoztatás valószínűsége. Ez azonban ismét csak a G—C esetben áll fenn, a G—C(H) esetben viszont nem. Az ilyen protonátrendeződések olyan szerkezetekre vezetnek, amelyekben a két hidrogénkötés mindkét protonja ugyanazon bázis közelében helyezkedik el. Mivel azonban, amint arra *Löwdin*[2] mutatott rá, ez a genetikai információ részleges elvesztése révén rákot idézhet elő, a nukleotid-bázispárok gerjesztett állapotainak további vizsgálata a sugárzások rákkeltő hatásának szempontjából is érdekesnek bizonyulhat.

A szerző hálás köszönetét fejezi ki *P. O. Löwdin* professzornak számos, az új mutációs mechanizmusára vonatkozó érdekes és gondolatébresztő megbeszélésért és a mátrix sajátérték-problémáknak az Uppsalai Kvantumkémiai Csoport Alwac III-E számítógépén való megoldásának lehetővé tételéért, továbbá *Dr. K. Appel*nak a numerikus munkának a számítógépen való elvégzéséért.

Összefoglalás

A nukleotid-bázispárok alap- és egyes gerjesztett állapotbeli π-elektronsűrűségeit vizsgáltuk meg a *Löwdin* által javasolt új mutációs mechanizmus szempontjából a Hückel-közelítésben. Az eredmények szerint a G—C bázispár esetén egy nagy valószínűségű gerjesztés olyan változásokat okoz a π-elektroneloszlásban, amelyek valószínűbbé teszik a G—C→G*—C* egyidejű tautomer átrendeződést. Ez az ultraibolya sugárzás mutagén hatásának egy lehetséges magyarázatát szolgáltatja.

Possible interpretation of the mutagenic effect of ultraviolet radiation. *J. Ladik*

The π electron densities in the ground states and in several excited states of the nucleotide base pairs have been investigated in the Hückel approximation from the point of view of the recent double proton tunneling mutation mechanism proposed by *Löwdin*. It was found that in the case of the B—C base pair one excitation having a large probability, produces changes in the π electron distribution, which makes the G—C→G*—C* simoultaneous tautomeric rearrangement more probable thus giving a possible interpretation of the mutagenic effect of u. v. radiation.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett: 1963. III. 15.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, XVI.

Matematikai vizsgálatok a váltóáramnak az egyenáram eloszlására kifejtett hatásával kapcsolatban

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF, VAJASDY IRMA és MÉSZÁROS LAJOSNÉ

Korábbi közleményeinkben[1–3] ismertettük, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram csökkenti a higany- és a platinakatódokon fellépő hidrogéntúlfeszültséget. A jelenség magyarázata az, hogy a váltóáram hatására létrejövő periodikus túlfeszültség-ingadozások az elektródok aszimmetrikus polarizálhatósága következtében eltolják az elektródpotenciál időbeli középértékét. A fenti elképzelés alapján egyenleteket vezettünk le a hidrogéntúlfeszültségre, illetve annak megváltozására vonatkozólag[4, 5], amely egyenletek jól leírják a fennálló viszonyokat.

Az ismertetett hatás következtében párhuzamosan kapcsolt katódokon befolyásolni tudtuk az egyenáram eloszlását abban az esetben, ha a szuperponált váltóáram nem egyenletesen oszlott meg a katódok között. A váltóáram, egyenetlen eloszlása miatt, a helyi áramsűrűségétől függően más-más mértékben változtatta meg a katódokon fellépő túlfeszültséget, s ezáltal megváltoztatta az elektrolizáló áram eredetileg fennálló eloszlását. A kénsavoldatban párhuzamosan kapcsolt higanykatódokra[6], valamint egyes galvanizáló fürdőkben a párhuzamosan kapcsolt katódokra[7] gyakorolt — kísérletileg megmért — fenti hatás annál nagyobb, minél nagyobb a váltóáram intenzitása, minél kisebb a frekvenciája, valamint minél kevésbé egyenletes a váltóáramnak a katódok közti eloszlása.

A kísérleti adatok birtokában érdemesnek látszott matematikai vizsgálatokat is végezni az utóbbi jelenséggel kapcsolatban. Az alábbiakban

[1] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasdy I.* és *Horányi Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 244. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *30*. 29. 1962.

[2] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Vajasdy I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 185. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *37*. 53. 1963.

[3] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy.* és *Vajasdy I.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 373. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *37*. 251. 1933.

[4] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasdy I.* és *Mészáros L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 378. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung.: *30*. 431. 1962.

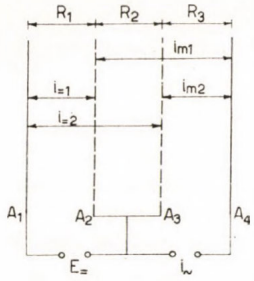
[5] *Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasdy I., Horányi Gy.* és *Mészáros L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 446. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *32*. 363. 1962.

[6] *Erdey-Grúz T., Dévay J.* és *Szegedi R.*: Magy. Kém. Folyóirat, *67*. 384. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *31*. 407. 1962.

[7] *Erdey-Grúz T.* és *Dévay J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *69*. 27. 1963. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *37*. 405. 1963.

az erre vonatkozólag, egyszerűsített modell segítségével kapott eredményeinket ismertetjük.

A kérdés vizsgálatához képzeljük el az 1. ábrán látható elektródelrendezést. Az elektrolitoldatba merülő A_1, A_2, A_3 és A_4 elektródok közül A_2 és A_3 fémes vezetővel összekötött ideális hálóelektród (vagyis a hálón levő lyukak térfogata mellett a fém térfogata elhanyagolható, azaz az áramvonalak



1. ábra

akadálytalanul haladhatnak át a hálón). Az $E_=$ állandó (az áramkör ohmikus ellenállásától és az elektródok polarizációjától független) elektrolizáló egyenfeszültséget a nempolarizálódó A_1 anódra és az A_2, valamint A_3 párhuzamosan kötött katódra kapcsoljuk, a szintén állandó intenzitású $i_\sim$ váltóáramot pedig az A_4, illetve az A_2 és A_3 elektródokra. Feltételezzük, hogy az egyen- és váltóáramú áramvonalak csak az elektródokra merőlegesek lehetnek, valamint azt, hogy az egyen- és váltóáramú áramkörök szét vannak választva (az egyenáramú áramkörben váltóáram nem folyhat, és viszont). Legyen R_1, R_2 és R_3 az egyes elektródok közt levő oldatrész ohmikus ellenállása, $i_{=1}$ és $i_{=2}$ az egyenáram áramsűrűsége A_2-n és A_3-n, i_{m1} és i_{m2} pedig a váltóáram csúcsértékének megfelelő áramsűrűség az A_2 és A_3 elektródokon, és végül a váltóáram A_2 és A_3 közti eloszlását az elektródok kapacitása ne befolyásolja, azaz vegyük a kettősréteg-kapacitást gyakorlatilag végtelennek.

Ilyen körülmények között $i_{=1}$ és $i_{=2}$ értékeit az ohmikus ellenállások és az elektródok polarizációi szabják meg, azaz *Kirchoff* törvénye értelmében az A_2 és A_3 elektródokra érvényesnek kell lennie a következő egyenleteknek:

$$E_= = (i_{=1} + i_{=2})\,R_1 + \mathrm{P}_1(i_{m1}, i_{=1}) \qquad (1)$$

$$E_= = (i_{=1} + i_{=2})\,R_1 + i_{=2}\,R_2 + \mathrm{P}_2(i_{m2}, i_{=2}) \qquad (2)$$

ahol $\mathrm{P}_1(i_{m1}, i_{=1})$ és $\mathrm{P}_2(i_{m2}, i_{=2})$ az A_2 és A_3 elektródokon fellépő, az egyen- és váltóáramú áramsűrűségtől függő polarizáció.

Idézett közleményünkben[5] beszámoltunk arról, hogy az elektrolizáló egyenáramra szuperponált váltóáram esetén — amennyiben az elektródok egyenáramú polarizációjára a Tafel-egyenlet érvényes (pl. a hidrogéntúlfeszültség esetében) — a polarizáció első közelítésben a következő egyenletekkel fejezhető ki:

$$P_1 = a + b \ln i_{=1} - b \ln \mathrm{I}_0(B_1) \qquad (3)$$

$$P_2 = a + b \ln i_{=2} - b \ln \mathrm{I}_0(B_2) \qquad (4)$$

ahol a és b a Tafel-egyenlet állandói, $\mathrm{I}_0(B_1)$ és $\mathrm{I}_0(B_2)$ módosított elsőfajú Bessel-függvények, $B_1 = \frac{i_{m1}}{Cb\omega}$, $B_2 = \frac{i_{m2}}{Cb\omega}$, C a katódok felületegységén levő kettős réteg kapacitása, ω pedig a váltóáram körfrekvenciája. Az egyenletek jobb oldalának utolsó tagja tulajdonképpen a váltóáram által létrehozott túlfeszültség-csökkenést fejezi ki.

(3) és (4)-et (1) és (2)-be helyettesítve:

$$E_= = (i_{=1} + i_{=2})\,R_1 + a + b \ln i_{=1} - b \ln \mathrm{I}_0(B_1) \qquad (5)$$

$$E_= = (i_{=1} + i_{=2})\,R_1 + i_{=2}R_2 + a + b \ln i_{=2} - b \ln \mathrm{I}_0(B_2) \qquad (6)$$

Mielőtt $i_{=1}$ és $i_{=2}$ értékét (5)- és (6)-ból kifejeznénk, linearizáljuk az egyenletrendszert oly módon, hogy a $\ln i_{=1}$ és $\ln i_{=2}$ kifejezéseket hatványsorba fejtjük és az elsőnél magasabb fokú tagokat elhanyagoljuk. Jelöljük $i_{=10}$- és $i_{=20}$-lal a váltóáram nélküli elektrolízis alkalmával A_2-n és A_3-n fellépő egyenáramú áramsűrűségeket, ekkor

$$\ln i_{=1} = \ln (i_{=1} - i_{=10} + i_{=10}) = \ln i_{=10}\left(1 + \frac{i_{=1} - i_{=10}}{i_{=10}}\right) =$$

$$= \ln i_{=10} + \ln\left(1 + \frac{i_{=1} - i_{=10}}{i_{=10}}\right) \qquad (7)$$

$$\ln i_{=2} = \ln(i_{=2} - i_{=20} + i_{=20}) = \ln i_{=20}\left(1 + \frac{i_{=2} - i_{=20}}{i_{=20}}\right) =$$

$$= \ln i_{=20} + \ln\left(1 + \frac{i_{=2} - i_{=20}}{i_{=20}}\right) \qquad (8)$$

Felhasználjuk az ismert

$$\ln (1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \pm \ldots \quad |x| < 1 \qquad (9)$$

hatványsort, így (7) és (8)-ból:

$$\ln i_{=1} = \ln i_{=10} + \frac{i_{=1} - i_{=10}}{i_{=10}} - \frac{1}{2}\left(\frac{i_{=1} - i_{=10}}{i_{=10}}\right)^2 \pm \ldots \qquad (10)$$

$$\ln i_{=2} = \ln i_{=20} + \frac{i_{=2} - i_{=20}}{i_{=20}} - \frac{1}{2}\left(\frac{i_{=2} - i_{=20}}{i_{=20}}\right)^2 \pm \ldots \qquad (11)$$

Legyen $i_{=1}$—$i_{=10}$, illetve $i_{=2}$—$i_{=20}$ kicsi $i_{=10}$-, illetve $i_{=20}$-hoz képest, így

$$\left|\frac{i_{=1} - i_{=10}}{i_{=10}}\right| < 1 \quad \text{és} \quad \left|\frac{i_{=2} - i_{=20}}{i_{=20}}\right| < 1 \qquad (12)$$

a sor konvergens, és a magasabb fokú tagok elhanyagolása indokolt.

(10) és (11) összefüggéseket (5) és (6)-ba helyettesítve:

$$E_= = i_{=1}R_1 + i_{=2}R_1 + a + b \ln i_{=10} + b\frac{i_{=1} - i_{=10}}{i_{=10}} -$$

$$- b \ln \mathrm{I}_0(B_1) \qquad (13)$$

$$E_= = i_{=1}R_1 + i_{=2}(R_1 + R_2) + a + b \ln i_{=20} + b\frac{i_{=2} - i_{=20}}{i_{=20}} -$$

$$- b \ln \mathrm{I}_0(B_2) \qquad (14)$$

Az egyenletrendszert átrendezve:

$$i_{=1}\left(R_1 + \frac{b}{i_{=10}}\right) + i_{=2}R_1 = E_= - a - b\{\ln i_{=10} - 1\} +$$

$$+ b \ln \mathrm{I}_0(B_1) \qquad (15)$$

$$i_{=1}R_1 + i_{=2}\left(R_1 + R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right) = E_= - a - b\{\ln i_{=20} - 1\} +$$

$$+ b \ln \mathrm{I}_0(B_2) \qquad (16)$$

Az áttekinthetőség kedvéért vezessük be az alábbi jelöléseket:

$$E_1 = E_= - a - b\{\ln i_{=10} - 1\} + b \ln I_0(B_1) \quad (17)$$

$$E_2 = E_= - a - b\{\ln i_{=20} - 1\} + b \ln I_0(B_2) \quad (18)$$

Ezekkel a (15) és (16) egyenlet:

$$i_{=1}\left(R_1 + \frac{b}{i_{=10}}\right) + i_{=2} R_1 = E_1 \quad (19)$$

$$i_{=1} R_1 + i_{=2}\left(R_1 + R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right) = E_2 \quad (20)$$

A (19) és (20) egyenletrendszert $i_{=1}$ és $i_{=2}$-re megoldva:

$$i_{=1} = \frac{E_1\left(R_1 + R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right) - E_2 R_1}{\left(R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right)\left(R_1 + \frac{b}{i_{=10}}\right) + \frac{b}{i_{=10}} R_1}. \quad (21)$$

$$i_{=2} = \frac{E_2\left(R_1 + \frac{b}{i_{=10}}\right) - E_1 R_1}{\left(R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right)\left(R_1 + \frac{b}{i_{=10}}\right) + \frac{b}{i_{=10}} R_1} \quad (22)$$

Ezekbe (17) és (18)-at behelyettesítve:

$$i_{=1} = \frac{R_1 b\left\{\ln \frac{I_0(B_1)}{I_0(B_2)} - \ln \frac{i_{=10}}{i_{=20}}\right\} + \left(R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right)\{E_= - a - b[\ln i_{=10} - \ln I_0(B_1) - 1]\}}{\left(R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right)\left(R_1 + \frac{b}{i_{=10}}\right) + \frac{b}{i_{=10}} R_1} \quad (23)$$

$$i_{=2} = \frac{-R_1 b\left\{\ln \frac{I_0(B_1)}{I_0(B_2)} - \ln \frac{i_{=10}}{i_{=20}}\right\} + \frac{b}{i_{=10}}\left\{E_= - a - b[\ln i_{=20} - \ln I_0(B_2) - 1]\right\}}{\left(R_2 + \frac{b}{i_{=20}}\right)\left(R_1 + \frac{b}{i_{=10}}\right) + \frac{b}{i_{=10}} R_1} \quad (24)$$

Így megkaptuk a váltóáram áthaladása közben az A_2 és A_3 elektródokon fellépő egyenáramú áramsűrűségeket.

Az egyenletekkel való számoláshoz szükség van B_1 és B_2 értékeire, amelyeket csak i_{m1} és i_{m2} ismeretében tudunk meghatározni. Vizsgálatainknál feltételeztük, hogy a váltóáram intenzitása állandó, tehát

$$i_{m1} + i_{m2} = i_\sim \quad (25)$$

Feltételeztük továbbá azt is, hogy a váltóáram eloszlását csak az ohmikus ellenállások szabják meg, vagyis

$$\frac{i_{m1}}{i_{m2}} = \frac{R_3}{R_2 + R_3} \quad (26)$$

(25) és (26) egyenletekből

$$i_{m1} = i_\sim \frac{R_3}{R_2 + 2R_3} \quad (27)$$

$$i_{m2} = i_\sim \frac{R_2 + R_3}{R_2 + 2R_3} \quad (28)$$

Szükségünk van ezenkívül $i_{=10}$ és $i_{=20}$ értékeire is. Ezek — mint már láttuk — azokat az egyenáramokat jelentik, amelyek váltóáram alkalmazása nélkül lépnek fel. Ha $i_\sim = 0$, akkor az (5) és (6) egyenletekből:

$$E_= = (i_{=10} + i_{=20})R_1 + a + b \ln i_{=10} \quad (29)$$

$$E_= = (i_{=10} + i_{=20}) R_1 + i_{=20} R_2 + a + b \ln i_{=20} \quad (30)$$

Ezeket az egyenleteket kellene $i_{=10}$-ra és $i_{=20}$-ra megoldani. Mivel ez nehézkes, azt az utat választottuk, hogy adott $E_=$-nél tetszőleges $i_{=10}$ és $i_{=20}$ értékeket felvéve (29) és (30) alapján a hozzájuk tartozó R_1 és R_2 értékeket számítottuk ki, és ezeket alkalmaztuk (23) és (24) -ben.

A számítások eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. Az adatok meghatározásánál úgy jártunk el, hogy a tetszőlegesen felvett $E_=$, $i_{=10}$, $i_{=20}$, $i_\sim$, f (frekvencia) és R_3 értékekhez számítottuk ki az egyenáram eloszlását. Megállapíthatjuk, hogy a váltóáram az egyes $E_=$ értékeknél egyaránt csökkenti az $i_{=1}/i_{=2}$ viszonyt, azaz polarizációcsökkentő hatása miatt az egyenáram nagyobb része folyik az A_3 elektródra, mint a váltóáram alkalmazása nélkül. A váltóáram hatása azonos eloszlás esetében (azonos R_1-, R_2- és R_3-nál) annál nagyobb, minél nagyobb $i_\sim$ és minél kisebb f. Mivel a váltóáramnak a polarizációra kifejtett hatása (3) és (4) értelmében annál nagyobb, minél nagyobb $i_\sim$ és minél kisebb f, tehát érthető, hogy a cella geometriai viszonyainak figyelembevételével ál-

1. táblázat

$E_=$ V	R_1 Ω	R_2 Ω	R_3 Ω	f Hz	$i_\sim$ A	$i_{=1}$ A	$i_{=2}$ A	$i_{=1}/i_{=2}$
1,1	26,4	23,3	20	0	0	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	1,33
1,1	26,4	23,3	20	500	$2 \cdot 10^{-3}$	$7{,}972 \cdot 10^{-4}$	$6{,}167 \cdot 10^{-4}$	1,293
1,1	26,4	23,3	20	500	$4 \cdot 10^{-3}$	$7{,}991 \cdot 10^{-4}$	$6{,}691 \cdot 10^{-4}$	1,194
1,1	26,4	23,3	20	500	$6 \cdot 10^{-3}$	$8{,}042 \cdot 10^{-4}$	$7{,}491 \cdot 10^{-4}$	1,073
1,1	26,4	23,3	20	750	$6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}991 \cdot 10^{-4}$	$6{,}691 \cdot 10^{-4}$	1,194
1,1	26,4	23,3	20	1000	$6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}986 \cdot 10^{-4}$	$6{,}387 \cdot 10^{-4}$	1,250
1,1	26,4	23,3	30	500	$6 \cdot 10^{-3}$	$8{,}257 \cdot 10^{-4}$	$7{,}262 \cdot 10^{-4}$	1,137
1,1	118,3	165,0	20	0	0	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	2,000
1,1	118,3	165,0	20	1000	$6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}879 \cdot 10^{-4}$	$2{,}203 \cdot 10^{-4}$	1,761
1,2	28,75	20,83	20	0	0	$2{,}100 \cdot 10^{-4}$	$1{,}20 \cdot 10^{-4}$	1,667
1,2	28,75	20,83	20	1000	$6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}994 \cdot 10^{-3}$	$1{,}259 \cdot 10^{-3}$	1,584
1,3	26,50	16,5	20	0	0	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,00
1,3	26,50	16,5	20	1000	$6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}964 \cdot 10^{-3}$	$2{,}088 \cdot 10^{-3}$	1,898

landó $E_=$ értéknél $i_{=1}/i_{=2}$ csökken. Ha R_1, R_2 és R_3 értékét változtatjuk meg, akkor $i_{=1}/i_{=2}$ annál jobban változik, minél egyenetlenebb a váltóáram (27) és (28) egyenletek által leírt eloszlása. Így az egyszerűsített modellre alkalmazott számításokkal a higanykatódok[6], valamint a galvanizáló katódok esetében[7] mért adatokhoz kvalitatíve hasonló eredményeket kaptunk.

Összefoglalás

Egyszerűsített modellen matematikai vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozólag, hogyan befolyásolható az elektrolizáló egyenáram párhuzamosan kapcsolt katódok közti eloszlása váltóáram segítségével. Az eredmények szerint a váltóáram befolyása annál nagyobb, minél nagyobb az intenzitása és minél kisebb a frekvenciája, valamint minél kevésbé egyenletes a katódok közti eloszlása. A következtetések kvalitatíve megegyeznek a korábban kapott mérési eredményekkel[6, 7].

Die Wirkung eines Sinusstromes auf Elektrodenprozesse, XVI. Mathematische Untersuchungen über die Wirkung des Wechselstromes auf die Verteilung des Gleichstromes. *T. Erdey-Grúz, J. Dévay, I. Vajasdy* und *É. Mészáros*

Es wurde mit Hilfe eines einfachen Modelles die Frage mathematisch untersucht, in welcher Weise die Verteilung des elektrolysierenden Gleichstromes zwischen parallel geschalteten Kathoden durch Wechselstrom beeinflußbar ist. Den Resultaten nach die Wirkung des Wechselstromes ist je größer, desto größer die Intensität, desto kleiner die Frequenz und desto ungleichmäßiger die Verteilung des Wechselstromes ist. Die Folgerungen unterstützen die früheren qualitativen experimentellen Ergebnisse[6, 7].

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. III. 22.

Fémek piridin-rodanid-komplexeinek kromatográfiás vizsgálata

KRAUSZ IMRE és ORBÁN MIKLÓS

Fémnyomok papírkromatográfiás vizsgálatára két módszer lehetséges. Az egyik az ionok közvetlen kromatografálása, a másik komplex molekulává való átalakítás és ennek felhasználása. Az utóbbi módszer előnye, hogy megfelelő komplexképzők segítségével az elválasztandó ionokat csoportokra bonthatjuk, és így az elválasztást lényegesen egyszerűsíthetjük. Jelen közleményünkben ezen az úton kívánunk haladni.

Piridin-rodanid-fémkomplexek analitikai felhasználásával *Spacu*[1] közleménye foglalkozik elsőnek. Számos komplex gravimetriás felhasználását ismerteti. A későbbiek során több közlemény jelent meg a csapadékok térfogatos úton történő méréséről is.

Mivel ismeretes volt, hogy a komplexek számos organikus oldószerben oldódnak, célszerűnek látszott, hogy kromatográfiás célokra felhasználjuk ezeket.

A piridin-rodanidokat szobahőmérsékleten állítottuk elő, és vizsgálataink megkezdése előtt a rodanid rész bróm-cián on át történő jodometriás mérésével ellenőriztük összetételüket. Ez $CdPy_2(SCN)_2$, $ZnPy_2(SCN)_2$, $CoPy_4(SCN)_2$, illetve $NiPy_4(SCN)_2$-nek felelt meg. Réz esetében az irodalmi adatoktól eltérően $CuPy_2(SCN)_2$ és $CuPy_4(SCN)_2$ kb. 1 : 1 arányú keverékét kaptuk.

A kromatogramok elkészítésére felszálló technikát alkalmaztunk SS 2043 b jelzésű papíron. A vizsgálandó anyag kloroformos oldatát vittük fel a papírra, majd beszárítottuk.

A Cu, Co és Ni foltok előhívására a rubeánsav alkoholos oldatát, Cd és Zn kimutatására szén-tetrakloridos ditizont használtunk.

Kromatográfiás futtató oldószer céljaira alkalmasnak látszott az etanol, etil-acetát, aceton és amilalkohol.

A tiszta oldószerekkel kapott foltok elmosódott határvonalat mutattak, ezért megkíséreltük ezeket adalékok segítségével tömöríteni. Erős sav, illetve bázis a komplexeket megbontja, ezért nem alkalmazható.

Először etanolos oldatokat vizsgáltunk. Benzoesav, illetve bórsav kb. 4%-os mennyisége a foltokat bizonyos mértékben tömöríti, de nem a kellő hatásfokkal. Így a későbbiekben a gyenge savak felhasználásától is el kellett tekinteni.

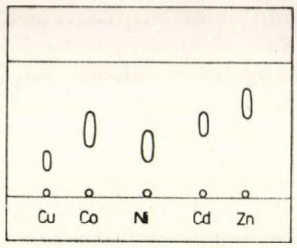
Megkíséreltük a felhasználható oldószerek elegyét alkalmazni, legmegfelelőbbnek az etanol—aceton (9 : 1) mutatkozott. A későbbi vizsgálatokhoz ezt használtuk fel.

A foltok további tömörítésére megvizsgáltuk a fenti oldószerben ammónium-acetát, kálium-jodid, nátrium-bromid, valamint ezek keverékeinek hatását. Legalkalmasabbnak az etanol—aceton (9 : 1) + 4% NaBr + 1% CH_3COONH_4 mutatkozott.

Az alkalmazott oldószereket gondosan tisztítottuk, de nem vízmentesítettük, mivel ez a sók oldódását nem befolyásolta lényegesen.

Az előhívásnál először ditizonnal, utána rubeánsavval kezeltük a kromatogramot (1. ábra).

[1] *G. Spacu :* Z. anal. Chem., 64. 330. 1924.



1. ábra

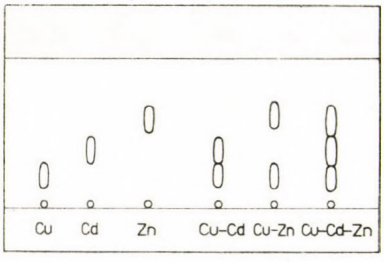
A komplexek R_F értékeit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A piridin-rodanid-komplexek R_F értékei

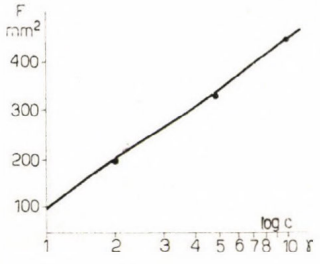
Ion	R_F
Cu	0,30
Cd	0,48
Ni	0,50
Co	0,52
Zn	0,70

A vizsgálatok alapján Zn, Cd és Cu egymás melletti kimutatása elvégezhető. Co és Ni jelenléte főleg a Cd kimutatását zavarja. A kimutatás alsó határa kb. 0,5 μg. Az ionok 1:10 arányú keverékekben is teljes biztonsággal választhatók el egymástól (2. ábra).

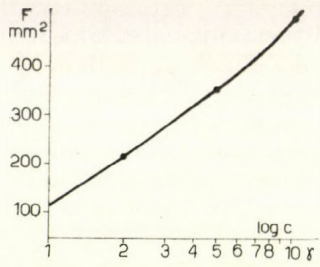


2. ábra

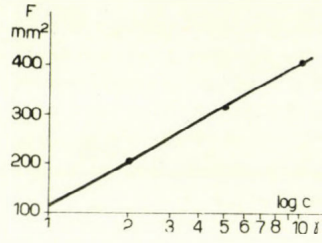
A kromatogramok mennyiségi kiértékelését a foltterület és a felvitt anyagmennyiség közötti $F = k \log c$ összefüggés alapján végeztük el. A kiértékelő görbék a 3., 4., és 5. ábrán láthatóak.



3. ábra
Foltterület—koncentráció-összefüggés kadmiumnál



4. ábra
Foltterület—koncentráció-összefüggés cinknél



5. ábra
Foltterület—koncentráció-összefüggés réznél

A féllogaritmikus koordinátarendszerben ábrázolt görbék jó közelítéssel lineárisak. Alkalmazhatóak 1—10 μg anyagmennyiség között. Azonos feltételeket teremtve jól reprodukálható eredményeket kapunk.

Összefoglalás

Szerzők papírkromatográfiás módszert dolgoztak ki réz, kadmium, nikkel, kobalt és cink elválasztására a fenti ionok piridin-rodanid-komplex formába való átalakítása után. Megfelelő oldószernek az etanol—aceton (9 : 1) + 4% NaBr + 1% CH_3COONH_4 mutatkozott. Réz, kadmium és cink félkvantitatív mérése is elvégezhető a foltterület mérésével. A módszer 1—10 μg anyagmennyiségek elválasztására és meghatározására alkalmas.

Papierchromatographische Untersuchung der Rhodanopyridin-Komplexe von Metallen. *S. Krausz* und *M. Orbán*

Verfasser arbeiteten ein papierchromatografisches Verfahren für Trennung von Kupfer, Kadmium, Nickel, Kobalt und Zink nach Überführung dieser Ionen in Rhodanopyridin-Komplex. Als geeignete Lösungsmittel wurde eine Mischung von Äthanol—Azeton (9 : 1) mit 4% NaBr und 1% CH_3COONH_4 gefunden. Die halbquantitative Bestimmung von Kupfer, Kadmium und Zink kann auch mit planimetrischer Messung durchgeführt werden. Die Methode ist für die Trennung und Bestimmung von 1—10 μg Stoffmengen geeignet.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. III. 25.

A $\varkappa$ transzformációs állandó meghatározásáról

ZIMMER KÁROLY és TÖRÖK TIBOR

A spektrográfiás elemzés fejlődése során a mennyiségi kiértékelés területén már több évtizede felmerült a feketedési görbe alsó görbült szakasza kiegyenesítésének szükségessége[1–6]. A ma legelterjedtebben használatos ún. *P*-transzformáció *Kaiser*[7] nevéhez fűződik. Lényegét tekintve ez a transzformáció is teljesen empirikus. Elméleti értelmezésére az utóbbi időben történtek kísérletek[8].

A *P*-transzformáció jelenleg legszokásosabb alakja $P = S - \varkappa D$, ahol S a mért feketedésértéket jelenti, D pedig ennek egyértelmű függvénye. Új tényezőként szerepel $\varkappa$, az ún. transzformációs állandó. Ennek sincs reális fizikai tartalma, tulajdonképpen azt fejezi ki, hogy az S feketedésnél a D korrekciót milyen súllyal kell alkalmazni. Már *Kaiser*[9] rámutatott arra, hogy a $\varkappa$ függhet a hullámhossztól, a lemezfajtától és esetleg az előhívás módjától.

A $\varkappa$-meghatározás *Kaiser*[7] szerint a következőképpen történik: kétlépcsős szűrő segítségével két különböző intenzitású színképfelvételt készítünk, és megmérjük ugyanazon vonal így keletkezett négy feketedésértékét. Ezekből az értékekből a fenti egyenlet alapján

$$\varkappa = \frac{{}^{a}\Delta S - {}^{b}\Delta S}{{}^{a}\Delta D - {}^{b}\Delta D}$$

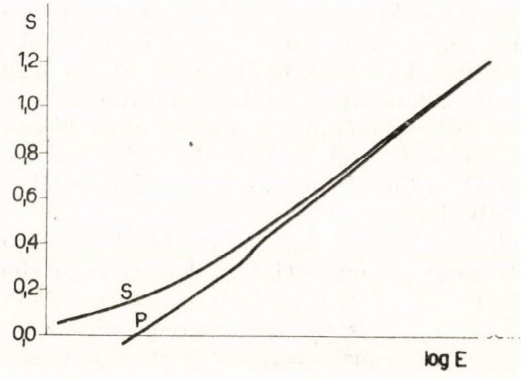
A többszörös különbségképzés miatt a $\varkappa$-meghatározás pontossága elég kicsi.

A $\varkappa$-meghatározás pontosságára erős befolyást gyakorol a szűrőállandó és az ${}^{a}S_1$, ${}^{a}S_2$, ${}^{b}S_1$ és ${}^{b}S_2$ feketedések abszolút értéke is. *Kaiser* rámutatott arra, hogy célszerű az intenzívebb megvilágítási fokozatot úgy választani, hogy ott a feketedések az $S = 1{,}0$ érték körül az egyenes, a gyengébb megvilágítású fokozatnál pedig 0,2—0,3 körül a hajlott szakaszra essenek, ami által a két ΔS különbsége nem lesz túl kicsiny.

A rögzített intenzitásviszony előállítása célszerűen lépcsős szűrővel történik, de alkalmazható fényrekesszel történő intenzitáscsökkentés vagy megfelelően választott különböző intenzitású vonalpár is. Ha ez az érték túl kicsi, a véletlen hibák a különbségképzésnél igen jelentékenyekké válnak. Hibát okoz az is, ha ez az érték túl nagy. Figyelembe kell venni még azt is, hogy $\varkappa$ nagymértékű hullámhosszfüggősége miatt kis és nagy hullámhosszaknál nem ajánlatos ugyanazon szűrőállandóval dolgozni. Célszerű, ha ΔS értéke az egyenes szakaszon 0,2 és 0,3 közé esik. Méréseink alapján ez pl. Agfa blau extrahart lemezeknél 230 nm-nél 0,40, 300 nm-nél 0,25, 370 nm-nél 0,10 és 420 nm-nél hozzávetőlegesen 0,05 ΔY-t jelent.

Már *Kaiser* felismerte, hogy a *P*-transzformáció nem alkalmazható teljesen általános érvénnyel, különösen nem 0,10—0,15 feketedésértékek alatt. Az érvényességi tartomány kibővítése céljából a *P*-transzformációnál ún. 2. közelítést alkalmazott, amelyben még egy korrekciós tag és ebben egy, a feketedés értékétől függő új állandó is szerepel[7].

A *P*-transzformáció alkalmazásánál azonban egy szintén hibát okozó másik jelenségre is fel kell figyelnünk. Amennyiben a transzformált feketedési görbét (1. ábra) alaposabban szemügyre



1. ábra
Feketedési és *P*-transzformált feketedési görbe

vesszük, kitűnik, hogy az eredeti görbe azon helyénél, ahol az alexponált szakasz találkozik a görbe egyenes szakaszával, tulajdonképpen inflexiós pont található, mely a transzformált görbét két, nem pontosan azonos meredekségű szakaszra osztja. Az ábrán bemutatott feketedési és transzformált feketedési görbe Agfa blau rapid lemezzel 250 nm hullámhossznál mért fekedések alapján lett szerkesztve. Ez a jelenség a kiértékelő görbe megszerkesztésénél a hiba növekedésében jut kifejezésre. A hullámhossz növelésekor az inflexiós pont értéke nagyobb feketedések felé tolódik el.

A $\varkappa$ transzformációs állandó feketedésfüggését először *Wadewitz*[10, 11] vizsgálta behatóan. ${}^{a}\Delta S$ és ${}^{b}\Delta S$ értékét úgy választotta ki, hogy ezek határai körülbelül érintkezzenek. Vizsgálati módszerével kapcsolatban meg kell állapítani a következőket: *Wadewitz* a *Kaiser* által bevezetett $\varkappa$-meghatározási módszert alkalmazta, noha annak az az alapfeltétele, hogy értéke a feketedéstől független

[1] *E. A. Baker :* Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *45*. 166. 1925.
[2] *R. A. Sampson :* Mon. Not. Roy. Astron. Soc., *85*. 212. 1925.
[3] *W. Seidel :* Vortrag auf der Sitzung des spektralanalytischen Ausschusses der Gesellschaft Metall und Erz, Düsseldorf, 1939.
[4] *H. Kaiser :* Spectrochim. Acta, *1*. 1. 1941.
[5] *M. Honerjäger-Sohm*, und *H. Kaiser :* Spectrochim., Acta, *2*. 396. 1944.
[6] *A. Arrak :* Appl. Spectroscopy, *11*. 38. 1957.
[7] *H. Kaiser :* Spectrochim. Acta, *3*. 159. 1947.
[8] *A. Arak :* Appl. Spectroscopy, *13*. 143. 1959.
[9] *H. Kaiser :* Spectrochim. Acta, *3*. 278. 1947.
[10] *S. Wadewitz :* Spectrochim. Acta, *11*. 430. 1957.
[11] *S. Wadewitz :* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *31*. 319. 1962.

legyen, vagyis a módszer elvileg hibás. *Wadewitz* szűk feketedéstartományokban mért értékek alapján számította ki $\varkappa$-t, vagyis hol az egyenes szakaszon mérte mind ${}^{a}\Delta S$, mind ${}^{b}\Delta S$ értékét, hol a görbült szakaszon mindkettőt, ami szintén hibás eredményre vezet. (*Wadewitz* vizsgálatai során különben kimutatta, hogy a megvilágítás időtartamának változtatása nem befolyásolja a $\varkappa$-meghatározás eredményét.)

Haftka[12] szerint a $\varkappa$-meghatározás hibája abban az esetben minimális, ha a szűrőállandó értéke

$$\frac{{}^{a}P_1 - {}^{b}P_2}{2\gamma}$$

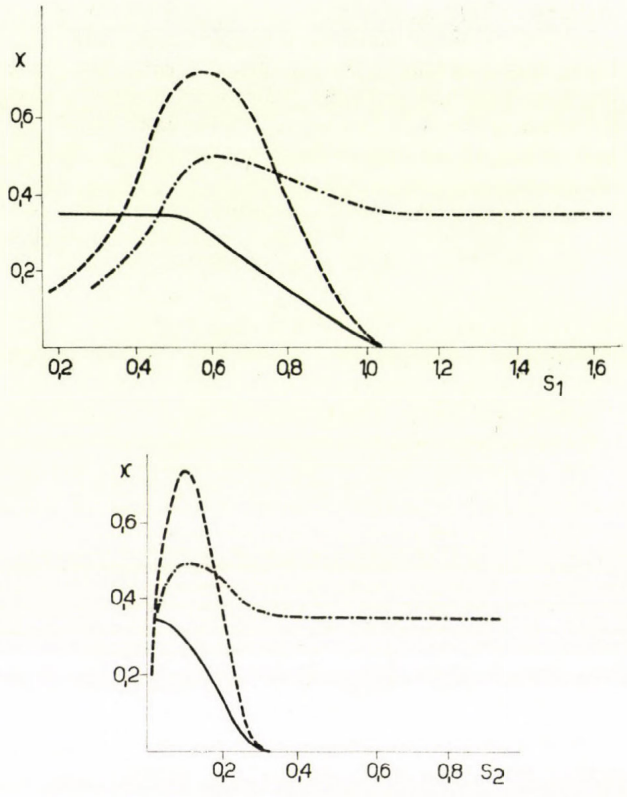
Ennél a szűrőállandó-értéknél a két közbenső S érték azonos egymással.

Az eddigi tapasztalatok szerint pontosan meghatározott előírások mellett végzett előhívások esetén sorozatelemzéseknél *nem* szükséges $\varkappa$ értékét lemezről lemezre újból meghatározni, mert a valódi $\varkappa$ érték szórása lemezenként néhány hónapos időtartamon belül nem haladja meg az egy lemezen végzett $\varkappa$-meghatározás közepes hibáját[12, 13].

Ismeretes, hogy *Candler*[14, 15] új transzformációs eljárást vezetett be, mely a hullámhossztól való függetlenség követelményét igyekezett kielégíteni. Az általa alkalmazott Φ transzformációs tényező viszont tulajdonképpen a *Kaiser* által bevezetett $\varkappa$-nak reciprok értéke[13]. Ennek gyakorlati meghatározásában *Candler* ugyancsak a Kaiser-féle módszert alkalmazza.

Teljesen más utakat keres *Török és Zentai*[16]. Bár formailag megtartják a Kaiser-transzformációt, azt csak az alsó görbült szakaszra alkalmazzák, s az egyenes szakasz meredekségének megfelelő egyenestranszformációt hajtanak végre. Figyelembe veszik $\varkappa$ feketedésfüggését és az alexponált szakaszon mért feketedéseket úgy transzformálják, hogy azok az egyenes szakasz meghosszabbítására essenek. A $\varkappa$-meghatározást viszont úgy végzik, hogy minden egyes feketedésértékhez külön számítható a hozzátartozó $\varkappa$.

Különösen gyakorlati szempontból játszik fontos szerepet az a probléma, hogy a $\varkappa$-meghatározásnál milyen feketedésértékeknél végezzük a méréseket és milyen fokozatú szűrőállandót alkalmazzunk. Ilyen típusú vizsgálataink közül az Agfa blau rapid lemezzel 250 nm-en kapott néhány görbét a 2. ábrán mutatunk be. Az ábra felső része a gyengítetlen, az alsó része pedig a gyengített fokozaton mért feketedések függvényében ábrázolja a $\varkappa$-t, változatlan szűrőállandó esetén. A folytonos vonallal ábrázolt görbe esetében az ${}^{a}S_1$, ${}^{a}S_2$ értékpárt a feketedési görbe egyenes szakaszán, vagyis viszonylag nagy abszolút feketedésértékeknél rögzítettük. $\varkappa$ kiszámítása ezekután úgy történt, hogy a ${}^{b}S_1$, ${}^{b}S_2$ értékpárt fokozatosan kisebb feketedéseknél mértük. Az eredményvonallal ábrázolt görbénél ezzel szemben a ${}^{b}S_1$ és ${}^{b}S_2$ értékeket választottuk állandónak, mégpedig igen kicsi feketedésűeknek, és az ${}^{a}S_1$, ${}^{a}S_2$ értékpárt változtattuk. A szaggatott vonallal összekötött görbe arra az esetre vonatkozik, amikor a $\varkappa$-meghatározásnál valamennyi S érték megváltozott, de ezek úgy lettek megválasztva, hogy ${}^{a}S_2$ és ${}^{b}S_1$ értéke mindig közel azonos legyen egymással.



2. ábra
$\varkappa$ értékének függése a meghatározásánál alkalmazott feketedések abszolút értékétől

Természetesen a $\varkappa$-k értéke, az egyes görbék pontos alakja és lefutása számos tényezőtől, így a lemezfajtától, az előhívás körülményeitől, a hullámhossztól és az alkalmazott lépcsős szűrő vagy más fénygyengítő eszköz szűrőállandójának értékétől nagymértékben függ. (A bemutatott ábrán szereplő görbék egyes pontjainak meghatározásánál a fénygyengítést részben különböző szűrőállandójú lépcsős szűrőkkel, részben az *A. Hilger* cég *Spekker* elnevezésű készülékével valósítottuk meg. Ez utóbbi a fényforrásból eredő fény két részre bontása és az egyik fénykéve keresztmetszetének csökkentése révén a szűrőállandó értékének folyamatos változtatását teszi lehetővé.)

A 2. ábra alapján a $\varkappa$-meghatározás gyakorlati feltételeire nézve a következő megállapítás tehető: helyes és jól reprodukálható, *a feketedés abszolút értékétől nem függő $\varkappa$ úgy nyerhető, ha az intenzívebb ${}^{a}S_1$, ${}^{a}S_2$ feketedésérték-pár mindkét tagja a feketedési görbe egyenes szakaszára, a kevésbé intenzív ${}^{b}S_1$, ${}^{b}S_2$ értékpár pedig ugyanezen görbe alsó, hajlott szakaszára esik.* Ha viszont a $\varkappa$-meghatározásnál

[12] *F. J. Haftka:* Spectrochim. Acta, *7*. 242. 1955.
[13] *Török T.* és *Zimmer K.:* Magy. Kém. Folyóirat, *66*. 477. 1960.
[14] *C. Candler:* Spectrochim. Acta, *8*. 262. 1956.
[15] *C. Candler:* Appl. Spectroscopy, *13*. 97. 1959.
[16] *Török T.* és *Zentai P.:* Magy. Kém. Folyóirat, *66*. 480. 1960.

$^aS_2$ és $^bS_1$ értéke egymással közel azonos, akkor a $\varkappa$ érték ezen feketedések abszolút értékétől függően teljesen különböző értékeket vehet fel.

Láthatjuk, hogy a szaggatott vonallal ábrázolt görbén egyáltalában nincsen vízszintes szakasz, ami a helyes $\varkappa$ értéknek felelne meg, vagyis az ily módon végzett $\varkappa$-meghatározás helytelen. Jól látható a görbe alakjának hasonlósága *Wadewitz*[10, 11, 16] $\varkappa$-görbéivel. Úgyszintén megállapítható, hogy abban az esetben sem kapunk helyes $\varkappa$ értéket, ha a feketedésértékek bármelyike az előbb definiált inflexiós pont közelébe esik, vagyis közepes feketedéseknél. Ennek következtében nem alkalmazható a *Haftka*[12] által alkalmazott módszer sem.

Összefoglalás

A *P*-transzformáció $\varkappa$ állandójának értéke lényegesen függ a meghatározására felhasznált lépcsős szűrő szűrőállandójának és a mért feketedések abszolút értékétől. Pontos és jól reprodukálható $\varkappa$ értéket csak abban az esetben kapunk, ha az $^a\Delta S$ értékét megszabó nagyobb $^aS_1$ és $^aS_2$ feketedéseket a feketedési görbe lineáris, a $^b\Delta S$ értéket kiadó kisebb $^bS_1$ és $^bS_2$ feketedéseket pedig ugyanezen görbe alexponált szakaszán mérjük.

Über die Bestimmung der Transformationskonstante $\varkappa$. *K. Zimmer* und *T. Török*

Der Wert der Konstante $\varkappa$ in der *P*-Transformation hängt weitgehend vom Filterwert des bei seiner Bestimmung verwendeten Stufenfilters und vom absoluten Wert der gemessenen Schwärzungen ab. Genaue und gut reproduzierbare $\varkappa$-Werte erhält man nur dann, wenn man die den $^a\Delta S$-Wert determinierenden größeren $^aS_1$- und $^aS_2$-Schwärzungen am linearen Abschnitt der Kurve und die den $^b\Delta S$-Wert ergebenden kleineren $^bS_1$- und $^bS_2$-Schwärzungswerte am unterexponierten Abschnitt der gleichen Kurve bestimmt.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. IV. 3.

Néhány erős elektrolit vizes oldatainak sűrűsége

TAMÁS JÓZSEF

Az erős elektrolitok vizes oldatainak szerkezetvizsgálatához rendelkezésre álló irodalmi sűrűségadatok kiegészítésre szorulnak. E célból meghatároztuk a kálium-fluorid, rubidium-fluorid és cézium-fluorid vizes oldatainak sűrűségét 0, 15, 25, 35 és 50 C°-on, a nátrium-hidroxid és kálium-hidroxid vizes oldatai sűrűségét 25 C°-on, valamint a hidrogén-jodid vizes oldatai sűrűségét 0,25 és 50 C°-on. A mérések gyakorlatilag az oldatok teljes koncentrációtartományára kiterjedtek.

A sűrűségméréseket egy korábbi munkában[1] kifejtett meggondolások alapján razoterm üvegből készült, lombik alakú piknométerekkel végeztük, amelyek nyakrésze egyenletes keresztmetszetű, 1,2 mm átmérőjű, vastag falú, két körjellel ellátott kapillárisból állt. A körjelek távolsága egymástól kb. 5 cm volt.

A piknométerek térfogatát vízzel az alsó körjelig töltve mindazokon a hőmérsékleteken meghatároztuk, amelyeken mérésre használtuk azokat. A térfogat kiszámításához a víz 4 C°-ra vonatkoztatott sűrűségadatait használtuk fel. Ezeket az International Critical Tables, Vol. III. 1928 (továbbiakban ICT) 25. oldalán levő táblázatból vettük.

Az oldatok sűrűségmérésénél úgy jártunk el, hogy az oldattérfogat pontos jelre állítása helyett mértük a két körjel közötti meniszkusz helyzetét, katetométerrel leolvasva annak távolságát mindkét körjeltől és az ehhez tartozó oldattömeget. Mivel a kapilláris két körjel közötti részének keresztmetszetét kalibráció útján ismertük, ez lehetővé tette az oldat tényleges térfogatának kiszámítását. A mérések alkalmával a hőmérsékletet $\pm$ 0,01° pontossággal állandóan tartottuk.

A tömegmérések analitikai mérlegen, az Országos Mérésügyi Hivatal által hitelesített súlysorozattal történtek.

Méréseink során egy adott oldat sűrűségmeghatározásánál elkövetett összetett hiba valószínű értéke $\pm 3 \cdot 10^{-3}$%.

A *kálium-fluorid- rubidium-fluorid-* és *cézium-fluorid*ból telítettséghez közel álló összetételű törzsoldatokat készítettünk. Az ehhez felhasznált sók közül a KF-ot vízből történő egyszeri átkristályosítás után Merck-féle készítményből; a RbF-ot és CsF-ot, tekintettel arra, hogy ezek igen nehezen kezelhető anyagok, a BDH által szállított formában használtuk fel.

Mindhárom alkáli-fluorid-törzsoldat koncentrációját kémiai úton határoztuk meg; alkálifém-tartalmukat perklorát és kettős szulfát alakban, súly szerint mértük, platina tégelyben. Az analízisek párhuzamos eredményei legfeljebb $\pm$0,05% eltérést mutattak egymás között. Az egyes mérendő oldatok ezekből az ismert koncentrációjú törzsoldatokból készültek, súlybemérés alapján. Az alkáli-fluorid-oldatok készítése és tárolása polietilén, illetve paraffinozott üvegedényekben történt.

Kálium-hidroxid esetében a törzsoldat elkészítése a [2]-ben leírthoz hasonlóan történt. Az analitikai tisztaságú „Chemapol"-féle szemcsés KOH-ból közel telített oldatot készítettünk, amely jelentős mennyiségű karbonátot tartalmazott. Az oldatból fölös $Ba(OH)_2$-dal lecsaptuk az oldott karbonátot, majd az oldat $Ba(OH)_2$-feleslegét meghatározva, számított mennyiségű CO_2-gázzal kicsaptuk. A csapadék leülepedése után az oldat tisztája képezte a törzsoldatot. Ennek koncentrációját súlyra kivett mintákból acidimetriásan határoztuk meg. Ennek átlagos hibája $\pm$ 0,06% volt.

A *nátrium-hidroxid*ból telített törzsoldatot készítettünk, amely a [3]-ban ismertetett módon történt, analitikai tisztaságú, „Chemapol"-féle szemcsés anyagból. Mivel a telített NaOH-oldatban a nátrium-karbonát nem oldódik, így az oldat letisztulás után megfelelő. Az analízis a KOH-nál leírt módon történt, hasonló pontossággal.

Mindkét törzsoldatból súlyra hígítottuk az egyes mérendő oldatokat. A lúgos oldatokkal végzett műveletek során a levegő CO_2-jának távoltartása céljából nitrogénatmoszférában dolgoztunk.

[1] *Lengyel S.* és *Fézler Gy.*: Magy. Kém. Folyóirat *69.* 128. 1963.

[2] *G. Åkerlöf* and *P. Bender*: J. Amer. Chem. Soc., *63.* 1085. 1941.

[3] *G. Åkerlöf* and *G. Kegeles*: J. Amer. Chem. Soc., *61.* 1027. 1939.

Mivel mind a fluoridok, mind a lúgok megtámadják az üveget, munkánk során figyelemmel kísértük a piknométerek ennek következtében fellépő változásait. Ezért a fenti oldatok sűrűségmérésénél arra törekedtünk, hogy az oldatokat csak a szükséges minimális ideig tartsuk a piknométerekben.

A *hidrogén-jodid*-oldatok készítéséhez színtelen, pa. minőségű, Chinoin gyártmányú, kb. 67 súlyszázalékos vizes oldatból indultunk ki. A hidrogén-jodid rendkívüli oxigén-, illetve fényérzékenysége miatt az oldatok készítése és piknométerekbe töltése során nitrogénatmoszférát és gyenge szórt fényt alkalmaztunk, és mindvégig a lehetőség szerinti minimális fényhatásnak tettük ki azokat. Ennek ellenére a közepes koncentrációjú és tömény oldatok a mérés időtartama alatt enyhén sárgás színárnyalatot kaptak a piknométerben.

Az egyes oldatok koncentrációját nitrogénnel átöblített zárt gömbökbe súlyra felvett oldatminták acidi- és jodometriás titrálása útján határoztuk meg. Az elfogadott koncentrációértékek átlagos hibája 35% alatt $\pm$ 0,07%, e fölött $\pm$ 0,15%. Fentiek miatt, bár a sűrűségmérés önmagában az előző anyagokéval azonos pontossággal történt, a heidrogén-jodid-oldatok mért sűrűségadatainak adott koncentrációkhoz rendelése az előbbi anyagokéhoz képest nagyobb bizonytalansággal végezhető el.

Minden oldat készítéséhez kiforralt, kétszer desztillált vizet használtunk.

A koncentrációszámításokat az 1959. évi nemzetközi atomsúlytáblázat alapján végeztük el.

Kísérleti adatok

A 4 C°-os vízre vonatkoztatott és légüres térre átszámított sűrűségadatokat az 1—5. táblázatban közöljük. A 0 C°-os sűrűségértékek korrekciókat tartalmaznak; ugyanis a 0 C° helyett minden esetben +0,08 C°-on mértünk*. A kerek hőfokra történő átszámítást a sűrűségadatok hőfokfüggéséből lineáris extrapolációval végeztük el. Ez a korrekció a sűrűségértékekben legfeljebb $5 \cdot 10^{-3}$%-os módosítást jelent az eredeti, mért adatokhoz képest.

1. táblázat

Kálium-fluorid

Súly-%	0°	15°	25°	35°	50°
2,9538	1,02689	1,02515	1,02269	1,01930	1,01307
6,3466	1,05788	1,05523	1,05225	1,04876	1,04233
10,648	1,09772	1,09421	1,09073	1,08696	1,08039
14,963	1,13865	1,13454	1,13054	1,12663	1,11990
19,565	1,18339	1,17873	1,17472	1,17052	1,16366
24,667	1,23470	1,23001	1,22573	1,22148	1,21459
28,725	1,27701	1,27201	1,26789	1,26349	1,25665
34,018	1,33461	1,32978	1,32538	1,32097	1,31400
38,372	1,38436	1,37901	1,37469	1,37048	1,36350
42,402	1,43240	1,42696	1,42253	1,41807	1,41110

2. táblázat

Rubidium-fluorid

Súly-%	0°	15°	25°	35°	50°
3,0958	1,02933	1,02782	1,02544	1,02220	1,01602
6,2114	1,06046	1,05824	1,05556	1,05215	1,04586
13,022	1,13310	1,12954	1,12631	1,12247	1,11559
20,429	1,22134	1,21654	1,21268	1,20840	1,20125
26,872	1,30731	1,30164	1,29734	1,29250	1,28519
32,366	1,38851	1,38222	1,37764	1,37269	1,36475
36,152	1,44925	1,48262	1,43790	1,43276	1,42454
41,518	1,54352	1,53656	1,53143	1,52621	1,51746
44,942	1,60905	1,60177	1,59673	1,59110	1,58248
48,474	1,68207	1,67454	1,66911	1,66353	1,65474
51,452	1,74820	1,74037	1,73477	1,72912	1,72015
54,980	1,83291	1,82457	1,81871	1,81277	1,80361

3. táblázat

Cézium-fluorid

Súly-%	0°	15°	25°	35°	50°
4,0880	1,03695	1,03559	1,03325	1,03006	1,02396
8,1395	1,07650	1,07416	1,07159	1,06832	1,06202
15,895	1,15997	1,15657	1,15331	1,14923	1,14245
21,566	1,22817	1,22384	1,22021	1,21569	1,20845
29,888	1,34190	1,33684	1,33250	1,32781	1,31964
36,065	1,43994	1,43386	1,42903	1,42382	1,41561
42,601	1,55765	1,55061	1,54527	1,53982	1,53080
49,578	1,70472	1,69656	1,69082	1,68455	1,67547
56,615	1,88022	1,87130	1,86497	1,85886	1,84855
63,936	2,10060	2,09115	2,08411	2,07693	2,06654
70,937	2,36157	2,35104	2,34360	2,33680	2,32480

4. táblázat

Nátrium-hidroxid		Kálium-hidroxid	
Súly-%	25°	Súly-%	25°
3,7532	1,03825	4,0617	1,03362
6,545	1,06887	6,991	1,06021
7,892	1,08344	9,634	1,08467
9,671	1,10294	12,420	1,11070
11,428	1,12220	15,302	1,13815
13,281	1,14241	18,134	1,16559
17,157	1,18493	21,046	1,19415
19,813	1,21414	24,990	1,23377
24,692	1,26794	28,863	1,27357
30,134	1,32612	33,648	1,32405
39,008	1,41695	37,963	1,37086
48,973	1,51217	43,307	1,43060

5. táblázat

Hidrogén-jodid

Súly-%	0°	25°	50°
6,099	1,04640	1,04215	1,03238
12,233	1,09775	1,09166	1,08085
17,166	1,14285	1,13522	1,12342
20,619	1,17651	1,16793	1,15553
26,146	1,2352	1,2247	1,2108
30,428	1,2845	1,2723	1,2574
35,066	1,3430	1,3289	1,3128
43,61	1,4663	1,4487	1,4298
46,42	—	1,4923	—
48,88	1,5529	1,5332	1,5124
54,61	—	1,6386	—
55,32	1,6753	1,6525	1,6294
60,70	1,7961	1,7706	1,7456
60,72	—	1,7712	—
66,59	1,9495	1,9212	1,8935

* A mérés hőmérsékletét azért választottuk 0 C° helyett 0,08 C°-nak, hogy a mérési ponton vízzel kalibrálhassuk a piknométereket.

A mért adatok összehasonlítása az irodalmi sűrűségadatokkal

Az összehasonlítás céljából minden esetben kiszámítottuk az ICT-ben leírt $F = \frac{d-1}{W}$, illetve $F' = \frac{d-d_0}{W}$ interpolációs függvényeket, ahol d az oldat, d_0 az oldószer sűrűsége, W az illető oldat súlyszázalékát jelenti.

E függvényeket F—W, illetve F'—W, s ha mód volt rá, F'—t (t a hőmérséklet) grafikonokon ábrázoltuk, és a grafikonok segítségével hasonlítottuk össze saját adatainkat az irodalmi sűrűségadatokkal.

Az összehasonlítások alapján a következő megállapításokat tehetjük:

A *kálium-fluorid-oldatok* esetében az egy-egy adott koncentrációhoz tartozó 25 C°-os sűrűségadataink és a *Geffcken*[4] által közölt adatok jó egyezést mutatnak (max. eltérés $2 \cdot 10^{-2}$%). Azonban az ICT-ben közölt, kerek koncentrációra átszámított 18 C°-os sűrűségadatok ehhez képest erősen eltérnek a saját sűrűségadatokból számított 18 C°-os adatoktól. Ez az eltérés a koncentráció növekedésével egyre nagyobb, és 20 s.-% felett meghaladja a 0,2%-ot is.

*Rubidium-fluorid-oldatok*ra *Heydweiller*[5] közöl sűrűségadatokat 18 C°-on, közepes koncentrációig. Ezen adatokból kerek koncentrációkra interpolált táblázatot közöl az ICT is. Mind az eredeti, mind az interpolált sűrűségadatok eltérnek a saját mérésekből számított 18 C°-os adatoktól a fenti összehasonlítás alapján. Az eltérés igen nagy és a híg oldatoktól távolodva egyre növekszik (pl. a 32 s.-%-os oldatnál sűrűségben eléri a 0,8%-ot is).

*Cézium-fluorid-oldatok*ra nem találtunk összehasonlításhoz irodalmi sűrűségadatokat.

*Kálium-hidroxid-oldatok*ra közvetlen mérésből származó 25 C°-os sűrűségadatokat nem találtunk. *Åkerlöf* és *Bender*[2] 0° és 70 C° között 10°-onként meghatározták a vizes KOH-oldatok sűrűségét a teljes koncentrációtartományban. Adataikat fenti módon feldolgozva, saját adataink legfeljebb $\pm 1 \cdot 10^{-2}$% eltérést mutatnak ezektől.

*Nátrium-hidroxid-oldatok*ra sűrűségadatokat az ICT, valamint *Åkerlöf* és *Kegeles*[3] közölnek a KOH-hoz hasonló széles hőfok- és koncentrációtartományban. Közvetlenül mért 25°-os sűrűségadatokat azonban nem találtunk. A kétféle forrásból származó sűrűségadatok általában jelentősen eltérnek egymástól. (Az eltérés a 0,1—0,2%-ot is eléri.) Összehasonlítás alapján a saját, 25°-os adataink az ICT adatokból nyerhető 25 C°-os adatokkal egyeznek jobban, ($\pm 1 \cdot 10^{-2}$%-on belül).

Az ICT és a saját adataik közötti eltérést *Åkerlöf* és *Kegeles* is megemlítették; matematikai vizsgálatuk alapján az ICT adataiban nagyobb hibát gyanítottak, mint saját méréseikben. A fenti módon elvégzett összehasonlítás eredménye azonban nincs ezzel összhangban: az Åkerlöf-féle adatokból számított F' függvényértékek meglehetős mértékű szórást, illetve törést mutatnak a koncentráció függvényében, amelyhez hasonlót az ICT adatokban nem tapasztaltunk.

A *hidrogén-jodid-oldatok*ra kapott 25 C°-os sűrűségadatok összehasonlítását az ICT-ben 0-tól 45 s.-% közötti koncentrációtartományra közölt 25 C°-os sűrűségadatokkal, valamint *Perkin*[6] 20 és 67 s.-% közötti, néhány koncentrációra közölt 25 C°-os sűrűségadataival végeztük el.

A felsoroltakból készült F—W-grafikon alapján saját sűrűségadataink az ICT adatainál alacsonyabbak, átlagban 0,15%-kal. A Perkin-féle adatokkal az egyezés ennél rosszabb; szinte egységesen 0,5%-kal magasabbak, mint a saját sűrűségadatok.

Köszönetemet fejezem ki *Lengyel Sándor* egyetemi tanárnak, aki figyelmemet felhívta a vizes elektrolitoldatok sűrűségére vonatkozó irodalomban található néhány hiányosságra, s ezzel a jelen cikkben publikált adatok meghatározására ösztönzött s munkámat támogatta.

Összefoglalás

Meghatároztuk a KF, RbF, CsF vizes oldatainak sűrűségét 0, 15, 25, 35 és 50°-on, a NaOH- és KOH oldatokét 25 C°-on, valamint a HI-oldatokét 0, 25 és 50 C°-on, gyakorlatilag a teljes koncentrációtartományban, piknométeres módszerrel, $\pm 3 \cdot 10^{-3}$%-os pontossággal.

A nyert adatokat összehasonlítottuk meglevő irodalmi sűrűségadatokkal.

Density of aqueous solutions of some strong electrolyte. *J. Tamás*

The density of aqueous solutions of potassium fluoride, rubidium fluoride and caesium fluoride at 0°, 15°, 25°, 35° and 50° C, sodium hydroxide and potassium hydroxide at 25° C, and hydroiodic acid at 0°, 25° and 50° C was determined by pycnometric measurements with an accuracy of $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ %, practically in the whole concentration range.

A comparison is made with the values of the literature.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. IV. 24.

[4] *W. Geffcken :* Z. phys. Chemie, *B 5.* 81. 1929.
[5] *A. Heydweiller :* Z. anorg. Chem., *116.* 42. 1921.
[6] *W. H. Perkin :* J. Chem. Soc. (London), *55.* 680. 1889.

Peptidek fémkomplexeiről, I.

Glicilpeptid-rézkomplexek hidrolízisének és oxidációjának vizsgálata

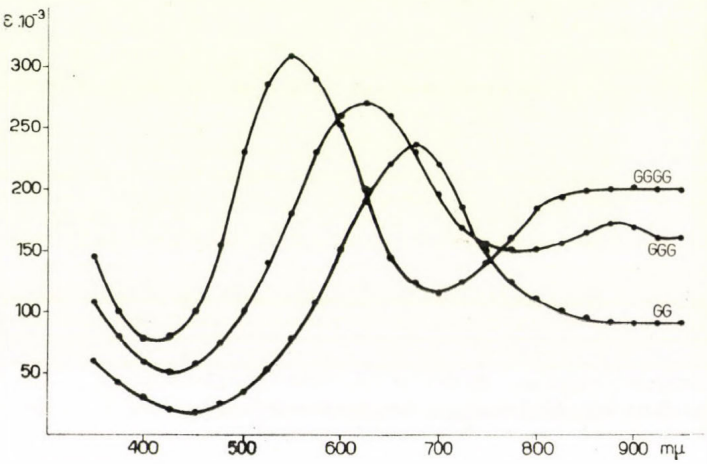
NYILASI JÁNOS és BIHARINÉ VARGA MAGDOLNA

A fehérjék rézkomplexeire vonatkozó, korábban végzett vizsgálatok[1] szerint a fém jelenléte egyrészt akadályozza az aminosavak racemizációját, másrészt a fehérjét a lúgos hidrolízissel szemben jelentékenyen védi. A zselatin rézkomplexével kapcsolatosan az is megállapítható volt, hogy ha lúgos közegben huzamosabb ideig áll, az alkotó aminosavak közül viszonylag nagyobb mennyiségben jelenlevő glikokoll ammóniafelszabadulással kapcsolatos bomlást szenved. Ez utóbbi megfigyelés nyomán egyikünk részletesen tanulmányozta az aminosav-fémkomplexek (főleg a glikokoll-rézkomplex) oxidatív dezaminálódás sebességét[2]. E vizsgálatokat követően jelen dolgozatunk célja a különböző tagszámú glicilpeptid-rézkomplexek hidrolízis- és oxidációsebességének tanulmányozása volt, hogy ezeknél is tisztázzuk a komplexképződés ilyen irányú hatásait, és ezzel összefüggéseket találjunk az aminosavak, illetve fehérjék fémkomplexeire vonatkozó korábbi megfigyelések között.

A vizsgált 15 ml térfogatú elegyek glicil-glicinre nézve 0,02 mólosak, diglicil-glicinre 0,0133 mólosak, triglicil-glicilre 0,01 mólosak, nátrium-hidroxidra nézve 0,1, 0,5, illetve 1,0 normálok voltak, a fémtartalmú elegyek 0,008 illetve 0,02 grammatomsúly rezet is tartalmaztak. A különböző tagszámú peptidkomplexeknél a réz : nitrogén arány tehát az egyes sorozatoknál (1 Cu : 5 N; 1 Cu : 2 N) azonos volt. A felhasznált glicilpeptidek Reanal gyártmányúak, a réz(II)-szulfát Merck p. a., a nátrium-hidroxid Chemapol p. a. készítmény volt. A peptidek tisztaságát papírkromatográfiás analízissel, illetőleg Kjeldahl-féle nitrogénmeghatározással ellenőriztük. A vizsgálandó próbák elkészítésénél a peptidek oldatához előbb a szükséges mennyiségű réz(II)-szulfátot, majd a nátrium-hidroxidot elegyítettük. A glicil-glicin és a diglicil-glicin rézkomplexe kék, a triglicil-gliciné pedig ibolyaszínű volt. Erre vonatkozóan ötszörös hígítás után Beckman-Spektrofotometerrel (1 cm-es küvettát alkalmazva) felvettük a 0,02 grammatomsúly rezet és 0,5 n NaOH-ot tartalmazó komplexek abszorpciós spektrumát (1. ábra).

Plechan régebbi vizsgálataival[3] összhangban megállapítható, hogy a ligandként szereplő peptid lánchosszúságának növekedtével a komplex abszorpciós maximuma a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el.

A hidrolízis sebességét a fémmentes, illetve különböző mennyiségű rezet tartalmazó peptidek lúgos oldatain vizsgáltuk. A 100 C°-os vízfürdőben 1, 2 és 4 óráig állott elegyeket semlegesítés után Macherey-Nagel 214 jelzésű papírt használva kromatografáltuk. A kromatogramok kifejlesztésére



1. ábra

a Partridge-féle leszálló rendszert[4] alkalmaztuk 28 C°-os termosztátban. A futtatás ideje 16—18 óra között változott.

A kromatogramok kiértékelését úgy végeztük, hogy a 60 C°-os levegőárammal megszárított papírt ninhidrinnek 0,2%-os acetonos oldatával (mely 0,1% ecetsavat is tartalmazott) hívtuk elő. Az előhívott papírt 1 óra hosszat 60 C°-on, majd 5 percig 100 C°-on tartottuk a szín teljes kifejlődéséig. Ezt követte a fixálás, melynek során a kérdéses peptideket, illetve aminosavat stabilis komplexszé alakítottuk. Ehhez 15 ml telített vizes $Cu(NO_3)_2$-oldat és 500 ml aceton elegyét használtuk. Az így nyert színes foltokat a vizsgálandó anyag, valamint az egyes papírokon minden esetben futtatott összehasonlító aminosav, illetve peptidek kromatogramjából kivágtuk, és összesodorva csiszolt dugós kémcsőbe helyeztük. A papírról a színes komplexet 5—5 ml metilalkohollal szobahőmérsékleten eluáltuk és 40′ után 500 mμ-nál Beckman-típusú spektrofotométerben az extinkciót leolvastuk. Összehasonlító próba gyanánt azonos nagyságú és $Cu(NO_3)_2$-tal kezelt papírnak az előbbivel megegyező módon készült eluátumát alkalmaztuk. A glikokollra, illetve peptidekre nézve külön kalibrációs görbéket készítettünk.

[1] *Nyilasi J.* és *Kováts Z.*: Magy. Kém. Folyóirat, *59.* 33. 129. 300. 1953.; *60.* 296. 1954.; *61.* 206. 1955.; *62.* 46. 369. 1956.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *2.* 451. 1952.; *3.* 273. 1953.; *4.* 11. 1954.; *6.* 275. 1955.; *7.* 411. 1955.; *10.* 347. 1957.; *15.* 9. 1958.

[2] *Nyilasi J.* és *G. Vargha É.*: Magy. Kém. Folyóirat, *62.* 339. 1956.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *14.* 113. 1958. *Nyilasi J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 192. 1957.; *64.* 160. 474. 1958.; *65.* 81. 1959.; *67.* 269. 1961.; *68.* 27. 249. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *15.* 51. 1958.; *17.* 265. 1958.; *21.* 235. 343. 1959; *30.* 221. 1962.; *34.* 235. 1962.; Annales Univ. Sci. Budapest, *3.* 5. 1961.; *4.* 89. 1962.

[3] *M. I. Plechan*: Zs. Obscsei Himii, *21.* 312. 316. 574. 579. 1951.; *22.* 1633. 1952.

[4] *M. Partridge*: Biochem J., *42.* 238. 1948.

1. táblázat

0,1 n *nátrium-hidroxid-oldat*

Óra:	Rézmentes			0,008 g-atomsúly réz			0,020 g-atomsúly réz		
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
Glicil-glicin									
megmaradt GG %	86	66	27	89	76	46	99	90	79
keletkezett G mól/mól GG	0,4	0,9	1,7	0,1	0,4	0,7	—	0,2	0,3
Diglicin-glicin									
megmaradt GGG %	57	27	+	80	56	34	80	58	43
keletkezett GG mól/mól GGG	0,5	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4
keletkezett G mól/mól GGG	0,8	1,8	2,7	0,5	0,8	0,9	0,7	0,9	1,0
Triglicil-glicin									
megmaradt GGGG %	65	26	—	96	84	60	93	87	61
keletkezett GGG mól/mól GGGG	+	+	—	—	—	—	—	+	+
keletkezett GG mól/mól GGGG	0,3	0,4	0,6	—	—	0,3	+	+	+
keletkezett G mól/mól GGGG	0,9	2,5	3,0	0,1	0,4	1,3	+	0,4	1,6

— nem mutatható ki
+ nyomokban mutatkozik

G = glikokoll
GG = glicil-glicin

GGG = diglicil-glicin
GGGG = triglicil-glicin

2. táblázat

0,5 *n nátrium-hidroxid-oldat*

Óra:	Rézmentes			0,008 g-atomsúly réz			0,020 g-atomsúly réz		
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
Glicil-glicin									
megmaradt GG %	—	—	—	30	10	—	70	30	—
keletkezett G mól/mól GG	2,1	2,0	2,0	1,5	1,8	2,1	0,7	1,2	2,1
Diglicil-glicin									
megmaradt GGG %	12	—	—	24	+	—	53	32	+
keletkezett GG mól/mól GGG	0,3	0,1	—	0,2	0,4	—	0,3	0,3	0,6
keletkezett G mól/mól GGG	1,5	2,7	2,9	1,2	1,5	2,9	0,7	1,3	1,5
Triglicil-glicin									
megmaradt GGGG %	+	+	—	87	73	50	85	72	47
keletkezett GGG mól/mól GGGG	—	—	—	+	+	—	+	+	+
keletkezett GG mól/mól GGGG	—	—	—	+	—	—	+	+	+
keletkezett G mól/mól GGGG	3,7	3,9	4,0	0,2	0,5	1,8	+	0,4	1,3

— nem mutatható ki
+ nyomokban mutatkozik

3. táblázat

1,0 n *nátrium-hidroxid-oldat*

Óra:	Rézmentes			0,008 g-atomsúly réz			0,020 g-atomsúly réz		
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
Glicil-glicin									
megmaradt GG %	—	—	—	—	—	—	—	—	—
keletkezett G mól/mól GG	1,9	2,0	2,0	1,7	2,0	1,9	1,9	1,8	2,0
Diglicil-glicin									
megmaradt GG %	—	—	—	—	—	—	—	—	—
keletkezett GG mól/mól GGG	—	—	—	0,3	+	—	0,4	0,1	+
keletkezett G mól/mól GGG	2,8	3,0	2,9	2,2	2,9	2,9	2,1	2,8	3,0
Triglicil-glicin									
megmaradt GGGG %	—	—	—	90	74	47	92	77	50
keletkezett GGG mól/mól GGGG	—	—	—	—	—	—	—	—	—
keletkezett GG mól/mól GGGG	—	—	—	+	+	+	+	+	+
keletkezett G mól/mól GGGG	3,7	3,9	3,8	0,6	0,8	2,1	0,6	0,9	1,8

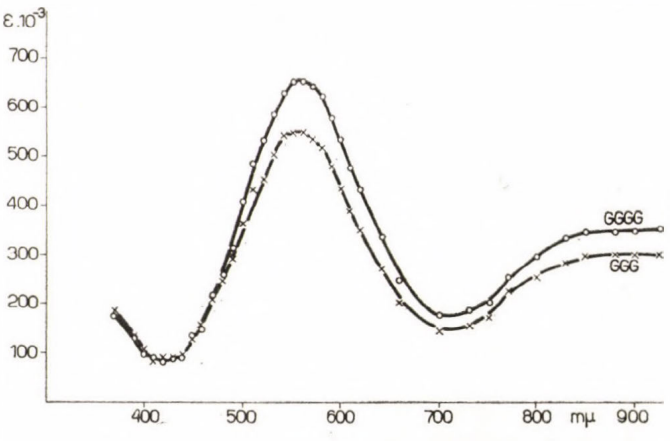
— nem mutatható ki
+ nyomokban mutatkozik

4. táblázat

0,04 *mól glikokoll* — 0,002 *grammatomsúly réz*

Óra:	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH-konc., n	% NH_3-N							
0,05	3,0	5,9	9,1	11,8	11,2	18,8	21,0	23,7
0,10	14,1	28,3	40,2	52,3	59,7	65,0	70,8	75,7
0,25	5,7	10,8	17,1	22,4	27,4	32,0	37,8	42,9
0,50	5,0	10,1	14,8	20,2	25,6	30,1	36,3	41,7
0,75	3,9	8,7	14,9	24,0	34,3	45,0	60,2	75,6
1,00	3,0	9,2	22,4	50,0	73,1	90,6	96,0	98,7
1,50	3,3	9,4	16,5	24,1	35,7	50,2	65,3	77,5
2,00	3,0	7,1	10,8	16,2	22,7	29,0	34,8	40,6
2,50	3,1	7,0	10,6	15,2	20,3	23,6	29,8	36,0
	0,04 *mól glikokoll* — 0,008 *grammatomsúly réz*							
0,05	9,7	19,8	30,1	40,3	49,7	59,5	65,4	70,2
0,10	5,4	10,6	14,0	17,5	20,4	23,0	25,5	28,1
0,25	12,0	28,4	75,2	87,7	90,9	92,1	94,0	95,3
0,50	5,5	10,2	15,0	20,7	25,3	30,2	34,7	39,6
0,75	2,5	4,7	9,0	13,8	17,4	21,9	24,0	27,1
1,00	2,6	4,5	8,6	12,1	16,9	21,0	23,7	26,0
1,50	4,7	9,3	15,0	20,2	26,6	31,8	37,4	42,5
2,00	6,0	10,2	19,1	25,7	30,3	44,9	50,6	55,1
2,50	10,0	19,3	30,2	39,4	46,0	52,5	58,1	62,6
	0,04 *mól glikokoll* — 0,020 *grammatomsúly réz*							
0,05	3,1	6,0	8,7	11,3	14,2	17,1	20,5	23,4
0,10	11,8	22,3	43,0	45,1	55,8	68,3	74,4	80,3
0,25	5,1	10,3	15,5	21,7	26,9	32,8	37,5	42,6
0,50	6,0	10,6	15,8	19,1	23,0	27,0	31,3	35,2
0,75	4,1	8,0	12,3	16,0	10,1	24,0	27,8	41,7
1,00	3,3	7,4	11,0	14,8	18,9	22,4	26,7	30,9
1,50	3,2	7,1	10,8	14,3	17,9	21,8	25,9	29,2
2,00	2,7	6,4	10,1	13,7	18,2	21,0	27,2	28,7
2,50	3,8	8,2	13,9	18,1	21,8	25,6	31,4	35,6

A hidrolízissebességi vizsgálatok alapján (1—3. táblázat) a következők állapíthatók meg. A glicil-glicin rézmentes közegben 0,1 n NaOH-koncentrációnál még csak részlegesen, 0,5, illetve 1,0 n koncentrációnál azonban már 1 óra alatt teljesen elbomlik. Ezt a hidrolízist réz jelenléte 0,1 és 0,5 n NaOH-nál akadályozza (éspedig a nagyobbik fémtartalom nagyobb mértékben), 1 n lúgkoncentrációnál azonban már nem. A réz védőhatása a diglicil-glicin esetében ugyancsak 0,1 és 0,5 n NaOH-koncentrációnál tapasztalható, 1 n NaOH-nál már nem. Leginkább ellenálló a lúgos hidrolízissel szemben a triglicil-glicin rézkomplexe. Ennek normál lúgos közegben 100 C°-on 4 óra alatt csak mintegy a fele bomlik el. Ugyanilyen lúgkoncentrációnál a kisebb tagszámú peptidek már 1 óra alatt gyakorlatilag teljesen szétbomlanak. A triglicil-glicin nagyfokú stabilitásával kapcsolatosan mindenekelőtt arra a régebbi megfigyelésre[5] utalunk, mely szerint a peptidek közül a tetrapeptidek (illetve ennél nagyobb tagszámú peptidek valamint fehérjék) már biurettípusú komplexet képeznek, a di-, és tripeptidek viszont még nem. Ezt bizonyítja az a körülmény is, hogy a triglicil-glicin-rézkomplex abszorpciós maximumának helye (550



2. ábra

[5] *H. Schiff:* Ber., *29.* 298. 1896.; Annal. der Chemie, *299.* 236. 1898.; *316.* 245. 1901.; *319.* 287. 1901.; *352.* 73. 1907.

L. Tschugaeff: Ber., *38.* 2899. 1905.; *39.* 3190. 1906.; *40.* 1973. 1907.

W. Traube: Ber., *54.* 3225. 1921.; *55.* 1899. 1922.; *56.* 1653. 1923.; *63.* 2094. 1930.; *68.* 1399. 1935.

H. Biltz und *A. Jelltsch:* Ber., *56.* 1914. 1923.

5. táblázat

0,02 *mól glicil-glicin* — 0,002 *grammatomsúly réz*

Óra:	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH-konc, n	% NH_2-N							
0,05	0,6	1,1	1,9	2,4	3,0	3,8	4,7	5,3
0,10	1,2	2,5	3,9	5,0	8,1	10,3	12,6	15,0
0,25	2,5	5,1	8,7	13,0	18,5	25,2	32,7	42,5
0,50	3,0	7,1	14,0	26,2	47,4	78,1	95,0	99,3
0,75	3,1	8,9	17,1	35,3	61,0	86,2	97,6	99,8
1,00	5,9	13,5	26,4	45,7	70,1	90,3	98,9	99,9
1,50	4,2	9,7	16,1	24,0	35,4	52,3	65,0	76,7
2,00	5,7	10,6	16,0	20,7	25,5	30,1	34,9	39,0
2,50	4,6	8,7	14,0	17,5	22,1	25,6	28,5	33,1
	0,02 *mól glicil-glicin* — 0,008 *grammatomsúly réz*							
0,05	0,5	1,1	2,0	2,7	4,5	6,6	9,0	11,4
0,10	4,0	11,3	18,4	24,1	30,0	35,9	41,5	47,0
0,25	4,8	15,2	40,3	73,9	81,8	85,0	88,1	90,9
0,50	10,6	26,0	62,3	86,0	90,3	92,5	94,8	96,2
0,75	8,6	20,3	32,7	58,1	76,9	87,5	91,4	94,8
1,00	7,5	15,0	23,1	34,7	48,3	71,2	88,0	93,1
1,50	8,0	16,3	24,0	32,6	51,2	70,6	84,0	92,5
2,00	13,1	23,9	34,7	44,0	51,6	59,8	69,0	76,7
2,50	11,3	20,1	25,0	30,3	36,3	42,1	48,0	52,9
	0,02 *mól glicil-glicin* — 0,020 *grammatomsúly réz*							
0,05	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,9
0,10	2,5	7,0	11,6	17,0	23,1	28,2	33,4	38,1
0,25	5,0	19,8	42,3	65,1	72,5	78,0	82,6	85,0
0,50	9,4	20,7	46,0	80,2	9,10	95,3	96,2	97,1
0,75	9,2	20,0	25,9	35,7	56,3	80,1	89,4	94,2
1,00	10,1	19,7	28,0	35,1	42,5	50,7	63,6	74,8
1,50	11,4	21,5	27,7	34,8	40,7	46,5	52,3	57,0
2,00	14,7	20,9	26,8	31,5	36,0	40,1	44,7	48,6
2,50	14,0	19,7	25,1	30,7	34,8	37,6	42,4	43,9

mμ) megegyezik a glikokollt nagy mennyiségben[6] tartalmazó zselatin rézkomplexével[7].

Schulhof[7] a zselatin-rézkomplex abszorpciójának tanulmányozása során korábbi megfigyelésekre[8] támaszkodva kísérletet tett a biuretreakciónál keletkező kétféle komplex (illetve a komplex kétféle komponensének) elválasztására. A zselatin kékesvörös rézkomplexéhez kálium-cianidot adva azt tapasztalta, hogy a kék színű komplex azonnal elbomlik, a vörös színű csak hosszabb idő után.

Hasonló vizsgálatokat végeztünk a peptid-fémkomplexekkel kapcsolatosan is. A 0,008 grammatomsúly rezet tartalmazó, 0,5 n lúgos glicilpeptidekhez kálium-cianidot (0,004 mól) adva a glicil--glicin rézkomplexe azonnal elszíntelenedett, jelezve, hogy viszonylagos stabilitása a legkisebb. A diglicil-glicin rézkomplexe a kálium-cianid hatására a triglicil-glicinhez hasonló vörös színű lett, a triglicil-glicin-rézkomplex színe nem változott. A két utóbbi komplex abszorpciós spektrumát, melyet azonnal a kálium-cianiddal való elegyítés után vettünk fel (1 cm-es küvettát használva) a 2. ábra mutatja.

Az elegyek vörös színe 20 C°-on való állás során fokozatosan halványul, éspedig a diglicil--gliciné nagyobb mértékben, mint a triglicil-gliciné, de a szín teljesen még 24 óra után sem tűnik el. Az erre vonatkozó extinkciómérési adatokat (1 cm-es küvetta, S53E szűrő) a 3. ábra mutatja. Ezek a tapasztalatok tehát egyrészt azt mutatják, hogy a diglicil-glicin-rézkomplex átmeneti típusú a dié és a tetrapeptid között, másrészt megerősítik azt az állítást, hogy a vizsgált peptidek közül a triglicil--glicin-rézkomplex a legstabilisabb. E stabilitás értelmezésénél a peptidkomplex szerkezetekre vonatkozó irodalmi adatok[9] nyomán gondolni

[6] *J. E. Easton :* Biochem J., *65.* 363. 1957.
D. S. Jackson, A. A. Leach and *S. Jacobs :* Biochim. Biophys. Acta, *27.* 418. 1958.
A. P. Williams : Biochem J., *74.* 304. 1960.

[7] *Schulhof L. :* Bölcsészdoktori értekezés, Budapest, 1930.

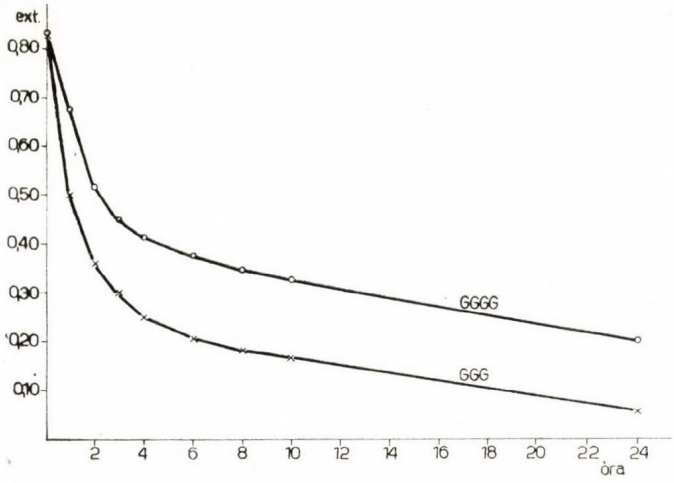
[8] *Ph. A. Kober* and *A. B. Harv :* J. Amer. Chem. Soc., *38.* 457. 1916.

[9] *M. B. Rising* and *P. S. Yand :* J. Biol. Chem., *99.* 755. 1933.
M. B. Rising, F. M. Parker and *D. R. Gaston :* J. Amer. Chem. Soc., *56.* 1178. 1934.
P. E. Wenaas : J. Amer. Chem. Soc., *59.* 1353. 1937.
J. Feldmann : J. Amer. Chem. Soc., *59.* 1657. 1937.
J. E. Saurwein : J. Amer. Chem. Soc., *59.* 2177. 1937.
N. I. Gavrilov, A. I. Peradasvili, A. I. Govorov : Biochim., *4.* 35. 1939.
A. Küntzel und *Th. Dröscher :* Biochem Z., *306.* 177. 1940.
P. Pfeifer, S. Saure : J. Prakt. Chem., *157.* 97. 1941.; *151.* 145. 1938.

6. táblázat

0,0133 *mól diglicil-glicin* — 0,002 *grammatomsúly réz*

Óra:	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH-konc., n	% NH_3-N							
0,05	2,6	4,5	6,5	8,1	10,0	11,2	12,6	14,1
0,10	5,3	8,4	12,0	15,1	18,7	21,2	23,9	25,8
0,25	5,7	11,0	17,3	27,5	30,8	42,0	57,2	75,7
0,50	5,8	12,3	20,1	33,2	57,6	69,7	75,3	78,8
0,75	6,0	12,7	21,2	35,4	60,1	74,3	80,2	82,6
1,00	5,6	12,0	19,2	30,7	45,2	64,5	75,6	82,4
1,50	5,7	11,3	15,6	21,5	28,2	38,9	49,7	61,0
2,00	5,5	10,9	14,5	18,9	23,5	28,0	33,1	37,8
2,50	5,4	9,6	13,1	17,0	20,3	24,2	27,6	31,4
	0,0133 *mól diglicil-glicin* — 0,008 *grammatomsúly réz*							
0,05	2,4	5,0	7,7	12,5	18,3	23,7	29,0	34,8
0,10	8,2	17,0	25,1	32,3	37,8	43,0	47,5	51,0
0,25	8,1	25,2	53,1	65,0	70,3	74,4	76,5	78,2
0,50	14,0	27,5	56,1	71,7	77,5	80,9	83,2	84,6
0,75	15,2	27,8	37,9	62,5	78,0	83,6	87,1	90,3
1,00	14,9	27,3	36,8	51,4	74,0	83,1	88,2	89.9
1,50	16,0	26,8	37,2	47,5	56,9	71,4	79,8	83,0
2,00	15,4	26,9	36,7	45,0	50,1	53,9	57,0	59,4
2,50	14,3	25,4	32,5	36,9	40,6	43,7	45,8	47,5
	0,0133 *mól diglicil-glicin* — 0,20 *grammatomsúly réz*							
0,050	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0	1,2
0,10	4,7	12,6	22,7	28,1	33,0	39,6	42,7	47,8
0,25	11,6	34,7	55,2	65,3	70,1	73,9	76,6	78,9
0,50	13,9	30,1	51,7	69,0	83,2	87,0	88,4	89,0
0,75	13,5	29,6	48,5	61,7	78,0	85,3	87,9	90,1
1,00	14,1	27,5	34,3	49,4	64,9	81,7	85,0	88,7
1,50	15,8	29,1	37,5	46,0	53,2	59,4	64,8	67,9
2,00	16,4	27,0	34,9	38,0	41,7	44,3	47,0	50,1
2,50	16,8	28,1	34,7	37,3	40,8	42,2	45,1	47,0



3. ábra

lehet a keláthatásra és a rezonanciaeffektusra [10] is, mivel a polifunkciós ligandként szereplő peptid lánchosszúságával a fémion körül kialakuló gyűrűk, valamint mezomer határszerkezetek száma növekszik.

Kísérleteink további részében a glicilpeptid-rézkomplexek oxidatív dezaminálódási sebességét tanulmányoztuk, a már említett[2] aminosav-fémkomplex oxidációsebességi vizsgálatokkal azonos módon. A 15 ml térfogatú elegyek glicil-glicinre nézve 0,20 mólosak, diglicil-glicinre 0,0133 mólosak, triglicil-glicinre 0,01 mólosak, nátrium-hidroxidra nézve 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00 és 2,5 normálok voltak és 0,002, 0,008, illetve 0,020 grammatomsúly rezet tartalmaztak.

M. I. Plechan i *N. I. Gavrilov :* Zs. Obscsei Himii, *18.* 1843. 1948.; Uszp. Him., *16.* 85. 1948.

E. Barbu, J. Lessiau, M. Mecheboeuf : Bull. Soc. Biol., *31.* 1254. 1949.

K. T. Porosin : Izv. Akad. Nauk. SSSR, *5.* 972. 1952.

H. Dobbie, W. O. Kermack and *H. Lees :* Biochem J., *59.* 240. 257. 1955.

S. P. Datta and *B. R. Rabin :* Trans. Faraday Soc., *52.* 1117. 1124. 1130. 1956.

F. Kurzer : Chem. Rev., *56.* 95. 1956.

T. Cooper, H. C. Freman, G. Robinson and *I. C. Schoone :* Nature, *194.* 1237. 1962.

[10] *G. Schwarzenbach :* Helv. Chim. Acta, *35.* 2344. 1952.

R. W. Parry : Chelation and the Theory of Heterocyclic Ring Formation Involving Metal Ions. *J. C. Bailar :* The Chemistry of the Coordination Compounds. P. C. New York, 1956. 220—252. o.

A. E. Martell and *M. Calvin :* Chemistry of the Metal Chelate Compounds. P. H. New York, 1953. 134—180. o.

F. J. C. Rosotti : The Thermodynamics of Metal Ion Complex Formation is Solution. *J. Lewis, R. G. Wilkins :* Modern Coordination Chemistry, I. P. New York, 1960. 2—77. o.

M. Calvin and *R. H. Bailes :* J. Amer. Chem. Soc., *68.* 949. 1946.

7. táblázat

0,01 *mól triglicil-glicin* — 0,002 *grammatomsúly réz*

Óra:	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH-konc., n	% NH_3-N							
0,05	0,9	2,1	2,6	4,0	5,6	6,9	8,3	10,1
0,10	1,1	2,2	2,9	4,5	6,3	8,4	10,2	12,3
0,25	1,3	2,5	3,1	4,8	6,7	8,9	11,3	14,2
0,50	1,8	2,7	3,6	6,9	12,4	16,3	25,1	35,0
0,75	2,0	3,1	4,1	7,8	13,7	20,9	33,2	50,3
1,00	2,4	5,0	7,9	11,0	16,1	24,7	40,4	63,1
1,50	2,1	4,3	6,5	8,7	12,0	15,8	22,9	31,0
2,00	2,6	5,6	7,7	10,5	13,6	17,5	21,4	24,3
2,50	2,5	5,2	7,5	10,4	13,0	15,6	18,1	20,6
	0,01 *mól triglicil-glicin* — 0,008 *grammatomsúly réz*							
0,05	2,5	3,6	6,9	10,2	14,1	19,0	23,7	27,5
0,10	3,0	6,8	11,8	16,5	22,5	28,8	35,4	40,1
0,25	4,9	8,8	15,0	22,1	29,0	35,7	40,1	43,2
0,50	5,1	9,1	15,5	22,4	28,1	40,0	49,6	59,4
0,75	5,2	9,5	16,3	21,8	27,6	42,4	56,3	70,9
1,00	5,1	10,2	15,9	23,7	32,0	45,1	60,7	71,3
1,50	5,5	12,0	18,7	25,1	31,9	38,3	48,1	58,6
2,00	7,9	16,3	24,0	30,5	34,8	38,2	43,0	47,2
2,50	7,3	15,8	23,1	29,5	32,9	38,0	41,8	43,1
	0,01 *mól triglicil-glicin* — 0,020 *grammatomsúly réz*							
0,05	0,6	1,0	1,6	2,1	2,7	3,4	4,2	5,3
0,10	2,9	7,0	12,0	17,4	22,9	28,6	34,8	39,9
0,25	3,1	7,6	13,6	19,8	24,6	30,9	37,1	43,4
0,50	4,2	8,7	14,5	21,2	26,7	31,8	39,0	54,7
0,75	5,0	9,3	13,8	17,5	22,0	33,2	44,6	61,1
1,00	4,8	8,2	11,0	16,7	26,4	34,5	46,7	64,3
1,50	5,2	11,9	17,5	24,0	30,6	37,1	42,6	50,2
2,00	7,7	17,0	24,0	30,2	35,3	39,0	43,1	47,3
2,50	7,1	15,9	22,6	29,0	33,1	38,0	41,7	43,2

A 100 C°-on levegőátbuborékoltatás (20 l/óra) során felszabadult ammónianitrogén-tartalmakat a peptid nitrogéntartalmának %-ában kifejezve a 5—7. táblázatban tüntettük fel. Összehasonlítás végett a 4. táblázatban a peptidkomplexekkel azonos Cu : N arányú glikokoll-rézkomplexre vonatkozó adatok is szerepelnek.

A dezaminálódássebességi adatokból megállapítható, hogy a glikokollt és különböző mennyiségű rezet tartalmazó elegyekből a glikokoll : fém aránytól függően bizonyos lúgkoncentráció-értékeknél különösen nagyfokú az ammóniafelszabadulás, tehát a közeg lúgosságának változásával több eléggé határozott sebességi maximum mutatkozik. A peptidkomplexeknél ezzel szemben csak egyetlen, de az előbbiektől eltérően nagyobb lúgkoncentráció-intervallumot átfogó maximum figyelhető meg. Említésre méltó, hogy az oxidálhatóság mértéke a dipeptid→tetrapeptid irányban csökken. Minthogy ebben az irányban az elegyek összes nitrogéntartalmának egyre kisebb hányadát képezi az aminocsoportok alakjában kötött nitrogén, nyilvánvaló, hogy elsősorban a láncvégi aminocsoportok szenvednek oxidatív dezaminálódást.

A 8 órán keresztül oxidált elegyekben meghatároztuk a képződött oxálsavmennyiséget is úgy, hogy az oxálsavat kalcium-oxalát alakjában leválasztottuk, majd manganometriásan mértük. A nyert adatokat a 8. táblázatban tüntettük fel. Mint innen látható, az oxálsav képződése — mely a glikokoll oxidációjánál keletkezett glioxilsav Cannizzaro-típusú reakciójával függ össze — az ammónia fejlődéséhez hasonlóan változik a lúgkoncentrációval mind a glikokoll-, mind a peptid-rézkomplexeknél.

Szembetűnő azonban, hogy főleg a kisebb lúgkoncentrációjú elegyeknél — figyelemmel a már felszabadult ammóniamennyiségekre — az oxálsavtartalom a vártnál lényegesen kisebb. Ebből arra kell következtetni, hogy az ammóniával egyidejűleg keletkező glioxilsav Cannizzaro-reakciója a vizsgált időpontig nem, vagy csak igen lassan megy végbe az aldehid- és aminocsoport kondenzációja (azo-metin-kötés kialakulása) miatt[11].

Azok a lúgkoncentráció változtatásával összefüggésben megfigyelhető jellegzetes különbségek, melyek mind az ammónia, mind az oxálsav keletkezése szempontjából a glikokoll-, illetve a glicil-peptid-rézkomplexek között fennállanak, végeredményben komplexszerkezeti illetve stabilitásbeli eltérésekre vezethetők vissza. A stabilitások között

[11] *F. S. Spring* : Chem. Revs., *26*. 297. 1940.
D. French and *J. T. Edsall* : The Reactions of Formaldehyde with Amino Acids and Proteins.
M. L. Anson and *J. T. Edsall* : Advances in Protein Chemistry, II. New York, 1945.

8. táblázat

8 órai 100 C°-on történt oxidáció alatt képződött oxálsav mennyisége

NaOH-koncentráció, n:	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0	1,50	2,00	2,50
	% oxálsav								
Glikokoll									
0,002 g-atomsúly réz	—	8,9	1,6	1,0	24,5	37,1	26,3	19,8	13,1
0,008 „ „	2,4		11,0	—	—	—	—	2,3	35,5
0,020 „ „	—	—	—	—	—	—	0,4	1,7	16,6
Glicil-glicin									
0,002 g-atomsúly réz	—	0,6	1,0	22,5	39,0	46,6	31,6	20,3	16,2
0,008 „ „	0,5	1,2	32,4	45,8	47,0	48,5	49,0	40,1	31,2
0,020 „ „	—	2,7	6,8	12,5	18,7	19,9	21,5	25,7	25,9
Diglicil-glicin									
0,002 g-atomsúly réz	—	—	8,3	26,9	29,0	30,7	28,0	18,5	14,9
0,008 „ „	—	—	16,6	35,7	38,5	41,5	41,7	37,6	29,1
0,020 „ „	—	—	9,1	24,6	26,7	25,9	23,2	25,7	24,8
Triglicil-glicin									
0,002 g-atomsúly réz	—	—	—	1,2	3,0	3,4	1,6	—	—
0,008 „ „	—	—	9,9	15,7	29,8	39,0	31,1	27,4	24,9
0,020 „ „	—	—	—	0,8	4,5	10,7	12,5	18,1	19,6

fennálló különbségre utal az a tapasztalatunk, hogy a 0,04 mól glikokollt és 0,008 grammatomsúly rezet tartalmazó elegyekből 0,05 n, illetve 2,5 n NaOH koncentrációértékeknél 100 órai 20 C°-on való állás után sem vált ki réz(II)-hidroxid-csapadék, a közbeeső lúgkoncentrációknál viszont már az elegyítéskor. Evvel szemben az ugyanilyen réztartalmú glicilpeptidkomplexeknél az előbbiekkel azonos körülmények között egyetlen esetben sem mutatkozott csapadékképződés. Amíg tehát a glikokoll-rézkomplex szerkezete és stabilitása a közeg lúgosságával lényegesen módosul, a peptidkomplexeknél ilyen nagymértékű és az oxidálhatóságot befolyásoló változás nem következik be.

Vizsgálataink alapján az is megállapítható, hogy az oxidatív dezaminálódást — eltekintve a láncvégi NH_2-csoportok oxidációjától — a peptidek teljes vagy részleges hidrolízisének kell megelőznie. Ennek során vegyes komplexek képződhetnek, melyek olyan NaOH-koncentrációknál is stabilisak (és ezáltal oxidációra hajlamosak), melyeknél a glikokoll-rézkomplex elbomlik és csak kismértékben dezaminálódik. Ezzel kapcsolatosan vizsgálatokat végeztünk olyan elegyekkel, melyek 0,05 mól triglicil-glicint és 0,02 mól glikokollt, valamint 0,008 grammatomsúly rezet, illetve különböző mennyiségű nátrium-hidroxidot tartalmaztak, melyeknél tehát már eleve bizonyos mértékű hidrolízisnek megfelelő állapotot hoztunk létre. Megállapítottuk, hogy ilyen körülmények között pl. 8 óra alatt a nitrogéntartalomnak

0,1 n nátrium-hidroxidos közegben 59,6%-a
0,5 n nátrium-hidroxidos közegben 79,3%-a
1,0 n nátrium-hidroxidos közegben 88,1%-a
2,0 n nátrium-hidroxidos közegben 59,6%-a

szabadult fel ammónia alakjában, tehát jelentékenyen több, mint az egyébként ugyanannyi nitrogént tartalmazó glikokoll- vagy triglicil-glicin-rézkomplexekből.

Összefoglalás

A glicil-glicin, diglicil-glicin és triglicil-glicin hidrolízissebességét vizsgáltuk 0,1, 0,5 és 1,0 normál nátrium-hidroxidos közegben, 100 C°-on réz jelenlétében és anélkül. Megállapítottuk, hogy a komplexképződés akadályozza a peptidek hidrolízisét. Legellenállóbb a lúgos hidrolízissel szemben a triglicil-glicin biurettípusú rézkomplexe.

Tanulmányoztuk a glicilpeptid-rézkomplexek oxidatív dezaminálódássebességét is különböző nátrium-hidroxid-koncentrációknál. Azokat az eltéréseket, melyeket egyrészt az ammóniafelszabadulás, másrészt az oxálsav keletkezés szempontjából a glikokoll- és a glicilpeptid komplexek között megállapítottunk, szerkezeti, illetve stabilitásbeli okokra vezettük vissza.

Über die Metallkomplexe von Peptiden, I. Untersuchung der Hydrolyse und Oxydation von Glycil-Peptid-Kupferkomplexen. *J. Nyilasi* und *M. Bihari*

Es wurde die Hydrolysengeschwindigkeit der Glycil-glycin, Diglycyl-glycin und Triglycyl-glycin Kupferkomplexe bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Stabilität und der Widerstand der Hydrolyse gegenüber bei den Triglycyl-glicin-Komplexen vom Biurettypus am größten ist. Außerdem wurden die Unterschiede welche zwischen den Oxydationgeschwindigkeiten der Kupferkomplexe des Glykokolls und der Peptide bestehen, diskutiert.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános- és Szervetlen-Kémiai Tanszéke,
Szervetlen-Kémiai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. IV. 26.

A passzív állapotú króm anódos oldódásáról, I.

KISS LÁSZLÓ

A fémelektródokon lejátszódó anódfolyamatokat és ezek mechanizmusát viszonylag még keveset vizsgálták. Különösen áll ez a passzív elektródfelületeken végbemenő elektródfolyamatokra. Ennek oka valószínűleg abban keresendő, hogy ezen folyamatok gyakran igen bonyolultak, másrészt pedig a folyamat során rendszerint az elektródfelület minősége is megváltozik különböző oxidok keletkezése következtében. Bonyolíthatja az anódreakció mechanizmusát az is, ha a fém több oxidációsfokú alakban fordulhat elő. Érthető, hogy ilyen körülmények között ezen folyamatok vizsgálata nehézségekbe ütközik.

Még nincs teljesen tisztázva pl. a krómon a gyakorlati szempontból is fontos, passzív állapotban végbemenő anódos oldódás mechanizmusa, annak ellenére, hogy a króm anódos viselkedésével már eddig is [1–10] viszonylag nagy számú közlemény foglalkozott. Ezen vizsgálatok egy részében [4, 5] potenciosztatikus módszerrel vizsgálták a króm korróziósebességét különböző elektródpotenciálokon. Más szerzők galvanosztatikus, illetve a szokásos polarizációs görbék felvételének módszerével tanulmányozták [1–3, 6–10] a krómon végbemenő anódfolyamatokat. Ezen vizsgálatok során többek között megállapítást nyert, hogy a passzsziváció egy jól definiált elektródpotenciál-értéknél következik be, mely a p_H emelkedésével a negatív irányba tolódik el[3]. Főleg potenciosztatikus mérések alapján megállapították[4–8], hogy ha a króm elektródpotenciálját a pozitív potenciálok irányába változtatjuk, egy bizonyos potenciáltartományban a fém oldódásának sebessége minimális lesz és független a potenciáltól, majd pozitívabb potenciálértékeknél az elektródon végbemenő anódfolyamat sebessége újból nőni kezd (ún. transzpasszív állapot)[4, 5]. Ellentétben *Issa*, *Ammar* és *Khalifa*[1] megállapításával, ekkor nem tapasztalható oxigénfejlődés, hanem a króm magasabb vegyértékű alakban megy oldatba. A lejátszódó elektródfolyamat mechanizmusát a különböző szerzők részben különbözőképpen magyarázzák. *Knyazseva* és *Kolotürkin*[5] elfogadja a *Heumann* és *Rösener*[3] által javasolt oldódási mechanizmust, amely szerint a reakció sebességét megszabó lépés a

$$CrOOH + 2\,OH^- \rightarrow H_2CrO_4 + H^+ + 3e^- \qquad (I)$$

reakció. *Szuchotin* és *Antonovszkaja*[7] annak alapján, hogy 2,0 n perklórsavban a transzpasszív állapotban lejátszódó anódfolyamat Tafel-féle egyenlete ($\varphi = a + b \lg i$, ahol φ az elektródpotenciál i az áramsűrűség, a és b konstans) b állandójának értéke 0,040 V, úgy vélik, hogy a folyamat sebességét meghatározó reakció valószínűleg három elektron átmenetével van összekötve. Ezen folyamat véleményük szerint:

$$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3\,e \qquad (II)$$

Weidinger és *Lange*[8] véleménye viszont az, hogy a króm a transzpasszív tartományban hat vegyértékű alakban megy oldatba, főleg a

$$Cr(OH)_3 \rightarrow CrO_3 + 3\,H^+ + 3\,e \qquad (III)$$

és részben a

$$Cr + 3\,H_2O \rightarrow CrO_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \qquad (IV)$$

reakció szerint.

Gerischer[11] a krómsav redukciójának vizsgálata alapján arra a következtetésre jutott, hogy a króm passzív rétegében levő oxidok összetétele és a króm oxidációs foka a potenciállal változik. Ezt a felfogást támasztják alá *Szuchotin*, *Antonovszkaja* és *Pozgyejeva* eredményei is[12].

Mint látható, a króm transzpasszív állapotában lejátszódó folyamatok mechanizmusa tekintetében még nincs egységes álláspont. Ennek oka, hogy a végbemenő folyamatok bonyolultsága miatt nem rendelkezünk még megfelelő kísérleti adatokkal. Egyik nehézség, amely fellép a tárgyalt folyamatok tanulmányozásakor, a felület minőségének megváltozása a mérések közben. Vizsgálataim célja a transzpasszív állapotban levő krómfelületen végbemenő elektródfolyamatokra vonatkozóan olyan kísérleti adatok nyerése, melyek mentesek a felület minőségének megváltozásától.

A kísérletek módszeréről

Az elektródfolyamatok tanulmányozásának egyik alapvető módszere az elektródpotenciál (φ)—áramsűrűség (i) összefüggés megállapítása. Ez úgy történhet, hogy mérjük az általunk beállított állandó i áramsűrűség esetén az elektródon kialakuló potenciált (galvanosztatikus módszer), vagy pedig beállítunk az elektródon egy meghatározott potenciálértéket, és vizsgáljuk a kialakuló áramsűrűség nagyságát (potenciosztatikus módszer). Abból,

[1] *I. M. Issa, I. A. Ammar* and *H. Khalifa*: J. Phys. Chem., *59*. 492. 1955.

[2] *I. M. Issa* and *H. Khalifa*: J. Indian Chem. Soc., *33*. 465. 1956.

[3] *Th. Heumann* und *W. Rösener*: Z. Elektrochem., *59*. 723. 1955.

[4] *Я. М. Колотыркин* и *В. М. Княжева*: Журн. Физ. Хим., *30*. 1990. 1956.

[5] *В. М. Княжева* и *Я. М. Колотыркин*: ДАН СССР, *114*. 1265. 1957.

[6] *Р. И. Агладзе* и *Т. В. Ионатамишвили*: Тр Ин-та. мет. и горн. дел. АН Груз ССР VII. 157. 1956.

[7] *А. М. Сухотин* и *Э. И. Антоновская*: Журн. Физ. Хим., *31*. 1521. 1957.

[8] *H. Weidinger* und *E. Lange*: Z. Elektrochem., *64*. 468. 1960.

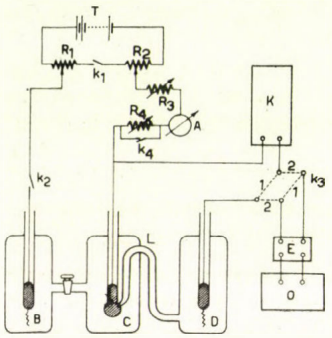
[9] *H. Weidinger* und *E. Lange*: Z. Elektrochem., *64*. 1165. 1960.

[10] *Th. Heumann* und *F. W. Diekötter*: Z. Elektrochem., *62*. 745. 1958.

[11] *H. Gerischer*: Z. Elektrochem., *59*. 722. 1955.

[12] *А. М. Сухотин*, *Э. И. Антоновская* и *А. А. Поздеева* Журн. Физ. Хим., *36*. 2368. 1962.

hogy az áramsűrűség, illetve elektródpotenciál-érték beállításakor a kettős réteg feltöltéséhez szükséges áram (töltések) áthaladása után az elektródpotenciál, illetve az áramsűrűség még továbbra is változik, gyakran arra lehet következtetni, hogy az elektród felületének minősége az új i, illetve φ érték hatására megváltozott. Ez esetben tehát, ha a szokásos módszerrel (az időben már nem változó φ, illetve i érték mérése) határozzuk meg a φ—i összefüggést, nem kapjuk meg az elektródfolyamat sebessége (i) és a potenciál (φ) közötti valódi összefüggést, mivel az egyes összetartozó φ—i értékek különböző állapotban levő elektródfelülethez tartoznak. Így, ezen adatok az elektród-



1. ábra
A mérőberendezés vázlata. T—150 V-os anódtelep, R_1, R_2, R_3, R_4-változtatható ellenállások, k_1, k_2, k_3, k_4-kapcsolók, A — több méréshatárú mikroamper-miliampermérő, C — vizsgálandó, B — segédelektród, L — Luggin-kapilláris, D — összehasonlító (hidrogén) elektród, K— kompenzátor,, E — erősítő, O — hurkos oszcillográf

folyamat mechanizmusára igen kevés felvilágosítást adnak. A felületmegváltozás hatásának kiküszöbölése a galvanosztatikus módszer alkalmazásával kísérelhető meg[13—15, 19]. Ilyen mérések végrehajtásához olyan berendezésre van szükség, amely lehetővé teszi egy bizonyos i áramsűrűség megváltoztatását követő $\Delta\varphi$ elektródpotenciál-változás regisztrálását. Ezen követelményeknek megfelelt az 1. ábrán bemutatott mérőberendezés. A C edényrészben elhelyezett vizsgálandó elektród polarizációját a T anódtelep és a B edényrészben levő segédelektród segítségével lehet elvégezni. A megfelelő i áramsűrűség beállítása az áramkörben elhelyezett R_1, R_2, R_3, R_4 változtatható ellenállások segítségével történik. Az elektródon áthaladó áram nagyságát az A változtatható méréshatárú mikroampermérővel lehet mérni. Az R_4 ellenállás és a k_4 higanykontaktussal működő kapcsoló segítségével lehetőség van a cellán áthaladó áram nagyságának gyors megváltoztatására. A polarizáló áramkör nagy ellenállású, ez biztosítja az áramerősség stabilitását.

A C edényrészben levő vizsgált és a D edényrészben levő egyensúlyi hidrogénelektródok közötti potenciált a k_3 kapcsoló *1* állása mellett a K kompenzátor segítségével a szokásos módon lehet mérni. A k_3 kapcsoló *2* állása mellett pedig a potenciálkülönbségnek a K kompenzátorral ki nem kompenzált részének az időben bekövetkező változását az E kétfokozatú egyenáramú erősítő közbeiktatásával az O H102 típusú nyolchurkos oszcillográf segítségével, megfelelő időjellel együtt regisztrálhatjuk és filmszalagon rögzíthetjük.

Az erősítőt, illetve az oszcillográf használt hurok galvanométerét a K kompenzátorral előállított potenciálkülönbségek segítségével lehet kalibrálni. A hurokoszcillográf előnyei az elektródfolyamatok és az elektródfelület minőségének vizsgálatára közismert[17].

A továbbiak során megadott elektródpotenciálok normál-hidrogénelektródra vonatkozó értékek. A méréseknél használt üvegkészüléket az 1. ábrán vázlatosan jelöltem, ennek pontos rajza egy előző közleményben[18] található meg.

A vizsgálatokat 1,0 n kénsavoldatban végeztem. A használt pro anal. minőségű kénsavat desztillációval tisztítottam, majd kétszer desztillált vízzel állítottam elő a megfelelő koncentrációjú oldatot.

Az összehasonlító hidrogénelektródhoz szükséges hidrogéngázt elektrolitos úton állítottam elő, és 350 C°-ig hevített platinázott aszbeszten való átvezetéssel tisztítottam az esetleges oxigén-szennyeződéstől.

A vizsgált elektródot tartalmazó oldaton keresztül mérés közben rendszerint nitrogént áramoltattam. A nitrogént azonban tisztításnak nem vetettem alá, mivel az előkísérletek szerint az elektródot tartalmazó oldat feletti gáztér összetétele a vizsgált áramsűrűség és potenciáltartományban nem fejtett ki észrevehető hatást.

Az elektródokat termikus krómból a már korábban leírt[18], módszer szerint készítettem. A használt körlap alakú elektródok felülete 1,0 cm^2 volt, így a cellán áthaladó áramerősség egyenlő volt a vizsgált elektródra vonatkoztatott áramsűrűséggel. A vizsgálatokat $2 \cdot 10^{-5}$—10^{-2} A/cm^2 áramsűrűség-tartományban végeztem.

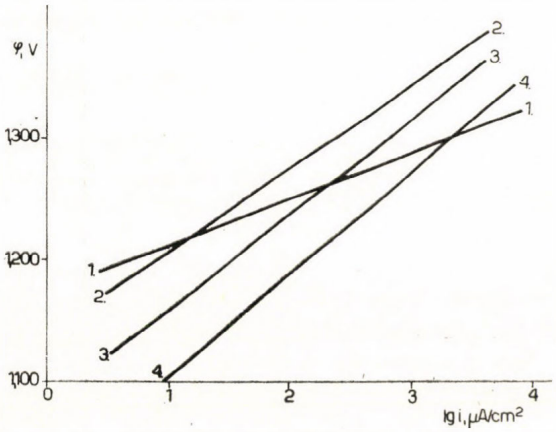
A mérések víztermosztátban $25 \pm 0{,}1$ C°-on történtek.

Kísérleti eredmények

A stacionárius potenciál—áram összefüggés meghatározása a következőképpen történt: A készülék összeállítása után az elektródot 200 μA/cm^2 áramsűrűséggel polarizáltam kb. 30 percig, majd

[13] *T. Hurlen:* Elektrochim. Acta, *7*. 653. 1962.
B. A. Ройтер, В. А. Юза и *Е. С. Полуян:* Журн. Физ. Хим., *13*. 605. 1939., *13*. 805. 1939.
[14] *K. E. Heusler:* Z. Elektrochem., *62*. 582. 1958. *66*. 177. 1962.
K. E. Heusler and *G. H. Cartledge:* J. El. chem. Soc., *108*. 732. 1961.
[15] *Чжан Чжин-бин В. И. Кравцов* и *Я. В. Дурдин:* Журн. Физ. Хим., *34*. 2041. 1960.
В. И. Кравцов и *Н. Х. Пиков:* Вестник Ленингр. Ун-та *№ 4*. 70. 1961.
В. И. Кравцов и *О. Г. Лошманова:* Журн. Физ. Хим. *36*. 2362. 1962.
[16] *K. J. Vetter:* Elektrochemische Kinetik. Springer Verlag, 1961. 319. o.
[17] *T. Erdey-Grúz* und *G. Kromrey;* Z. physik. Chem., *A 157*. 213. 1931.
Erdey-Grúz T.: Magy. Kém. Folyóirat, *56*. 83. 1950.
[18] *Kiss L.:* Magy. Kém. Folyóirat, *65*. 431. 1959.

a szokásos módon kompenzátor segítségével meghatároztam a különböző áramsűrűség-értékek ($i_{st.}$) beállításakor fellépő, az idő függvényében már nem változó $\varphi_{st.}$ elektródpotenciálokat. Új $i_{st.}$ áramsűrűség-értékek beállítása után a potenciál még változott, minél nagyobb volt $i_{st.}$, annál rövidebb ideig. 1 mA/cm² vagy ennél nagyobb áramsűrűség esetén ezen módszerrel mérve látszólag azonnal beállt egy potenciálérték, mely az időben már nem változott. Az ily módon stacionárius körülmények között, öt egymástól független kísérletben nyert összetartozó $\varphi_{st.}$ és $i_{st.}$ értékek alapján megrajzolt Tafel-féle egyenes látható a 2. ábrán (1. egyenes). Az egyenes *a* és *b* állandóját a legkisebb négyzetek módszerével számoltam ki. A kísérleti pontoknak az egyenestől való átlagos eltérése 0,0030 V. Mint az 1. táblázat első sorából



2. ábra
φ —lg i egyenesek
1. stacionárius módszerrel, 2.,3.,4. egyenes nemstacionárius módszerrel meghatározva. 2. $i_{st.}$ = 20 μA/cm²; 3. $i_{st.}$ = 200 μA/cm²; 4. $i_{st.}$ = 2 mA/cm² áramsűrűséggel polarizálva az elektród a φ —lg i meghatározása előtt

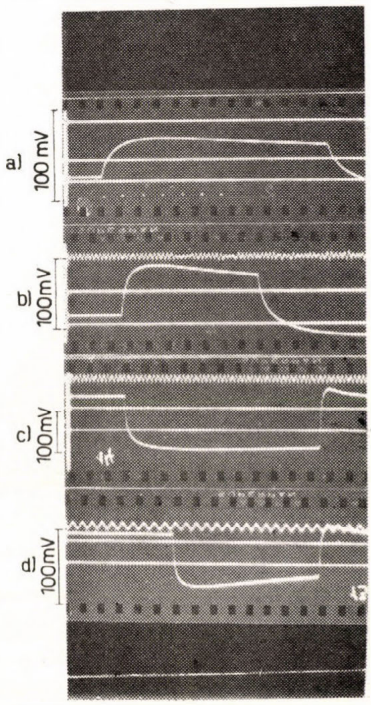
1. táblázat

$i_{st.}$	a_m V	a_{sz} V	b_m V	b_{sz} V
—	1,173	—	0,038	—
20 μA/cm²	1,138	1,144	0,068	0,061
200 μA/cm²	1,080	1,077	0,078	0,080
2 mA/cm²	1,019	1,009	0,084	0,088

látható, $b_{st.}$ = 0,038 V, $a_{st.}$ = 1,173 V (az i áramsűrűséget itt és a továbbiakban is μA/cm² egységekben számolva). A stacionáriusan meghatározott φ —lg i összefüggésre *Knyazseva* és *Kolotürkin*[5] 1,0 n kénsavban hasonló értékeket kaptak. Az általuk mért $a_{st.}$ = 1,160 V, $b_{st.}$ = 0,04 V.

A galvanosztatikus elektródpotenciál-változás—időgörbékről

Mint láttuk, a polarizáló áramsűrűség megváltozása után bizonyos körülmények között az elektródpotenciál még néhány percig változik. Ez arra mutat, hogy az elektródfelület állapota az időben és az elektródpotenciál változásával változik, és minden egyes elektródpotenciál-értéknek a felület egy bizonyos állapota felel meg. Ezért a következőkben megkíséreltem a φ —lg i összefüggést, a felület megváltozásának elkerülésére nemstacionárius körülmények között meghatározni. Ezen feladat megoldására meg kellett határozni az azonos állapotban levő elektródfelülethez tartozó galvanosztatikus elektródpotenciál-változás ($\Delta\varphi$)—idő (t) görbéket. E célból a k_4 kapcsoló (1. ábra) nyitott állása mellett beállítottam az elektródon



3. ábra
$\Delta\varphi$—t oszcillogramok
a) 20 μA/cm² → 82 μA/cm² → 20 μA/cm²; b) 20 μA/cm² → 200 μA/cm² → 20 μA/cm²; c) 2 mA/cm² → 30 μA/cm² → 2 mA/cm²; d) 2 mA/cm² → 281 μA/cm² → 2 mA/cm² áramsűrűség átkapcsolásokat követő elektródpotenciál-változások

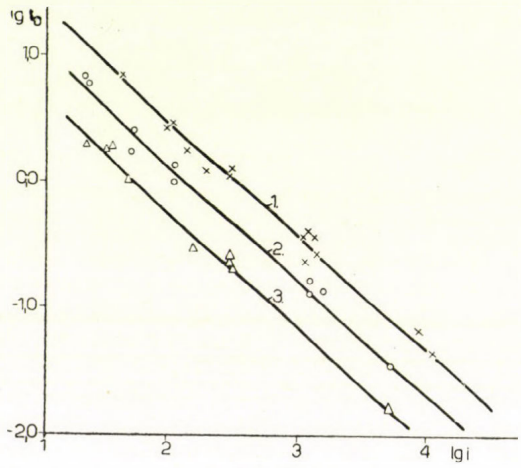
$i_{st.}$ = 20 μA/cm² áramsűrűséget. Kb. 20—30 perc eltelte után, amikor már az elektród potenciálja tovább nem változott ($\varphi_{st.}$ = 1,222 V; $\varphi_{st.}$ állandó áramsűrűség esetén az időben már nem változó elektródpotenciál értéke), a k_4 kapcsoló zárásával nagyobb áramsűrűséget kapcsoltam az elektródra, majd néhány másodperc eltelte után visszakapcsoltam az eredeti 20 μA/cm² áramsűrűségre. Eközben az idő (t), függvényében fellépő elektródpotenciál-változást ($\Delta\varphi$) oszcillográf segítségével regisztráltam. A következőkben az R_4 ellenállás megfelelő beállításával $i_{st.}$ = 20 μA/cm²-ről kiindulva még néhány más áramsűrűség bekapcsolásakor nyerhető $\Delta\varphi$—t összefüggés oszcillogramját is felvettem.

Ezt követően hasonló módszerrel $i_{st.}$ = 200 μA/cm² ($\varphi_{st.}$ = 1,260 V) és $i_{st.}$ = 2 mA/cm² ($\varphi_{st.}$ = 1,298 V) áramsűrűségekről kiindulva is felvettem a $\Delta\varphi$—t összefüggéseket.

Példaként a 3. ábrán látható négy, a fent leírt módszerrel felvett oszcillogram. Az a) és b)

oszcillogram 20 μA/cm^2-ről 82 μA/cm^2, illetve 200 μA/cm^2-re a c) és a d) pedig 2 mA/cm^2-ről, 30 μA/cm^2, illetve 281 μA/cm^2-re történő átkapcsolást kísérő potenciálváltozást mutatja be. Az a) oszcillogram alján levő pontok 0,5 másodperces időjelek, a b), c) és d) oszcillogramokon pedig időjelként 10 Hz-es szinuszgörbe látható. Az oszcillogramokon levő egyenes vonalak a kiértékelés megkönnyítését szolgálják.

Mint látható az oszcillogramokból, a $\Delta\varphi$—t görbék minden esetben maximumon, illetve minimumon át haladnak. Hasonló jelenséget már más szerzők is tapasztaltak anódos polarizáció be- és kikapcsolása, illetve anódos polarizáló áramsűrűség megváltoztatásakor[13—15, 19].



4. ábra

A $|\Delta\varphi|$—t görbék maximumának felléptéig eltelt idő logaritmusa (lg t_0) a bekapcsolt áramsűrűség logaritmusának (lg i) függvényében, különböző előzetes polarizáló áramsűrűség esetén

Az oszcillogramokon megfigyelhető, hogy minél nagyobb az átkapcsolás előtti és utáni áramsűrűség, annál rövidebb idő alatt érhető el a $|\Delta\varphi|$ maximuma. Ha ábrázoljuk a $|\Delta\varphi|$—t görbék maximumáig eltelt idő (t_0) logaritmusát a bekapcsolt áramsűrűség (i) logaritmusának függvényében (4. ábra) látható, hogy az azonos $i_{st.}$-hoz tartozó kísérleti pontokon egyenes fektethető át, és a különböző $i_{st.}$-hoz tartozó pontokon átfektetett egyenesek egymással párhuzamosak. A 4. ábra alapján megállapítható, hogy a $|\Delta\varphi|$—t görbék maximumáig eltelt időnek (t_0) a stacionárius kiindulási áramsűrűségtől ($i_{st.}$) és a bekapcsolt áramsűrűségtől (i) való függését a vizsgált körülmények között a következő összefüggés fejezi ki:

$$t_0 = k i_{st.}^{-m} i^{-n} \qquad (1)$$

ahol k, m és n az $i_{st.}$ és i értékeitől független állandók. A leírt kísérleti körülmények között $k = 546$, $m = 0{,}36$, $n = 0{,}90$ (t_0 másodpercekben, $i_{st.}$ és i μA/cm^2-ben számolva).

A $|\Delta\varphi|$—t görbéknek maximumon keresztül való lefutása arra mutat, hogy az áramsűrűség megváltoztatása után az elektródon minimálisan két, az elektródpotenciálra ellentétesen ható folyamat játszódik le. Feltételezhető, hogy az áramsűrűség megváltoztatásakor azonnal megindul az elektrolitikus kettős réteg kondenzátor töltéseinek a megváltozása, és ennek következtében az elektród potenciálja megváltozik. Az elektródpotenciál megváltozása miatt az elektródfelület minősége megváltozik, és ennek hatására az előbbi potenciálváltozás irányával ellentétes irányba változik a potenciál. Így a $\Delta\varphi$—t görbe maximumon, illetve minimumon át halad attól függően, hogy kis anódos áramsűrűségről történik az átkapcsolás nagy anódos áramsűrűségre vagy fordítva.

A nemstacionárius módszerrel meghatározott potenciál—áram összefüggésekről

A $|\Delta\varphi|$—t görbék maximumai alapján megszerkeszthető az $i_{st.} = 20$, 200 μA/cm^2, illetve 2 mA/cm^2 stacionárius áramsűrűségről kiindulva a φ—lg i összefüggés. Az ily módon nyert összetartozó φ és lg i értékek alapján a legkisebb négyzetek módszerével meghatározott Tafel-féle egyenesek láthatók a 2. ábrán (2., 3., 4. egyenes). A kísérleti pontoknak az egyenestől való átlagos eltérése egyik esetben sem haladja meg a 0,005 V-os értéket. Az egyenesek a és b állandói az 1. táblázat második és negyedik oszlopában találhatók. Mint látható, az a értéke annál kisebb, a b értéke pedig annál nagyobb, minél nagyobb áramsűrűséggel történt az elektród polarizációja a φ—lg i összefüggés meghatározása előtt.

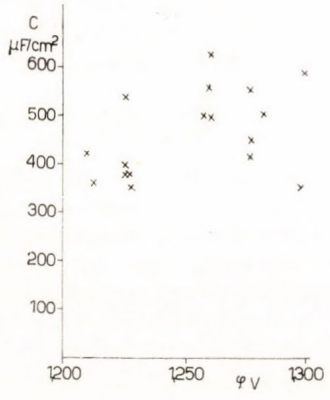
A 2. ábrán látható, hogy minél nagyobb $i_{st.}$ áramsűrűséggel történt a passzív krómelektród előzetes anódos polarizációja, annál nagyobb, azonos potenciál esetén, az elektródfolyamat sebessége.

Az észlelt jelenség magyarázatára fel lehet tételezni, hogy az anódos áramsűrűség, illetve az elektródpotenciál pozitív értékének növelésével nő az elektród valódi felülete, vagy pedig nő az elektródfelületnek a transzpasszív állapotban bekövetkező anódos oldódással szembeni aktivitása vagy a lejátszódó elektródfolyamat aktivációs energiája csökken[13—15]. Abban az esetben, ha az első feltételezés teljesül, azaz az elektród valódi felülete megnő az anódos áramsűrűség növekedése következtében, akkor az elektród potenciáljának az időben bekövetkező csökkenése a valódi áramsűrűség lecsökkenése miatt következnek be. Ha ez az eset realizálódnék, mint ez a 2. ábrából látható az $i_{st.} = 20$ μA/cm^2 áramsűrűségről az $i_{st.} = 2000$ μA/cm^2 áramsűrűségre való átmenetkor az elektródfelületnek és ezzel az elektród polarizációs kapacitásának is a tízszeresére kellene nőni.

Ezen feltételezés ellenőrzésére a $\Delta\varphi$—t oszcillogramok segítségével kiszámítottam a különböző elektródpotenciálokhoz tartozó kapacitásértékeket[14], melyeket az 5. ábrán tüntettem fel. Mint látható, az ábrán levő kísérleti pontok meglehetősen szórnak a kapacitásmeghatározás bizonytalansága miatt, azonban ennek ellenére egyértelműen megállapítható, hogy a kapacitás a vizsgált potenciáltartományban a potenciállal viszonylag keve-

[19] *Y. O, 'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic* ; Elektrochim. Acta 4. 326. 1961.
Y. O'M. Bockris, D. Drazic : Elektrochim. Acta, 7. 293. 1962.

set változik. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az anódos áramsűrűség növelésével gyakorlatilag nem nő az elektród valódi felülete. Tehát a túlfeszültségnek az anódos polarizáció növekedésekor bekövetkező csökkenését nem lehet a felület megnövekedésével magyarázni. Így fel kell tételezni, hogy az elektródnak a transzpasszív anódos oldódással szembeni aktivitása nő, illetve csökken a folyamat aktiválási energiája az elektródpotenciál növelésével. A kísérletek során nyert stacionárius és nemstacionárius módszerrel meghatározott φ — lg i görbék alátámasztják ezt az elképzelést. A 2. ábra 1. egyenese alapján a $\varphi_{st.}$ és $i_{st.}$ közötti összefüggést az



5. ábra
Az elektród kapacitásának változása a potenciállal

$$i_{st.} = k_1 e^{\frac{\varphi_{st}}{b_1}} \tag{2}$$

egyenlet fejezi ki, ahol k_1 és b_1 állandók.

A 2. ábra 2., 3. és 4. egyenese, melyek a nemstacionárius módszerrel meghatározott φ és i alapján vannak felrajzolva, az

$$i = k_2 e^{\frac{\varphi}{b_2}} \tag{3}$$

összefüggéssel írhatók le. A k_2 állandó értéke függ az elektródfelület aktivitásától, a b_2 állandó, melynek nagysága a kísérleti adatok szerint (l. 1. táblázatot) kissé változik $i_{st.}$ értékével.

A 2. ábra 2., 3. és 4. egyenese leírható az

$$i = i_{st.} e^{\frac{\Delta\varphi_0}{b_2}} = k_1 e^{\frac{\varphi_{st}}{b_1}} e^{\frac{\Delta\varphi_0}{b_2}} \tag{4}$$

összefüggéssel is, ahol $i_{st.}$ az i áramsűrűség bekapcsolását megelőző stacionárius áramsűrűséget jelenti, $\varphi_{st.}$ az ehhez tartozó elektródpotenciál, $\Delta\varphi_0$ jelentését pedig a következő összefüggés értelmezi

$$\Delta\varphi_0 = \varphi - \varphi_{st.} \tag{5}$$

ahol φ az $i_{st.}$ áramsűrűségről az i áramsűrűségre való átkapcsolás után kialakuló maximális, illetve minimális elektródpotenciál értéke.

A (4) és (5) alapján:

$$i = k_1 e^{\varphi_{st}\left(\frac{1}{b_1} - \frac{1}{b_2}\right)} e^{\frac{\varphi}{b_2}} = k_1 e^{\frac{\varphi_{st}}{b_3}} e^{\frac{\varphi}{b_2}} \tag{6}$$

ahol

$$b_3 = \frac{b_1 b_2}{b_2 - b_1} \tag{7}$$

A (3) és (6) alapján:

$$k_2 = k_1 e^{\frac{\varphi_{st}}{b_3}} \tag{8}$$

azaz az elektródfelület aktivitása a vizsgált kísérleti körülmények között exponenciálisan változik az előzetes polarizáló áram hatására kialakuló stacionárius potenciálértékkel.

A (2) egyenletből a $\varphi_{st.}$-nek lg $i_{st.}$-vel való változására a következő összefüggést kapjuk:

$$\varphi_{st.} = a_{st.} + b_1' \lg i_{st.} \tag{9}$$

ahol $a_{st.} = -b_1' \lg k_1$ a stacionárius módszerrel meghatározott Tafel-egyenes a állandója és $b_1' = 2{,}303\, b_1$. A nemstacionárius módszerrel meghatározott φ—lg i összefüggésre a (6) és (9) egyenlet alapján a következő egyenlet adódik:

$$\varphi = a_{st.} + (b_1' - b_2') \lg i_{st.} + b_2' \lg i \tag{10}$$

ahol $b_2' = 2{,}303\ b_2$.

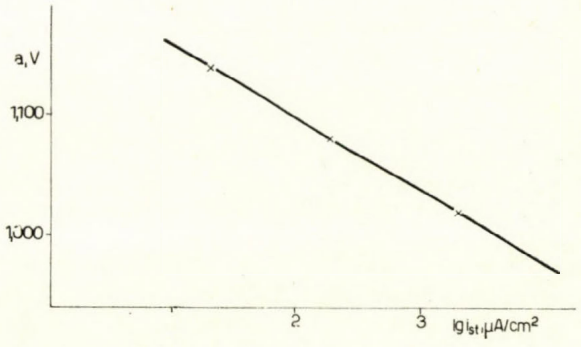
Tehát a Tafel-féle egyenlet a konstansa abban az esetben, ha nem stacionárius módszerrel határozzuk meg az összetartozó φ—lg i értékeket:

$$a = a_{st.} + (b_1' - b_2') \lg i_{st.} \tag{11}$$

A (11) összefüggésből látható, mivel $b_2' > b_1'$, a értéke az előzetes polarizáló áramsűrűség ($i_{st.}$) növekedésével csökken. Tehát tetszőleges nagyságú $i_{st.}$ áramsűrűséget követően meghatározott Tafel-egyenes a állandóját ki tudjuk számítani. Ezen egyenlet alapján számított a értékek vannak feltüntetve az 1. táblázat harmadik oszlopában (a_{sz}). Ezen értékek a táblázat ötödik oszlopában levő (b_{sz}) számított b állandók segítségével vannak kiszámolva. Mint látható, a közvetlen mérésből és a (11) egyenlet alapján meghatározott a értékek jó egyezést mutatnak.

Mint a (11) összefüggésből látható, az a értéke lg $i_{st.}$ függvényében ábrázolva egyenest adna (amennyiben b_2 nem változnék az $i_{st.}$ változásával). Ezen egyenesnek az ordinátával való metszéspontja $a_{st.}$-t adná meg, hajlásszögének tangense pedig $(b_1' - b_2')$-vel lenne egyenlő. Ábrázolva az a—lg $i_{st.}$ összefüggést, a kísérleti pontokon átfektethető egy egyenes (6. ábra), amelyet az:

$$a = a' - b' \lg i_{st.} \tag{12}$$



6. ábra
A nemstacionárius módszerrel meghatározott Tafel-féle egyenesek a konstansai az előzetes polarizáló áram logaritmusának (lg $i_{st.}$) függvényében

összefüggés ír le, ahol a' és b' konstansok, melyek nem függenek $i_{st.}$-tól, azonban $a' \neq a_{st.}$ és $b' \neq (b'_1 - b'_2)$, $a' > a_{st.}$, illetve $|b'| > |b'_1 - b'_2|$. Ez annak a következménye, hogy a b'_2 függ a $i_{st.}$-tól. b'_2-nek $i_{st.}$-tól való függése a (11) és (12) egyenlet segítségével megállapítható, ebből a nemstacionárius módszerrel meghatározott Tafel-egyenes b állandója:

$$b'_2 = b' + b'_1 + \frac{a_{st.} - a'}{\lg i_{st.}} \qquad (13)$$

Ezen összefüggés alapján tehát az $i_{st.}$-tól nem függő b', b'_1, a' és $a_{st.}$ állandók ismeretében, tetszőleges nagyságú $i_{st.}$ előzetes polarizáló áramot követően meghatározott Tafel-egyenes b állandóját ki tudjuk számítani. Ezen egyenlet alapján számított b értékek találhatók az 1. táblázat ötödik oszlopában (b_{sz}). Mint látható, ezek jól egyeznek a negyedik oszlopban található, a közvetlen mérési adatokból meghatározott b_m állandókkal.

A (10)—(13) egyenletek alapján az általam vizsgált kísérleti körülmények között a krómanódon lejátszódó elektródfolyamatra vonatkozó $\varphi - \lg i$ összefüggést kifejező egyenlet a következő alakban írható fel:

$$\varphi = a' - b' \lg i_{st.} + \left(b' + b'_1 + \frac{a_{st.} - a'}{\lg i_{st.}}\right) \lg i \qquad (14)$$

Ha a $\varphi - \lg i$ összefüggést stacionárius módszerrel határozzuk meg, azaz $i = i_{st.}$, ekkor a (14) egyenlet a (9) egyenletnek megfelelő alakot veszi fel.

Tehát a 2. ábrán látható egyeneseket egy egyenlet, a (14) összefüggés segítségével le lehet írni.

A (14) egyenletben szereplő négy konstans értéke a 2. táblázatban található meg.

A kísérleti eredmények tehát azzal az elképzeléssel vannak összhangban, mely szerint a krómelektródnak a transzpasszív oldódással szembeni aktivitása nő az elektródpotenciálnak a pozitív irányba való eltolódásával.

2. táblázat

Konst.	Volt
a'	1,233
$a_{st.}$	1,173
b'	0,068
b'_1	0,038

Az aktivitás megnövekedése valószínűleg annak tudható be, hogy a króm passzív rétegében levő oxidok szerkezete és a bennük levő króm oxidációs foka változik az elektródpotenciállal[11].

Összefoglalás

Vizsgáltam az 1,0 n kénsavban krómelektródon transzpasszív állapotban lejátszódó anódfolyamatokat. Megállapítottam, hogy az elektród előzetes anódos polarizációjának növelésével a tanulmányozott áramsűrűség-tartományban csökken az anódfolyamat túlfeszültsége. A kapott eredmények valószínűleg azzal magyarázhatók, hogy az elektródfelület aktivitása változik a potenciállal.

Об анодном растворении транспассивного хрома *Л. Киш*

Изучались анодные процессы происходящие в 1,0 Н растворе серной кислоты на транспассивном хромовом электроде. Обнаружено, что с ростом предварительной анодной поляризации уменьшается перенапряжение анодного процесса. Полученные результаты объясняются тем, что с изменением электродного потенциала электрода меняется активность поверхности.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke,
Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport,
Érkezett: 1963. IV. 27.

Adatok a heterociklusos, pszeudobázisos aminokarbinolok kémiájához, XXVI.

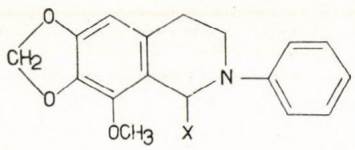
Az „N-fenil-nor-kotarnin" (1-hidroxi-2-fenil-6,7metilén-dioxi-8-metoxi-1,2,34-tetrahidro-izo-kinolin) reakciói

BEKE DÉNES †, HARSÁNYI KÁLMÁN és KOLONITS PÁL

A heterociklusos, pszeudobázisos aminokarbinolok tautomériaviszonyainak tanulmányozása során megvizsgáltuk a kotarnin N-atomon metilcsoport helyett fenilcsoportot viselő analogonjának („N-fenil-nor-kotarnin"; 1-hidroxi-2-fenil-6,7-metilén-dioxi-8-metoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izo-kinolin[1], I) reakcióit. A fenilszubsztituens jelenléte — mint azt másutt már mérésekkel is kimutattuk[2] — a C—OH-, illetve C—OR-kötés erősítéséhez vezet, a pszeudobázis disszociációja kisebb mérvű, vagyis a kondenzációs reakcióban részt vevő mezomer kation nehezebben alakulhat ki. A fenilcsoport jelenléte sztérikus gátlást is jelenthet az 1-es C-atomon végbemenő reakciók szempontjából.

[1] *Beke D., Harsányi K.* és *Korbonits D.*: Magy. Kém. Folyóirat, *63.* 265. 1957. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *13.* 377. 1957.

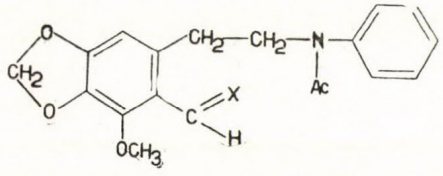
[2] *Beke D., Szántay Cs.* és *Tőke L.*: Magy. Kém. Folyóirat, *66.* 66. 1960.; Per. Polytechn. Ch., *3.* 177. 1959.



X =	$-OH$	(I)
	$-OC_2H_5$	(II)
	$-NH-NH-C_6H_5$	(XII)
	$-CH_2COCH_3$	(XIII)
	$-CH_2COC_6H_5$	(XIV)
	$-CH_2NO_2$	(XV)
	$-CH_3$	(XVI)
	$-C_2H_5$	(XVII)
	$-OC_4H_9$	(XVIII)

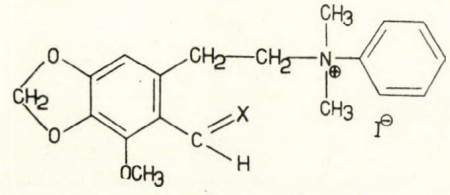
Megvizsgáltuk az I, illetve II reakcióit acilező- és alkilezőszerekkel, aminovegyületekkel, valamint karbaniont szolgáltató reagensekkel szemben. A kapott termékek a kotarnin megfelelő származékaival analóg szerkezetűek[3–5], azaz az acilezőszerek segítségével kapott termékek kivételével a gyűrűs aminokarbinol forma származékainak tekinthetők.

Benzoil-kloriddal (III), benzol-szulfonsav-kloriddal (V), klór-szénsavészterrel (VII) felnyílt az izo-kinolin-gyűrű, ecetsavanhidrid hatására a gyűrűnyílást követően Perkin-reakció is végbement, és fahéjsavszármazék (VIII) keletkezett.

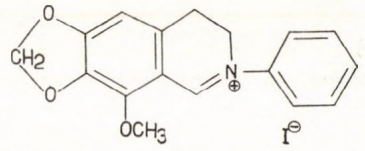


Ac =	$-COC_6H_5$	X = $=O$	(III)
	$-COC_6H_5$	$=NOH$	(IV)
	$-SO_2C_6H_5$	$=O$	(V)
	$-SO_2C_6H_5$	$=NOH$	(VI)
	$-COOC_2H_5$	$=O$	(VII)
	$-COCH_3$	$=CH-COOH$	(VIII)

Metil-jodid hatására a nyílt láncú, teljesen metilezett származék [IX, 2-metoxi-3,4-metiléndioxi-6-(β-dimetil-fenil-ammónium)-etil-benzaldehid-jodid] mellett a gyűrűs N-fenil-6,7-metilén-dioxi-8-metoxi-3,4-dihidro-izo-kinolinium-jodidot (XI, N-fenil-nor-kotarninium-jodid) is megkaptuk 1 : 1 arányban. A metilezést nagy fölöslegű alkálilúg jelenlétében végezve csak (IX) keletkezik.



X = $=O$ (IX)
$=N-NH-CONH_2$ (X)



XI

(XI) azonos az (I)-ből, illetve (II)-ből HI-dal kapott vegyülettel.

Alkoholokkal és I. r. aromás aminokkal adott reakciókról már másutt beszámoltunk[1,6]. Fenil-hidrazinnal (XII), acetonnal (XIII), acetofenonnal (XIV), nitro-metánnal (XV) és Grignard-reagenssel (XVI, XVII) 1-es helyzetben szubsztituált izo-kinolin-vegyületeket kaptunk. Grignard-reagenssel való reakciónál, ha (I)-ből indultunk ki, mindig kaptunk kb. 20—25% XI-et is, II-ből kiindulva mindig csak tisztán a megfelelő 1-alkil-izo-kinolin-származékokat (XVI, XVII) kaptuk meg.

Hidroxil-aminnal, karbamiddal, malonsavval, benzil-cianiddal, illetve mekoninnal a kotarninnál alkalmazott reakciókörülmények között[3–5] nem ment végbe reakció.

Kísérleti eredményeink szerint I, illetve II analóg módon viselkedik, mint a kotarnin, és reakciói összhangban vannak az elméletileg várt feltételezésekkel.

Kísérleti rész

2 - *Metoxi* - 3,4 - *metiléndioxi* - 6 - (- β - [N - *benzoil* - N-*fenil*] - *amino*) - *etil-benzaldehid* (III)

0,75 g (0,0025 mól) I-hez hozzáadunk 1,2 ml 10%-os NaOH-oldatot (0,003 mól) és 0,33 ml (0,40 g, 0,0028 mól) benzoil-kloridot. Az anyag kevergetésre enyhe melegedés közben olajos ragaccsá alakul, majd később megszilárdul. 1 órai állás után szűrjük, vízzel mossuk, etilalkoholból átkristályosítjuk. Kitermelés 0,58 g (70,7%), op.: 134,5—135,5 C°.

Analízis ($C_{24}H_{21}O_5N$, 403,42):
Számított: C: 71,45%, H: 5,25%, N: 3,47%
Talált: C: 71,27%, H: 5,40%, N: 3,49%

Oxim (IV): op.: 163,5—164,5° C.

Analízis ($C_{24}H_{22}O_5N_2$, 418,44):
Számított N: 6,70%
Talált N: 6,63%

2 - *Metoxi* - 3,4 - *metiléndioxi* - 6 - (β - [N - *karbetoxi* - N-*fenil*] - *amino*) - *etil-benzaldehid* (VII)

3,0 g (0,01 mól) I-et 5 ml vízben szuszpendálunk, majd hozzáadunk 1 ml klór-szénsav-etilésztert. 5 percig keverjük, ismét 1 ml klór-szénsav-etilésztert adunk hozzá, és további 5 percig keverjük. A kapott ragacsról az oldat tisztáját leöntjük, az oldathoz 2 ml 10%-os NaOH-oldatot adunk, majd 1 ml klór-szénsav-etilésztert, 10 perc múlva 1 ml 10%-os NaOH-oldatot, majd 0,5 ml klór-szénsav-etilésztert. A kapott ragacsos anyagot egyesítjük az előzővel, és 10%-os NaOH-oldattal meglúgosítjuk. ½ órai állás után a ragacsos maradékot etilalkoholból átkristályosítjuk. Kitermelés 1,80 g (48,4%), tűs kristályos anyag. Op.: 83—84 C°.

Analízis ($C_{20}H_{21}O_6N$, 371,38):
Számított: C: 64,67%, H: 5,70%, N: 3,77%
Talált: C: 64,54%, H: 5,66%, N: 3,88%

[3] *Beke D.* és *Harsányi K.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62*. 201. 1956.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *11*. 303. 1957.

[4] *Beke D.*, *Harsányi K.* és *Kőrösi J.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62*. 204. 1956. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *11*. 309. 1957.

[5] *Beke D.* és *Harsányi K.* : Magy. Kém. Folyóirat, *62*. 298. 1956.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *11*. 349. 1957.

[6] *Beke D.*, *Harsányi K.* és *Korbonits D.* : Magy. Kém. Folyóirat, *65*. 37. 1959.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *19*. 259. 1959.

2-*Metoxi*-3,4-*metiléndioxi*-6-(*β*-[N-*benzolszulfonil*-N-*fenil*]-*amino*)-*etil-benzaldehid* (V)

0,75 g (0,0025 mól) I-hez hozzáadunk 1,2 ml 10%-os NaOH-oldatot (0,003 mól) és 0,38 ml (0,42 g, 0,0024 mól) benzol-szulfonsav-kloridot. Az anyag elolajosodik, néhány napi állás után sárga porszerű anyaggá alakul. Szűrjük, vízzel mossuk. Súlya 0,58 g (53,2%). Etilalkoholból átkristályosítva op.: 131—131,5 C°.

Oxim (VI): op.: 134,5—135 C°.

Analízis ($C_{23}H_{22}O_6N_2S$, 450,50)
Számított: C: 60,78%, H: 4,88%, N: 6,16%
Talált: C: 60,66%, H: 5,09%, N: 6,19%

β-[2-*Metoxi*-3,4-*metiléndioxi*-6-*β'*(N-*fenil*-N-*acetil*)-*etil*]-*fenil-akrilsav* (VIII)

0,81 g (0,0025 mól) II-t 2 ml (2,16 g, 0,021 mól) ecetsavanhidriddel 3 órát forralunk, majd 8 ml vízbe öntjük. A kivált olajos anyag huzamosabb állás után, kapargatásra nagyon nehezen szilárdul meg. Súlya 0,73 g (76,3%). Etilalkoholból átkristályosítva op.: 192—193 C°.

Analízis ($C_{21}H_{21}O_6N$, 383,39):
Számított: C: 65,79%, H: 5,52%
Talált: C: 65,84%, H: 5,62%

I *reakciója metil-jodiddal*

6,0 g (0,02 mól) I-et, 15 ml vizet és 8,4 ml (19,2 g; 0,14 mól) metil-jodidot bombacsőben 80 C°-on tartunk 10 óráig (vagy szobahőmérsékleten állni hagyjuk egy hétig). Narancsszínű kristályos anyagot kapunk, súlya 6,8 g. Op.: lágyul kb. 145 C°-on, olvad kb. 155 C°-on bomlás közben. 200 ml vízzel forraljuk (kb. 0,5—1 g olajos rész oldatlan marad), aktív szénnel derítjük, szűrjük. Lehűléskor narancssárga kristályos anyagot vagy halványsárga és élénkpiros kristályokból álló keveréket kapunk. Súlya 4,63 g; op.: 166—167 C° bomlás közben.

A kétféle anyag szétválasztása:

4,1 g anyagot 500 ml vízben oldunk forrón:

a) az oldatot csapvízzel lehűtve zömmel a halványsárga tűs kristályos anyag válik ki, kevés piros kristályos anyaggal keverve. A kivált anyagot vízből átkristályosítva 0,3 g csaknem teljesen színtelen tűs kristályos anyagot kapunk, op.: 174—175 C° bomlás közben. Híg salétromsavval megsavanyítva és ezüst-nitrátot hozzáadva túrós csapadékot ad. Azonos az I-ből fölös lúg jelenlétében metil-jodiddal készített N-fenil-metil-kotarnin-jód-metiláttal (IX).

Analízis ($C_{19}H_{22}O_4NI$, 455,29):
Számított: C: 50,12%, H: 4,87%, N: 3,08%, I: 27,88%
Talált: C: 50,28%, H: 4,89%, N: 3,47%, I: 27,91%

b) Az 500 ml anyalúgot vákuumban kb. 200—250 ml-re bepároljuk. A bepárlás során narancsvörös anyag válik ki. Az oldatot felforraljuk, ekkor az anyag feloldódik, majd lehűlésre főleg piros lemezes kristályos anyag válik ki, kevés sárga anyaggal szennyezve. A kivált anyagot vízből átkristályosítva szép élénkpiros lemezes kristályos anyagot kapunk. Súlya 0,26 g; op.: lágyul 169 C°-on, olvad 174 C°-on bomlás közben. Vizes oldata híg salétromsavval és ezüst-nitrát-oldattal túrós csapadékot ad. Azonos az N-fenil-nor-kotarninium-jodiddal (XI).

Analízis ($C_{17}H_{15}O_3NI$, 409,22):
Számított: C: 49,89%, H: 3,94%, N: 3,42%, I: 31,01%
Talált: C: 50,11%, H: 3,97%, N: 3,39%, I: 31,03%

Az anyagot vízben oldva és jeges hűtés közben 10%-os NaOH-dal meglúgosítva rózsaszín csapadékot ad, mely két heti állás után szűrve 93—96 C°-on olvad és azonos I-gyel, ezt etilalkohollal forralva 122—124 C°-on olvadó anyagot ad, mely azonos II-vel.

N-*Fenil-nor-kotarninium-jodid* (2-*fenil*-6,7-*metiléndioxi*-8-*metoxi*-3,4-*dihidro-izo-kinolinium-jodid*) (XI)

1,63 g (0,005 mól) II-t vízfürdőn melegítve 40 ml etilalkoholban oldunk, és vizes HI-dal megsavanyítjuk. Lehűlés után 2,18 g kristályos anyag válik ki. Vízből ismételten átkristályosítva 172—174 C°-on bomlás közben olvadó, élénk piros lemezes kristályos anyagot kapunk.

Analízis ($C_{17}H_{15}O_3NI$, 409,22):
Számított: C: 49,89%, H: 3,94%, N: 3,42%, I: 31,01%
Talált: C: 50,08%, H: 4,18%, N: 3,35%, I: 31,08%

2-*Metoxi*-3,4-*metiléndioxi*-6-(*β-dimetil-fenil-ammónium*)-*etil-benzaldehid-jodid* (IX)

1,5 g (0,005 mól) I, 2,0 ml (4,55 g, 0,032 mól) metil-jodid és 25 ml 10%-os NaOH-oldat (0,06 mól) elegyét bombacsőben melegítjük 80 C°-on 10 óráig. Halványsárga tűs kristályos anyagot kapunk. Vízből átkristályosítva súlya 0,94 g (41,4%), op.: 177—178 C° bomlás közben.

Analízis ($C_{19}H_{22}O_4NI$, 455,29):
Számított: C: 50,12%, H: 4,87%, N: 3,08%, I: 27,88%
Talált: C: 50.23%, H: 4,95%, N: 3,35%, I: 27,92%

Szemikarbazon (X): Op.: 157—158 C° bomlás közben.

Analízis ($C_{20}H_{25}O_4I$, 512,34):
Számított: C: 46,88%, H: 4,92%, N: 10,94%
Talált: C: 46,90%, H: 5,05%, N: 11,06%

1-*Fenacil*-2-*fenil*-6,7-*metiléndioxi*-8-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin* (XIV)

1,09 g (0,0033 mól) II-t, 0,5 ml (0,5 g, 0,0041 mól) acetofenont, 0,5 g vízmentes K_2CO_3-ot 10 ml absz. etilalkoholban vízfürdőn 2,5 órát forralunk. Lehűléskor olajos anyag válik ki, mely kapargatásra kristályosodik. Súlya 0,83 g (62,8%). Benzol—etilalkohol-elegyből kristályosítható (10 ml benzolban forrón oldjuk, a derített oldathoz 30 ml forró etilalkoholt adunk). Op.: 141,5—142 C°.

Analízis ($C_{25}H_{23}O_4N$, 401,45):
Számított: C: 74,79%, H: 5,77%, N: 3,49%
Talált: C: 74,96%, H: 5,75%, N: 3,64%

1-*Acetonil*-2-*fenil*-6,7-*metiléndioxi*-8-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin* (XIII)

1,09 g (0,0033 mól) II-t, 1,0 ml (0,79 g, 0,014 mól) száraz acetont, 0,5 g vízmentes K_2CO_3-ot 10 ml absz. etilalkoholban vízfürdőn 3 óráig forralunk. A nyert oldatot kb. felére bepároljuk. Lehűléskor olajos anyag válik ki, mely kapargatásra megszilárdul. Súlya 0,73 g (65,1%), ligroinból átkristályosítva op.: 75—77 C°.

Analízis ($C_{20}H_{21}O_4N$, 339,38):
Számított: C: 70,78%, H: 6,24%, N: 4,13%
Talált: C: 70,81%, H: 6,26%, N: 3,98%

1-*Nitrometil*-2-*fenil*-6,7-*metiléndioxi*-8-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin* (XV)

4,0 g (0,011 mól) 1-butoxi-N-fenil-nor-kotarnin[6] (XVIII), 1,4 ml (1,6 g, 0,026 mól) nitro-metán és 18 ml butilalkohol elegyét vízfürdőn 2 órát melegítjük. Lehűléskor olajos anyag válik ki, mely kapargatásra megszilárdul. Súlya 3,65 g (97,2%), etilalkoholból átkristályosítva op.: 101,5—102,5 C°.

Analízis ($C_{18}H_{18}O_5N_2$, 342,34):
Számított: C: 63,15%, H: 5,30%, N: 8,18%
Talált: C: 63,53%, H: 5,29%, N: 8,32%

1-*Fenilhidrazino*-2-*fenil*-6,7-*metiléndioxi*-8-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin* (XII)

2,0 g (0,0066 mól) I-hez mozsárban hozzáadjuk 0,82 g (0,0075 mól) fenil-hidrazin 12 ml éterben való oldatát és 10 ml vizet adunk hozzá. Dörzsölgetésre, az éter elpárolgása közben sűrű ragacs keletkezik. Az elpárolgó vizet pótolva néhány napig állni hagyjuk, időnként dörzsölgetjük, míg szűrhetővé nem lesz. Szűrjük, vízzel mossuk. Kitermelés 2,40 g (93,5%). Benzol—benzin-elegyből átkristályosítva op.: 103—104 C°.

Analízis ($C_{23}H_{23}O_3N_3$, 389,44):
Számított N: 10,79%
Talált N: 10,84%

1-*Metil*-2-*fenil*-6,7-*metiléndioxi*-8-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin* (XVI)

0,6 g (0,025 mól) magnéziumforgácsból és 1,6 ml (3,65 g, 0,026 mól) metil-jodidból 15 ml absz. éterben Grignard-reagenst készítünk, majd keverés közben 15 perc alatt hozzáadjuk 2,99 g (0,01 mól) I 100 ml absz. éteres oldatát. A becsepegés helyén átmenetileg sárga anyag válik ki. A reakcióelegyet 30 perc melegítés, majd lehűtés után 10 g NH_4Cl-ot tartalmazó tört jégre öntjük. A vizes fázisban narancsvörös csapadék válik ki. a) Súlya 0,92 g (22,2%); vízből átkristályosítva op.: 174—176,5 C° bomlás közben. Azonos XI-gyel. b) A vizes fázist 2×50 ml éterrel kirázzuk, és az így nyert oldatokat hozzáadjuk az eredeti éteres fázishoz. Vízmentes Na_2SO_4-tal szárítjuk, és az étert ledesztilláljuk. Gyorsan kristályosodó olajos anyag marad vissza. Súlya 2,10 g (72%). Etilalkoholból kristályosítva op.: 109,5—111 C°.

Analízis ($C_{18}H_{19}O_3N$, 297,29):
Számított: C: 72,70%, H: 6,44%
Talált: C: 72,68%, H: 6,26%

A reakciót II-vel végezve kvantitatív termeléssel kapjuk XVI-ot, ez esetben XI nem keletkezik.

1-*Etil*-2-*fenil*-6,7-*metiléndioxi*-8-*metoxi*-1,2,3,4-*tetrahidro-izo-kinolin* (XVII)

0,6 g (0,025 mól) magnéziumforgácsból és 1,6 ml (3,1 g, 0,02 mól) etil-jodidból 25 ml absz. éterben Grignard-reagenst készítünk. Az oldathoz hozzáadagoljuk 40 perc alatt 2,99 g (0,01 mól) I 110 ml absz. éteres oldatát állandó keverés közben. A becsepegés helyén átmenetileg sárga csapadék válik ki. Keverés közben $^1/_2$ óráig vízfürdőn melegítjük, majd lehűlés után 10 g NH_4Cl-ot tartalmazó tört jégre öntjük. Narancsvörös csapadék válik ki. a) Súlya 0,81 g (19,6%), etilalkoholból ismételten átkristályosítva op.: 173—174 C° bomlás közben. Azonos XI-gyel. b) A vizes fázist 2×50 ml éterrel kirázzuk, a nyert extraktumot hozzáadjuk az eredeti éteres fázishoz, vízmentes Na_2SO_4-tal szárítjuk, majd az étert ledesztilláljuk. Olajos anyag marad vissza, mely gyorsan kristályosodik. Súlya 2,03 g (65,5%). Benzinből átkristályosítva op.: 75,5—76 C°.

Analízis ($C_{19}H_{21}O_3N$, 311,32):
Számított: C: 73,29%, H: 6,80%
Talált: C: 73,20%, H: 6,87%

A reakciót II-vel végezve 92%-os termeléssel kapjuk meg XVII-et, XI ez esetben nem keletkezik.

Köszönetet mondunk *Batta Ilona* és *Simonné Ormai Klára* kollégáinknak a mikroanalízisek elvégzéséért, a Magyar Tudományos Akadémiának munkánk támogatásáért és az Alkaloida Vegyészeti Gyárnak a kísérletekhez szükséges kotarnin rendelkezésre bocsátásáért.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk az „N-fenil-nor-kotarnin" (1-hidroxi-2-fenil-6,7-metiléndioxi-8-metoxi-1,2,3,4-tetrahidro-izo-kinolin, I) reakcióit különféle reagensekkel szemben. Megállapítottuk, hogy reakcióiban a kotarninnal analóg módon viselkedik, de csökkent reakciókészséget mutat. A kapott származékok az acilezőszerek segítségével kapott termékek kivételével a gyűrűs aminokarbinol forma származékai.

Beiträge zur Chemie der heterocyclischen, pseudobasischen Aminocarbinole, XXVI. Reaktionen des „N-Phenyl-nor-kotarnin"-s (1-Hydroxy-2-phenyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin). *D. Beke, K. Harsányi* und *P. Kolonits*

Es wurden die Reaktionen des „N-Phenyl-nor-kotarnin"-s mit verschiedenen Reagenzien untersucht. Es wurde festgestellt, daß es in seinen Reaktionen analog wie Kotarnin reagiert, aber eine geringe Reaktionsfähigkeit besitzt. Die erhaltenen Verbindungen — mit Ausnahme der mit Acylierungsmitteln erhaltenen Produkte — sind Derivate der cyclischen Aminocarbinolform.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. IV. 27.

Nukleinsavak, VI.

Fenollal és guanidin-hidrokloriddal izolált ribonukleinsavak összehasonlító vizsgálata*

SZABOLCS MÁRTON és ZSINDELY ATTILA

A ribonukleinsavak (RNS) izolására számos módszer ismeretes, amelyeket részletesen tárgyal *Tankó*[1] összefoglaló munkájában. Guanidin-hidroklorid (GHCl)[2], dodecil-szulfát[3], fenol[4, 5, 6, 7] alkalmazásával nagy molekulasúlyú RNS-ak nyerhetők. Eddigi irodalmi adatok szerint azonban alig ismeretes nukleinsavkészítmény, amely molekulaszinten homogén. A heterogenitásnak *Bradley* és *Rich*[8] szerint két forrása lehet. Az intracelluláris RNS „veleszületett" heterogenitással rendelkezik, amelyet a sejtben szintetizálódó fehérjék széles skálájú változatossága tükröz. Valóban a citoplazma-kivonatban különböző funkciójú és szedimentációs koefficiensű RNS-ak vannak. Így pl. 4 S szedimentációs koefficiensű oldható RNS, 18 és 28 S szedimentációs koefficiensű riboszoma RNS[9]. Az intracelluláris RNS heterogenitása mellett az izolálás folyamán fellépő degradáció „művi" heterogenitást eredményez. A degradációt a többi között nukleázhatás[10], az izolálás folyamán alkal-

* ETT céltámogatással készült dolgozat.

[1] *Tankó B.:* A kísérletes orvostudomány vizsgáló módszerei, *4.* 644. 1958.

[2] *E. L. Grinnan* and *W. A. Mosher:* J. Biol. Chem., *191.* 719. 1951.

[3] *E. R. M. Kay* and *A. L. Dounce:* J. Amer. Chem. Soc., *75.* 4041. 1953.

[4] *K. S. Kirby:* Biochem. J., *64.* 405. 1956.

[5] *K. S. Kirby:* Biochim. Biophys. Acta, *40.* 193. 1960.

[6] *R. Laskov, E. Margoliash, U. Z. Littauer, H. Eisenberg:* Biochim. Biophys. Acta, *33.* 247. 1959.

[7] *U. Z. Littauer, H. Eisenberg:* Biochim. Biophys. Acta, *32.* 320. 1959.

[8] *D. F. Bradley* and *A. Rich:* J. Amer. Chem. Soc., *78.* 5898. 1956.

[9] *G. Webster* and *S. L. Whitman:* Structure and function of ribosomes. Vth. Int. Congr. of Biochemistry Symp. No. II. 1961, Moscow.

[10] *Zsindely A., Szabolcs M.* és *Tankó B.:* Magy. Kém. Folyóirat, *65.* 181. 1959.

mazott behatások (pl. hőkezelés[9, 11]), továbbá kémiai ágensek okozhatják. Nincs azonban közvetlen kísérleti bizonyíték arra, hogy az alkalmazott ágensek hogyan befolyásolják az RNS preparátumok minőségét. Ezzel a kérdéssel azonban foglalkoznunk kell, mert a RNS-ak finomabb szerkezetének vizsgálatához e bonyolult makromolekulákat — összetételük, molekulasúlyuk és térbeli elrendeződésük szempontjából — az élő sejtben való előfordulásuknak megfelelően kell tudnunk izolálni.

Jelen közleményünkben beszámolunk azokról a kísérleti eredményeinkről, amelyek az izolálás folyamán alkalmazott GHCl, fenol, továbbá a tisztításnál használt savas kezelés hatását szemléltetik. Nem a messenger, illetve riboszoma RNS-at vizsgáltuk ilyen szempontból annak ellenére, hogy analízisük ma előtérben áll, hanem a teljes citoplazma-kivonat RNS-ait, mert az általunk összehasonlított módszerek egyike — a GHCl-os — az utóbbira van kidolgozva. A GHCl-os eljárás általunk módosított változatát azért alkalmaztuk, mert a nyert készítmény szedimentációs viselkedését még nem vizsgáltuk, illetve jobb hozammal tisztább terméket eredményez, mint a korábbiak[2, 12]. Másrészt kívánatosnak tartjuk további kísérleteinkben azt eldönteni, hogy a GHCl valóban aggregál-e, mert ezzel kapcsolatban az irodalmi adatok eltérők[2, 13, 14]. A fenolos módszer vizsgálatát azért tartottuk indokoltnak, mert a preparatív eljárások közül — az irodalmi adatok alapján — ez a legalkalmasabb biológiailag aktív RNS izolálására. E készítményeket azonban több-kevesebb szennyezés kíséri, s nem ismeretes, hogy a tisztítás (kémiai vagy enzimatikus) hogyan befolyásolja a molekuláris állapotot.

A kísérleti módszerek

A RNS-Na-preparátumokat vizsgálatainkhoz nyúlmájból izoláltuk részint GHCl,[10] részint fenol[6] alkalmazásával. A májból előbb citoplazma-kivonatot készítettünk a szokásos módon, s annak egyik részletét GHCl-dal, s a másikat 90%-os fenollal kezeltük.

A foszformeghatározásokat *Martland* és *Robison*[15] módszerével végeztük.

Az UV abszorpciót lúgos hidrolízis előtt és után 257 mμ-on, előző közleményünkben[16] leírtak szerint mértük, s az eredményt ε(P)-ben fejeztük ki.

Az alacsony (5—6%) foszfortartalmú RNS preparátumainkat savas átcsapással tisztítottuk a következőképpen: a nukleát semleges oldatát óvatosan 1 n HCl-oldattal p_H = 1-ig erős hűtés mellett megsavanyítva kicsaptuk a RNS-at. A csapadékot vízben szuszpendáltuk, majd 1 n NaOH-oldattal óvatosan emeltük a p_H-t 7-ig. Centrifugálás után a nukleátot kicsaptuk alkohollal, majd szokásosan preparáltuk.

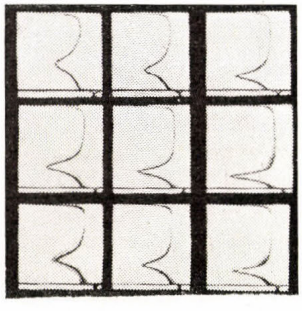
A szedimentációs és homogenitási vizsgálatokat Phywe. U 77 típusú ultracentrifugában végeztük 0,1 M NaCl-oldatban 1%-os RNS-Na-koncentráció és 45 000 ford./perc mellett. A szedimentációs koefficiens ($s_{20,w}$) értékét Svedberg- (S) egységben 20 C°-on, vízre mint oldószerre vonatkoztatva adjuk meg.

A kísérleti eredmények

A GHCl-dal készült preparátumok foszfortartalma 8,1—8,5%, nitrogéntartalma 15,0—15,3% vízmentesen, az N/P arány 1,74—1,77, és a hozamok is hasonlóak előző közleményünkben[10] közölt adatokhoz. A fenollal izolált készítmények foszfortartalma 7,4—8,5%, nitrogéntartalma 12,1—12,3% vízmentesen, az N/P arány 1,63—1,67. A hozam 7,5% foszforra számítva 350—400 mg RNS—Na/100 g májpép. Utóbbiak esetében az alacsonyabb P- és N-tartalmat glikogénszennyezés okozza annak ellenére, hogy a kísérleti állatokat levágásuk előtt 2—3 napig éheztettük. *Kirby*[4] patkánymáj RNS-ra a glikogénszennyezés eltávolítása után is csak 6,5—6,8% P-, és 11,2—11,8% N-tartalmat, s ennek megfelelően 1,67—1,72 N/P arányt közöl. *Littauer* és *Eisenberg*[7] *E. Coli*ból fenollal 8% P-tartalmú RNS-at izoláltak *Westphal* és munkatársai[17], valamint *Hunter* és *Butler*[18] eljárásának felhasználásával. *Laskov* és munkatársai[6] patkánymájból fenollal izolált RNS-ra vonatkozóan 0,8—3,9% glikogén- és 0,5—2,3% fehérjeszennyezésről, valamint 1,8 N/P arányról tesznek említést. A P- és N-tartalomra vonatkozóan konkrét adatokat nem közölnek.

A glikogénszennyezés az UV abszorpciós vizsgálatokat nem zavarja, mivel UV-fényt nem abszorbeál. Ha az alacsonyabb P-tartalom a glikogén mellett jelentős fehérjeszennyezésnek is következménye lenne — amely az UV tartományban abszorbeál — ez jelentősen fokozná a N-tartalmat és a N/P arányt, a 260 és a 280 mμ-on mért extinkció arányát csökkentené, már pedig ezt nem tapasztaltuk, összhangban azzal, hogy az Osborn-féle biuretpróba is negatív.

Preparátum:



1. ábra
GHCl-dal izolált RNS-ak szedimentációs diagramja. A felvételek jobbról balra 20, 30, 40 perc múlva készültek a felgyorsulás után

[11] *T. G. Nortrop* and *R. L. Sinsheimer* : J. Chem. Phys., *22*. 703. 1954.

[12] *E. Volkin* and *C. E. Carter* : J. Amer. Chem. Soc., *73*. 1516. 1951.

[13] *J. H. Gulland, G. R. Barker* and *D. O. Jordan* : Ann. Rew. Biochem., *14*. 175. 1945.

[14] *R. H. Pain* and *J. A. V. Butler* : Biochem. J., *66*. 299. 1957.

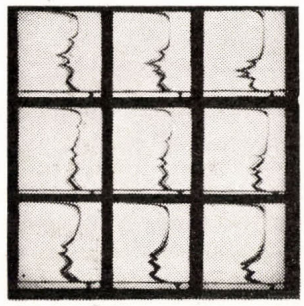
[15] *M. Martland* and *R. Robison* : Biochem. J., *20*. 847. 1926.

[16] *Zsindely A.* : Acta Biol. Debrecina Tom. VIII/II. 135. 1962.

[17] *O. Westphal, O. Luderitz* und *F. Bister* : Z. Naturforsch., *B 7*. 148. 1952.

[18] *G. D. Hunter, J. A. V. Butler* : Biochim. Biophys. Acta, *20*. 406. 1956.

Az 1. ábrán 3 GHCl-os, a 2. ábrán 3 fenolos módszerrel izolált RNS készítmény szedimentációs diagramját mutatjuk be. (Az ábrákon, illetve alább a táblázatokban a számozás utal a kiindulási anyag azonosságára.) A GHCl-os preparátumok kisebb-nagyobb mértékben polidiszperzek. A RNS nagy része 9—10 S egységgel szedimentálódik. Fenol alkalmazásával izolált preparátumaink négy — éles koncentrációgradienssel elkülönülő — komponenst tartalmaznak (2. ábra). A GHCl-dal



2. ábra
Fenollal izolált RNS-ak szedimentációs diagramja. A felvételek jobbról balra 20, 30, 40 perc múlva készültek a felgyorsulás után

borjú- és patkánymájból izolált RNS-ak szedimentációs koefficiensei *Grinnan* és *Mosher*[2] szerint 9,5, illetve 8—10 S és meglehetősen polidiszperzek a preparátumok. Módosított eljárásunkkal nyert nyúlmáj RNS-akra vonatkozóan adataink hasonlóak. *Volkin* és *Carter*[12] nyúlmáj RNS-ra 2,3 S, tehát jóval alacsonyabb szedimentációs koefficienst közöltek. Fenollal patkánymájból izolált RNS-akban *Laskov* és munkatársai[6] ugyancsak négy komponenst észleltek (szedimentációs koefficiensek: 2, 13, 17 és 25 S) az ultracentrifugás vizsgálat során. Eredményeink hasonlóak mind a szedimentációs koefficienseket, mind a komponensek számát illetően. Az eredmények hasonlósága ellenére mind saját, mind *Laskov* és munkatársai adataival kapcsolatban felmerül az a kérdés, hogy a magasabb szedimentációs koefficiensű komponensek jelenléte mennyiben függ össze a glikogén- és egyéb szennyezésekkel — gondolva a komplexképzés lehetőségére is.

Minthogy egy RNS-minta fizikai-kémiai tulajdonságait a szedimentációs adatok mellett az UV abszorpciós adatokkal is jellemezhetjük (részletesen l. [19]-et), a preparátumokat ebből a szempontból is összehasonlítottuk.

Az 1. és 2. táblázatban a GHCl-dal, illetve fenollal készült RNS készítmények (εP) adatait, valamint a szedimentációs koefficienseket (mellettük zárójelben a komponensek %-os arányát) tüntetjük fel. Az UV abszorpciós vizsgálatok során az ε(P)-t a fenolos preparátumoknál 7230-nak, tehát alacsonyabbnak találtuk, mint a GHCl-dal készült RNS-Na preparátumoknál, amelyeknél az átlag 7860. Utóbbiakra vonatkozóan az adatok megközelítik a korábban közölteket[16]. A lúgos bontást követő abszorpciófokozódás a kétféle módszerrel izolált RNS mintáknál átlagban 43%, illetve 39,2%, tehát nagyobb a fenolos készítmények esetében. Fenolos módszerrel izolált RNS preparátumokra az irodalomban[6, 7, 20] 7300—7700 ε(P) értéket és 40—58%-os lúgos hidrolízis utáni abszorpciófokozódást közölnek.

1. táblázat

GHCl-*dal izolált* RNS-Na *preparátumok* $\varepsilon(P)$ *és* $s_{20,v}$ *adatai*

Preparátum	P, % (vízmentes)	$\varepsilon(P) \cdot 10^{-3}$ RNS	Lúgos hidr.	Fokozódás, %	$s_{20,v}$
1.	8,10	7,94	10,99	38,4	9,88
2.	8,32	7,96	11,20	40,7	9,50
3.	8,50	8,00	10,88	36,0	9,50
4.	8,20	7,50	10,60	41,3	9,17
átlag	8,30	7,86	10,94	39,2	

2. táblázat

Fenollal izolált RNS-Na *preparátumok* $\varepsilon(P)$ *és* $s_{20,v}$ *adatai*

Preparátum	P, % (vízmentes)	$\varepsilon(P) \cdot 10^{-3}$ RNS	Lúgos hidr.	Fokozódás, %	$s_{20,v}$
1.	8,01	7,33	10,45	42,6	4,02 (26,1%)
					10,24 (23,7%)
					13,94 (37,8%)
					19,66 (12,1%)
2.	7,60	7,30	10,40	42,5	4,33 (36,1%)
					11,82 (28,3%)
					15,77 (24,4%)
					26,13 (11,2%)
3.	8,50	7,22	10,30	42,6	4,10 (36,7%)
					10,24 (28,1%)
					13,50 (27,0%)
					19,50 (8,2%)
4.	7,42	7,10	10,20	44,5	4,26 (32,4%)
					10,80 (14,7%)
					16,95 (35,6%)
					25,57 (17,3%)
átlag	7,90	7,23	10,34	43,0	

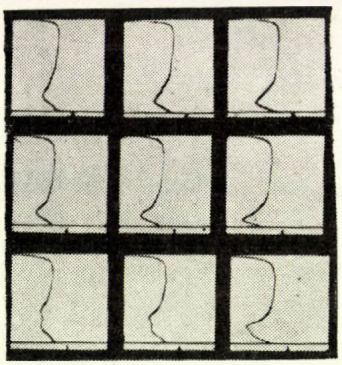
Mivel a fenolos preparátumoknál a glikogénszennyezés okozta alacsony fosztortartalom 6—21 %-kal emelhető savas átcsapással, megvizsgáltuk, hogy e kezelés hogyan hat a RNS-ak fizikai-kémiai tulajdonságaira.

Az 5. és 6. jelű fenolos preparátumokat eleve savval csaptuk át az alacsony P-tartalom miatt. (Savas átcsapás előtt P-tartalmuk 5,6%, illetve 5,9% vízmentesen.) Az 1. jelű preparátumot (l. 2. táblázatot) — bár P-tartalma 8,0% vízmentesen — kontrollként utólag kezeltük savval. Mint látható a 3. táblázat adataiból, a savval átcsapott preparátumoknál a P-tartalom 13—21%-kal, illetve az 1. jelű preparátumnál mintegy 6%-kal fokozódott, azonban az (εP), valamint $s_{20,v}$ értékeik eltérnek a többi fenolos készítmény hasonló adataitól, és a szedimentációs diagram is jelentősen

[19] *Tankó B.:* A kísérletes orvostudomány vizsgáló módszerei, *4.* 673. 1958.

[20] *S. W. Luborsky, G. L. Cantoni:* Biochim. Biophys. Acta, *61.* 481. 1962.

Preparátum:



3. ábra
Fenollal izolált RNS-ak szedimentációs diagramja savas átcsapás után. A felvételek jobbról balra 20, 30, 40 perc múlva készültek a felgyorsulás után

3. táblázat

Savas átcsapás hatása a RNS *készítményekre*

Preparátum	Savas átcsapás előtt P, % (vízmentes)	Savas átcsapás után P, % (vízmentes)	Savas átcsapás után $\varepsilon(P) \cdot 10^{-3}$ RNS	Savas átcsapás után $\varepsilon(P) \cdot 10^{-3}$ Lúgos hidr.	Savas átcsapás után $\varepsilon(P) \cdot 10^{-3}$ Fokozódás, %	$s_{20,v}$
Fenolos						
5.	5,60	6,40	7,80	10,96	40,5	3,90 (59,4%) 7,60 (29,1%) 10,40 (11,5%)
6.	5,90	6,70	7,60	10,60	39,5	4,18 (78,5%) 10,10 (21,5%)
1.	8,01	8,50	7,95	11,15	40,2	4,50 (42,7%) 8,64 (47,4%) 12,00 (9,9%)
GHCl-os						
5.	8,40	8,52	7,74	10,80	39,6	9,2
6.	8,33	8,47	8,04	11,20	39,4	9,1

megváltozott (vö. a 2. és a 3. ábra 1. jelű felvételével). A GHCl-os preparátumok savas kezelése viselkedésüket lényegében nem befolyásolta.

Kísérleti eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a GHCl-dal izolált RNS preparátumok a P-tartalom alapján tisztábbak, az ultracentrifugás vizsgálatok alapján homogénebbek, mint a fenolos preparátumok. Utóbbiak azonban az ε(P) és ennek lúgos hidrolízis utáni nagyobb fokozódása, valamint a nagyobb szedimentációs koefficiensű komponensek jelenléte alapján a natív állapotot feltehetőleg jobban megközelítik. A kétféle módszerrel nyert RNS preparátumok tisztasági foka azonban nem azonos, ami a reális értékelést megnehezíti. A savas átcsapás a szennyezések egy részét eltávolítja, de emellett csökkenti a kétféle módszerrel előállított RNS preparátumok fizikai-kémiai sajátságai közötti különbséget is. Savas kezelés kapcsán ugyanis a fenollal készült RNS preparátumokból eltűnnek az irodalomban közölt[6, 7, 21] és általunk is kimutatott magasabb szedimentációs koefficiensű (14—26 S) komponensek. Minthogy az utóbbiak mennyisége a fenolos preparátumokban 35—50%, ugyanakkor a poliszacharid-szennyezés csak 5—15%, arra következtethetünk, hogy a magasabb szedimentációs koefficiensű komponensek eltűnése a savas kezelés kapcsán, a poliszacharid-szennyezés csökkenésén, illetve megszűnésén túlmenően a struktúra megváltozásának következménye.

Köszönetet mondunk *Tankó Béla* egyetemi tanár úrnak a dolgozat összeállításánál nyújtott tanácsaiért és támogatásáért.

Összefoglalás

Guanidin-hidroklorid és fenol alkalmazásával izoláltunk ribonukleinsavakat nyúlmájból. Az általunk módosított guanidin-hidrokloridos eljárást alkalmaztuk, mert ez jobb hozammal tisztább terméket szolgáltat, mint a korábbiak. Megadjuk a termékek hozamát és tisztasági fokát, valamint UV abszorpciós és szedimentációs adataikat. A guanidin-hidrokloriddal izolált preparátumok $s_{20,v}$ adatai hasonlóak a *Grinnan* és *Mosher* által közöltekhez, az ε(P)-k pedig korábbi adatainkhoz. A fenolos preparátumokkal négy, különféle $s_{20,v}$-ű komponenst kaptunk másokkal összhangban. Az ε(P) utóbbiak esetében alacsonyabb, mint a guanidin-hidrokloridos preparátumoknál.

A fenolos preparátumoknál a glikogénszennyezés csökkenthető savas átcsapással, azonban ez a behatás jelentős változást okoz az ε(P) és $s_{20,v}$ értékekben. A guanidin-hidrokloridos preparátumok savas kezelése tulajdonságaikat lényegében nem befolyásolta. Továbbiakban tisztázni kívánjuk, hogy a savas kezelés során — amely együtt jár a fenolos preparátumokból a 14—26 S egységgel ülepedő komponensek eltűnésével — strukturális változások milyen mértékben léphetnek fel.

Nukleinsäuren, VI. *M. Szabolcs* und *A. Zsindely*

Zum Vergleich wurden teils mit Guanidinhydrochlorid (GHCl) teils mit Phenol[6] Ribonukleinsäuren aus Kaninchenleber isoliert. Das von uns ausgearbeitete Verfahren mit GHCl[10] führt zu reinerem Produkt und höherer Ausbeute, als die früheren Methoden. Die Ausbeute, Phosphor- und Stickstoffgehalt der Produkte, sowie Daten der UV-Absorption (auch nach Laugehydrolyse) und Sedimentation werden angegeben. Die Sedimentitionskoeffizienten ($s_{20,w}$) der mit GHCl isolierten Präparate weisen eine Ähnlichkeit mit den von *Grinnan* und *Mosher* mitgeteilten Angaben, die ε(P)-Werte stimmten mit unseren früheren Befunden überein. Bei den Präparaten mit Phenol erhielten wir vier Komponenten mit verschiedenem $s_{20,w}$, im Einklang mit anderen Forschern. ε(P) ist im Falle der letzteren niedriger, als bei den Präparaten mit GHCl.

Die Glikogenverunreinigung der Präparate mit Phenol läßt sich durch Säureumfällung vermindern, diese Einwirkung ruft aber eine bedeutende Änderung in der ε(P)- und $s_{20,w}$-Werten her-

[21] *M. Takai, N. Kondo:* Biochim. Biophys. Acta, 55. 875. 1962.

vor. Durch ähnliche Behandlung der mit GHCl bereiteten Präparate wurden die Eigenschaften derselben nicht wesentlich beeinflußt. Im weiteren beabsichtigen wir zu klären, in welchem Masse strukturelle Umwandlungen bei der Säureumfällung auftreten können, die zum Verschwinden der mit 14—26 S-Einheit sedimentierenden Komponenten der phenolischen Präparaten führten.

Debrecen, Orvostudományi Egyetem Központi Laboratóriuma.

Érkezett: 1963. IV. 30.

Néhény új „multiform"* indikátor

(Előzetes közlemény)

KRAUSZ IMRE és ENDRŐINÉ HAVAS ÁGNES

Jégecetes közegben végbemenő analitikai folyamatok vizsgálata során néhány új sav—bázis-indikátor, illetve redoxiindikátor tulajdonsággal egyaránt rendelkező színezéket találtunk. Ezek a Badische Anilin- und Sodafabrik Celliton, illetőleg Cellitonecht elnevezésű diszperziós színezékei közül kerültek ki. Az indikátorok nevét és különböző formáik színét az alábbi táblázatban közöljük.

1. táblázat

Név	Bázisos forma	Savas forma	Redukált forma	Oxidált forma
	jégecetben		vizes oldatban savas közegben	
Cellitonechtblau FR	kék	piros	piros	kék
Cellitonechtblau FFG	kék	piros	piros	kék
Cellitonechtblau FFB	kék	piros	piros	kék
Cellitonechtblau FFR	kék	piros	piros	kék
Cellitonechtviolett B	ibolya	rózsaszín	rózsaszín	kék
Cellitonechtrosa RF	ibolya	sárga	piros	narancs

* E megjelölést először *Schulek* és *Rózsa* alkalmazták a p-etoxi-krizoidin indikátorra (Z. anal. Chem., *115*. 185. 1938.).

A Cellitonechtblau FFR jodid és rodanid argentometriás titrálásánál mint adszorpciós indikátor is működik.

A Cellitonechtdunkelgrün B mind vizes, mind jégecetes közegben történő titrálásoknál sav—bázis-indikátorként alkalmazható.

Összefoglalás

Szerzők néhány Celliton elnevezésű színezéket találtak, amelyek mind sav—bázis-, mind redoxi-indikátorként alkalmazhatók.

Einige neue »multiform« Indikatoren. (Vorläufige Mitteilung) *I. Krausz* und *Á. Endrői*

Verfasser fanden, daß einige Pigmentfarbstoffe der Reihe Celliton, sowohl als Säure-Basen- als auch Redoxindikatoren angewandt werden können.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1963. VII. 17.

TÁPSZEREK:

Novomalt
Zamako kék
Zamako sárga

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER és TÁPSZERGYÁR

BUDAPEST X. KERESZTÚRI ÚT 30.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT:

BUDAPEST XVII.
(Rákoskeresztúr)

CINKOTAI ÚT 26. SZÁM
Telefon: 148—506, 341—500

TELEP:

BUDAPEST IV.
(Újpest)

VÁCI ÚT 71. SZÁM
Telefon: 292—910

GYÁRTMÁNYAINK:

Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószer alapanyagok (zsíralkohol-szulfátok, alkil-szulfonát, alkil-benzol-szulfonát)

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

69. évfolyam 1963. december

SZTE TTK Szerves Vegytani Intézetének Könyvtára

Az indol-3-ecetsav színreakciója és fotometriás meghatározása antimon-triklorid-reagenssel

IHÁSZ IMRE

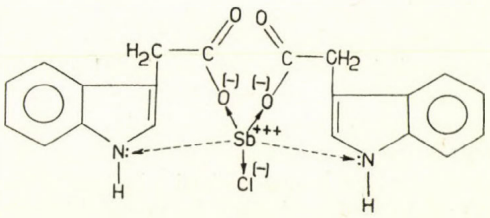
Ismeretes, hogy különféle természetes biovegyületek antimon-trikloriddal színreakciót adnak, melynek alapján azok mind minőségileg, mind mennyiségileg meghatározhatók. Az antimon-trikloriddal színreakciót adó vegyületek nagy része zsíroldékony, s ezért a színreakciót általában kloroformos közegben végzik. E téren legismertebbek a karotinoidok és szteroidok színreakciói. A karotinoidok antimon-trikloriddal történő kimutatását kloroformos közegben *Carr* és *Price*[1] dolgozták ki és ajánlották.

A legismertebb növényi növekedésszabályozó hormon a heteroauxin néven közismert indol-3-ecetsav. E biovegyületnek antimon-triklorid-reagenssel szembeni viselkedését vizsgálva olyan intenzitású színreakciót észleltem, mely alkalmasnak látszott ennek mind minőségi, mind mennyiségi kimutatására. Az indol-ecetsav természetes körülmények között nagyon kis koncentrációban a sejtnedvben található, tehát vizes közegben, s mint mesterséges növekedésserkentő szintén vizes oldatban nyer alkalmazást. Ennek megfelelően a heteroauxin-meghatározási módszerek többsége vizes közegben történik. A legismertebb kimutatási módszerei az Ehrlich- és a Salkowski-féle reakciók. Az Ehrlich-reakció, melyet *Pachéco*[2] ajánlott, p-dimetil-benzaldehidet használ reagensként, s e vegyülettel az indol-ecetsav kék színben reagál. A Salkowski-reakció, melyet *Gortner* és *Kint*[3] ajánlott, majd *Linzer*, *Mayr* és *Maschek*[4] módosított, lényege az, hogy a β-indol-ecetsav perklórsavas közegben, esetleg más erős oxidáló savak jelenlétében, Fe^{3+}-ionokkal vérvörös színeződést ad, mely hozzávetőlegesen 0,03 γ érzékenységgel kolorimetriásan mennyiségileg is meghatározható.

Vizsgálataim során először a Carr—Price-reakcióval kíséreltem meg a heteroauxin kimutatását, s bár a reakció pozitív volt, nem bizonyult elég intenzívnek ahhoz, hogy analitikailag is hasznosítható legyen. A színképződés gyorsan ment végbe erősen sósavas vizes közegben, és erőteljes ibolyaszíneződés jelentkezett. A képződött szín mindazonáltal nem volt elég állandó. Jobb eredményt értem el, mikor tisztán sósavas közeg helyett sósav és ecetsav elegyét alkalmaztam, s a reakcióelegyet enyhén melegítettem. Ecetsav jelenlétében a sósavas antimon-triklorid nem ibolya-, hanem bíborvörös színezéket képez az indol-3-ecetsavval, s ez már lényegesen állandóbb a tisztán sósavas közegben képződő ibolyaszínű vegyületnél.

Az észlelt jelenség értelmezése céljából elsősorban azt kellett tisztázni, hogy mi az antimon szerepe az indol-ecetsav színreakciójában. Mivel az észlelt színreakció kizárólag Sb^{3+}-ionok jelenlétében áll elő és más redukálószerek hatására az indol-ecetsav nem alakul színezékekké, már eleve fel lehetett tételezni, hogy az antimonionok az indol-ecetsavval színes komplexet képezve reagálnak.

A színreakciót okozó vegyületek kipreparálásával kétféle festékanyagot sikerült előállítani. Az egyik sötétindigó, a másik borvörös színű kristályos anyag volt. A sötétindigó színű, melyet sósavas bepárlással nyertem, papírkromatográfiás analízissel egységes vegyületnek bizonyult. Ennek mólsúlya 491-nek adódott, ebből az antimonra 120,3 atomsúlyegység esett. Mivel az indol-3-ecetsav mólsúlya 175,2 továbbá az alább ismertetett elméleti meggondolások alapján a nyert vegyületnek komplex szerkezet tulajdonítható, a sósavas közegben képződő ibolyaszínű indol-ecetsav-származékra az alábbi szerkezeti képlet adható meg (I):

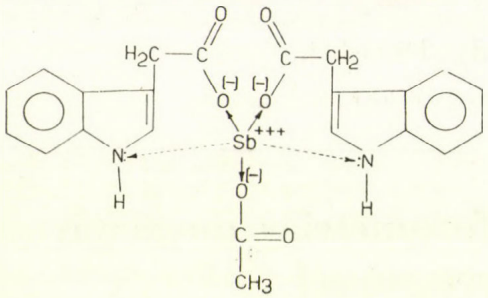


I

A többszöri ecetsavas bepárlás után nyert borvörös festék papírkromatográfiás vizsgálata már nem adott egységes kromatogramot. A kromatogram két gyűrűből állt, egy külső ibolyaszínűből, mely helyzetéből ítélve az előbb ismertetett kloridkomplexszel volt azonosítható, és egy barnásvörösből. Ez utóbbi vegyületet nem sikerült tisztán előállítani, azonban fel lehetett

[1] *F. H. Carr* and *E. A. Price:* Biochem J., *20.* 497. 1926.
[2] *H. Pachéco:* Bull. Soc. Chim. Biol., *33.* 1915. 1951.
[3] *W. A. Gortner* and *M. Kint:* J. Biol. Chem., *204.* 595. 1953.
[4] *H. Linzer, H. Mayr* and *F. Maschek:* Planta, *44.* 103. 1954.

tételezni, hogy az indol-ecetsavnak a kloridkomplexhez hasonló szerkezetű acetátszármazéka (II).



II

Bár tiszta preparátumban a kloridkomplex az állandóbb és ez ellentmond annak a tapasztalatnak, hogy a színreakciót az ecetsav jelenléte állandósítja, és a maximális színintenzitás éppen akkor mutatkozik, mikor a két komplex közül a vörös válik uralkodóvá, az antimon kolorimetriás meghatározása szempontjából mégis előnyösebb az acetátkomplex túlsúlya.

Az indol-3-ecetsav Sb^{3+}-ionnal alkotott komplexei sok tekintetben hasonlóak a kelátokhoz. Míg a kelátok általában nagy reakciósebességgel, sok esetben csaknem pillanatszerűen keletkeznek a karboxilgyököt és bázisos nitrogént tartalmazó kelátképző vegyület többnyire két vegyértékű kationokkal való vegyülése alkalmával, addig az indol-ecetsav antimonkomplexei csak erősen savas közegben nagy Sb^{3+}-ionfölöslegben viszonylag lassan jönnek létre.

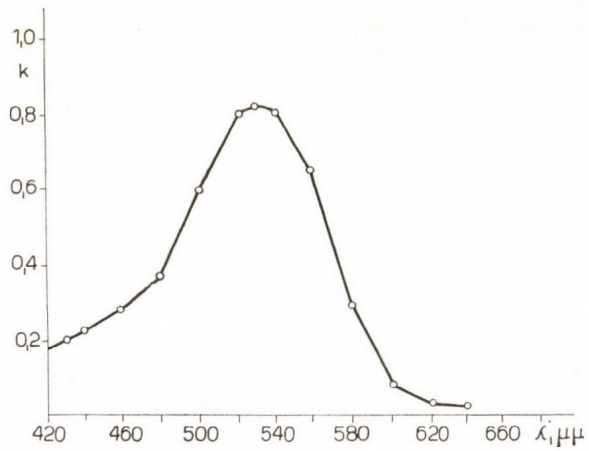
A három vegyértékű antimon erősen amfoter jellegű és semleges közegben kimondottan elektrofil tulajdonságú. Az indol nitrogénje semleges p_H-tartományban gyengén savas karakterű. Más lesz azonban a helyzet, ha erősen savanyú közegben nézzük e viszonyokat. Ez esetben a környezet protonjainak hatására az antimon jellegzetesen fémes karaktert öltve erős elektrontaszító tulajdonságra tesz szert. Az indol nitrogénje szintén bázisos jellegűvé válik azáltal, hogy a nagy hidrogénion-koncentrációjú környezetben az indolos nitrogénen kötött savanyú karakterű hidrogén disszociációja visszaszorul, s a pirrol elektronszextettjének meglazulásával egyidejűleg a nitrogén elektrontaszítóvá válik. Bár az indol-ecetsav karboxilgyökének elektronvonzása a nagy hidrogénion-koncentráció hatására szintén csökken, az ugyancsak nagy töménységben jelenlevő Sb^{3+}-ionok ezt a hatást kompenzálni képesek, sőt az erős polarizáció következtében a karboxil hidrogénje a nagy protonkoncentráció ellenére is disszociálni tud.

Így végül is lehetőség nyílik arra, hogy meglehetősen állandó jellegű kelátszerű antimonkomplex alakulhasson ki. Egyszersmind a fentiekkel értelmezhető az a tapasztalat is, hogy az indol-ecetsav színreakciója csak antimonion-feleslegben játszódik le, minek következtében kizárólag az indol-ecetsav kimutatására alkalmas, az antimon kimutatására alkalmatlan.

A színreakció érzékenysége nagymértékben függ a reagensek koncentrációjától, s miután 1γ/ml hígításnál már alig észlelhető a színképződés, célszerű a nagyon híg oldatokat vákuumban, esetleg vízfürdőn annyira bepárolni, hogy a várható indol-ecetsav-koncentráció legalább 5γ/ml legyen. Legérzékenyebb a reakció, ha a vizsgálandó oldatot azonos térfogatú jégecethez adjuk, majd ugyancsak azonos térfogatú 5% $SbCl_3$-tartalmú tömény sósavas reagenst adva a reakcióelegyet 10—20 percen át 40—50 C° hőmérsékleten tartjuk. Ilyen körülmények között az indol-ecetsav csaknem kvantitatíve vörös acetátkomplexszé alakul, és ez esetben a kimutatási határ 0,1 γ a határhígítás pedig 1 : 1 000 000 körül lesz.

Bár az érzékenység nem éri el a Salkowski-reakcióét, rendkívül specifikus. Egyéb indolvegyületek, például a triptofán, nem zavarják. A kimutatásra zavarólag hatnak a vízben oldódó karotinoidok, különösen a karotinsavak. A sósavas közegre való tekintettel a flavon és antocián valamint klorofillnyomok zavarják a kimutatást, ezért növényi kivonatokból az indol-ecetsav meghatározása előtt azokat el kell távolítani.

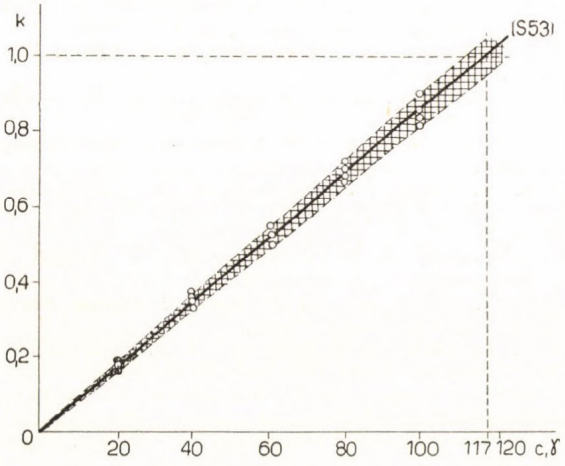
Figyelembe véve a fentebb ismertetett antimon-trikloridos reakciónak az indol-ecetsav mennyiségi meghatározásánál lehetséges alkalmazását, megvizsgáltam, hogy a színreakció mennyiben követi a Bougouer—Lambert—Beer-törvényt. Tapasztalatom szerint 1—100 γ/ml indol-3-ecetsav koncentrációhatárok között a törvény még maximális oldószertöménység mellett is érvényes. A mennyiségi meghatározás kidolgozása céljából mindenekelőtt meghatároztam a reakcióban képződő színezék fényelnyelési maximumát. Ez Pulfrich-féle szakaszos fotométer esetében S 53 színszűrőnél mutatkozik, illetve 520—530 mμ körül (1. ábra). Ezután az extinkciós koefficienst határoztam meg. E célból a következő hígítási sorozatot készítettem el:



1. ábra
Az indol-3-ecetsav $SbCl_3$-dal adott színreakciójának fényabszorpciós spektruma ecetsavas közegben

Pro us. sci. minőségű indol-3-ecetsavból 2—3 ml jégecettel és vízzel olyan törzsoldatot készítettem, mely 100 γ indol-ecetsavat tartalmazott ml-enként. Ebből mikropipettával kivettem 0,20, 0,40, 0,60, 0,80, 1,00 ml-t, majd a törzsoldat tízszeres hígításából is az előbbiekkel azonos mennyi-

ségeket, s azokat egy-egy 10 ml űrtartalmú mérőlombikba folyattam. Az így nyert tizes hígítási sorozat tagjaihoz egyenként a bemért törzsoldat mennyiségekkel azonos térfogatú jégecetet, majd hasonló térfogatú 5% $SbCl_3$-tartalmú tömény sósavas reagenst adtam, s végül a reakcióelegyeket 15 perc időtartamra 50 C° hőmérsékletű termosztátba helyeztem. Ez idő alatt a reakció teljesen lejátszódott, és az oldatok a töménységtől függően rózsaszín, illetve bíborvörös színt nyertek. Ezután a sorozat tagjaihoz egyenként még 1—1 ml tömény sósavat, továbbá 1—1 ml jégecetet adtam, majd 10 perc elteltével desztillált vízzel jelig való feltöltés után fotometráltam, s a mért extinkciós értékeket grafikonban ábrázoltam (2. ábra). Néhány mérési adat összehasonlítását az 1. táblázat szemlélteti.



2. ábra
Az indol-3-ecetsav $SbCl_3$-dal ecetsavas közegben adott színreakciójának kalibrációs diagramja az extinkció (k) és koncentráció (c) függvényében. A sötét mező a mérések szórási sávját tünteti fel

1. táblázat*

A mérési adatok összehasonlítása

Mért		Talált	
Indol-3-ecetsav, γ	ml térf.	k(ext.)	Indol-3-ecetsav, γ (középért.)
	1,00	0,060	
4,0	0,04	0,070	3,8
	0,04	0,067	
	1,00	0,100	
5,0	1,00	0,075	5,1
	0,05	0,085	
	0,60	0,100	
6,0	1,00	0,100	6,0
	0,06	0,109	
	0,65	0,114	
6,5	1,00	0,120	6,7
	0,65	0,110	
	1,15	0,186	
11,5	1,15	0,200	11,4
	1,15	0,198	
	1,00	0,21	
13,0	1,00	0,21	12,7
	0,13	0,23	

* A bemérés térfogat szerint mikropipettával, az adatok számítása a Pulfrich-fotométerben S 53 színszűrővel 20 mm küvettában, 10 ml össztérfogatból a mért extinkcióértékek alapján, a kalibrációs diagramból meghatározott 117 értékű szorzószámmal történt a $c = \frac{k}{2} \cdot 117$ képlet szerint.

Összefoglalás

Az indol-3-ecetsav antimon-triklorid-reagenssel sósavas közegben ibolya, ecetsavas közegben bíborvörös színreakciót ad. A preparatív úton előállított színezékek vizsgálata alapján kitűnt, hogy a színreakciót az indol-3-ecetsav Sb^{3+}-ionokkal képezett komplexei okozzák, melyek a kelátokhoz hasonló belső komplexek. Az ibolyaszínű klorid-, a vörös acetátkomplex. A komplex képződésének előfeltétele a nagy hidrogénion-koncentráció és nagy antimonion-felesleg. Ennek megfelelően a színreakció csak az indol-ecetsav kimutatására alkalmas, az antimonionok meghatározására alkalmatlan. Feleslegben alkalmazott reagensek esetén optimális körülmények között a kimutatási határ 0,1 γ, a határhígítás 1 : 1 000 000 körül van. A színreakciót egyéb indolvegyületek, pl. triptofán nem adják. A sósavas közeg miatt zavarnak a flavon, antocián, klorofill és a vízben oldódó karotinoidok. Ezeket az indol-ecetsav meghatározása előtt gondosan el kell távolítani. A színreakciót követi a Bougouer—Lambert—Beer-törvényt, és így alkalmas az indol-3-ecetsav kolorimetriás és fotometriás mennyiségi mérésére is.

The colour reaction of the indol 3-acetic acid and determination with antimony trichloride. *I. Ihász*

Indol-3-acetic acid gives a colour reaction with antimony trichloride. Violet colour developes in hydrochloric acid and purple in acetic acid. On examining the prepared colourants it was appeared, that the cause of colourations is based in formation of complexes. These inner-complexes of indol-3-acetic acid with antimony(III) ions are similar to chelates. It appears that the violet compound is a chloride complex, the purple is an acetate one. To the formation of such a complexes it is necessary a high concentration of hydrogen ions and a surplus of antimony. For this reason the colour reaction is applicable only to the determination of indol-acetic acid and can not be used for the detection of antimony ions. If conditions are optimal the limit of identification is 0.1 γ indol-3-acetic acid, the dilution limit is about 1 : 1 000 000. Other indol derivates for example tryptophan gives no colour reaction with antimony trichloride. It is necessary to eliminate flavons, anthocyans, chlorophylls and water soluble carotenoids before the detection of indol-3-acetic acid, because they interfer. This colour reaction follows Bougouer—Lambert—Beer's law and for this reason can be used for the quantitative estimation of indol-3-acetic acid.

Keszthely, Agrártudományi Főiskola.
Érkezett: 1962. X. 15.

Foszforsav-butanol-észterek alkalmazása a molibdén kémiájában, IV.

Molibdén(VI)-extrakciós vizsgálatok tri-n-butil-foszfáttal

KISS ANDRÁS

Az idevonatkozó irodalom szerint, alig van szélesebb körben tanulmányozott extrakciós komplexképző, mint a tri-n-butil-foszfát (TBP). Számos iont találhatunk az aktinidák, ritkaföldfémek, de a közönséges elemek között is, melyek megfelelő körülmények mellett TBP-tal akár analitikai, akár preparatív szempontból szeparálhatók. A különböző TBP-fémionkomplexek képződéséhez különböző anionnal rendelkező elektrolit és annak más más koncentrációja szükséges, és ezáltal bizonyos szelektív elválasztások valósíthatók meg.

A TBP nagy általánosságban vagy klorid vagy nitrát fémionkomplexekkel képez asszociátumot, s a vegyületképzéshez általában nagy anionkoncentráció szükséges. Ismeretes ezenkívül néhány rodanid, valamint jodidkomplex TBP-os reakciója, valamint az urán kivonása perklórsavas közegből. A TBP-os reakciómechanizmusok tanulmányozásából világossá válik, hogy a TBP egyértékű anionokhoz kötött fémkomplexekkel könnyen lép reakcióba (pl. Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, I^-, SCN^-), míg a kétértékű anionokkal felépített komplex alig ismeretes. Jelen dolgozatomban olyan TBP-os reakciótípusról számolok be, melynél a keletkezett komplex ellenionja egyértékű anionok mellett, a kétértékű szulfát is lehet. Ha a molibdénsavat permolibdénsavvá alakítjuk, a molekulaszerkezetben oly változás áll elő, mely az előbbieket lehetővé teszi.

Az irodalomban a következő elemek ionjainak TBP-os reakciói találhatók meg: U (nitrát)[1–10], U (perklorát)[11], Pa,[12,13] Pu,[14–16] Np,[17,18] Cf,[19] Cm,[19] Am,[20] Th,[21,22] ritkaföldfémek,[23–25] Pr, Nd,[26] Y,[27–29] lantanidák,[30] Ce,[31,32] Zr,[33–36] Nb,[33,37,38] Ta,[38] Ir,[39] Ru,[40,41] Se,[42] Te,[42,43] Re,[44] Fe(rodanid)[45–47]

[1] *R. S. Long, D. A. Ellis* and *R. H. Bailese :* Recovery of Uranium from Phosphates by Solvent Extraction. Proceeding of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Vol. 8. 18. o.

[2] *R. R. Grinstead, K. G. Shaw* and *R. S. Long :* Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Vol. 8. 71. o.

[3] *V. Pfeifer, F. Hecht :* Mikrochim. Acta, 378. 1960.

[4] *Kiss A.* és *Almássy Gy. :* Magy. Kém. Folyóirat, *64.* 332. 1958.

[5] *H. K. Jackson* and *G. S. Sadowsky :* Nukleonics, VIII. 22. 1955.

[6] *A. R. Eberle* and *M. W. Lerner :* Anal. Chem., *29.* 1134. 1957.

[7] *B. E. Paige* and *M. C. Elliott* and *J. E. Pein :* Anal. Chem., *29.* 1029. 1957.

[8] *C. A. Francois :* Anal. Chem., *30.* 50. 1958.

[9] *K. Bril* and *S. Holzer :* Anal. Chem., *33.* 55. 1961.

[10] *Taichi Sato :* J. inorg. Nuclear Chem., *6.* 334. 1958.

[11] *W. B. Schewtschenko, J. W. Schilin, A. Ss. Ssolowkin :* J. anorg. Chem., *3.* 225. 1958.

[12] *A. G. Goble* and *A. G. Maddock :* J. inorg. Nuclear Chem., 7. 94. 1954.

[13] *D. F. Peppard, G. W. Mason* and *M. V. Gergel :* J. inorg. Nuclear Chem., *3.* 370. 1958.

[14] *G. F. Best, H. A. C. McKay* and *P. R. Woodgate :* J. inorg. Nuclear Chem., *4.* 315. 1957.

[15] *R. P. Larsen* and *C. A. Seils :* Anal. Chem., *32.* 1863. 1960.

[16] *A. M. Rozen, E. I. Moiseenko :* Zs. Neorg. Him., *4.* 1209. 1959.

[17] *K. Alcock, G. F. Best, E. Hesford* and *H. A. C. McKay :* J. inorg. Nuclear Chem., *6.* 328. 1958.

[18] *T. Ishimori, E. Nakamura :* Bull. Chem. Soc., Japán, *32.* 713. 1959.

[19] *N. M. Isaac, J. W. Wilkins* and *P. R. Fields :* J. inorg. Nuclear Chem., *15.* 151. 1960.

[20] *V. I. Zemltanuhin, G. P. Szavoszkina :* Radiohimija, *3.* 411. 1961.

[21] *A. T. Greshy :* Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy.: Vol., 9. 505. o.

[22] *E. Hesford, H. A. C. McKay* and *D. Scargill :* J. inorg. Nuclear Chem., *4.* 321. 1957.

[23] *A. R. Eberle,* and *M. W. Lerner :* Atomic Energy Corum. Rept. AECD-4286. 1959.

[24] *D. J. Bauer, A. C. Rice* and *J. S. Berber :* U. S. Bureau of Mines. Rept. BM—RI—5570. 1960.

[25] *D. F. Peppard* and *G. W. Mason :* U. S. Patent 2,955,913. 1960.

[26] *A. Musil* und *G. Weidmann :* Z. analyt. Chem., *172.* 32. 1960.

[27] *R. J. Velten* and *A. S. Goldin :* Anal. Chem., *33.* 128. 1961.

[28] *R. J. Velten* and *A. S. Goldin :* Anal. Chem., *33.* 149. 1961.

[29] *D. Scargill, K. Alcock, J. M. Fletcher, E. Hesford* and *H. A. C. McKay :* J. inorg. Nuclear Chem., *4.* 304. 1957.

[30] *E. Hesford, E. E. Jackson, H. A. C. McKay :* J. inorg. Nuclear Chem., *9.* 279. 1959.

[31] *A. W. Nikolajew, A. A. Ssorokina, A. Ss. Masslenikova :* J. anorg. Chem., *3.* 160. 1958.

[32] *D. A. Douglass* and *D. J. Bauer :* U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. innest. 1959. Nr. 5513. 1. o.

[33] *E. M. Scadden* and *N. E. Ballou :* Anal. Chem., *25.* 1602. 1953.

[34] *H. H. Gill, R. F. Rolf* and *G. W. Armstrong :* Anal. Chem., *30.* 1788. 1958.

[35] *P. G. Laux* and *E. A. Brown :* U. S. Atomic Energy Comm.: TID-7568 (pt. 1), 135 o.

[36] *T. Ishimori, H. Umesawa* and *K. Watanabe :* J. Atomic Energy. Soc., Japán, *1.* 299. 1959.

[37] *T. Ishimori, H. Umesawa* and *K. Watanabe :* J. Atomic Energy Soc. Japan, *1.* 299. 1959.

[38] *G. P. Gigonov, V. D. Ponomarev* and *O. A. Khan :* Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. S. S. R. Ser. Met. Obogaschen. Ogneoporov., 73. 1960.

[39] *R. B. Wilson* and *W. D. Jacobs :* Anal Chem., *33.* 1650. 1961.

[40] *E. Hallada, Reda* und *A. I. Azzam :* Z. anorg. allgem. Chem., *314.* 53. 1962.

[41] *Nikolajev, A. V., Sinistyn, N. M. :* Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R., *127.* 117. 1959.

[42] *M. Inarida :* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., *80.* 273. 1959.

[43] *S. Hikime :* Bull. Chem. Soc. Japan, *33.* (6) 761. 1960.

[44] *A. S. Kertes* and *A. Beck :* J. Chem. Soc., Mai 1921. 1961.

[45] *S. Hikime, H. Yoshida* and *Y. Uzumasa :* Bull. Chem. Soc. Japan, *8.* 531. 1959.

[46] *E. Spaccamela-Marchetti, M. T. C. Mazza :* Chim. e ind. (Milan), *43.* 133. 1961.

[47] *H. Specker* und *E. Jackwerth :* Naturwiss., *46.* 446. 1959.

Fe (klorid),[48, 49] Co,[48, 50–52] Cr,[53] V,[54] Bi, Cd (jodidok)[55], Hg (halogenidek)[56], W (rodanid)[57].

Utalást találhatunk a Mo(VI) HCl-as közegből való extrahálhatóságára is, de igen sok fémion (pl. U, Th, Fe, Cu, Co, Cr, V, Nb stb.) együttes extrakciója miatt, kellő szelektivitás hiányában a TBP alkalmazása nem terjedt el a molibdén kémiájában.

Az alkil-foszfát-észterekkel kapcsolatos kutatásaim során megvizsgáltam a Mo(VI) és TBP közötti reakciót, a molibdén esetleges előnyös elválasztása, illetve analízise céljából. Vizsgálódásaim folyamán eljutottam egy új TBP-os reakcióhoz, mely sokkal szelektívebb, mint a Mo(VI) extrakciója HCl-as közegből.

Azt tapasztaltam, hogy a molibdén mint peroxid is reakcióba lép a TBP-tal, s ezáltal nemcsak HCl-as hanem H_2SO_4-as közegből is extrahálhatóvá válik. Ez a reakció számos előnnyel jár, s lehetővé teszi a molibdén extrakcióval történő igen jó hatásfokú elválasztását. Különösen szelektív a molibdén-peroxid H_2SO_4-as közegből végrehajtott extrakciója, mert ezáltal a volfrám kivételével nemcsak az összes peroxidoktól (Cr, V, Ti, Nb), hanem úgyszólván az összes kísérő ionoktól elválasztható, miután az ionok legnagyobb része H_2SO_4-as közegből amúgy sem extrahálódik.

Elméleti szempontból érdekes, hogy a molibdénvegyületek H_2O_2-dal való kapcsolódása olyan molekulaszerkezet kialakulását eredményezi, mely által az egyébként kénsavas közegből nem extrahálódó molibdén H_2O_2 jelenlétében extrahálhatóvá válik. Ennek magyarázatára behatóan kell tanulmányozni a TBP-os reakciók elméletét, egybevetve a molibdén-peroxid szerkezetvizsgálatával.

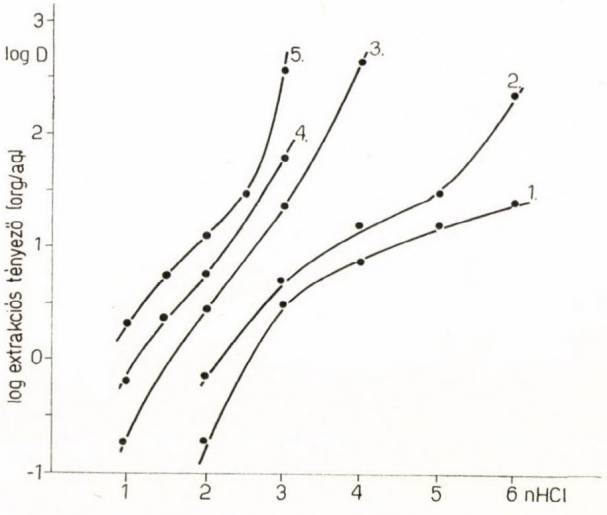
Extrakciós vizsgálatok

a) *A* $[Mo(VI)\text{-}HCl]_{aq.}$—$TBP_{org.}$-*rendszer vizsgálata*

Mindenekelőtt megvizsgáltam a Mo(VI) kivonásának feltételeit HCl-as közegből végrehajtott extrakciókkal. Adatokat vettem fel adott mennyiségű molibdén extrakciójára, változó TBP- és HCl-koncentráció mellett. Első lépésként tanulmányoztam a Mo(VI) megoszlási egyensúlyának kialakulását mint az extrakciós idő függvényét. Megállapítottam, hogy az egyensúly már 15—20 s alatt beáll, így összes vizsgálataimnál 30 s-os kirázási időket írtam elő. A kiindulási vizes fázis 1 mg molibdént és változó koncentrációjú HCl-at tartalmazott, az organikus fázis pedig 0,710 fs.-ú benzinfrakcióban oldott, változó térf.-%-os TBP volt. A fázisok közötti megoszlás jellemzésére az extrakciós tényező logaritmusát használtam ($\log D$), mely a következő összefüggésben van a százalékos extrakcióval (E):

$$D = \frac{E}{100 - E}$$

A mért adatokat az 1. ábra tartalmazza.



1. ábra
A Mo(VI) extrakciója sósavas oldatból
1. 5% TBP, 2. 10% TBP, 3. 20% TBP, 4. 10% TBP, 2,5 M NH_4Cl, 5. 20% TBP, 2,5 M NH_4Cl

Látható, hogy a HCl-, és TBP-koncentráció növekedése növeli a molibdén kivonhatóságát. Számottevő extrakciót csak megfelelően nagy savtartalom mellett tapasztalhatunk, s közel kvantitatív kivonás 20% TBP alkalmazása esetén 4 n HCl mellett érhető el. Az ammónium-klorid mint kisózó ágens növeli az extrakciófokot.

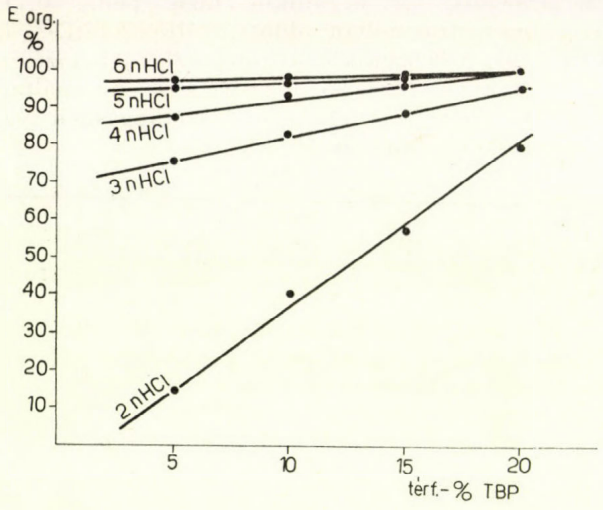
Ha az 1. ábra adatait százalékos extrakcióértékekben fejezzük ki és E értékeit a TBP-koncentráció függvényében ábrázoljuk, azt találjuk, hogy az azonos HCl-koncentrációhoz tartozó értékek egyenesbe esnek. E értéke tehát lineárisan nő a TBP-koncentrációval. Az idevonatkozó adatokat a 2. ábra tartalmazza.

b) *A* $[Mo(VI)\text{-}H_2SO_4\text{-}H_2O_2]_{aq.}$—$TBP_{org.}$-*rendszer vizsgálata*

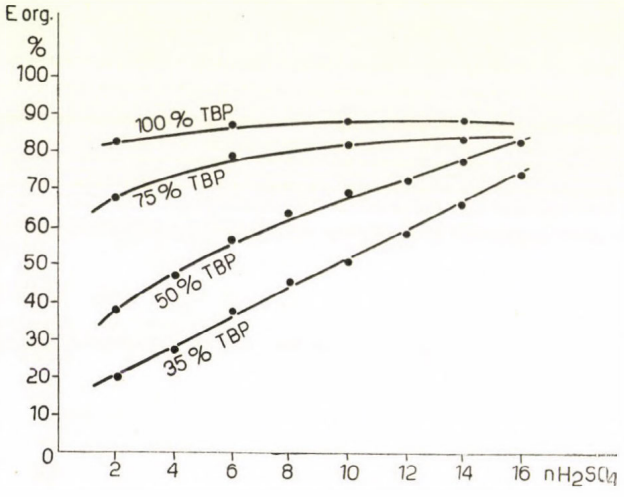
Extrakciókat végeztem adott mennyiségű molibdén megoszlására változó H_2SO_4-normalitás és TBP-koncentráció mellett. A 10 ml-es vizes fázis $1{,}04 \cdot 10^{-4}$ mól molibdént, és $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ mól H_2O_2-ot tartalmazott. Ez megfelel a H_2O_2 mól/molibdén mól = 8,4 értéknek. A H_2SO_4 nagy fajsúlya miatt víznél nehezebb oldószert nem igen használhatunk, így extrakciós adataim ez esetben is benzinben oldott TBP-ra vonatkoznak. A vizsgálati adatokat a 3., illetve 4. ábra tartalmazza.

A 3. ábra adatai mutatják, hogy a H_2SO_4-koncentráció növekedése általában növeli az ex-

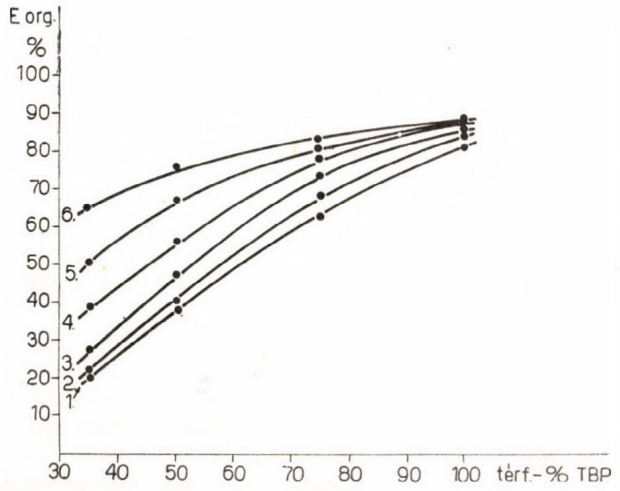
[48] *G. Weidmann:* Canad. J. Chem., *38.* 459. 1960.
[49] *S. K. Majumdar, A. K. De:* Talanta, *7.* 1. 1960.
[50] *V. T. Athavale, S. V. Gulavane, M. M. Tillu:* Anal. Chim. Acta, *23.* 487. 1960.
[51] *A. Musil, G. Weidmann:* Mikrochim. Acta, *3.* 476. 1959.
[52] *G. Weidmann:* Can. J. Chem., *38.* 479. 1960.
[53] *V. B. Sevcsenko, I. V. Sillin, Y. F. Zsdanov:* Zs. Neorg. Him., *5.* 2832. 1960.
[54] *S. K. Majumdar* and *A. K. De:* Anal Chem., *33.* 297. 1961.
[55] *H. Specker, E. Jackwerth* und *G. Hörermann:* Z. anal. Chem., *177.* 10. 1960.
[56] *H. Specker, E. Jackwerth* und *H. G. Kloppenburg:* Z. anal. Chem., *183.* 81. 1961.
[57] *V. Pfeifer:* Mikrochim. Acta, *32.* 518. 1960.



2. ábra
A Mo(VI) extrakciója sósavas oldatból



3. ábra
A molibdén-peroxid extrakciója kénsavas közegből

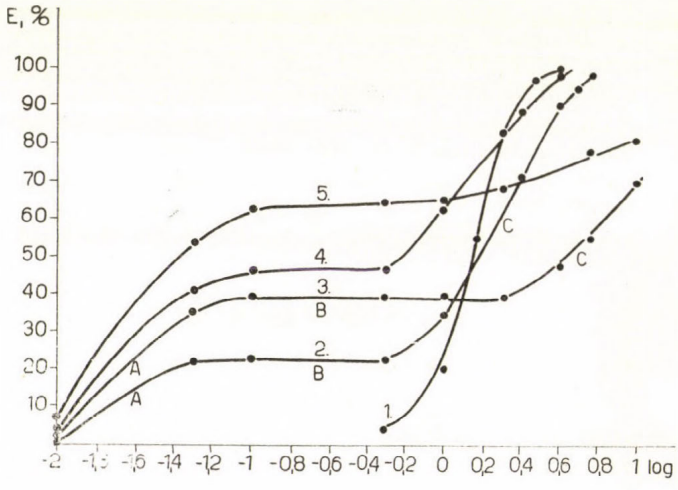


4. ábra
A molibdén-peroxid extrakciója kénsavas közegből
A H_2SO_4-normalitás 1—6-ig az alábbi sorrendben nő:
1, 2, 4, 6, 10, 14 n H_2SO_4

trakciófokot, és ez a növekedés különösen alacsony TBP-tartalmaknál kifejezett. Míg kisebb TBP %-nál E értéke lineárisan változik a kénsavkoncentrációval, addig magasabb TBP %-nál E értéke inkább egy telítési érték felé közeledik. A 4. ábra szemlélteti a TBP extrakciófokot növelő hatását állandó kénsavnormalitás mellett.

c) *A* $[Mo(VI)\text{-}HCl\text{-}H_2O_2]_{aq.}$—$TBP_{org.}$ *rendszer vizsgálata*

Továbbiakban megvizsgáltam a molibdén-peroxid megoszlási viszonyait, különböző térf.-%-os TBP alkalmazása esetén, változó HCl-normalitás mellett. Vizsgálataimnál változatlanul $1{,}04 \cdot 10^{-4}$ mól molibdént, illetve $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ mól H_2O_2-ot alkalmaztam 10 ml térfogatban. Ez esetben az extrakciós vizsgálatokat kiterjesztettem kis savkoncentráció-tartományokra is. A molibdén-peroxid—HCl-rendszer extrakciós görbéje mellett összehasonlításul felvettem a nem peroxidált molibdenát azonos körülmények között felvett extrakciófok-függvényét, valamint a molibdén-peroxid—H_2SO_4-rendszer megfelelő adatait is. A kísérleti eredményeket az 5. ábra tartalmazza.



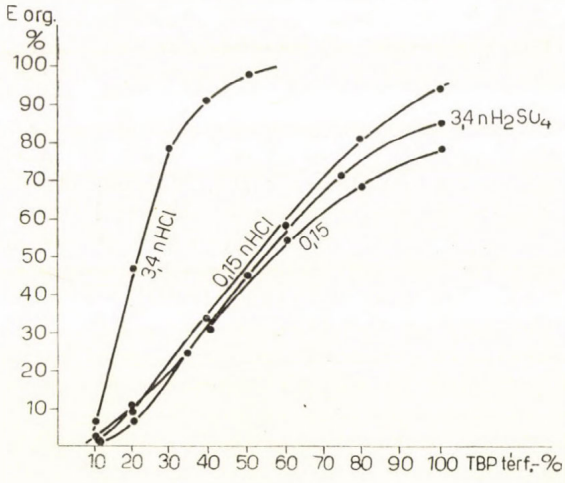
5. ábra
A nemperoxidált molibdenát, valamint a molibdén-peroxid extrakciófok-függvénye

MoO_4^{2-}	org. fázis	vizes fázis
1. nemperoxidált	35% TBP	HCl
2. peroxidált	35% TBP	HCl
3. peroxidált	50% TBP	H_2SO_4
4. peroxidált	50% TBP	HCl
5. peroxidált	75% TBP	H_2SO_4

A nemperoxidált molibdént, valamint a molibdén-peroxid extrakciós görbéit vizsgálva az 5. ábra szembetűnő különbséget mutat. Mindenekelőtt jól érzékelhető, hogy a molibdén-peroxid extrakciós görbéinél három különálló szakaszt különböztethetünk meg. Az A szakaszon (p_H = = 2—1-ig) az extrakciófok 0-tól fokozatosan emelkedik, majd a B szakaszon ($p_H = 1$—0-ig) gyakorlatilag konstans az extrakciófok értéke. Ezt követően ($p_H = 0$ környezetében) egy meredeken emelkedő C szakasz észlelhető. A nem-

peroxidált molibdenát azonos körülmények mellett csak $p_H = 0{,}3$-nál kezd extrahálódni, majd $p_H =$ $= 0$-tól igen meredeken nő az E értéke. H_2SO_4 alkalmazása mellett, a molibdén-peroxid konstans extrakciós szakasza meghosszabodik, de ugyanakkor az emelkedés mértéke kisebb. Általánosan leszögezhető, hogy a molibdenát peroxidálása kis savkoncentrációnál növeli, nagy savkoncentrációnál csökkenti az E értékét. E lényegbevágó különbségekből értékes következtetések vonhatók le a folyamatok mechanizmusára és a kémiai kapcsolódásokra vonatkozóan.

Az 5. ábra adatai mutatják, hogy a B szakaszon az E értéke csak az alkalmazott TBP-koncentrációtól függ, míg a p_H értéke alig van befolyással. Miután kis savkoncentrációnál ($p_H = 1$ körül) a TBP más ionokkal nem reagál, csak a peroxidált molibdenáttal, illetve volframáttal, így ez a szakasz jelentős lehet különböző elválasztási műveleteknél, szükségesnek láttam megvizsgálni a kvantitatív extrakció feltételeit. A 10 ml-es kiindulási vizes fázist, mely HCl-ra, illetve H_2SO_4-ra nézve 0,15 ń volt, s amely $1{,}04 \cdot 10^{-4}$ mól molibdén-peroxidot tartalmazott, extraháltam növekvő térf.-%-os benzinben oldott TBP-tal. A kísérleti adatokat a 6. ábra tartalmazza.

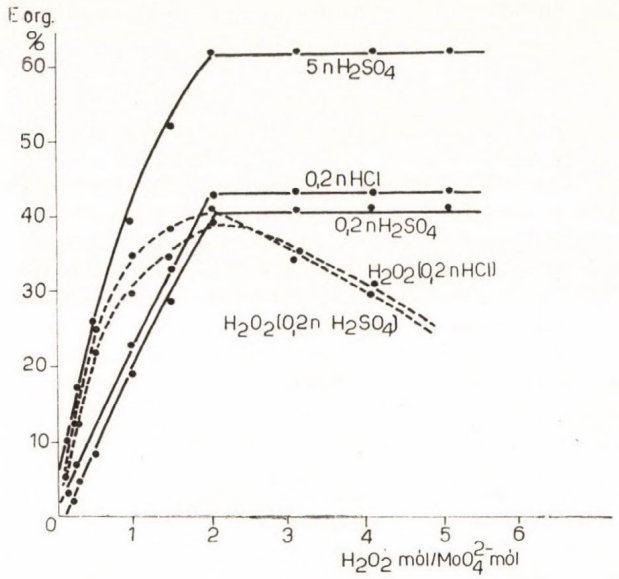


6. ábra

Az adatokból láthatjuk, hogy sósavas közegben E értékei magasabbak, mint kénsavasban. 1 : 1 térfogatarány mellett, 100%-os TBP esetén maximálisan $E = 90\%$-ot érhetünk el, tehát 2, 3-szori extrakció szükséges a kvantitatív kivonáshoz.

Végezetül annak eldöntésére, hogy a MoO_4^{2-} mólja hány mól H_2O_2-dal kapcsolódik a keletkezett TBP-os komplexben, megvizsgáltam a H_2O_2 fázisok közötti megoszlását, valamint az extrakciófok függését a H_2O_2 mól/MoO_4^{2-} mól hányados értékétől. Az extrakciókat 1,04 mól MoO_4^{2-}-tal, s 50 térf.-%-os TBP-tal végeztem 1 : 1 térfogatarány mellett (10 ml víz + 10 ml TBP-oldat). Az adatokat a 7. ábra tartalmazza.

A mért adatokból kiértékelhető, hogy mind az extrakciófokban, mind a H_2O_2 megoszlásában, a H_2O_2 mól/MoO_4^{2-} mól $= 2$ értéknél töréspont mutakozik, illetve az adott körülmények között

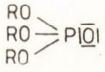


7. ábra

a molibdén maximális kivonásához, 1 mól MoO_4^{2-}-ra 2 mól H_2O_2 szükséges. Ez azt jelenti, hogy a molibdén diperoxi-1-molibdenátként kapcsolódik a TBP-hoz.

A Mo(VI)-TBP *ionasszociációs komplex keletkezése*

Ketonok, éterek és észterek oxigénje gyakran szerepel donorként, ami sokszor szerves molekulákból alkotott komplexek keletkezésére vezet. A TBP szerkezetét az alábbi formában felírva látható, hogy a foszfátgyök egyik oxigénatomja szabad elektronpárral rendelkezik.

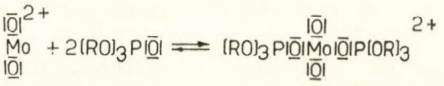


Ismeretes, hogy az ilyen típusú oxigént tartalmazó organikus vegyületek elektronpár- donáló képessége igen nagy.

A Mo(VI)vegyületek szerkezetére vonatkozóan, a H^+-koncentrációtól függően felírhatjuk az alábbi ionegyenletet.

$$MoO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons MoO_2^{2+} + 2\,OH^-$$

Megvizsgálva az erősen savanyú közegben stabilis MoO_2^{2+}-ion szerkezetét felismerhetjük, hogy az akceptorként szerepelhet és két elektronpár befogadására alkalmas hellyel rendelkezik, s így kapcsolódhat a TBP-tal. A nagy molekulájú ion keletkezési formulája tehát a következő:



A jelzett nagy molekulájú ion képződésének azonban különleges feltételei vannak. E feltételek három főszempont köré csoportosíthatók. 1. Az ionasszociátum képződéséhez csökkenteni kell a vizes

fázis dielektromos állandóját. 2. Csökkenteni kell a vizes fázisban levő ion hidrátburkát. 3. Növelni kell az ionasszociátum anionjonak koncentrációját. E három hatást együttesen létrehozhatjuk, ha a vizes fázisban növeljük a savkoncentrációt. Pl. a HCl dielektromos állandót csökkentő hatása igen nagy. Megfelelően nagy koncentrációban saját ionburkának felépítése folytán, csökkenti a MoO_2^{2+}-ion hidrátburkát, és növeli az anionkoncentrációt, mely a kialakuló ionasszociátumhoz kapcsolódik. A MoO_2^{2+}-ion hidrátburka, valamint a víz dielektromos állandójának nagy értéke kis savkoncentráció mellett gátolja a donor elektronpár megfelelő kapcsolódását, így érthető, hogy a MoO_2^{2+}-ion számottevő extrakciójához jelentős savnormalitás szükséges. Az elmondottak alapján a nemperoxidált molibdenilion és TBP közötti reakcióra az alábbi formulát lehet feltételezni:

Kisebb savkoncentrációnál

$$MoO_{2(aq.)}^{2+} + 2\,Cl_{(aq.)}^{+} + 2\,TBP_{(org.)} \rightleftarrows (MoO_2 \cdot 2\,TBP)Cl_{2(org.)}$$

illetve nagyobb savkoncentráció esetén

$$MoO_{2(aq.)}^{2+} + 2\,H_{(aq.)}^{+} + 4\,Cl_{(aq.)}^{-} + 2\,TBP_{(org.)} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows H_2(MoO_2 \cdot 2\,TBP)Cl_{4(org.)}$$

Ez utóbbi reakció az extrakciós görbe meredeken emelkedő szakaszának felel meg (5. ábra). Az egyenletben kifejezésre jut, hogy a HCl, illetve a TBP növekvő koncentrációja az egyensúlyt erősen jobbra tolja.

Magyarázatra szorulna még, hogy miképpen kapcsolódik a TBP donor elektronpárja a peroxidált molibdenáthoz, s hogy mi lehet a mélyebb oka annak, hogy ez a kapcsolódás az esetben is megtörténik, ha nincsenek biztosítva az ionasszociációs komplex keletkezési feltételei. Másrészt tisztázni kellene, hogy a molibdenátba belépő perhidroxocsoportok, hogyan alakítanak ki olyan molekulaszerkezetet, mely által a TBP-tal csak HCl-as közegben kapcsolódó MoO_2^{2+}-ion, H_2SO_4-as közegből is extrahálhatóvá válik. A fenti kérdések tisztázását összekötve a molibdén-peroxid szerkezetvizsgálatával, s összefüggésben a többi peroxidok TBP-tal szemben tanúsított viselkedésével, következő dolgozatomban szeretném tárgyalni.

A peroxidált molibdenát reakciójára, az eddigi vizsgálatok alapján sztöchiometriai kiindulási bázisként az alábbi egyenletet lehet feltételezni,

$$x\,MoO_2^{2} \cdot 2\,H_2O_2 + x\,X^{-} + y\,TBP \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows (xMoO_2 \cdot 2\,H_2O_2 \cdot y\,TBP)\,x\,X$$

anélkül, hogy ezen egyenlet alapul szolgálna a reakció tényleges mechanizmusának magyarázatára. Az egyenletben $X^{-} = Cl^{-}$, illetve $X^{2-} = SO_4^{2-}$ is lehet.

Összefoglalás

Megvizsgáltam a Mo(VI) extrahálhatóságát benzinben oldott TBP-tal, változó HCl-normalitás mellett. Szelektívebben elválasztható azonban a molibdén, ha peroxiddá alakítjuk, s ezáltal nemcsak HCl-as, hanem H_2SO_4-as közegből is extrahálhatóvá válik.

A molibdén-peroxid ellentétben a nemperoxidált molibdenáttal már alacsony savkoncentráció mellett is extrahálhatóvá válik, s ezáltal a TBP-os reakció még alkalmasabb a molibdén elválasztására. Megállapítottam, hogy a keletkezett TBP-os komplexben a molibdén mint diperoxi-1-molibdenát szerepel.

The extraction of molybdenate, and peroxymolybdenate with tri-n-butlphosphate. *A. Kiss*

I have examined the possibility of extraction of Mo(VI) with TBP solved in benzene, in the case of different normality of HCl. Molybdenum can be separated, however, more selectively if it is transformed to peroxyde, by which it becomes extractable not only from a medium containing HCl but also that containing H_2SO_4.

Contrary to molybdenate, the peroxy-molybdenate can be extracted already in case of low acid concentration, by which TBP reaction is still more apt for the separation of molybdenum. I have established, that in the resulting complex molybdenum is contained in the form of diperoxy-1-molybdenate.

Budapest, Egyesült Izzó és Villamossági Rt. Fejlesztési osztály.

Érkezett: 1963. II. 25.

Adatok az alkidgyanták szerkezetvizsgálatához

IVÁNFI JENŐ

Az olajjal módosított alkidgyanták mint lakknyersanyagok nagy jelentőségre tettek szert *Kienle* kutatási eredményei alapján. Az olajjal módosított alkidgyantáknál a zsírsav-gliceridek jó filmképző tulajdonságait bizonyos poliészterek hálóképződésre való hajlamával kívánták egyesíteni. Ilyen alkidgyanták különböző típusait vállalatunk nagy mennyiségben állítja elő.

Kutatásaink célja az alkidok elméletének, a gyantagyártás területén való fokozott alkalmazása, illetve a frakcióeloszlás és gyantaszerkezet, valamint e gyanták festékfilmjeinek tulajdonságai közötti összefüggések vizsgálata[1]. Ilyen irányú aktív tevékenység, a szakirodalom adatai alapján, külföldön is megfigyelhető.

Robson és *Wilson* már 1955-ben részletes tanulmányt írtak a lenolajjal módosított nagy és közepes olajtartalmú alkidgyanták polimer eloszlásá-

[1] *Iványfi J.*: Magy. Kém. Folyóirat, *68*. 461. 1962.

ról, átfogóan tárgyalva a frakcionálásra szolgáló módszereket is[2].

Brett 1958-ban megjelent munkájában foglalkozik a lenolajjal módosított 60% olajtartalmú alkidgyanták kémiai szerkezetével, s az általa kapott adatok is egyértelműen mutatják e gyanták erősen komplex természetét[3].

Sunderland 1961-ben elhangzott előadásán Stockholmban — többek között — külön felhívta a figyelmet a pigment és a kötőanyag fizikai-kémiai kölcsönhatásának jelentőségére[4].

Bobalek és *Chi-Chang Lee* konkrét eredményeket publikálnak laurinsavval és linolénsavval módosított alkidok jellemző viszkozitásának mérésével kapcsolatban[5].

Helme, *Molines*, *Bosshard* és *Rouzier* a „VI. FATIPEC" Kongresszuson 1962-ben ismertették legújabb eredményeiket, melyeket lenolajjal és szójaolajjal módosított alkidok aceton—víz-rendszerben történő frakcionálása, illetve ezen frakciók több oldalú vizsgálata során nyertek[6].

Frakcionálási módszerek

A gyantákat felépítő molekulák frakcionált szétválasztásához lényegében ma is két különböző módszert használnak, mégpedig 1. frakcionálás oldás útján, 2. frakcionálás lecsapás útján. A két módszer közül a lecsapásos módszer alkalmazási területe nagyobb, mivel a kioldásos frakcionálásnál a nagy mólsúlyok mellett, tekintélyes bizonytalanság léphet fel.

A lecsapásos frakcionálást egy meghatározott oldószer/lecsapószer rendszerben végezték, amelyben oldószerként acetont, benzolt, metil-etil-ketont, lecsapószerként pedig metilalkoholt és vizet használtak.

Megállapították, hogy a frakcionálás hatékonysága annál jobb, minél kisebb a polimer koncentrációja a lecsapás pillanatában, minél rosszabb az oldószer, minél gyengébb a lecsapószer, minél szűkebb a kiindulási polimer mólsúlyeloszlása és minél kisebb a lecsapott polimer mennyisége[7,8,9].

Az eddigi hazai tapasztalatok és az irodalmi adatok alapján, esetünkben a legcélszerűbbnek mutatkozott a lecsapásos frakcionálás alkalmazása aceton—víz-rendszerben.

Kétségtelen tény, hogy poláros jellegű oldószerek és lecsapószerek alkalmazása esetén, az egyes frakciók elválására közvetve vagy közvetlenül az egyes molekulák különböző polaritása nem elhanyagolható befolyással van. Mégis megállapítható — összhangban más kutatók idevonatkozó eredményeivel —, hogy az aceton—víz-rendszerben az egymás után leváló frakciók oldékonysága nő, jellemző viszkozitása csökken, ami az alkidok lecsapásos frakcionálása során a különböző molekulák oldékonyságának fontos szerepére hívja fel a figyelmet.

Megállapíthatjuk, hogy különböző alkidok összehasonlító vizsgálata esetén közel azonos szélességű, lehetőleg keskeny frakciók leválasztására célszerű törekedni. Valamivel könnyebb a helyzet abban az esetben, ahol egy bizonyos tulajdonság (pl. jellemző viszkozitás) és az egyes frakciók mennyiség szerinti megoszlása közötti függvényszerű összefüggésre támaszkodhatunk. Gyakorlati szempontból egyes esetekben elfogadható kép nyerhető viszont — főleg filmtechnikai vizsgálatok elvégzése során — már akkor is, ha viszonylag kevés számú szélesebb frakciót választunk le.

Kísérleti rész

Az alkalmazott vizsgálati módszerek

a) Első zavarosodási ponton azt a pontot értjük, amelynél valamely koagulátor hatására a polimer adott koncentrációjú oldata, adott hőmérsékleten tartósan zavarossá válik anélkül, hogy a rendszerben egy gélfázis alakulna ki. Az oldat zavarossága a rendszer összerázása esetén is megmarad. Az első zavarosodási pont eléréséhez szükséges koagulátor mennyiségéből (ml), illetve a megtitrált oldat össztérfogatából (ml) számítottuk ki az első zavarosodási pont térfogati törtjét (γ) az alábbi képlet segítségével:

$$\gamma = \frac{\text{koagulátor ml}}{\text{koagulátor ml} + \text{oldattérfogat ml}}$$

A vizsgálandó gyantából 5—30% koncentrációjú oldatokat készítettünk acetonban, benzolban, metil-etil-ketonban, s ezek 20 ml-ét titráltuk vízzel, illetve metilalkohollal az első zavarosodási pont eléréséig, 20—40 C° közötti hőfokintervallumban, esetenként ultratermosztáttal biztosítva a rendszer hőfokstabilitását.

A γ meghatározásával kapcsolatban itt kívánunk rámutatni, hogy a vázolt módszer a $\pm 3\%$ hibahatáron belüli eredményeket adott.

b) Preparatív frakcionálás. A gyanták 15% koncentrációjú acetonos oldatát 800 ml térfogatban általában öt frakcióra bontottuk, vízkoagulátor fokozatos adagolásával. A választótölcséreket 20 C°-on termosztált térben állni hagytuk, míg a gélfázis jó elválása bekövetkezett, s a felső fázis teljesen kitisztult. Ez az első frakcióknál általában 24 óra alatt, a kis mólsúlyú frakcióknál több nap alatt ment végbe. Ezután a levett frakciókat +40 C° hőmérsékleten vákuum-szárítószekrényben megszabadítottuk az acetontól és a víztől.

c) A savszám meghatározásához a gyantát kálilúggal semlegesített toluolban oldottuk, és fenolftalein indikátor jelenlétében 0,5 n alkoholos kálilúggal titráltuk.

d) A jódszám meghatározását *Kaufmann* szerint végeztük.

e) Az OH-szám meghatározására a szabványban (MNOSZ 3629-52) előírt módszert használtuk.

f) A jódszínszámot a Hellige—Stock-féle komparátorral határoztuk meg.

g) A frakcionálatlan gyanták, illetve az egyes gyantafrakciók fajlagos viszkozitásának és koncentrációjának hányadosát különböző koncentrációjú benzolos oldatokban, 20 C° hőmérsékleten határoztuk meg, a módosított Ubbelohde-féle hígításos viszkoziméterben[10]. A nyert mérési eredmények segítségével az $\frac{\eta_{sp.}}{c} - c$ koordinátarendszerben meghatároztuk a lineárisokat, amelyek $c = 0$ pontig való extrapolációja a jellemző viszkozitás $[\eta]$ értékét adta.

[2] *A. H. Robson* and *R. Wilson*: Official Digest, *27*. 111. 1955.

[3] *R. A. Brett*: J. O. C. C. A., *41*. 429. 1958.

[4] *E. Sunderland*: Färg och Lack, 7. 118. 1961.

[5] *Bobalek—Chi-Chang Lee*: Official Digest, *34*. 416. 1962.

[6] *I. P. Helme, J. Molines, G. Bosshard, I. Rouzier*: VI. FATIPEC Kongress 1962. 258. 1962.

[7] *Patat—Träxler*: Die Makromolekulare Chemie, XXXIII. 133. 1959.

[8] *Patat—Damaschke*: Die Makromolekulare Chemie, XXXIII. 131. 1959.

[9] *H. G. Elias*: Die Makromolekulare Chemie, XXXIII. 1959.

[10] *Ivánfi J.*: Plaste und Kautschuk, *10*. 312. 1963.

h) A differenciál- és integráleloszlási görbéket az egyes frakciók $[\eta]$ és I $[\eta]$ adataiból a Tung-féle összefüggés[5]

$$I[\eta] = 1 - \exp(-a[\eta]^b)$$

alapján számítottuk ki, illetve szerkesztettük meg,[10] ahol I$[\eta]$ a kumulatív frakciósúlyokat jelenti, $[\eta]$ a jellemző viszkozitás (ml/g), a és b paraméterek.

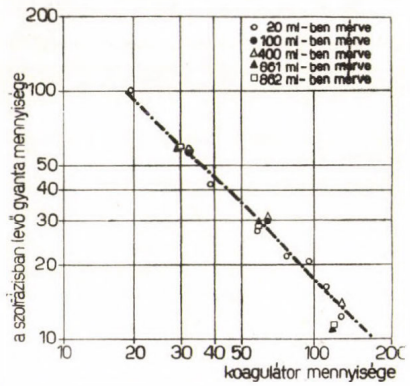
i) A frakcionálatlan gyantákból, valamint néhány esetben ezek frakciójából készült festékek, illetve lakkok tulajdonságait is vizsgáltuk, különös tekintettel a filmek szárádási idejére, az Erichsen-rugalmasságra és a Clemen-keménységre. Esetenként meghatároztuk továbbá, a festékek fedőképességét, fényességét, fehérségét és kifolyási idejét. Azonos jellegű lakktechnikai vizsgálatokat végeztünk a gyantafőzés különböző időpontjaiban vett mintákból készült festékekkel is. Idevonatkozó vizsgálatainkat a szabványban előírt feltételeknek megfelelően végeztük el.

k) A gyantagyártás technológiájának mélyebb analízise, a gyártás különböző fázisaiban vett minták frakcionálása alapján, igen sok munkát és időt igényel. Ezért idevonatkozó vizsgálatainkat egy olyan gyorsabb és egyszerűbb módszerrel végeztük, mely frakcióeloszlások összehasonlítására kielégítő pontossággal alkalmazható.

Előzetes vizsgálataink során megállapítottuk, hogy egy adott koncentrációjú (15%) és kis térfogatú (20 ml) acetonos gyantaoldat, mikrobürettából vízkoagulátorral állandó hőfokon (20 C°) úgy titrálható, hogy sorozatban az esetenként aktuális kumulatív súlyfrakció mennyiségének megfelelő gélfázis válik le.

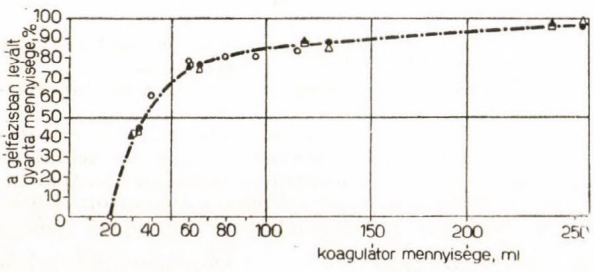
Számos mérés eredményét vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a bemért gyanta szolfázisban maradt mennyisége és az elválasztáshoz alkalmazott koagulátor mennyisége log-log koordinátarendszerben jó közelítésben egy egyenes pontjait adják meg. Az eloszlási görbe az egyenes adatai alapján megszerkeszthető.

A rövidség kedvéért csak egy minta esetében (A_2) mutatjuk be az inverz lecsapási görbe logaritmikus koordinátáit (1. ábra), illetve ugyanazon minta normál lecsapási görbéjét (2. ábra), öt párhuzamos mérés adatai alapján.



1. ábra

Az A_2 típusú gyanta inverz lecsapási görbéjének logaritmikus koordinátái 20 C°-on, aceton—víz-rendszerben, 15% polimerkoncentráció mellett, öt különböző oldattérfogatban mérve



2. ábra

Az A_2 típusú gyanta normál lecsapási görbéje, 20 C°-on, aceton—víz-rendszerben, 15% polimerkoncentráció mellett öt különböző oldattérfogatban mérve

A módszerre vonatkozó részleteket, annak pontosabb matematikai megfogalmazását, egy másik tanulmányunkban kívánjuk közölni.

A kísérleti modellanyagok

A vizsgálatainkban használt gyanták az alábbiakban jellemezhetők:

Az *A* típus egy Albertol típusú műgyantával módosított eredetileg 66% olajtartalmú glicerines ricinénalkid. Az 1—2—3 indexek azonos mólarányú, azonos paraméterekkel, de különböző, növekvő gyártási idők alkalmazásával előállított gyantákat jelentenek.

A *B* típus egy 66% olajtartalmú egyszerű ricinénalkid. Az 1—2—3 indexek jelentése mint előbb.

A *C* típus egy tallolajzsírsavval módosított pentaeritrites alkidműgyanta, amely csoport szintén három különböző mértékben polimerizált tagból áll.

A *D* típus egy kis viszkozitású, ricinusolajjal és tallolajzsírsavval módosított glicerines alkidműgyanta, amely egy vinilkopolimer alapalkidgyantája.

Az *E* típus egy nagy mólsúlyra polimerizált 65% olajtartalmú ricinénalkid (Wallkyd).

Meg kell jegyezni, hogy az A_2, *D* és *E* jelű gyanták üzemi termékek, míg a többieket laboratóriumi méretekben állítottuk elő, modellanyagként.

A frakcionálatlan gyanták jellemző viszkozitásának, savszámának, jódszámának és hidroxilszámának adatait az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

A frakcionálatlan alkidok jellemző viszkozitása, savszáma, jódszáma és hidroxilszáma

Gyanta-típus	Jellemző viszk., ml/g	Savszám, mg KOH/g	Jódszám, g I_2/100 g	OH-szám mg KOH/g
A_1	6,81	15,61	120,0	64,5
A_2	8,39	14,01	83,6	50,77
A_3	13,55	12,05	78,2	50,79
B_1	4,98	8,68	86,5	66,59
B_2	7,55	7,01	66,2	47,90
B_3	11,24	16,85	61,8	39, 5
C_1	4,75	23,90	75,1	62,97
C_2	8,34	13,45	72,8	69,71
C_3	11,95	5,19	74,7	47,10
D	4,86	13,03	80,95	98,94
E	23,46	13,10	79,10	63,55

Az egyes gyanták jellemző viszkozitásának értékei (ml/g) minden csoporton belül a gyártási idő növekedtével párhuzamosan növekednek.

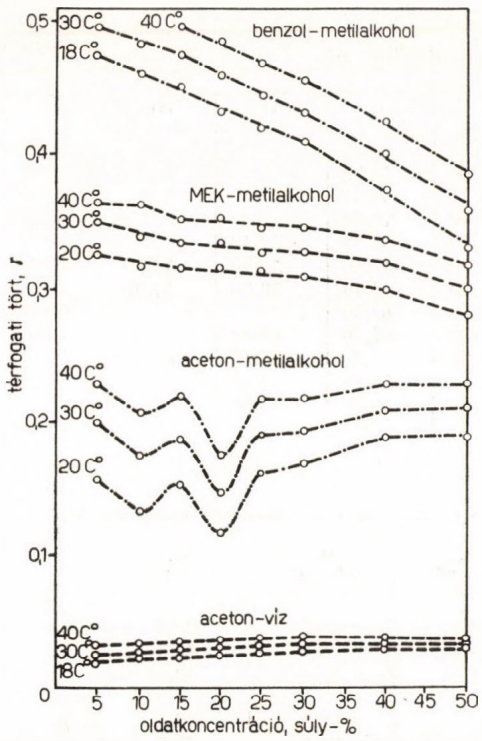
A jódszám — a gyártási idő növekedésének megfelelően — általában csökken.

A nagyobb jellemző viszkozitású, tehát nagyobb polimerizációfokú gyanták hidroxilszáma általában alacsonyabb, mint a megfelelő csoportok első tagjainál.

A mérési eredmények összefoglalása

a) Az A_2 gyanta különböző koncentrációjú oldataiban állandó hőmérsékleten vizsgáltuk, hogy az első zavarosodási pontban a koagulátor γ térfogati törtje hogyan függ az oldat koncentrációjától.

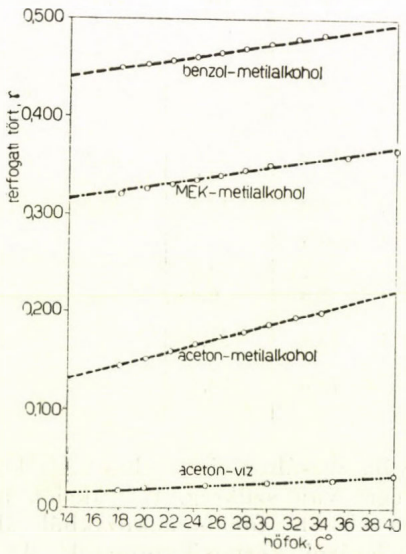
A nyert adatokat grafikusan ábrázolva (3. ábra) megállapíthatjuk, hogy apoláros vagy kevésbé poláros oldószerek (benzol), illetve lecsapószerek (metilalkohol) alkalmazása esetén a gyantakoncentráció növelése a térfogati tört csökkenését eredményezi.



3. ábra
A térfogati tört változása a polimerkoncentráció és a hőmérséklet függvényében

Megváltozik a helyzet, ha erősen poláros oldószert (aceton), illetve lecsapószert (víz) alkalmazunk. Itt a frakciók kiválása a csökkenő mólsúlyok sorrendjében történik, s az oldatkoncentráció növelése az első zavarosodási pontban aktuális térfogati tört növekedését idézi elő, mégpedig aceton—víz rendszerben közel lineárisan.

A 4. ábrán ábrázoltuk azokat az eredményeket, melyeket az A_2 gyanta 15% koncentrációjú oldatainak különböző hőmérsékleten való titrálása során nyertünk. Mind a négy oldószer/lecsapószer pár esetén a hőfok növelése növeli a gyanta oldékonyságát s ezzel a térfogati tört értékét az első zavarosodási pontban. A hőmérséklet változása a legerősebben kihat a térfogati törtre (közvetlenül a gyanta oldékonyságára) az aceton/metanol-rendszerben ($\alpha = 15°30'$). A benzol/metilalkohol és a metil-etil-keton/metilalkohol oldószer/lecsapószer párnál a gyanta oldékonysága közepes mérvű hőfokfüggést mutat ($\alpha = 9°30'$, illetve $\alpha = 9°$), míg az aceton/víz-rendszerben a hőmérséklet változása minimális kihatással van a gyanta térfogati törtjére ($\alpha = 3°30'$).



4. ábra
A térfogati tört változása a hőmérséklet függvényében az A_2 gyanta 15% koncentrációjú oldataiban

b) Összhangban a 2. pontban foglaltakkal az aceton alkidokkal szemben mutatott viszonylag rossz oldóhatásának (az acetonban mért jellemző viszkozitás, valamint az aceton/metilalkohol-rendszerben az első zavarosodási ponthoz tartozó γ értéke igen kicsi) és víz koagulátor jelenlétében e rendszer csekély mérvű hőfokfüggésének előnyét kihasználva, 15% koncentrációjú acetonos oldatból frakcionáltunk 11 különböző típusú és különböző polimerizációfokú alkidot, 20 C° hőmérsékleten.

Mértük a levált frakciók térfogatát (ml) és 40 C°-on vákuumban való szárítás után azok súlyát (g).

Az egyes frakciók esetében meghatároztuk a levált gélfázis polimertartalmát (μ, g/100 ml) s azt találtuk, hogy a sorrendben leváló frakciók polimerkoncentrációja növekszik, vagyis az első, nagy molekulájú részeket tartalmazó frakciók viszik magukkal a legtöbb oldószert, illetve lecsapószert. Ez a jelenség — a térfogati tört változásán kívül minden valószínűség szerint — a nagyobb méretű molekulák intenzív oldószermegkötő készségével, illetve azok egy bizonyos rendezettségre való törekvésével áll összefüggésben. Az egyes gyanták frakcionálása során nyert gélfázisok mért koncentrációját a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A nagy viszkozitású gyanták első frakciói azzal a kellemetlen tulajdonsággal rendelkeztek, hogy a vákuumban való szárítás után rendkívül gyorsan begélesedtek, s a különböző oldószerekben oldhatatlanná váltak.

A 3. táblázat a frakcionálás egyszerűsített összevont eredményeit tartalmazza 11 különböző gyanta esetében. Itt célszerűen alkalmaztuk a gyantáknak csupán 3 fő frakcióra (nagy, közepes, kis mólsúlyú) való bontását, a mérési adatokból szerkesztett lecsapási görbék alapján, ami különösen az egyes gyantafrakciók filmtechnikai szempontból való vizsgálatánál bizonyult előnyösnek. Miután az egyes csoportokon belül 3 különböző gyártási idővel készült gyantát vettünk vizsgálat alá, jól észrevehető a gyártási idő növelésének hatása az első frakció mennyiségének megnövekedésére. Ugyanekkor természetesen a II—III. frakció mennyisége megfelelő arányban csökkent.

A táblázatban szereplő első frakció tulajdonképpen azt a gyantamennyiséget jelenti a bemérés %-ban, mely 15% koncentrációjú acetonos oldat 800 ml térfogatából, 20 C° hőmérsékleten 32,0 ml víz koagulátor hatására a gélfázisban kiválik. A második frakció az előzőekkel azonos feltételek között + 32,0 ml víz koagulátor hatására leváló gyantamennyiséggel azonos, míg a harmadik frak-

2. táblázat

A gélfázisok koncentrációjának adatai, g/100 ml

Gyantatípus	I	II	III	IV	V	VI	VII
A_1	41,25	43,95	51,97	52,30	58,36	71,58	—
A_2	35,20	44,03	50,83	54,51	69,31	—	—
A_3	33,61	50,40	57,84	61,80	71,40	—	—
B_1	38,14	40,00	40,40	46,40	52,39	58,40	—
B_2	33,90	37,10	40,50	45,10	47,40	50,90	54,00
B_3	26,40	28,40	—	33,90	44,40	53,70	57,40
C_1	36,60	44,20	54,80	59,10	62,50	—	—
C_2	29,50	38,60	41,70	49,70	61,50	63,10	—
C_3	29,30	35,90	37,50	48,20	55,20	65,60	—
D	—	44,10	45,70	—	51,00	54,50	—
E	20,10	—	37,00	48,50	48,00	62,50	—

3. táblázat

A vizsgált alkidok frakciómegoszlása (%) nagy, közepes és kis viszkozitású frakciókra való bontás esetén

Frakció:		I. (32,0 ml)	II. (64,0 ml)	III. (128,0 + M)
Albertollal módosított ricinénalkid	A_1	36,0	38,5	25,5
	A_2	59,5	22,0	18,5
	A_3	71,5	15,5	13,0
Ricinénalkid	B_1	—	60,5	39,5
	B_2	55,0	24,5	20,5
	B_3	71,0	15,0	14,0
Tallalkid	C_1	27,0	51,0	22,0
	C_2	78,0	14,0	8,0
	C_3	83,0	9,0	8,0
Alapalkid vinilkopolimerhez	D	8,0	60,5	31,5
Wallkyd	E	63,0	24,0	13,0

4. táblázat

Savszámértékek (mg KOH/1 g anyag) *a vizsgált gyanták frakciói esetében*

Gyantatípus	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A_1	9,3	9,4	9,6	10,5	14,2	27,6	98,8	—
A_2	10,8	9,7	9,8	10,6	22,0	71,2	—	—
A_3	8,9	7,0	6,9	9,0	17,3	90,2	—	—
B_1	5,2	5,4	5,6	6,0	7,3	10,9	25,1	38,8
B_2	4,5	4,5	4,3	4,4	4,5	5,0	5,8	19,9
B_3	10,1	10,2	10,4	10,9	8,4	9,0	12,5	47,8
C_1	17,6	16,3	16,0	22,5	23,1	72,4	—	—
C_2	7,4	11,5	10,5	8,9	3,6	7,7	53,0	—
C_3	4,4	4,8	4,3	4,2	3,5	3,8	6,9	—
E	5,9	7,4	8,5	9,3	10,9	13,9	54,2	—
D	7,8	8,3	8,8	8,9	9,2	12,6	38,2	—

ció az összesen 64,0 ml víz hozzáadása után a szolfázisban visszamaradt gyanta mennyiségét jelenti.

A táblázatban az I. frakció nagy mólsúlyú, a II. frakció közepes mólsúlyú, a III. kis mólsúlyú egyedeket reprezentál.

c) A frakciók savszámértékét vizsgálva megállapíthatjuk, hogy általában a frakciók oldékonysága az aceton/víz-rendszerben annál nagyobb, minél magasabb a savszámuk. Minden vizsgált gyantatípus esetében az utolsó frakció savszámértéke ugrásszerű növekedést mutat. Ezek oldatból való leválasztásához viszonylag nagy koagulátormennyiségre van szükség. E frakciók feltehetően olyan kisebb fonalmolekulákból állanak, melyek lánclezárói karboxilcsoportok. Az egyes gyantafrakciók savszám-meghatározásának eredményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze.

d) A jódszámértékek már nem mutatnak olyan egyértelmű változást, mint azt a savszámértékeknél láttuk. Minden bizonnyal a molekulákban levő kettős kötések száma alig befolyásolja a frakcióeloszlást. Ezen túlmenően a ricinusolaj dehidratá-

ciója, melynek mértéke a gyártási körülményektől erősen függ, és a gyantagyártás utolsó óráiban végbemenő polimerizáció (a kettős kötések mentén), melynek foka a gyártási idő függvénye, ellentétes hatást gyakorolnak az adott gyanta kialakuló jódszámára. Végül a frakciók bepárlása során is felléphetnek olyan folyamatok, melyek egy frakció jódszámának a megváltozásához vezethetnek. A jódszámértékek az 5. táblázatban találhatók.

e) Bár a sorrendben egymás után leváló frakciók hidroxilszámai bizonyos mértékű növekvő tendenciát mutatnak, ez a változás nem minden esetben jelentkezik monoton egyirányúsággal. Az általunk nyert adatok lényegében azonos jelleget mutatnak a *J. P. Helme* és munkatársai által kapott adatokkal, a lenolajjal és szójaolajjal módosított alkidok esetében. Említést érdemel, hogy a fenti szerzők acetilező keverékként acetil-klorid toluolos oldatát használták. Az egyes alapgyanták, illetve ezek frakcióinak hidroxilszámát a 6. táblázat tartalmazza.

g) Alkidok jellemző viszkozitásának mérésével kapcsolatos eredményeinket[10] a 7. táblázatban foglaltuk össze, a római számok a sorrendben egymás után leváló frakciókat jelentik. Az $[\eta]$ a jellemző viszkozitás, míg $I[\eta]$ a kumulatív frakciósúlyok szimbóluma.

Az $A_{2/I}$ az A_2 gyanta I. frakciója, melyet szárítás után acetonban oldottunk, s e frakció 15%-os oldatát vízzel újból frakcionálva nyertük az $A_{2/I}$ frakcióeloszlását. Az $A_{2/I}$ tehát erősen polimerizált — az alkidok területén nagy mólsúlyúnak tekintendő — egyedeket tartalmaz. Szembetűnő e frakció (az A_1 gyanta I. frakciója) inhomogenitása, hiszen ennek jellemző viszkozitása benzolos oldatban 20 C°-on $[\eta] = 13{,}31$ ml/g, s ez a frakció még öt olyan részre bontható, melyek jellemző viszkozitása sorrendben

$$[\eta] = 29{,}03 - 20{,}82 - 15{,}18 - 7{,}38 - 3{,}71 \text{ ml/g}$$

A nagy molekulák különböző oldószerekben való oldódási készségét az alacsonyabb mólsúlyú egyedek jelenléte pozitívan befolyásolja. Erre utal az a kísérleti megfigyelés, hogy a frakcionálás során a kis molekulájú részek a nagy molekulájú részektől fokozatosan elkülöníthetők, s ekkor a nagy molekulájú egyedeket tartalmazó frakció, a gél-

5. táblázat

Jódszámértékek (g I_2/100 *g anyag) a vizsgált gyanták frakciói esetében*

Gyantatípus	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A_1	84,9	84,8	85,3	86,7	87,0	88,7	—	—
A_2	64,4	75,3	78,7	86,6	107,0	—	—	—
A_3	55,5	68,1	83,1	94,2	101,1	—	—	—
B_1	72,0	78,7	80,6	83,1	—	—	—	—
B_2	68,6	70,2	71,0	85,4	89,3	89,3	—	—
B_3	67,4	69,4	64,2	69,3	58,3	71,5	74,9	78,9
C_1	66,4	65,5	66,4	78,0	75,1	75,1	—	—
C_2	55,9	66,8	70,7	74,2	74,3	70,1	81,2	—
C_3	72,1	74,3	81,1	82,6	84,8	89,7	—	—
D	82,5	86,2	—	—	—	—	—	—
E	63,6	58,3	70,4	83,5	84,6	86,1	—	—

6. táblázat

Hidroxilszámértékek (mg KOH/1 g anyag) *a vizsgált gyanták frakciói esetében*

Gyantatípus	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
A_1	38,8	68,0	42,0	40,7	46,3	50,7	—	—
A_2	40,0	58,0	53,7	43,4	67,7	—	—	—
A_3	38,0	36,1	39,9	43,3	64,8	—	—	—
B_1	63,5	47,2	61,3	58,3	66,3	77,0	—	—
B_2	47,9	56,1	49,3	50,6	50,2	52,9	—	—
B_3	—	—	52,4	34,9	37,9	33,0	40,3	196,0
C_1	58,2	64,5	57,0	65,8	63,9	80,4	—	—
C_2	—	—	42,7	33,5	36,3	54,4	—	—
C_3	49,5	43,7	54,0	52,2	47,3	56,0	—	—
D	38,1	37,0	39,7	36,6	38,3	44,2	—	—
E	—	—	51,7	58,1	64,2	78,3	—	—

7. táblázat

A jellemző viszkozitások és kumulatív frakciósúlyok adatai
(A *-gal jelölt számok extrapolálás eredményeit reprezentálják. A °-val jelölt adat az első frakció *részben oldódó* mennyiségének jellemző viszkozitása)

Gyantatípus		VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I
A_1	$[\eta]$ ml/g			3,07	4,14	4,61	5,58	9,00	10,34
	Kumulatív fr. súly	—	—	0,1104	0,2401	0,3986	0,6043	0,7841	1,0000
A_2	$[\eta]$ ml/g	—	—	—	3,03	4,60	6,00	8,82	13,31
	Kumulatív fr. súly	—	—	—	0,1441	0,3234	0,4871	0,7263	1,0000
A_3	$[\eta]$ ml/g	—	—	—	2,84	3,90	6,04	8,47	24,65
	Kumulatív fr. súly	—	—	—	0,0809	0,2144	0,3579	0,6301	1,0000
B_1	$[\eta]$ ml/g	2,79	3,10	3,89	4,57	4,76	6,25	6,27	8,41
	Kumulatív fr. súly	0,0323	0,0560	0,1864	0,2821	0,6121	0,7145	0,8646	1,0000
B_2	$[\eta]$ ml/g	3,51	4,60	4,57	6,10	8,48	8,96	12,07	18,78
	Kumulatív fr. súly	0,1326	0,1843	0,2946	0,3934	0,4761	0,6351	0,7709	1,0000
B_3	$[\eta]$ ml/g	3,48	5,06	8,42	11,39	16,99	25,38	26,27	36,11°
	Kumulatív fr. súly	0,1234	0,2258	0,3672	0,5179	0,6027	0,7881	0,9010	1,0000
C_1	$[\eta]$ ml/g	—	—	3,00	3,84	4,23	4,52	5,61	7,20
	Kumulatív fr. súly	—	—	0,0705	0,1525	0,3288	0,5513	0,8602	1,0000
C_2	$[\eta]$ ml/g	—	2,32	2,83	3,45	5,60	7,20	9,12	19,05*
	Kumulatív fr. súly	—	0,0334	0,0971	0,2399	0,4099	0,5298	0,7163	1,0000
C_3	$[\eta]$ ml/g	1,34	2,60	4,63	7,40	10,37	14,17	20,77	79,43*
	Kumulatív fr. súly	0,0662	0,1637	0,2783	0,4455	0,5868	0,6580	0,9860	1,0000
$A_{2/1}$	$[\eta]$ ml/g	—	—	—	3,71	7,38	15,18	20,82	29,03
	Kumulatív fr. súly	—	—	—	0,0700	0,2297	0,3267	0,4794	1,0000
D	$[\eta]$ ml/g	—	3,34	3,57	4,39	4,67	4,72	4,94	5,10
	Kumulatív fr. súly	—	0,1354	0,3341	0,5718	0,6709	0,7776	0,9115	1,0000

állapotba való átmenet következtében, minden oldószerben oldhatatlanná válik.

h) Az előzőekben ismertett módon kiszámítottuk a Tung-féle egyenletben szereplő *a* és *b* paramétereket[10], melyek számértékeit a 8. táblázatban foglaltuk össze.

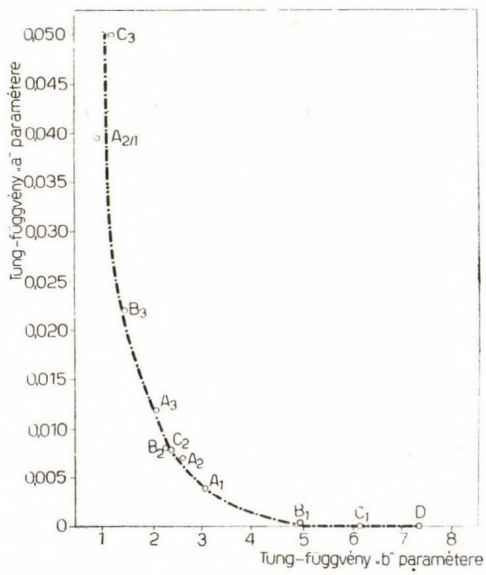
8. táblázat

A vizsgált gyanták jellemző viszkozitásából és frakcióeloszlásából számolt a *és* b *paraméterek számértékei*

Gyantatípus	$[\eta]$	*a*	*b*
A_1	6,81	0,00388	3,078
A_2	8,39	0,00710	2,613
A_3	13,55	0,01180	2,053
B_1	4,98	0,00023	4,933
B_2	7,55	0,0081	2,234
B_3	11,24	0,0293	1,277
C_1	4,75	0,000058	6,100
C_2	8,34	0,0078	2,376
C_3	11,95	0,0499	1,214
D	4,86	0,000022	7,366
$A_{2/1}$	13,31	0,0396	0,938

Az *a* és *b* paramétereket joggal „eloszlási paramétereknek" is nevezhetjük, mivel már az *a* és *b* számértékei jellemző különbségeket mutatnak ott is, ahol a frakcionálatlan alapgyanták jellemző viszkozitása egymástól alig tér el. A mondottak megvilágítása érdekében célszerű a táblázatban az $A_{2/1}$ $[\eta]$, *a* és *b* értékeit az A_3 megfelelő értékeivel, a B_1, C_1 és D adatait egymással, valamint a B_3 és C_3 adatait egymással összehasonlítani.

Az *a* és *b* paramétereket az 5. ábrán egymás függvényében is feltüntettük. A görbéből látható,

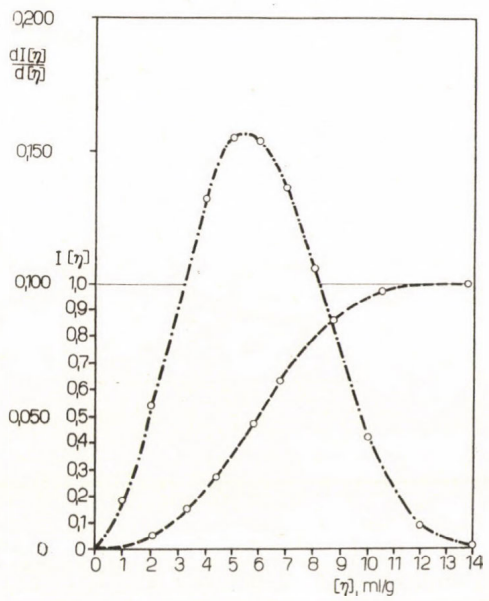


5. ábra
Az eloszlási paraméterek, *a* és *b* egymás függvényében

hogy a négy gyantatípus esetében (*A*, *B*, *C*, *D*) a nagy *b* értékekhez kis *a* értékek tartoznak, a nagy *a* értékek pedig kis *b* értékekkel párosulnak a Tung-féle exponenciális függvényben. Feltűnő, hogy

míg az *A* típus csoportjának tagjai egymáshoz közel esnek, a *B* típus egyedei jóval szélesebb területen helyezkednek el, míg a *C* típus csoportjába tartozó gyanták pontjai egymástól a legtávolabb vannak. Nyilvánvalóan következik az elmondottakból, hogy a gyártási idő megváltoztatása a *C* típusra volt a legnagyobb hatással, míg az *A* típusnál a legkisebb ilyen irányú effektus mutatható ki.

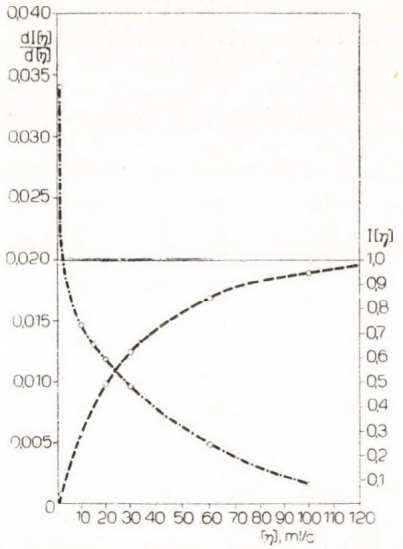
Az eredményeket jól szemlélteti a 6., 7. és 8. ábra, ahol az A_2, $A_{2/I}$ és *D* gyanták integrál- és differenciáleloszlási görbéit tüntettük fel.



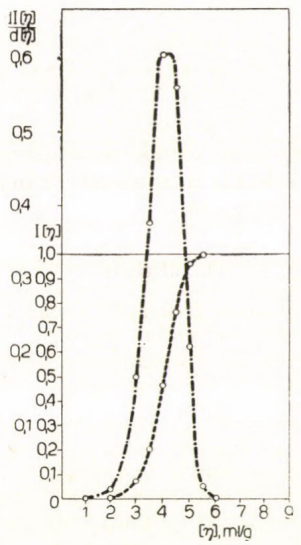
6. ábra
Az A_2 gyanta integrál- és differenciáleloszlási görbéi

Az A_2, $A_{2/I}$ és *D* gyanták eloszlási görbéinek megszerkesztéséhez használt egyenleteket — a számítás egyes lépéseit a rövidség kedvéért mellőzve — a 9. táblázatban összefoglalva adjuk meg.

Meg kell jegyeznünk, hogy az eloszlási görbék elsősorban szerkezeti kérdések megválaszolásához nyújthatnak nagy segítséget. Amennyiben a metodikát megfelelő mértékben sikerül leegyszerűsíteni és a mérések idejét csökkenteni, a gyanták minősítésére esetlegesen pedig a gyantagyártás ellenőrzésére alkalmas módszer fog rendelkezésünkre állni. Ebben az irányban biztató lépést jelentenek *Bobalek* és munkatársainak eddigi eredményei („jellemző viszkozitás meghatározása egy koncentráción")[5].



7. ábra
Az A_2 gyanta első frakciójának differenciál- és integráleloszlási görbéi



8. ábra
A *D* gyanta integrál- és differenciáleloszlási görbéi

i) A festékek és lakkok filmtechnikai tulajdonságainak vizsgálati eredményeit két táblázatban foglaltuk össze. A 10. táblázatban találhatók a

9. táblázat

Az eloszlási görbék szerkesztéséhez használt integrál- és differenciálegyenletek az A_2, $A_{2/I}$ és D gyanták esetében

$I[\eta] = 1 - \exp(-0{,}03957\,[\eta])^{0{,}938}$	$A_{2/I}$	$\frac{dI[\eta]}{d[\eta]} = \frac{0{,}03712}{e^{0{,}03957[\eta]^{0{,}9382}} \cdot [\eta]^{0{,}0618}}$
$I[\eta] = 1 - \exp(-0{,}0071\,[\eta])^{2{,}613}$	A_2	$\frac{dI[\eta]}{d[\eta]} = \frac{0{,}0186\,[\eta]^{1{,}6131}}{e^{0{,}0071[\eta]^{2{,}6131}}}$
$I[\eta] = 1 - \exp(-0{,}000022\,[\eta])^{7{,}366}$	*D*	$\frac{dI[\eta]}{d[\eta]} = \frac{0{,}00016\,[\eta]^{6{,}366}}{e^{0{,}000022[\eta]^{7{,}366}}}$

10. táblázat

Szintetikus lakkok filmtechnikai vizsgálatának eredményei

Gyantatípus	Száradási idő, óra		Clemen-kem., g	Erichsen-rug., mm
	por	teljes		
A_1	10,5	24	1000	8,5
A_2	10,0	24	1200	8,0
A_3	10,0	24	1300	7,6
B_1	7,0	25	600	8,7
B_2	7,0	23	800	8,2
B_3	6,5	22	900	7,3
C_2	11,5	23	750	7,2
C_3	6,5	21	1400	6,4

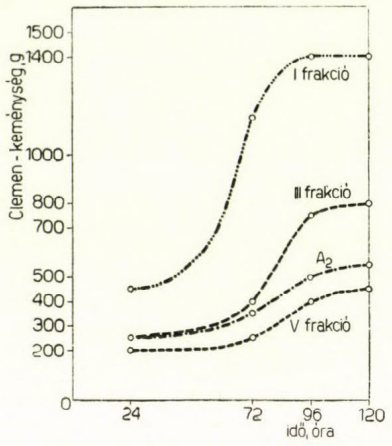
három frakcionálatlan *A* gyantából készült szintetikus lakkok vizsgálati eredményei, három *B* típusú és két *C* típusú gyanta lakkfilmjének vizsgálati adataival együtt. A porszáradás és teljes száradás ideje (óra), valamint a Clemen-keménység (g) és az Erichsen-rugalmasság (mm) adatai adnak összehasonlítási alapot a különböző gyártási idővel készült gyanták lakkfilmjének minőségi értékeléséhez. Az eredmények azt mutatják, hogy a polimerizációfok növekedése általában a száradási idő és az Erichsen-rugalmasság csökkenését, illetve a Clemen-keménység növekedését idézi elő, e számok azonban inkább a változás irányát jellemző értékeknek tekintendők.

11. táblázat

Az A_2 gyantából és annak frakcióiból készült szintetikus fehér zománc mechanikai sajátságai

	Száradási idő, óra		Clemen-kem., g				Erichsen rug., mm
	por	teljes	24^h	72^h	96^h	120^h	
A_2	9,5	22	250	350	500	550	6,8
I	3,8	18	450	1150	1400	1400	5,8
III	6,0	20	250	400	750	800	7,0
V	12,0	24	200	250	400	450	9,5

E megállapítást még jobban alátámasztják a 11. táblázat adatai. Egy közepes viszkozitású, A_2 típusú gyantából frakcionálással szétválasztott nagy, közepes és kis mólsúlyú frakciókból szintetikus fehér zománcot készítettünk, s mind e három frakció, mind pedig a frakcionálatlan alapgyanta festékfilmjének néhány sajátságát vizsgáltuk. A száradási idők, az Erichsen-rugalmasság és ütésállóság mellett, különös figyelemmel vizsgáltuk a Clemen-értékek változását, a festékek felkenésétől számított idő függvényében. A Clemen-értékek időbeli változását a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra
A Clemen-keménység változása az idő függvényében az A_2 gyanta frakcióinál

Az említetteken túlmenően azt is megvizsgáltuk, hogy a gyantagyártás során a gyártás különböző időpontjában vett gyantamintákból készült szintetikus fehér zománcok filmjének tulajdonságai milyen természetű változást mutatnak. Az idevonatkozó adatainkat a 12. táblázat tartalmazza.

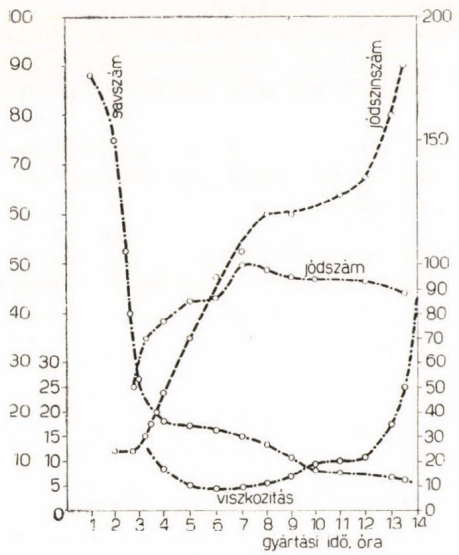
k) A gyantagyártás során lejátszódó folyamatok elvi értelmezéséhez kívántunk adatokat szolgáltatni, amikor meghatároztuk az óránként vett mintából álló sorozat egyes tagjainak frakcióeloszlását a főzési idő függvényében. Adataink értékeléséhez felhasználtuk a jódszám, viszkozitás, jódszínszám időbeli változását is, melyek grafikus ábrázolása a 10. ábrán látható. A frakcióeloszlás időbeli változását mutatja a 11. ábra.

Megállapítható, hogy a vizsgált esetnek megfelelő körülmények mellett a gyártás 5. és 7. órája

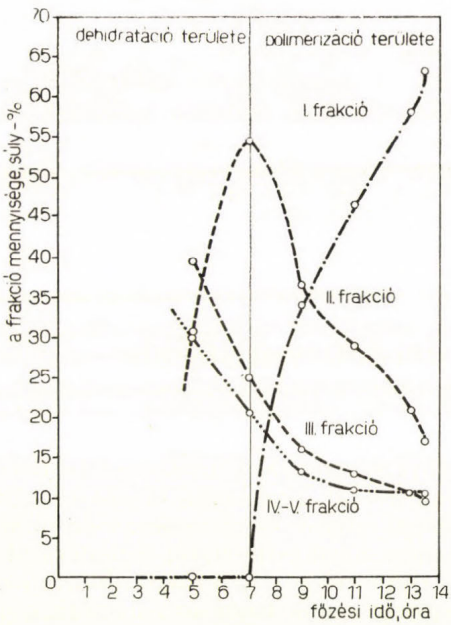
12. táblázat

Egy A_2 típusú gyanta főzési sorozatmintáiból készített szintetikus fehér zománcok filmjének vizsgálati adatai

A minta száma:		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Száradási idő	por	13^{30}	12^{30}	11^{30}	10^{30}	9	8^{30}	8	8^{30}	9	10
	telj.	25	22	19^{30}	18^{30}	18	18	18	18^{30}	19	20
Kifolyási idő, s		75,0	73,2	73,0	88,2	93,0	115,8	132,6	171,6	224,4	313,2
Fedőképesség, g/m²		202,5	164,1	132,0	128,8	118,7	106,2	102,0	94,3	94,6	—
Clemen-érték, g		800	850	900	950	1000	1100	1200	1300	1300	1300
Erichsen rug., mm		—	8,7	—	8,7	8,2	8,3	—	8,4	—	8,4
Ütésállóság, cm		60	55	—	55	50	50	55	55	60	60
Fényesség		7,9	7,9	8,0	8,1	—	8,2	8,3	8,5	8,5	—
Fehérség		69,5	—	69,5	69,5	69,5	70,4	73,0	—	73,5	—



10. ábra
A viszkozitás, jódszám és jódszínszám változása a gyártási idő függvényében egy A_2 gyantánál



11. ábra
A különböző frakciók mennyiségének változása a gyártási idő függvényében egy A_2 típusú gyantánál

között az első frakció mennyisége 0, a második frakció mennyisége egy maximumpontig nő, melyet a 7. órában ér el. Itt kezdődik az első frakció mennyiségének intenzív növekedése, amit innen a második frakció mennyiségének közel azonos mérvű csökkenése kísér. A harmadik frakció mennyisége már a főzés idejének 5. órájában meredeken csökken, s a görbe lefutása az idők folyamán egyre laposabbá válik.

Az eredmények tehát arra mutatnak, hogy a főzés megfelelő időpontban történő megszakításával tetszés szerinti, optimális frakciómegoszlással rendelkező gyanta állítható elő. A gyantafőzés optimális viszonyainak ellenőrzésére a frakciómegoszlás változásának követését lehetővé tevő módszer kiválóan alkalmas.

A mérési eredmények értékelése

Az 5. pontban ismertetett adatokból az alábbi következtetések levonása lehetséges:

a) Alkidgyanták acetonos oldatában az első zavarosodási pont eléréséhez szükséges koagulátor mennyisége az oldatkoncentráció növekedésével állandó hőmérsékleten párhuzamosan nő. A hőfok növelése az első zavarosodási pont eléréséhez szükséges koagulátor mennyiségét növeli.

b) Alkidok gyártási idejének növelése — egy adott érték fölött — minden esetben az első frakció képződésének kedvez.

g) Alkidgyanták jellemző viszkozitása a módosított Ubbelohde-féle hígításos viszkoziméterben, benzolos oldatban jó pontossággal mérhető. A 2—6 g koncentrációintervallumon belül az $\frac{\eta_{sp.}}{c}$ és c között lineáris összefüggés érvényes.

h) A Tung-féle összefüggés alapján számított a és b eloszlási paraméterek jól alkalmazhatók azonos típusú, de különböző gyártási körülmények között készült gyanták összehasonlítására.

i) Az egymás után leváló frakciók sorrendjében a porszáraz állapot és a teljes száradását eléréséhez szükséges idő növekszik. Az első frakcióból készült szintetikus fehér zománc gyorsabb száradása, annak tömörebb — nagy molekulákat tartalmazó — szerkezetével indokolható.

A szintetikus fehér zománcok Clemen-keménysége az egyes gyantafrakciók jellemző viszkozitásának növekedtével nő.

Az Erichsen-rugalmasság a legkisebb mólsúlyú egyedeket tartalmazó frakcióból készült szintetikus fehér zománc esetében a legnagyobb.

k) A gyártási idő egy adott pontjában, a közepes mólsúlyú egyedeket tartalmazó második frakció mennyiségének növekedése a kisebb mólsúlyú egyedeket tartalmazó frakció mennyiségének a csökkenésével párhuzamosan történik. Az első frakció képződése, melynek kicsi a száradási ideje és nagy a Clemen-értéke, a gyártás során a közepes mólsúlyú egyedek kapcsolódása révén jön létre. Az utolsó frakciót alkotó kis mólsúlyú részek mennyisége a gyártás során erőteljesen csökken, s a gyártás utolsó óráiban a mennyiségi görbe exponenciális kifutást mutat.

A sorozat egyes tagjainak frakcióeloszlására, illetve a mintákból készült szintetikus zománcok tulajdonságaira vonatkozó adatok összehasonlítása alapján az alábbi feltevések látszanak indokoltnak:

Mind a porszáraz állapot, mind pedig a teljes átszáradás eléréséhez minimális idő szükséges a 7. mintánál, ahol a frakciók közel egyenletes megoszlást mutatnak.

A szintetikus fehér zománcok fedőképessége a második, illetve az első frakció mennyiségének növekedtével monoton nő.

A vizsgált fehér zománcok Clemen-értékei a második, illetve az első frakció mennyiségének növekedtével monoton nőnek.

A szintetikus fehér zománcok fényessége a második, illetve az első frakció mennyiségének növekedésével párhuzamosan, enyhén növekvő tendenciát mutat.

Az itt közölt adatokon, eredményeken túlmenően, vizsgálni kívánjuk azokat a lehetőségeket, melyek segítségével az első zavarosodási pont koncentrációfüggése a különböző oldószer/lecsapószer rendszerekben, matematikai alapon függvényszerűen megfogalmazható. Tervezzük azonkívül — lakkműgyanták esetében — a leválasztáshoz használt koagulátor mennyisége és a gélfázisban levált gyanta mennyisége közötti függvényszerű kapcsolat mélyebb tanulmányozását. A jellemző viszkozitások adataiból számolt eloszlási görbéket, a Z átlagmólsúly meghatározásával, a mólsúlyeloszlási görbék alakjára kívánjuk hozni.

A laboratóriumi mérések pontos és szakszerű elvégzése *Gál Teréz* technikus érdeme, odaadó munkája nagyban hozzájárult a jelen munka elkészültéhez.

A TVK Lakkfesték és Műgyantagyár vezetősége eddigi munkámat mindenben támogatta, az ezért járó köszönetet itt kívánom leróni.

Összefoglalás

Részletesen tanulmányoztuk az aceton/vízrendszerben alkidgyanták viselkedését. Megállapítottuk, hogy a különböző gyártási idővel készült alkidok jellemző frakcióeloszlással bírnak. Alkidok gyártása során vett sorozatminták frakcióeloszlásának gyorsabb meghatározására új módszert alkalmaztunk.

A minták frakcióeloszlásának összehasonlítása azt mutatta, hogy az első frakció képződése a rendszerben csak akkor indul meg, ha a második frakció mennyisége a maximumot elérte. A frakciókból készült szintetikus zománcok Clemen-keménysége csökken, az Erichsen-rugalmasság és a száradási idő nő, ha a frakció jellemző viszkozitása csökken.

Angaben zu der Strukturforschung der Alkydharze. *J. Iványi*

Es wurde die Aufführung der Alkydharze in dem System Azeton/Wasser tiefgehend studiert. Wir haben festgestellt, daß die mit verschiedener Produktionszeiten hergestellten Alkyde eine charakteristische Verteilung an Fraktionen haben. Zur schnelleren Bestimmung der Fraktionsverteilung der Serienproben, die während einer Fabrikationsprozesses genommen worden sind, haben wir eine neue Methode angewandt. Ein Vergleich der Fraktionsverteilung der einzelnen Proben zeigte darauf, daß die Entstehung der ersten Fraktion beginnt nur dann, wenn die Menge der zweiten Fraktion schon ein Maximawert erreicht hat. Die Härte nach Clemen abnimmt, die Elastizität nach Erichsen bzw. die Zeit der Trocknung zunimmt bei den Filmen der aus den einzelnen Fraktionen hergestellten syntetischen Emails, wenn die »Grenzviskositätszahl« der einzelnen Harzfraktionen eine Abnahme aufweist.

Tiszaszederkény, Tiszai Vegyikombinát, Lakkfesték és Műgyantagyár, Kutatócsoport.

Érkezett: 1963. IV. 9.

„Kettős pufferolású" papírelektroforézis

DÉVÉNYI TIBOR

A papírelektroforetikus módszerek jelentős szerepet töltenek be fehérjék aminosav-sorrendjének meghatározásában. Viszonylag egyszerűbb aminosav- és peptidkeverékek elválasztására gyors lehetőséget nyújt a leszálló papírelektroforézis[1]. Bonyolultabb összetételű rendszerek frakcionálására a horizontális elektroforetikus módszerek valamelyik típusát kell alkalmaznunk[2–4]. Utóbbiak nem nyújtanak azonban lehetőséget a bázikus és savanyú komponensek *egyidejű*, nagy felbontású szétválasztására. Ha ugyanis az aminosav vagy peptidkeveréket 5 p_H-jú pufferben frakcionáljuk, jól szétválnak a savanyú komponensek. Ha viszont az elektroforézist 6,5 p_H-nál végezzük, jól szétválnak a bázikusok — a savanyú komponensek azonban együtt maradnak. Ennek megfelelően 5 p_H-jú pufferben jól elválasztható egymástól glutaminsav, aszparaginsav és ciszteinsav de nem válnak szét élesen a bázikusok (lizin, arginin és hisztidin). 6,5 p_H-jú pufferben a helyzet fordított: jól elválik egymástól a három bázikus aminosav, de együtt maradnak a savanyúak. Ez a tény nagyon megnehezíti a nagy tagszámú peptidek savas hidrolizátumainak azonosítását. A „hagyományos", butanolos kromatográfiával kombinált elektroforetikus módszerek alkalmazása esetében általában két analízisre van szükség: 5 p_H-jú pufferben végzett elektroforézis mellett célszerű 6,5 p_H-jú pufferben is kísérletet végezni a bázikusok azonosítása céljából. Erre azonban a strukturanalízis során nem minden esetben nyílik lehetőség. Többnyire ugyanis az egyes analizálandó frakciókból mindössze néhány tized mg áll rendelkezésünkre. Fontosnak látszott azért olyan módszert bevezetni, melynek segítségével savanyú és bázikus komponensek szétválasztása egyidejűleg oldható meg, s amely ezáltal aminosavak azonosítására, peptidkeverékek mikropreparálására és „fingerprintelésére" (azaz enzimatikus hidrolizátumok kétdimenziós, kromatográfiával kombinált elektroforézisére) is alkalmas.

[1] *O. Mikes:* Coll. Czechoslow. Chem. Commun., *22.* 831. 1917.

[2] *G. Werner* und *O. Westphal:* Angew. Chem., *67.* 251. 1955.

[3] *I. Smith:* Chromatographic and Electrophoretic Techniques, Vol. II. Zone electrophoresis, 1960. Heinemann Medical Books Ltd.

[4] *Dévényi T.* és *Gergely J.:* Aminosavak, peptidek, fehérjék (gyakorlati kézikönyv). 1963. Medicina.

Kísérleti rész

Elektroforetikus berendezés : Kísérleteinkhez laboratóriumunkban konstruált négy hűtőlapos, középfeszültségű, horizontális berendezést alkalmaztunk (27—30 V/cm). A hűtőlapok mérete 40 × 40 cm, a hűtőfolyadék hőmérséklete 5—7 C°. A kísérleteket Whatman 3 papíron végeztük.

5 p_H-*jú puffer készítése :* 10 ml piridint és 10 ml jégecetet desztillált vízzel 1000 ml-re hígítunk.

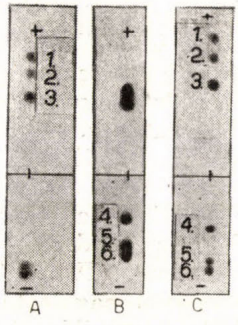
6,5 p_H-*jú puffer készítése:* 10 ml piridint és 10 ml jégecetet desztillált vízzel 1 000 ml-re hígítunk,

Butanolrendszer papírkromatográfiához : Butanol : jégecet : víz arány 120 : 30 : 50 (homogén oldat).

Ninhidrinoldat : 0,5% ninhidrin 1% ecetsavat tartalmazó acetonban oldva. Előhívás céljából az elektroforeogramokat fenti oldatban áthúzzuk és levegőn szárítjuk.

Kísérleti eredmények

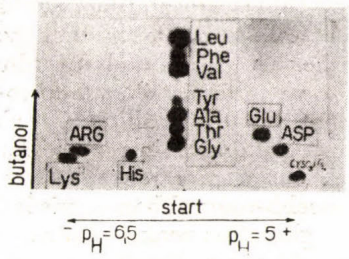
A „hagyományos" papírelektroforetikus kísérlet előkészítéséhez a papírt — a startpont vagy startvonal bejelölése után — a célszerűen megválasztott pufferrel átitatjuk, majd tiszta szűrőpapír között gondosan leitatjuk. Ezt követően helyezzük az elektroforetikus berendezés hűtőlapjára, ahol a frakcionálandó anyagot felcseppentjük. Savanyú komponensek szétválasztására 5 p_H-jú puffert (1. ábra, *A* csík), a bázikusok szét-



1. ábra
Savanyú és bázikus aminosavak papírelektroforézise
A = p_H = 5, puffer
B = p_H = 6,5, puffer
C = „kettős pufferolású" elektroforézis (anódtérben p_H = 5, katódtérben p_H = 6,5)
1. $CySO_3H$, 2. Asp, 3. Glu, 4. His, 5. Arg, 6. Lys

választására pedig 6,5 p_H-jú puffert alkalmazunk (1. ábra, *B* csík).

Új módszerünk lényege az, hogy a papírt — a startvonal két oldalán — elektroforézis előtt kétféle pufferral itatjuk át. Ennek megfelelően természetesen az elektródedényekbe is kétféle puffert helyezünk: a katódtérbe 6,5 p_H-jú puffert (a bázikusok szétválasztására), az anódtérbe pedig 5 p_H-jú puffert (a savanyúak frakcionálására). A startvonaltól a katódtér felé eső szűrőpapír-területet a 6,5 p_H-jú pufferral itatjuk át. A puffer feleslegének tiszta szűrőpapírral való eltávolítása után a papírnak az anódtér felé eső területét az 5 p_H-jú pufferral nedvesítjük meg. Leitatás után helyezzük a hűtőlapra és cseppentjük fel a frakcionálandó anyagot. A két puffer egyidejű alkalmazásával — mint az 1. ábra *C* csíkjából láthatjuk — biztosíthatjuk a savanyú és bázikus komponensek egyidejű szétválását. A neutrális komponensek nem mosódnak el a két puffer határvonalán (vö. 2. ábra). A startvonalat természetesen nem kell



2. ábra
„Kettős pufferolású", kromatográfiával kombinált papírelektroforézis
Elektroforézis: 27 V/cm, 90 perc, anódtérben p_H = 5, katódtérben p_H = 6,5
Kromatográfia: butanol—ecetsav—víz, felszálló, 16 óra

feltétlenül a papír középvonalára elhelyezni, azt szükség szerint az anód vagy katód felé közelíthetjük. Ügyelni kell azonban arra, hogy a két puffer határvonala mindenképpen egybeessék a startvonallal. Ellenkező esetben ugyanis vagy a bázikus vagy a savanyú komponensek szétválása tökéletlen marad.

A „kettős pufferolású" elektroforézis — felszálló butanolos kromatográfiával kombinálva — igen jó lehetőséget nyújt bonyolult aminosavkeverékek azonosítására is, hiszen az egyébként együtt vándorló komponensek (glutaminsav—treonin, glicin—aszparaginsav, lizin—arginin—hisztidin) a jó felbontású elektroforézis alkalmazásával egy analízis segítségével elkülönülnek (2. ábra).

Összefoglalás

Kétféle puffer egyidejű alkalmazásával („kettős pufferolású" papírelektroforézis) savanyú és bázikus aminosavak, illetve peptidek jó felbontással választhatók szét elektroforézis segítségével.

„Double-buffered" paper electrophoresis. *T. Dévényi*

Using contemporarily buffers p_H 5 (in the anodic side) and p_H 6,5 (in the cathodic side) acidic and basic components can be separated quickly by paper electrophoresis.

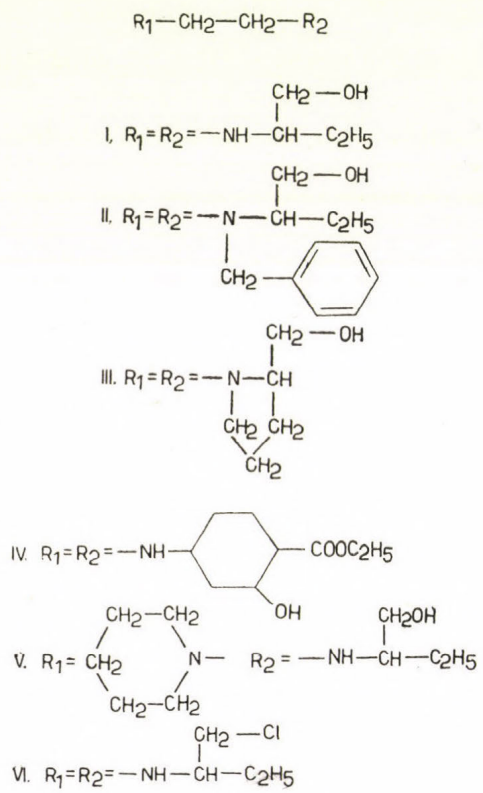
Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Biokémiai Intézete.

Érkezett: 1964. IV. 24.

Etilén-diamin-származékok előállítása

ECSERY ZOLTÁN, MÜLLER MIKLÓSNÉ és KÓSA ILDIKÓ

1961-ben megjelent közlemények szerint egyes etilén-diamin-származékoknak — különösen az (+) N,N′-bisz-(1-hidroxi-butil-2)-etilén-diaminnak (I) — tuberkulosztatikus hatásuk van[1]. Az I vegyület etilén-dihalogenidnek vagy diszulfonsav-észternek és 2-amino-butanolnak a melegítésével, illetve glioxálból, 2-amino-butanolból és nátrium-bór-hidridből állították elő[1]. Etilén-dihalogenid és primer amin reakciójánál azonban melléktermékként a mólaránytól függően mindig keletkezik kisebb-nagyobb mennyiségű piperazin-származék. A glioxálos reakció hátránya pedig az, hogy a hozzá szükséges glioxál nem stabil vegyület, előállítása körülményes.



Ezek a hátrányok tették indokolttá, hogy új eljárást dolgozzunk ki I előállítására. Ehhez 1,2-diklór-etánból és 2-benzil-amino-butanolból indultunk ki.

A 2-benzil-amino-butanolt *Stoll* és munkatársai a 2-benzil-amino-vajsav Bouveault—Blanc-szerinti redukciójával[2], illetve a 2-(benzal-amino)-butanol katalitikus hidrogénezésével állították elő[3]. Nekünk sikerült a reduktív alkilezést alkoholos oldatban benzaldehidből és 2-amino-butanolból kiindulva egy lépésben 82%-os kitermeléssel elvégezni. Előállítottuk a 2-benzil-amino-butanolt a 2-(benzál-amino)-butanol[3] trietil-ammónium-formiátos redukciójával is, de ez rosszabb eredményt adott.

A benzil-amino-butanolból és 1,2-diklór-etánból 80%-os kitermeléssel keletkezett az N,N′-dibenzil-N,N′-bisz(1-hidroxi-butil-2)-etilén-diamin (II), melyből az I előállítása a benzilcsoport lehidrálásával csaknem 100%-os volt.

Egy másik, inkább csak elvi jelentőségű úton is előállítottuk az I vegyületet. Oxálsavat, illetve oxálsav-dietil-észtert 2-amino-butanollal melegítve oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid)-ot állítottunk elő, és ezt $LiAlH_4$-del I vegyületté redukáltuk. Az oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid) a $LiAlH_4$-es redukciókhoz legtöbbször használt oldószerekben igen rosszul oldódik, ezért a redukciót dioxános oldatban 100 C°-on hajtottuk végre.

Továbbiakban még előállítottunk néhány etilén-diamin-származékot, melyek egy része ismert vegyület, azzal a céllal, hogy megvizsgáljuk van-e tuberkulosztatikus hatásuk. Diklór-etánt 2-hidroximetil-pirrolidinnel[4] reagáltatva etilén-N,N′-di-(2-hidroximetil-pirrolidin)-t állítottunk elő (III). Dibróm-etán és p-amino-szalicilsav-etilészter[5] melegítésével N,N′-bisz-(3-hidroxi-4-karbetoxifenil)-etilén-diamint kaptunk (IV). 1,3-klór-bróm-propán és 2-amino-butanol reagáltatásával N,N′-bisz-(1-hidroxi-butil-2)-1,3-propilén-diaminhoz jutottunk (VIII). Ha 1,2-dibróm-propánt reagáltattunk 2-amino-butanollal az előzőkhöz hasonló körülmények között, akkor a reakcióelegyből nem tudtunk propilén-diamin-származékot elkülöníteni. 2-Piperidino-etil-kloridból és 2-amino-butanolból 2-(2′-piperidino-etil)-amino-butanolt nyertünk (V). I vegyületet tionil-kloriddal klórozva az N,N′-bisz-(1-klór-butil-2)-etilén-diamint állítottunk elő (VI). Mezo-(I) vegyületet[1] ecetsavanhidriddel melegítve a tetraacetilszármazékot kaptuk meg (VII). A (+) és (—) I acetilezésével nem tudtunk kristályos terméket nyerni.

A 2-amino-butanol-származékok előállításánál optikailag tiszta (+) vagy (—)-amino-butanolt használtunk, mert a racem vegyület használata esetében 3 izomer egyidejű keletkezésére van lehetőség, ami a termék izolálását és tisztítását komplikálta volna.

Az előállított vegyületek I kivételével in vitro nem rendelkeztek tuberkulosztatikus hatással.

[1] *P. G. Wilkinson, R. G. Shepherd, J. P. Thomas* and *C. Baughn :* J. Amer. Chem. Soc., *83.* 2212. 1961.
J. P. Thomas, C. O. Baughn, P. G. Wilkinson and *R. G. Shepherd :* Amer. Rev. Respir. Dis., *83.* 891. 1961.
E. Freerksen und *M. Rosenfeld :* Arzneimittelforschung, *12.* 359. 1962.

[2] *A. Stoll, J. Peyer, A. Hofmann :* Helv. Chim. Acta, *26.* 929. 1943.

[3] *M. Freifelder, M. B. Moore, M. R. Vernsten* and *G. R. Stone :* J. Amer. Chem. Soc., *80.* 4320. 1958.

[4] 2.708.194. sz. amerikai (U. S.) szabadalom.

[5] *T. Kaku, Y. Kase, T. Sakuma :* J. Pharm. Soc. Japan, *75.* 531. 1953.

Kísérleti rész

2-Benzilamino-butanol

50,74 g (+)-2-amino-butanolt feloldottunk 190 ml absz. etanolban, 60,5 g benzaldehidet, majd 40 g Raney-nikkel katalizátort adtunk hozzá, és szobahőfokon 18 órán át hidrogéneztük. Ez alatt az idő alatt 12,900 n ml hidrogén fogyott el (számított 12,770 ml). A katalizátort kiszűrtük, és a szüredéket bepároltuk. A maradék 95,96 g olajos kristály.

A nyersterméket 1200 ml petroléterből szénnel derítve átkristályosítottuk: 76,9 g, op. 75°.

Analízis ($C_{11}H_{17}NO$):
Számított N: 8,6%
Talált N: 8,8%

$[\alpha]_D^{20} = +23{,}3°$ (etanol, $c = 3{,}0$)

A balra forgató izomert (—) 2-amino-butanolból hasonlóan állítottuk elő, op. 75°,

$[\alpha]_D^{20} = -24{,}2°$ (etanol, $c = 3{,}0$)

2-Benzilamino-butanol előállítása 2-(benzal-amino)-butanol trietil-ammónium-formiátos redukciójával

11,48 g nyers 2-(benzal-amino)-butanolt és 23,5 g trietil-ammónium-formiátot (80%-os hangyasavhoz trietil-aminbázist csepegtettünk, és az elegyet vákuumban bepároltuk) desztillációra szerelt lombikban melegítettünk. Lassú desztilláció észlelhető. Ezután 2 órán át 140—160 C°-on melegítettük a reakciókeveréket, majd lehűtöttük és 20 ml vízbe öntöttük. A keletkező két fázist elválasztottuk, és a vizes részt 3×15 ml benzollal kivonatoltuk. A benzolos részt egyesítettük az elválasztott olajjal, és 18 ml konc. sósav hozzáadása után addig melegítettük, míg a benzol ledesztillált róla. Utána vákuumban szárazra pároltuk. A maradék 9,34 g, részben kristályos.

Ezt 23 ml absz. etanolban oldottuk, szénnel derítettük, és 138 ml etil-acetátot adtunk hozzá. A kivált kristályokat szűrtük, etil-acetáttal mostuk és szárítottuk. 4,68 g klórhidrátot kaptunk, op. 125°. A klórhidrátból felszabadított bázis olvadáspontja 58—59°.

Analízis:
Számított N: 8,6%
Talált N: 8,7%

N,N′-dibenzil-N,N′-bisz(1-hidroxi-butil-2)-etilén-diamin-diklórhidrát (II)

7,2 g (+)-2-benzilamino-butanolt és 1,33 g 1,2-diklór-etánt 3 órán át melegítettünk 150—160 C°-on. Majd lehűtöttük az elegyet és 3,5 ml 40%-os nátronlúgot adtunk hozzá. Ezután benzolt öntöttünk az elegyhez, és az elváló vizes részt háromszor kiráztuk benzollal. A benzolos oldatokat egyesítettük és K_2CO_3-on megszárítottuk, majd a benzolt ledesztilláltuk. A maradék 7,9 g. Ezt melegen feloldottuk benzinben, majd 10—15 órát hagytuk állni 0 C°-on. A kivált kristályokat szűrtük, benzinnel mostuk, szárítottuk. 3,89 g benzilamino-butanol, op. 73—75°.

Az anyalúgot szárazra pároltuk (4,0 g). A maradékot 4 ml sósavas etanolban feloldottuk, két részletben 92 ml etil-acetátot adtunk hozzá és 0°-on 24 órát kristályosítottuk. A kivált kristályokat szűrtük, etil-acetáttal mostuk: 3,38 g, op. 201—205°. Etanol—etil-acetátból (1 : 4) átkristályosítva op. 205—206°.

Analízis ($C_{24}H_{36}N_2O_2 \cdot 2\,HCl$):
Számított : C: 59,5%, H: 9,10% N: 6,7%, Cl: 17%
Talált : C: 59,8%, H: 9,25%, N: 6,8%, Cl: 16,9%

$[\alpha]_D^{20} = +7{,}6°$ (víz, $c = 3{,}0$)

A (—) izomert hasonlóan állítottuk elő.

$[\alpha]_D^{20} = -7{,}5°$ (víz, $c = 3{,}0$)

N,N′-bisz(1-hidroxibutil-2-)etilén-diamin előállítása II vegyületből katalitikus hidrogénezésével

0,5 g (+) II vegyületet feloldottunk 75 ml alkoholban, 0,05 g 10% Pd-tartalmú csontszenes palládium katalizátort adtunk hozzá és hidrogéneztük. 20 perc alatt 50 n ml hidrogén fogyott. A katalizátort szűrtük, a szüredéket beszűkítettük és 0 C°-on hagytuk állni 3 órát. A kivált kristályokat szűrtük, absz. alkohollal fedtük: 0,26 g, op. 201—203°, autentikus (+) I vegyülettel nem ad depressziót.

$[\alpha]_D^{20} = +6{,}7°$ (víz, $c = 3{,}0$)

Oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid) előállítása oxálsav-dietilészterből és (+)-2-amino-butanolból

2,1 g (+)-2-amino-butanolt és 1,72 g oxálsav-dietilésztert forraltunk 30 ml 95%-os etanolban 2 órát. Lehűtve kristályok váltak ki. 15 órát hagytuk állni 0°-on, majd a kivált kristályokat szűrtük, etanollal mostuk, és szárítottuk: 2,0 g, op. 211°.

Kétszer átkristályosítottuk etanolból: op. 211—213°.

Analízis ($C_{10}H_{20}N_2O_4$):
Számított : C: 51,7%, H: 8,68%, N: 12,07%
Talált : C: 51,55%, H: 8,62%, N: 12,11%

$[\alpha]_D^{?} = -48°$ (etanol, $c = 0{,}5$)
(—)-2-amino-butanolból nyert termék:
$[\alpha]_D^{25} = +50°$ (etanol, $c = 0{,}5$)

Oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid) oxálsavból és 2-amino-butanolból

1,78 g (+)-2-amino-butanol és 1,26 g $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ vízfürdőn előállított ömledékét 150—160°-os olajfürdővel melegítettük 2 mm-es vákuumban 1 órát. Utána a reakciókeveréket 40 ml absz. alkoholban feloldottuk. Lehűtve a kivált kristályokat szűrtük, alkohollal mostuk és szárítottuk: 1,01 g, op. 210°. Az előző példa szerint készített anyaggal nem ad depressziót.

$[\alpha]_D^{20} = -49°$ (etanol, $c = 0{,}5$)

I *előállítása oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamidból)*

0,75 g lítium-alumínium-hidridet 20 ml vízmentes dioxánban szuszpendáltunk. 1 g (—)-oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid)-ot 90—100 C°-on feloldottunk 50 ml dioxánban, és ezen a hőfokon hozzáadagoltuk a szuszpenziót, és 3 órán át keverés közben visszacsepegő hűtővel forraltuk. Utána lehűtöttük, és óvatosan 5 ml vizet adtunk hozzá. A feleslegben alkalmazott $LiAlH_4$ elbontása után az elegyet felforraltuk, forrón szűrtük, a szüredéket vákuumban bepároltuk. A maradékot forró benzolban feloldottuk, szűrtük és a szüredéket vákuumban szárazra pároltuk. Ezt a maradékot vízmentes etanolban oldottuk és sósavas etanollal megsavanyítottuk. A kiváló kristályokat lehűlés után szűrtük, vízmentes etanollal mostuk és szárítottuk. 0,67 g, op. 201—203°.

$[\alpha]_D^{20} = +6{,}6°$ (etanol, $c = 3$)

Autentikus I-diklórhidráttal nem ad depressziót.

A (+)-oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid)-ból hasonlóképpen nyertük a (—) I vegyületet.

I *előállítása oxálsav-dietilészterből és 2-amino-butanolból az oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid) elkülönítése nélkül*

2,1 g (+)-2-amino-butanolt és 1,75 g oxálsav-dietilésztert egy órán át melegítettünk 100 ml vízmentes dioxánban visszacsepegő hűtővel 100°-on, majd keverés közben 1,5 g $LiAlH_4$ 40 ml absz. dioxános szuszpenzióját adtuk hozzá, és 4 órán át forraltuk az elegyet. Ezután az előző példában megadott módon feldolgozva 1,02 g I-diklórhidrátot kaptunk, op. 199—202°.

$[\alpha]_D^{20} = +6{,}7°$ (víz, $c = 3$)

Etilén-N,N′-di(2-hidroximetil-pirrolidin) (III)

14,65 g 2-hidroximetil-pirrolidin és 475 g 1,2-diklór-etánt 150—160°-ra melegítettünk visszacsepegő hűtővel. 145°-on heves reakció indult meg, mely pár percen belül alábbhagyott. Utána még egy órát melegítettük ezen a hőfokon. Lehűlve az elegy bekristályosodott. A kristályokat szűrőre vittük, és először absz. etanollal, majd acetonnal mostuk, szárítottuk: 5,62 g etilén-N,N′-di(2-hidroximetil-

* A közölt olvadáspontok nem korrigáltak.

-pirrolidin)-monoklórhidrát, op. 126—130°. Absz. alkoholból kétszer átkristályosítva az op. 132—134°.

Analízis ($C_{12}H_{24}N_2O_2$. HCl):
Számított : N: 10,57%, Cl^-: 13,4%
Talált : N: 10,51%, Cl^-: 13,14%

N,N′-Bisz(3-hidroxi-4-karbetoxifenil)-etilén-diamin (IV)

1,88 g 1,2-dibróm-etánt és 7,24 g p-amino-szalicilsav-etilésztert 5—6 órán át melegítettünk 120—130°-on. A p-amino-szalicilsav-etilészter először megolvadt, majd 2 óra múlva kristálykiválás indult meg, és az egész elegy bedermedt. Lehűlés után az elegyet 20 ml etanollal felforraltuk, és a keletkezett szuszpenziót 70 ml 20%-os szódaoldatba öntöttük. Barna csapadék vált ki, melyet szűrtünk és vízzel semlegesre mostuk, majd szárítottuk: 7,0 g, 100°-on zsugorodik, 105—110°-on olvad.

Az anyagot 56 ml absz. alkoholban forrón feloldottuk. Lehűlés után a kristályokat szűrtük, alkohollal mostuk és szárítottuk: 1,29 g, op. 162—171°. Ezt acetonban oldva szeneztük, vízzel kicsaptuk. Ezt a tisztítást kétszer megismételve az op. 177—178°-ra emelkedett.

Analízis ($C_{20}H_{26}N_2O_6$):
Számított : C: 61,9%, H: 6,65%, N: 7,20%
Talált : C: 62,0%, H: 6,5 %, N: 7,41%

N,N′-Bisz(1-hidroxibutil-2)-1,3-propilén-diamin-diklórhidrát (VIII)

6 g 1,3-klór-bróm-propánt és 13,48 g (—)-2-amino-butanolt egy órán át 160°-on melegítettük. Lehűlés után 7,6 ml 40 térf.-%-os nátronlúgot adtunk hozzá, és 10°-on hagytuk állni 2 órát. A kivált sót szűrtük. Kloroformmal mostuk. A kloroformos részt elválasztottuk a víztől, és vízmentes kálium-karbonáton megszárítottuk. A kloroformot vákuumban ledesztilláltuk, majd további vákuumdesztillációval 5,0 g (—) 2-amino-butanolt regeneráltunk. A desztillációs maradékot (8,44 g) 8,4 ml absz. etanolban oldottuk, sósavas absz. etanollal megsavanyítottuk, és a kivált kristályokat szűrtük, absz. etanollal mostuk: 7,55 g diklórhidrát, op. 121—124°.

Absz. etanolból háromszor átkristályosítva 5,03 g, op. 155—156°.

Analízis ($C_{11}H_{26}N_2O_2$. 2 HCl):
Számított: C: 45,4%, H: 9,63%, N: 9,62%, Cl: 24,38%
Talált: C: 45,3%, H: 9,71%, N: 9,46%, Cl: 24,5%
$[\alpha]_D^{20} = -3,3°$ (víz, $c = 3$)

2-(2′-Piperidino-etil)-amino-butanol-diklórhidrát (V)

17,8 g (+)-2-amino-butanolt és 14,75 g 2-piperidino-etil-kloridot 1 órán át melegítettünk 150—160°-on. Lehűlés után 10 ml 40 tf.-%-os nátronlúgot adtunk hozzá, és kloroformmal kivonatoltuk. A kloroformot vákuumban ledesztilláltuk. A maradékot 4 torr nyomáson desztilláltuk: Előpárlat 76—78°-on 7,06 g, $n_D^{20} = 1,4510$ (2-amino-butanol); főpárlat 127—128°-on 13,9 g, fehér tűk. A főpárlatból 11,5 g-ot 30 ml 10% HCl-tartalmú absz. alkoholban melegen oldottunk. Lehűlve a kivált kristályokat szűrtük, szárítottuk: 13,61 g, op. 168—172°. Absz. etanolból háromszor átkristályosítva: 9,55 g, op. 171—172°.

Analízis ($C_{11}H_{24}N_2O \cdot 2$ HCl):
Számított: N: 10,25%, Cl^-: 25,95%
Talált: N: 10,07%, Cl^-: 25,7%

N,N′-Bisz (1-klór-butil-2)-etilén-diamin-diklórhidrát (VI)

5 g I vegyületet feloldottunk hidegen 50 ml tionil-kloridban. Enyhe melegedés és gázfejlődés közben oldódott. Utána 1 órát melegítettük vízfürdőn, majd vákuumban bepároltuk. A maradékot (7,8 g) éterben szuszpendáltuk, 0°-ra lehűtöttük, és 10 ml 40 tf.-%-os nátronlúgot adtunk hozzá, jól összekevertük, és ülepedés után a két réteget elválasztottuk. A vizes részt még háromszor kivonatoltuk éterrel, és az éteres oldatokat egyesítve kálium-karbonáton szárítottuk és vákuumban beszűkítettük. A beszűkített éteres oldathoz sósavas etanolt adtunk, aminek a hatására kristályok váltak ki, amit szűrtünk, 1 : 1 alkohol—éter-eleggyel mostuk, szárítottuk: 4,73 g, op. 240—242°. Absz. etanolból kristályosítva az op. nem változik.

Analízis ($C_{10}H_{22}N_2Cl_2$. 2 HCl):
Számított: C: 38,5%, H: 7,70%, N: 8,60%, Cl: 45,2%, Cl^-: 22,6%
Talált: C: 38,7%, H: 7,8%, N: 8,7%, Cl: 44,9%, Cl^-: 22,4%

Mezo-N,N′-diacetil-N,N′-bisz(2-acetoxi-butil-2)-etilén-diamin (VII)

1 g mezo- (I) vegyületet és 1,85 ml (2 g) ecetsavanhidridet összekevertünk, mire melegedés közben I feloldódott. Lehűlés után a keletkezett ecetsavat és az ecetsavanhidrid-felesleget vákuumban ledesztilláltuk. A maradékot (2 g) 3 ml benzolban feloldottuk, és 1 ml petrolétert adtunk hozzá. A petroléter hatására kristálykiválás indult meg. A kivált kristályokat szűrtük, 2 : 1 arányú benzol—benzin-eleggyel mostuk és szárítottuk: 0,66 g, 95°-on zsugorodik, 103—106°-on olvad.

A benzol—benzines átcsapást négyszer megismételve az op. 108—109°.

Analízis ($C_{18}H_{32}N_2O_6$):
Számított: C: 58,1%, H: 8,6%, N: 7,53%
Talált: C: 57,95%, H: 8,5%, N: 7,43%

Összefoglalás

Előállítottuk a tuberkulosztatikus hatású N,N′-bisz(1-hidroxibutil-2)-etilén-diamint (I) az N,N′-dibenzil-származékának (II) katalitikus hidrogénezésével, valamint oxálsav-bisz(1-ol-2-butilamid) lítium-alumínium-hidrides redukciójával. A II vegyülethez a 2-benzilamino-butanolt 2-amino-butanolnak benzaldehiddel történő reduktív alkilezésével, valamint 2-benzal-amino-butanol trietil-amin-formiátos redukciójával állítottuk elő. Ebből diklór-etánnal nyertük a II vegyületet. Az oxálsav-bisz-(1-ol-2-butilamid)-ot oxálsavnak vagy oxálsav-dietilészternek 2-amino-butanollal való melegítésével kaptuk.

Előállítottuk továbbá az alábbi, eddig le nem írt vegyületeket: etilén-N,N′-di(2-hidroximetil-pirrolidin)-t 1,2-diklór-etánból és 2-hidroximetil-pirrolidinből, N,N′-bisz(2-hidroxi-4-karbetoxi-fenil)-etilén-diamint p-amino-szalicilsav-etilészterből és 1,2-dibróm-etánból, N,N′-bisz(1-hidroxibutil-2)-1,3-propilén-diamint 1,3-klór-bróm-propánból és 2-amino-butanolból, 2-(2′-piperidino-etil)-amino-butanolt 2-piperidino-etil-kloridból és 2-amino-butanolból, N,N′-bisz-(1-klór-butil-2)-etilén-diamint I-ből és tionil-kloridból és mezo-N,N′-diacetil-N,N′-bisz(2-acetoxi-butil-2)-etilén-diamint mezo-(I)-ből és ecetsavanhidridből.

Darstellung von tuberkulostatisch wirksamen Äthylendiamin-Derivaten. *Z. Ecsery, E. Müller* und *J. Kósa*

Wir haben das tuberkulostatisch wirksame N,N′-Bis(1-hydroxy-butyl-2)-äthylendiamin (I) durch katalytische Hydrierung des N,N′-Dibenzyl-Derivats (II) sowie durch Reduktion von Oxalsäure-bis(1-ol-2-butylamid) mittels $LiAlH_4$ dargestellt. Zu der als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindung II haben wir das 2-Benzylamino-butanol durch reduktive Alkylierung von 2-Amino-butanol mit Benzaldehyd, sowie durch Triäthylamin-formiat-Reduktion des 2-Benzalamino-butanols hergestellt. Aus dem 2-Benzylamino-butanol wurde die Verbindung II mit Hilfe von Dichlor-

äthan gewonnen. Das Oxalsäure-bis(1-ol-2-butyl-amid) wurde durch Erwärmung von Oxalsäure oder Oxalsäure-diäthylester und 2-Amino-butanol gewonnen. Weiters stellten wir die folgenden bisher nicht beschriebenen Verbindungen dar: Äthylen-N,N'-di(2-hydroxymethyl-pyrrolidin) aus 1,2-Dichloräthan und 2-Hydroxymethyl-pyrrolidin, N,N'-Bis(2-hydroxy-4-carbäthoxyphenyl)-äthylendiamin aus p-Amino-salycilsäure-äthylester und 1,2-Dibromäthan, N,N'-Bis(1-hydroxybutyl-2)-1,3-propylendiamin aus 1,3-Chlor-brom-propan und 2-Amino-butanol, 2-(2'-Piperidino-äthyl)-aminobutanol aus 2-Piperidino-äthylchlorid und 2-Amino-butanol, N,N'-Bis(1-chlorbutyl-2)-äthylendiamin aus Verbindung I und Thionylchlorid, und das Mezo-N,N'-diacetyl-N,N'-bis(2-acetoxybutyl-2)-äthylendiamin aus Meso-(I) und Essigsäureanhydrid.

Budapest, Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára.

Érkezett: 1963. IV. 24.

Vizsgálatok nitrogén-dioxiddal oxidált cellulózon, IV.

A celluronsav rézszáma

RUSZNÁK ISTVÁN

Pfeiffer,[1] *Kenyon*,[2] *Maurer*[3] és *Rogovin*[4] munkái alapján ismeretes, hogy a nitrogén-dioxiddal oxidált cellulóz, a celluronsav rézszáma szokatlanul nagy. Megállapították azt is, hogy annál nagyobb a celluronsav rézszáma, minél nagyobb a karboxiltartalma. Az irodalomban közölt részámértékek (0,1 g szubsztanciával elért redukció Cu mg-okban) 20—150 közöttiek. A nagy redukálóképességnek nem lehet a celluronsav eredeti aldehidtartalma a hordozója, mert a nitrogén-dioxidos oxidálással előállított cellulózszármazékban nem maradhatott oxidálatlanul szabad aldehidcsoport. *Rogovin*[4] megállapította, hogy a celluronsav rézszáma 50—100-szor nagyobb, mint a cellulóz oxidálás előtti rézszáma volt. Ha viszont a celluronsav aldehidcsoportjainak mennyiségét a kevésbé alkálikus közeget igénylő jódszámméréssel határozták meg, a celluronsav redukálóképessége csak 5—8-szor bizonyult nagyobbnak az oxidálatlan cellulózénál. Mindkét módszer alkálikus közegben végrehajtott reakción alapul. Ilyen körülmények között pedig, mint azt már *Ivanos* és *Kaverznyeva* feltételezte és korábbi vizsgálatainkban mi is kimutattuk,[5] a celluronsav, alkáliérzékenysége folytán bomlik, illetve belső átrendeződést szenved (éndiol → dialdehid). Az átalakulás eredménye a lúgkoncentrációtól függően, anhidroglükózegységenként maximálisan három aldehidcsoport képződése. Ezeket a lúgos közegben rendkívül nagy sebességgel keletkező aldehidcsoportokat méri a rézszám-meghatározás.

Kísérleti rész

Kísérleteinkben először azt vizsgáltuk, hogy a rézszám-meghatározás lúgos közegében, a redukáló csoportok különböző ideig végzett Cu^{2+}-os oxidálása után is mutatkozik-e extra alkálimegkötés[5]. A mérőoldat 80 ml-e 4 ml 10%-os $CuSO_4$-oldat és 76 ml 5% $NaHCO_3$- és 35% Na_2CO_3-tartalmú oldat elegye volt. A 18% kiindulási karboxiltartalmú celluronsavból 5 darab, egyenként 0,1 g-os mintát oldottunk, külön-külön, 80—80 ml fenti összetételű mérőoldatban és 90°-on tartva, 0,5—96 órás reakcióban öt különböző időpontban mértük a rézszámot és a mérőoldat maradékalkalitását. A mérések eredményét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A celluronsav rézszáma az állási idő függvényében

A reakció ideje órában	0,1 g celluronsav által redukált Cu^{2+} mennyisége mg-ban	80 ml rézszám-mérőoldat n/10 HCl-fogyasztása redukálás után ml-ben
0 (redukció előtt)	—	31,1
0,5	120	23,1
24,0	117	22,9
48,0	115	22,9
72,0	118	23,0
96,0	116	22,9

A mért rézszám glükózegységenként 1,5 aldehidcsoport képződését és oxidálását jelzi.

Az 1. táblázat adataiból kitűnik, hogy a Cu^{2+} redukálása Cu^{+}-vá a kísérlet körülményei között 30 perc alatt befejeződik. A mérőoldat alkalitása csak a $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ redukció befejezéséig változik. Amint a celluronsav-molekulákban az alkalikus közegben képződött aldehidcsoportokat Cu^{2+}-val karboxillá oxidáltuk (30 percen belül), a bomlástermékek alkálimegkötése eléri a maximumát, és hosszabb reakcióidő alatt sem változik meg. Ilyen körülmények között természetesen nincs „extra alkálimegkötés".

Megvizsgáltuk azt is, miképp alakul a rézszám, ha a 18% kiindulási karboxiltartalmú celluron-

[1] *J. Pfeiffer:* Z. angew. Chem., *55*. 1. 1949.
[2] *W. O. Kenyon* and *E. C. Jackel:* J. Amer. Chem. Soc., *64*. 121. 1942
[3] *K. Maurer* and *G. Reiff:* J. Makromol. Chem., **1**. 27. 1942.
[4] *M. Treivasz, N. Sorigina, E. Rogovin:* Zsurn. Prikl. Chim., *22*. 1214. 1949.
[5] *Rusznák I.* és *Lévay Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat, *69*. 49. 1963.

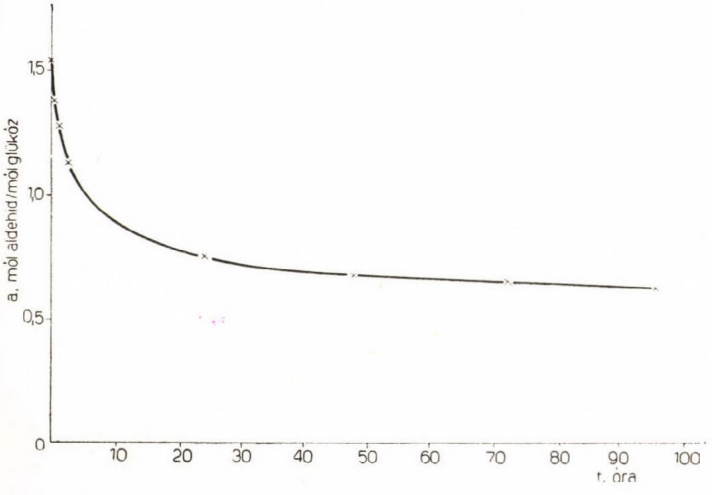
savat százszoros mennyiségű n/10 NaOH-oldatban 20 C°-on feloldunk és az oldatot 80 C°-on tartjuk különböző ideig. Azt kívántuk ugyanis tisztázni, hogy a celluronsav alkáliérzékenysége következtében végbement változások hogyan befolyásolják a redukálóképességét. Nyolc, egyenként 0,1000 g-nyi, 18% karboxiltartalmú celluronsav-mintát oldottunk 20 C°-on 10—10 ml n/10 NaOH-oldatban. Meghatározott időpontokban, 0—96 órás pihenés után, egy-egy minta oldatát n/10 HCl-oldattal semlegesítve mértük a karboxiltartalmát, majd 80 ml, az előzőekben már ismertetett összetételű rézszám-mérőoldatot adva hozzá, meghatároztuk mintánként a $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ reakció mértékét. A vizsgálat eredményét a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Fölös 0,1 n NaOH-oldatban oldott 18% kiindulási karboxiltartalmú celluronsav rézszámának és karboxiltartalmának változása az idő függvényében

A reakció időtartama, óra	Rézszám: 0,1 g celluronsav által redukált Cu^{2+} mennyisége, mg	Rézszám: mól alhedid/mól glükóz, *a*	Karboxiltartalom, %
0,00	120,0	1,53	18,7
0,75	109,5	1,38	31,6
1,50	99,3	1,28	35 4
3,00	89,3	1,13	37,4
24,00	59,8	0,75	42,5
48,00	53,2	0,67	44,1
72,00	50,7	0,64	45,4
96,00	48,5	0,61	46,1

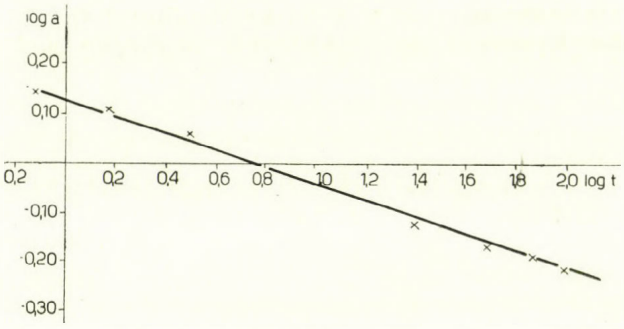
A 2. táblázat adataiból kitűnik, hogy a celluronsav lúgos oldásakor maximális a képződő aldehidcsoportok mennyisége. A lúgos oldatban álló bomlástermékek aldehidtartalma csökken, karboxiltartalma nő. Minél hosszabb ideig áll az oldat, annál kisebb a rézszáma és annál nagyobb a másodlagos karboxiltartalma.



1. ábra
Lúgban oldott celluronsav aldehidtartalmának változása az oldás és a rézszámmeghatározás között eltelt idő függvényében

A 2. táblázat rézszámadatait aldehidtartalomra átszámítva és mól aldehid/mól glükóz törtben kifejezve, a 2. táblázat 3. oszlopában összefoglalt eredményeket kapjuk.

A 2. táblázat adataiból az *a* versus *t* összefüggést az 1. ábrán mutatjuk be; a log *a* értékeket log *t* függvényeként ábrázolva a 2. ábrán feltüntetett egyenest kaptuk.



2. ábra
Az 1. ábra *a* és *t* értékeiből képezett log *a* — log *t* összefüggés

Az egyenes egyenlete

$$\log a = k \cdot \log t + b \qquad (1)$$

A grafikus ábrázolásból

$$b = 0{,}125$$

$$k = -0{,}178$$

Ezeket behelyettesítve

$$\log a = -0{,}178 \cdot \log t + 0{,}125 \qquad (2)$$

$$a = 1{,}334 \cdot t^{-0{,}178} \qquad (3)$$

A (3) egyenlet alkalmas a lúgos oldatban meghatározott ideig reagáló celluronsav rézszáma és a lúgos reakció időtartama közti összefüggés leírására. Ennek az egyenletnek a *b* és *k* értékei számszerűen természetesen változnak a celluronsav karboxiltartalmával (és az ezzel együtt változó ketoncsoport tartalmával), a lúgos oldás hőmérsékletével, a lúg koncentrációjával és a celluronsavra jutó alkáli mennyiségével.

Következtetések

1. A celluronsav redukálóképessége, így tehát rézszáma is a redukciót megelőző alkálikus bontás mértékétől függ. Ezt bizonyítja *Rogovin* vizsgálataiból az a tapasztalat,[4] hogy a termék rézszáma nagyobb redukálóképességet jelez, mint a jódszámmal, kevésbé alkálikus közegben meghatározott érték. Alátámasztják ezt az állítást további méréseink is,[5] amelyekből kitűnt, hogy a celluronsav lúgos oldatában képződő aldehidcsoportok mennyisége az oldat lúgkoncentrációjától függ és határértéke glükózegységenként három mól aldehid.

2. Ha a celluronsavat a rézszámmeghatározás előtt nátrium-hidroxid-oldatban oldottuk, extra alkálimegkötése az állási idővel növekedett a lassú Cannizzaro-reakció következtében. Ezzel az anyag

aldehidtartalma és így rézszáma is csökken a lúgos behatás időtartamának függvényében.

3. A rézszámból számított aldehidtartalom logaritmusa lineáris összefüggésben van a celluronsav lúgos feloldása és a rézszám-meghatározás közt eltelt idő logaritmusával.

Összefoglalás

A celluronsav rézszáma a termék lúgos bomlásakor keletkező aldehidcsoportok mennyiségének mértéke. Ez a mennyiség függ a kezelés lúgosságától és hőmérsékletétől. A lúgban oldás és a rézszám-meghatározás közt eltelt idő növekedésével csökken a rézszám. Ennek oka a celluronsav bomlási termékének reakciója, aminek egyik megnyilvánulása az ún. „extra alkálimegkötés". A rézszámból számított aldehidtartalom logaritmusa lineáris összefüggésben van a celluronsav lúgos feloldása és a rézszám-meghatározás közt eltelt idővel.

Untersuchung der mit Stickstoff oxydierten Zellulose. Die Kupferzahl der Zelluronsäure.
I. Rusznák

Die Kupferzahl der Zelluronsäure ist das Maß der Zahl der während der alkalischen Spaltung entstehenden Aldehydgruppen und sie ist von der Alkalität und Temperatur abhängig. Mit der Verlängerung der Zeitdauer zwischen der Auflösung in Alkali und der Bestimmung der Kupferzahl vermindert sich die Reduktionsfähigkeit. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Reaktion des Abbauproduktes der Zelluronsäure. Der Logarithmus des aus der Kupferzahl gerechneten Aldehydgehaltes steht in linearem Zusammenhang mit dem Logarithmus jener Zeitdauer, welche zwischen der Auflösung und der Kupferzahlbestimmung verläuft.

Budapest, Textilipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1963. IV. 27.

Poliésztergyanták termikus elemzése, I.

VANCSÓNÉ SZMERCSÁNYI IBOLYA és PAULIK JENŐ

Telítetlen lineáris poliésztereknek és monomerek kopolimerizátumainak a gyakorlat szempontjából meglehetősen jó a hőállóságuk. A mechanikai hőállóság az összetétellel, a molekulaszerkezettel (pl. térhálósság foka) nagymértékben befolyásolható. A *Martens* és *Vicat* szerinti hőállósági értékek aromás vegyületek beépítésével növelhetők. Régebbi vizsgálataink szerint[1] pl. difénsavval történő módosítás útján igen jó melegálló gyanták előállítása vált lehetővé. Ezen poliészterek hővel szemben mutatkozó ellenállása tovább növelhető a kopolimerizációra használt monomer megfelelő megválasztásával. Legjobb eredményeket triallil-cianuráttal lefolytatott kopolimerizáció útján értünk el. A jellemző értékeket egy korábbi cikkünk tartalmazza[1]. Ezen közleményből néhány kiragadott eredményt az 1 táblázatban foglalunk össze. A poliészterek telítetlen savkomponense: maleinsavanhidrid, glikolkomponense: etilénglikol volt. A közölt adatok a gyakorlati felhasználás szempontjából figyelemre méltóak. Nem adnak azonban semmi felvilágosítást arra a kérdésre, hogy hő hatására a gyanták szerkezetében milyen jellegű elváltozás történik, illetve a termikus lebontás milyen hőmérsékleten játszódik le. Felmerül továbbá az a kérdés, hogy a mechanikai hőállóság és a termikus lebontás közt van-e valami összefüggés.

1. táblázat

Poliésztergyanták mechanikai hőállósága

A poliészter jelölése			Komonomer			Hőállósági értékek, C°	
A	*B*	*C*	sztirol	diallil-ftalát	triallil-cianurát	Martens	Vicat
1 ekviv.	—	—	2 ekviv.	—	—	87	200
1 „	—	—	—	2 ekviv.	—	97	230
1 „	—	—	—	—	2 ekviv.	110	280
—	1 ekviv.	—	2 ekviv.	—	—	55	105
—	—	1 ekviv.	„	—	—	75	130

A poliészterek összetétele: *A*: difénsavval módosított, *B*: szebacinsavval módosított, *C*: ftálsavanhidriddel módosított etilénglikol alapú telítetlen poliészter.

Számos elméleti munka foglalkozik általában szerves vegyületek hőstabilitásával. Megállapították az atomok közötti kötésenergiákat[2]. Feltételezhető lenne, hogy a hőbomlás először a legkisebb kötésenergiájú helyeken megy végbe, a kötésenergiának megfelelő aktiválási energiával. Ezen az úton azonban még egyszerű szerves molekulák hőstabilitását sem lehet biztonsággal kiszámítani. Érvényes ugyanis a Boltzmann-féle energiaeloszlási törvény: a molekulák egy része nagyobb, egy része pedig kisebb energiát igényel, mint amennyi a klasszikus kötésenergia-értékekből adódna.

Az egyes atomok közötti kötésenergiák ismerete még kevésbé elégséges polimer molekulák hőstabilitásának meghatározására. Az atomok, atomcsoportok kötésenergiái nagyméretű molekulák kölcsönhatása következtében számottevő mértékben eltolódnak. A molekulastruktúrának erős stabilizáló hatása lehet. Legjobb példa erre a benzolszerkezet, melynél a rezonancia útján való

[1] *Vancsóné Szmercsányi I.* és *Réthy E.*: Magy. Kémikusok Lapja, *16.* 555. 1961.

[2] *B. G. Achhammer, M. Tryon, G. M. Kline*: Különlenyomat: IUPAC Symposium, Düsseldorf, 1959.

stabilizálódás következtében a hőbomlási aktiválási energia lényegesen megnő[3].

A hőenergia hatására bekövetkező kötésszakadás reverzibilis is lehet; visszaalakulhat a kötés, ha stabil az újonnan létrejött molekula. *Dolgoplosk* és munkatársai szerint[4] ezért oldatban alacsonyabb a bomlás hőfoka, mint olvadékban. Oldatban ugyanis a szétesett molekulák atomjait az oldószermolekulák szétválasztják egymástól. Könnyen belátható, hogy rögzített (térhálós) molekulaszerkezet esetén nagyobb a valószínűsége a visszaalakulásnak, mint a nagyobb mozgási lehetőséggel rendelkező molekulák esetében.

A termikus degradáció és a molekulaszerkezet összefüggéseivel polimer molekulák esetében *Madorsky* és *Straus* foglalkoztak behatóan. Egyik alapvető közleményükben[5] magyarázatot adnak a szekunder, tercier és kvaterner szénatomok közti kötésenergia-különbségek eredetére.

A modellvizsgálatokhoz viszonyítva fokozottan bonyolult a probléma térhálósított poliészterek hőstabilitási kérdéseivel kapcsolatban.

Térhálós poliésztergyanták termikus vizsgálatával néhány év óta több kutató foglalkozik. *Ritchie*[6] tűzálló üvegreaktorban metil-metakriláttal kopolimerizált poli(etilén-fumarát)-ot hőkezel. Megállapítja, hogy a depolimerizáció alkalmával első lépésként a poli(metil-metakrilát)-láncok bomlanak el. A bomlás feltehetőleg a telítetlen végcsoportoknál kezdődik. Megállapítja továbbá, hogy az észterek hőbomlása általában konkurrens reakció, újabb kötések kialakulása mellett zajlik le és nem egyértelmű. Megállapításai kvalitatív jellegűek.

Anderson és *Freeman*[7] már kvantitatív megállapításra jutnak, differenciál-termoelemzéseik eredményeként. Ftálsavanhidridből, maleinsavanhidridből, propilénglikolból előállított poliésztert kopolimerizálnak sztirollal. A kopolimerizátumot 550°-ig terjedő hőmérsékleten termikus lebontásnak vetik alá. Megállapítják, hogy a bomlás 200°-on felül kezdődik és rohamosan gyorsul 300°-on. Kiszámítják a bomlás aktiválási energiáját, és elemzik a keletkezett gázok összetételét. Feltételezik, hogy a bomlás előtt instabilis hidroperoxid jön létre oxigén jelenlétében. Munkájuk folytatásaként[8] fenti szerzők megvizsgálják 33 ipari poliészter degradációját ugyancsak termikus elemzéssel. Jellemző adatként megállapítják a max. $d\Delta T/dt$ értékeket, azaz, a vizsgálandó anyag és az inersz anyag hőmérséklet-különbség változási sebességének a maximumát. Ezen értékek megállapítása grafikusan történik. A módszer megbízhatósága szerkesztési bizonytalanságok következtében nem eléggé meggyőző.

Madorsky és *Straus*[9] mérik különféle polimerek, köztük poliészter súlyveszteségét az idő függvényében magas hőmérsékleten. Megállapítják az aktiválási energiákat. Kimutatják, hogy a poliészterek idő szerinti degradációgörbéi nem szabályosak. Ebből arra lehet következtetni, hogy nem egyenletes lefolyású a hőbomlás.

Kísérleti rész

Vizsgálati módszer

A vizsgált anyagok termikus lebontását Paulik, Paulik, Erdey-féle Derivatograph alkalmazásával határoztuk meg. A mérés, illetve a műszer lényege a következő:

A vizsgálandó anyag kis mennyiségét (100—1000 mg) platina tégelybe mérjük be. Azonos méretű másik platina tégelyben foglal helyet az összehasonlító, inersz anyag, pl. izzított alumínium-oxid. Az anyagok — a tégelyek megfelelő kiképzése révén — 1—1 termoelemmel állnak kapcsolatban. Az egymással szembekapcsolt két termoelem áramkörébe iktatott galvanométer a ΔT-t, a minta termoeleméhez csatlakozó galvanométer pedig a minta hőmérsékletét méri. A tégelyekre kemence borítható, melynek hőfoka 0,5—20 C°/perc intervallumon belül, tetszés szerinti sebességgel növelhető szobahőfoktól 1000 C°-ig. A vizsgálandó anyagot tartalmazó tégely analitikai mérleg karjára nehezedik, ennek következtében súlyváltozását a mérleg azonnal követi. A súlyváltozás sebességét pedig a mérleggel együtt mozgó, elektromos tekercsben indukált áram feszültségének regisztrálásával határozza meg a készülék. Egy fotodobra helyezett fényérzékeny papíron az idő függvényében a következő adatok rögzítődnek:

DTA: a vizsgálandó anyag hőmérsékletének és az inersz anyag hőmérsékletének különbsége,

T: a minta vagy az inersz anyag hőmérséklete,

TG: a vizsgálandó anyag súlycsökkenése, illetve növekedése,

DTG: a vizsgálandó minta súlyváltozásának sebessége.

A DTA, DTG és TG görbék a T görbe segítségével a hőmérséklet függvényében is kiértékelhetők.

A készülék részletes ismertetése előző publikációban megjelent[10]. Poliészterek hőbomlásával kapcsolatos alkalmazását korábbi közleményünkben már említettük[11]. Polietilén termikus vizsgálatára vonatkozó munka egy részét szintén publikálták *Paulik* és munkatársai[12]. A módszer előnye elsősorban abban van, hogy egyetlen mintán egy időben lehet követni mindazon reakciókat, melyek súly- és hőtartalom-változással járnak. Az egyes görbék egymást jól kiegészítik. A fenti előnyök biztosítják, hogy a műszer alkalmazásával polimerek hődegradációjára vonatkozólag minden eddigi módszernél világosabb képet nyerhessünk.

Kísérleti eredmények

Jelen dolgozatunk azon kísérletekről számol be, melyeknek kapcsán célunk annak megállapítása volt, hogy a gyakorlatban nagy mechanikai hőállóságot mutató poliészter kopolimerek, elsősorban difénsavas poliészterek hőlebontása mutat-e valamilyen eltérést, a konvencionális poli-

[3] *I. B. Johns, E. A. McElhill* and *J. O. Smith:* I & EC Product Research and Development, *1.* 2. 1962.

[4] *B. A. Dolgoplosk* és munkatársai: Dokl. Akad. Nauk SSSR, *120.* (4) 783. 1958.

[5] *S. L. Madorsky* and *S. Straus:* J. Research Natl. Bur. Standards, *53.* 361. 1954.

[6] *P. D. Ritchie:* Különlenyomat: Reinforced Plastics Technical Conference, Harrogate, 1957.

[7] *A. D. Anderson* and *E. S. Freeman:* J. Appl. Pol. Sci., *1.* 192. 1959.

[8] *A. D. Anderson* and *E. S. Freeman:* J. Anal. Chem., *31.* 1697. 1959.

[9] *S. L. Madorsky* and *S. Straus:* Mod. Plast., *38.* (6) 134. 1961.

[10] *F. Paulik, J. Paulik* und *L. Erdey:* Z. anal. Chem., *160.* 241. 1958.

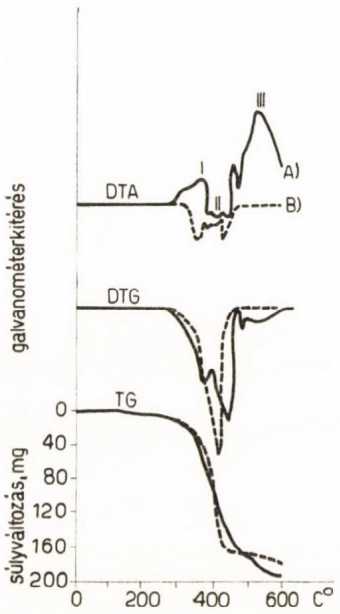
[11] *Vancsóné Szmercsányi I.* és *Maros L.-né:* Magy. Kém. Folyóirat, *65.* 280. 1959.

[12] *J. Paulik, H. Macskásy, F. Paulik* und *L. Erdey:* Plaste u. Kautschuk, *8.* 588. 1961.

észterekhez viszonyítva. Vizsgáltuk továbbá, hogy a kopolimerizált difénsavas poliészterek hődegradációját mennyire befolyásolja a komonomer kémiai összetétele.

A kopolimereket benzoil-peroxid iniciátor jelenlétében 65°-on történő gélesítés után 90°-on állítottuk elő blokkban. A degradációhoz az így nyert anyagokat aprított formában használtuk fel 0,25 mm átmérőjű szemcsenagyságban. A bemért minták mennyisége 200 mg volt. A hőbontást nitrogén- és levegőáramban végeztük 600°-ig terjedő hőmérsékleten, 3 C°/perc hőfokemelés mellett.

Az 1. ábra bemutatja maleinsavanhidrid,



1. ábra
Maleinsavanhidrid—difénsav—etilénglikol—sztirol alapú poliészter derivatogramja
A) levegőáramban, B) nitrogénáramban

difénsav, etilénglikol-alapú poliészter és sztirol kopolimer termikus lebontásából eredő görbéket. Az A) görbék levegőn, a B) görbék nitrogénáramban lefolytatott mérésből erednek. Az ábrán a következők olvashatók le. Levegőáramban végzett mérésnél: A DTA 360 C°-on fellépő csúccsal exoterm változásnak megfelelő maximumot mutat (I). Majd ezt követően endoterm irányban tér ki (II), s végül erős exoterm reakció fellépését jelzi (III). Az első exoterm csúcs kétséget kizáróan abból ered, hogy oxigén jelenlétében labilis, oxidációs vegyületek keletkeznek. Oxigén jelenlétében polimerek hőlebontásánál peroxidok képződésére már *Taylor* és *Tobolsky*[13] is utalnak 1945-ben megjelent cikkükben. Az 1. ábra levegőn felvett DTA görbéje a 360 C° elérése után kialakuló endoterm minimummal a kötésszakadást, a degradáció fő szakaszát jelzi. A minimumnál megegyező hőmérsékleti tartományban (360—530 C°) az exoterm oxidációs folyamat szintén előrehalad. Az oxidáció lefolyását leíró görbét — a legegyszerűbb esetet feltételezve — megkapjuk, ha a 360 és 530 C°-nál található töréspontokat egy egyenessel összekötjük. A kötésfelszakadások hőelnyelő folyamata megközelítően a DTA görbének az összekötő egyeneshez viszonyított lefutásával jellemezhető. A hőbomlás lezajlása közben egyidőben tehát exoterm és endoterm reakciók lépnek fel, melyek hatásának bruttó eredményét rögzíti a DTA görbe. Ezért van az, hogy a görbe 360 és 530 C° közötti vonalán több kis maximum, illetve minimum jelentkezik, jelezvén a hatások labilis egyensúlyát.

A keletkező oxidációs vegyületek azonnali bomlására utalnak a TG és DTG görbék is. Az első exoterm DTA csúcs kezdőpontjával megegyező hőmérsékleten ugyanis (275 C°-on) a DTG görbe egyre növekvő sebességű súlycsökkenés megindulását jelzi. A súlycsökkenés nagysága a TG görbe alapján 360 C°-ig kb. 15%-ot tesz ki.

Összegezve: A görbék tanúsága szerint a hődegradációs folyamatok már 275 C°-on elkezdődnek, de sebességük csak 360 C°-nál lesz olyan mértékű, hogy az oxidáció exoterm hatását túlszárnyalja a bomláshoz szükséges hő befolyása.

A súlyveszteség sebességgörbéje (DTG) három minimummal rendelkezik, jelezvén azt, hogy az anyag nem egységesen bomlik, hanem három lépcsőben, különböző sebességgel. Az utolsó lépcső a szilárd bomlástermékek oxidációjából eredő gáznemű anyagok keletkezését, illetve eltávozását jelzi.

Térhálós poliészterek levegőn bekövetkező hődegradációjával kapcsolatban fellépő labilis hidroperoxid képződést behatóan tanulmányozta *Anderson* és *Freeman*[8]. Az általuk feltételezett mechanizmus szerint a sztirolmolekula-szegmenseknél jön létre a hidroperoxid. Az nem vitatható, hogy oxigén jelenlétében labilis, oxidált termék jön létre, de feltételezésünk szerint ennek mechanizmusa annál is bonyolultabb, mint ahogy azt az előbb említett szerzők feltételezik. Kísérleteink szerint a nem térhálósított, telítetlen poliészterek mindegyikénél létrejön 320—330 C° között a jellegzetes exoterm maximum. Polisztirol és poli(divinil-benzol) esetében ez elmarad.

Megvizsgálva az 1. ábrán a nitrogénáramban lefolytatott kísérleteink eredményeit [B) görbék], a következőket láthatjuk:

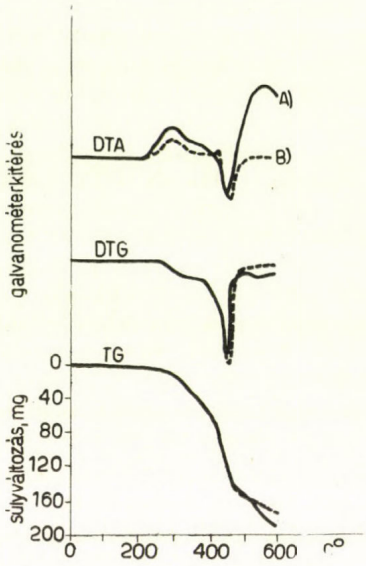
A fent tárgyalt kezdeti exoterm reakció nitrogén jelenlétében elmarad; a DTA görbe a kötésszakadást jelentő endoterm irányba tér ki. A DTA görbe lapos volta annak tulajdonítható, hogy a szimultán lejátszódó exoterm és endoterm reakciók többé-kevésbé kompenzálják egymást.

A DTG görbe egylépéses súlycsökkenést mutat.

Diallil-ftaláttal, illetve triallil-cianuráttal kopolimerizált poliészter hőbontása alkalmával a degradáció fő szakaszát megelőzően szintén jelentkezik az exoterm maximum, nitrogén- és levegőáramban egyaránt. Ebben az esetben azonban a triallil-cianurát utópolimerizációjáról van szó, amelyhez levegőn az oxidáció hatása is hozzájárul. A triallil-cianurát polimerizációjával (2. ábra) kap-

[13] *H. S. Taylor* and *A. V. Tobolsky*: J. Amer. Chem. Soc., *67*. 2063. 1945.

csolatban *Clampitt*[14], valamint *Murphy*[15] ugyanis már korábban kimutatták, hogy a triallil-cianurát harmadik allilcsoportja csak magasabb hőmérsékleten, 320 C° körül lép reakcióba. A nitrogén- és levegőáramban lefolytatott degradációból eredő TG görbék meglepően kevéssé különböznek egymástól (1. és 2. ábra).

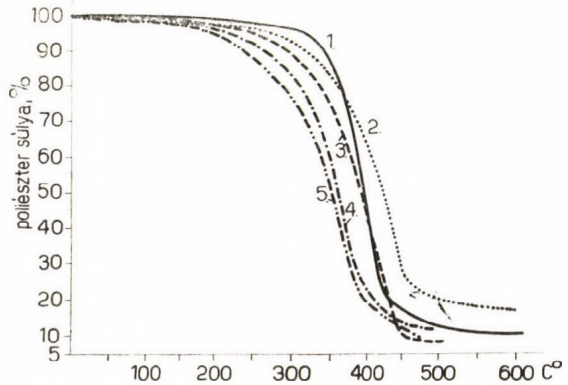


2. ábra
Maleinsavanhidrid—difénsav—etilénglikol—triallil-cianurát alapú poliészter derivatogramja
A) levegőáramban, B) nitrogénáramban

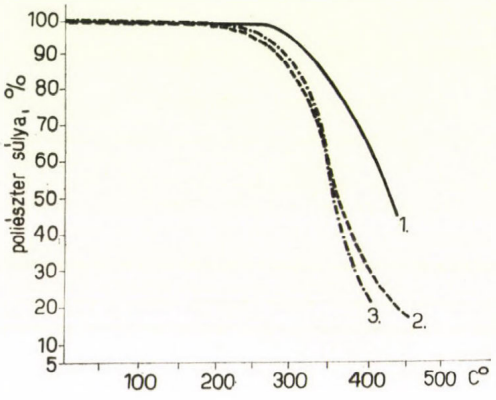
A súlycsökkenés-görbéket (TG) a hőfok függvényében ábrázolva a 3. és 4. ábrán látható grafikonokat nyertük. A 3. ábrán a nitrogénatmoszférában lefolytatott hőbontásból eredő eredmények láthatók. Kitűnik, hogy a difénsavas poliészterből előállított kopolimerek hőstabilitása jobb, mint az alifás, illetve ftálsavanhidriddel módosított poliészterekkel képezett kopolimereké.

Az azonos összetételű (difénsavval módosított) poliészter különböző monomerrel térhálósítva igen érdekes eredményeket szolgáltat. A sztirolos kopolimerizátum bomlása magasabb hőmérsékleten kezdődik, de alacsonyabb hőfokon éri el a maximális sebességet (3. ábra 1. görbe). Ezzel szemben a triallil-cianurát—poliészter kopolimer alacsonyabb hőfokon kezd bomlani, de a bomlás fő szakasza magasabb hőmérsékleten folyik le (2. görbe). Mindkét szempontból rosszabb képet mutat a diallil-ftaláttal kopolimerizált poliészter (3. görbe).

A 4. ábrán nem térhálósított telítetlen poliészterek degradációjából eredő grafikonok láthatók. Megállapítható, hogy a difénsavas poliészter önmagában is magasabb hőfokon bomlik, mint a többi vizsgált, nem térhálósított poliészter.



3. ábra
Különböző összetételű poliészterek súlycsökkenése a hőfok függvényében, nitrogénatmoszférában
1. Difénsavval módosított poliészter + sztirol
2. Difénsavval módosított poliészter + triallil-cianurát
3. Difénsavval módosított poliészter + diallil-ftalát
4. Szebacinsavval módosított poliészter + sztirol
5. Ftálsavval módosított poliészter + sztirol



4. ábra
Nem térhálósított telítetlen poliészterek hőbomlási görbéi nitrogénatmoszférában
1. Difénsavval módosított,
2. szebacinsavval módosított,
3. ftálsavval módosított poliészter

Diszkusszió

A vizsgálati eredmények összesíthetők a következő mérési adatok összehasonlítása alapján.

a) *A bomlás kezdeti hőfoka.* Jellemző adatként megjelöltük azt a hőfokot, amelynél a DTG görbén töréspont mutatkozik.

d) *A DTG minimum* számszerűleg jelzi azt a hőfokot, amelynél a bomlás a legnagyobb sebességgel folyik le. Nem egylépcsős bomlás esetén több minimum lép fel.

c) *Felezési hőmérséklet* az a hőfok, melynél az adott viszonyok mellett az eredetileg bemért anyag mennyisége a felére csökken.

A fenti adatok természetesen egyazon vizsgálati körülmények mellett lefolyt reakcióknál hasonlíthatók össze.

A 2. táblázat a fenti adatokat foglalja össze térhálós poliészterekkel kapcsolatban, a 3. táblázat összehasonlításul közli a homopolimerek fent nevezett degradációs adatait. A 2. táblázat ada-

[14] *B. H. Clampitt, D. E. German* and *J. R. Galli*: J. Pol. Sci., *27*. 515. 1958.

[15] *C. B. Murphy* and *J. A. Palm*: J. Pol. Sci., *28*. 447. 1958.

2. táblázat

Térhálós poliészterek derivatográfiás vizsgálatának fontosabb számszerű értékei

	Difénsavas poliészter kopomerizálva						Szebacinsavas poliészter kopolimerizálva	Ftálsavas poliészter kopolimerizálva
	sztirollal		diallil-ftaláttal		triallil-cianuráttal		sztirollal	
	levegő	N_2	levegő	N_2	levegő	N_2	N_2	N_2
Bomlás kezdete, C°	275	300	230	230	270	270	225	210
DTG minimum hőfoka, C°	370		430		450			
	430	420	440	420		450	380	380
Felezési hőm., C°	400	400	375	390	430	435	365	370

tainak összehasonlításából kitűnik, hogy a difénsavas poliészterből nyert kopolimerizátumok bomlási hőfoka magasabb, mint a nem difénsavas poliésztereké. Legjobb értékeket a triallil-cianuráttal nyert kopolimer mutatja.

Ha a homopolimerek és kopolimerek degradációját összehasonlítjuk (2. és 3. táblázat), meg-

3. táblázat

Homopolimerek nitrogénáramban lefolytatott derivatográfiás vizsgálatának fontosabb számszerű értékei

	Difénsavas poliészter (nem térhálósított!)	Szebacinsavval módosított poliészter	Ftálsavanhidriddel módosított poliészter	Polisztirol	Poli(diallil-ftalát)	Poli(triallil-cianurát)
Bomlás kezdete, C°	300	210	210	300	210	310
DTG minimum hőfoka, C°	430	380	380	420	400	430
Felezési hőm., C°	435	365	370	400	395	430

állapíthatjuk a következőket: a homopolimerek degradációs adataiból kvalitatív következtetés vonható le a kopolimer hőstabilitására. A difénsavas telítetlen poliészter, valamint a poli(triallil-cianurát) mutatkozott legstabilabbnak, és valóban a két anyag a kísérletek tanúsága szerint különféle kopolimerizációs kombinációkban is növeli a hőstabilitást.

A bevezetőben felvetettük azt a kérdést, hogy a mechanikai hőállóságot összefüggésbe lehet-e hozni a termikus degradációval. A kérdést megvizsgálva könnyen belátható, hogy különbséget kell tennünk aszerint, hogy fonalmolekulájú vagy térhálós szerkezetű polimer anyagokról van-e szó. Nem térhálós szerkezet esetében a szekunder kötések a hőmérséklet növelésével fellazulván, a termék meglágyul, illetve megolvad, kémiai kötésszakadás nélkül. Nagyfokú térhálósággal rendelkező anyagoknál a mechanikai hőstabilitás a legtöbb esetben párhuzamban áll a kémiai hőállósággal. Kétségtelen, hogy ebben az esetben is gyakran érvényesülnek szekunder kötésenergiák, túlnyomórészt azonban a hő hatására bekövetkező fizikai változással együtt jár a kémiai változás. Minél tömörebb a térhálós szerkezet, annál inkább fennáll ez a megállapítás.

A fenti megállapítást alátámasztják az 1. és 2. táblázat adatai. Pl. sztirol és difénsavas poliészter kopolimer esetében az adott körülmények között nitrogénáramban a hőbomlás 300 C°-nál kezdődött (2. táblázat). Ugyanaz a kopolimer 200 C°-on lágyul *Vicat* szerint (1. táblázat). Ez a kopolimer minden bizonnyal tartalmaz polisztirollláncokat. Ennek következtében hő hatására a kémiai változást megelőzően lágyulást mutat. Az erősebben térhálós, diallil-ftalát, illetve triallil-cianurát alapú kopolimerek Vicat-hőállósága igen jól megegyezik a kezdeti bomlási hőfokokkal (1. és 2. táblázat).

Összefoglalás

A szerzők vizsgálták különböző összetételű telítetlen poliészterek és különféle monomerek kopolimerizációjából eredő anyagok, valamint a monomerek homopolimerjeinek hőlebontását Derivatograph-fal 600 C°-ig fokozatosan emelt hőmérséklet mellett. Kimérték a vizsgált anyagok súlycsökkenését, a súlycsökkenés idő szerinti változását, a hőtartalom változását az idő, illetve hőfok függvényében. A méréseket levegő-, illetve nitrogénatmoszférában végezték. Megállapították a következőket:

A térhálós szerkezet kismértékben befolyásolja a kémiai hőstabilitást.

Az erősen térhálós szerkezetű anyagok mechanikai hőállóságának, valamint kémiai hőállóságának értéke közelítőleg azonos. Ez a megállapítás érvényes az olyan szerkezetű anyagokra, melyeknél a fizikai tulajdonságuk szempontjából csak a primer kötéserőknek van szerepük.

Térhálós poliésztergyanta kopolimerek esetében összefüggés áll fenn a homopolimerek és a kopolimerek hőstabilitása közt. Magasabb hőfokon bomló homopolimerek monomerjei különféle kopolimerizációs kombinációkban is növelik a hőstabilitást.

Thermoanalyse von Polyesterharzen mit Derivatograph. *I. Szmercsányi—Vancsó* und *J. Paulik*

Der Wärmeabbau bei kontinuierlich ansteigender Temperatur bis 600° C von ungesättigten Polyester verschiedener Zusammensetzung und ihren Kopolymeren mit verschiedenen Monomeren wurde mit dem Derivatograph nach Paulik—Paulik—Erdey untersucht. Es wurde der Gewichtsverlust der untersuchten Substanzen, die Veränderung des Gewichtsverlustes mit der Zeit, die Veränderung des Wärmeinhaltes mit der Zeit, bzw. mit der Temperatur gemessen. Die Analyse

wurde in Luftstrom, bzw. in Stickstoffstrom durchgeführt. Es wurde folgendes festgestellt:

Die chemische Wärmestabilität wird durch den Vernetzungsgrad wenig beeinflußt.

Die mechanische und die chemische Wärmebeständigkeit der stark raumvernetzten Stoffe ist von gleicher Größenordnung. Diese Feststellung ist bei denjenigen Stoffen gültig, bei denen in Hinsicht der physikalischen Eigenschaften nur die primären Bindungskräfte eine Rolle spielen.

Bei raumvernetzten Polyesterharz-Kopolymeren besteht ein Zusammenhang zwischen der Wärmestabilität der Homopolymeren und der Kopolymeren. Die Monomeren der bei höherer Temperatur zersetzbaren Homopolymeren steigern die Wärmestabilität auch in verschiedenen Kopolymerisationskombinationen.

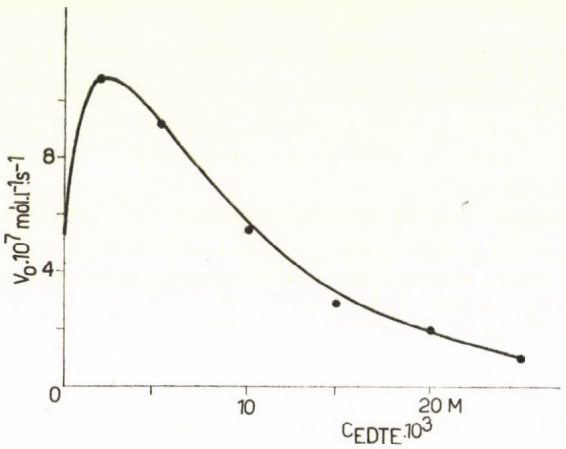
Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1963. VI. 4.

Az etilén-diamin-tetraecetsav hatása a Fe(III) katalizálta hidrogén-peroxid-bomlásra

BECK MIHÁLY, GÖRÖG SÁNDOR és KISS ZOLTÁN

Korábbi vizsgálatokból jól ismeretes, hogy az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTE) erősen lecsökkenti a Fe(III) katalitikus hatását a hidrogén-peroxid bomlására. Ezt a jelenséget, mely nyilván annak a következménye, hogy a Fe(III)-EDTE-komplex katalitikusan hatástalan, a hidrogén-peroxid-oldatok stabilizálására is felhasználják[1]. Az EDTE inhibiciós hatásának tanulmányozására irányuló kísérleteink eredeti célja az volt, hogy az inhibició mértékéből következtessünk a Fe(III)-EDTE-komplex stabilitási állandójára. Kísérleteink során az el nem bomlott hidrogén-peroxid koncentrációját jodometriásan határoztuk meg. Az eredmények értékelését megnehezíti, hogy a hidrogén-peroxid bomlási reakciójával párhuzamosan lejátszódik az EDTE oxidációja is. Ez pedig — mint azt spektrofotometriás kísérletekkel kimutattuk — a komplex fokozatos lebomlásához és így a katalizátor koncentrációjának időbeli növekedéséhez vezet. Így az értékelés alapjául mindenkor a kezdeti sebesség szolgált. Mivel az említett oxidációs reakciót a fény rendkívül erősen meggyorsítja, a méréseket sötétben végeztük. Megállapítottuk, hogy a reakció a Fe(III)-akvokomplexre nézve szigorúan elsőrendű, tehát a kezdeti sebesség értékéből számíthatjuk a Fe(III)-akvokomplex koncentrációját. Az inhibiciós kísérletek során a teljes Fe(III)-koncentrációt, a hidrogén-peroxid koncentrációját és a salétromsav koncentrációját állandó értéken tartottuk és a kezdeti sebesség változását az EDTE-koncentráció függvényében vizsgáltuk. Figyelembe vettük természetesen a különböző koncentrációban levő EDTE által megkötött proton mennyiségét, és így a kísérletek során a hidrogénion-koncentrációt állandó értéken tartottuk. Kis EDTE-koncentrációk esetében azonban a várt inhibició helyett nagymérvű sebességnövekedést tapasztaltunk: a kezdeti sebességet az EDTE-koncentrációval szemben ábrázoló görbe maximumon megy keresztül.

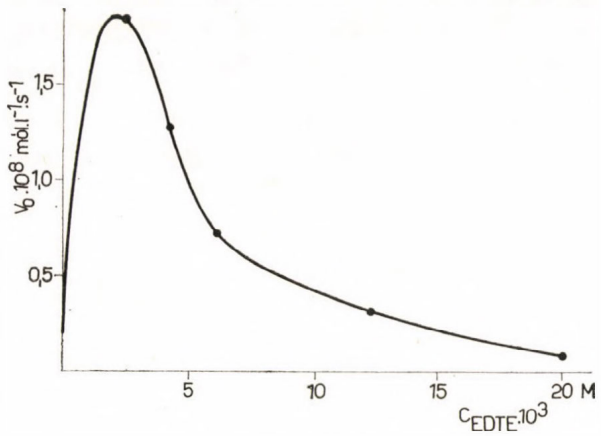
A kis EDTE-koncentráció hatására bekövetkező sebességnövekedés kétféleképpen értelmezhető. Az egyik magyarázat értelmében kis EDTE-koncentráció, tehát Fe(III)-felesleg esetében két magvú Fe(III)-EDTE-komplex keletkezik, mely nek katalitikus aktivitása nagyobb, mint a Fe(III) akvokomplexé. A másik magyarázat szerint a hidrogén-peroxid-bomlási reakció aktiválása csak látszólagos, a kis EDTE-koncentráció esetén még jelentős mennyiségben jelenlevő Fe(III)-akvokomplex katalizálja az EDTE hidrogén-peroxidos oxidációját, és így — mivel oxidábilis akceptor van a rendszerben — a hidrogén-peroxid eltűnésének bruttó sebessége nagyobb, mint EDTE távollétében. Az EDTE-koncentráció növelésével, bár az akceptor koncentrációja is nő, a Fe(III)-akvokomplex koncentrációja rohamosan csökken. Ez utóbbi hatás túlkompenzálja az akceptor-koncentráció növekedéséből eredő sebességnövekedést, és így a látszólagos aktiválás inhibicióba megy át. Bár az EDTE hidrogén-peroxidos oxidációjára, mint említettük, kísérleti bizonyítékokkal rendelkezünk, az előbb megadott magyarázatot sem lehet kizárni. Ezért megvizsgáltuk a reakciót a hidrogén-peroxid bomlása során keletkezett oxigén mennyiségének követése útján is. Ezeknél



1. ábra
Az EDTE hatása a Fe(III)-mal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás kezdeti sebességére. Jodometriás mérések
$C_{Fe} = 10^{-2}$ M, $C_{H_2O_2} = 10^{-1}$ M, $C_{HNO_3} = 0{,}831$ M, $t = 20$ C°

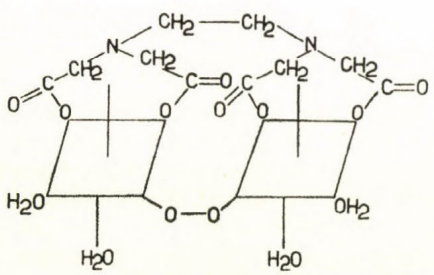
[1] *Erdey L.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *3*. 95. 1953.

a kísérleteknél teljesen hasonló módon jártunk el, mint a jodometriás módszer esetében, de a reakciót Warburg-készülék segítségével a fejlődő oxigén mennyiségének meghatározása útján vizsgáltuk.



2. ábra
Az EDTE hatása a Fe(III)-mal katalizált hidrogén-peroxid-bomlás kezdeti sebességére. Gázvolumetriás mérések $C_{Fe} = 8 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{H_2O_2} = 8 \cdot 10^{-2}$ M, $C_{HNO_3} = 1$ M, $t = 20$ C°

A 2. ábrán látható adatokból kitűnik, hogy a sebesség — mely most a hidrogén-peroxid-bomlási reakció sebessége — maximumgörbén megy keresztül. Azaz feltétlenül számításba kell venni, hogy az adott rendszerben a Fe(III) és az EDTE kölcsönhatása következtében az inaktív Fe(III)-EDTE mellett egy nagy katalitikus aktivitású komplex képződik. Ez legvalószínűbben a már említett kétmagvú komplex, melyben az aktivitás növekedésének forrása a két központi ionnak ugyanazon szubsztrátummolekulára vonatkozó együttes hatása:



3. ábra
Az aktivált komplex valószínű szerkezete

A Fe(III)-EDTE-komplex stabilitására irányuló vizsgálatok egyike sem mutatott arra, hogy savas közegben a szabályos és a protonált komplexek mellett más komplex is létezne. Miután ezeknek a komplexeknek egyike sem lehet felelős az észlelt katalitikus aktivitás növekedéséért, jogos az említett kétmagvú komplex létezésének feltételezése. Nyilvánvaló azonban, hogy ennek koncentrációja igen kicsiny a többi Fe(III)-EDTE-komplexéhez képest. Ha nem így volna, akkor az egyéb vizsgálatok is rávezettek volna létezésének felismerésére. Következésképpen ennek a komplexnek katalitikus aktivitása igen nagy, mert hiszen kis mennyiségű katalizátor hatása túlkompenzálja az inhibicióhoz vezető, jóval nagyobb mértékű Fe(III)-EDTE-komplex képződését.

E kísérletek jelentősége így kettős: egyrészt rávilágítottak egy szokatlan katalitikus effektusra és arra figyelmeztetnek, hogy óvatosan kell eljárni akkor, ha EDTE-vel és más amino-polikarbonsavakkal inhibiciós hatásokat akarunk elérni; másrészt pedig demonstrálják a kinetikai kísérletek fontosságát kicsiny koncentrációban levő ionfajták létezésének kimutatásában.

Összefoglalás

Kimutattuk, hogy savanyú közegben ($p_H = 0$—1) az EDTE kettős hatást fejt ki a Fe(III) katalizálta hidrogén-peroxid-bomlásra. A kis EDTE-koncentrációnál észlelhető aktivitás növekedést egy kétmagvú komplex képződésének tulajdonítjuk. A nagy aktivitás forrása a két központi ion kétszeres polarizáló hatása.

The effect of EDTA on the iron(III) catalyzed decomposition of hydrogen-peroxide. *M. T. Beck, S. Görög* and *Z. Kiss*

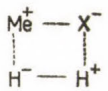
In acidic medium ($p_H = 0$—1) the EDTA exerts a double effect on the decomposition of hydrogen-peroxide catalyzed by iron(III). EDTA present in small concentrations increases, the catalytic activity which effect can be attributed to the formation of a binuclear complex (fig. 3.). The reason of great activity is the double polarising effect of the two central ions.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. VI. 12.

A ligandum hatása a molekuláris hidrogén aktiválására ezüst(I)ionnal

BECK MIHÁLY és GIMESI ISTVÁN

A molekuláris hidrogén közönséges körülmények között kevéssé reakcióképes. A reakció sebessége, mint ismeretes, heterogén katalizátorok alkalmazásával rendkívüli mértékben megnövelhető. Az utóbbi időben azonban mind nagyobb érdeklődés nyilvánul meg a molekuláris hidrogén fémionokkal, illetve komplexekkel történő homogén aktiválására oldatban. Az érdeklődés oka nyilvánvaló: egyrészt az egyszerű szubsztrátum az aktiválási mechanizmus részleteinek felderítését teszi lehetővé és közelebb vihet a komplexkatalízis bonyolult problémáinak tisztázásához, másrészt gyakorlatilag is fontos, iparilag hasznosítható eredményekkel kecsegtet, és végül e vizsgálatok közelebb vihetnek a molekuláris hidrogén enzimes aktiválása mechanizmusának tisztázásához is. A különböző rendszerekkel számos vizsgálat foglalkozott, de ennek ellenére sem alakult ki egységes álláspont az aktiválási mechanizmust illetően, és a komplexképződés aktiváló, illetve inhibiáló hatását sem tudták minden esetben értelmezni. A legjelentősebbnek ezen a téren *Halpern*[1] vizsgálatait tekinthetjük. *Halpern* szerint vizes oldatban elsősorban a molekuláris hidrogén heterolitikus hasításával kell számolni és a komplexképző anyagok hatását a következő sémával értelmezhetjük:



(1)

A molekuláris hidrogén heterolitikus hasítása tehát a központi fémion és a kötött ligandum együttes hatásának a következménye. Nagymértékű aktiválást azoktól a ligandumoktól várhatunk, amelyek — bár gyenge savak — kevéssé stabilis komplexeket képeznek fémionnal, azaz amelyek nem árnyékolják lényegesen a központi ion pozitív töltését, amely részben felelős a heterolitikus hasításért. Általában azonban ezek a követelmények ellentétesek, mivel párhuzamosság van a ligandum protonaffinitása és komplexképző készsége között. Az ezüst(I)ion esetében,amelynek molekuláris hidrogénnel történő redukcióját *Webster* és *Halpern*[2], valamint *Nagy* és *Simándi*[3] alaposan tanulmányozták, a fluoridion eleget tesz az említett követelményeknek: bár a hidrogén-fluorid meglehetősen gyenge sav ($p_K = 3{,}4$), a fluoridion csak egy kevéssé stabilis monofluorokomplexet képez az ezüst(I)ionnal. Ezért megvizsgáltuk a fluoridion hatását az ezüst(I) molekuláris hidrogénnel történő redukciójára.

Kísérleti rész

A reakciót egy teljesen üvegből álló készülékben vizsgáltuk. Hidrogént áramoltattunk keresztül ezüst(I)-nitrát és kálium-fluorid termosztált semleges oldatán. Az ezüst(I)-nitrát maximális koncentrációja 0,1 M, a kálium-fluorid maximális koncentrációja 2,5 M volt. Az ionerősséget kálium-nitrát adagolásával állandó értéken (2,6) tartottuk. Az ionerősség állandó értéken tartására a kálium-perklorát kis oldékonysága miatt nem alkalmazhattunk perklorátiont. A nátriumion, illetve nátrium-perklorát alkalmazását pedig a nátrium-fluorid kis oldékonysága nem tette lehetővé. A reakciót a nem redukálódott ezüst(I) koncentrációjának 0,05 n kálium-bromid-mérőoldattal való titrálásával követtük. A fény kismértékben, de a kísérleti hiba határát meghaladóan meggyorsítja a reakciót, ezért a kísérleteket sötétben végeztük. Néhány esetben a reakciót ammónia, etilén-diamin és piridin jelenlétében hajtottuk végre, és kísérleteket végeztünk a fluoridionnak az ezüst(I) és a szén-monoxid közötti reakcióra gyakorolt hatásával kapcsolatban is.

A kísérleti eredmények és értékelésük

A fluoridionok rendkívüli mértékben megnövelik az ezüst(I)ionok redukciójának sebességét. Jól látható ez a hatás az 1. ábrán. A nagy sebességnövelő hatás következtében 70 C° felett nem is tudtunk kísérleteket végezni, mert a hidrogén oldódásának sebessége válik sebességmeghatározóvá, még akkor is, ha a hidrogént G4 üvegszűrőn áramoltatjuk keresztül.

Valamennyi kinetikai kísérlet esetében a következő egyenlettel írható le a folyamat:

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[Ag^+]}{dt} = \frac{kC_{Ag}C_F[H_2]}{1 + k'C_F} \qquad (2)$$

ahol C_{Ag} és C_F az oldatban levő teljes ezüst(I)-, illetve fluoridion-koncentráció. A tapasztalati sebességi egyenletet a következő megfontolások alapján vezethetjük le: az oldatban levő teljes ezüst(I)-koncentráció az egymással egyensúlyban levő ezüst(I)-akvokomplex és a monofluoro-ezüst(I) koncentrációjából tevődik össze:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + [AgF] \qquad (3)$$

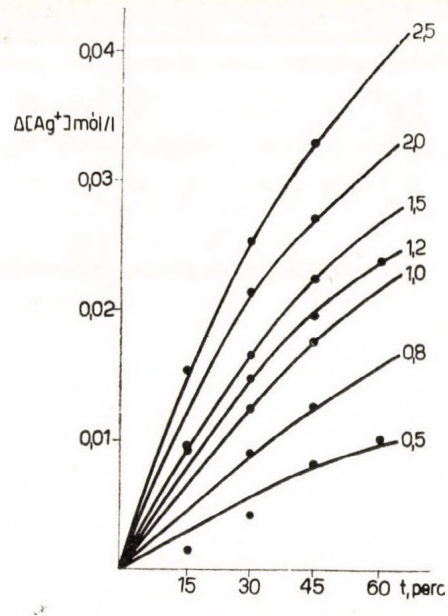
A stabilitási állandó

$$K_1 = \frac{[AgF]}{[Ag^+][F^-]} \qquad (4)$$

[1] *J. Halpern :* J. Phys. Chem., *63.* 398. 1959.

[2] *A. H. Webster* and *J. Halpern :* J. Phys. Chem., *60.* 280. 1956.
A. H. Webster and *J. Halpern :* J. Phys. Chem., *61.* 1239. 1957.
A. H. Webster and *J. Halpern :* J. Phys. Chem., *61.* 1245. 1957.

[3] *Nagy F.* és *Simándi L. :* Magy. Kém. Folyóirat, *68.* 310. 1962.



1. ábra
A fluoridion hatása a reakció sebességére
$[H_2] = 4{,}04 \cdot 10^{-4}$ M
$C^0_{Ag} = 5{,}1 \cdot 10^{-2} - 6{,}6 \cdot 10^{-2}$ M, $t = 70$ C°
Ionerősség = 2,6
A görbék melletti számok jelzik a kálium-fluorid molaritását

Tehát az ezüst(I)ion és a monofluoro-komplex koncentrációi:

$$[Ag^+] = C_{Ag} \frac{1}{1 + K_1[F^-]}$$
$$[AgF] = C_{Ag} \frac{K_1[F^-]}{1 + K_1[F^-]} \qquad (5)$$

A mért reakciósebesség a két reakcióút sebességének összege:

$$v = k_1 C_{Ag}[H_2] \frac{1}{1 + K_1[F^-]} + k_2 C_{Ag}[H_2] \frac{K_1[F^-]}{1 + K_1[F^-]} \qquad (6)$$

Mivel a fluoridion már viszonylag kis koncentrációban is nagymértékben megnöveli a reakció sebességét, a (6) egyenlet első tagja elhanyagolható a második taghoz képest, tehát

$$v = k_2 C_{Ag}[H_2] \frac{K_1[F^-]}{1 + K_1[F^-]} \qquad (7)$$

Figyelembe véve, hogy a fluoridion nagy feleslegben van és a monofluoro-komplex kevéssé stabilis

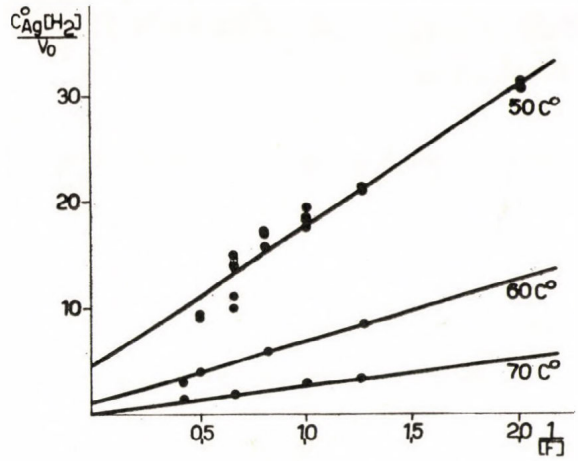
$$[F^-] = C_F$$

tehát a (7) megegyezik a tapasztalatilag talált egyenlettel.

A sebességi állandó és a stabilitási állandó értékét legcélszerűbben oly módon számíthatjuk ki, hogy $\frac{C_{Ag}[H_2]}{v}$-t $\frac{1}{[F^-]}$ függvényében ábrázoljuk. (7) átrendezésével v ugyanis a következő egyenletet kapjuk:

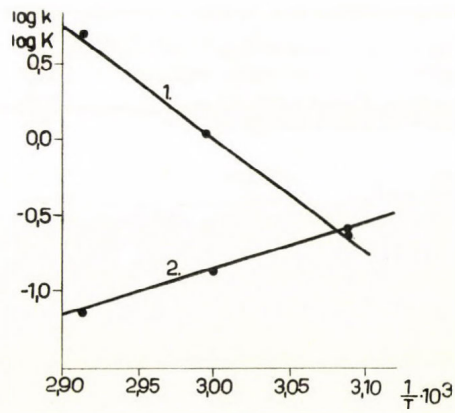
$$\frac{C_{Ag}[H_2]}{v} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_1[F^-]} \qquad (8)$$

Így tehát egyenest kell kapnunk, melynek iránytangenséből, illetve tengelymetszetéből a keresett állandókat kiszámíthatjuk. A 2. ábra három hő-



2. ábra
$\frac{C^0_{Ag}[H_2]}{v_0}$ függése $\frac{1}{[F^-]}$-tól

mérsékletre vonatkozóan mutatja be a (8) egyenlet érvényességét. A hiba csökkentésére az állandók a legkisebb négyzetek módszerével számítottuk ki. A három különböző hőmérsékletre vonatkozó állandóból kiszámítottuk az aktiválási energia és entrópia, valamint a képződéshő és a képződési entrópia értékeit.



3. ábra
log k_2 (1.) és log K_1 (2.) hőmérséklet-függése

A monofluoro-ezüst(I)-komplex katalitikus hatásosságát jellemző kinetikai adatokat az akvokomplex és az eddig leghatásosabbnak talált két aminkomplexre vonatkozó irodalmi adatokkal[4] együtt az 1. táblázatban tüntettük fel.

Mint látható, a fluoridion az eddig vizsgált ligandumok közül a leghatásosabb. A monofluoro-ezüst(I)-komplex hatásossága kereken tízezerszerese az akvokomplexének. Az aktiválásban az entrópiaeffektus döntő szerepet játszik, a preexponenciális faktor értéke szokatlanul magas, $10^{21,6}$.

[4] *J. Halpern* and *B. J. Milne*: Proc. II-nd, Intern. Congr. Catalysis, Paris, *1.* 445. 1960.

1. táblázat

Ligandum	$\log k$ (70 C°)	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta S^{\ddagger}$
H_2O	−3,2	23,3	− 6
$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	0,17	15,1	−14
$N(CH_2CH_2)_3N$	0,26	17,1	− 8
F^-	0,70	32,8	+42

Az 1. táblázatban foglalt aktiválási energia és entrópia értéke különbözik az általunk korábban közölt[5] értékektől. Ennek az az oka, hogy korábban a monofluoro-ezüst(I)-komplex stabilitási állandóját nem saját kísérleteinkből számítottuk ki, hanem a *Connick* és *Paul*[6] által potenciometrikus módszerrel nyert értékeket extrapoláltuk kísérleteink hőmérséklet-tartományára. A preexponenciális faktor nagy értéke arra utal, hogy a k_2 sebességi állandó nem egy elemi folyamatra vonatkozik, hanem maga is konstans komplexumnak tekinthető. *Nagy* és *Simándi*[3] a molekuláris hidrogén heterolitikus aktiválására a következő sémát adják meg:

$$H_2 + Ag^+ \xrightarrow{1'} (H_2Ag)^+ \xrightarrow[2']{+H_2O} (HAg) \xrightarrow[3']{+Ag^+} (HAg_2)^+ \xrightarrow[4']{+H_2O}$$

$$\xrightarrow[4']{+H_2O} H_3O^+ + 2\,Ag^0 \qquad (9)$$

melyből a következő sebességi egyenlet vezethető le:

$$v = \frac{k_2'K_1'[Ag^+]^2[H_2]}{\frac{k'_{-2}}{k_3'}[H^+] + [Ag^+]} \qquad (10)$$

Ha $[H^+]$ értéke kicsiny — mint esetünkben — akkor (10) a (11)-be megy át:

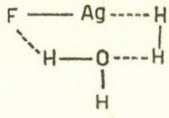
$$v = k_2'K_1'[Ag^+]\,[H_2] \qquad (11)$$

Az általunk meghatározott sebességi állandó tehát $k_2'K_1'$-vel egyenlő. A fluoridion aktiváló szerepe tehát mind az 1′ előegyensúly eltolásában, mind pedig a 2′ folyamatra gyakorolt hatásban jelentkezhet.

A különböző aminok jelenlétében a fluoridionok hatása igen csekély. Ammónia és etilén-diamin jelenlétében a fluoridionnak gyakorlatilag nincs gyorsító hatása, piridin esetében pedig a sebesség viszonylag kismértékű növekedése figyelhető meg.

Wilmarth és *Kapapuan*[7] szerint nagy különbség van a különböző ezüstsók molekuláris hidrogénnel való redukciójának sebessége között piridines oldatban. Néhány ezüstsóra vonatkozó relatív sebesség szerintük a következő:
Ag(I)-acetát:Ag(I)-nitrát:Ag(I)-fluorid=1:0,0003:5. Az összehasonlításban figyelembe kell vennünk a két oldószer között az elektrolitos disszociáció tekintetében mutatkozó különbséget; vizes oldatban *Webster* és *Halpern* azt találták, hogy az ezüst(I)-acetát redukciója gyorsabb ugyan, mint az ezüst(I)-nitráté, de a különbség nem haladja meg az egy nagyságrendet.

Eredményeink tehát alátámasztják a Halpern-féle aktiválási mechanizmust, amennyiben a fluoridion nagy aktiváló hatása kétséget kizáróan a központi ezüst(I)ion és a koordinálódott fluoridion együttes hatásának tulajdonítható. Figyelembe véve azonban, hogy az ezüst(I)komplexek konfigurációja lineáris és a koordinálódott fluoridion és a hidrogén még akkor sem érintheti egymást, ha szomszédos koordinációs helyeket foglalnának el, a következő szerkezetet kell feltételeznünk az aktivált komplexben:



(12)

Tehát a fluoridionnak a kötött hidrogénmolekulát polarizáló hatása egy vízmolekula közbejöttével érvényesül. Ez a vízmolekula úgy fogható fel, mint a külső koordinációs szférában kötött ligandum. Hasonlóképpen fel kell tételeznünk a vízmolekulának a koordinációs hatást közvetítő szerepét az ezüst(I)ion szén-monoxiddal való redukciója során is, melyet kísérleteink szerint a fluoridion ugyancsak rendkívüli mértékben meggyorsít. A szén-monoxidnak szén-dioxiddá történő oxidációjában az oxigén nyilvánvalóan a vízből származik. *Nakamura* és *Halpern*[8] kimutatták, hogy amikor az ezüst(I)-amin-komplexek lúgos közegben a szén-monoxiddal reagálnak, a szén-monoxid az ezüst(I)ion és a koordinálódott hidroxidion közé ékelődik be. Szerintük a komplexképződés egyetlen szerepe az, hogy megakadályozza az ezüst(I)-hidroxid leválását a lúgos oldatban. Ahhoz azonban, hogy a fluoridionnak a semleges oldatban kifejtett nagymértékű aktiváló hatását értelmezzük, fel kell tételeznünk egyrészt a szén-monoxid beékelődését az ezüst(I)ion és a víz közé, másrészt pedig a fluoridion polarizációs hatását, mely a hidrogénhídon keresztül érvényesül.

Mint már jeleztük, a kinetikai adatokból kiszámítottuk a monofluoro-ezüst(I)-komplex stabilitási állandóját a három különböző hőmérsékleten és ezekből a képződéshő és a képződési entrópia értékét is. Ezeket a 2. táblázatban tüntettük fel. Összehasonlításul szerepelnek a *Connick* és *Paul*[6] által meghatározott értékek is. Az extrapolált értékeket aláhúztuk. A monofluoro-ezüst(I)-komplex stabilitási állandóját korábban *Leden* és *Marthen*[9], valamint *Connick* és *Paul* potenciometrikus módszerrel határozták meg. Az eredmények összehasonlítását megnehezíti, hogy az ion-

[5] *M. T. Beck, I. Gimesi* and *J. Farkas* : Nature, *197.* 73. 1963.

[6] *R. E. Connick* and *A. D. Paul* : J. Phys. Chem., *65.* 1216. 1961.

[7] *W. K. Wilmarth* and *A. F. Kapapuan* : J. Amer. Chem. Soc., *78.* 1308. 1956.

[8] *S. Kakamura* and *J. Halpern* : J. Amer. Chem. Soc., *83.* 4102. 1961.

[9] *I. Leden* és *L. Marthen* : Acta Chem. Scand., *6.* 1125. 1952.

2. táblázat

t, C°	K	K^6
15	2,81	0,77
25	1,31	0,68
35	0,65	0,56
50	0,24	0,45
60	0,13	0,39
70	0,075	0,34
ΔH	−12,7 kcal	−2,8 kcal
ΔS	−40	−10

erősség a két említett munka esetében 0,5, illetve 1,0, saját vizsgálatainknál pedig 2,6 volt.

Összefoglalás

Kimutattuk, hogy a fluoridion rendkívüli mértékben megnöveli az ezüst(I) molekuláris hidrogénnel és szén-monoxiddal történő redukciójának sebességét. A hatás a ligandum és a központi ion együttes hatásával értelmezhető. A sztérikus viszonyok figyelembevételével fel kell tételezni, hogy a fluoridion polarizáló hatása egy vízmolekula közbejöttével, hidrogénhídkötés révén érvényesül. Az aktiváló hatás alapján meghatároztuk a monofluoro-ezüst(I)-komplex stabilitási állandóját.

Effect of ligand on the activation of molecular hydrogen by silver(I). *M. T. Beck* and *I. Gimesi*

It is pointed out, that fluoride ions extremely enhance the reaction of silver (I) with molecular hydrogen or with carbon monoxide. The effect can be explained by the concerted action of central ion and the ligand. Considering the steric conditions it must be assumed, that the fluoride ion exerts its polarizing effect through a hydrogen bridge by insertion of a water molecule between the fluoride and hydrogen. On the basis of the activation effect the stability constant of monofluoro-silver(I) complex was also determined.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. VI. 12.

Higany(II)-cianid-halogenid vegyes komplexek stabilitása

BECK MIHÁLY és GAIZER FERENC

A vegyes komplexek koordinációs szférájában legalább kétféle ligandum van. A nagy variációs lehetőség miatt a vegyes komplexek köre természetesen rendkívül széles. A legegyszerűbb és már eddig is alaposan tanulmányozott vegyeskomplex-típus a következő reakció során képződik:

$$MA_2 + MB_2 = 2\,MAB \qquad (1)$$

ahol M a központi iont, A és B a ligandumokat jelöli. Ennek stabilitása a következő állandóval jellemezhető:

$$K = \frac{[MAB]^2}{[MA_2]\,[MB_2]} \qquad (2)$$

E vegyülettípusba sorolhatók a higany(II) HgAB összetételű vegyes komplexei is. Ezek tanulmányozását megkönnyíti, hogy a „törzskomplexek" (HgA_2 és HgB_2) stabilitása igen nagy, és ezek disszociációjával, következésképpen egyéb ionfajták (HgA^+, HgB^+, Hg^{2+}, A^- és B^-) létezésével nem kell számolni. A higany(II)-halogenid vegyes komplexek esetében az (1) folyamat egyensúlyi állandóját *Marcus*[1] extrakciós, *Spiro* és *Hume*[2] pedig spektrofotometriás módszerrel tanulmányozta. A két módszer közül a spektrofotometriás a pontosabb és általánosabban használható.

A vegyes komplexekkel kapcsolatos munkánk elsődleges célja a vegyes komplexek stabilitását meghatározó tényezők felkutatása. Ilyen irányú vizsgálatok előfeltétele, hogy elegendő pontosságú adatok álljanak rendelkezésre. Mindenekelőtt tehát az általunk is alkalmazott spektrofotometriás módszer hibaforrásaival foglalkozunk.

A módszer elve és hibaforrásai

A *Spiro* és *Hume* által kidolgozott módszer lényegében a folytonos variáció elvén alapul. Az egyensúlyi állandó (K) számításához szükséges koncentrációértékeket a következő megfontolások alapján nyerhetjük. Jelöljük a teljes koncentrációkat C_{MA_2}-, illetve C_{MB_2}-vel, azaz

$$C_{MA_2} = [MA_2] + \frac{1}{2}[MAB] \qquad (3)$$

és

$$C_{MB_2} = [MB_2] + \frac{1}{2}[MAB] \qquad (4)$$

A teljes koncentrációk összege — a folytonos variáció elvének megfelelően — állandó:

$$C_M = C_{MA_2} + C_{MB_2}$$

viszonyát pedig jelöljük R-rel:

$$R = C_{MB_2}/C_{MA_2}$$

[1] *Y. Marcus:* Acta Chem. Scand., *11.* 610. 1957.
[2] *T. Spiro* and *D. N. Hume:* J. Amer. Chem. Soc., *83.* 4305. 1961.

Az oldat fényelnyelése az egyes ionfajták fényelnyelésének összegeként adódik:

$$E = \varepsilon_{20}[MA_2] + \varepsilon_{11}[MAB] + \varepsilon_{02}[MB_2] \quad (5)$$

ahol E az 1 cm rétegvastagságra redukált fényelnyelés, ε_{20}, ε_{11}, ε_{02} pedig MA_2, MAB és MB_2 moláris fényelnyelési koefficiensei. Könnyen belátható, hogy MAB koncentrációját a következő egyenlettel számíthatjuk:

$$[MAB] = \Delta E/\Delta\varepsilon \quad (6)$$

ahol

$$\Delta E = E - (\varepsilon_{20} C_{MA_2} + \varepsilon_{02} C_{MB_2}) \quad (7)$$

és

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{11} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{02}) \quad (8)$$

Nyilvánvaló, hogyha a vegyes komplex fényelnyelése a törzskomplexek fényelnyelésének számtani közepe, akkor spektrofotometriás mérésekkel nem mutatható ki a vegyes komplex képződése. Miután MAB koncentrációjának ismeretében az állandó számításához szükséges többi koncentrációérték is közvetlenül adódik, K számításának problémája MAB koncentrációjának meghatározására redukálható. Ez, mint az előbbi egyenletekből kitűnik $\Delta\varepsilon$ ismeretét igényli. ε_{20} és ε_{02} kísérletileg könnyen meghatározható értékek, ε_{11}-et pedig igen nagy, illetve igen kicsiny R értékeknél végzett mérések adataiból számíthatjuk ki. Ilyenkor feltételezhető, hogy a kisebb koncentrációban jelenlevő törzskomplexnek gyakorlatilag teljes mennyisége átalakul, azaz a rendszer tulajdonképpen kétkomponensű rendszerré válik, amelynek fényelnyelésére a következő egyenletek érvényesek:

$$E - \varepsilon_{20} C_{MA_2} = (2\varepsilon_{11} - \varepsilon_{20}) C_{MB_2} \quad (\text{kis } R) \quad (9)$$

és

$$E - \varepsilon_{02} C_{MB_2} = (2\varepsilon_{11} - \varepsilon_{02}) C_{MA_2} \quad (\text{nagy } R) \quad (10)$$

A (9) és (10) egyenletek bal oldalát C_{MB_2}, illetve C_{MA_2}-vel szemben ábrázolva egyenest kapunk, melynek iránytangensébőI ε_{11} számítható. R közbülső értékeinél az egyenestől eltérés mutatkozik, feltéve természetesen, hogy az (1) reakció lejátszódik és $\Delta\varepsilon \neq 0$.

Ha az oldékonysági viszonyok megengedik, úgy is eljárhatunk, hogy az egyik törzskomplex koncentrációját állandó értéken tartva, a másik törzskomplex koncentrációját változtatjuk. Ha C_{MB_2}-t állandó értéken tartjuk és $C_{MA_2} \to \infty$, akkor $E - \varepsilon_{20} C_{MA_2}$ határértékhez közeledik. A határértékből (E_∞) a következő egyenlet alapján számíthatjuk ki ε_{11} értékét:

$$\varepsilon_{11} = \frac{E_\infty}{2 C_{MB_2}} + \frac{\varepsilon_{20}}{2} \quad (11)$$

Hasonlóképpen, ha C_{MA_2}-t tartjuk állandó értéken és C_{MB_2} tart végtelenhez, akkor $E - \varepsilon_{02} C_{MB_2}$ tart határértékhez és ε_{11}-et a (11)-gyel analóg egyenlet alapján számíthatjuk:

$$\varepsilon_{11} = \frac{E_\infty}{2 C_{MA_2}} + \frac{\varepsilon_{02}}{2} \quad (12)$$

A jelzett határértékekhez még kevéssé stabilis vegyes komplex képződése esetén is reális koncentrációtartományban eljutunk.

Mint arra *Spiro* és *Hume* rámutattak, K meghatározásának hibája függ K abszolút értékétől:

$$\frac{dK}{K} = (K^{1/2} + 2)\frac{d\alpha_{11}}{\alpha_{11}} \quad (13)$$

Másrészt viszont az α_{11},* illetve az MAB meghatározásában elkövetett hibát az szabja meg, hogy mekkora $\Delta\varepsilon$ abszolút értéke, valamint mi a viszony ε_{11} és a törzskomplexek fényelnyelési koefficienseinek számtani közepe között:

$$\frac{d\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon} = \frac{\frac{d\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{11}} + r\frac{d(\varepsilon_{20} + \varepsilon_{02})}{\varepsilon_{20} + \varepsilon_{02}}}{1 - r} \quad (14)$$

ahol

$$r = \frac{\varepsilon_{20} + \varepsilon_{02}}{2\varepsilon_{11}}$$

(14)-ből világosan kitűnik, hogy $\Delta\varepsilon$ hibája rohamosan nő, amint r értéke megközelíti az 1-et.

Kísérleti rész

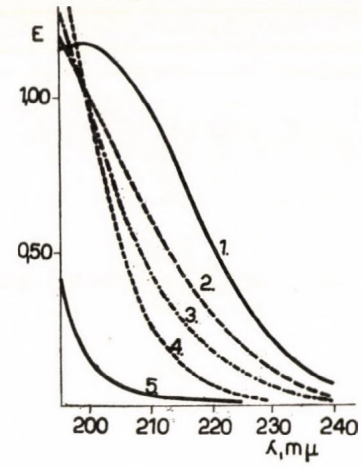
A kísérletekhez p. a. minőségű higany(II)-cianidot, illetve higany(II)-halogenideket használtunk. Az oldatokat nem savanyítottuk, mert a savanyítás hatására a higany(II)-cianid elbomlik. A méréseket 25 C°-on, neutrális só távollétében végeztük és így — figyelembe véve, hogy a higany(II)-cianid, illetve a higany(II)-halogenidek gyakorlatilag nem disszociálnak — az ionerősség minden esetben 0 volt. A fényelnyelés mérését termosztálható küvettatartóval felszerelt Unicam SP 500 spektrofotométerrel, 1 cm-es kvarcküvetta alkalmazásával végeztük.

A kísérleti eredmények és értékelésük

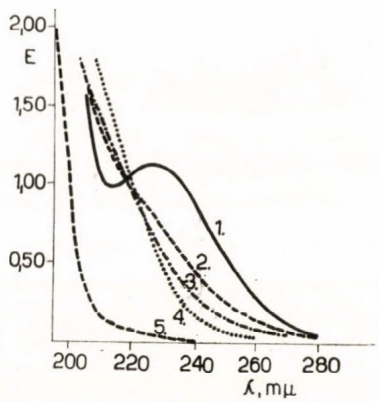
Az 1—3. ábrákon láthatók a vegyes komplex képződése következtében előállott spektrumváltozások. Mint az ábrákból kitűnik a vegyes komplex képződését mindhárom esetben a fényelnyelés jelentős csökkenése kíséri. A $Hg(CN)_2$—HgI_2-rendszer esetében két, a $Hg(CN)_2$—$HgBr_2$ esetében pedig egy jól definiált izobesztikus pont jelentkezik.

A 4—6. ábrákon az $E - \varepsilon_{20} C_{Hg(CN)_2}$ változását mint $C_{Hg(CN)_2}$ függvényét ábrázoltuk néhány, az 1—3. ábrákon feltüntetett spektrumok alapján kiválasztott hullámhossznál. Ezeket az ábrákat használtuk fel ε_{11}-nek a (11) egyenlet alapján történő meghatározására. ε_{11} birtokában pedig a vegyes komplex koncentrációját és ennek felhasználásával pedig az egyensúlyi állandót számítottuk ki. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

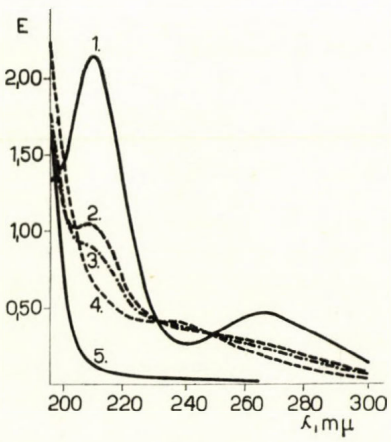
* $\alpha_{11} = \frac{[MAB]}{C_M}$



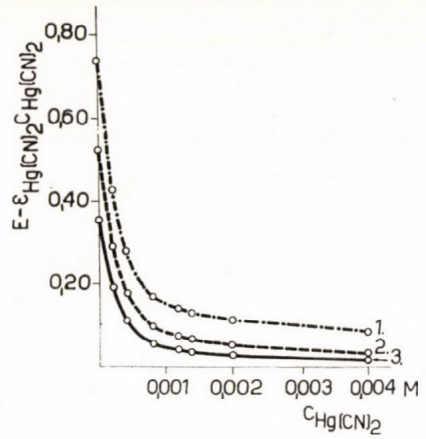
1. ábra
$HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ és elegyei spektruma
1. $C_{HgCl_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M
2. $C_{HgCl_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ M
3. $C_{HgCl_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ M
4. $C_{HgCl_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ M
5. $C_{Hg(CN)_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ M



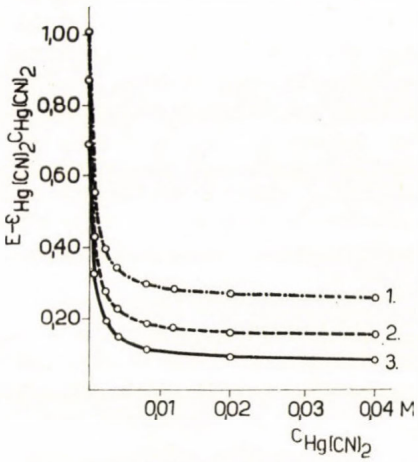
2. ábra
$HgBr_2$, $Hg(CN)_2$ és elegyei spektruma
1. $C_{HgBr_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M
2. $C_{HgBr_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 8 \cdot 10^{-4}$ M
3. $C_{HgBr_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ M
4. $C_{HgBr_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ M
5. $C_{Hg(CN)_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ M



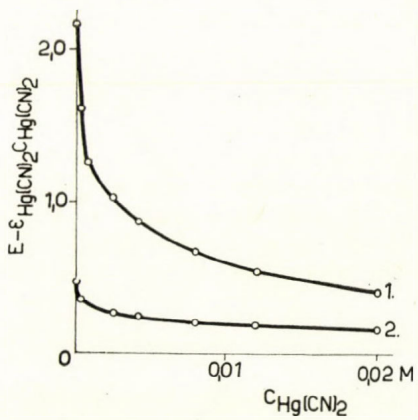
3. ábra
HgI_2, $Hg(CN)_2$ és elegyei spektruma
1. $C_{HgI_2} = 8{,}2 \cdot 10^{-5}$ M
2. $C_{HgI_2} = 8{,}2 \cdot 10^{-5}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ M
3. $C_{HgI_2} = 8{,}2 \cdot 10^{-5}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ M
4. $C_{HgI_2} = 8{,}2 \cdot 10^{-5}$ M, + $C_{Hg(CN)_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ M
5. $C_{NHg)C_2)} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ M



4. ábra
A fényelnyelés korrigált értékének változása mint a $C_{Hg(CN)_2}$ függvénye a $HgCl_2$—$Hg(CN)_2$-rendszerben
$C_{HgCl_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M
1. 215 mμ, 2. 220 mμ, 3. 225 mμ



5. ábra
A fényelnyelés korrigált értékének változása mint a $C_{Hg(Cn)_2}$ függvénye a $HgBr_2$—$Hg(CN)_2$-rendszerben
$C_{HgBr_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ M
1. 235 mμ, 2. 240 mμ, 3. 245 mμ



6. ábra
A fényelnyelés korrigált értékének változása mint a $C_{Hg(CN)_2}$ függvénye a HgI_2—$Hg(CN)_2$-rendszerben
$C_{HgI_2} = 8{,}2 \cdot 10^{-5}$ M
1. 210 mμ, 2. 265 mμ

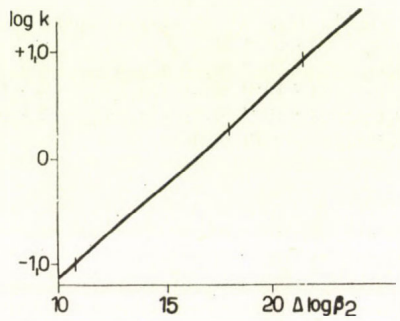
1. táblázat

	λ	$\frac{\varepsilon_{20} + \varepsilon_{02}}{2}$	ε_{11}	$\Delta\varepsilon$	r	K
HgClCN	215	1 327	101,2	— 1 225	13,7	846 ± 0,8
	220	878	43,3	— 853	20,2	8,41 ± 0,4
	225	590	3	— 587	196,6	8,54 ± 0,4
HgBrCN	235	1 689	416,6	— 1 272	4,05	1,94 ± 0,1
	240	1 446	240	— 1 206	6,03	1,93 ± 0,08
	245	1 155	123,3	— 1 032	9,36	1,95 ± 0,08
HgICN	210	13 200	1110	—12 090	11,8	0,102 ± 0,01
	260	2 872	715	— 2 157	4,02	0,108 ± 0,01

A táblázatból kitűnik, hogy a higany(II)-cianid-halogenid vegyes komplexek stabilitása lényegesen kisebb, mint a *Spiro* és *Hume* által tanulmányozott vegyes komplexeké. Az állandó értéke csak a higany(II)-cianid-klorid-komplex esetében haladja meg a statisztikus megfontolásoknak megfelelő ($K = 4$) értéket, a másik két esetben viszont lényegesen ez alatt marad. Azaz e vegyes komplexek képződésében nemérvényesül az a stabilizáló effektus, amelyet az eddig tanulmányozott esetekben megfigyeltek, és amelynek *Kida*[3], valamint *Marcus* és *Eliézer*[4] elméleti magyarázatát is adta. A stabilitási állandók hibája lényegesen kisebb még a *Spiro* és *Hume* által meghatározott állandók hibájánál is, bár az általuk megadott állandók lényegesen pontosabbak, mint a *Marcus* által meghatározottak. Ez a nagyobb pontosság annak a következménye, hogy az általunk tanulmányozott vegyes komplexek esetében, mint az a táblázatból látható, r értéke nagy, a *Spiro* és *Hume* által tanulmányozott esetekben pedig 0,8 és 1,7 között változik. Ez a nagyobb pontosság lehetővé tette, hogy összefüggést keressünk a törzskomplexek stabilitási állandói és K értéke között. A 7. ábrán tüntettük fel log K értékét a törzskomplexek stabilitási szorzatai[5, 6, 7] logaritmusai különbsége ($\Delta \log \beta_2$) függvényében:

$$\Delta \log \beta_2 = \log \beta_{Hg(CN)_2} - \log^{*}\beta_{HgB_2} \qquad (15)$$

Mint az ábrából kitűnik, a három érték nagyon pontosan egy egyenesre esik. Ez arra mutat, hogy K értéke annál nagyobb, minél nagyobb a különbség a törzskomplexek stabilitási állandói között. Ebből pedig arra következtethetünk, hogy ezekben az esetekben is érvényesül egy stabilizáló effektus, azonban ezt az egy eddig ismeretlen



7. ábra
log K mint $\Delta \log \beta_2$ függvénye

eredetű hatás túlkompenzálja. E hatásra vonatkozóan csak további adatok birtokában tehetünk érdemleges megállapításokat. Éppen ezért kísérleteinket más HgAB-típusú komplexek, valamint a közeghatás vizsgálatára is kiterjesztjük.

Összefoglalás

Meghatároztuk a higany(II)-cianid-halogenid vegyes komplexek diszproporcionálódási reakcióinak egyensúlyi állandóit. A spektrofotometriás módszerrel igen pontos értékek nyerhetők ebben az esetben, mert nagy a vegyes komplex fényelnyelési koefficiense és a törzskomplexek fényelnyelési koefficiensei összegének relatív különbsége. A diszproporcionálódási reakciók egyensúlyi állandói igen kicsinyek a higany(II)-halogenid-halogenid vegyes komplexek megfelelő egyensúlyi állandóihoz képest. A diszproporcionálódási reakció egyensúlyi állandójának logaritmusa és a megfelelő törzskomplexek stabilitási szorzatai logaritmusai különbsége között lineáris az összefüggés.

Stability of mercury(II)-cyanide-halide mixed complexes. *M. T. Beck* and *F. M. Gaizer*

The equilibrium constants of disproportionation of mercury(II)-cyanide-halide mixed complexes were spectrophotometrically determined.

[3] *S. Kida*: Bull. Chem. Soc. Japan, *34*. 962. 1961.
[4] *Y. Marcus* and *I. Eliézer*: J. Phys. Chem., *66*. 1661. 1962.
[5] *B. Lindgren, A. Jonsson* és *L. G. Sillén*: Acta Chem. Scand., *1*. 479. 1947.
[6] *Y. Marcus*: Acta Chem. Scand., *11*. 599. 1957.
[7] *I. Quarfort* és *L. G. Sillén*: Acta Chem. Scand., *3*. 505. 1949.

The error of values is fairly small, due to the great relative difference between the molar absorbancy of mixed complex and the sum of molar absorbancies of parent complexes. The equilibrium constants obtained are very small in comparison with those of the mercury(II)-halide-halide mixed complexes. There is a strictly linear correlation between the logarithm of equilibrium constant and the difference of logarithms of stability products of parent complexes.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke,
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. VI. 12.

Nagyobb szénatomszámú alkil-alumínium-szeszkvibromidok előállítása

(Előzetes közlemény)

CZÁJLIK ISTVÁN és SIMON ARTUR

Az alumínium-organikus vegyületek az utolsó évtizedben nagy jelentőségre tettek szert, főként mint az olefinek kisnyomású polimerizációjának katalizátorai. Előállításuk egyik módja az, hogy fémalumíniumot a megfelelő alkil-halogeniddel reagáltatnak[1],

$$2\,Al + RX \rightarrow AlRX_2 + AlR_2X \qquad (1)$$

melynek során alumínium-alkil-szeszkvihalogenid képződik. Ezt a terméket, illetve komponenseit is alkalmazzák katalizátorként, nátriummal reagáltatva pedig trialkil-alumíniumot lehet belőle előállítani.

E módszert azonban csak metil- és etilszármazékok előállítására alkalmazzák. Nagyobb szénatomszámú alkil-halogenidek esetében ugyanis az (1) reakció csak az alkil-jodidokkal megy végbe, a bromidok és kloridok az irodalmi leírások szerint ilyen körülmények közt elbomlanak[2–3], az alkil-jodidokból kiinduló előállítás pedig nem gazdaságos. Csupán egy szabadalom[4] tesz említést arról, hogy ciklohexános közegben az (1) reakció végbevihető n-propil- és n-butil-bromiddal is.

A lehetőségek jobb körülhatárolása céljából végzett vizsgálataink során sikerült nagyobb szénatomszámú alkil-halogenidekkel is oldószer jelenléte nélkül n-propil- és n-butil-alumínium-szeszkvibromidot előállítani.

Vizsgálatainknál azt tapasztaltuk, hogy a nagyobb szénatomszámú alkil-halogenidekkel levezetett reakcióknál az alumínium nem aktiválható a szokásos módon, mivel ez esetben igen erős bomlás lép fel. A reakció megindításához ugyanis az alumíniumot elemi halogénnel (jóddal vagy brómmal) aktiválni kell. Ez a művelet valószínűleg tiszta, oxidmentes alumíniumfelület létrehozására szükséges. A nagyobb szénatomszámú alkil-haloidok reagáltatásánál tapasztalható bomláskor alumínium-haloid, haloidsav, olefin és egyéb melléktermékek keletkeznek. E bomlás elkerülhető, ha az aktiválás után először nem a nagyobb szénatomszámú alkil-haloiddal reagáltatunk, hanem pl. metil- vagy etilszármazékkal indítjuk be a reakciót.

Kísérleti rész

n-Propil-alumínium-szeszkvibromid előállítása

Alapanyagok: 99,99% alumíniumtartalmú forgács; n-propil-bromid *A. I. Vogel* szerint előállítva[5].

Készülék: 500 ml-es négynyakú csiszolatos üveglombik, melyhez adagolótölcsér, hőmérő, keverő és visszafolyó hűtő csatlakozik. A visszafolyó hűtő felső végéhez T alakú üvegcső segítségével egyrészt nitrogéngáz-vezeték, másrészt paraffinolajzár kapcsolódik. A reakciókat nitrogénatmoszférában vezettük le.

2 g alumínium forgácsot néhány mg jóddal aktiváltunk, majd 5 g metil-jodiddal reagáltattuk. Mikor a metil-szeszkvihalogenid-képződés megindult, elkezdtük a n-propil-bromid adagolását. A reakció erősen exoterm. Különösen a kezdeti szakaszban kell lassan vezetni a reakciót, mivel mellékreakciók ilyen körülmények között is fellépnek. Kedvezőtlen esetben ezek a mellékreakciók a beadagolt propil-bromid teljes elbomlásához vezetnek. Kismértékű bomlás minden esetben tapasztalható, és emiatt a termék brómtartalma az elméletinél nagyobb. Először ugyanis az $Al(n\text{-}Pr)_2Br$ bomlik el. Mikor a beadagolt alumínium forgács nagy része már reagált, mindig annyi alumínium forgácsot adtunk be, hogy a folyadék a forgácsot még ellepje.

A kapott terméket 1 torr nyomáson 116—128° között desztilláltuk, így víztiszta folyadékot kaptunk, mely levegőn erősen füstöl, vízzel hevesen reagál. Fajsúlya 20°-on 1,56.

n-Butil-alumínium-szeszkvibromid előállítása

A készülék, az előállítás módja ugyanaz, mint a n-propil-alumínium-szeszkvibromidnál.

A kapott terméket 1 torr nyomáson 132—150° között desztilláltuk. Víztiszta folyadékot kaptunk, mely levegőn erősen füstöl, vízzel hevesen reagál. Fajsúlya 20°-on 1,50.

Összefoglalás

Egyes irodalmi adatok ellenére sikerült fémalumíniumból és n-propil-bromidból, illetve n-butil-bromidból a megfelelő alkil-alumínium-szeszkvibromidot oldószermentes közegben előállítani.

[1] Brit. P. 770.707.
[2] *H. Zeiss:* Organometallic Chemistry. New-York, 1960. 198. o.
[3] *S. Paskiewicz:* Diplomamunka.
[4] Brit. P. 762.200.
[5] Brit. P. 565.452.

Darstellung von Alkyl-aluminium-sesquibromiden mit mehreren Kohlenstoffatomen. (Vorläufige Mitteilung) *I. Czájlik* und *A. Simon*

Es wurde die Darstellung von n-Propyl-, bzw. n-Butyl-aluminium-sesquibromid aus n-Propyl-, bzw. n-Butylbromid beschrieben, obwohl diese Reaktion laut einiger Literaturangaben nicht durchführbar ist.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet.
Érkezett: 1963. VIII. 8.

Higany(II)-cianid-halogenid vegyes komplexek képződése dioxánban

(Előzetes közlemény)

BECK MIHÁLY és GAIZER FERENC

Higany(II)-halogenid vegyes komplexek stabilitási állandóinak értelmezésével kapcsolatban merült fel a gondolat,[1] hogy a poláros oldószer stabilizálja a vegyes komplexet. *Marcus*[3], illetve *Spiro* és *Hume*[2] kísérletei ennek a várakozásnak megfelelően azt az eredményt hozták, hogy a

$$HgA_2 + HgB_2 = 2\,HgAB$$

folyamat egyensúlyi állandójának értéke vizes közegben nagyobb, mint benzolos oldatban. E kísérletek értékelését nagyon megnehezíti az egyensúlyi állandók nagy bizonytalansága, amely szükségszerű következménye egyrészt az egyensúlyi állandók viszonylag nagy értékének, másrészt pedig annak, hogy e rendszerek esetében kicsiny a relatív különbség a vegyes komplexek fényelnyelési koefficiense és a „törzskomplexek" fényelnyelési koefficiensei számtani közepe között[4]. A közelmúltban meghatároztuk a higany(II)-cioanid-halogenid vegyes komplexek egyensúlyi állandóit[4]. Ezek az értékek az állandók kicsinysége és a fényelnyelési viszonyok kedvező volta miatt igen pontosak. Célszerűnek látszott ezért az oldószer hatását e rendszerek esetében megvizsgálni. Az oldószer megválasztását nagyon korlátozza egyrészt a megfelelő higany(II)vegyületek kicsiny oldékonysága, másrészt pedig az oldószerek spektrális tulajdonsága.

Kísérleteinket dioxános közegben végeztük. A dioxán dipólmomentuma zérus, a különböző higany(II)vegyületekkel adduktumokat képez[5,6]. Az egyensúlyi állandókat az előző közleményünkben[4] ismertetett módszerrel, Unicam SP 500 spektrofotométer alkalmazásával határoztuk meg.

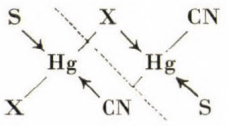
Már a legelső kísérletek alkalmával megfigyeltük, hogy — szemben a vizes oldatban észlelt pillanatszerű reakcióval — dioxános közegben csak lassan áll be az egyensúly. A reakció sebessége már kis mennyiségű víz hatására is jelentősen megnő, amint az az 1. táblázatban feltüntetett félidőértékekből is kitűnik.

1. táblázat

$C_{Hg(CN)_2} = C_{HgX_2} = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$; $t = 25$ C°

HgX_2	Dioxán	$t_{1/2}$, perc 96% dioxán + 4% víz
$HgCl_2$	180	120
$HgBr_2$	14	3
HgI_2	1 perc alatt beáll az egyensúly	

Tudomásunk szerint a higany(II)vegyületek körében ez az első időreakció. A víz katalitikus hatása a ligandumkatalízis[7] egy speciális esetének tekinthető. A vegyes komplex képződését minden bizonnyal az alábbi szerkezetű átmeneti komplex képződése előzi meg:



S jelzi az oldószermolekulát. A vegyes komplex a pontozott vonal mentén való elhasadással képződik.

Az egyensúlyi állandók meghatározását az egyensúly beállása után végzett spektrofotometriás mérésekkel eszközöltük. Az állandók értékeit a 2. táblázatban foglaltuk össze, összehasonlításképpen feltüntettük a vizes oldatra vonatkozó[4] adatokat is.

2. táblázat

$t = 25$ C,° ionerősség $= 0$

HgXCN	K	
	dioxánban	vízben
HgClCN	12,0 ± 2	8,46 ± 0,8
HgBrCN	1,74 ± 0,2	1,94 ± 0,1
HgICN	0,2 ± 0,03	0,11 ± 0,01

[1] *E. L. King:* magánközlés l. 2.
[2] *T. Spiro* and *D. N. Hume:* J. Amer. Chem. Soc., *83*, 4305, 1961.
[3] *Y. Marcus:* Acta Chem. Scand., *11*, 610. 1957.
[4] *Beck M.* és *Gaizer F.:* Magy. Kém. Folyóirat, *69*. 555. 1963.
[5] *J. L. Crenshaw, A. C. Cope, N. Finkelstein* and *R. Rogan:* J. Amer. Chem. Soc., *60*, 2308. 1938.
[6] *H. Rheinbolt, A. Luyken* und *H. Schmittmann:* J. prakt. Chemie N. F., *149*, 30. 1937.
[7] *M. T. Beck:* Inorg. Nucl. Chem., *15*, 250. 1960.

Mint látható az egyensúlyi állandók értékei nem különböznek lényegesen a két oldószerben és a kloro-ciano, valamint a jodo-ciano-komplex esetében az értékek nagyobbak az apoláros közegben. A vizes oldattal összehasonlítva tehát a $HgBr_2$—$Hg(CN)_2$-rendszer eltérő sajátságot mutat. További kísérletek feladata annak eldöntése, hogy ez a viselkedés kapcsolatba hozható-e a $HgBr_2$ és a dioxán között megfigyelt[5] különlegesen erős kölcsönhatással.

Folyamatban levő kísérletek elsősorban a folyamat kinetikájának, a víz katalitikus hatása mechanizmusának felderítését célozzák.

Összefoglalás

Dioxános közegben időreakcióban képződnek a higany(II)-cianid-halogenid vegyes komplexek. Az egyensúlyi állandó valamint a félidő értéke a jodid, bromid, klorid sorrendben monoton nő. A víz katalizálja a vegyes komplex képződését.

Formation of mercury (II)-cianide-halide mixed complexes in dioxane. *M. T. Beck* and *F. Gaizer*

The mercury(II)-cianide-halide mixed complexes form in time reactions in dioxane. The value of the equilibrium constant and the half-time of the reactions increase in the order of jodide bromide cloride. The formation of mixed complex is catalyzed by water.

Szeged, József Attila Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. IX. 21.

A hidrogén-peroxid komplexkatalizálta bomlásáról

Megjegyzések Kovács Zoltán cikkéhez

BECK MIHÁLY

A komplexek szerkezete és katalitikus hatásuk közötti kapcsolat megállapítása alapvető fontosságú feladat. A probléma rendkívül bonyolult, és emiatt gyakran kell egyszerűsítő feltételekhez folyamodni, de éppen ezért fenyeget a *túlegyszerűsítés* veszélye. *Kováts Zoltán* „Rézkomplexek szerkezetének és katalitikus aktivitásának kapcsolata" című dolgozata[1] számos komplexrendszerre vonatkozóan tartalmaz figyelemreméltó megállapításokat. Egyrészt a kérdés fontossága, másrészt pedig az idézett dolgozatban foglalt néhány — a túlegyszerűsítés következtében — tévesnek tűnő megállapítás miatt, egy-két észrevételt kívánok fűzni e dolgozathoz.

A munka kiinduló pontja az, hogy a planáris konfigurációjú réz(II)komplex aktív katalitikusan és az aktivitás forrása, hogy e komplex két molekula hidrogén-peroxid megkötésével oktaéderes konfigurációjú komplexszé alakul át[2]. Ez a feltételezés tulajdonképpen abból indul ki, hogy a hidrogén-peroxid bomlását leghatásosabban katalizáló enzimben, a katalázban a vas(III) központi ion a négy pirrolgyűrű által meghatározott sík középpontjában ül, és a vizsgálatok szerint hidrogén-peroxid megkötésével különböző komplexeket is képez. Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a vas(III) központi ion ötödik koordinációs helyével az apoenzimhez kapcsolódik, és így ebben az esetben nincs lehetőség arra, hogy a szemközti helyekre hidrogén-peroxid-molekulák kapcsolódjanak. Másrészt pedig számos kísérleti adattal rendelkezünk arra vonatkozóan, hogy bizonyos komplexek esetében nem a transz-helyzetű, hanem a *szomszédos* koordinációs helyek játszanak döntő szerepet a katalitikus aktivitásban. Így pl. *Wang*[3] vizsgálatai szerint a vas(III)-trietilén-tetramin-komplex rendkívüli katalitikus aktivitásában éppen annak jut fontos szerep, hogy két szomszédos koordinációs helyet nem a ligandum funkciós csoportjai, hanem hidroxidionok töltenek be. E két hidroxidion helyére lép be azután *Wang* szerint egy HO_2^--ion. Saját vizsgálataink[4] szerint pedig a HO_2^- csak egy hidroxidiont helyettesít és a szomszédoshoz hidrogénhídkötéssel kapcsolódik. *Kirson*[5] szerint éppen a réz(II)komplexek esetében azok a komplexek aktívak katalitikusan, amelyekben a kelátképző ligandum csak két koordinációs helyet foglal el, és így a planáris komplexben két „hasznosítható" koordinációs hely marad.

A Goudot-féle feltételezés azért látszik valószínűtlennek, mert a hidrogén-peroxid katalitikus bomlása feltehetően oly módon játszódik le, hogy a komplexben kötött és ezáltal aktivált hidrogén-peroxid az oldatban levő hidrogén-peroxiddal ütközik. Teljesen valószínűtlen a Goudot-féle megállapításokban az is, hogy $O=O\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ szerkezetű hidrogén-peroxid kapcsolódását tételezi fel, holott lúgos közegben nyilvánvalóan a perhidroxidion foglal helyet a koordinációs szférában. Semmiképpen sem érthető *Kováts* dolgozatának az a feltételezése, hogy „amely komplex nagymértékben gyorsítja a hidrogén-peroxid bomlását az négyes, amelyik pedig igen meglassítja az hatos koordinációjú", hiszen inhibiciós hatást a réz(II)komplexek esetében sem a szerző, sem pedig más nem figyelt meg.

Nem nyilvánvaló, hogy minden egyes komplexrendszer esetében megegyeznek a katalitikus hatás optimális feltételei, sőt bizonyos, hogy ezek a feltételek általában különbözőek a különböző rendszerek esetében. Különösen érvényes ez a megállapítás a közeg hidrogénion-koncentrációjára, ezért a *Kováts* által 30 rendszer esetében, de ugyanannál a p_H-nál végzett kísérletek eredményeként talált viszonylagos katalitikus aktivitások nem szolgálhatnak az egyes rendszerek összehasonlításának alapjául. *Nyikolajev*[6] pl. az ammónia mint ligandum esetében $p_H = 8{,}5-9$-nél észlelt sebességi maximumot. Az eredmények értékelésénél megfontolandó, hogy *Kováts* tulajdonképpen az egyes komplexek peroxidáz-aktivitásából következtet azok hidrogén-peroxid-bontó képességére, feltételezvén, hogy „a hidrogén-peroxid bomlásának sebességével feltehetően arányos a jelenlevő fenol színes oxidációs termékeinek képződési sebessége". Bár ez a feltételezés egyes esetekben teljesülhet, a komplexek kataláz- és peroxidázaktivitása között nem várható szükségképpen párhuzamosság. *Mader*[7] vizsgálatai szerint a vas(III)—EDTE-komplex, mely tudvalevően nem katalizálja a hidrogén-peroxid bomlását, katalizálja a p-amino-N,N-dietil-anilin hidrogén-peroxidos oxidációját.

[1] *Kováts Z.:* Magy. Kém. Folyóirat, *69.* 98. 1963.
[2] *A. Goudot:* Zs. Fiz. Him., *34.* 2137. 1960.
[3] *J. H. Wang:* J. Amer. Chem. Soc., *77.* 4715. 1955.
[4] *Beck M.* és *Görög S.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *20.* 57. 1959.
Beck M.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., *18.* 459. 1962.
[5] *Kirson B.:* Proc. 7th .I. C. C. C. Stockholm, 1962. 276. o.
[6] *L. A. Nyikolajev:* Vesztnyik Moszkv. Univ., 105. 1946.
[7] *P. M. Mader:* J. Amer. Chem. Soc., *82.* 2956. 1960.

A dolgozat adataiból valóban kiderül, hogy a ligandummolekulák a központi ionnal többféle mólviszonyban képezhetnek komplexeket, de a szukcesszív komplexképződés ténye aligha szorul bizonyításra. Ezzel kapcsolatban rá kell mutatnom arra, hogy a teljes koncentrációk aránya nem szükségképpen azonos az oldatban létező komplexek átlagos összetételével és semmiképpen sem állítható, hogy egy adott koncentrációviszony esetében az oldatban csak e mólaránynak megfelelő komplex létezik. Az EDTE és az 1,2-diamino-ciklohexán-tetraecetsav-réz(II)-komplexek katalitikusan hatástalan volta nem bizonyítja, hogy ezekben a ligandum valamennyi funkciós csoportja kapcsolódik a központi ionhoz, azaz, hogy ezek az amino-polikarbonsavak hatfogú — *Kováts* szóhasználatával hatértékű — ligandumként viselkednek. Nyilvánvaló ugyanis, hogy a katalitikus aktivitás csökkentésével döntő szerep jut annak, hogy a karboxilcsoportok nagymértékben árnyékolják a központi iont. *Kirschner*[8] megállapítása, hogy az EDTE hatfogú ligandumként viselkedik réz(II)-vel alkotott komplexében, a szilárd komplexre vonatkozik; *Higginson*[9] a rendelkezésre álló stabilitási állandók körültekintő vizsgálata alapján az EDTE-t valamennyi kétértékű központi ionnal alkotott komplexében ötfogú ligandumként viselkedőnek tartja. $p_H = 11$-nél, amelynél *Kováts* kísérleteit végezte, azonban nyilvánvalóan számolni kell hidroxokomplexek képződésével is, és lehetséges, hogy ilyen körülmények között az EDTE-nek csak négy funkciós csoportja kötődik a réz(II) koordinációs szférájában. Igen érdekes lenne ebből a szempontból azEDTE és a nitrilo-triecetsav összehasonlító vizsgálata.

[8] *S. Kirschner:* J. Amer. Chem. Soc., *78*. 2372. 1956.
[9] *W. C. E. Higginson:* J. Chem. Soc., 2761. 1962.

Egyébként a táblázatban közölt eredmények nincsenek mindig összhangban *Kováts* interpretációjával. Így pl. prolin esetében 1 : 3 mólarányig monoton nő az aktivitás és 1 : 6 mólaránynál csökken csak. A trisz-puffer (trioximetil-amino-metán), a veronál, a borkősav és legfeltűnőbben az acetil-aceton esetében pedig monoton változik az aktivitás a ligandumkoncentráció függvényében.

A fentieket összefoglalva véleményem szerint *Kováts Zoltán* kísérletei igen fontos további vizsgálatoknak képezhetik kiindulópontját, ahhoz azonban, hogy érdemi következtetéseket vonjunk le a szerkezet és a katalitikus hatás közötti összefüggésre vonatkozóan, az egyes rendszerek részletes egyensúlyi és kinetikai tanulmányozására van szükség.

Összefoglalás

Néhány kritikai megjegyzést fűztünk *Kováts Zoltán* dolgozatához[1] és kimutattuk, hogy az általa közölt kísérleti anyag nem elegendő a szerkezet és a katalitikus aktivitás közötti kapcsolatra vonatkozó következtetések levonására.

On the complex catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *M. T. Beck*

Some conclusions of the paper by *Kováts*[1] are critically commented and it is pointed out that his experiments do not give a sound basis for a definite statement to a correlation between structure and catalytic activity of complexes.

Szeged, Reakciókinetikai Akadémiai Kutató Csoport.
Érkezett: 1963. VI. 12.

Válasz Beck Mihálynak „Rézkomplexek szerkezetének és katalitikus aktivitásának kapcsolata" című dolgozatomra tett megjegyzéseire

KOVÁTS ZOLTÁN

Köszönöm *Beck Mihály* értékes megjegyzéseit, amelyek sok tekintetben alátámasztják saját elgondolásaimat. Munkámtól magam sem vártam végleges, megdönthetetlen elmélet kialakítására elegendő adatot. Mindenesetre egyszerűsített feltételeim között is igyekeztem jól meghatározott megfigyelések rögzítésére, s ezt a tényanyagot kívántam dolgozatomban a hasonló tárgykörrel foglalkozó kutatók rendelkezésére bocsátani, a munka közben kialakult saját elgondolásaimmal kiegészítve. A vázolt következtetéseket egyáltalán nem tekintem átfogó, kialakult elméletnek. Remélem azonban, hogy a tirozináze szerkezetére és inaktiválására vonatkozó elgondolásomnak, valamint a pufferoldatok komponenseinek az enzimaktivitásra gyakorolt hatását érintő megfigyeléseimnek hasznát vehetik az enzimológusok.

A továbbiakban *Beck Mihály* néhány konkrét megjegyzésére szeretnék válaszolni:

1. *Beck* bírálja a munkám kiindulópontjául választott Goudot-elméletet. Cáfolja annak lehetőségét, hogy a planáris szerkezetű, négyes koordinációjú rézkomplexhez „szemközti helyekre" hidrogén-peroxid-molekulák kapcsolódjanak. Ezt sem *Goudot*, sem én nem állítottuk.

Dolgozatomban a két megkötött hidrogén-peroxid-molekuláról azt állítom, — *Goudot* alapján — hogy „a komplex síkjára merőleges tengely mentén" helyezkednek el. *Beck* által is idézett cikkében pedig *Goudot* részletesen kifejti (a 2143. oldalon), hogy az első hidrogén-peroxid-molekulát a *Z*-tengely pozitív, a másodikat pedig az *X*-tengely pozitív irányából köti meg a komplex, amelynek planáris szerkezete ezáltal oly módon torzul, hogy ligandjainak érintett kötőcsoportja (az *X*-tengely pozitív irányában álló) a *Z*-tengely negatív vége felé hajlik el. A két hidrogén-peroxid-molekula tehát egymás mellett a komplex síkjára közel merőlegesen helyezkedik el, anélkül azonban, hogy a „szemközti helyekre" kapcsolódna. Ily módon *Goudot*-val magam is úgy vélem, hogy a szomszédos koordinációs helyek játszanak döntő szerepet a katalitikus aktivitásban.

2. Teljes mértékben elfogadom *Beck Mihály*nak arra a szövegrészre vonatkozó bírálatát, amelyből pontatlan fogalmazásom miatt a rézkomplexek inhibiciós hatására lehetne következtetni. Helyesbítem a szöveget: „. . . feltételezem, hogy amely komplex nagymértékben gyorsítja a hidrogén-peroxid bomlását, az négyes, amelyik pedig nem, az hatos konfigurációjú." Ámbár más olvasómnak nem okozott félreértést ez az elírás, mert a dolgozatban ezenkívül többször is előfordul hasonló gondolattársításban a kifogásolt „meglassítja" helyett az „eltűnik, megszűnik" kifejezés.

3. Bírálatában a továbbiakban azt írja *Beck*, hogy „ugyanannál a p_H-nál végzett kísérletek eredményeként talált viszonylagos katalitikus aktivitások nem szolgálhatnak az egyes rendszerek összehasonlításának alapjául". Igaz ugyan, hogy a katalitikus hatás optimális feltételei, különösen a közeg hidrogénion-koncentrációja tekintetében különbözőek, mondja, de szerintem igen nagymértékben különböznek ezek a hőmérséklet, ionerősség, az ionfajták, nyomelemek stb. tekintetében is. Kinek-kinek joga összehasonlítási alapul azt a szempontot kiválasztani, amely tanulmányozás szempontjából leginkább érdekli; én a p_H-t választottam.

4. Helyteleníti *Beck Mihály* azt a nézetemet is, hogy „a hidrogén-peroxid bomlásának sebességével feltehetően arányos a jelenlevő fenol színes oxidációs termékeinek képződéssebessége". Ez egyike azoknak az egyszerűsítéseknek, amelyeknek szükséges volta teljesen szubjektíven ítélhető meg. Igaz, hogy a hidrogén-peroxid elhasználódása tekintetében nem tettem különbséget a kataláz és peroxidáz folyamatok között, de mentségemül szolgáljon, hogy sem *Beck*, sem a szakirodalom eddig nem tudott felvilágosítást adni arra vonatkozóan, hogy a két említett folyamat miért és mikor fut párhuzamosan, és mikor nem. Mechanizmusuk különbségeinek felderítése nem volt célom.

5. A szukcesszív komplexképzés ténye valóban nem szorul bizonyításra, de kísérleteimnek lényege az ehhez fűződő megfigyelés, nevezetesen, hogy „a katalitikus aktivi-

tás nagymértékben változik a fém : komplexképző mólviszonyától függően", s ezt a tényt igyekeztem dolgozatomban egzakt módon rögzíteni.

Beck Mihály rámutat arra, hogy „a teljes koncentrációk aránya nem szükségképpen azonos az oldatban létező komplexek átlagos összetételével, és semmiképpen sem állítható, hogy egy adott koncentrációviszony esetében az oldatban csak e mólaránynak megfelelő komplex létezik". Ezt senki nem is vonja kétségbe. Megállapításának azonban — a vizsgált komplexek többségének stabilitási állandóját figyelembe véve — csak elméleti jelentősége van. Azonban a vizsgált rendszerek legtöbbjében az átlagostól eltérő összetételű komplexek mennyisége az összemérésnek megfelelő összetételű komplexek mennyiségének csak század-, illetve ezredénél is sokszorta kisebb részét teszik ki, ezért egyszerűsített feltételeim között ugyancsak kénytelen voltam elhanyagolni.

6. *Beck* úgy idézi *Kirschner* megállapítását a réz(II)—EDTE-komplex tekintetében, mintha nem vettem volna tudomást arról, hogy az a szilárd komplexre vonatkozik. Dolgozatom idevonatkozó részében azt írtam, hogy „Kristályos állapotban infravörös spektrumuk alapján hatos koordinációjúnak találta . . .".

7. Fogalmazása alapján úgy érzem, mintha *Beck* hiányolná dolgozatomban a hidroxokomplexek képződésének figyelembevételét: „p_H=11-nél, ahol *Kováts* kísérleteit végezte, azonban nyilvánvalóan számolni kell hidroxokomplexek képződésével is . . ." Ezzel szemben a peroxidbontó aktivitást befolyásoló tényezők közt megemlítem „A kísérleti körülményeim közt, lúgos kémhatású vizes oldatban a jelentékeny stabilitású hidroxo- (k = 16,4) és hidrátkomplexek képződésének jelentőségét".

8. „Egyébként a táblázatban közölt eredmények nincsenek mindig összhangban *Kováts* interpretációjával" — írja *Beck*. Erre válaszul idézem az összefoglalásomból: „A kísérleti adatok legnagyobb része magyarázható *Goudot* elméletével".

Végül is igyekszem úgy felfogni a bírálatot, mint a hazai szakirodalom színvonalának emelésére irányuló törekvést, bár az az érzésem, hogy e tekintetben a világszínvonalhoz képest sem vagyunk elmaradva. Külön örömömre szolgál, hogy kísérleteimmel sikerült a komplexkémiával foglalkozó hazai szakkörök érdeklődését, sőt egyesek vitázó kedvét is felkeltenem, valamint érdeklődéssel várom azokat az egyensúlyi és kinetikai tanulmányokat, amelyek kísérleteim alapján a kataláz- és peroxidáztípusú enzimek szerkezete és katalitikus hatása közötti összefüggéseket végleg tisztázni fogják.

Összefoglalás

Beck Mihály kritikai megjegyzéseire vonatkozó válaszom lényege az, hogy egyszerűsített feltételek között végzett kísérletek eredményeinek közlése is jogosult, még ha a velük kapcsolatos következtetésekkel nem is mindenki ért egyet.

Answer to the remarks of mr. M. Beck on my paper: „Correlation between the structure and catalytic activity of copper-complexes". *Z. Kováts*

My answer concerning Mr. *M. Beck*'s critical remarks is the following: The publication of experimental results carried out also under simplified conditions is justified even if with the conclusions drawn anybody not agrees.

Veszprém, Vegyipari Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1964. VI. 29.

Könyvismertetés

Szabó László: Vaskohászati enciklopédia, III/1. A vaskohászat tűzálló építőanyagai. Általános rész. Samott- és szilikagyártmányok. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1962. 304 oldal, 48 táblázat, 134 ábra.

A könyv három hosszabb és két rövidebb fejezetre oszlik.

Rövid, a tűzálló anyagok általános jellemzését és csoportosítását ismertető bevezetés után 107 oldal terjedelmű fejezet foglalkozik az igénybevétel és az anyagi tulajdonságok összefüggéseivel.

A tulajdonságokat és azok vizsgálatát az igénybevétel általános jellemzése után 9 csoportra osztva tárgyalja. Legnagyobb súllyal a hőmérsékleti igénybevétellel szemben tanúsított anyagi viselkedéssel, a mechanikai tulajdonságokkal és az ásványtani összetétel szerepével foglalkozik. Rövidebb tárgyalásban szerepel a vegyi hatásokkal szemben mutatkozó ellenállóképesség, az elektromos vezetőképesség, a vegyi összetétel és a morfológiai tulajdonságok alakulása. Egy-egy rövid rész tárgyalja a nem alakított tűzálló anyagok különleges vizsgálatait és a minőségi vizsgálat általános szempontjait. Az ismertetés teljesen felöleli mindazon tulajdonságok leírását, melyek a tűzálló építőanyaggal szemben támasztott követelmények alapján azokra jellemzőek lehetnek. Tartalmazza mind a szabatos fizikai definíciókat, mind pedig a szabványos vizsgálati módszerekkel jellemzett, önkényesen megállapított fogalmakat. Ügyesen csoportosítja az utóbbi csoportba tartozó tulajdonságokra és meghatározásuk mértékszámára vonatkozó szakirodalmi állásfoglalásokat, sok esetben történelmi fejlődést is nyújt és éles kritikát gyakorol.

A 3. fejezet a samottgyártmányokat ismerteti és két alfejezetre oszlik, az első a samottgyártás nyersanyagaival, a második a samottgyártással foglalkozik. A nyersanyagokról szóló fejezet részletesen foglalkozik a tűzálló anyagokkal, kristályszerkezetüket, képlékenységüket, önthetőségüket, a száradásukkor, hevítésükkor végbemenő folyamatokat, keletkezésüket és szennyezéseiket tárgyalja gyakorlati szempontból, magas tudományos színvonalon. Külön táblázatok ismertetik a hazai tűzálló anyagok tulajdonságait és vegyi összetételét.

A samottgyártás című alfejezet végigkíséri a technológiai folyamatot. Részletes ismertetést ad a gyártásmenet összes fázisáról és gondosan felhasználja közben az előző fejezetekben tárgyalt gyakorlati és elméleti összefüggéseket. Foglalkozik a nyersanyag-előkészítéssel, a massza összetételének, készítésének, alakításának kérdéseivel. Leírja a samottformatestek szárítási és égetési viselkedését és annak befolyásolhatóságát. Az elmondottakat példákon mutatja be. A fejezet ügyesen súlyozza a gyártó gépek és berendezések, valamint a gyártmányok viselkedésének, a szabványok ismertetésére vonatkozó részek tárgyalásának terjedelmét.

A könyv 4. fejezete a szilícium-dioxidos gyártmányokat tárgyalja és két részre oszlik. Az első rész a szilikagyártmányokkal, a második az egyéb szilícium-dioxidos tűzálló termékekkel, úgy mint az agyagkötésű dinasz-, az ömlesztett kvarc- és a kvarcpalagyártmányokkal foglalkozik.

Az első részfejezet felépítése a samottgyártmányokat ismertető fejezetével azonos elven alapul. A nyersanyagok tulajdonságainak és a szilikagyártás folyamatának tárgyalása közé azonban termodinamikai vonatkozású, ügyes összeállítást iktat, amely a szilika égetésekor és üzemi igénybevételekor végbemenő heterogén reakciókat tárgyalja.

A szilikagyártás folyamatának taglalása után röviden ismerteti a könnyített szilikaáruk, valamint a szilikahabarcsok és döngölőmasszák gyártását.

Az egyéb szilícium-dioxidos gyártmányok ismertetése is rövid, csak felsorolásszerű.

148 szakirodalmi utalás, a főbb forrásmunkák felsorolása és egy jól megszerkesztett tárgy- és névmutató fejezi be a könyvet.

A könyv jól kezelhető, könnyen érthető, gördülékeny stílusú, érdekesen megírt munka. Nagyon szerencsésen oldja meg nyomdatechnikai szempontból is (a betűtípus változtatásával) az elméleti és technológiai részek elválasztását és súlyozását.

Külön értéke a munkának, hogy a legkorszerűbb módszereket, a legújabb szakirodalmat is ismerteti, és az azokban közölteket éles kritika tárgyává teszi.

Szabó László könyve a magyar szakirodalom komoly nyeresége, jó technológiai beállítottsága és magas színvonala miatt. A munkát mind a samott- és szilikagyártmányokat készítő, mind pedig az azokat felhasználó szakemberek eredményesen forgathatják. Magas színvonala alkalmassá teszi szilikátipari mérnökök képzését szolgáló egyetemi oktatásban segédkönyvként való használatra is.

Déri Márta

Vaskohászati enciklopédia, III/2. Sövegjártó János: A vaskohászat tűzálló építőanyagai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960. 247 oldal, 37 táblázat, 97 ábra.

A Vaskohászati Enciklopédia III. kötetének két része tulajdonképpen az első megjelenését két évvel előzte meg, a vaskohászat „bázisos" és „különleges" tűzálló anyagait tárgyalja. Ezek keretében az egyes fejezetek sorrendjében ismerteti:

1. a timföldben dús tűzálló anyagokat,
2. a bázisos termékeket: krómmagnezit, magnezit és vegyi kötésű bázisos gyártmányokat,
3. a szilícium-karbidot,
4. a szénen és grafiton felépülő termékeket,
5. a tűzálló oxidokat és a cermeteket.

Az ismertetés menete mind az 5 fejezetben azonos felépítésű. Először foglalkozik a nyersanyagokkal, majd pedig ezek részletes tárgyalása után áttér a gyártási technológiák leírására. A szerző a tárgyalásban felhasználja hosszú ipari tapasztalatainak eredményeit és nagyfokú szakismeretét.

A 6. fejezet a kohászati hőkezelő berendezések tűzálló építőanyagaival foglalkozik részletesen. A kohászat minden technológiai műveletével kapcsolatos, azok során felhasznált tűzálló építőanyagot ismertet. Így az ércelőkészítés, a nyersvasgyártás, a vasöntés, az acélgyártás, valamint a vashengerművek és a szükséges energiatelepek tűzálló anyagait.

Különösen részletes és rendkívül sok értékes tapasztalati anyagot tartalmaz az acélgyártásban alkalmazott tűzállótermékek ismertetése, az egyes kemencék szerkezeti és bélésanyagainak leírása. Ez utolsó fejezet felépítése szintén rendkívül logikus.

A vaskohászati technológiai műveletek követésekor minden esetben megadja az igénybevételt és a követelményeket, majd ezekkel szembeállítja a használhatóság feltételeit, illetve határait.

A Vaskohászati Enciklopédia III. kötetének ez a második része az első részhez szervesen csatlakozik. Ahhoz hasonlóan, könnyen kezelhető, de talán kissé nehezebben olvasható munka. Stílusa kissé nehézkes és sokszor magyartalan. Az elméleti és gyakorlati részek kapcsolata elég laza, és nem használja ki teljesen az elméleti részben említetteket a gyakorlati tények megmagyarázásában. Így pl. a fázisdiagramokból leolvasható következtetéseket nem aknázza ki, emiatt az elméleti részek csak a fázisegyensúlyok tanulmányában aránylag jártas szakemberek számára érthetőek.

Sövegjártó János munkája a néhány említett hiányosság ellenére, hiányt pótló a magyar szakirodalomban. Hosszú ipari tapasztalatokkal rendelkező komoly szakember mondja el benne logikusan felépítve, áttekinthető keretben a tűzálló anyagokkal kapcsolatban, világszínvonalnak megfelelő véleményét.

A Vaskohászati Enciklopédia III. kötetének e két része (az első *Szabó László:* A vaskohászat tűzálló építőanyagai. Általános rész. Samott- és szilikagyártmányok. 1962.) világirodalmi színvonalon is kitűnő szakkönyvnek mondható. A tűzálló anyagokat gyártó, valamint azokat felhasználó szakemberek, ezenkívül szilikátipari mérnökhallgatók számára hasznos és nélkülözhetetlen.

A két kötet átfedés nélküli összehangolása a szerkesztő munkáját dicséri.

Déri Márta

Atommaglexikon. Főszerkesztő: *Jánossy Lajos*; szerkesztőbizottság: *Erdey-Grúz Tibor, Ernst Jenő, Imre Lajos, Kovács István, Lévai András, Pál Lénárd, Szalay Sándor*; felelős szerkesztő: *Nagy László*. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1963. 488 oldal, 244 ábra.

Az atommag-energia felhasználása az utóbbi évtizedben rohamos léptekkel halad előre. A különböző tudományágak és ezzel együtt a legkülönfélébb iparágak ma már rendszeresen használják azokat az eljárásokat, amelyek közvetve vagy közvetlenül az atommagban rejlő energiával vannak kapcsolatban. Ennek egyik következménye, hogy egyre bővül azoknak a száma, akik mindennapi munkájukban felhasználják az „atomipar" termékeit. Ezzel együtt jár természetesen, hogy a nagyközönség is egyre nagyobb érdeklődéssel fordul az atomenergiával kapcsolatos kérdések felé. Ebből kiindulva hézagpótlónak nevezhető az Akadémiai Kiadó gondozásában a közelmúltban megjelent Atommaglexikon.

A lexikon kiváló magyar szakemberek irányításával, illetve közreműködésével, korszerű, azonos jellegű külföldi munkák figyelembevételével készült. A 488 oldal terjedelmű lexikon négy részre oszlik: az első ezek közül a 414 oldalnyi tulajdonképpeni lexikon. Ehhez csatlakozik egy függelék, amelyik a periódusos rendszert, valamint a legújabb adatokat is magában foglaló részletes izotóptáblázatot tartalmazza. A függeléket szakcímszójegyzék követi, végül a lexikon 23 képoldallal zárul.

A tulajdonképpeni lexikon mintegy 2000 címszót tartalmaz a következő szakágakból: atommagfizika, atommaggeológia, kémiai elemek és izotópok, radiokémia, nukleáris fegyverek, sugárbiológia, sugárkémia, sugárvédelem, orvosi alkalmazások, reaktortechnika és energetika, hogy csak a legfontosabbakat említsük. Már azonban e rövid felsorolásból is látható, hogy a lexikon a természettudomány elméleti és gyakorlati művelőin kívül pedagógusok, egyetemi hallgatók, katonai szakemberek széles körének érdeklődésére is számot tarthat. A tájékozódást 64 foto és 180 szövegközi ábra is megkönnyíti.

Lexikon esetében rendkívül fontos, hogy a fogalmak meghatározásánál, a jelenségek leírásában és azok megmagyarázásánál a tudományos igény és az érthetőség egyaránt érvényesüljön. A szerkesztők gondos munkáját dicséri, hogy ez, elenyésző számú kivételtől eltekintve, minden egyes esetben sikerült. (A néhány kivételnél inkább az érthetőség esett áldozatul, mint pl. a Mössbauer-effektusnál.) Az egyes címszavakat általában egzakt, ugyanakkor különösebb előképzettség nélküli olvasó számára is érthető definíció követi, utána olvashatunk az alkalmazásról (ásványok esetében előfordulásról) és a jelentőségről.

Az egyes fogalmak elnevezésének több változata fordulhat elő a köznyelvben és a tudományágban is. Nagyon hasznosnak látszik, hogy noha a lexikon természetesen a leghelyesebbnek látszó — kivételes esetekben a legjobban elterjedt — elnevezést veszi fel címszóként, mégis e címszó után, dőlt betűkkel a különböző változatokat is feltünteti. Ez nyilván a szakemberek számára is igen hasznosnak fog bizonyulni az egységes nevezéktan kialakítása szempontjából.

Általában lexikonok esetében az arányok kialakítása alapvető jelentőségű. Ez a szerkesztő bizottságra — lévén, hogy számos munkatárs működik közre a „nyersanyag" kialakításában — igen nagy munkát ró. Jelen esetben a szerkesztő bizottság sikeresen birkózott meg a feladattal. A címszavak többségükben fontosságuknak és ami még ennél is fontosabb, perspektivikus jelentőségüknek megfelelő helyet kaptak. Talán egy-két olyan címszó fordul elő csupán az egész könyvben, ahol az arányok változtatása egy újabb kiadásnál talán hasznosnak bizonyulna. (Csak egy példa erre: az „izotópkicserélődés", ami újabban a kémiai legkülönbözőbb ágaiban — kezdve a szerkezetkutatástól a reakciómechanizmusok vizsgálatáig — döntő fontosságú kutatási területté nőtte ki magát, alig szerepel nagyobb súllyal, mint például a „nézőablak" címszó. Az ilyen arányeltolódások azonban kivételek, és a lexikonra a helyes arányok kialakítása jellemző.) Nagyon hasznosnak tűnik a lexikon végén feltüntetett és mintegy 1400 izotópot tartalmazó izotóptáblázat a bomlástípusok és bomlásenergiák egyidejű feltüntetésével. Ez különösen kedveltté teszi a könyvet az izotópokkal dolgozó egyre nagyobb számú hazai szakember körében. A szakterületek szerint csoportosított és a függelékben elhelyezett cím-

szójegyzék nagymértékben megkönnyíti az olvasó helyzetét, aki egy-egy adott tudományterületen akar gyors tájékozódást szerezni.

Talán egy megjegyzés kívánkozik ide, annál is inkább, mert e hiányosság az esetleges újabb kiadások alkalmával könnyen korrigálható. Az tudniillik, hogy az egyes fontosabb címszavakhoz tartozó szövegrész végén hasznosnak tűnne egy vagy két olyan monográfiára, kézikönyvre való hivatkozás, amelyben az olvasó — amennyiben a lexikonban közölt szövegrész a kíváncsiságát felkeltette, de ki nem elégítette — utánanézhet az adott címszóval kapcsolatos jelenségek részletesebb ismertetésének.

Az Akadémiai Kiadó igen szép kiadásban, jó papíron és kellemesen olvashatóan jelentette meg a lexikont. A szerkesztés munkáját dicséri a korrektúrák gondos felülvizsgálata, melynek eredményeképpen szinte sajtóhibamentes, egyszerű — és ami fő: egységes — jelölésekkel jelent meg a könyv.

Remény van arra, hogy a lexikon hatékonyan fog hozzájárulni az atomenergiával kapcsolatos módszerek és eszközök kiterjedt alkalmazásához és ahhoz is, hogy az idevonatkozó ismeretek felől a nagyközönség is jelentőségüknek megfelelő formában tájékozódjék.

Gál Dezső

A Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége „Tudomány és Technika" Filmklubja az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság, a Művészeti Dolgozók Országos Szövetsége, egyes szaktárcák és a MTESZ tagegyesületei támogatásával

„MŰSZAKI ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYI AMATŐR FILMPÁLYÁZAT"-ot HIRDET.

A pályázat kiírásának célja : a műszaki és természettudományi tárgyú amatőr filmezés ösztönzése, az amatőr filmezők szervezett tapasztalatcseréjének elősegítése és a legkiemelkedőbb alkotások díjazása.

A filmpályázaton minden amatőr részt vehet egyéni vagy közös alkotással. Nem vehetnek részt a pályázaton a filmstúdiók és intézmények operatőri, filmrendezői és egyéb filmtechnikai munkakörben alkalmazott dolgozói hivatalos megbízás alapján készített filmmel.

A pályázaton részt vevő filmek foglalkozzanak :

1. műszaki témákkal, ezen belül műszaki alaptudományokkal és ipari témák feldolgozásával,
2. orvostudományi,
3. biológiai,
4. agrártudományi és
5. egyéb természettudományi témákkal.

A pályázatra beérkező filmeket felkért zsüri bírálja, melynek tagjai szakértők, filmszakemberek, valamint különböző társadalmi szervek képviselői.

Pályadíjak :

Témacsoportonként	1 nagydíj	5000,— Ft
	1—1 első díj, egyenként	3000,— Ft
	1—1 második díj, egyenként	2000,— Ft
	1—1 harmadik díj, egyenként	1000,— Ft
	oklevelek	

Külön díjak :

A Kohó és Gépipari Minisztérium díjai az ipar területéről beérkező legjobb filmekért

2 db, egyenként	3000,— Ft
2 db, egyenként	2000,— Ft

A Nehézipari Minisztérium által megjelölt témák díjai:

1. Egy új vegyipari üzem bemutatása	2000,— Ft
2. Dokumentumfilm egy vegyipari létesítmény építéséről	2000,— Ft
3. Valamilyen vegyipari berendezés kezelésének munkafogásáról, vagy valamilyen készülék kezelési módszeréről készült dokumentumfilm	2000,— Ft

A Mezőgazdasági és Élelmiszeripari Tudományos Egyesület díjai: oktató, tapasztalatcsere jellegű munkavédelmi vagy üzemszervezési filmek az ipar területéről

I. díj	3000,— Ft
II. díj	2000,— Ft
III. díj	1000,— Ft

A Textilipari Műszaki és Tudományos Egyesület díja: a textilipar vagy ruhaipar területéről készült legjobb filmalkotásért 3000,— Ft

Fentieken kívül további tárcák és társadalmi szervezetek ajánlottak fel díjazást a területükről beérkező filmekért azok minőségétől függően.

A zsürinek joga van a pályázatra beérkezett művek színvonalának megfelelően díjakat visszatartani vagy más megosztásban kiadni.

A pályázatra a filmeket *1964. június 1-én déli 12 óráig* „Műszaki és Természettudományi Amatőr Filmpályázat, 1964" felirattal ellátva, lepecsételt csomagban kell eljuttatni a MTESZ „Tudomány és Technika" Filmklub titkárságára (Budapest V. Szabadság tér 17. II. emelet 211.), illetve postán feladni. A postán feladott filmeknél a benyújtás idejének a postabélyegzés kelte tekinthető.

A késve beérkezett, illetve késve postára adott filmeket az Előkészítő Bizottság a pályázatból kizárhatja.

A pályázat beadásakor külön fel kell tüntetni a szerző (szerzők) nevét, foglalkozását, lakcímét, munkahelyét.

A zsűri a bírálatra bocsátott filmeket 1964. szeptember 1-ig értékeli. A díjazott filmeket későbbi időpontban ünnepélyes díjkiosztással egybekötött filmbemutatón vetítjük.

A pályadíjak átvétele a szerzői jogot nem csorbítja. A Rendező Bizottság fenntartja magának a jogot, hogy a pályázatra beküldött filmek bármelyikéről — a szerzői jog megvásárlása és az ehhez kapcsolódó jogok megszerzése nélkül — a műszaki filmarchívum részére másolatot készítsen.

Pályázni lehet 8 és 16 mm-es fekete-fehér vagy színes, néma vagy hangosított filmekkel. A maximális vetítési idő 16 perc filmenként. A hangosítás nélküli filmeknél a kísérő szöveg vetítés közbeni hozzáolvasása, magyarázat, előzetes ismertetés stb. kívánatos.

Egy pályázó több filmmel, több témacsoportban is indulhat.

Csak 1962. január 1. után készített filmeket fogadunk el. A filmeket címfelirattal (címe, készítője vagy készítői, a készítés időpontja) kell ellátni.

A filmpályázattal kapcsolatos kérdésekre személyesen, telefonon vagy írásban tájékoztatást ad a MTESZ „Tudomány és Technika" Filmklub titkársága (telefon: 317—797).

Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége „Tudomány és Technika" Filmklub

Tájékoztató munkatársaink részére

1. Kérjük munkatársainkat, hogy közleményeiket *tömören* fogalmazva írják meg. Öncélú történeti áttekintés mellőzendő, az általános bevezetés csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelmű legyen. A közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek. Egyetemi, kutató vagy üzemi laboratóriumokban készült munkák kéziratait az intézmény vezetőjének közlést engedélyező láttamozásával kell ellátni.

2. *Előzetes közlemények*, ha terjedelmük egy oldalnál nem nagyobb, soron kívül jelennek meg.

3. *Rövid közlemények* alakjában tömören (1—2 gépelt oldalon) ismertethetők a kutatómunkával kapcsolatos kisebb jelentőségű, de általános érdeklődésre számot tartó eredmények, illetve kísérleti módszerek vagy készülékek.

4. A tudományok doktora, illetve kandidátusa fokozat elnyerése céljából készített disszertációk lényeges — és korábban még nem publikált — részeit tartalmazó kéziratok soron kívül jelennek meg, ha egyébként megfelelnek a Folyóirat követelményeinek és terjedelmük általában nem nagyobb 15 gépelt oldalnál. Soron kívüli megjelenést igénylő kéziratokhoz a tudományosan illetékes intézmény vezetőjének nyilatkozatát kell csatolni, mely szerint a kéziratban közölt eredményekkel a disszertáció lényegében lezárult.

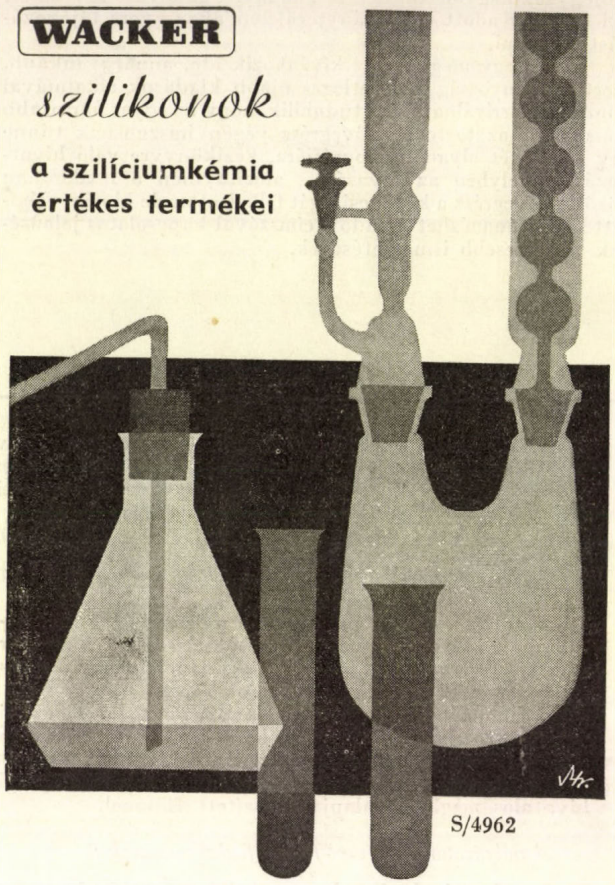
5. A kéziratot jól olvasható gépírással, kettős sorközzel, 4—5 cm margóval, a lapnak csak egyik oldalára írva, *végleges alakban* küldjék be munkatársaink. A szakkifejezéseket, vegyületeket „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai" szerint kell írni (l. A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, 17. kötetét, Budapest, 1962.). Az ábrákat a nyomtatásban tervezett méret kétszeresére nagyítva kell külön lapokra rajzolva mellékelni. Kérjük a szerzőket, hogy a gazdaságos helykihasználás előmozdítására az ábrákat lehetőleg kicsire tervezzék, és vegyék figyelembe, hogy a hasábszélesség 8 cm, az ábrák szélessége tehát általában ennél kisebb legyen. Kéthasábos ábrák csak kivételesen indokoltak. A hivatkozásoknál kérjük pontosan megadni a szerző keresztnevének kezdőbetűit és vezetéknevét, továbbá a folyóirat kötet-, év- és oldalszámát. A hivatkozások *ne* a dolgozat végén, hanem a megfelelő lapok alján legyenek. Amennyiben szerzők mások adatait idézik, úgy hivatkozzanak pontosan a megfelelő közleményre.

6. Kérünk minden kézirat végére *magyar nyelvű* és egy *idegen nyelvű* (orosz, német, angol vagy francia) *rövid összefoglalást*, a dolgozat címének fordításával együtt. A kézirat végén meg kell adni az intézetet, amelyben a munka készült.

7. Ajánlatos, hogy a szerzők kéziratukról másolatot tartsanak maguknál, minthogy a szerkesztőség kéziratot nem ad vissza.

8. Kérjük a kefelevonatokat *sürgősen kijavítani*, és postafordultával a szerkesztőség címére (Budapest VIII. Puskin utca 11.) visszaküldeni. Tekintve, hogy a szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat azok kézhezvételétől számított hat napon belül nem kapja vissza, akkor a szerkesztőség úgy tekinti, hogy a *kefelevonatban javítani való nem volt*, s a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. A hibákat a margón kell kijavítani. Kézirattól eltérő átszövegezések mellőzendők, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent, melynek költségeit kénytelenek lennénk a szerzőkre áthárítani. Az esetleges *ábrák levonatát* a megfelelő helyen a kefelevonat *szélére kell ragasztani*, s ellenőrizni kell az ábrák számozását és aláírását.

9. A szerzők közleményükről 50 db különlenyomatot kapnak díjmentesen.



Szilikonolajok
hidraulikus rendszerek részére, leválasztóanyagok a műanyag feldolgozásánál, hőátadó közegek stb.

Szilikonpaszták
leválasztási folyamatokhoz, villamos szigetelő anyagokként stb.

Szilikon kenőanyagok
golyós- és görgőscsapágyak részére, magas és alacsony hőmérsékleten való alkalmazásra

Szilikon habzásgátló szerek
vizes és nemvizes rendszerek habtalanításához

Szilikon impregnálószerek
bőrök, falszerkezetek, papír és textiliák részére

Szilikongyanták
nagy hőállóságú bevonatokhoz, szerves lakkanyagokkal való kombinációkhoz, villamos szigetelő lakként stb.

Szilikongumik
melegen vulkanizált, öntött és fröccsöntött alkatrészek számára

Szilikonkaucsuk
hidegen vulkanizált, rugalmas öntőformák előállításához, rugalmas tömítő- és beágyazó anyagként való alkalmazásra

Tanácsainkkal és nyomtatványainkkal mindenkor szívesen állunk rendelkezésére

WACKER-CHEMIE GMBH
MÜNCHEN 22, Postfach 1
Német Szövetségi Köztársaság