

309.026

A MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ
INTÉZETÉNEK

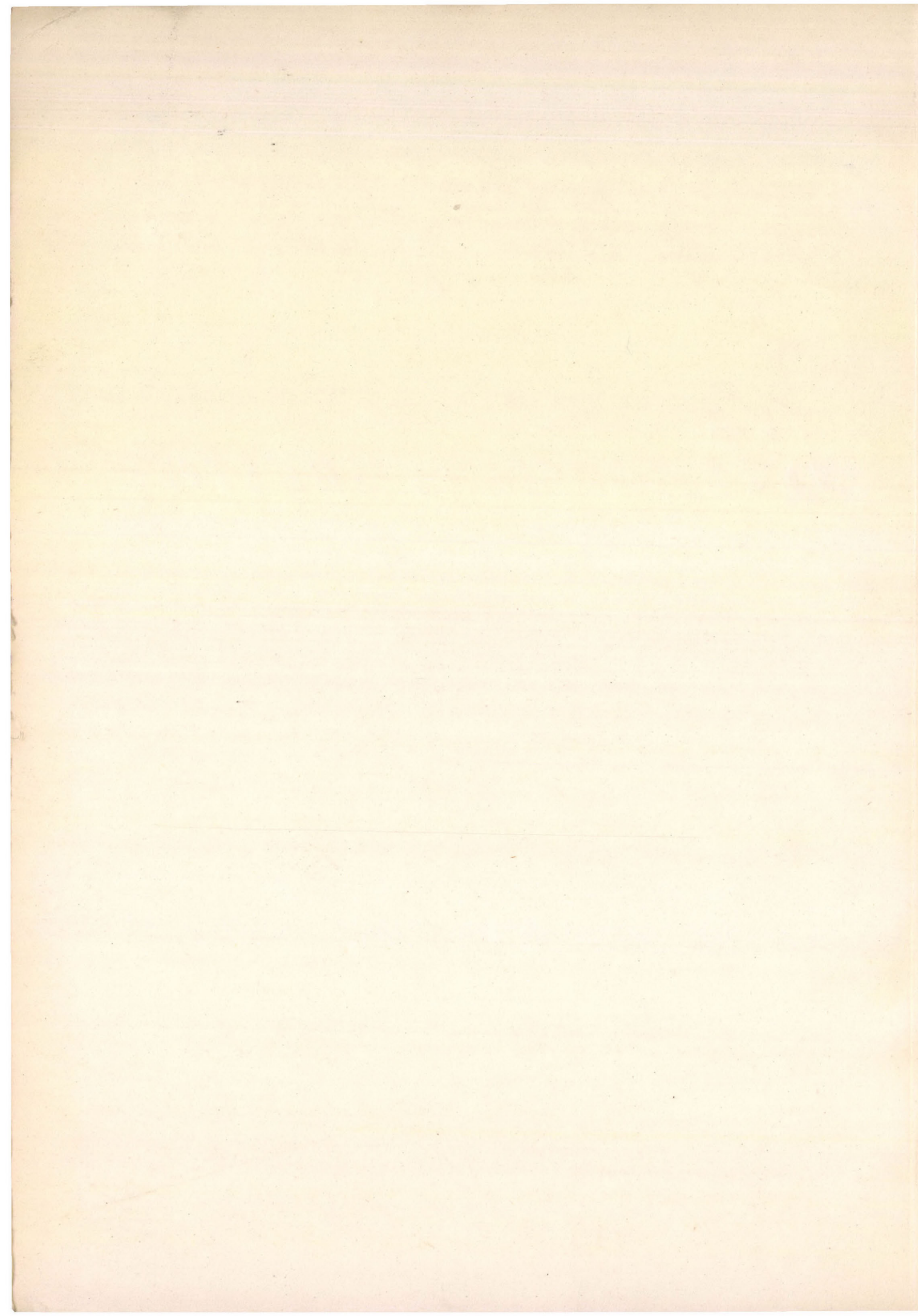
Közleményei



KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET

■ SZÁM * BUDAPEST, 1959

2



TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
1. Fejes P., Engelhardt J.: A gázkromatográfiában alkalmazandó hővezetőképességi korrekcióról.....	3
2. Messmer A., Szimán O.: Metoxi-benzoldiazoniumfluoroborátok előállításáról és kapcsolási készségük vizsgálatáról.....	15
3. Messmer A., Pintér I.: Azidovegyületek szintézise és reaktivitása IV. Benzaldehid és rokon-vegyületek hidrolizises sajátságairól.....	25
4. Ladik J., Messmer A.: Azidovegyületek szintézise és reaktivitása V. Az azido-metil-csoport hiperkonjugációs energiájának számítása.....	31
5. Tétényi P., Babernics L., Dr. Petheő Árpád: Hidroaromás vegyületek katalitikus dehidrogénezésének kinetikája I. Ciklohexán dehidrogénezésének kinetikája fémnikkel katalizátor jelenlétében.....	39
6. Tétényi P., Király J., Babernics L.: Hidroaromás vegyületek katalitikus dehidrogénezésének kinetikája II. Hidrogén-adszorpció vizsgálata Ni-katalizátoron.....	53
7. Tétényi P., Babernics L., Schächter K.: A nikkell-katalizátor és reagáló atomok között létrejövő kötések energiájának meghatározása.....	65
8. Jász Á.: Ionszorpciós folyamatok vizsgálata üvegfelületeken rádióaktív izotópokkal.....	73
9. Jász Á.: Zárt ^{204}Tl β -sugárforrások előállítása.....	79
10. Palágyi Tivadar: Urán nagyérzékenységű papirkromatográfiás meghatározása.....	83
11. Palágyi T.: Radioaktív izotópok felhasználása ezüstcink akkumulátor tárolhatóságának vizsgálatára.....	87
12. Palágyi T.: Ezüst-cink akkumulátorok tanulmányozása ^{65}Zn izotóppal.....	93

	Oldal	2
13. Palágyi T.: Ezüst-cink akkumulátorok tanulmányozása ^{110}Ag izotóppal.....	103	
14. Ötvös L., Márton J., Meizel T.-né: Izocianátok egymás közötti, valamint izocianátok és izotiocianátok közötti kicserélődéses reakciók vizsgálata I. A reakciók alkalmazási területe és mechanizmusa.....	113	
15. Márton J.: A tetrazán-formazán átrendeződéséről.....	119	
16. Márton J., Gosztonyi T., Dr. Weisz P.: Corticosteroidok radiokémiai meghatározása ^{14}C -vel jelzett tetrazoliumsókkal II. Oldatból végzett meghatározások.....	123	
17. Safarik I.: 60 curie aktivitású ^{60}Co laboratóriumi sugárforrás.....	127	

Heterogén Katalitikus Osztály közleményei

Vezető: Fejes Pál

A kémiai tudományok kandidátusa

A GÁZKROMATOGRÁFIÁBAN ALKALMAZANDÓ HŐVEZETŐKÉPESSÉGI KORREKCIÓKRÓL

Fejes Pál és Engelhardt József

/Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete/

Eluciós kromatogramok kvantitatív kiértékelésére ezidőszereint az az eljárás szolgáltatja a legmegbízhatóbb adatokat, melynél az egyes komponensek eluciós hullámai alatti területeket használják fel alapadatként. A kérdéses komponens koncentrációját az eredeti mintában úgy határozzák meg, hogy az erre a komponensre vonatkozó rész-területet az eluciós hullámok alatti összterülettel állítják arányba. Az eljárás ahhoz a feltételhez van kötve, hogy a detektálás hővezetőképességi módszerrel történjék, továbbá, hogy a vivőgáz és a minta hővezetőképessége között lehetőség szerint minél nagyobb legyen a különbség. Az utóbbi követelménynek a He és H₂ gyakorlatilag minden esetleg eleget tesz.

Valamennyi szerző egyetért abban, hogy a kvantitatív kiértékelés a görbe alatti területek alapján történik, vitatott azonban, hogy a görbe alatti területek arányán milyen koncentráció értendő: térfogat- azaz mólkoncentráció-e, vagy súlykoncentráció? Néhány szerző /1. pl. Hausdorff H.H.^{1/} és Miller C.T.^{2/} korábbi keletű [-1955-] vizsgálatait/ a gázkromatográfiás-elemzés adatait mólszázalékként interpretálta. Ujabb vizsgálatok /főként Martin Dimbat^{3/}, Fredericks E.M.^{4/}, Browning L.C.^{5/} és Nunez L.J.^{6/} nyomán /ennek ellentmondani látszanak. Nagyszámu kísérlet alapján ezek a kutatók arra a tapasztalatra jutottak, hogy az eluciós görbe alatti területek arányai a minta súlyszázalékban megadott összetételéhez álltak közelebb. Ezt az eredményt Browning /loc.cit./ maga is rendkívül meglepőnek tartotta, és kellő elméleti adatok hiányában kizárólag saját és más szerzők kísérleti eredményeire hivatkozva tudta csak indokolni. Van de Craats újabb keletű vizsgálatai szerint^{7/} a görbe alatti területek sem a súly- sem a mólszázalékokkal nem arányosak közvetlenül. Érdemes idézni van de Craats néhány kalibrációs adatát, melyek adszorbens-töltet nélküli-oszlopra vonatkoznak.

A detektáló cella adatai: TC hővezetőképességi cella; 30 Ω -os platina-szálak; 150 mA fűtő-áramerősség; cella-hőmérséklet 30 C°; szálhőmérséklet 50 C°; vivőgáz: hidrogén.

Levegő	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₈	
Kalibrációs faktorkok Σ	0,51	0,47	0,69	0,65	0,85	0,81	0,97	1,00	0,95	0,97

Σ Görbe alatti területek azonos bemérés esetén n-butánra vonatkoztatva

Azonos betáplált minta térfogatnál a n-bután görbéje alatti területet 1-nek véve, néhány paraffin- és olefin-szénhidrogénre rendre az I. táblázatban megadott értékeket kapta. Ezeket az adatokat az áramlási sebesség szorpció következtében előálló megváltozása /helytelen névvel: forrás-effektus (surge effect)/ nem terheli, hiszen valamennyi üres oszlopra vonatkozik. A későbbiekben ezekre a kísérleti eredményekre még hivatkozni fogunk.

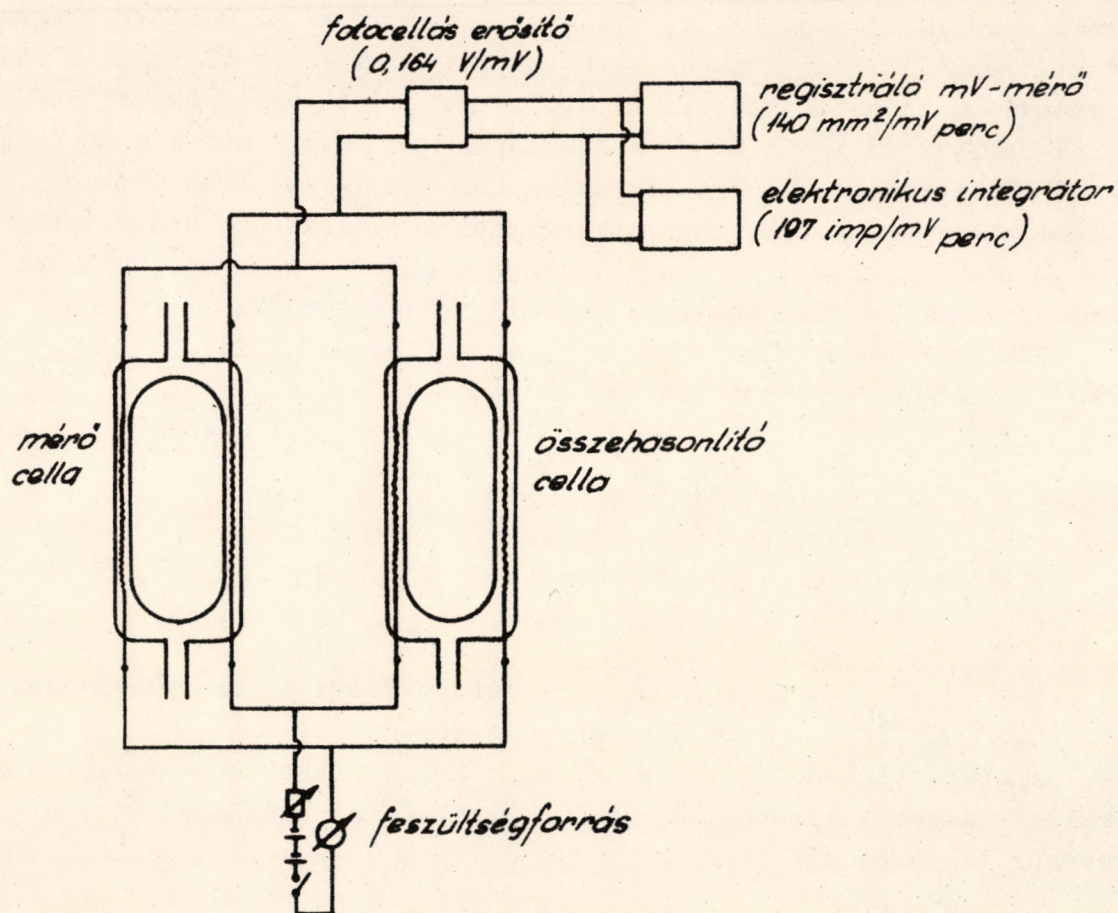
Az előbbiek szempontjából nem érdektelen bemutatni saját kalibrációs adatainkat, melyeket az előbbi szénhidrogén sorozatra lényegében van de Graats-hoz hasonló módszerrel határoztunk meg.

Az eljárás a következő volt.

3 m hosszúságu, kb 7 mm belső átmérőjű, tengeri homokkal töltött kromatográfiás oszlopunkba hidrogén vivőgázzal rendre növekvő mennyiségű, de maximálisan 0,2 ml-nél nem nagyobb tiszta gáz-mintákat öblítettünk be. A kielépésnél a csucs maximumához tartozó koncentráció ilyen körülmények között soha nem haladta meg az 5 mól %-ot. Detektálásra két parallel kapcsolt hővezetőképességi cellát használtunk, egyenként 10 cm hosszú és kb 12 μ \emptyset -jú szobahőmérsékleten kb. 80 Ω ellenállású W-szállal.

A cellák belső átmérője kb. 3 mm volt. Az összehasonlító égen ugyanilyen kettős cellát alkalmaztunk, melyet a tiszta H₂ áramába kapcsoltunk. 150 mA fűtő-áramerősség mellett a szál hőmérséklete 47 C^o, a cella hőmérséklete 26 C^o volt. A görbe alatti területek meghatározására a cellákat egyenáramu Wheatstone-hidba kapcsoltuk az alábbi elrendezésben. /l. ábra/.

A fotocellás erősítő nagy bemenő ellenállású, nagy negatív visszacsatolású stabilizált műszer. A tekintetbe jövő feszültség-intervallumban az erősítés karakterisztikája szigoruan lineáris /0,164 V/mV/. Erősítő-csővének anód- /vagy katód/ -körében van elhelyezve a regisztráló millivoltmérő /karakterisztikája: 140 mm²/mV.perc/. Tekintve azonban, hogy a regisztráló mV-mérő által felrajzolt görbe alatti területek kiértékelése hosszadalmas és tapasztalat szerint nem teljesen megbízható művelet, erre a célra egy ujti-pusu elektronikus integráló egységet alkalmaztunk, amely kb 4 V-os bemenő feszültség szint esetén percenként kb. 6000 jelet regisztrált, de bemenő feszültség hiánya esetén - a bemelegedési idő után - 30 perc alatt sem szólal meg. Ez a stabilitás a kromatográfiás elemzés hullámonkénti max. 10 perces ciklusa alatt minden igényt kielégít. Egy-egy görbe alatti területre maximálisan kb. 100.000 impulzus regisztrálható. Az elektronikus integráló maximálisan kb. 10 V bemenő feszültségig lineáris karakterisztikájú.



1. ábra

II. Táblázat

1	2	3	4	5	6
Minta	Terület bemérés (mVml/ml)	Ugyanaz, mint 2., n-butánra vonatkoztatva	Ugyanaz, mint 3., van de Graats sze- rint	$\left(\frac{d\mu(x)}{dx}\right)_{x=0}$	Ugyanaz, mint 5., n-butánra vonatkoztatva
Levegő	938	0,471	0,509	34,44	0,457
CH ₄	928	0,467	0,470	34,56	0,458
C ₂ H ₄	1199	0,602	0,645	48,25	0,640
C ₂ H ₆	-	-	0,685	53,45	0,709
C ₃ H ₆	1574	0,790	0,810	-	
C ₃ H ₈	1640	0,824	0,850	68,48	0,846
i-C ₄ H ₈	1854	0,931	0,950	-	
n-C ₄ H ₈	1868	0,938	0,970	-	
elegy	1876	0,942	0,970	-	
i-C ₄ H ₁₀	1876	0,942	0,970	-	
n-C ₄ H ₁₀	1991	1	1	75,40	1

Az integráló egység adatait a papirtovábbítási sebesség, a vivőgáz áramlási sebessége, valamint az integrátor karakterisztikájának figyelembevételével /197 imp./mv.perc/ az általában szokásos mV.ml mértékegységre számítottuk át és a II. táblázatban tüntettük fel. A 3. és 4. oszlop adatait összehasonlítva látható, hogy az általunk mértek jól egyeznek van de Craats adataival, ami annál is inkább örvendetesnek mondható, mivel a mérés körülményei számos egyezés ellenére bizonyára nem voltak teljesen azonosak. A kalibrációs faktorok /3. és 4. oszlop/ egyedenként mutatkozó számottevő eltérését a gázelegyek eltérő hővezetőképessége alapján igyekeztünk értelmezni. Gondolatmenetünket vázlatosan az alábbiakban ismertetjük.

Kis koncentrációkra / < 0,05/ az /hidrogén + minta/ elegy hővezető képessége az alábbi egyenlet szerint adható meg:

$$\mu(x) = \mu_{H_2} + \left(\frac{d\mu(x)}{dx} \right)_{x=0} \cdot x \quad /1/$$

ahol

$\left(\frac{d\mu(x)}{dx} \right)_{x=0}$: a $\mu(x)$ hővezetőképességet leíró görbe irántangense az $x=0$ pontban /1.2 ábra/.

A hővezetőképességi szál által a környezetnek hővezetés révén időegység alatt átadott hőmennyiség /a konvekció által szállított hőmennyiséget nem vesszük tekintetbe/:

$$- \left(\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \right)_H \sim K_1 \mu(x) \quad /2/$$

ahol K_1 /és a továbbiakban általában K_1 /: arányossági tényező. Elektromos munka révén időegység alatt a szállal közölt hőmennyiség:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \right)_E \sim K_2 \Delta V_1 \quad /3/$$

ahol ΔV_1 : a mérő cellán előállt feszültségesség,
A szál hőmérsékletének időegység alatti megváltozása:

$$K_3 \left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau} \right) = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \right)_E - \left(\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \right)_H \sim K_2 \Delta V_1 - K_1 \mu(x) \quad /4/$$

Stacionárius esetben

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \tau} \right)_e = 0$$

Mással feltelev, hogy a cella fűtőszálának hőmérséklete pillanatszerűen reagál a hővezetőképesség megváltozására. Ez egyébként a hővezetőképességi cella megbízható működésének egyik alapfeltétele is. Így /4/-ből:

$$\Delta V_1 \sim \frac{K_1}{K_2} \mu(x) = \frac{K_1}{K_2} \left[\mu_{H_2} + \left(\frac{d\mu(x)}{dx} \right)_{x=0} \cdot x \right] \quad /5/ \quad ?$$

Az összehasonlító cellára $x = 0$, így a feszültségesés:

$$\Delta V_2 \sim \frac{K_1}{K_2} \mu_{H_2}$$

Ily módon a hidban mért feszültségkülönbség, amit arányosnak tekintünk az érzékelő műszer $G(x)$ kitérésével:

$$\Delta V_1 - \Delta V_2 \sim G(x) \sim K_4 \left(\frac{d\mu(x)}{dx} \right)_{x=0} \cdot x \equiv K_4 \Delta(x) \quad /6/$$

ahol $\Delta(x)$: a 2. ábrán az x koncentráció-hoz tartozó jellemző távolság.

$\mu(x)$ jellegének megfelelően a $G(x) - x$ görbének konkávnak kell lennie, ha $\mu(x)$ konvex és megfordítva. Az is látható az ábrából, hogy nagyobb koncentrációknál $\Delta(x)$ már nem lineárisan függ x -től, ilyenkor értelemszerűen a $(\mu_{H_2}, 0)$ pontból $\mu(x')$ -be húzott húr iránytangensével kell számolni /1/ egyenletben. /6/ egyenlet szerint a betáplált P minta-térfogatra - mivel forrás-effektus hiányában^{8/} a kiáramlás sebessége azonos a vivő gáz áramlási sebességével - kapjuk:

$$v \int_0^{\tau} x d\tau \equiv P \sim \frac{\int_0^{\tau} G[x(\tau')] d\tau'}{\left(\frac{d\mu(x)}{dx} \right)_{x=0}} \quad /7/$$

Mással az P térfogatu minták esetén a görbe alatti terület arányos a "hővezetőképességekkel":

$$\left(\frac{d\mu(x)}{dx} \right)_{x=0} \sim \int_0^{\tau} G[x(\tau')] d\tau' = \text{/görbe alatti terület/} \quad /8/$$

$\left(\frac{d\mu(x)}{dx} \right)_{x=0}$ értékét a különböző gázokra A.L. Lindsay és munkatársai^{8/} sze-

rint számítottuk:

$$\mu(x) = \frac{\mu_1}{1+A_{12} \frac{x}{1-x}} + \frac{\mu_2}{1+A_{21} \frac{1-x}{x}} \quad /9/$$

ahol

az 1 index a H_2 -re, a 2 index a kérdéses mintára vonatkozik,
 μ_1 és μ_2 : a hidrogén ill. minta tiszta állapotára vonatkozó hővezetőképességi együtthatók

^{8/} Forráseffektus esetén /7/ értelemszerűen korrigálandó.

A_{12} és A_{21} : a molekulaszúlyoktól, a viszkozitástól és a Sutherland faktoroktól függő, azonban a koncentrációtól független állandók.

/9/-ből $\left(\frac{d\mu(x)}{dx}\right)_{x=0}$ -ra az alábbi érték adódik

$$\left(\frac{d\mu(x)}{dx}\right)_{x=0} = -\mu_1 A_{12} + \frac{\mu_2}{A_{21}} \quad /10/$$

/10/ baloldalának a n-butánra, mint egységre vonatkoztatott értékeit a II. táblázat 6. oszlopában tüntettük fel. Valamennyi adat 37°C -ra, az átlagos cella-hőmérsékletre vonatkozik. Látható, hogy ahol megfelelő adatok birtokában a számítás elvégezhető volt, meglepően jó az egyezés a /8/ egyenlet szerint számított terület-arányok és hővezetőképesség arányok között.

A "forrásfaktor" kísérleti ellenőrzése során számos mérést végeztünk a szokásosnál nagyobb kiindulási próba-térfogatokkal. Az eluciós görbe alatti terület /ml mértékegységben kifejezve/ csak akkor adódott azonosnak az eredeti beméréssel, ha a hővezetőképességi korrekciót helyesen alkalmaztuk. Mivel ezeknél a méréseknél az eluciós csucs maximumához tartozó koncentráció az esetek többségében kívül esett a hővezetőképességi görbék lineáris tartományán, a $G[x(\tau)]$ kísérleti görbének az $x(\tau)$ görbére történő átszámításakor az egész $\mu(x)$ görbét igénybe kellett vennünk. Ily módon, eljárva a bemért - és a görbe alatti területből számított térfogatok a kísérleti hibák határain belül mindig azonosnak adódtak. Ez is amellettszól, hogy a hullámok alatti területekből a hővezetőképességi korrekció helyes alkalmazása esetén valóban mól és nem súlyszázalékot kapunk.

Más kérdés mármost az, hogy a hővezetőképességi korrekció alkalmazása nélkül a görbe alatti területekből adódhatnak-e egyáltalán súlyszázalékok?

Erre a kérdésre a /10/ egyenlet alapján aránylag könnyű válaszolni. /10/ egyenletet kissé átalakítva:

$$\left(\frac{d\mu(x_1)}{dx_1}\right)_{x_1=0} = -\mu_1 A_{11} \left(1 - \frac{\mu_1}{A_{11} A_{11} \mu_1}\right) \quad /11/$$

Figyelembe véve, hogy $10\mu_1 \approx \mu_1$, további $A_{11} A_{11} > 1$, a zárójelben levő kifejezés második tagját az 1 mellett elhanyagolhatjuk, így

$$\left(\frac{d\mu(x_1)}{dx_1}\right)_{x_1=0} \approx -\mu_1 A_{11} \quad /12/$$

A_{11} kifejezése az alábbi:

A_{1i} kifejezése az alábbi:

$$A_{1i} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\xi_1}{\varepsilon_1} \left(\frac{M_i}{M_1} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{\left(1 + \frac{S_1}{T} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{S_i}{T} \right)} \right]^2 \frac{\left(1 + \frac{S_{1i}}{T} \right)}{\left(1 + \frac{S_1}{T} \right)} \right\} \quad /13/$$

ahol

ε_1 ill. ε_i : a hidrogén, ill. a minta viszkozitása,
 S_1, S_i ill. S_{1i} : a hidrogén, a minta, ill. az elegy Sutherland konstansa,
 M_1 ill. M_i : a megfelelő mólsúlyok.

Szénhidrogén gázokra jó közelítésben $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_i$. /13/-ből

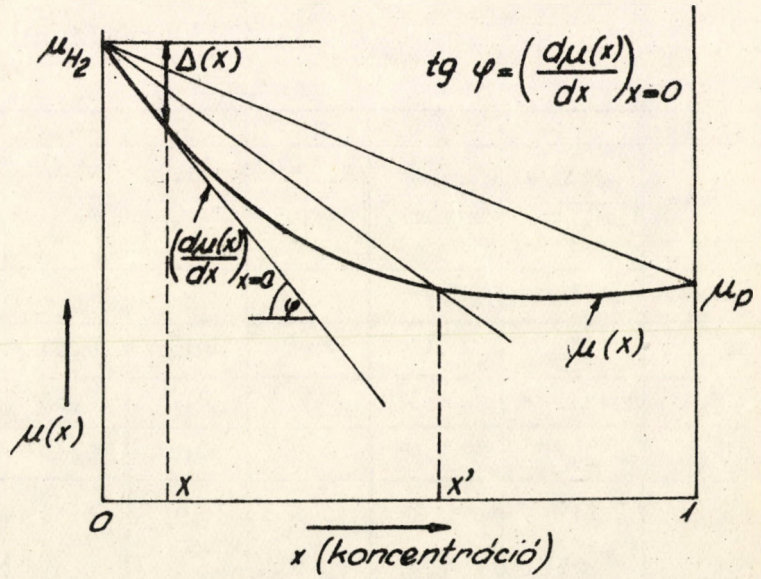
$\left(\frac{M_i}{M_1} \right)^{\frac{3}{4}}$ -ent kiemelve és $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_i} \approx 1$ -et helyettesítve:

$$A_{1i} \approx \left(\frac{M_i}{M_1} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{\left(\frac{M_i}{M_1} \right)^{\frac{3}{4}}} + \left[\frac{\left(1 + \frac{S_1}{T} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{S_i}{T} \right)} \right]^2 \frac{\left(1 + \frac{S_{1i}}{T} \right)}{\left(1 + \frac{S_1}{T} \right)} \right\} \equiv \left(\frac{M_i}{M_1} \right)^{\frac{3}{4}} B_{1i} \quad /14/$$

/12/ és /14/-ből:

$$\left(\frac{d \mu x_i}{dx_1} \right)_{x_i=0} \approx -\mu_1 \left(\frac{M_1}{M_i} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot B_{1i} \quad /15/$$

Ha sikerül kimutatnunk azt, hogy B_{1i} a különböző szénhidrogén gázokra közelítőleg megegyezik, akkor az előbbieket alapján azonnal következik, hogy az i -ik komponens eluciós³ hulláma alatti terület $M_i^{\frac{3}{4}}$ -el, a j -ik alatti terület a $M_j^{\frac{3}{4}}$ -el, az össz. terület viszont nyilvánvalóan $\sum_k M_k^{\frac{3}{4}}$ -el arányos. A gondolatmenet megfordításából az adódik, hogy a görbe alatti területek $\frac{4}{3}$ -ik hatványa a súlyszázalékokkal lesz arányos. A területek tehát csak "nulladik közelítésben" arányosak a súlyszázalékokkal.



2. ábra

Számításaink a B_{1i}/B_{1k} arányra a következő értéket szolgáltatatták[⊗]/

⊗/ A Sutherland faktorokkal azok konkrét értékeinek figyelembevételével egyszerűsítettünk.

$$\frac{B_{1i}}{B_{1k}} \approx \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{M_i}{M_1}\right)^{\frac{3}{8}}} + \frac{1}{1 + \left(\frac{M_1}{M_k}\right)^{\frac{3}{8}}} \right]^2 \approx 1 + \frac{2 \left[1 - \left(\frac{M_i}{M_k}\right)^{\frac{3}{8}} \right]}{\left[1 + \left(\frac{M_i}{M_1}\right)^{\frac{3}{8}} \right]} \quad /16/$$

A C_1-C_4 szénhidrogén sorban ha az i -ik komponenst metánnal, a k -ik komponenst a n -butánnal mint standarddal azonosítjuk:

$$\frac{\left(\frac{d\mu(x_{C_1})}{dx_{C_1}}\right)_{x_{C_1}=0}}{\left(\frac{d\mu(x_{C_4})}{dx_{C_4}}\right)_{x_{C_4}=0}} \approx \left(\frac{M_{C_1}}{M_{C_4}}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot \frac{B_{1C_1}}{B_{1C_4}} = \left(\frac{M_{C_1}}{M_{C_4}}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot 1,21 \quad /17/$$

ami azt jelenti, hogy a mólsúlyok $3/4$ -ik hatványa a hővezetőképességek arányánál kb 20 %-al kisebb értéket ad metánra, a nagyobb mólsúlyokra viszont jól közelít.

Ha most az i -ik komponensnek a butánt, k -iknak a metánt választjuk, azaz metánra, mint standardra vonatkoztatunk, nem kell mást tennünk, mint /17/ reciprokát venni. Most viszont a mólsúlyok $3/4$ -ik hatványából a butánra kapunk a hővezetőképességek arányánál 20%-al nagyobb értéket.

Önként adódik a gondolat: standardként közepes mólsúlyu komponenst kell választani, ekkor a kis mólsúlyu komponensekre a mólsúlyok $3/4$ -ik hatványa kisebb negatív hibával, a nagy mólsúlyu komponensekre viszont kisebb pozitív hibával közelíti a hővezetőképességek hányadosait. /Ezt a módszert a továbbiakban "első közelítésnek" fogjuk nevezni./

/III. táblázat/

1	2	3 *	4	5	6	7	8	9	10
Minta	$\left(\frac{M_i}{M_{C_1}}\right)^{3/4}$	$\frac{(\text{Terület})_i}{(\text{Terület})_{C_1}}$	$\left(\frac{M_i}{M_{C_3}}\right)^{3/4}$	$\frac{(\text{Ter.})_i}{(\text{Ter.})_{C_3}}$	$\left(\frac{M_i}{M_{C_4}}\right)^{3/4}$	$\frac{(\text{Ter.})_i}{(\text{Ter.})_{C_4}}$	$\frac{B_{1i}}{B_{1,C_3}} = f$	$\left(\frac{M_i}{M_{1C_3}}\right)^{3/4} \cdot f$	$\frac{\text{Ter.}_i}{(\text{Ter.})_{C_3}}$
Levegő	-	-	-	-	-	-	-	0,77	0,60
CH ₄	1	1	0,47	0,55	0,38	0,47	1,134	0,53	0,55
C ₂ H ₄	1,52	1,37	0,71	0,76	0,58	0,65	1,058	0,75	0,76
C ₂ H ₆	1,60	1,46	0,75	0,81	0,61	0,69	1,050	0,79	0,81
C ₃ H ₆	2,06	1,72	0,96	0,95	0,78	0,81	1,010	0,97	0,95
C ₃ H ₈	2,14	1,81	1	1	0,81	0,85	1	1	1
n-C ₄ H ₈ elegy	2,52	2,06	1,20	1,14	0,97	0,97	0,973	1,16	1,14
n-C ₄ H ₁₀	2,63	2,13	1,23	1,18	1	1	0,967	1,19	1,18

* van de Craats szerint

A III. táblázatban metán /2-3 oszlop/, propán /4-5 oszlop/ és bután /6-7 oszlop/ standardra vonatkoztatva megadtuk a mólsúlyok $3/4$ -ik hatványának /"első közelítés"/ és a van de Craats szerinti kalibrációs faktorok arányait. Az utolsó előtti oszlopban /9 oszlop/ a "második közelítés" adatai láthatók. Standardként ismét propánt választottunk, de az $\left(\frac{M_i}{M_{st}}\right)^{3/4}$ mellett itt már a B_{1i}/B_{1st} arányokat is figyelembe vettük. Végül az utolsó oszlopban az 5 oszlop adatait tüntettük fel ismételtén, hogy az összehasonlítás elvégezhető legyen. Látható, hogy az utolsó előtti és utolsó oszlop adatai a levegő kivételével tökéletesen megegyeznek, ami fontos eredmény, hiszen a második közelítés korrekcióinak számításánál csak a mólsúlyokat használtuk fel.

A táblázatból azonnal leolvasható, hogy az "első közelítés" valóban közepes molekulaszámsúly standard választása esetén adja a legjobb egyezést. Nem meglepő ezek után, hogy van de Craats pusztán kalibrációs adatok alapján /s itt a bután, mint standard választás nem volt a legszerencsésebb/ sem a súlyszázalékokkal, sem a mólsúlyszázalékokkal nem tapasztalt közvetlen arányosságot.

Ez azért van, mert a súlyszázalékokkal /15/ és /8/ egyenlet szerint - $B_{1i} \approx B_{1k}$ feltétellel - nem közvetlenül a görbe alatti területek, hanem közelítőleg azok $\frac{4}{3}$ hatványa arányos:

$$m_i = \frac{M_i P_i}{\sum_i M_i P_i} \approx \frac{(\text{görbe alatti terület})_i}{\sum_i (\text{görbe alatti terület})_i} \frac{4}{3} \quad /18/$$

Gyakorlati célokra ez az eljárás nem a legalkalmasabb, mert a $4/3$ -ik hatványok kiszámítását minden egyes görbe alatti területre el kell végezni, ami a módszert nehézkessé teszi.

Ha a kísérletileg meghatározott kromatogrammból nem súly-, hanem mólsúlyszázalékban kívánjuk megkapni az összetételt - s mi inkább ezt a módszert ajánljuk, mivel ebben az esetben a korrekciós-faktorok egyszersmindenkorra meghatározhatók és táblázatba foglalhatók - úgy is eljárhatunk, hogy a görbe alatti területeket a mólsúlyok $\frac{3}{4}$ -ik hatványával korrigáljuk.

Láttuk, hogy ebben az esetben

$$P_i \sim \frac{(\text{terület})_i}{\left(\frac{M_i}{M_1}\right)^{\frac{3}{4}}}; \text{ ugyanakkor azonban}$$

$$P_{st} \sim \frac{(\text{terület})_{st}}{\left(\frac{M_{st.}}{M_1}\right)^{\frac{3}{4}}}$$

ahol a st. index valamilyen standard komponenst jelöl. A korábban mondottak szerint ezt úgy célszerű megválasztani, hogy mólsúlya a mólsúly-spektrum közepén legyen.

Az előző két egyenletből:

$$P_i = \frac{\frac{(\text{terület})_i}{(\text{terület})_{st.}}}{\left(\frac{M_i}{M_{st.}}\right)^{\frac{3}{4}}} \cdot P_{st.} \equiv (\text{terület})_{i, \text{ korr.}} \cdot P_{st.} \quad /18a/$$

Viszont:

$$\sum_i P_i = P_{st.} \sum_i (\text{terület})_{i, \text{ korr.}}, \text{ amiből az}$$

i-ik komponens móltörtje:

$$x_i = \frac{(\text{terület})_{i, \text{ korr.}}}{\sum_i (\text{terület})_{i, \text{ korr.}}} \quad /18b/$$

Végül a második közelítésben ha a /16/ egyenlet szerinti korrekciót is tekintetbe vesszük:

$$P_i = \frac{\frac{(\text{terület})_i}{(\text{terület})_{st.}} \cdot P_{st.}}{\left(\frac{M_i}{M_{st.}}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot \left(\frac{B_{1i}}{B_{1, st.}}\right)} \equiv (\text{terület})_{i, \text{ korr.}}' \cdot P_{st.} \quad /18c/$$

A számítás a továbbiakban azonos az előzővel.

Több komponens és közel megegyező mólsúlyok esetén /18/ egyenletek gyakorlatilag igen jó közelítést adhatnak.

IV. táblázat

Valamennyi hiba van de Craats adatai szerint számítva

	1	2	3	4	5	6	7
Minta		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	Σ, ill. Σ//
P _i		1	1	1	1	1	
x _i		0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	
m _i		0,193	0,149	0,208	0,218	0,287	
Terület	van de Craats szerint	0,758	0,806	0,952	1	1,176	4,692
	saját adatok	0,74	0,81	0,95	1	1,21	4,71
(Terület) _i	van de Craats szerint	0,162	0,172	0,203	0,213	0,250	
Σ(Terület) _i	saját adatok	0,157	0,172	0,202	0,212	0,257	
(Terület) _i ≈ x _i közelítés hibája		-0,038	-0,028	+0,003	+0,013	+0,050	0,132
(Terület) _i ≈ m _i közelítés hibája		+0,023	+0,023	-0,005	-0,005	-0,037	0,093
m _i első korrekciójának hibája 18/a egy.		+0,009	+0,010	-0,005	-0,002	-0,015	0,041
x _i első korrekciójának hibája 18/b egy.		+0,010	+0,011	-0,005	-0,003	-0,012	0,041
x _i második korrekciójának hib. 18/c egyenl.		0,000	+0,005	-0,003	+0,001	-0,002	0,011

Ez kitűnik a IV. táblázatból is, ahol részben van de Craats, részben saját kalibrációs adatok alapján meghatároztuk a kumulált hibát egy 5 komponensű mesterséges gázelegyre, melyet úgy állítottunk össze, hogy valamennyi komponensből egyenlő térfogatokat vettünk.

Ha a területeket a mólszázalékokkal vesszük arányosnak, és hővezetőképességi korrekciót nem alkalmazunk, az abszolút értékben kumulált hiba 13,2 mól %. A területeket a súlyszázalékokkal véve arányosnak, a kumulált hiba már csak 9,3 súly%. Végül az általunk javasolt módszer szerint járva el, az "első közelítés" [/18.a./ és 18.b/ egyenlet] súly- és mólszázaléokra egyaránt 4,1 % hibát eredményes. Ha még a /16/ egyenlet szerinti B_{11}/B_{1st} korrekciót is figyelembe vesszük, "második közelítésben" a kumulált hiba mindössze 1,1 mól%. A mérések pontatlansága ennél rendszerint nagyobb, tehát a hővezetőképességek hányadosaira alapozott "harmadik közelítésre" rendszerint nincs szükség. Ha nem szénhidrogéneket elemzünk, mégis tanácsos a "harmadik közelítéshez" folyamodni. Láttuk ugyanis az előző III. táblázat utolsó és utolsó előtti oszlopában, hogy levegőre a "második közelítés" kiugró értéket szolgáltat, ami nem meglepő, ha meggondoljuk, hogy a hidrogén és levegő viszkozitása jelentősen eltér egymástól, így itt már nem áll fenn a hidrogén és minta viszkozitásával kapcsolatban tett korábbi egyszerűsítésünk.

Hasonló nehézséggel találjuk szemben magunkat más vivőgázra történő áttéréskor is. A hélium hővezetőképessége pl. alig különbözik a hidrogénétől, viszkozitása azonban a tekintetbe jövő kísérleti hőmérsékleteken általában kétszerese az egyszerű szénhidrogén-gázokénak, így a korábban megadott egyenletek nem alkalmazhatók minden további nélkül hélium vivőgázra. A külföldi szakirodalomban közölt hővezetőképességi korrekciók jelentős részét hélium vivőgázra adják meg /l. pl. D.M. Rosie^{9/}, stb./, így a módszer általánosítása kellő kísérleti adatok hiányában ezidőszerint akadályokba ütközik. Tekintve, hogy a számítások során alkalmazott előbbi gondolatmenet a vivőgáz megváltoztatásából eredő új körülmények között is lényegében változtatás nélkül érvényben marad, pillanatnyilag előnyösebbnek látszik a számítási módszer általánosítása új kalibrációs kísérletek elvégzése helyett.

Összegezve a következőket állapíthatjuk meg:

- 1./ A hővezetőképességi korrekció figyelembevételével sikerült elméletileg értelmezni azt a kísérleti tapasztalatot, hogy az elució kromatográfiában a görbe alatti területek arányai közelebb állnak a súly-, mint a mólszázalékhoz.
- 2./ Kitűnt, hogy a területek $\frac{4}{3}$ -ik hatványainak aránya a súlyszázalékokra jobb közelítést ad az előzőnél.
- 3./ Módszert javasoltunk a hővezetőképességi korrekció exakt figyelembevételére, mely kizárólag a mólsúlyok felhasználásán alapul. A módszer elvileg csak szénhidrogénekre, esetleg hasonló típusú szervés vegyületekre és hidrogén vivőgázra alkalmazható, nem túl magas cellahőmérsékleteken. Az elkövetett kumulált hiba rendszerint nem haladja meg a néhány abszolút százalékot.

I r o d a l o m

1. H.H. Hausdorff; D.H. Desty: "Vapour Fractometry" 377 old. Perkin Elmer Corp. Norwalk U.S.A.
2. C.T. Miller, Research and Engineering 2, 26 /1955/
3. Martin Dimbat, P.E.Porter és F.H. Stross, Anal.Chem. 28, 290 /1956/
4. E.M. Fredericks és F.R. Brooks, Anal, Chem. 28, 297 /1956/
5. L.C.Browning és J.O. Watts,Anal.Chem. 29, 24 /1957/
6. L.J.Nunez, W.H.Armstrong és H.W.Cogswell, Anal,Chem. 29, 1164 /1957/
7. F. van de Craats; D.H.Desty: "Gas Chromatography 1958 " 262 old. Butterworths Sci. Publ.London, 1958.
8. A.L.Lindsay és L.A.Bromley, Ind.Eng.Chem.42, 1508 /1950/
9. D.M.Rosie és R.L.Grob, Anal,Chem., 29, 1263 /1957/.

Vezető: Tüdős Ferenc

A kémiai tudományok kandidátusa

METOXI-BENZOLDIAZONIUM-FLUOROBORÁTOK ELŐÁLLÍTÁSARÓL ÉS
KAPCSOLÁSI KÉSZSÉGÉNEK VIZSGÁLATÁRÓL

Messmer András és Szimán Oszkár

A közelmúltban /1/ beszámoltunk arról, hogy kristályos formában előállítottuk a 2,4-dinitrobenzoldiazoniumfluoroborátot, mely a benzol sorban, a stabilis diazoniumfluoroborátok közül, a legintenzívebben kapcsoló diazokomponensnek tekinthető. Ez a vegyület alkalmasnak mutatkozott több kvalitatív színreakció kivitelezésére, azonban az azokapcsolás kinetikus vizsgálatára - túlzott reakciókészsége folytán - nem bizonyult megfelelőnek. Ez a körülmény figyelmeztet az ellenkező sajátságú diazoniumfluoroborátokra, azaz a benzol-sorban legkevésbé intenzíven kapcsoló stabilis diazokomponensekre irányította.

Elméletileg az o- és p-helyzetű metoxi-csoportok effektusaitól várható leginkább a megfelelő benzoldiazonium-vegyületek reaktivitásának csökkenése. Kísérleti oldalról támasztják alá ezt a nézetet Conant és Peterson /2/ még 1930-ban végzett vizsgálatait, melyek során diazotált aminok oldatait segítségével az azo-kapcsolás sebességére vonatkozó összehasonlító méréseket végeztek. Eredményeik szerint a p-anisidin esetében a kapcsolási sebesség közel tizedére csökken, a szubsztituátlan anilinhez viszonyítva. Jóllehet a p-metoxi-benzoldiazoniumfluoroborátot Schiemann /3/ már 1931-ben előállította és ezzel, valamint más hasonló típusú stabilis és jól definiált diazoniumvegyülettel a kapcsolási sebesség exaktabb módon és nem-vizes közegben is mérhetőnek kínálkozott, mégis tudomásunk szerint az azo-kapcsolás kinetikus vizsgálatára diazoniumfluoroborátokat még nem alkalmaztak. Célkitűzésünk ezért elsősorban az volt, hogy a p-metoxi-, valamint az ennél még alkalmasabbnak vélt, de ezideig le nem írt 2,4-dimetoxi-, és 2,4,6-trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborátokat előállítsuk és ezekkel, egyenlőre vizes közegben, összehasonlító kinetikai vizsgálatokat végezzünk. E reagensek alkalmazhatósága esetén távolabbi célunk az azo-kapcsolás elektrofil szubsztitúciós mechanizmusához nem-vizes közegben bizonyítékokat szolgáltatni és egyben a finommechanizmus megismeréséhez közelebb kerülni.

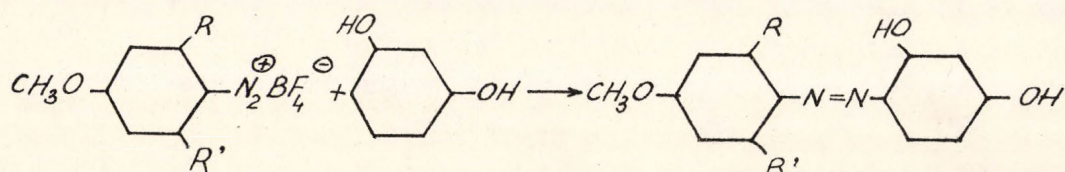
A dimetoxi- ill. trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát szintézisét a megfelelő anilin származékokon keresztül hajtottuk végre. Az egyszerűnek

vélt anilin-származékok közül a 2,4,6-trimetoxianilin nem volt ismeretes, míg a már leirt /4/ 2,4-dimetoxianilin előállítására is ajánlatos volt egyszerűbb, új módszert választani.

A 2,4,6-trimetoxi-anilint floroglucin-trimetiléterből kiindulva állítottuk elő. Ez utóbbi vegyületet diazotált szulfanilsavval kapcsolva, a keletkezett 2,4,6-trimetoxi-azobenzol-4'-szulfonsavat, ón-II-klorid és sósav alkalmazása mellett, 51%-os termeléssel redukáltuk 2,4,6-trimetoxi-anilinné, melynek fizikai állandóit, valamint klórhidrátjának és acetátjának adatait megállapítottuk. A trimetoxi-anilinból végül a szokásos módon diazotálva, majd hidrogénfluoroboráttal megfelelően kezelve, a jól kristályosodó és éles bomlásponttal rendelkező /194 C°/ 2,4,6-trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroboráthoz jutottunk.

A 2,4-dimetoxi-anilint /4/ a fentiekhez hasonlóan a 2,4-dimetoxi-azobenzol-4'-szulfonsav redukciója útján állítottuk elő. Ez utóbbi vegyület azonban már nem lehetett a kisebb elektronsűrűségű rezorcin-dimetiléter azo-kapcsolása útján elkészíteni; ezért a lugos közegben nagyobb nukleofilítással rendelkező szabad rezorcint használtuk azo-komponensnek és az így nyert 2,4-dioxi-azobenzol-4'-szulfonsavat /a Tropeolin O néven ismert vegyületet/ utólag metileztük. Az ezután következő redukciós lépés ezuttal 45%-os termeléssel ment végbe. A nyert 2,4-dimetoxi-anilin diazotálása és azt követő hidrogénfluoroborátos kezelése ez alkalommal nehezebben tisztítható, de ugyancsak éles bomlásponttal rendelkező /113°C/ 2,4-dimetoxi-benzoldiazonium-fluoroboráthoz vezetett.

A már leirt p-metoxi-benzoldiazoniumfluoroborát /3/ és az ujonnan előállított 2,4-dimetoxi- és 2,4,6-trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát azo-kapcsolási készségének összehasonlítására analitikailag ellenőrzött preparátumokat használtunk fel. A kapcsolási reakciókhoz olyan azo-komponenst kerestünk, amely mindhárom diazo-komponenssel egyrészt jóldefiniált azo-vegyületekhez vezet /melyekre érvényes a Lambert-Beer-féle törvény/, másrészt olyan szinképződéssel kapcsolatos reakciókat eredményez, melyek fotométerrel valamennyi esetben könnyen nyomon követhetők. A tájékoztató vizsgálatok eredményeképpen erre a célra enyhén lugos, konstans pH értékű oldatokban a rezorcin mutatkozott a legalkalmasabbnak. Így a preparative végrehajtott, majd a fotométerrel vizsgált reakciók /I, II, III/ a következők voltak:



- I. R=R'=H
 II. R=H R'=OCH₃
 III. R=R'=OCH₃

Az azo-kapcsolás sebességét, a metoxi-benzoldiazoniumfluoroborátok és a rezorcin között 1:1, 1:2 és 1:4 mólarányokat alkalmazva, Pulfrich-fotométerrel határoztuk meg 8,9 pH értékű borát pufferben, 27 ± 0,5 C° hőmérsék-

leten. Mindhárom diazokomponens esetében a keletkező azo-vegyületeket kristályos formában is előállítottuk és meghatároztuk moláris extinkciós koefficienseiket. Így a reakciók lefolyása közben a fotométerrel leolvasott extinkciókkal közvetlenül az azo-vegyületek koncentrációját mérhettük. Az azo-vegyületek képződési reakciójának kinetikus adatait a kísérleti rész 2., 3. és 4. táblázata tünteti fel, míg a másodrendű kinetika formulájával számított sebességi állandók átlagértékeit az 1. táblázat foglalja össze. A táblázat egyben tartalmazza a Balz és Schiemann /5/ szerint előállított szubsztituátlan benzol-diazonium-fluoroboráttal - az adott körülmények között már igen gyorsan - végbemenő reakció sebességi állandójának alsó határát is.

1. táblázat

Metoxi-benzoldiazoniumfluoroborátok és rezorcin azo-kapcsolásának sebességi állandói $\text{lit. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ egységekben, $27 \pm 0,5 \text{ C}^\circ$ -on, $\text{pH} = 8,9$ pufferben

Diazo-komponens	Sebességi állandó
Benzoldiazonium-fluoroborát	$> 2 \cdot 10^7$
4-metoxi-benzoldiazonium-fluoroborát	$[3,89 \pm 0,10] \cdot 10^5$
2,4-dimetoxi-benzoldiazonium-fluoroborát	$[7,52 \pm 0,47] \cdot 10^4$
2,4,6-trimetoxi-benzoldiazonium-fluoroborát	$[2,37 \pm 0,16] \cdot 10^2$

Amint a táblázat adataiból kitűnik, két nagyságrenddel kisebb a 4-metoxi-vegyület sebességi állandója a szubsztituátlan benzol-diazonium-fluoroboráthoz viszonyítva. Ez a tény összhangban van Conant és Peterson már idézett megfigyelésével és azzal a feltevéssel, hogy az azo-kapcsolás sebesség-meghatározó részfolyamata a diazonium-kation elektrofil ütközése az azo-komponenssel /6/. A metoxi-csoport π -elektron-taszító /+T-effektusa/ a diazonium-kation szélső nitrogénatomján csökkenti a pozitív töltést és ezzel mérsékeli az elektrofil reakció sebességét. A 2,4-dimetoxi-vegyületben a sebességi állandó, a mérések szerint, egy további nagyságrenddel csökken, mivel a p-helyzetű metoxi-csoporthoz még az o-helyzetű csoport elektrontaszító effektusa is hozzájárul. Mivel azonban az o-metoxi-csoport esetében már feltehetőleg érvényesül a σ -kötés rendszeren át működő elektronszívó /-I/ effektus, így a sebességi állandó csökkenése csak egy nagyságrendet tesz ki. A 2,4,6-trimetoxi-vegyület esetében azonban ismét két további nagyságrenddel csökken az állandó értéke. Mivel ez utóbbi vegyületnél a két o és a p-helyzetű metoxi-csoport -I és +T effektusainak összehatása nem indokolja a nagymértvű sebességcsökkenést, feltehető, hogy az azokapcsolás sebesség-meghatáro-

zó folyamatát ez esetben az elektron - effektusokon kívül még az o-helyzetű metoxi-csoportok sztérikus effektusa is lassítja.

A 2,4,6-trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát a mért sebességi állandók összehasonlítása alapján, a várakozásnak megfelelően, a lehető leglassabban kapcsoló stabilis diazo-komponensnek tekinthető a benzol-sorban. A 2,4-dimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborátot pedig a soron-következő hasonló sajátságú vegyületnek kell minősítenünk. A reakciósebességi mérések egyben azt a metodikai feltételezést is alátámasztják, hogy a metoxi-benzoldiazoniumfluoroborátok az azokapcsolási reakció exakt kinetikus vizsgálatára jól használhatók.

K i s é r l e t i r é s z

Diazokomponensek és azovegyületek előállítása

2,4,6-Trimetoxi-azobenzol-4'-szulfonsav

5,5 g szulfanilsavat és 1,5 g vízmentes nátriumkarbonátot 50 ml vízben oldva, 1,8 g nátriumnitritet adunk hozzá, majd ezt az oldatot 6,5 ml cc. sósav, 20 ml víz és 30 g tört jég keverékébe csepegtetjük. Az így készített diazotált szulfanilsav 50°-ra melegített oldatát belecsepegtetjük 4,4 g floroglucintrimetiléter 110 ml abs. alkohollal készült oldatába. Mintegy 5 percig 60°-on tartva a reakcióelegyet, narancs-szinű tús kristályok válnak ki. Egy órai jeges hűtés után leszivatjuk és hideg abs. alkohollal mossuk. A termék 7,25 g súlyu élénk vörös hasábokból áll, melyek olvadáspontja magasabb, mint 300°. A változó összetételű, kb. 2,5 mól kristályalkoholt tartalmazó nyerstermék a trimetoxianilin előállítására további tisztítás nélkül használható.

2,4,6-Trimetoxi-anilin

27 g 2,4,6-Trimetoxiazobenzol-4'-szulfonsavat 270 ml metanolban szuszpendálva 40°-ra melegítünk. Külön elkészítjük 50°C-on 54 g stannoklorid oldatát 180 ml cc. sósavban. A két oldatot összeöntve, az elegyet rövid ideig felforraljuk, miközben nagymennyiségű fehér kristály válik ki. A kiválás kb. 40 % szulfanilsavat és 60 % trimetoxi-anilin-klórhidrátot tartalmaz. A kristálytömeget leszivatva nem mossuk, hanem szárítás nélkül 135 ml 0-3°C között tartott 10 %-os lugba szórjuk. Kevergetés közben az anyag feloldódik és egy szintelen, nehéz olaj válik le. Az olajat elválasztva, a vizes részt 3x90 ml éterrel rázzuk ki, majd az éteres oldatot az olajjal egyesítve, vízmentes nátrium-szulfáttal megszáritjuk. Az éter ledesztillálása után visszamaradó trimetoxianilint vákuumban frakcionáljuk. A nyert termék 7,2 g/51%/2,4,6-trimetoxi-anilin, mely 2 Hg mm-en 120°-on desztillál át.

Analízis: $C_9H_{13}O_3N = 183$. Szám.N%: 7,65; Tal.N%: 7,81.

2,4,6-Trimetoxianilin-klórhidrát: A szabad bázisból tömény sósav hatására fehér kristályok alakjában nyerhető, melyek vízben, alkoholban és éterben jól oldódnak. Op.: 240 C°.

Analízis: $C_9H_{14}O_3NCl = 219,5$. Szám.N%: 6,47; Tal.N%: 6,40.

2,4,6-Trimetoxi-acetanilid: 3 g Trimetoxianilint 3 ml ecetsavanhidrid és 3 ml jégecet elegyében 30 percig enyhén forralva, majd 30 g jégre öntve, fehér lemezes kristályok válnak ki: 3,8 g. Etanolból átkristályosítva, op.: 181 C°.

Analízis: $C_{11}H_{15}O_4N = 225$. Szám.N%: 6,22; Tal.N%: 6,29.

2,4-Dimetoxi-azobenzol-4'-szulfonsav

10 g 2,4-dioxi-azobenzol-4'-szulfonsavhoz /Tropeolin 0 festékhez/ 40 ml 10 %-os lugban oldva, szobahőmérsékleten mintegy 30 perc leforgása alatt 9,5 ml dimetilszulfátot csepegtetünk hozzá, állandó keverés közben és egy órán át még utánkeverjük. A reakció befejezésével 10 ml sósavval savanyítjuk, mire sötétvörös kristálytömeg válik ki. A termék sulya 7,2 g /63%/. Op.: 186 C°. A 70°-on szárított nyerstermék a dimetoxianilin előállítására további tisztítás nélkül használható.

2,4-Dimetoxianilin

14 g 2,4-dimetoxi-azobenzol-4'-szulfonsavat finoman elporítva 100 ml cc. sósav és 40 g stannoklorid 80°-os oldatába adagolunk. Az elegy azonnal elszintelenedik és világos-barna oldathoz jutunk, melyet egy éjjelen át jégszekrényben tartva, barnás kristálypép válik ki: ezt a terméket G3 szűrőn leszivatjuk és mosás nélkül nátronlugos exszikkátorban szárítjuk. A 22,5 g sulyu szulfanilsavból és dimetoxianilinklórhidrátból álló keveréket 100 ml vízben, melegítés közben feloldjuk, mire ebből lehűlés után 3,7 g tús kristályos szulfanilsav válik ki. A szürletet jéghűtés közben 40 ml 10%-os luggal 10-es pH-ra állítjuk be. A zavaros oldatot 5x60 ml éterrel kirázzuk, az éteres extraktumot vízmentes nátriumszulfáttal szárítjuk és az étert lehajtva, a kapott olajat vákuumban desztilláljuk. A nyert termék 3 g /45%/ 2,4-dimetoxianilin, mely 3 Hg mm-en 119°-on desztillál át.

Analízis: $C_8H_{11}O_2N=153$. Szám N%:9,15; Tal.N%:9,38.

2,4-Dimetoxianilinklórhidrát: A szabad bázisból tömény sósav hatására fehér kristályok alakjában nyerhető. Vízben, alkoholban jól oldódik. Op.: 210 C°.

Analízis: $C_8H_{12}ONCl = 189,5$ Szám.N%:7,40; Tal.N%: 7,67.

2,4,6-Trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát

7,2 g frissen desztillált trimetoxianilint 10 ml cc. sósav és 10 ml víz elegyében oldunk, +4° alá hűtjük és 2,5 g nátriumnitrit 4 ml vizes oldatával a szokásos módon diazotáljuk. A megszürt diazo-oldathoz 10 ml 50%-os hidrogénfluoroborátot adunk. Néhány perc múlva megindul a kristálykiválás, melyet 3 órán át jégszekrényben tartva leszivatunk. A barnás kristályokból álló nyers trimetoxibenzoldiazoniumfluoroborát sulya 8,5 g /77%/. Op.: 168-170°C. A nyersterméket hideg uton, kicsapással kristályosítjuk át: 1 g trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborátot szobahőmérsékleten 30 ml acetonban oldunk és 60 ml petroléterrel csapjuk ki az anyagot. /Acetonos oldatban nem bomlékony a fluoroborát/. Sulya: 0,9 g, op.:183 C°. A háromszor átkristályosított termék fehér kristályokból áll, op.: 183 C°. Víz, aceton jól, kloroform rosszul oldja.

Analízis: $C_9H_{11}O_3N_2BF_4 = 282$. Szám.N%:9,94; Tal.N%:10,11.

2,4-Dimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát

10,5 g frissen desztillált dimetoxianilint 28 ml 50 %-os hidrogénfluoroborát és 28 ml víz elegyében oldva, 5 g nátriumnitrit 5 ml vizes oldatával a szokásos módon diazotálunk. A diazotálás befejezése után a lombik erős dörzsölésével megindítjuk a kristályosodást. Egy órán át jégszekrényben tartva, leszivatjuk, hideg 5%-os hidrogén-fluoroboráttal, hideg metilalkohollal, végül 3x15 ml hideg éterrel mossuk, majd szobahőmérsékleten légáramban szárítjuk. A termék súlya: 6,9 g/32%. A nyert nyers 2,4-dimetoxilbenzol diazoniumfluoroborát lilás, kemény kristályokat képez. Az átkristályosítást 100 ml acetonban szobahőmérsékleten feloldva, szénnel derítve, redős szűrőn szűrve és 80 ml petroléterrel kicsapva, hideg uton végezzük. Dörzsöléssel megindítjuk a kristályosodást, majd még 150 ml petrolétert adunk hozzá. Fél órai jégbehűtés után leszivatva 2x10 ml petroléterrel mossuk, majd levegőn szárítjuk. Az átkristályosított termék szürkés, kemény kristályokból áll. Súlya: 4,8 g /26,5%. Op.: 112 °C. A háromszor átkristályosított anyag 113 °C-on olvad.

Analízis: $C_8H_9O_2N_2BF_4 = 252$. Szám.N%:11,12; Tal.N%:11,30.

2,4-Dioxi-4'-metoxi-azobenzol

4,4 g rezorcint 50 ml 8,9 pH-ju borátpufferben feloldunk és hozzáadjuk 2,2 g p-metoxibenzoldiazoniumfluoroborát 100 ml vízben készült oldatát. A reakcióelegyet mintegy 30 percig állni hagyjuk, majd a kivált piros anyagot leszivatva, vízzel mossuk. A nyerstermék súlya: 2,2 g, op.: 140°C. Az átkristályosítást oly módon végezzük, hogy az anyagot 30-szoros abs.alkoholban feloldjuk és ugyanannyi térfogatu vízzel kicsapjuk. Háromszor átkristályosítva piros, filces kristályokat nyerünk, melyek 151°C-on olvadnak.

Analízis: $C_{13}H_{12}O_3N_2 = 245$. Szám.N%:11,45; Tal.N%:10,98,
Szám.OCH₃:12,65% Tal.OCH₃:12,27%.

Moláris extinkciós koefficiens, pH = 8,9 oldatban: $\epsilon_{50} = 1,40 \cdot 10^4$.

2,4-Dioxi-2',4'-dimetoxi-azobenzol

Az előállítást Kaufmann és Kugel /7/ előírása szerint végeztük. A háromszor átkristályosított termék 185°C-on olvad.

Analízis: $C_{14}H_{14}O_4N_2 = 274$. Szám.N%:10,22; Tal.N%:10,24
Szám.OCH₃:22,65% Tal.OCH₃:22,41
22,67

Moláris extinkciós koefficiens, pH=8,9 oldatban: $\epsilon_{50} = 3,20 \cdot 10^4$

2,4-Dioxi-2',4',6'-trimetoxi-azobenzol

4,4 g rezorcint 50 ml 8,9 pH-ju borátpufferben oldunk és hozzáadjuk 2,8 g 2,4,6-trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát 100 ml vízben készült oldatát. A reakcióelegyet egy órán át állni hagyjuk, miközben fekete olaj válik ki: 1,8 g. A folyadékot az olajról dekantálva, a maradékot 10%-os sósavval megsavanyítjuk; ekkor 0,7 g barnás-fekete por válik ki. A nyers azo-vegyület 25-szörös alkoholban feloldva és azonos térfogatu vízzel kicsapva kristályosítható. A háromszor kristályosított termék zöldes-kék kristályokat alkot, melyek 204°C-on bomlás közben olvadnak.

Analízis: $C_{15}H_{16}O_2N = 304$. Szám.N%:9,22; Tal.N%:9,08
 Szám.OCH₃:30,6; Tal.OCH₃:30,8
 Moláris extinkciós koefficiens, pH=8,9 oldatban: $\gamma_{S50} = 1,60 \cdot 10^4$.

Kinetikus vizsgálatok

A 2,4,6-trimetoxi, 2,4-dimetoxi és 4-metoxi-benzoldiazoniumfluoroborát, valamint a rezorcin között az azokapcsolási reakció sebességének meghatározását háromszorosan átkristályosított, analitikai tisztaságu preparátumok felhasználásával 8,9 pH-értékű borát puffer-oldatában végeztük. A reakció során keletkező azovegyület szín-erősségének növekedését Pulfrich-fotométerrel mértük. Mivel a keletkező azovegyületeket preparative is előállítottuk és azok moláris extinkciós koefficiensait / γ_{S50} / meghatároztuk, így azok koncentrációját közvetlenül a fotométerrel leolvasott extinkció-értékekből nyertük. A méréshez a Pulfrich-fotométer S 50 jelű szűrőjét, valamint olyan küvetta hosszakat és koncentráció tartományokat használtunk, melyek mellett a leolvasható extinkciók a 2-től 10 percig terjedő időtartamok alatt 0,25-2,2 terjedő értékeket vettek fel. A hőmérséklet a sebességi görbék felvétele alatt $27 \pm 0,5$ °C volt. A 4- és 2,4-dimetoxi-vegyületeknél alkalmazott küvetta-hossz 5 cm, a diazo-komponens kezdeti koncentrációja pedig $0,5 \cdot 10^{-5}$ mól/liter volt. A 2,4,6-trimetoxi vegyületnél 0,5 cm küvetta-hosszt és $0,5 \cdot 10^{-3}$ mól/lit. kezdeti diazo-koncentrációt használtunk. A rezorcin hozzáadása ugyanolyan térfogatu, és a diazo-komponensnek megfelelő 1-, 2-, és 4-szeres mól koncentrációju, oldatával történt. Az extinkció leolvasásokat a sebességi görbe meredekségének megfelelően 1/4, 1/2, 1, vagy 2 percenként hajtottuk végre. Az időmérést stopperórával végeztük. A mért és számított adatokat, a sebességi állandók átlaghibáival együtt a 2., 3. és 4. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

4-Metoxi-benzoldiazoniumfluoroborát és rezorcin azokapcsolási reakciójának kinetikus adatai / $t=27 \pm 0,5$ °C; pH = 8, ; $\gamma_{S50} = 1,40 \cdot 10^4$ /

t min	Mólarány					
	1:1			1:2		
	ϵ l=5,0 cm	$x \cdot 10^5$ mól/l	$k \cdot 10^{-5}$ 1.mól ⁻¹ min ⁻¹	ϵ l=5,0 cm	$x \cdot 10^5$ mól/l	$k \cdot 10^{-5}$ 1.mól ⁻¹ min ⁻¹
0,25	0,11	0,16	3,96	0,19	0,28	3,91
0,50	0,17	0,24	3,80	0,27	0,38	3,76
0,75	0,21	0,30	4,00	0,30	0,43	3,71
1,00	0,22	0,32	3,87	0,33	0,47	3,69
1,25	0,25	0,36	4,04	0,34	0,48	3,95
1,50	0,26	0,37	3,89	0,35	0,49	4,07
1,75	0,27	0,38	3,87	-	-	-
2,00	0,28	0,40	4,00	-	-	-
k közép érték:	$[3,93 \pm 0,07] \cdot 10^5$			$[3,85 \pm 0,13] \cdot 10^5$		
	$k = [3,89 \pm 0,10] \cdot 10^4$			$1.\text{mól}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$		

3. táblázat

2,4-Dimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát és rezorcin azo-
kapcsolási reakciójának kinetikus adatai / $t = 27 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$;
 $\text{pH} = 8,9$; $\gamma_{S50} = 3,20 \cdot 10^4 /$.

t min	Mólarány								
	1:1			1:2			1:4		
	ϵ l=5,0 cm	$x \cdot 10^5$ mól/l	$k \cdot 10^{-4}$ l.mól ⁻¹ min ⁻¹	ϵ l=5,0 cm	$x \cdot 10^5$ mól/l	$k \cdot 10^{-4}$ l.mól ⁻¹ min ⁻¹	ϵ l=5,0 cm	$x \cdot 10^5$ mól/l	$k \cdot 10^{-4}$ l.mól ⁻¹ min ⁻¹
0,5	0,11	0,07	-	0,26	0,16	8,60	0,40	0,25	7,56
1,0	0,21	0,13	7,13	0,38	0,24	7,70	0,61	0,38	8,15
1,5	0,30	0,19	-	0,48	0,30	8,00	0,67	0,42	7,35
2,0	0,35	0,22	7,80	0,54	0,34	7,13	0,72	0,45	6,86
2,5	0,40	0,25	-	0,59	0,37	-	0,75	0,47	6,73
3,0	0,43	0,27	8,17	0,63	0,39	6,96	0,77	0,48	6,66
4,0	0,48	0,30	8,30	0,70	0,44	7,83			
5,0	0,49	0,31	7,45	0,73	0,46	7,88			
6,0	0,54	0,34	7,34						
7,0	0,57	0,36	7,05						
k közép érték:	$[7,62 \pm 0,40] \cdot 10^4$			$[7,73 \pm 0,48] \cdot 10^4$			$[7,23 \pm 0,54] \cdot 10^4$		

$$K = [7,52 \pm 0,47] \cdot 10^4 \text{ l.mól}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

4. táblázat

2,4,6-Trimetoxi-benzoldiazoniumfluoroborát és rezorcin azo-
kapcsolási reakciójának kinetikus adatai / $t = 27 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$;
 $\text{pH} = 8,9$; $\gamma_{S50} = 1,60 \cdot 10^4 /$

t min	Mólarány								
	1:1			1:2			1:4		
	ϵ l=0,5 cm	$x \cdot 10^3$ mól/l	$k \cdot 10^{-2}$ l.mól ⁻¹ min ⁻¹	ϵ l=0,5 cm	$x \cdot 10^3$ mól/l	$k \cdot 10^{-2}$ l.mól ⁻¹ min ⁻¹	ϵ l=0,5 cm	$x \cdot 10^3$ mól/l	$k \cdot 10^{-2}$ l.mól ⁻¹ min ⁻¹
0,5	0,16	0,02	2,02	0,40	0,05	2,32	0,80	0,10	2,20
1,0	0,40	0,05	2,07	0,80	0,10	2,26	1,52	0,19	2,56
1,5	0,56	0,07	-	1,12	0,14	2,32	2,08	0,26	2,63
2,0	0,72	0,09	2,16	1,44	0,18	2,39	2,56	0,32	2,84
2,5	0,80	0,10	-	1,68	0,21	2,40			
3,0	0,96	0,12	2,23	1,93	0,24	2,66			
4,0	1,20	0,15	2,25						
6,0	1,60	0,20	2,27						
8,0	1,90	0,24	2,34						
10,0	2,16	0,27	2,31						
k közép érték:	$[2,20 \pm 0,16] \cdot 10^2$			$[2,42 \pm 0,09] \cdot 10^2$			$[2,56 \pm 0,27] \cdot 10^2$		

$$k = [2,37 \pm 0,16] \cdot 10^2 \text{ l.mól}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Köszönettel tartozunk H. Nagy Ágnes vegyész-mérnöknek, Molecz István technikusnak, Kakucsi Eta és N. Járdánházy Judit laboránsoknak, akik a kísérletek elvégzésében működtek közre, valamint Kerecsényi Györgyné technikusnak és Barkics Mária laboránsnak a mikroanalízisek elvégzéséért.

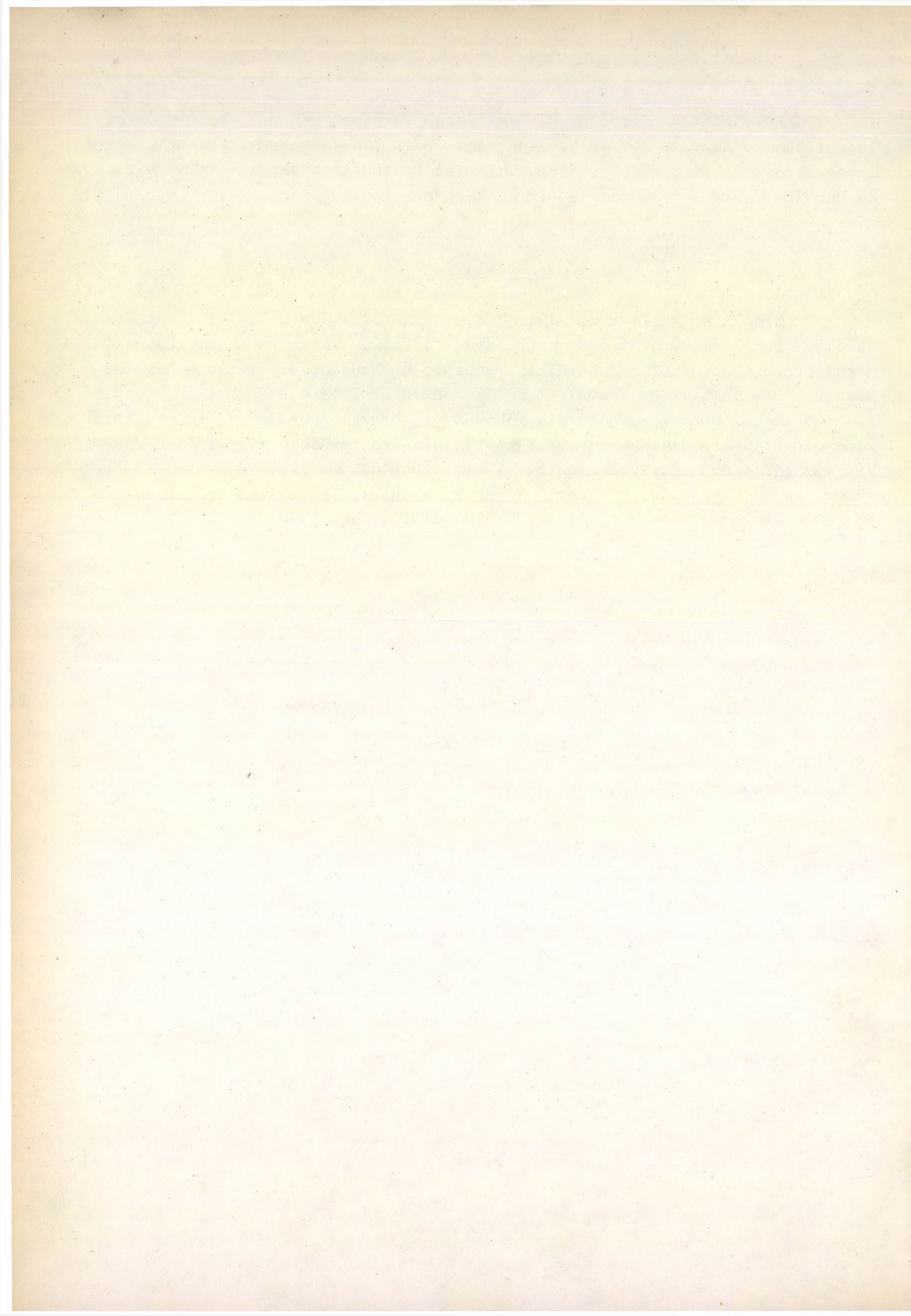
Összefoglalás

Előállítottuk a kristályos 2,4,6-trimetoxi-, és a 2,4-dimetoxi-benzoldiazóniumfluoroborátot és meghatároztuk ezek, valamint a már leírt 4-metoxibenzoldiazóniumfluoroborát és rezorcín azokapcsolási reakciójának sebességi állandóit. A sebességi állandók összehasonlítása azt mutatja, hogy a 2,4,6-trimetoxibenzoldiazóniumfluoroborát a benzol sorban a leglassabban kapcsoló stabilis diazokomponensnek tekinthető és így az azokapcsolási reakció vizsgálatára jól alkalmazható. A kinetikus adatok alapján feltehető továbbá, hogy e vegyület esetében a metoxi-csoportok szterikus effektusa már az azokapcsolás sebességmeghatározó folyamatát is befolyásolni képes.

I r o d a l o m

1. Messmer A., Krasznai I.: MTA KKKI Közleményei 3, 67 /1959/
2. Conant J.B., Peterson W.D.: J.Am.Chem.Soc. 52, 1220 /1930/
3. Schiemann G.: Z.physik.chem. A 156, 397 /1931/
4. Bechhold A.: Ber. 22, 2378 /1889/
5. Balz G., Schiemann G.: Ber 60, 1186 /1927/
6. Ingold C.K.: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, /Bell and Sons, London/ 1953, 297.
7. Kaufmann A., Kugel B.: Ber. 44, 2386 /1911/

Érkezés: 1960 március 14.



AZIDO-VEGYÜLETEK SZINTÉZISE ÉS REAKTIVITÁSA IV.
BENZILAZID ÉS ROKON-VEGYÜLETEK HIDROLIZISÉES SAJÁTSÁGAI RÓL.*

Messmer András és Pintér István

Ismeretes, hogy az azidok és a halogenidek sajátságai számos tekintetben hasonlóak. Így a hidrogén-nitrogén-sav anorganikus sói vízben jól oldódnak és a megfelelő halogenidekhez hasonlóan csak az ezüst-, ólom- és az egyértékű higany-azid mutatkozik oldhatatlannak. Az organikus azido-vegyületek szintéziséinél, vagy a sav-azidok hidroliziséinél még ugyancsak nyomon követhető a halogén-és azido-vegyületek analógiája. Ezek a hasonlóságok kétségtelenül kapcsolatosak azzal, hogy az azido-csoport a halogénatomhoz hasonlóan egyrészt stabilis egyszeres töltésű aniont, másrészt erős kovalens σ -kötést képes létrehozni.

Az alkil-azidok lugos hidrolizissel szemben megnyilvánuló sajátságai azonban igen meglepőek, ha az alkilhalogenidek megfelelő tulajdonságaival hasonlítjuk azokat össze. Az alkilhalogenidek a lugos hidrolizis során viszonylag könnyen vesztenek halogénaniont és vihetők át a megfelelő alkoholba. Számos kinetikai vizsgálat bizonyítja, hogy ez a reakció a benzilhalogenidek csoportjában különösen meg van könnyítve /1/. Az átmenetileg keletkező benzilkation ugyanis elektrondelokalizáció folytán stabilizálódik és ezáltal a bruttó folyamat meggyorsul. Ezért különösen feltűnő az a Curtius /2/ által már 1901-ben megfigyelt jelenség, mely szerint a benzilazid több órás vizes, vagy alkoholos-lugos hidrolizis után is bomlás nélkül nyerhető vissza.

A benzilazid hidrolizissel szemben mutatkozó ellenállóképeségének, azaz a bontást elősegítő S_N1 vagy S_N2 reakció elmaradásának okát a nagy elektronsűrűségű azido-csoport és a molekula többi része között működő valamely kölcsönhatással kell kapcsolatba hozni. Feltevés szerint, vagy kelációs ill. asszociációs hatással, vagy a csoport kovalens kapcsolatának kötésrend változásával lehet a jelenséget értelmezni. Az első esetben az azido-csoport hidrolizises lehasadását az egyik maghidrogén és az azido-csoport között kialakuló rögzítettség nehezíti, míg a második esetben az azido-csoport és az

* A MKE Jubileumi Vegyészkonferenciáján 1958.V.15-én elhangzott előadásnak részét képezte.

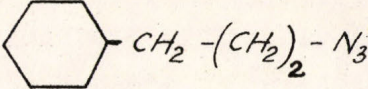
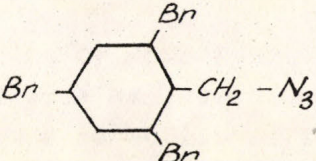
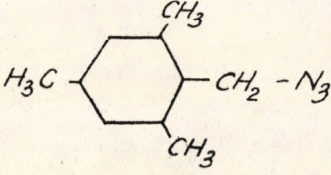
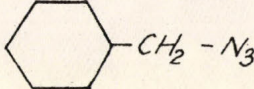
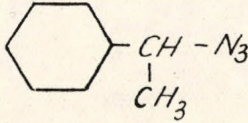
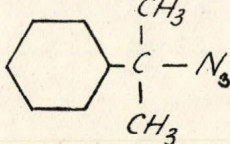
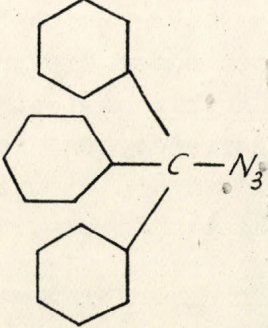
oldallánc metilén-csoportja közti π -elektron kölcsönhatás okozza a nagyobb stabilitást. E szerkezeti probléma megközelítése céljából olyan modellvegyületeket kívánunk szintetizálni, melyek segítségével a két feltételezett hatás külön-külön tanulmányozhatóvá válik. E célból előállítottuk az irodalomban már leírt benzilazidot /2/, butilazidot /3/, fenilpropilazidot /4/, s-tribróm-benzilazidot /4/, s-trimetil-benzilazidot /4/, tritilazidot /5/, α -metilbenzilazidot /6/ és új vegyületként az α, α' -dimetilbenzilazidot, melyet α -metil-stirolból kiindulva, az ugyancsak eddig le nem írt α, α' -dimetil-benzilbromidon keresztül sikerült szintetizálni. E vegyületekkel azonos kísérleti körülmények között lugos hidroliziseket hajtottunk végre; a hidrolizátumban az azidion jelenlétét Roberson /7/ és Austin eljárása szerint vizsgáltuk. Az előállított modellvegyületek szerkezetét és azok hidrolizis sajátosságait, a relatív hidrolizis-sebesség feltüntetésével az 1. táblázat foglalja össze /l. 26. oldalon/

Amint a táblázat adataiból kitűnik, sem az aralkil benzilazid, sem az alifás butilazid lug hatására nem hidrolizál. E két esetben a stabilitás még kapcsolatba hozható a γ -szénatom és az azido-csoport közt fellépő esetleges H-kötéssel. A tribróm- és trimetil-benzilazid azonban, a benzilazidhoz hasonlóan, az adott körülmények között, ugyancsak tökéletesen ellenáll a hidrolitikus bontásnak. Mivel a γ -szénatomnak megfelelő o-pozíciók ezekben a modellvegyületekben foglaltak, olyan kelációs lehetőség, melyben az azido-csoport valamelyik o-helyzetű mag-hidrogénhez rögzítődne, kizárható. A fenilpropilazid hasonló stabilitása pedig azt mutatja, hogy az azido-csoport 1. számú nitrogénjének osztatlan elektronpárján keresztül történő kelációs rögzítés valamelyik δ' -szénatomon levő o-helyzetű hidrogén-atomhoz ugyancsak nem valósulhat meg. A tribróm- és a trimetil-benzilazidok tulajdonságai az intramolekuláris asszociáció kizárása mellett még arra is utalnak, hogy a gyűrű π -elektronrendszerének hatása az azido-csoportra - legalábbis a hidrolizis-reakció szempontjából - oly csekély, hogy gyakorlatilag nem észlelhető. Kizárólag a primer azido-metil-csoport megszüntetése vezet arra az eredményre, hogy a hidrolizátumban bizonyos idő múltán az azid-anion kimutatható. A szekunder α -metil-benzilazid még csak tíz óra múlva ad pozitív eredményt a lugos hidrolizis során. A tercier α, α' -dimetil-benzilazid már egy órás hidrolizis után, végül az α, α' -difenil-benzilazid /tritilazid/ már egy órán belül is gyorsan szolgáltat azid-ionokat.

A relatív hidrolizis-sebességeket a táblázat az α, α' -dimetilbenzilazid reakció idejéhez viszonyítva /azt egységnek tekintve/tünteti fel. A vizsgált modellvegyületek szerkezetének összehasonlítása alapján arra a következtetésre jutunk, hogy az azido-vegyületek feltűnő stabilitását a hidrolitikus bontással szemben a szénlánchoz kapcsolódó azido-metil-csoport jelenléte okozza.

A benzilazidok hidrolizisére vonatkozó tapasztalatainkat alátámasztja az az újabb irodalmi adat, mely szerint, hidrolizise során, a fenil-metilbenzilazid /8/ tercier azidként ugyancsak képes azidanionokat szolgáltatni.

Abban az esetben, ha az azido-metil-csoport nem C-atomhoz, hanem valamely nagyobb elektronegativitású /O,N/ atomhoz kapcsolódik - még primer

A vegyület szerkezete	Rel. hidrolízis sebesség
$CH_3 - (CH_2)_3 - N_3$	0
	0
	0
	0
	0
	0,1
	1
	>1

azido-vegyület esetében is - a stabilitás a hidrolizissel szemben megszűnik. Böhme /10/ és Morf leírják az újabban előállított N-azidometil-piperidint, amely már vízben oldva is hidrolizál azid-aniont eredményezve. Az ebben a molekulában szereplő primer azido-metil-csoport már nem szénlánchoz, hanem nitrogén-atomhoz kapcsolódik és ilyenformán a nukleofil reaktivitás a két nagyobb elektronegativitású atom közé ékelt metilén-csoporton megnövekszik.

Felkérésünkre Varsányi /9/ és munkatársai fenilaziddal és benzilaziddal, valamint tribrom- és trimetilbenzilaziddal infravörös és ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatokat végeztek. Eredményeik összhangban modellvegyületeink hidrolízis során tapasztalt viselkedésével arra utaltak, hogy a benzilazid-rendszerben keláció nem valósulhat meg, viszont a metil-azido-csoport C-N-kötéstávolsága megrövidül.

A preparatív és hidrolizises vizsgálatok, valamint a spektroszkópiai megfigyelések egyaránt arra a valószínű következtetésre vezetnek, hogy a metil-azido-csoport szokatlan stabilitása az azido- és a metilén-csoportok π -elektron kötésrendjének a megnövekedésével, az u.n. hiperkonjugációjával hozható kapcsolatba.

K i s é r l e t i r é s z

1. Azido-vegyületek előállítása:

α -Metil-benzilazid

A Levene /6/ és munkatársai által leírt vegyületet Lieber /3/ módszer szerint állítottuk elő:

18,5 g α -fenetilbromid /0,1 mól/ és 9,8 g nátriumazid /0,15 mól/ 40 ml víz és 110 ml cellosolv homogén oldatában 100°-on 22 órán át reagált. Jégre öntés után a reakciókeveréket kiétevezve, az extraktumot nátriumsulfáton szárítva, az éter lehajtása után maradt olajból 9 mm-en 77-78°-on 8,7 g szintelen olaj desztillált át; n_D^{20} : 1,5244. Termelés: 59%.

α, α' -Dimetil-benzilbromid

20 ml α -metilstirol /0,15 mól/ és 60 ml telített jégecetes hidrogénbromid elegye szobahőfokon állt egy héten keresztül. Jeges vízbe öntve sárgás olaj vált le. Elválasztva, a vizes részt kiétevezve, az olajjal egyesített éteres oldat jeges hig nátriumbikarbonát-oldatos, majd jeges vizes mosás után nátriumsulfáton száradt jégsezekrényben. Az éter vákuumban 0° -on történő elpárologtatása után visszamaradó nyers dimetilbenzilbromid már szobahőfokon is bomlik és így azonnal felhasználásra került.

α, α' -Dimetilbenzilazid

Az előbbieket szerint készült nyers dimetilbenzilbromid 10 g nátriumaziddal /0,15 mól/ reagált szobahőfokon, néhány órán át erélyesen rázatva. Jégre öntés után az alsó olajos réteget leválasztva, a vizes fázist kiétevezve az egyesített éteres-olajos extraktum hig nátriumbikarbonát-oldattal, majd

vizzel mosva, nátriumsulfáton száradt. Az éter lehajtása után maradt olajból 4 mm-en 73-75^o-on 5,2 g α, α' -dimetilbenzilazid desztillált át szintelen olajként; n_D^{20} : 1,5241. Termelés 22%.

Analízis: $C_9H_{11}N_3$: 161,20 Szám.N%: 26,07. Tal.N%: 25,85.

2. Azido-vegyületek lugos hidrolizise:

A kvalitatív jellegű vizsgálatokat az alábbiak szerint végeztük:

Az azido-vegyületek 5-5 millimólját normál alkoholos káliumhidroxid-oldattal visszacsepegő hűtő alatt forraltuk. Az 1, 5 ill. 10 óra múltán vett minták azid-ion tartalmát a Roberson /7/ és Austin által javasolt módszerrel vizsgáltuk, mely szerint 1:4 hígításu kénsavval történő savanyítás után át-desztilláltuk a mintában keletkező hidrogénazidot. A pozitív eredményt a vas-/III/-nitrát reagens hatására a desztillátumban keletkező vas-/III/azid jellemző piros színének megjelenése mutatja.

Köszönettel tartozunk Molecz István technikusnak és N. Járdánházy Juditnak, akik a kísérletek elvégzésénél működtek közre, valamint Kerecsényi Györgyné technikusnak és Barkics Mária laboránsnak a mikroanalízisek elvégzéséért.

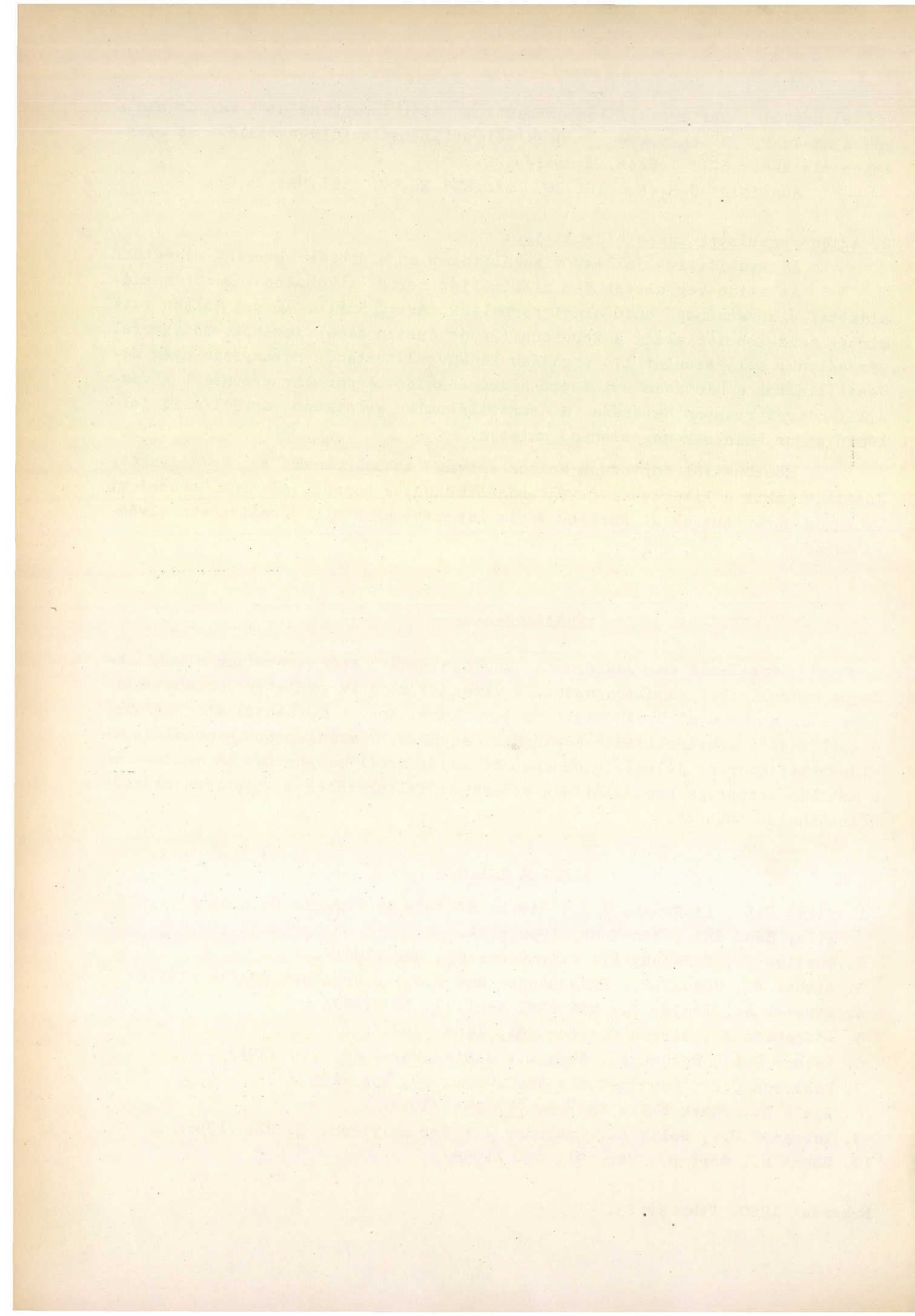
Összefoglalás

Benzilazid és módszeresen szubsztituált származékainak alkoholos-lugos hidrolizisét tanulmányoztuk. A vizsgált modellvegyületek összehasonlítása alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a benzilazid feltűnő stabilitását, a hidrolitikus bontással szemben, a szénlánchoz kapcsolódó azido-metil-csoport jelenléte okozza. Az azido-metil-csoportban az azido- és a metilén-csoportok kapcsolatának erősségét feltehetőleg a hiperkonjugációs kölcsönhatás fokozza.

I r o d a l o m

1. Eliel E.L., in Newman M.S.: Steric Effects in Organic Chemistry Wiley Sons Inc., New-York, 1956.p.61.
2. Curtius T., Darapsky A.: J.pr.Chem. 63, 428 /1901/.
3. Lieber E., Chao T.S., Ramachandra Rao C.N.: J.org.Chem. 22, 238 /1957/.
4. Messmer A., Pintér I.: MTA KKKI Közl. 1, 89 /1958/.
5. Lifschitz I., Girbes G.: Ber. 61, 1488 /1928/.
6. Levene P.A., Rothen A., Kuna M.: J.Biol.Chem. 20, 777 /1947/.
7. Roberson C.E., Austin C.M.: Anal.Chem. 29, 854 /1957/.
8. Ege S.N., Sherk K.W.: Am.Soc. 75, 354 /1953/.
9. Varsányi Gy., Holly S., Szatmáry J.: Per.Polytech. 2, 211 /1958/.
10. Böhme H., Morf D.: Ber. 91, 660 /1958/.

Érkezés: 1960. február 23.

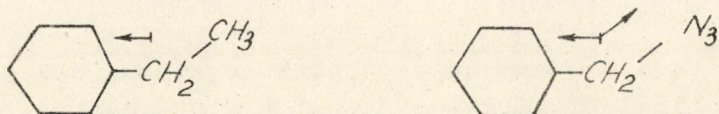


**AZIDO-VEGYÜLETEK SZINTÉZISE ÉS REAKTIVITÁSA V.
AZ AZIDO-METIL-CSOPORT HIPERKONJUGÁCIÓS ENERGIÁJÁNAK SZÁMITÁSA**

Ladik János és Messmer András

Előző közleményünkben /1/ rámutattunk arra, hogy a benzilazid -benzilhalogenidektől eltérő - feltűnő stabilitása, hidrolizises reakciókkal szemben, az azido-csoport esetleges asszociációs ill. kelációs sajátágaival nem hozható kapcsolatba, hanem elsősorban az azido-metil-csoport jelenlétével ill. annak kötésrendnövekedésével függ össze. Preparatív uton nyert eredményeinket Varsányi /2/ és munkatársai spektroszkópiai vizsgálatokkal egészítették ki, megállapítva a metilén- és az azido-csoport C-N-kötéstávolságának a megrövidülését. Mivel általában ismeretes /3/, hogy a metil- ill. metilén-csoportok kettős- vagy hármas-kötéseket tartalmazó más csoportokkal konjugációba léphetnek, indokoltnak látszott az a feltevés, hogy a metilén-azido-csoportnak a hidrolitikus bontással szemben megnyilvánuló nagyfokú ellenállóképességét erre, a Mulliken /4/ által hiperkonjugációnak nevezett jelenségre vezessük vissza.

A preparatív tapasztalatok szerint /1/ a szénláncához kapcsolódó azido-metil-csoport más molekulákban is az azido-csoport /hidrolizissel szemben mutatkozó/ stabilitását eredményezi, a hiperkonjugációs jelenség vizsgálata ezért általánosabb jelentőségű, de a benzilazid molekulánál külön is érdekes. Mulliken etilbenzol modellvegyülettel végzett elméleti vizsgálatai igazolták, hogy a metilén-csoport és az aromás gyűrű között erős hiperkonjugációs kölcsönhatás működik. Mivel a benzilazid molekulában a metilén-csoport hiperkonjugációja az aromás gyűrű felé épp úgy megvalósulhat, mint - feltevésünk szerint - az azido-csoport felé, ezért érdekesnek mutatkozott eldönteni e két, különböző irányú konjugáció mértékének az erősségét. Az 1. ábrán összehasonlítás céljából felrajzolt etil-benzol és benzilazid szerkezeti képleténél a metilén-csoporthoz rajzolt nyilak a hiperkonjugációs hatás irányait kívánják feltüntetni.

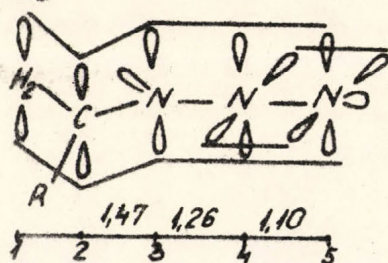


1. ábra

Ilyen előzmények után tettük kvantumkémiai vizsgálat tárgyává a metilén- és azido-csoportok hiperkonjugációját. Célkitűzésünk az volt, hogy a Mulliken által használt közelítés keretei között megállapítsuk a CH_2 és az N_3 csoportok között működő hiperkonjugáció energiáját. Ennek az energiának az ismeretében feleletet lehet adni arra, hogy 1./ általában az azido-metil-csoport stabilitását /hidrolizissel szemben/ vissza lehet-e vezetni a hiperkonjugáció okozta energia csökkenésére; 2./ a metilén-csoport az aromás gyűrűvel vagy az azido-csoporttal lép-e erősebb hiperkonjugációs kölcsönhatásba.

A hiperkonjugáció jelensége kvantummechanikailag tárgyalható mind a vegyértékkötés /5/, mind a molekulapályamódszer /6/ segítségével. A számítás lényegesen egyszerűbb a molekulapályamódszer használata esetén. Ekkor a CH_3 -csoport 3, illetve a CH_2 -csoport 2H-atomja atompályáiból, ezek lineáris kombinációi útján, olyan csoportpályákat képeznek, amelyek közül a CH_3 -csoportnál egy σ -szimmetriájú, a másik kettő pedig két egymásra merőleges π -pálya, míg a CH_2 -csoportnál a σ -pályán kívül egy π -csoportpálya adódik./6/. A CH_3 , illetve a CH_2 -csoportok C-atomjait sp illetve sp_2 hibrid állapotnak tételezve fel, a H atomok csoportpályáiból és a C atom megfelelő π -atompályáiból ezek lineáris kombinációja útján a két atomra lokalizált π -molekulapályák képezhetők. Ha viszont a CH_3 - vagy CH_2 -csoport kettős vagy hármas kötést tartalmazó csoportokhoz kapcsolódik, ezek elektronjai és a CH_3 - vagy CH_2 -csoport π -elektronjai között konjugáció lép fel.

Az azido-metil-csoport molekulapályái a fentiek alapján a 2. ábrán látható módon tüntethetők fel.



Az azido-metil-csoport molekulapályái

Az ábrán az egyes centrumokat középen összekötő egyenesek lokalizált σ -molekulapályákat jelentenek, míg az összes π -atompályákat összekötő alsó és felső egyenes egy ötcentrumos delokalizált π -molekulapályát jelent. A 4-es és 5-ös N-atomok között feltüntettük, az ötcentrumos π pályára merőleges, e két atomra lokalizált π -molekulapályát is. Az egyes kötések alá írt számok a megfelelő kötéstávolságot adják meg Å-ban Pauling és Brockway [7] metil-azidon végzett elektrondiffrakciós mérései alapján.

A metilén-azid-csoport hiperkonjugációs energiája definíció szerint

$$\Delta E = 2 \left[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1' - \varepsilon_1'' - \varepsilon_2' \right] / 1/$$

ahol ε_1 , ε_2 , ε_3 a metilén-azid-csoport legkisebb energiájú ötcentrumos delokalizált molekulapályáinak energiái, ε_1' a CH_2 -csoport lokalizált kötés π -pályájának energiája és ε_1'' , ε_2' a háromcentrumos azid-csoport betöltött molekulapályáinak energiái.

A molekulapályákat az egyszerű /a molekulapályákon lévő elektronok közti kölcsönhatást és az átfedést elhanyagoló /LCAO molekulapálya módszerrel közelítve, azok energiái a megfelelő szekuláris determinánsok sajátértékeiként számíthatók ki [8] .

Igy az $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ energiákat az

$$A = \begin{vmatrix} \alpha_H - \epsilon & \beta_{H,C} & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{H,C} & \alpha_C - \epsilon & \beta_{C,N_3} & \beta_{N_3,N_4} & 0 \\ 0 & \beta_{C,N_3} & \alpha_{N_3} - \epsilon & \beta_{N_3,N_4} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_{N_3,N_4} & \alpha_{N_4} - \epsilon & \beta_{N_4,N_5} \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{N_4,N_5} & \alpha_{N_5} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad /2/$$

egyenlet három legkisebb gyöke szolgáltatja. Itt α_i az

$$\alpha_i = \int \psi_i^* \left[V_{i-1} + V'_{i-1} + V_i + V'_i + V_{i+1} + V_{i+1} \right] \psi_i d\tau \quad /3/$$

Coulomb-integrált, β_{ij} pedig a szomszédos i és j atomok közti

$$\beta_{ij} = \int \psi_i^* \left[V_i + V'_i + V'_j \right] \psi_j d\tau \quad /4/$$

rezonancia integrált jelenti, V_i a ρ -elektron potenciális energiája az i -dik szabad atomban, V'_i pedig ennek megváltozása a molekulában, végül ϵ a molekulapálya energiája [8] .

Az ϵ'_1 energia a

$$B = \begin{vmatrix} \alpha_H - \epsilon & \beta_{H,C} \\ \beta_{H,C} & \alpha_H - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad /5/$$

egyenlet negatív gyökeként kapható meg, míg az ϵ'_1 és ϵ'_2 energiákat a

$$C = \begin{vmatrix} \alpha_{N_3} - \epsilon & \beta_{N_3,N_4} & 0 \\ \beta_{N_3,N_4} & \alpha_{N_4} - \epsilon & \beta_{N_4,N_5} \\ 0 & \beta_{N_4,N_5} & \alpha_{N_5} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad /6/$$

egyenlet két legkisebb energiájú gyöke adja meg.

*/ Mint a /4/ egyenletből látható, $\beta_{i,j}$, mivel általában V_i, V_j szigorúan véve nem egyenlő $\beta_{j,i}$ -vel, de ezt a /4/ egyenlet első tagja különbözőségéből eredő nem túl nagy eltérést, hetero atomok közötti rezonancia integrálok esetén is el szokták hanyagolni [7] .

**/ Ez az elhanyagolás sem jelentős, mert az α integrálok nagy részét, mint az a /3/ egyenletből látható, a harmadik tag adja, ez pedig azonos atomok esetén jó közelítéssel azonos.

Az A, B és C determinánsokban szereplő α_i és $\beta_{i,j}$ integrálok nem számíthatók ki explicite. Ezért ezekre, a kvantumkémiai irodalomban szokásos módon, közelítő értékeket vettünk fel és ezeket behelyettesítve oldottuk meg a /2/, /5/ és /6/ egyenleteket. A determinánsokban szereplő állandók száma, ha a szokásos

$$\beta_{i,j} = \beta_{j,i} \quad /7/$$

közelítést^{xx} alkalmazzuk és a N-atomokra vonatkozó integrálokat azonosnak vesszük egymással,^{xxx}

$$\alpha_{N_3} = \alpha_{N_4} = \alpha_{N_5}$$

az eredeti 13-ról 7-re csökken.

Mulliken [6] nyomán az $\alpha_H = \alpha_C$ közelítést használva és α_C -t zérusnak véve fel, /vagyis az energiaskála zéruspontjának nem valamelyik szabad atom energiáját, hanem a szabad C-atom E_C energiájának és α_C -nek az összegét választva/ írható $\alpha_H = 0$.

A N-atommal szomszédos C-atom α integráljára Davies 2 N-atomot tartalmazó heterociklusos vegyületekre vonatkozó számításaiban [10] az

$$\alpha_{C_N} = \alpha_C + 0,07 \beta \quad /9/$$

értéket használta, ahol β két aromás C-atom közötti rezonancia integrál. Erre Davies, a két szomszédos N-atomot tartalmazó piridazin esetén az elméleti uton nyert rezonancia energiának a kísérleti adattal való összehasonlítása útján, a $\beta_{C,C} = \beta = -20,5$ Kkal/mol értéket nyerte. Ezt az értéket használva itt is és azt /9/-be helyettesítve α_{C_N} -re az $\alpha_{C_N} = 0,07 \beta = -1,5$ Kkal/mol érték adódik.

Végül az α_N integrálra Davies az

$$\alpha_N = \alpha_C + 0,58 \beta = +0,58 (-20,5) = -11,9 \text{ Kkal/mol} \quad /10/$$

értéket adja meg.

A rezonancia integrálok közül $\beta_{H,C}$ -re Mulliken [6] számításaiban CH_3 - és CH_2 -csoportok esetén a

$$\beta_{C,H} = 3,33 \beta = -68,2 \text{ Kkal/mol} \quad /11a/$$

értéket használta. A $\beta_{C,N}$ és $\beta_{N,N}$ integrálokat viszont, Davies számításaihoz hasonlóan közelítésképpen a megfelelő kötéstávolsághoz tartozó $\beta_{C,C}$ integrálokkal vettük azonosnak. Így az első ábrán feltüntetett kötéstávolságok figyelembevételével írható

$$\begin{aligned} \beta_{C,N_3} &= \beta_{C,C} \quad (R = 1,47 \text{ \AA}) \\ \beta_{N_3,N_4} &= \beta_{C,C} \quad (R = 1,26 \text{ \AA}) \\ \beta_{N_4,N_5} &= \beta_{C,C} \quad (R = 1,10 \text{ \AA}) \end{aligned} \quad /11b/$$

A $\beta_{C,C}$ rezonancia integrálok értékeinek a kötéstávolsággal való változására ismét Mulliken [6] adott meg adatokat. Az általa közölt értékek inter-, illetve extrapolációja útján a $\beta_{C,N_3} = 0,84 \beta = -17,3$ Kkal/mol, $\beta_{N_3,N_4} = 1,26 \beta = -25,8$ Kkal/mol, $\beta_{N_4,N_5} = 1,51 \beta = -31,0$ Kkal/mol értékeket nyertük.

Az $\alpha_{1,k}$ -kre és $\beta_{1,k}$ -ákra kapott értékeket β többszöröseiként behelyettesítve az A, B és C determinánsokba és a /2/ egyenletet β^5 -el, az /5/ egyenletet β^2 -vel, a /6/ egyenletet pedig β -al elosztva a megoldandó egyenletek

$$A' \equiv \begin{vmatrix} 0-\lambda & 3,33 & 0 & 0 & 0 \\ 3,33 & 0,07-\lambda & 0,84 & 0 & 0 \\ 0 & 0,84 & 0,58-\lambda & 1,26 & 0 \\ 0 & 0 & 1,26 & 0,58-\lambda & 1,51 \\ 0 & 0 & 0 & 1,51 & 0,58-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad /12a/$$

$$B' \equiv \begin{vmatrix} 0-\lambda & 3,33 \\ 3,33 & 0,07-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad /12b/$$

$$C' \equiv \begin{vmatrix} 0,58-\lambda & 1,26 & 0 \\ 1,26 & 0,58-\lambda & 1,51 \\ 0 & 1,51 & 0,58-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad /12c/$$

lesznek, ahol $\lambda = \frac{\epsilon}{\beta}$.

Az ötödfoku /12a/ egyenlet megoldására legcélszerűbbnek λ -ra különböző próbaértékeknek a determinánsba való helyettesítése és a determináns $D(\lambda)$ értékének numerikus kiszámítása bizonyult. Az ekkor már csak számokat tartalmazó determináns, figyelembe véve, hogy zérustól eltérő elemek csak a főátlóban és a két mellékátlóban lépnek fel, úgy transzformálható, hogy érteke, amint az könnyen belátható, a

$$D(\lambda) = a_{11} \begin{bmatrix} -a_{21}^2 \\ a_{11} + a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -a_{23}^2 \\ b_{22} + a_{33} \end{bmatrix} \left[\begin{bmatrix} -a_{34}^2 \\ b_{33} + a_{44} \end{bmatrix} a_{55} - a_{45}^2 \right] \quad /13/$$

kifejezéssel adható meg, ahol

$$b_{22} = \frac{-a_{21}^2}{a_{11}} + a_{22},$$

$$b_{33} = \frac{-a_{23}^2}{b_{22}} + a_{33},$$

a_{ik} a determináns i -dik sorában és k -dik oszlopában álló eleme és a főátlóban álló a_{11} elemekre a λ próbaérték behelyettesítése után adódó értékek helyettesítendők be. Különböző λ próbaértékeket helyettesítve a keresett gyök a kívánt kéttizedes pontossággal rendszerint néhány próbálkozás után kiadódott. A harmadfoku /12c/ egyenlet másodfokura volt visszavezethető, ennek s a másodfoku /12b/ egyenletnek gyökeit elemi uton határoztuk meg. A számítás eredményeit az I. táblázat tartalmazza.

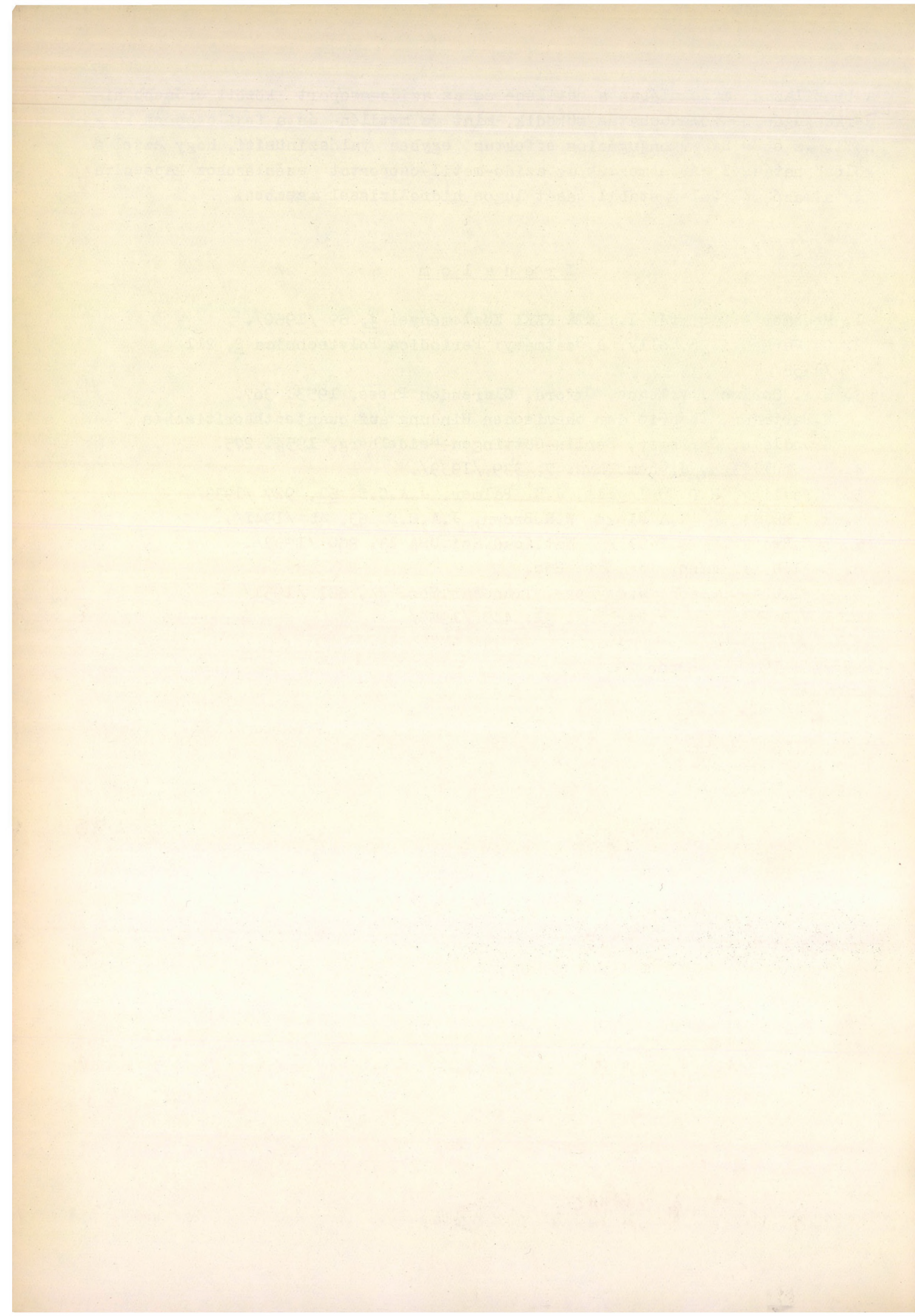
Mint az I. táblázatból látható, az azido-metil-csoportnak három kötő és két lazító delokalizált π -molekulapályája van /mivel β negatív, a táblázatban a pozitív értékek jelentik a negatív energiákat/, a metilén-csoportnak egy kötő és egy lazító pályája, míg az azid-csoportnak két kötő és egy lazító pályája. Az azido-metil-csoport hat, delokalizált molekulapályán

a benzilazid molekulában a metilén- és az azido-csoport között erősebb hiperkonjugációs kölcsönhatás működik, mint a metilén- és a fenilcsoport között. Az erős hiperkonjugációs effektus egyben valószínűsíti, hogy ezzel a kölcsönhatással értelmezzük az azido-metil-csoportot szénlánchoz kapcsolva tartalmazó molekulák stabilitását lugos hidrolizissal szemben.

I r o d a l o m

1. Messmer A., Pintér I.: MTA KKKI Közleményei 4, 89 /1960/.
2. Gy. Varsányi, S. Holly, J. Szatmáry: Periodica Polytechnica 2, 211 /1958/.
3. C. A. Coulson, Valence, Oxford, Clarendon Press, 1953. 307.
H. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischen Grundlage, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1954. 275.
4. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 7, 339 /1939/.
5. L. Pauling, H. D. Springall, J. K. Palmer, J. A. C. S. 61, 927 /1933/.
6. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, W. R. Brown, J. A. C. S. 63, 41 /1941/.
7. L. O. Brockway, L. Pauling, Nat. Acad. Sci. USA 13, 860 /1933/.
8. L-pl. H. Hartmann, loc. cit. 250.
9. L-pl. C. A. Coulson, J. de Heer, Trans. Far. Soc. 47, 681 /1951/.
10. D. W. Davies, Trans. Far. Soc. 51, 449 /1955/.

Érkezés: 1960. február 23.



Magkémiai Osztály Közleményei

Vezető: Tétényi Pál

a kémiai tudományok kandidátusa

HIDROAROMÁS VEGYÜLETEK KATALITIKUS DEHIDROGÉNEZÉSÉNEK KINETIKÁJA
I. Ciklohexán dehidrogénezésének kinetikája fémnikkel-katalizátor
jelenlétében

Tétényi Pál, Babernics Lajos, Pethő Árpád

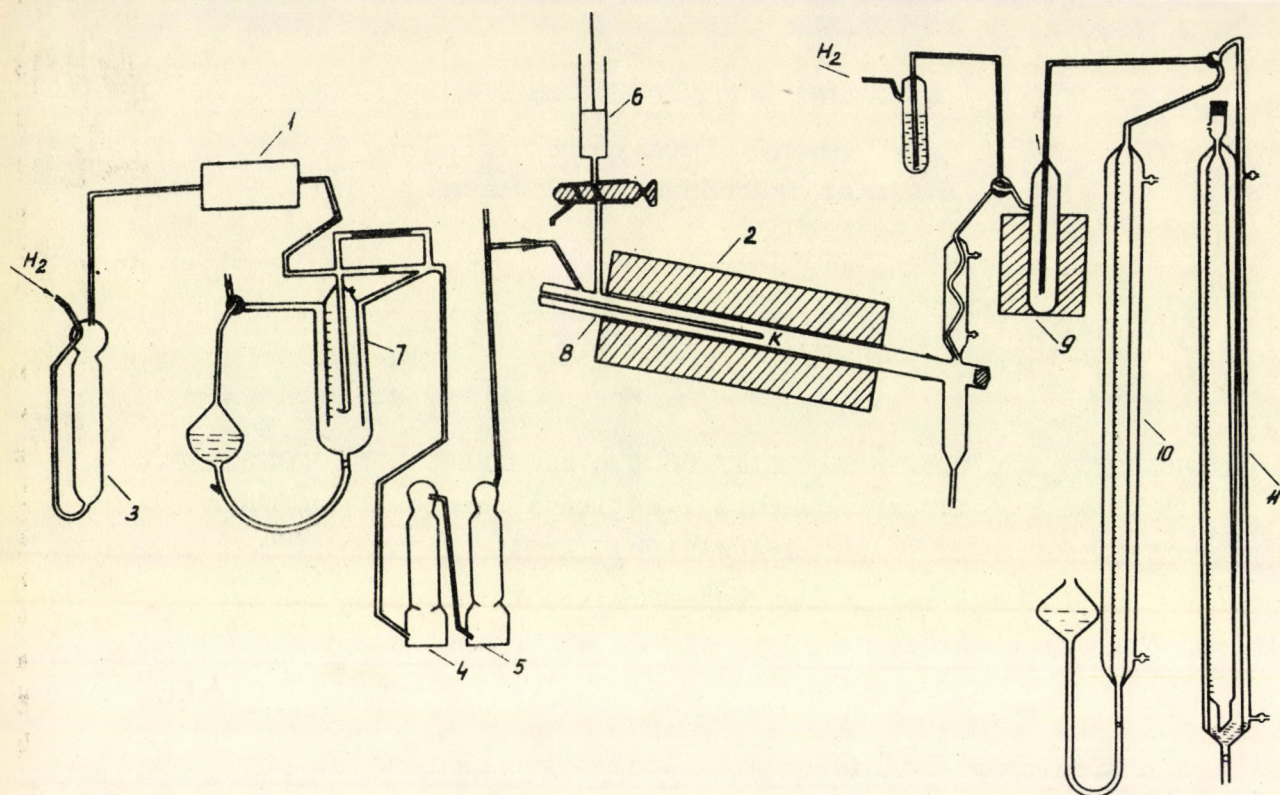
Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

A hidroaromás szénhidrogének katalitikus dehidrogénezése igen elterjedten, elsősorban kőolajpárlatok aromatiszálásakor alkalmazott ipari folyamat. Ugyanakkor a folyamat rendkívül előnyös és gyakran alkalmazott modell-reakció dehidrogénező katalizátorok vizsgálatában. Ez részben a reakció szelektív lefutása, részben a termékek könnyű analizálhatóságának következménye. A reakció kinetikáját igen sok kutató tanulmányozta, elsősorban Zelinszkij és munkatársai^{1/}. Az utóbbi években hazánkban is foglalkozni kezdtek ezen reakció kinetikájának vizsgálatával^{2/}.

A reakciókinetikai vizsgálatokban azonban mindezig olyan egyenleteket alkalmaztak, amelyek a Langmuir-Hinshelwood kinetikából indultak ki, vagyis olyan kinetikai képből mely szerint a katalitikus folyamat sebességét a felületen végbemenő kémiai reakció sebessége határozza meg. Jelen munka során ciklohexán dehidrogénezésének kinetikáját vizsgáltuk olyan kinetikai egyenlet segítségével, melynek levezetésénél nem történt semmilyen feltetelezés arra nézve, hogy melyik részfolyamat-sebessége határozza meg a reakció sebességét. Katalizátorként az összes régebbi munkától eltérően horozómentes fémnikkel alkalmaztunk.

Kísérleti berendezés

A kinetikai vizsgálatokat áramló rendszerű reaktorban végeztük /1. ábra/. A kvarc reaktor /hossza 600, belső átmérője 22 mm/ módosított ejtőkengyeles hőfokszabályozóval ellátott alumínium tömbből készült csőkemencében helyezkedett el. A reakciótér hőmérséklete $\pm 0,5$ C° pontossággal volt szabályozható. A hőmérséklet mérése a katalizátor-ágy középpontjában elhelyezett kromel-alumel hőelem segítségével történt. A hőelem elektromotoros erejét hidműszer segítségével ± 30 μ V pontossággal mértük. A hőfokszabályozó-



1. ábra

A kinetikai mérésekre szolgáló berendezés:

1. Csőkemence a gázok tisztítására szolgáló réz-kontakttal
2. Csőkemence a reaktorral
3. 4. 5. Tisztító- és szárítótornyok
6. Adagoló fecskendő
7. Reométer
8. Reaktor cső
9. Katalizátor
10. A hőelem elhelyezésére szolgáló "zseb"
11. Gázbüretta és buborékos áramlásmérő

vezérlésére az alumínium tömbben elhelyezett vas-konstantán hőelem szolgált.

A ciklohexán adagolása üvegfecskendő segítségével történt. Az üvegfecskendő kis fordulatszámú szinkronmotor tengelyével volt kapcsolatban, amelynek forgása által a dugattyu egyenletesen ereszkedett. Az adagolási sebesség változtatása a motor tengelyén elhelyezkedő tárcsa átmérőjének változtatásával, valamint a motor áramkörébe kapcsolt periódikus szaggató segítségével történt. Az adagolás pontossága $\pm 0,005$ ml volt. A katalizátor regenerálásához szükséges hidrogént KOH oldat elektrolízise útján nyertük. Az egyes mérésekhez szükséges argongáz adagolása reduktorral, a gázsebesség mérése pedig kapilláris ellátott reométer segítségével történt. A gázokat az oxigéntől való megtisztítás céljából $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hevített rézkontakton áramoltattuk át, majd CaCl_2 -n átvezetve szárítottuk. A reakció alatt a gázkiválás sebességét buborékos áramlásmérő segítségével mértük. A folyékony

termék hűtővel ellátott szedőedényben gyűlt össze, ennek törésmutatóját Abbe-refraktorméterrel határoztuk meg. Egy kinetikai mérés 20 percig tartott, az első 10 perces időközben a stacionárius állapot állt be, a sebesség mérése a második 10 perces időközben történt. A reakció sebessége /az 1 perces időközben kiváló hidrogén mennyisége/ a mérés időtartama alatt jelentősen nem változott.

Katalizátor. A dehidrogénezési reakciót fémnikkel-katalizátor jelenlétében vizsgáltuk. Nikkel nitrát vizes oldatából $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten NH_4OH segítségével nikkel-hidroxidot készítettünk, melyből az NH_4^+ és NO_3^- ionokat desztillált vízzel kimostuk. A hidroxidot levegő-áramban $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on elbontottuk, a keletkezett oxidot pedig $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hidrogén-áramban redukáltuk. Az összes mérés alkalmával 1 g katalizátort használtunk. A katalizátort két mérés között kb 75 percen át az adott mérés hőfokán hidrogén-áramban /közvetlenül 60 ml/perc/ regeneráltuk. A katalizátor fajlagos felülete $18,9\text{ m}^2/\text{g}$ -volt.^{13/} A mérések alkalmával három különböző aktivitású mintát használtunk. A minták aktivitásának különbözősége abból adódott, hogy a katalizátor aktivitása működés közben fokozatosan csökkent. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyezni, hogy az aktivitás egy mérési sorozatban kielégítő állandóságot mutatott.

Kísérleti eredmények

A kísérletek során megállapítást nyert, hogy a ciklohexán dehidrogénezése szelektív módon történik. Ezt tanúsítják a kromatográfiás gázanalízis adatai, valamint az a tény, hogy a képződő gáz mennyisége, valamint a kondenzátum törésmutatója alapján számított konverzió-értékek azonosak /1. táblázat/.

1. táblázat

A hidrogénképződés sebessége és a termék törésmutatója alapján számított reakció sebesség /rendre W_{H_2} és W_{n} /összehasonlítása. $V_1=35,15\text{ ml/perc}$.
/1.minta/

$t^{\circ}\text{ C}$	W_{H_2} ml/perc	W_{n} ml/perc
288	0,33	0,35
298	0,48	0,47
307	0,57	0,47
317	0,67	0,57
334	0,76	0,80

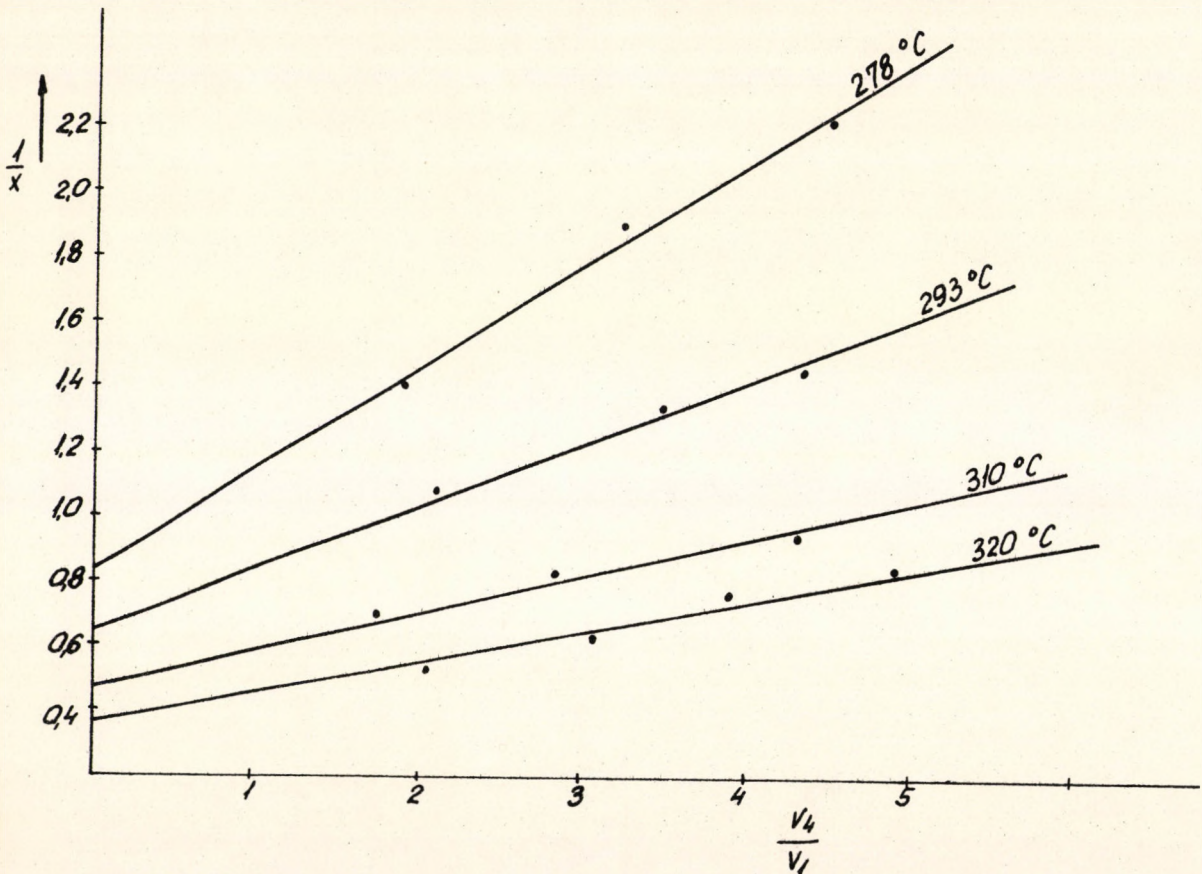
Megállapítást nyert, hogy az egységnyi idő alatt reagáló ciklohexán mennyisége -W- az adott kísérleti feltételek között - független az egységnyi idő alatt betáplált ciklohexán mennyiségétől /2. táblázat/.^{*}

* A 2. és 3. táblázatban közölt W-értékek a kondenzátum törésmutatója alapján lettek kiszámítva, a buborékos áramlásmérőn azonban minden esetben ellenőriztük a reakciósebesség állandóságát a mérés alatt.

2. táblázat

Ciklohexán dehidrogénezési sebessége különböző áramlási sebességek esetén

$t^{\circ}\text{C}$	V_1 ml/perc	W ml/perc	Katalizátor
320	11,70	1,23	2
320	35,15	1,36	
340	11,70	2,12	2
340	35,15	2,03	
300	20,79	0,67	2
300	62,50	0,62	
298	35,15	0,51	1
298	51,95	0,49	
320	20,79	0,70	1
320	62,50	0,73	



2. ábra

Ciklohexán-argon binér elegyek dehidrogénezése azt mutatta, hogy a reakció sebessége csökken az argonnal történő higitás növekedésével. Megállapítható, hogy a konverzió reciprok értéke és a higitási koefficiens (v_4/v_1 ahol v_4 az argon és v_1 a ciklohexán téreressége) értéke között lineáris összefüggés áll fenn /3. tábl., 2. ábra/.

3. táblázat

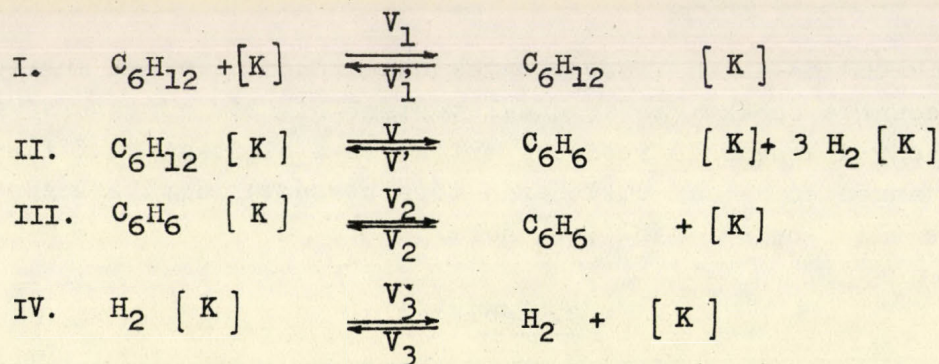
A ciklohexán dehidrogénezési sebességének függése az argonnal történő higitás mértékétől. A ciklohexán áramlási sebessége minden esetben: $v_1 = 11,7$ ml/perc (3.minta)

$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{v_4}{v_1}$	W ml/perc	$\frac{1}{W}$	$\frac{1 + k/k_1^2}{kb_1}$
278	0,00	1,24	0,81	0,316
278	4,48	0,45	2,23	
278	1,86	0,73	1,37	
278	0,00	1,13	0,88	
278	3,20	0,52	1,92	
293	0,00	1,48	0,67	0,194
293	0,00	1,63	0,62	
293	2,10	0,87	1,11	
293	3,54	0,75	1,33	
293	4,38	0,69	1,44	
310	0,00	2,10	0,48	0,113
310	1,74	1,39	0,72	
310	2,84	1,20	0,83	
310	4,36	1,09	0,92	
320	0,00	2,57	0,39	0,085
320	0,00	2,64	0,38	
320	2,05	1,89	0,53	
320	3,09	1,61	0,62	
320	3,85	1,30	0,77	
320	4,90	1,21	0,83	

Kinetikai egyenlet

A kísérleti eredmények feldolgozására kinetikai egyenletet vezetünk le. A levezetés analóg az alkoholdehidrogénezés kinetikai egyenletének Balandin és Kipermann által történt levezetésével^{4/}.

A ciklohexán dehidrogénezése az alábbi rézfolyamatokon keresztül történik:



ahol: $[\text{K}]$ a katalizátor aktív felülete;
 V_1 a ciklohexán
 V_2 a benzol és
 V_3 a hidrogén adszorpció sebessége
 V' a visszairányuló felületi reakció,
 V_1' , V_2' és V_3' a megfelelő deszorpció sebessége.

Feltételezzük, hogy a reakció olyan hőmérsékleti tartományban megy végbe, és oly távol az egyensúlytól, hogy $V' \ll V$, akkor a Bodenstein-elv alkalmazásával a következő egyenletrendszer állítható fel:

$$W = V_1 - V_1' = V - V_2' = \frac{1}{3} (V_3 - V_3') \quad [1]$$

A ciklohexán, benzol és egy hidrogénmolekula által elfoglalt felület mennyiségét rendre σ_1 , σ_2 és σ_3 -val jelölve, valamint p_1 -vel jelölve a reakciókomponensek parciális nyomásának értékeit, Langmuir szerinti adszorpciós kinetika feltevésével az egyes részfolyamatok sebességére a következő kifejezéseket írhatjuk fel:

$$V_1 = k_1 p_1 (1 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$$

$$V_1' = k_1' \sigma_1$$

$$V = k \sigma_1$$

$$V_2' = k_2' \sigma_2$$

$$V_2 = k_2 p_2 (1 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$$

$$V_3' = k_3' \sigma_3$$

$$V_3 = k_3 p_3 (1 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$$

Ezen kifejezéseket behelyettesítve az [1] egyenletrendszerbe, annak megoldásával a következő egyenletet kapjuk:

$$W = \frac{k \left(\frac{k_1}{k_1'} \right) p_1}{\left(1 + \frac{k_1}{k_1'} \right) \left(\frac{k_2}{k_2'} p_2 + \frac{k_3}{k_3'} p_3 \right) + \left[1 + \frac{k}{k_2'} + 2 \frac{k}{k_3'} \right] \frac{k_1}{k_1'} p_1} \quad [2]$$

illetve a szokásos jelölések bevezetésével:

$$W = \frac{kb_1 p_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \left(1 + b_2 p_2 + b_3 p_3\right) + \left(1 + \frac{k}{k_2'} + 3 \frac{k}{k_3'}\right) b_1 p_1} \quad [3]$$

ahol b_1 , b_2 és b_3 : rendre a ciklohexán, a benzol és a hidrogén adszorpciós egyensúlyi állandói /adszorpciós koeficiensek/.

Fentivel analóg módon kaphatjuk meg a dehidrogénezés kinetikai egyenletét ciklohexán és nem reagáló adalék-anyagok elegyeinek esetében is. Valamely nem reagáló anyag hozzáadása esetében a ciklohexán és az adalék anyag binér elegyének dedehidrogénezési sebességére a következő egyenletet kapjuk:

$$W = \frac{kb_1 p_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \left(1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4\right) + \left(1 + \frac{k}{k_2'} + \frac{3k}{k_3'}\right) b_1 p_1} \quad [4]$$

ahol b_4 és p_4 : a betáplált adalék-anyag adszorpciós koeficiense, ill. parciális nyomása. A [3] és [4] egyenleteket általánosítva unimolekulás heterogén-katalitikus folyamatokra, különböző számú termék és reagáló adalék-anyag betáplálása esetében a következő egyenletet kapjuk:

$$W = k \frac{b_1 p_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \left(1 + \sum_z b_i p_i\right) + \left(1 + n_1 \sum_z \frac{k}{k_i'}\right) b_1 p_1} \quad [5]$$

Behelyettesítve a [3] egyenletbe a parciális nyomásértékeket, a $p_i = N_i \cdot P$; illetve a katalizátorágy adott pontjára a

$$P_i = \frac{v_1 + n_1 x}{\sum_z (v_1 + n_1 x)} P \quad [6]$$

kifejezés szerint^{*)}, $P = 1$ atm. esetében a következő egyenletet kapjuk a ciklohexán dehidrogénezésére /iners gáz nélkül/:

$$W = k \frac{(v_1 - x) b_1}{\left(1 + \frac{k}{k_1'}\right) \left[(v_1 + 3x) + x b_2 + x b_3\right] + \left(1 + \frac{k}{k_2'} + 3 \frac{k}{k_3'}\right) (v_1 - x) b_1} \quad [7]$$

A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy a ciklohexán dehidrogénezés sebessége független a ciklohexán áramlási sebességétől. Ez csak akkor lehetséges, ha a [7] egyenlet térsebességét nem tartalmazó tagjai elhanyagolhatók a többi tagok mellett, vagyis a

$$v_1 \gg x \quad [8]$$

* v_1 = az adott anyag betáplálási sebessége /normál ml/perc/,

n_1 = sztöchiometriai koeficiens

x = a katalizátor-ágy adott pontjáig bekövetkezett konverzió foka.

egyenlőtlenség áll fenn. Ezenkívül a reakció sebességének a betáplálási sebességtől való függetlensége arra enged következtetni, hogy a kiinduló anyag adszorpciójának, ill. deszorpciójának sebessége sokkal nagyobb, mint a felületi reakció sebessége:

$$k \ll k_1, k'_1 \quad [9]$$

A [8] és [9] egyenlőtlenség figyelembevételével tiszta ciklohexán dehidrogénezési sebességére a következő kifejezést kapjuk:

$$W = \frac{kb_1}{1 + \left(1 + \frac{k}{k_2} + \frac{3k}{k_3}\right)b_1} \quad [10]$$

Analóg módon a [8] és [9] egyenlőtlenség figyelembevételével és $P = 1$ atm. esetén a következő általános kifejezést kapjuk az [5] egyenletből:

$$W = \frac{kb_1}{\left[1 + \sum_2 \frac{v_i}{v_1} (1 + b_i)\right] + \left(1 + \sum_2 n_i \frac{k}{k'_i}\right) b_1} \quad [11]$$

Továbbá

$$\frac{1}{W} = \frac{1 + \left(1 + \sum_2 n_i \frac{k}{k'_i}\right)b_1}{kb_1} + \sum_2 \frac{v_i}{v_1} \frac{(1 + b_i)}{kb_1} \quad [11a]$$

Ciklohexán és argon binér elegyének dehidrogénezésére a [11a] egyenletből, figyelembevéve, hogy az argon adszorpciós koefficiense a reakció hőmérsékletén /280–340 C°/ zérus, a következő kinetikai egyenlet állítható elő:

$$\frac{1}{W} = \frac{1 + \left(1 + \frac{k}{k_2} + 3 \frac{k}{k_3}\right)b_1}{kb_1} + \frac{v_4}{v_1} \frac{1}{kb_1} \quad [12]$$

ahol v_4 : az argon áramlási sebessége /norm.ml/perc/.

A kísérleti eredmények igazolják a [12] egyenlet alkalmazhatóságát. Különböző hőfokon végzett mérésorozatokból látható, hogy a reakció-sebesség reciprok értéke és a higitási koefficiens (v_4/v_1) értéke között a [12] egyenletnek megfelelően lineáris összefüggés mutatkozik, mint azt a 2. ábra és a 3. táblázat adatai mutatják.

Célszerű megvizsgálni, milyen kapcsolat van fent levezetett egyenletünk és a Langmuir-Hinshelwood-kinetika analóg egyenlete között.

Mint ismeretes, ezen egyenletet a következő kifejezésből nyerhetjük:

$$W = k \bar{C} \quad [13]$$

ahol \bar{C} jelenti a kiinduló anyag felületi koncentrációját, melyet a Langmuir izoterma ad meg. Ennek értelmében az [5] egyenletnek a Langmuir-Hinshelwood kinetika szerinti analóg kifejezése a következő lesz:

$$W = K \frac{b_1 p_1}{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i} \quad [14]$$

Könnyen belátható, hogy a [13] egyenlet közvetlenül is nyerhető az [5] egyenletből, ha feltételezzük, hogy

$$\frac{k}{k_i} \ll 1 \quad \text{ill.} \quad k \ll k'_i$$

vagyis, hogy a felületi reakció sebességi állandója sokkal kisebb a deszorpciós folyamatok sebességi állandóinál. Ez tulajdonképpen nem más, mint a Langmuir-Hinshelwood kinetika alapvető feltételezése. Látható tehát, hogy fenti egyenlet általánosabb, mint a Langmuir-Hinshelwood kinetika egyenlete, amely egyenletünknek egyik határesetete. A [13] egyenletnek megfelelően Langmuir-Hinshelwood kinetika esetében a ciklohexán-argon elegyek dihidrogénezését a következő kinetikai egyenlet írja le:

$$\frac{1}{W} = \frac{1 + b_1}{k b_1} + \frac{v_4}{v_1} \frac{1}{k b_1} \quad [15]$$

Feltételezve az ellenkező esetet, hogy t.i. az adszorpció, ill. deszorpció határozza meg a folyamat sebességét, a [11a] egyenletből a következő kinetikai egyenletet kapjuk a ciklohexán-argon elegyek dehidrogénezésére:

$$W = \frac{1/k'_1 + (1/k'_2 + 3/k'_3)b_1}{k'_1 b_1} + \frac{v_4}{v_1} \frac{1}{k'_1 b_1} \quad [16]$$

Látható, hogy a [12], [15] és [16] egyenletek egyformán egyenest adnak, különbség csak a koefficiensek értékében, értelmezésében mutatkozik. Tehát a kinetikai egyenlet alakjából nem vonhatunk le következtetést arra nézve, hogy melyik rész-reakció határozza meg a folyamat sebességét. Látható, azonban, /2. ábra, 3. tábl./ hogy a [12] általános egyenletet a kísérleti eredmények jól kielégítik, ami igazolja egyenletünk alkalmazhatóságát.

Az aktiválási energia értékének meghatározása

Kísérleti adataink segítségével meghatároztuk a reakció látszólagos aktiválási energiáját. Ebből a célból a [12] egyenlet iránytangensének és tengelymetszetének értékeiből kiszámítottuk a

$$K = \frac{k}{1 + \frac{k}{k'_2} + \frac{3k}{k'_3}} \quad [17]$$

értékeket és ezen értékek hőmérséklet függéséből a látszólagos aktiválási energia értékét, amely 9,6 kcal/mólnak adódott /4. tábl. 3. ábra/.

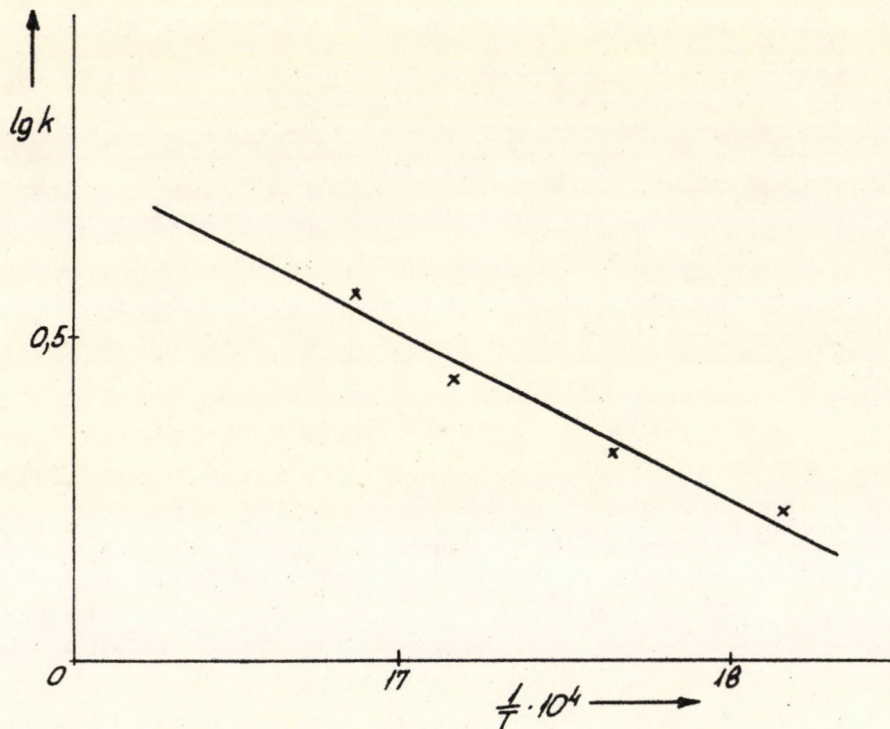
A látszólagos aktiválási energia ily módon meghatározott értéke eltérő az általában szokásos módon meghatározott értékből, amikor a hidrogénkiválás sebességének logaritmusát fogadják el a látszólagos sebességi állan-

4. táblázat

Ciklohexán dehidrogénezés aktiválási energiája Ni-katalizátor jelenlétében. $V_1 = 11,7$ ml/perc, katalizátor sulya: 1 g.

$t^{\circ}\text{C}$	W ml/perc	$\frac{1 + k k/k_1^2}{k b_1}$	K ml/perc	lg k	lg k számított $E=9,600$ $k_0=2,54 \cdot 10^4$
278	1,13	0,316	1,77	0,248	0,235
293	1,56	0,194	2,10	0,322	0,334
310	2,10	0,113	2,75	0,439	0,444
320	2,57	0,085	3,33	0,522	0,507

$$\epsilon = 9600 \text{ kal/mól} \quad k_0 = 2,54 \cdot 10^4 \quad \frac{\epsilon}{\lg k_0} = 2,38 \cdot 10^3$$

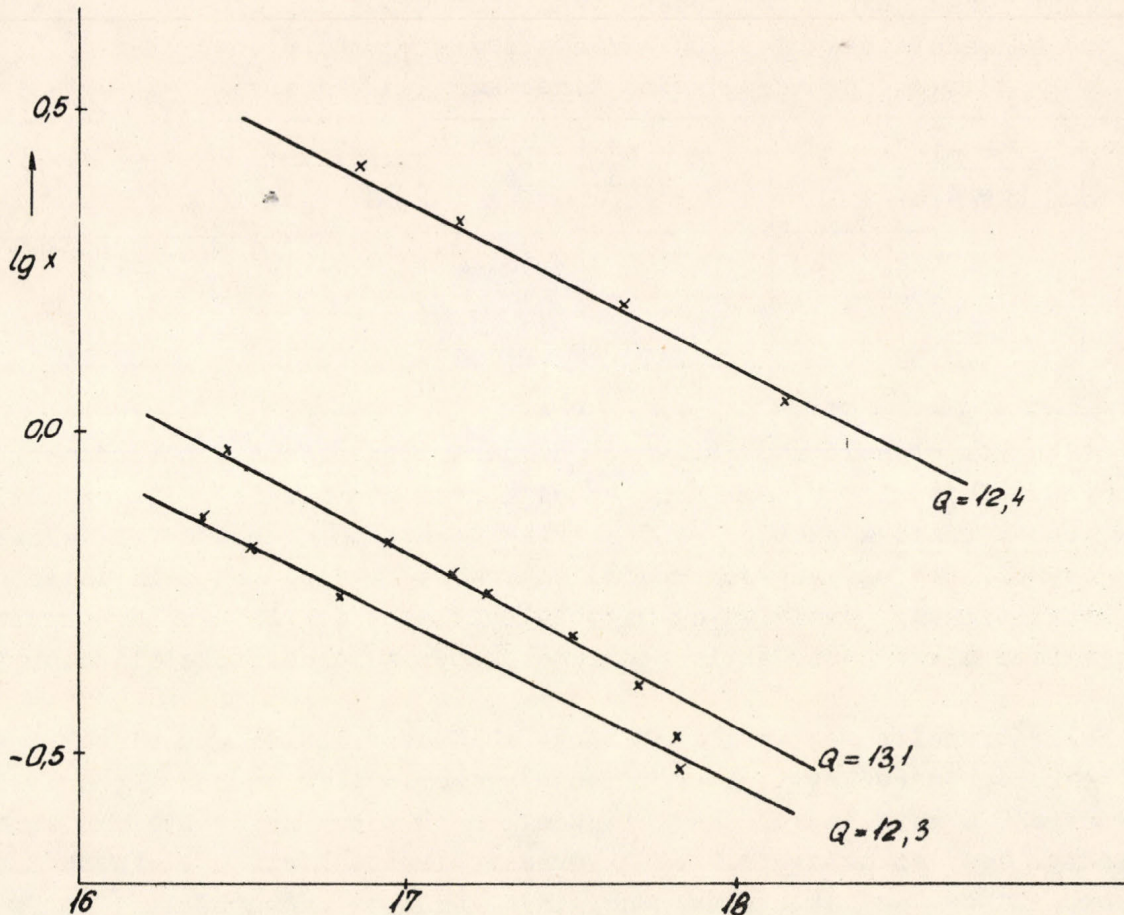


3. ábra

Ciklohexán dehidrogénezésének látszólagos aktiválási energiája

dő értékéül, vagyis tulajdonképpen a reakció hőmérsékleti koefficiensét számítják. Az aktiválási energia értékének ilyen kiszámításánál esetünkben 12,4 kcal/mól érték adódik, tehát csaknem 30 %-al nagyobb érték, mint a fenti módszer esetében /4. ábra a./.

A fent ismerttetett számítási mód azonban valószínűleg helyesebb, miután a [17] szerinti K jóval kevesebb állandót tartalmaz, mint a [10] sze-



4. ábra

Ciklohexán dehidrogénezésének hőmérsékletioefficiensei különböző aktivitású minták esetében

rinti W érték. Ezen túlmenően az alkalmazott módszer előnye, hogy minél jobban közelíti meg a reakció a Langmuir-Hinshelwood képet, annál jobban közeledik a K érték a reakció sebességi állandójának valódi értékéhez, a látszólagos aktiválási energia érték pedig a valódi aktiválási energia értékhez.

Hordozómentes nikkell jelenlétében lejátszódó ciklohexán dehidrogénezésre nincsenek kinetikai adatok az irodalomban. Ismeretes,^{1, 5} hogy a reakció aktiválási energiájának értéke különböző hordozós nikkell katalizátorok esetében 7-10 kcal/mól. Igen nehéz összevetni az abszolút aktivitásra, a k_0 -értékre, valamint az aktiv centrumok eloszlási paramétereire vonatkozó adatokat a hordozós katalizátorok identikus adataival, miután ezekben a munkákban a katalizátor fajlagos felületét nem határozták meg. Összehasonlításcéljából tehát olyan átszámolást végeztünk, amely lehetővé tette hordozómentes Ni-katalizátorunk összehasonlítását egy Ni/Al₂O₃-katalizátorral⁵. A W értékeket ml/perc. gramm Ni-ben adtuk meg, aktiválási energia értéknek a $\lg w$ -értékből számított hőmérsékletioefficiens értéket vettük, miután a látszólagos sebességi állandó értékeként a fent definiált W értéket fogadtuk el. Az összehasonlítás adatait az 5. táblázat tünteti fel.

Az 5. táblázat adataiból kitűnik, hogy a hordozós katalizátor abszolút aktivitása egy nagyságrenddel nagyobb, mint a hordozómentes katalizátoré.

5. táblázat

Ciklohexán dehidrogénezésére vonatkozó kinetikai adataink összehasonlítása Ni-Al₂O₃ /5/ katalizátor jelenlétében lejátszódó dehidrogénezés kinetikai konstansáival

	W $\frac{\text{ml}}{\text{perc.grNi}}$	Q $\frac{\text{Cal}}{\text{mól}}$	k ₀	$\frac{Q}{\lg k_0}$	h
Ni-Al ₂ O ₃	20,62 /325°/	7100	2,46.10 ³	1,81.10 ³	5,5.10 ⁻⁴
Ni	2,57	12400	3,14.10 ⁴	2,49.10 ³	4,02.10 ⁻⁴

Az aktív centrumok eloszlását jellemző h paraméter értéke a hordozómentes katalizátor esetében kisebb, ami arra enged következtetni, hogy itt az aktív centrumok koncentrációja kisebb. Mindez érthető, hiszen a hordozós katalizátor fajlagos felülete egy nagyságrenddel nagyobb a hordozómentes katalizátorénál, a katalitikusan aktív anyag nagyobb felületet foglal el, következésképpen egy gramm nikkelt több aktív centrumot képez a hordozós katalizátor esetében.

Említésreméltó még az a tény, hogy különböző aktivitású minták esetében a reakció hőmérsékleti koefficiense gyakorlatilag azonosnak mutatkozott /4./ ábra/. A katalizátor aktivitásának csökkenése, nyilvánvalóan annak következménye, hogy az aktív felület egy része kikapcsolódik a reakcióból. Az a tény azonban, hogy az aktiválási energiával arányos hőmérsékleti koefficiens értéke a centrumok számának csökkenésével nem változik, arra enged következtetni, hogy a kikapcsolódott centrumok energetikai állapota ugyanolyan volt, mint a többi, működő centrumé. Ez azt mutatja, hogy a katalitikus centrumok azonos energianivón vannak, vagyis a katalitikus felület homogénnek tekinthető.

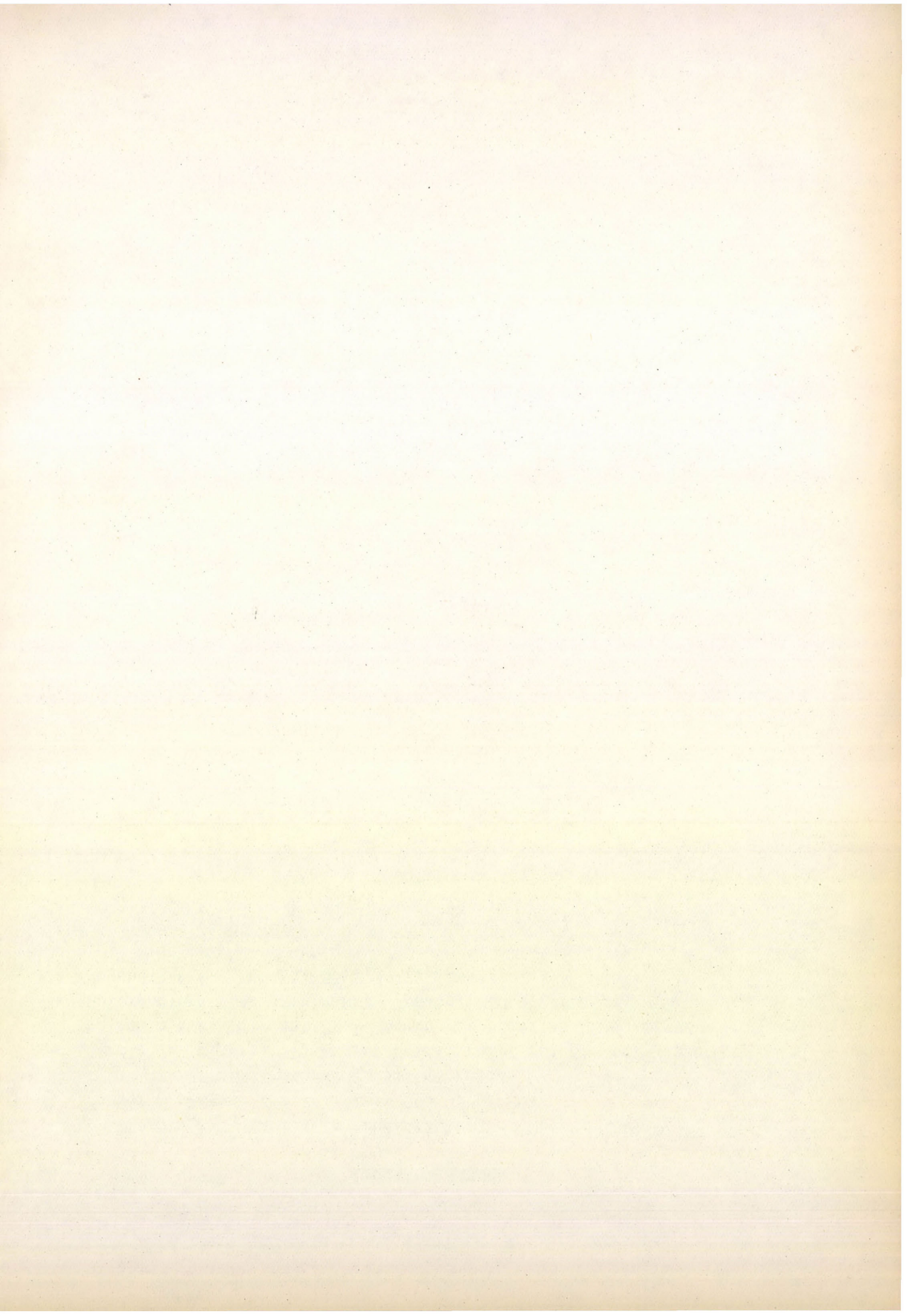
Összefoglalás

Szerzők vizsgálták ciklohexán dehidrogénezésének kinetikáját hordozómentes nikkelt katalizátor jelenlétében. Az alkalmazott és kísérletileg bizonyított kinetikai egyenlet levezetésénél nem történt feltételezés arra nézve, hogy a reakció mely részfolyamata a sebességmeghatározó. Meghatározták a reakció kinetikai állandóit. A kapott adatok alapján következtetések vonhatók le a fémmikkel és a hordozós nikkelt katalizátor hatásának különbségéről.

Irodalomjegyzék

1. Zelinszkij N.D. Izbrannie trudi II.122. o. Moszkva /1940/
2. Magyar M. Magyar Kém.Folyóirat 60. 235 /1954/
VVE.Közleményei 2. 31, 40 /1958/
3. Király J., Tétényi Pl. Magyar Kémiai Folyóirat 64. 44_o /1958/
4. Balandin A.A. Kiperman Sz.L. Zsurn.Fiz.Himi 31. 139 /1957/
5. Szlovohotova T.A. Ivanov A.P. Vesztn. MGU N^o2, 125, /1951/
6. Balandin A.A. DAN 93. 55,273 475 /1955/

Érkezés: 1960. január 8.



HIDROAROMÁS VEGYÜLETEK KATALITIKUS
DEHIDROGÉNEZÉSÉNEK KINETIKÁJA

II. Hidrogén-adszorpció vizsgálata Ni-katalizátoron

Tétényi Pál, Király János, Babernics Lajos
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete

A heterogén-katalitikus folyamatok vizsgálata szempontjából nagy jelentőségűek a reakciókomponensek adszorpciójára vonatkozó adatok. Az adszorpció vizsgálatára két elvileg különböző lehetőség kínálkozik. Egyik lehetőséget az ismert adszorpciós módszerek /volumetrikus és gravimetrikus, valamint a dinamikus módszer/ szolgáltatják. Ezen módszerek lehetőséget adnak az adszorpció vizsgálatára a katalizátor egész felületén. Az adszorpciós koeficiensek meghatározásának kinetikus módszere (1) elvileg módot ad arra, hogy az adszorpciót szelektíven a katalitikusan aktív felületen vizsgáljuk. E módszer segítségével lehetőség nyílik a katalitikus felületen végbemenő adszorpció természetéről felvilágosítást nyerni, ellentétben a fent említett közvetlen adszorpciós mérésekkel. A két módszer által nyert adatok összehasonlítása igen eredményes lehet a katalitikus reakciók elmélete szempontjából. Mindezideig tudomásunk szerint ilyen összehasonlítást csak két esetben végeztek (2,3). Ezek egyike elvi szempontból nem megnyugtató, miután a kinetikus módszer olyan kinetikai egyenletre épült, amely csak meghatározott, de nem bizonyított feltételek esetén alkalmazható, valamint azért, mert csak relatív adszorpciós koeficienseket határoznak meg. A másik munka pedig (2) nem tartalmaz adatot az adszorpciós hőök összehasonlítására.

A Balandin által javasolt kinetikus módszer nehézsége abban áll, hogy az adszorpciós koeficiensek meghatározására a Langmuir-Hinshelwood kinetika egyenleteit használták fel, azonban az alaptétel, miszerint a katalitikus folyamat sebességét a felületi reakció sebessége határozza meg, csak egy esetben nyert igazolást (4). Szerzők egyike kimutatta, hogy az adszorpciós koeficiensek meghatározásának kinetikus módszere kiszélesíthető az esetben is, ha nem teljesülnek a Langmuir-Hinshelwood kinetika feltételei (5).

Jelen munka során hidrogén adszorpcióját vizsgáltuk Ni-katalizátoron. A kinetikus módszer számára indikátor reakcióként ciklohexán dehidrogénezése szolgált.

Kinetikus módszer

Előbbi dolgozatunkban (6) kimutattuk, hogy ciklohexán és valamely adalék anyag binér elegyének dehidrogénezése a következő kinetikai egyenlettel írható le:

$$\frac{1}{W_i} = \frac{1 + Bb_1}{kb_1} + \frac{V_i}{V_1} \frac{(1 + b_i)}{kb_1} \quad [1]$$

ahol W_i : ciklohexán és az i -anyag binér elegyének dehidrogénezési sebessége :

k : a reakció sebességi állandója;

V_1 és V_i : ciklohexán ill. az i -anyag áramlási sebessége;

b_1 és b_i : ciklohexán ill. az i -anyag adszorpciós koefficiense;

B : a felületi reakció és a reakciótermékek deszorpciójának sebességi állandóit tartalmazó állandó.

Ciklohexán és hidrogén valamint ciklohexán és argon binér elegyeknek dehidrogénezésére az [1] egyenletből a következő egyenleteket kapjuk:

$$\frac{1}{W_{H_2}} = \frac{1 + Bb_1}{kb_1} + \frac{V_{H_2}}{V_1} \frac{1 + b_{H_2}}{\frac{kg_1}{r_{H_2}}} \quad [2]$$

$$\frac{1}{W_{Ar}} = \frac{1 + Bb_1}{kb_1} + \frac{V_{Ar}}{V_1} \frac{1}{\frac{kb_1}{r_{Ar}}} \quad (\text{miután } b_{Ar} = 0)$$

Látható, hogy a [2] egyenletek által leírt egyenesek iránytangenseit meghatározva, meghatározható a hidrogén adszorpciós koefficiense:

$$b_{H_2} = \frac{r_{H_2}}{r_{Ar}} - 1 \quad [3]$$

A hidrogén adszorpciós koefficiensének meghatározása céljából tehát különböző koncentrációjú ciklohexán-hidrogén és ciklohexán-argon elegyek dehidrogénezési sebességeiből meghatároztuk a r_{H_2} és r_{Ar} értékeket, amelyekből adódott a hidrogén adszorpciós koefficiensének értéke. Az adszorpciós koefficiens meghatározását különböző hőmérsékleteken végeztük el.

A kinetikai méréseket a már leírt (6) berendezésben végeztük el. A mérésekhez szükséges hidrogén áramlási sebességét az elektrolitikus cellákat tápláló áram erősségének változtatása útján szabályoztuk.

A mérési eredményeket az 1. táblázat és az 1. és 2. ábrák tartalmazzák.* Mint látható, az [1] egyenlet a hidrogén-ciklohexán binér elegyek dehidrogénezését is kielégítően írja le. Ez utólag igazolja az egyenlet alkalmazhatóságát a dehidrogénezési kinetika vizsgálatához. A mérési eredményekből számított r_{H_2} , r_{Ar} és b_{H_2} értékeket a 2. táblázat tartalmazza.

* Az argonnal végzett mérések eredményeinek nagy részét már a 6 dolgozat ismerteti.

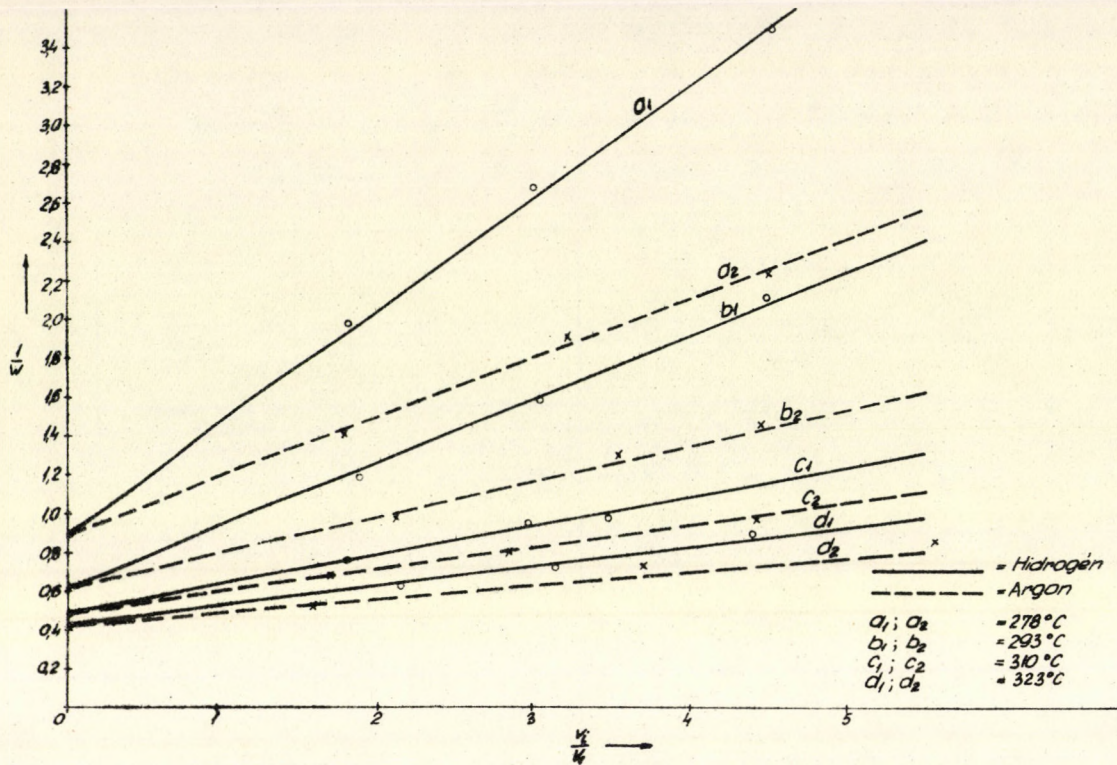
1. Táblázat

A ciklohexán dehidrogénezési sebességének függése az argonnal és hidrogénnel történő higitás mértékétől rendre $\frac{v_4}{v_1}$ és $\frac{v_3}{v_1}$.

A ciklohexán áramlási sebessége: $v_1 = 11,7$ ml/perc.

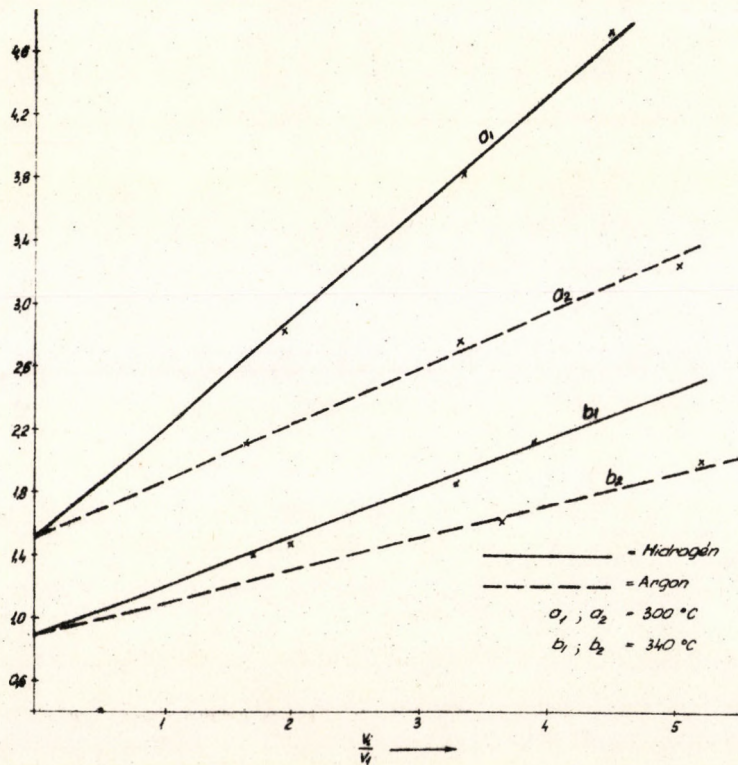
t °C	argon/ciklohexán			hidrogén-ciklohexán		
	$\frac{v_4}{v_1}$	W ml/perc	$\frac{l}{W}$	$\frac{v_3}{v_1}$	W ml/perc	$\frac{l}{W}$
278				0,00	1,09	0,92
278	0,00	1,13	0,88	1,83	0,50	2,00
278	1,86	0,73	1,37	3,01	0,38	2,65
278	3,20	0,52	1,92	4,53	0,28	3,53
278	4,48	0,45	2,23			
293	0,00	1,63	0,62	0,00	1,63	0,62
293	2,10	0,87	1,11	1,89	0,87	1,15
293	3,54	0,75	1,33	3,04	0,64	1,57
293	4,38	0,69	1,44	4,48	0,47	2,12
310	0,00	2,10	0,48	0,00	2,10	0,48
310	1,74	1,39	0,72	1,82	1,39	0,72
310	2,84	1,20	0,83	2,97	1,08	0,92
310	4,36	1,09	0,92	3,48	1,04	0,96
323	0,00	2,26	0,44	0,00	2,26	0,44
323	1,59	1,89	0,53	2,15	1,49	0,67
323	3,60	1,27	0,79	3,13	1,32	0,76
323	5,55	1,04	0,96	4,37	1,08	0,92
300 [⊛]	0	0,66	1,53	0,00	0,66	1,53
300	1,63	0,47	2,11	1,98	0,36	2,82
300	3,23	0,37	2,81	3,34	0,26	3,85
300	5,03	0,31	3,21	4,45	0,21	4,72
340 [⊛]	0,00	1,09	0,92	0,00	1,10	0,91
340	2,41	0,74	1,35	1,63	0,72	1,39
340	3,60	0,63	1,60	2,02	0,70	1,42
340	5,19	0,50	2,00	3,26	0,53	1,85
340				3,89	0,47	2,11
340				4,42	0,49	2,02

⊛ Kisebb aktivitású minta



1. ábra

A reakciósebesség reciprokának függése a kiinduló anyag higitásától



2. ábra

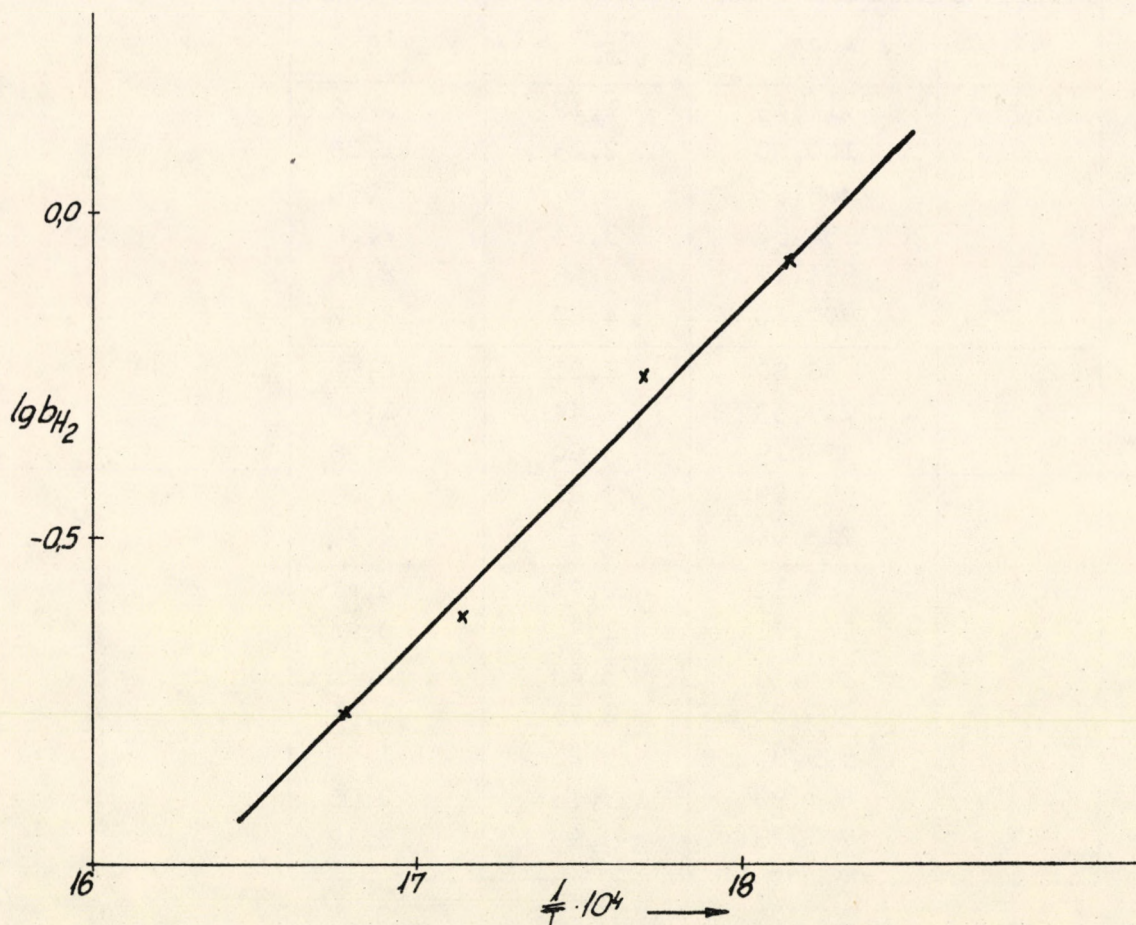
A reakciósebesség reciprokának függése a kiinduló anyag higitásától kisebb aktivitású minta esetében

2. táblázat

A hidrogén adszorpciós koeficiensei és az adszorpció karakterisztikus függvényei Ni-katalizátoron

T C°	γ_{H_2}	γ_{Ar}	b_{H_2} atm ⁻¹	ΔG_a kcal/mól	ΔS_a e, e.	ΔH_a kcal/mól
278	0,591	0,316	0,87	150	-44	-24,1
293	0,305	0,194	0,57	600	-44	
310	0,141	0,113	0,24	1650	-44	
323	0,105	0,090	0,17	2100	-46	
300 [⊗]	0,690	0,370	0,87	150	-29	-16,0
340 [⊗]	0,293	0,216	0,35	1300	-29	

⊗ kisebb aktivitású minta



3. ábra

A hidrogén adszorpciós koeficienseinek hőmérséklet függése

A különböző hőmérsékleten mért adszorpciós koeficiensek logaritmusait $1/T$ függvényében ábrázolva, egyenest kapunk (3. ábra). Ez is arra mutat, hogy valóban adszorpciós koeficienseket határoztunk meg. Az egyenes iránytangenséből számítható a hidrogén adszorpciós entalpiája, míg a

$$\Delta G = - RT \ln 6$$

$$\Delta S = \frac{H - G}{T} \quad [4]$$

képletek segítségével az adszorpciós entrópia és szabad entalpia értékei határozhatók meg. Mindezen értékeket a 2. táblázat tartalmazza

Statikus adszorpciós mérések

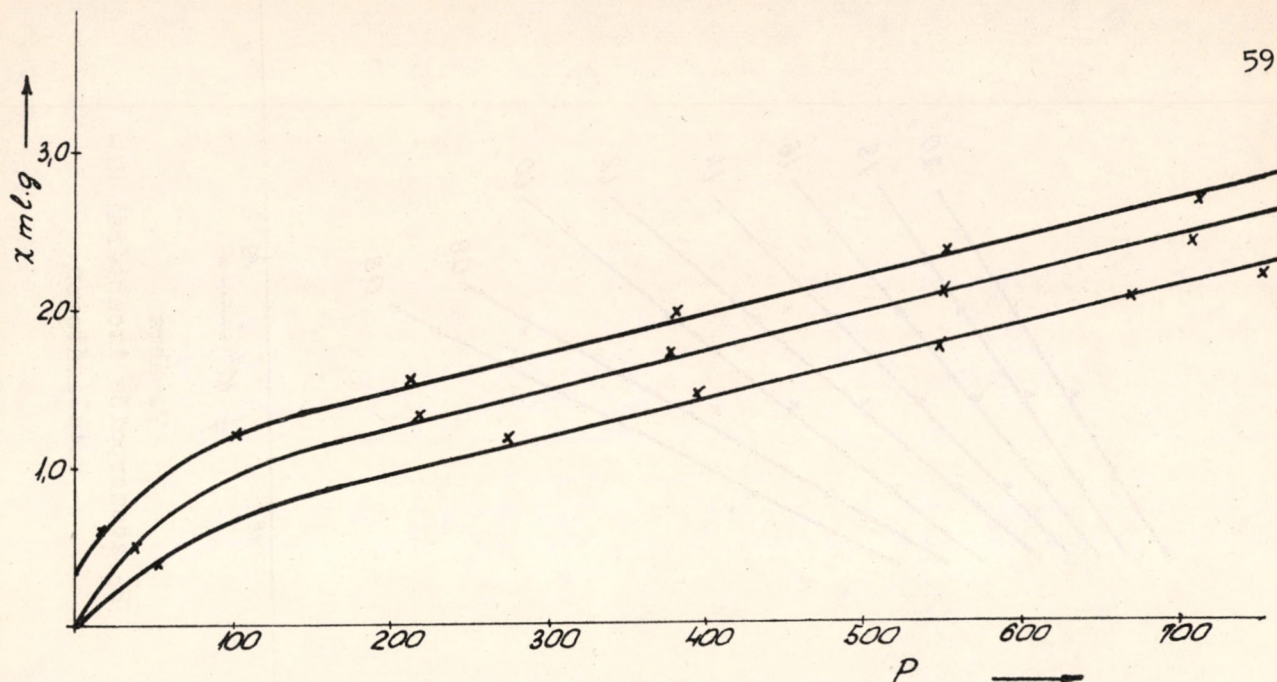
Az adszorpciós méréseket volumetrikus módszerrel, a már régebben ismerttetett berendezés (7) segítségével végeztük el. A Ni-katalizátor holttereinek kimérése héliummal történt. Három különböző hőmérsékleten: 260, 280 és 290 C° vettük fel a hidrogén adszorpciós izotermáit. Az izotermákra vonatkozó adatokat a 3. táblázat tartalmazza, az izotermák a 4. ábrán láthatók.

3. táblázat

H₂ adszorpciós izotermája Ni-katalizátoron

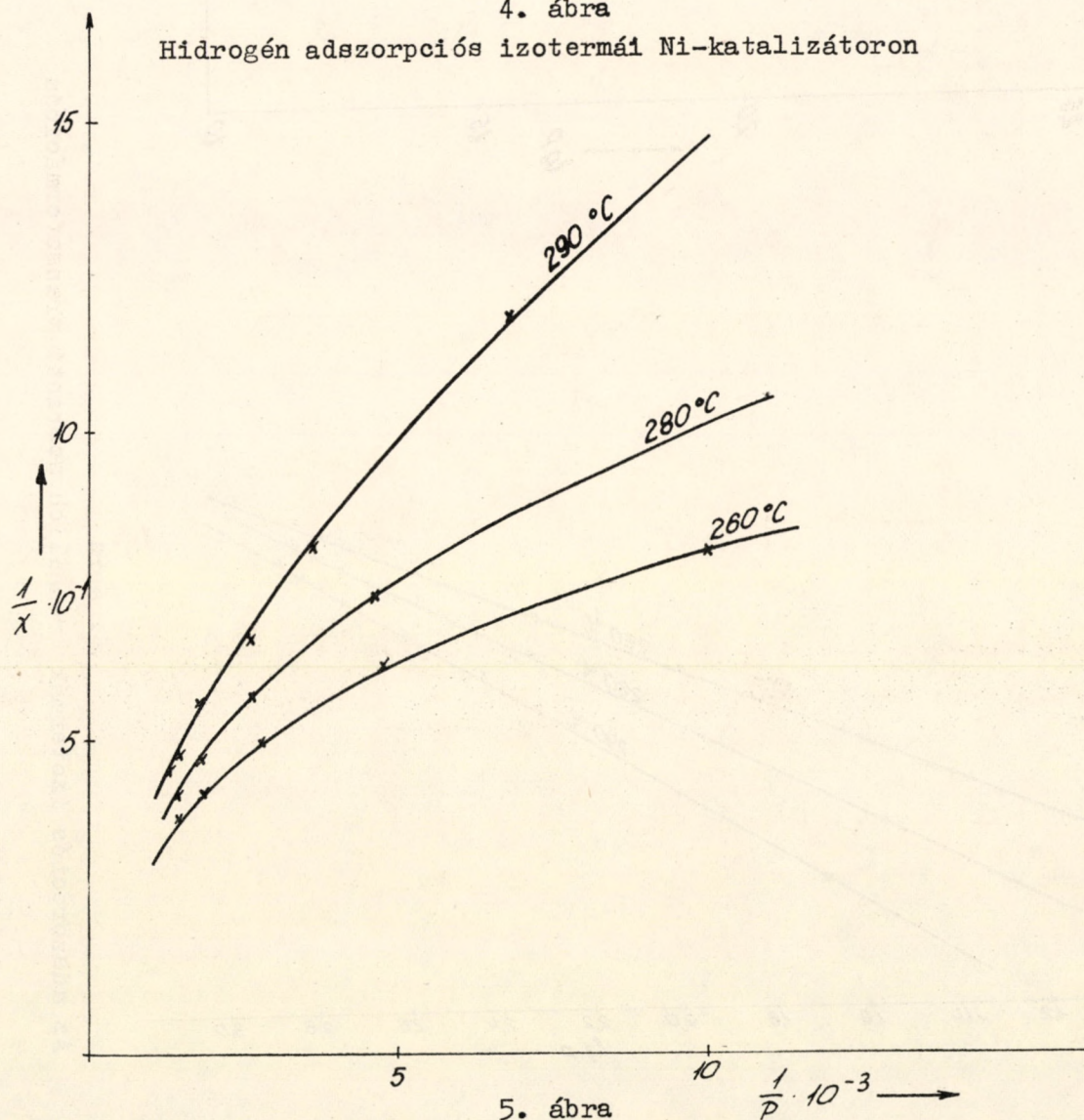
t C°	P torr	V _{ml}	χ mlg ⁻¹
260	11,45	1,12	0,62
	100,00	2,23	1,23
	208,91	2,88	1,58
	381,37	3,64	2,00
	554,17	4,33	2,38
	707,60	4,85	2,67
280	36,80	1,01	0,56
	217,53	2,44	1,34
	375,19	3,20	1,76
	555,09	3,81	2,09
	713,04	4,35	2,39
290	49,10	0,74	0,41
	147,71	1,52	0,84
	276,14	2,23	1,23
	399,00	2,75	1,51
	535,80	3,26	1,79
	671,90	3,74	2,06
	751,28	3,99	2,19

Az 5. és 6. ábra az adszorpciós izotermák Langmuir és Freundlich szerinti transzformációját tünteti fel. Mind az izoterma mind annak transzformált alakja azt mutatja, hogy az adott adszorpcióra Freundlich izoterma egyenlete alkalmazható.



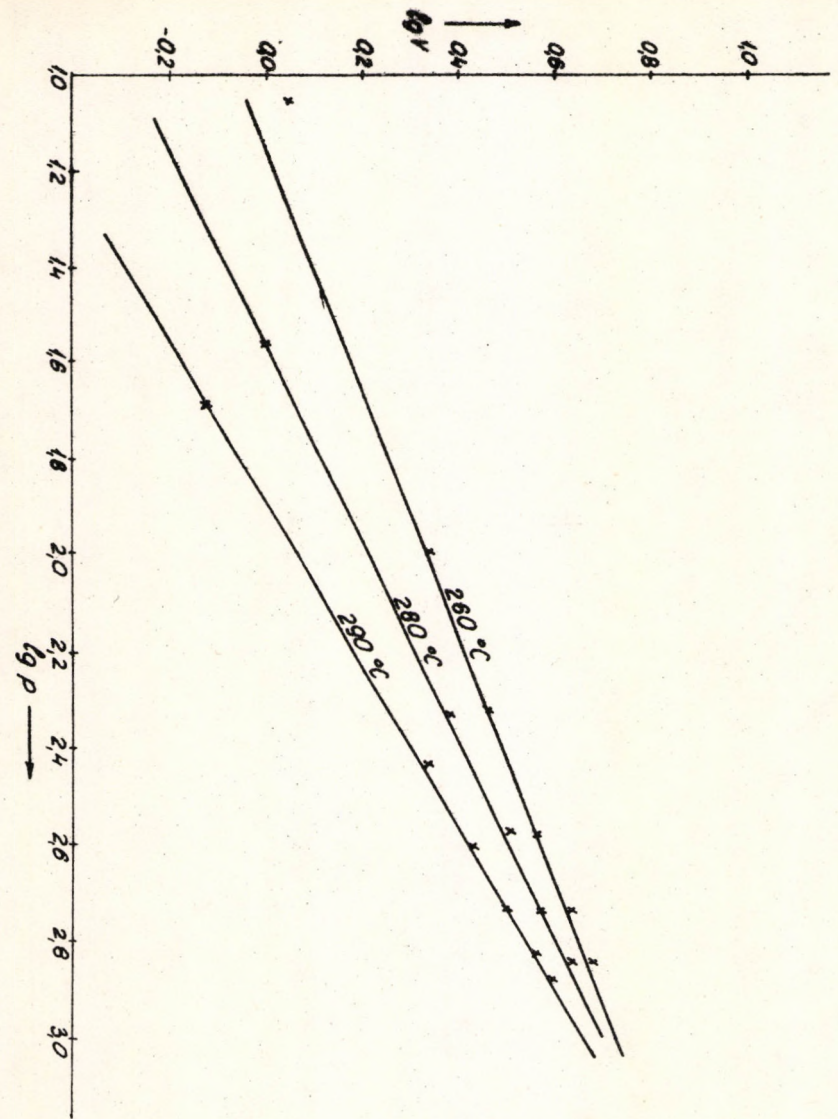
4. ábra

Hidrogén adszorpciós izotermái Ni-katalizátoron



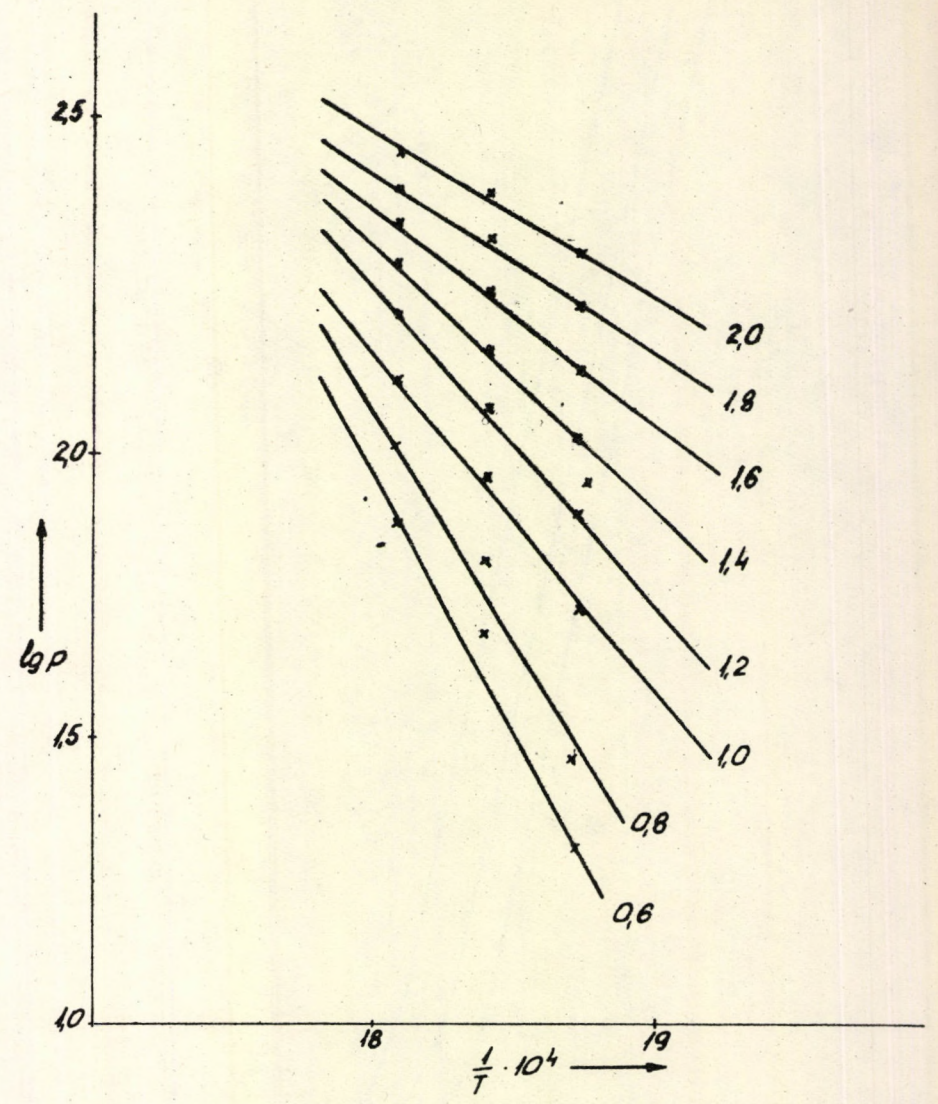
5. ábra

Az adszorpciós izotermák Freundlich szerinti transzformációja



6. ábra

Az adszorpciós izotermák Freundlich szerinti transzformációja



7. ábra

H₂ adszorpciós izosztériái Ni-katalizátoron

Az izotermákból felvettük az adszorpciós izoszterákat (7. ábra), melyekből meghatároztuk a különböző borítottóságokra vonatkozó adszorpciós hőket. Az izoszterikus adszorpciós hő értékeket a 4. táblázat tünteti fel, azoknak a telítettségtől való függését a 8. ábra mutatja. A görbe menete arra enged következtetni, hogy a katalizátor erősen heterogén felületű, így érthető, hogy az adszorpciós izoterma nem Langmuir, hanem Freundlich típusu.

4. táblázat

H₂ adszorpciós izosztériái Ni-katalizátoron

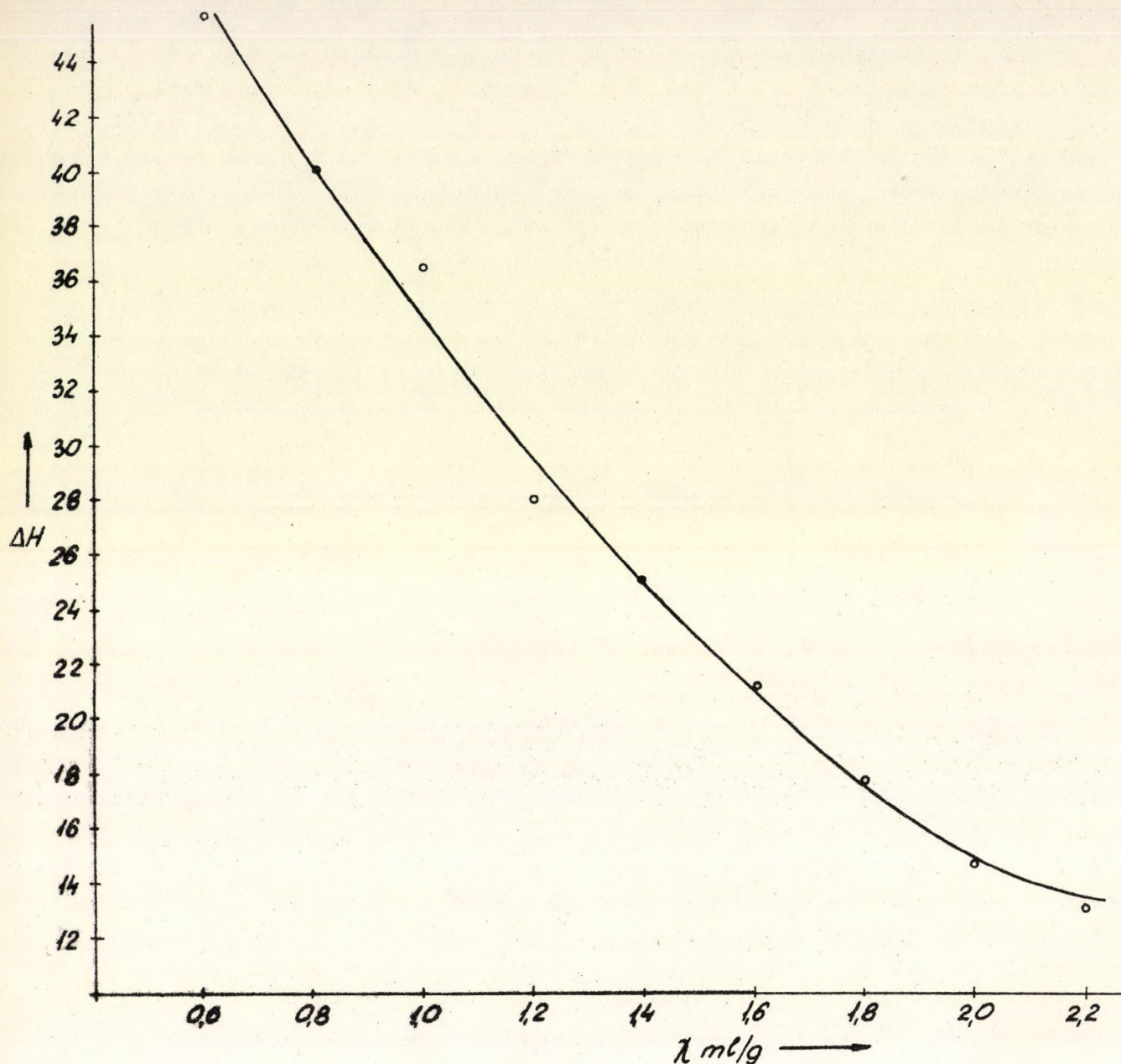
$\chi \text{ ml g}^{-1}$	260 C°	280 C°	290 C°	$\Delta H \frac{\text{kcal}}{\text{mól}}$
0,6	16	45	88	45,7
0,8	32	87	138	40,7
1,0	56	120	198	36,6
1,2	95	172	270	28,0
1,4	143	235	360	25,3
1,6	204	309	452	21,3
1,8	282	400	547	17,9
2,0	378	508	640	14,8
2,2	477	620	730	13,0

A kapott eredmények jól egyeznek a Kwan által kapott eredményekkel, aki szintén oxidból redukált Ni-katalizátoron vizsgálta hidrogén adszorpcióját, széles hőmérsékleti tartományban (8). Mind az adszorpciós izotermák, mind a differenciális hő értékek lefutása lényegében megegyező, bár a maximális adszorpciós hő abszolút értéke Kwan adszorbense esetében kisebb, mint a mi esetünkben.

Az adszorpciós hőtelítettség görbe lefutása eltér a Beeck (9) által észlelttől, de ennek valószínűleg az az oka, hogy Beeck katalizátora vákuumos porlasztás útján készült és így kevésbé volt heterogén mint az oxid redukciója útján előállított Ni-katalizátor. Érdekes, hogy a különböző hőmérsékleteken felvett izotermák Freundlich szerinti transzformációi egy ponthoz tartanak, hasonlóan, mint ezt Frankenburg tapasztalta (10) hidrogénnek wolfrámon lejátszódó adszorpciójánál.

A kísérleti eredmények értékelése

A kinetikus módszer segítségével meghatározott, a katalitikusan aktív felületen lejátszódó adszorpcióra jellemző ΔH és ΔS értékek arra mutatnak, hogy a katalitikus reakció a felület azon részén megy végbe, amelyen a hidrogén kémiaailag kötődik. Ezt igazolják az adszorpciós hőre vonatkozó adatok, valamint az adszorpciós entrópia értéke, amely arra enged követke-



8. ábra

Az adszorpciós hő értékeinek függése a felületen adszorbeált anyagmennyiségtől.

tetni, hogy adszorpció közben a hidrogén elveszíti teljes translációs és rotációs entropiáját.

A statikus adszorpciós módszer segítségével felvett izotermák és az izosztérikus adszorpciós hő menete arra enged következtetni, hogy a katalizátor felülete erősen inhomogén. Ennek látszólag ellentmond az a tény (6), hogy a különböző abszolút aktivitású minták esetében is a hőmérsékleti koefficiens, amely a reakció aktiválási energiájával arányos, azonos értékű. Ez azt mutatja, hogy a reakció a felület energiaspektrumából "kiválaszt" egy olyan energiájú felület részt, amelynek energiája számára a legkedvezőbb. Ez annál is elképzelhetőbb, mert mint láttuk, a centrumok energiamegoszlása exponenciális. A katalitikus centrumok tehát nagyjában azonos aktivitásúak, a katalitikus felület homogénnek tekinthető.

A katalitikus felületre jellemző adszorpciós hő értékét és az izosztérikus adszorpciós hő-értékeit összevetve azt látjuk, hogy a katalízis nem a felület legaktívabb részén és nem is az alacsony aktivitású részén, hanem a közepes aktivitású centrumokon játszódik le. Ez nyilvánvalóan annak következménye, hogy a nagy aktivitású centrumokat a hidrogén, vagy a többi reakciókomponens lefedi és kikapcsolja a reakcióból. Az észlelt tény teljes mértékben igazolja a katalízis multiplet-elméletének tételét, mely szerint a katalizátor és a reagáló anyag között energetikai megfelelés áll fenn: a reakció olyan tartományban játszódik le, amelyre a közepes adszorpció jellemző(11).

Összefoglalás

Szerzők vizsgálták hidrogén adszorpcióját ciklohexán dehidrogénezésére használt nikkel-katalizátoron kinetikus és statikus módszerrel. Megállapítást nyert, hogy a katalitikusan aktív felülethez a hidrogén kémiai erővel kötődik. A kísérleti eredmények arra engednek következtetni, hogy a katalizátor felülete erősen inhomogén; a katalitikus reakció a közepes aktivitású helyeken játszódik le.

I r o d a l o m

1. Balandin A.A., Zs. Obscej Himii 12. 160 /1942/.
2. Froszt A.V., Antipina T.V. Zs. Fiz. Himii 24. 860 /1950/.
3. Agronomov A.E., Balandin A.A., Mardasew J.Sz. Dokl. Ak. Nauk SzSzSzR 127. /1959/
4. Balandin A.A. Izv. Ak. Nauk SzSzSzR OHN N^o2, 157 /1957/
5. Tétényi P. Az adsz.oefficiensek meghatározásának kinetikus módszeréről. Acta Chim. Sc. Hung. /sajtó alatt/ MTA KKKI Közl. N^o3 27 /1959/.
6. Tétényi P., Babernics L., Pethő Á. Ciklohexán dehidrogénezése fémmikkel katalizátor jelenlétében. Acta Chim. Sc. Hung. /Sajtó alatt/
7. Halász I. Gáz /gőz/ adszorpció mérésére szolgáló berendezések. Mérnöki Továbbképző Intézet, 1954.
8. Kwan T. Adv. in Catalysis Vol. VI. p., 67.
9. Frankenburg W.G. J. Am. Chem. Soc. 66. 1827, 1838 /1944/.
10. Beeck O. Adv. in Catalysis vol. II. p. 151.
11. Balandin A. Adv. in Catalysis vol. X. Zs. Fiz. Himii 31. 745 /1957/

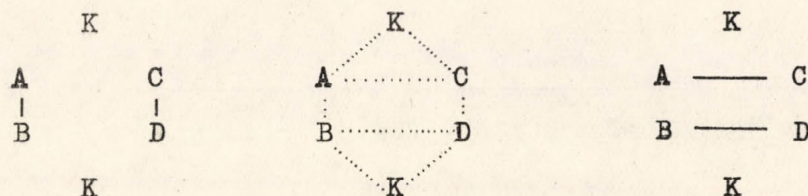
Érkezés: 1960. február 25.

"A NIKKEL KATALIZÁTOR ÉS A REAGÁLÓ ATOMOK KÖZÖTT LÉTREJÖVŐ
KÖTÉSEK ENERGIÁJÁNAK MEGHATÁROZÁSA"

Tétényi Pál, Babernics Lajos és Schächter Klára

A katalizátor kiválasztás elmélete /1/ szempontjából nagy jelentősége van a reakciókban résztvevő molekulák atomjai és a katalizátor atomjai között az aktív komplex létrejötté során keletkező kötések kötésenergia értékeinek.

Vázlatosan AB és CD vegyületek között végbemenő katalitikus reakció utját a katalizis multipllett elmélete a következőképpen írja fel:



Tehát az AB és CD között végbemenő reakció eredményeképpen AC és BD termékek keletkeznek. Ezen reakció energiagátját a következő egyenletek adják meg/2/:

$$E' = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} - Q_{AB} - Q_{CD}$$

$$E'' = Q_{AC} + Q_{BD} + Q_{AK} - Q_{BK} - Q_{CK} - Q_{DK} \quad /1/$$

Itt Q_{XY} - a reagáló molekulák atomjai, illetve az egyes atomok és a katalizátor atomjai között keletkező kötéseknek az energiaértékeit jelentik. E' és E'' az aktív komplex képződésének, illetve bomlásának energiagátja.

Szerves katalitikus reakciók esetében a legfontosabb a szén, a hidrogén és az oxigén, valamint a katalizátor atomjai között keletkező kötések energiájának ismerete. A termokémiai uton történő meghatározás figyelmen kívül hagyja a felületi atomok által alkotott kötések energiáját, melyeknek ismerete katalizisnál a legfontosabb. A kötési energiák meghatározásának un. kinetikus módszere /1/ lehetővé teszi, hogy a felületi atomok által alkotott kötések energiáját határozhatjuk meg. Ezen módszer lényege abban áll, hogy három különböző reakciónak meghatározzák aktiválási energiáját és a meghatározott értékekből számítják az /1/ egyenlet alapján felírt energiagát kife-

jenések segítségével a kötésienergia értékeket. Az irodalomban jelentős számmal található ilyen módon meghatározott kötésienergia értékeket oxid-katalizátorok esetében /3/. Fémkatalizátorok esetében azonban ilyen értékek nem állnak rendelkezésünkre. Ennek oka, hogy fémkatalizátoroknál nehéz találni három olyan modell-reakciót, melyeknek kinetikája jól tanulmányozható és mechanizmusa egyértelmű.

Jelen munkában nikkelt-katalizátor és szén, hidrogén és oxigén atomok közötti kötések energiájának meghatározását ismertetjük. Tudomásunk szerint ezen eset az első, amikor fémkatalizátor esetében ezen értékeket kinetikus módszerrel meghatározták. A számítás izopropilalkohol és ciklohexán dehidrogénezésének aktiválási energia és hidrogén nikkelen lejátszódó adszorpciójának entalpia értékéből történt.

Kinetikai vizsgálatok

A kinetikai vizsgálatokat áramló rendszerű reaktorban végeztük /4/. Katalizátorként ugyanazon nikkelt használtuk, amely már előbbi munkáknál is szerepelt. Fajlagos felülete: $18,9 \text{ m}^2$ /5/.

A mérési eredmények feldolgozására a Balandin és Kiperman által levezetett /6/ kinetikai egyenletet használtuk, melynek differenciális alakját általánosságban a következőképpen írhatjuk fel: /7/:

$$w = k \cdot \frac{b_1 p_1}{/1 + \frac{k}{k_1} / /1 + \sum \frac{1}{2} b_i p_i / + /1 + \sum \frac{1}{2} \frac{n_i}{k_{1i}} k /} b_1 p_1 \quad /2/$$

- ahol
- w = a reakció sebessége
 - k = a reakció sebességi állandója
 - b_1, k_1 = a kiinduló anyag adszorpciókoefficiense, ill. deszorpciókoefficiense, ill. sebességi állandója,
 - b_i, k_i = a rendszerben jelenlevő különböző anyagok /termékek és adalékanyagok /adszorpciókoefficiensei és deszorpciókoefficiensei sebességi állandói,
 - p_i, P_1 = parciális nyomások,
 - n_i = stöchiometriai koefficiens

Megjegyzendő, hogy a /2/ egyenlet levezetésénél nem történik semmilyen feltételezés arra nézve, hogy a katalitikus reakció melyik részfolyamata a sebességmeghatározó. Izopropilalkohol dehidrogénezése esetében megállapítást nyert, hogy a reakciósebesség függ az alkohol betáplálásának sebességétől, de független a rendszerben uralkodó nyomástól. Ezen tények figyelembevételével és a /2/ egyenlet integrálásával a következő egyenletet kapjuk /7/:

$$v_1 \ln \frac{v_1}{v_1 - x} = \frac{k}{z_2 + z_3} + \frac{z_2 + z_3 - \Delta}{z_2 + z_3} x \quad /3/$$

ahol v_1 = az alkohol betáplálási sebessége,
 x = az egységnyi idő alatt elreagált alkohol mennyisége,
 $z_2 z_3$ és Δ = a reakciókomponensek adszorpciós koefficienseit, és deszorpciós sebességi állandóit tartalmazó konstansok.

Megállapítást nyert, hogy a reakció kielégíti a /3/ egyenletet /1. ábra/. A különböző hőmérsékleteken meghatározott k/z_2+z_3 értékekből meghatároztuk a reakció látszólagos aktiválási energiáját /2. ábra/, mely 10,5 kcal/mól értéknek adódott.

Ciklohexán dehidrogénezésének kinetikáját vizsgálva megállapítottuk, hogy a reakció lefutását a következő kinetikai egyenlet elégíti ki:

$$\frac{1}{w} = \frac{A+Bb}{kb_1} + \frac{v_i}{v_1} \frac{A/l+b_i}{kb_1} \quad /4/$$

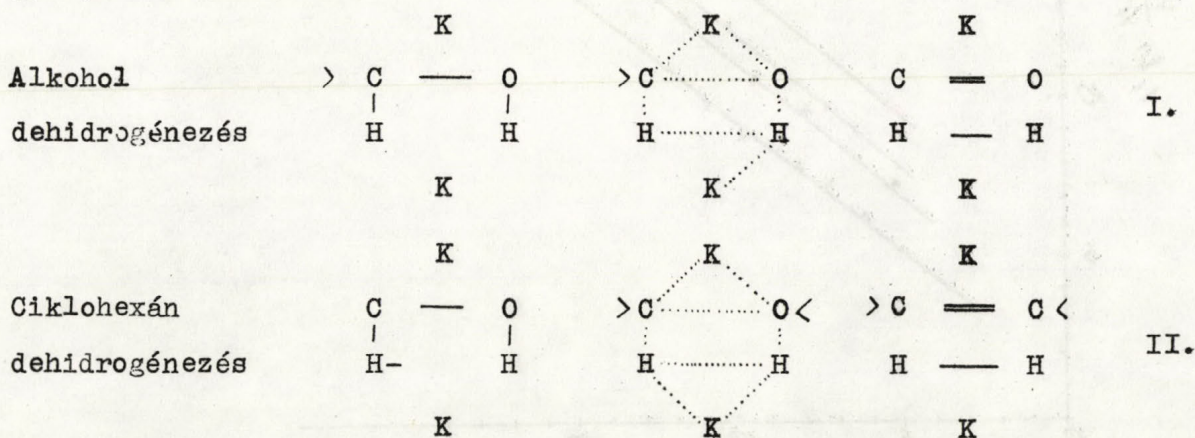
ahol A és B = konstansok

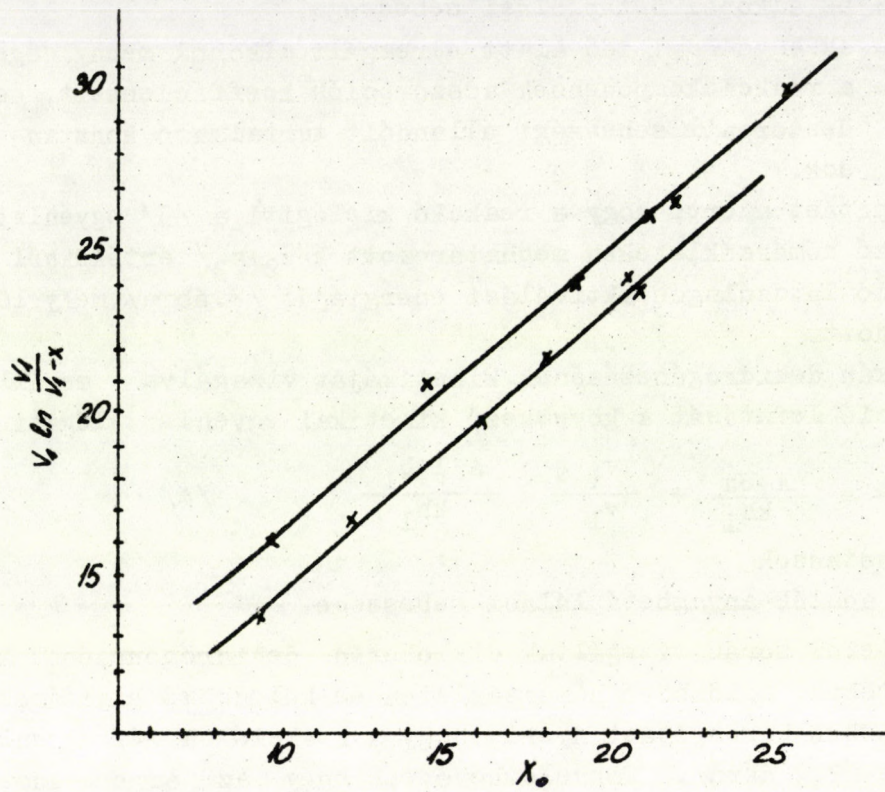
v_i = az adalék-anyagbetáplálási sebessége.

Kísérleteink során vizsgáltuk ciklohexán dehidrogénezését argon és hidrogén jelenlétében, különböző hőmérsékleten és különböző higitások esetében. Mindkét esetben bizonyítást nyert, hogy a reakció a /4/ egyenlet szerint játszódik le /3,4 ábra/. Figyelembevételre, hogy az argon adszorpciós koefficiense zérus, a 3 és 4 ábrákon látható egyenesek tengelymetszeteinek és iránytangenseinek értékeiből meghatároztuk a k/B értékeket és hidrogén adszorpciós koefficienseinek értékeit $/b_{H_2}/$ különböző hőmérsékletek esetében. A k/B - értékek hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk a dehidrogénezés látszólagos aktiválási energiáját /9,6 kcal/mól l.,5. ábra/, a b_{H_2} értékek hőmérsékletfüggéséből pedig a hidrogén adszorpciós hőjét $/-24,1$ kcal/mól, 6. ábra/. Szükséges megjegyezni, hogy az ilyen módon meghatározott adszorpciós hő a hidrogénnek kizárólagosan a katalitikusan aktiv felületen lejátszódó adszorpciójára vonatkozik.

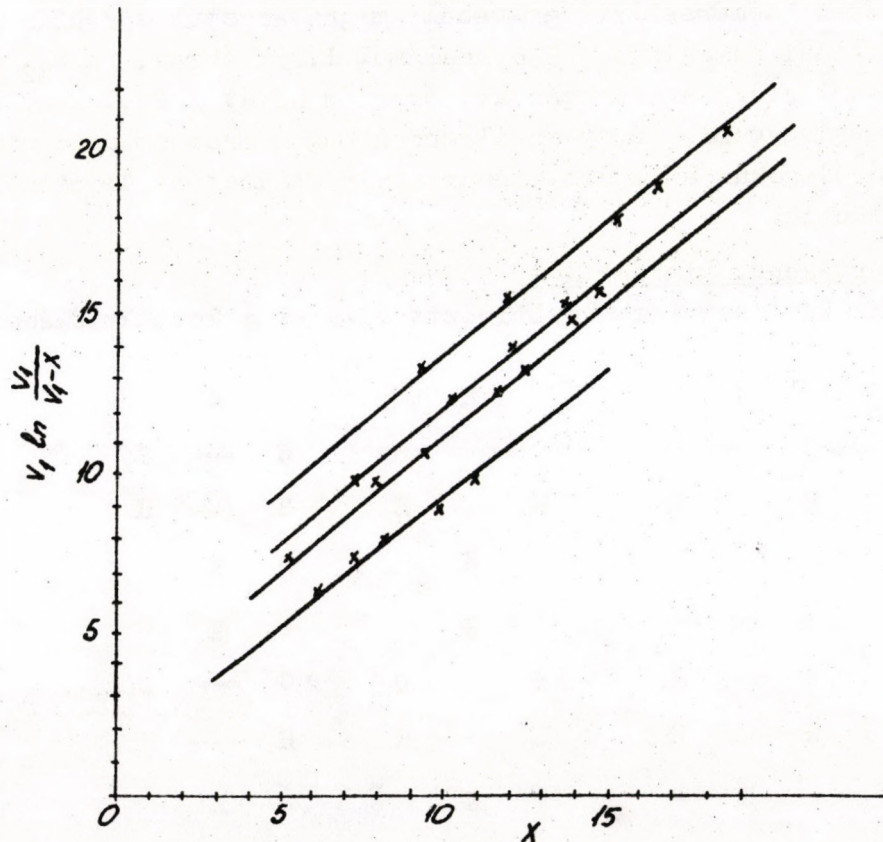
A kötési energia értékének kiszámítása

A vizsgált két reakciót a multipllett elmélet a következőképpen tárgyalja /3/:



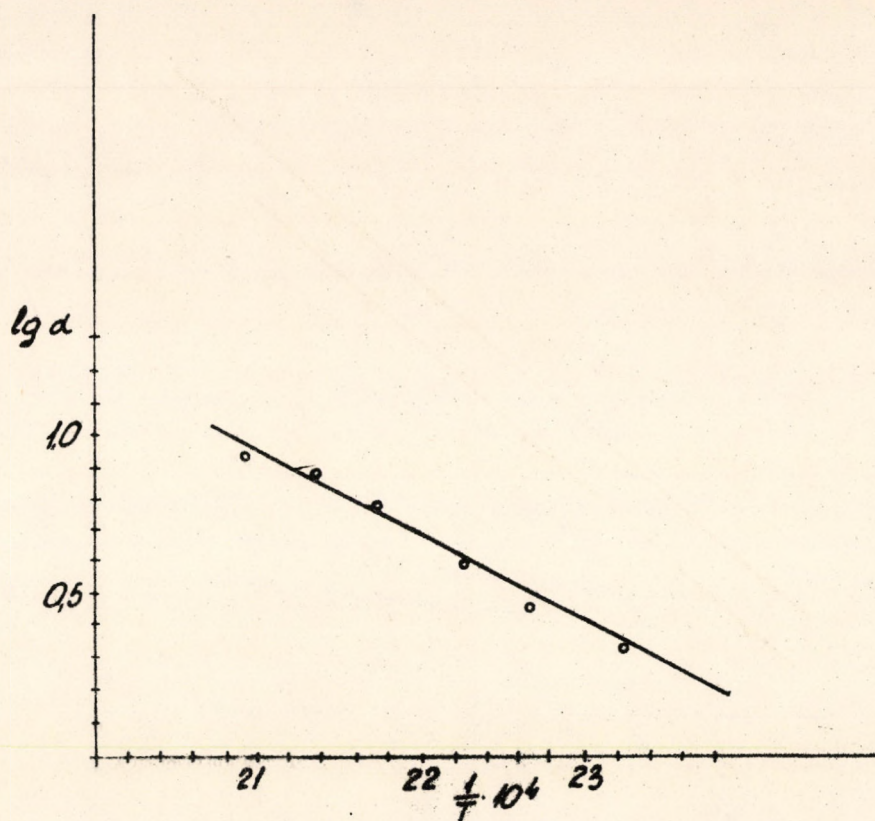


1/a. ábra



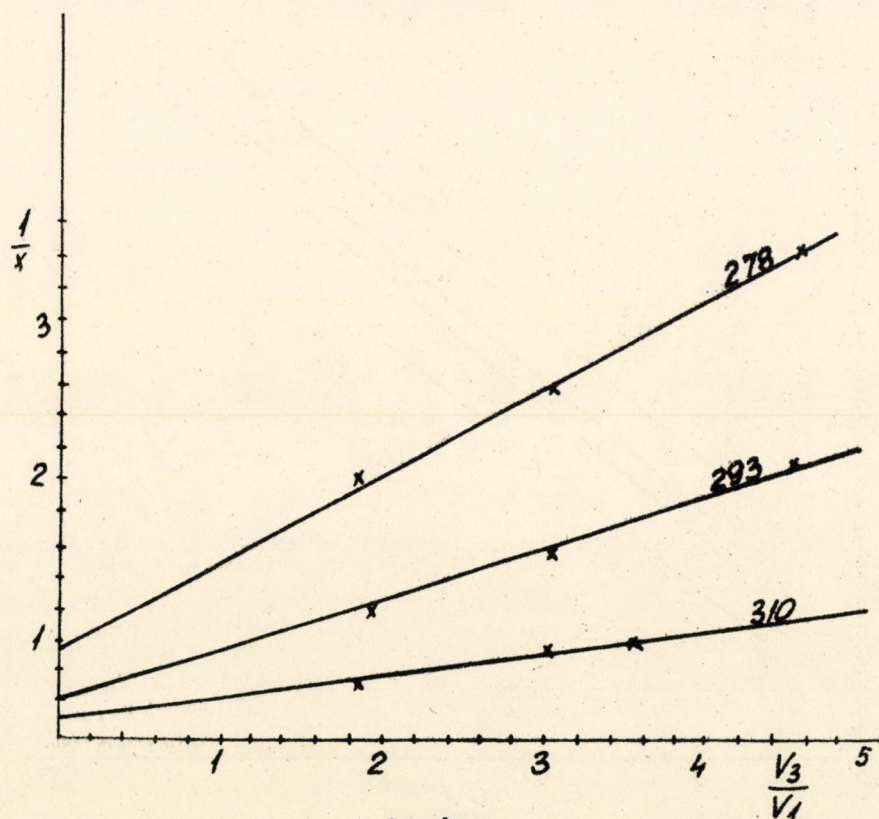
1/b. ábra

A hármas egyenletet igazoló görbék



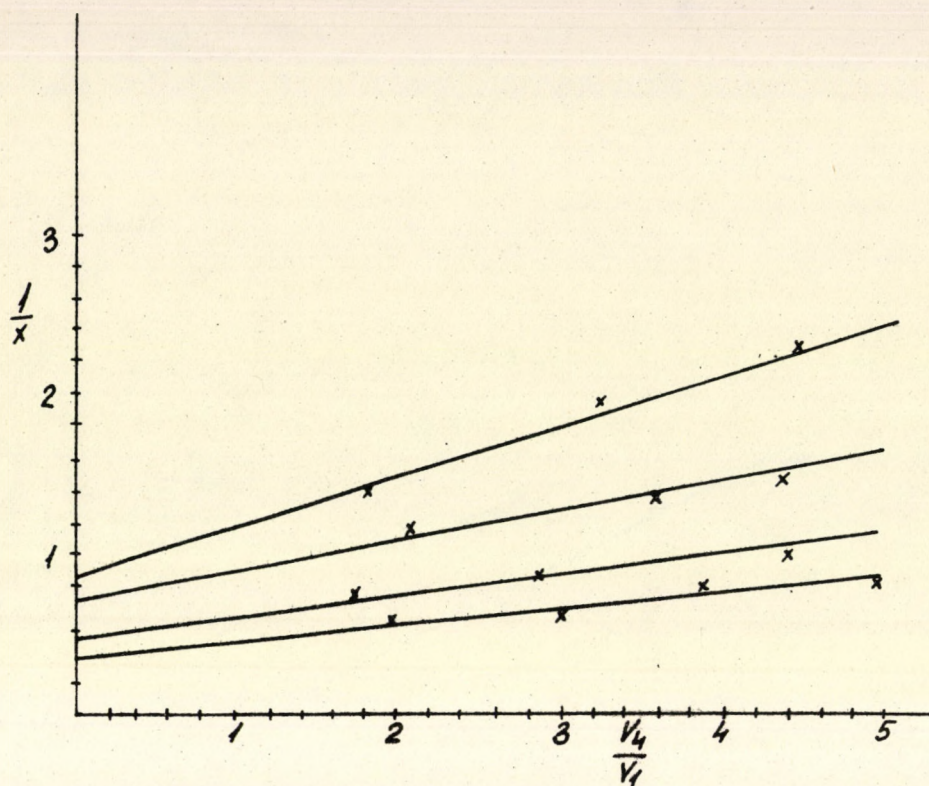
2. ábra

Izopropil-alkohol dehidrogénezésének látszólagos aktiválási energiája



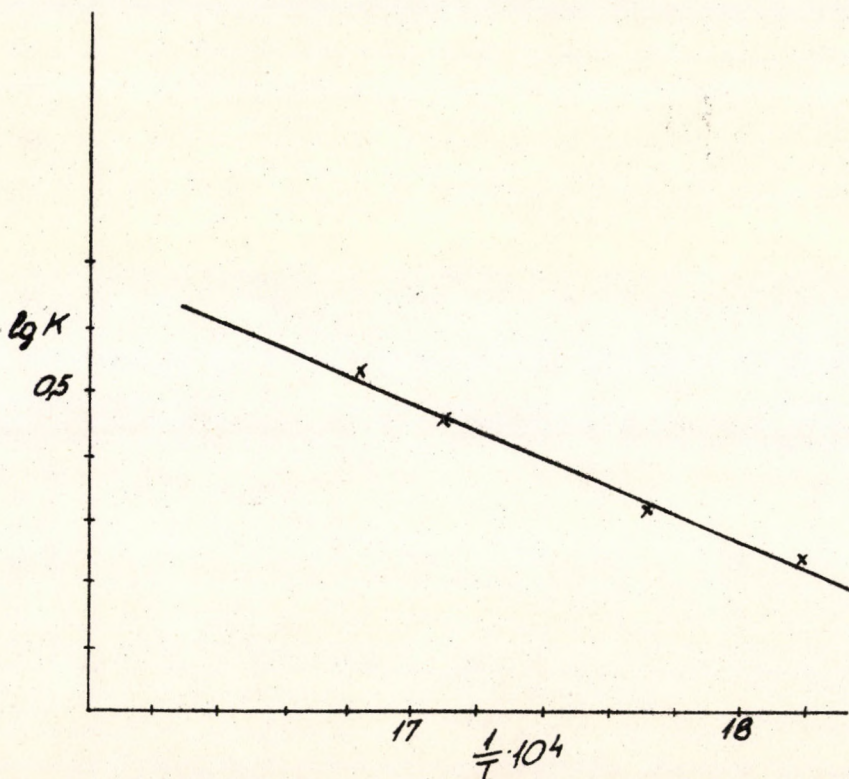
3. ábra

A reakciósebesség reciprokának függése a hidrogénnel történő hígítás mértékétől



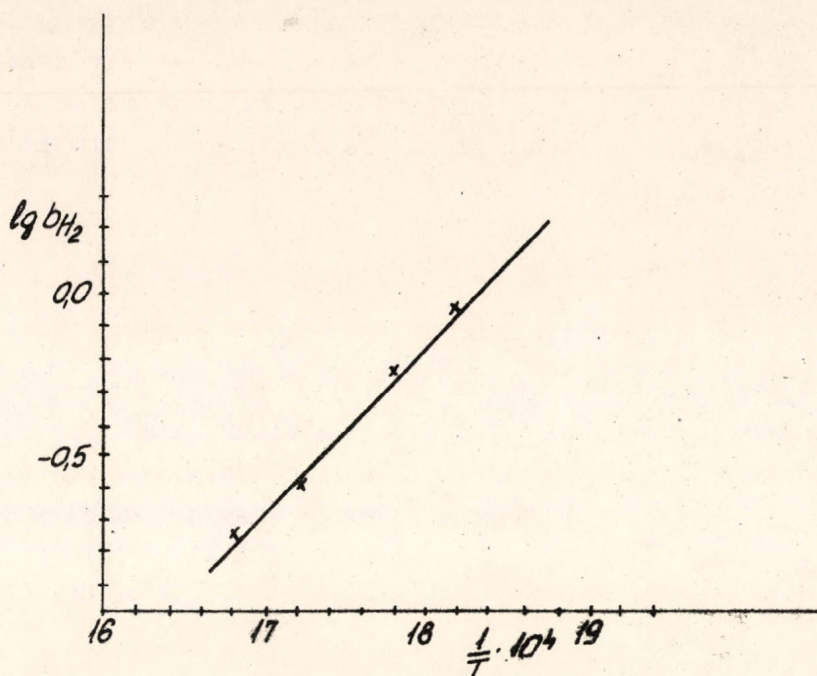
4. ábra

A reakciósebesség reciprokának függése az argonnal történő hígítás mértékétől



5. ábra

A ciklohexán dehidrogénezésének látszólagos aktiválási energiája



6. ábra

A hidrogén adszorpciós hője

A kísérleti eredmények alapján számítható aktivációs entrópia értékek mindkét esetben negatívak. Ez arra mutat, hogy ezen reakciók esetében az aktiv komplex képződése a sebességhatározó. A kérdéses reakciók energiagátját tehát a következő kifejezések adják meg.

$$I. \quad E = 2 Q_{\text{HNI}} + Q_{\text{CNI}} + Q_{\text{ONI}} - Q_{\text{OH}} - Q_{\text{CH}}$$

$$II. \quad E = 2 Q_{\text{HNI}} = 2 Q_{\text{CNI}} - Q_{\text{CN}}$$

Hidrogén adszorpciós hője és a Q_{HNI} értékek között a következő összefüggés áll fenn:

$$III. \quad H = 2 Q_{\text{HNI}} - Q_{\text{HH}}$$

Az I., II., III. egyenletből, figyelembevételével, hogy /8/

$$E = - \frac{4}{3} \varepsilon \quad /5/$$

ahol ε a reakció aktiválási energiája, a következő értékeket kapjuk:

$Q_{\text{HNI}} = 64,1$ kcal/mól	/termokémiai:	55 /
$Q_{\text{ONI}} = 39,0$ kcal/mól	/	" 49,5/ /9/
$Q_{\text{CNI}} = 19,9$ kcal/mól	/	" 19 /

Mint látható, a kapott értékek hasonlóak a termokémiai úton meghatározott értékekhez, de eltérést is mutatnak azoktól, ami teljesen érthető. Ez a módszer alkalmasságát bizonyítja.

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgált nikkal katalizátor energetikai szempontból megfelelő katalizátor-e a vizsgált reakciók számára. Mint ismeretes /1/, a multiplett-elmélet értelmében /de hasonló következtetésre jut Tyemkin és Kobozev is/ valamely endoterm katalitikus reakció energiagátja akkor minimális, ha

$$q = S/2 \quad /6/$$

$$\text{ahol } q = \sum Q_{XK} ; S = \sum Q_{XY}$$

Az adott reakcióknál:

Izopropilalkohol dehidrogénezésre $q = 187,1, S/2 = 194,4$

Ciklohexán dehidrogénezésre $q = 168,0, S/2 = 166,0$

Tehát mindkét reakció esetében aktivitás szempontjából a nikkal igen jó katalizátornak tekinthető.

Összefoglaló

Kinetikus módszerrel meghatároztuk hidrogén, oxigén és szén nikkal katalizátorral alkotott kötéseinek energiaértékeit. Ezen értékek kiszámítása propanol-2 és ciklohexán dehidrogénezésének aktiválási energiájából, valamint hidrogén adszorpciós hőjének értékéből történt.

Summary

The means of the bond strengths of hydrogen, oxygen and carbon with a nickel catalyst by a kinetical method have been determined. At the calculation of this values the activation energy of dehydrogenation of propanol-2 and cyclohexan and the adsorption heat of the hydrogen on the nickel catalyst were applied.

Irodalom

1. A.A. Balandin, Zs. Obscsej Himii 16, 793 /1946/.
2. A.A. Balandin, Zs. Obscsej Himii 12, 337 /1942/.
3. A.A. Balandin, A.A. Tolsztopjatova Zs. Fiz Himii 30, 1367,1636 /1956/.
4. A.A. Balandin, Tétényi Pl. MTA. VII. oszt. Közleményei 11, 299./1959/.
5. Király J., Tétényi P. MKF 64, 439 /1958/.
6. A.A. Balandin, Sz.L.Kiperman Zs.Fiz.Himii 31, 139 /1957/
7. Tétényi P. Az adszorpciós koefficiensek meghatározásának kinetikus módszeréről Acta Chim. (sajtó alatt)
8. A.A. Balandin Adv. in Catalysis V. 10.

F.L. Cottrell The strength of chemical bonds. London 1954.

Érkezés: 1960. január 8.

IONSZORPCIÓS FOLYAMATOK VIZSGÁLATA ÜVEGFELÜLETEKEN RADIOAKTIV IZOTOPOKKAL

Jász Árpád

Radioaktív izotópok folyadékfázisú mérés technikájával kapcsolatos vizsgálataink során észleltük, hogy egyes izotópok, mégpedig elsősorban a ^{204}Tl esetében, különösen nagy hígítású oldatok esetében az egymást követő mérések egy határérték felé állandóan növekvő beütésszámokat eredményeztek. Ugyanakkor észleltük azt is, hogy a mérésekhez használt üvegfalu merülő Geiger-Müller számlálócsövek erősen kontaminálódtak és csak igen hosszadalmas, több órát, egyes esetekben napokat igénybevevő áztatás, illetve vegyszeres kezelés útján voltak dekontaminálhatók. Az egymást követő 2-3 perces méréseknél tapasztalt beütésszámnövekedések a talliumnak az oldatból az üvegfelületre történő gyors szorpciójára engedtek következtetni. A felületre szorbeálódott ionok nehéz eltávolíthatósága alapján ugyanakkor arra a következtetésre jutottunk, hogy a régebbi nézetekkel ellentétben nem egyszerű felületi adszorpcióról vagy ionszerefolyamatról van szó, hanem figyelembe kell venni annak a lehetőségét is, hogy a tallium ionok az üveg szilikát-hálózatába beépülnek, amire egyébként már mások is felhívták a figyelmet /1, 2/. Ezért érdekesnek ígérkezett az elektrolitokkal érintkező üvegfelületeken végbemenő ionszorpciós folyamatok radioaktív nyomjelzéssel történő vizsgálata abból a szempontból, hogy kimutatható-e összefüggés a szorpció és az üveg összetétele, illetve szerkezete között.

Már többen /2,3,4/ rámutattak, hogy a p_{H} , a hőmérséklet, valamint az üveg és az oldat érintkezési ideje, vagyis a vizsgált próbaüveg oldatba merítési ideje mellett a szorpció mértékét nagymértékben befolyásolja az üvegfelület előkezelése. Emellett a mért szorpciósértékeket a mérést megelőző öblítés körülményei is befolyásolják. Különböző szerzők teljesen eltérő öblítési módokat alkalmaztak. Így egyesek tiszta desztillált vízben /2/, mások alkoholban öblítették a próbadarabokat /3/ az aktivitásmérés előtt. A lehetőségekhez képest nagy pontossággal reprodukálható mérési eredmények érdekében részletesen vizsgáltuk a fenti körülményeknek a mérési eredményekre gyakorolt kihatását. Ezirányú vizsgálatainkat az alábbiakban foglaljuk össze.

Megállapítottuk, hogy az üveglapok felületi szennyezettségének eltávolítására megfelel a mechanikai szennyezés eltávolítását célzó, vizsugár

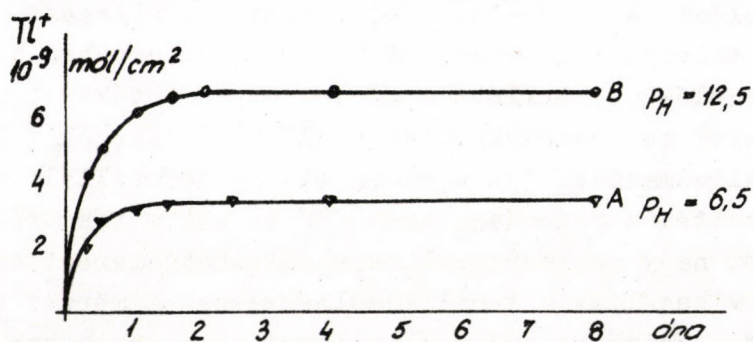
alatt gumival végzett átdörzsölés, majd egy desztillált vizes leöblítés és szárítás, végül kondenzálódó széntetraklorid gőzben történő zsirtalanítás. Az így megtisztított próbadarabok vízzel tökéletesen nedvesíthetők, tehát a vizsgálatok elvégzésére alkalmasak voltak, ha csak gumikesztyűvel és nem szabdakézzel kezeltük őket.

Vizsgálatainkhoz kalcium-üveget és ólom-üveget használtunk, melyeknek összetétele az alábbi volt:

Kalcium-üveg:	SiO ₂	72,0 %	Ólom-üveg:	SiO ₂	57,0 %
	Al ₂ O ₃	1,5 %		PbO	30,0 %
	CaO	8,0 %		K ₂ O	11,5 %
	MgO	3,5 %		Na ₂ O	1,5 %
	Na ₂ O				15,0 %

Kísérleteinket részben 3x3 cm méretű üveglapokkal, részben pedig DIN 12-20 szitafrakcióju, átlag 0,4 mm átmérőjű üvegszemcsékkel végeztük. Az üveglapokat a kalcium-üveg esetében 5 mm vastagságú táblaüvegből vágtuk ki, melynek egyik oldalát megjelöltük, hogy az oldatba mindig az üvegtábla ugyanazon oldaláról származó felület merüljön. Ezután is igyekeztünk kiküszöbölni a felületi egyenetlenségeket. Az ólom-üveg lapok laboratóriumban kézi hengerléssel készültek, ezért felületük kissé egyenetlen, mikrobuborékos volt. Az ebből készített próbadarabok egyébként méreteikben megegyeztek az előbbiekkal.

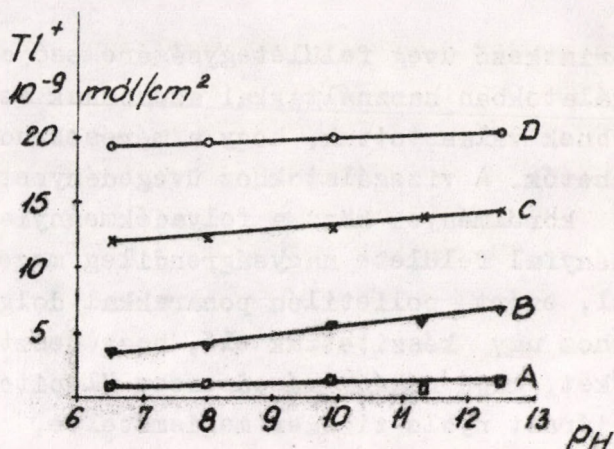
A próbadarabok bemelegítését a megfelelő elektrolitba plexi-lemezből készített kádakban végeztük. Az edény aljához ugyancsak plexiből készített kis tetraédereket ragasztottunk és ezekre helyeztük rá az üveglapokat úgy, hogy azok három ponton érintkezve vízszintesen feküdtek fel a tetraéderekre. A kád méretét úgy választottuk meg, hogy egyszerre 12 lap legyen elhelyezhető benne, melyekkel párhuzamos méréseket végeztünk. Az alkalmazott oldattérfogat 100 ml volt, az oldat az üveglapokat mintegy félig borította el, felső lapjuk tehát nem ért az oldatba. A próbadarabokat minden vizsgálatnál három óra hosszat tartottuk az oldatban, hogy az 1. ábra szerint kb. két óra alatt elérhető telítési értékhez feltétlenül eljussunk. Az 1. ábrából az is látható, hogy a szorpció sebessége kezdetben különösen lugos közegben nagy, a bemelegítési idő növelésével pedig mindinkább csökken. A telítési szorpcióértéket a p_H-től nagyjából függetlenül kb. két óra alatt érték el. A telítési érték lugos közegben nagyobb mint semleges, illetve savas közegben.



1. ábra

Tl⁺ szorpciója üveglapon. Az oldat összetétele:
2,5·10⁻³ móli Tl⁺/l és 100·10⁻³ móli Na⁺/l

A lapokat az oldatból polisztirol csipesszel kiemelve 1/ egymás után háromszor 100-100 ml desztillált vízbe mártva és 5-5 másodpercig mozgatva /2. ábra A/, 2/ háromszor 100-100 ml etilalkoholban /2. ábra D/, 3/ háromszor 100-100 ml, a bemejtő oldatával azonos ionkoncentrációju és azonos p_H -ju, de aktiv ionokat nem tartalmazó oldatban /2. ábra B/ öblítettük, egyebekben az 1/ alattival azonos körülmények között. Ezenkívül mértük a szorbeált aktivitást úgy is, hogy az oldatból kiemelt üveglapokat öblítés helyett papírvattával szárazra töröltük /2. ábra C/. A különböző p_H -értékeknél a fenti négyféle öblítéssel kapott szorpciós értékeket a 2. ábra tünteti fel. Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a középérték körüli szórás szempontjából a legkedvezőbb eredményeket a D egyenesnél kaptuk, majd a B és az A egyenes következett sorrendben. Megfigyelhető, hogy az A és a D egyenes iránytangense kisebb, mint a C és B egyenesé. Minthogy a C egyenes felvételénél öblítést nem végeztünk, a D egyenes kisebb iránytangense és ugyanakkor jóval nagyobb aktivitási értékei azzal magyarázhatók, hogy az alkohol a felületre lazán adherált ionokat nem távolítja el, így a p_H -függő ioncsere mértékétől függetlenül jelentős aktivitás marad a felületen, ami a p_H okozta különbségeket tompítja. Hasonló következtetések vonhatók le a 3. ábrából is. Az egyenes kis iránytangense és -különösen a nagy p_H értékeknél mindinkább kisebb - szorpciós értékei arra engednek következtetni, hogy a desztillált víz a magas p_H -értékeknél beállt szorpciós egyensúlyt megbontva, megindítja a deszorpciót. A kísérletek tehát igazolták azt a feltevésünket, hogy a leghelyesebb megoldás a bemejtésnél alkalmazott, tehát a szorpciós egyensúly beállításához használt p_H -ju és ionkoncentrációju oldattal való öblítés. Ezért további kísérleteink során az öblítést mindig így végeztük. Öblítés után a lapokat meleg levegő ráfúvatásával megszáritottuk, majd 5 cm falvastagságu ólomtoronyban, rögzített geometriai elhelyezésben mértük a lemezek aktivitását. A mérésekhez 20 mm átmérőjü, végablakos GM-csővet alkalmaztunk. A méréseknél kapott beütésszámoknak megfelelő ionmennyiséget úgy határoztuk meg, hogy az oldatból megfelelő hígítás után minden esetben ismert mennyiséget vittünk fel a vizsgálati lapokkal azonos módon előkezelt üveglapra, és ugyancsak azonos geometriai elhelyezés mellett mértük a beütésszámot. A két esetben mért beütésszámok arányából számítottuk a felületre szorbeált ionmennyiséget.

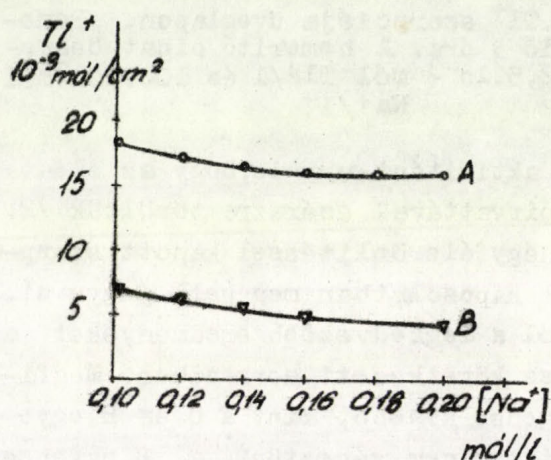


2. ábra. Tl^+ szorpciója üveglapon. Bemejtési idő 3 óra. A bemejtő oldat összetétele: $2,5 \cdot 10^{-3}$ mól Tl^+/l és $100 \cdot 10^{-3}$ mól Na^+/l .

Ezenkívül mértük a szorbeált aktivitást úgy is, hogy az oldatból kiemelt üveglapokat öblítés helyett papírvattával szárazra töröltük /2. ábra C/. A különböző p_H -értékeknél a fenti négyféle öblítéssel kapott szorpciós értékeket a 2. ábra tünteti fel. Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a középérték körüli szórás szempontjából a legkedvezőbb eredményeket a D egyenesnél kaptuk, majd a B és az A egyenes következett sorrendben. Megfigyelhető, hogy az A és a D egyenes iránytangense kisebb, mint a C és B egyenesé. Minthogy a C egyenes felvételénél öblítést nem végeztünk, a D egyenes kisebb iránytangense és ugyanakkor jóval nagyobb aktivitási értékei azzal magyarázhatók, hogy az alkohol a felületre lazán adherált ionokat nem távolítja el, így a p_H -függő ioncsere mértékétől függetlenül jelentős aktivitás marad a felületen, ami a p_H okozta különbségeket tompítja. Hasonló következtetések vonhatók le a 3. ábrából is. Az egyenes kis iránytangense és -különösen a nagy p_H értékeknél mindinkább kisebb - szorpciós értékei arra engednek következtetni, hogy a desztillált víz a magas p_H -értékeknél beállt szorpciós egyensúlyt megbontva, megindítja a deszorpciót. A kísérletek tehát igazolták azt a feltevésünket, hogy a leghelyesebb megoldás a bemejtésnél alkalmazott, tehát a szorpciós egyensúly beállításához használt p_H -ju és ionkoncentrációju oldattal való öblítés. Ezért további kísérleteink során az öblítést mindig így végeztük. Öblítés után a lapokat meleg levegő ráfúvatásával megszáritottuk, majd 5 cm falvastagságu ólomtoronyban, rögzített geometriai elhelyezésben mértük a lemezek aktivitását. A mérésekhez 20 mm átmérőjü, végablakos GM-csővet alkalmaztunk. A méréseknél kapott beütésszámoknak megfelelő ionmennyiséget úgy határoztuk meg, hogy az oldatból megfelelő hígítás után minden esetben ismert mennyiséget vittünk fel a vizsgálati lapokkal azonos módon előkezelt üveglapra, és ugyancsak azonos geometriai elhelyezés mellett mértük a beütésszámot. A két esetben mért beütésszámok arányából számítottuk a felületre szorbeált ionmennyiséget.

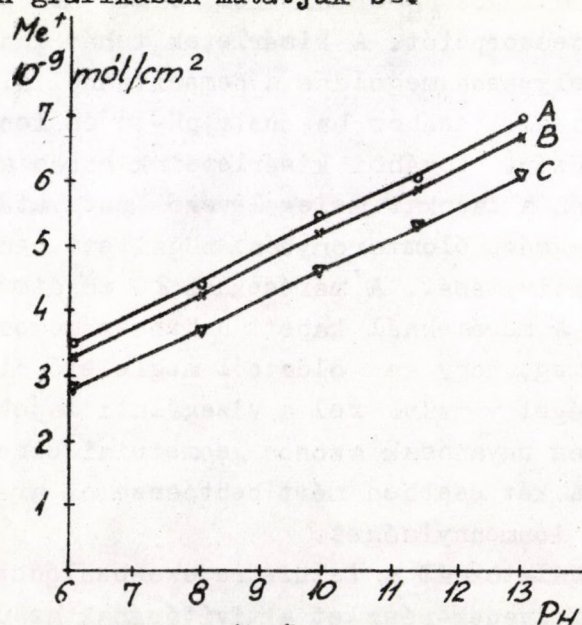
Az üvegszemcsékkel végzett vizsgálatoknál a felületre szorbeálódott ionmennyiséget indirekt úton, a lemért folyadék-részlet aktivitásának az üvegszemcsék behelyezése előtti és 3 órai keverés, majd 4 órai ülepités utáni mérésével határoztuk meg. Az oldat ionkoncentrációját, valamint a folyadék-

kal érintkező üveg felületegységére eső oldaltérfogatot a lapokkal végzett vizsgálatokban használtakkal azonosnak vettük, a fajlagos aktivitást azonban kisebbnek választottuk, hogy a mérések holtidő-korrekciónélkül legyenek elvégezhetőek. A vizsgálatokhoz üvegedényzetet nem lehetett használni, mert az adott körülmények közt a folyadékmennyiség olyan volt, hogy a vele érintkező edényfal felülete nagyságrendileg megegyezett a vizsgált szorbeáló felülettel, ezért polietilén poharakkal dolgoztunk. Az üvegszemcséket a vizsgálatokhoz úgy készítettük elő, hogy desztillált vízzel kb. fél percre kevertük őket, majd néhány másodperces ülepités után a vizet leöntöttük róluk. Ezt az eljárást nyolc-tíz-szer megismételve, a felületre tapadt finom üvegporsz részben eltávolítható volt. Meg kell azonban jegyezni, hogy az érintkeztetési idő alatti keverés közben az üvegszemcsék töredezése folytán így is keletkezett annyi igen finom, lebegő üvegrészecske, hogy még 4 órás ülepitéssel sem lehetett őket a folyadékfázisból teljesen eltávolítani. Ezek a kis üvegszemcsék aránylag nagy fajlagos felületükkel már számottevő aktivitást szorbeáltak, és minthogy a mérésnél a folyadékfázisban maradványok a beütésszámot növelték, a szorpcióra kisebb értékek adódtak, mint az üveglapokkal végzett mérések esetében.

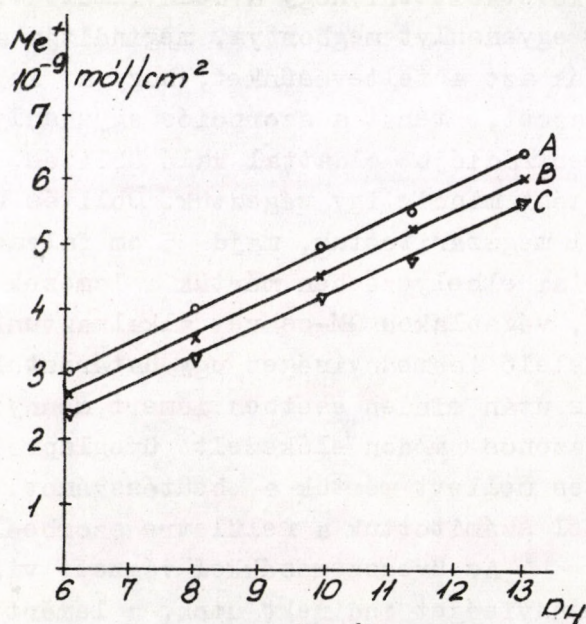


3. ábra. Tl^+ szorpciója üveglapon. Bemérítési idő 3 óra. Bemérítő oldat Tl^+ -koncentrációja $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l pH = 12,5. Öblítő oldat: A/ etilalkohol B/ a bemérítő oldattal azonos összetételű inaktív oldat

A vizsgálatokat ^{204}Tl , ^{134}Cs és ^{110}Ag izotópokkal végeztük. A vizsgálatok eredményeit a 3., 4. és 5. ábrán grafikusán mutatjuk be.



4. ábra
 Tl^+ , Cs^+ és Ag^+ szorpciója üveglapon



5. ábra
 Tl^+ , Cs^+ és Ag^+ szorpciója üvegszemcséken

77

Az oldat összetétele: A/ $2,5 \cdot 10^{-3}$ mól Tl^{+}/l és $100 \cdot 10^{-3}$ mól Na^{+}/l
B/ $2,5 \cdot 10^{-3}$ mól Cs^{+}/l és $100 \cdot 10^{-3}$ mól Na^{+}/l
C/ $2,5 \cdot 10^{-3}$ mól Ag^{+}/l és $100 \cdot 10^{-3}$ mól Na^{+}/l

Az eredményekből a következőket lehet megállapítani:

a/ Az üvegfelületre szorbeált ionok mennyisége kezdetben igen gyorsan növekszik, majd 1 - 2 óra alatt eléri a telítési értéket.

b/ A p_H növekedésével a szorbeált ionok mennyisége is növekszik.

c/ Idegen ionok koncentrációjának növekedése az oldatban a szorpció csökkenését eredményezi.

d/ Az üvegszemcsékkel végzett vizsgálatokban kapott szorpcióértékek kisebbek, mint az üveglapokkal végrehajtott mérések eredményei, ami a mérés-technikai különbségekre vezethető vissza.

e/ A kalcium- és az ólomüveg között számottevő eltérés sem a szorpció kapacitásban, sem a szorpció szelektivitásban nem adódott.

Összefoglalás

Kalcium- és ólomüveg felületén végbemenő ionszorpció folyamatokat vizsgáltunk ^{204}Tl , ^{134}Cs és ^{110}Ag izotópos nyomjelzéssel. Méréseink kiterjedtek a szorpció időbeli lefutására és p_H -függésére, valamint a szorpció befolyásoló egyéb tényezőkre, mint az idegen ionok koncentrációjának, az üveg minőségének vizsgálatára. Behatóan vizsgáltuk az üvegfelület előkezelésének a mérési eredményre gyakorolt befolyását. Vizsgálatainkat részben üveglapokkal, részben pedig üvegszemcsékkel végeztük. Előbbi esetben a szorpciót direkt módszerrel, a felületen megkötődött nyomjelző izotóp detektálása, az üvegszemcsék esetében pedig indirekt módszerrel, a folyadékfázisban visszamaradt aktivitás meghatározása útján mértük.

I r o d a l o m

1. Weyl, W.A., Glass Ind., 28, 231, 300, 349, 408 /1947/.
2. Hensley, J. W., Long, A. O. és Willard, J. E., Ind. Eng. Chem., 41, 1415 /1949/.
3. Sztarik, J.E. és Koszicín, A. V., Zs. neorg. himi, 2, 1171 /1957/.
4. Schönfeld, T. és Neumann, S., Monatsh. Chem., 85, 921 /1954/.

Érkezés: 1959. december 23.

ZÁRT ^{204}Tl β -SUGÁRFORRÁSOK ELŐÁLLÍTÁSA

Jász Árpád

A ^{204}Tl -mal készült β -preparátumokat vastagságmérő és regisztráló elektronikus készülékek sugárforrásaként főleg az iparban mind szélesebb körben alkalmazzák. A sorozatgyártásra előnyösnek bizonyult porkohászati és fóliahengerlési módszerek egyes darabok előállítására esetén a nagy befektetési költségek miatt nem alkalmazhatók. Ilyenkor az elektrokémiai módszerek kerülnek előtérbe.

Az irodalomban eddig közölt elektrolitikus eljárásokat nem találtuk alkalmasnak nagyobb méretű és aktivitású /30-50 mC/ sugárforrások készítésére részben azért, mert a Tl elektrolitikus kinyerésére, illetve tisztítására irányultak és így a fenti célra meg nem felelő bevonatot adnak /1/, részben pedig komplikált apparatív megoldásuk /2/, és az aktív elektrolízis biztonságos végrehajtása szempontjából kényelmetlen 80-100° -os elektrolit-hőmérsékletük miatt /3/. Ezért e célra az alábbi módszert dolgoztuk ki.

Az elektrolízishez plexilemezekből összeállított és hézagmentesen összeragasztott, a készitendő sugárforrás által meghatározott méretű, felül nyitott, egyenlőszáru háromszög alapra épített hasáb alakú edényt használtunk. A háromszög alapjának és a megfelelő hasáblap szélességének méretét a sugárforrás aktív anyagának hordozóját képező, kb. 1-2 mm vastagságú rézlemez szélessége szabta meg. Minthogy a rézlemez az elektrolízis alatt ezzel az oldallal párhuzamosan helyezkedik el, utóbbinak a mérete kb. 2 mm-rel nagyobb a rézlemezénél. Ezáltal biztosítva van az, hogy a rézlemez szorulás nélkül könnyen behelyezhető és kiemelhető legyen, ugyanakkor helyzete az anódhoz képest rögzítve van. Emellett azt is biztosítja az elrendezés, hogy a rézlemez hátoldalára legfeljebb nyomokban váljon le aktív anyag, ugyanis az áramvonalak alakulása és a legfeljebb néhány tized milliméter vastagságú folyadékfilm a Tl leválása szempontjából a hátoldalon igen kedvezőtlen körülményeket teremt, s ezáltal csaknem teljessé teszi a hasonló célból felvitt plexifilm védőhatását. A hasábnak az alapháromszög csucsától kiinduló élében helyeztük el a platinahuzal anódot. Az anódnak a rézlemez-katódtól való távolsága mintegy 50 mm. Az anód és katód közé egy kb. 1 mm vastag plexilemezből készített keverőt helyeztünk, melyet az elektrolízis alatt függőleges tengely körül percenként 100-150 fordulattal forgattunk. Az edény magasságát a

bevonandó rézlemez hosszánál 40-50 mm-rel nagyobbak vettük, hogy ezáltal az elektrolízis közben folyamatosan beadagolt aktiv oldat, valamint a gázfejlődés folytán a védőkolloidból képződő hab befogadására megfelelő teret biztosítsunk.

Az aktiv anyag leválasztása sárga-, vagy vörösréz lemezre történt. A lemez felső éléhez árambevezető drótot forrasztottunk, majd hátlapját és éleit szerves oldószernel végzett zsirtalanítás után kloroformos plexi-oldattal vontuk be. A bevonat kiszáradása után a lemez szabad felületét MgO péppel ismételten zsirtalanítottuk, és öblítés után áram alatt az elektrolizáló oldatba merítettük.

Az elektrolit oldatot a következőképpen készítettük. Az aktiv tallium fémet /fajlagos aktivitása 80-150 mC/g/ forralás közben oldottuk, 0,1 g Tl-ra 2 ml 60 %-os perklórsavat véve. Az oldást a sugárveszély és a szennyeződési veszély miatt plexi védőfal mögött végeztük úgy, hogy az oldáshoz használt kis Erlenmeyer lombikot óraüveggel lefedve, porcellántálba helyezett homokba állítva melegítettük. A melegítést óvatosan kell végezni, mert az oldat csaknem telített és nagy fajsúlyu lévén, túlmelegítés esetén fröcskölésre hajlamos. Jól tapadó, egyenletesen sima, kinövésektől mentes bevonat csak megfelelően hig, kis tallium koncentrációjú elektrolitból nyerhető. Ezért a feloldott talliumot nem egyszerre, hanem részletekben adagoltuk az elektrolitba. A $TlClO_4$ vízben igen jól oldódik /oldhatósága $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 20,5 g $TlClO_4$ /100 g víz/, meleg perklórsavban szintén, szobahőmérsékleten azonban oldhatósága csekély, a fenti körülmények között lehűléskor az oldatból mintegy 90 %-a kiválik. A perklórsavas oldat részletekben történő adagolása tehát igen kényelmetlen lenne, mert minden részlet hozzáadása előtt fel kellene melegíteni az oldatot, hogy a kivált kristályos talliumperklorát feloldódjék. A tekintélyes aktivitást és a többszöri felmelegítéssel járó szennyeződési lehetőséget figyelembe véve ez nem kívánatos. Ezért úgy jártunk el, hogy a fém-tallium teljes feloldódása után az oldatot kihűlésig állni hagytuk, ekkor a $TlClO_4$ -nek mintegy 90 %-a fehér kristályok alakjában kivált. Ezután a perklórsavas oldatot az elektrolizáló edénybe előre bemért, kb. felényi elektrolit-térfogatú vízbe dekantáltuk.

A perklórsavas oldatból visszamaradó kristályos $TlClO_4$ -ot 10-15 ml desztillált vízben oldottuk, és ezt az oldatot adagoltuk az elektrolízis folyamán egyenlő részletekben az elektrolitba. Ezután szemcsefinomítóként az elektrolitoldat 100 ml-ére 2 g fenolt, az anódos polarizáció csökkentésére pedig 10 - 20 ml meleg vízben előre feloldott és leszűrt 1 g peptont mértünk be az elektrolizáló edénybe, majd az elektrolitot a szükséges térfogatra feltöltöttük, és a keverőt néhány percre üzembe helyezve, az oldatot homogenizáltuk. Ezután az elektrolitba áram alatt behelyeztük a bevonandó lemezt, és az áramsűrűséget $1,7 - 2,0\text{ mA/cm}^2$ -re állítottuk be. A feszültség az adott körülmények közt 3,3-3,6 V-ra állt be. Az elektrolízis megkezdésétől számított 1 óra múlva az elektrolitoldathoz hozzáadtuk a vizes talliumperklorát oldat első részletét, míg a további részleteket ezt követően 20 perces időközökben adagoltuk be. Az egy-egy alkalommal bevitt tallium mennyiségét úgy választottuk meg, hogy az ne haladja meg a bevonandó felület 1 cm^2 -ére szá-

mitva a 0,25 mg-ot, tehát az elektrolit tallium-koncentrációja ne lépje túl a 200 mg/l értéket. Mint a tallium leválási diagrammjából /1. ábra/ megállapítható, ezuton közelítően állandó és nem túl nagy /100-200 mg/l-es/ tallium koncentrációt lehet tartani, és így az adott áram-sűrűség mellett 5 mg/cm²-et meg nem haladó réteg-vastagságig jól tapadó, egyenletes és sima bevonat érhető el. A talliumperklórát oldat utolsó részletének hozzáadása után még 1-1,5 óráig folytattuk az elektrolizist, így az aktív anyagnak 99,8-99,9%-át sikerült leválasztani.

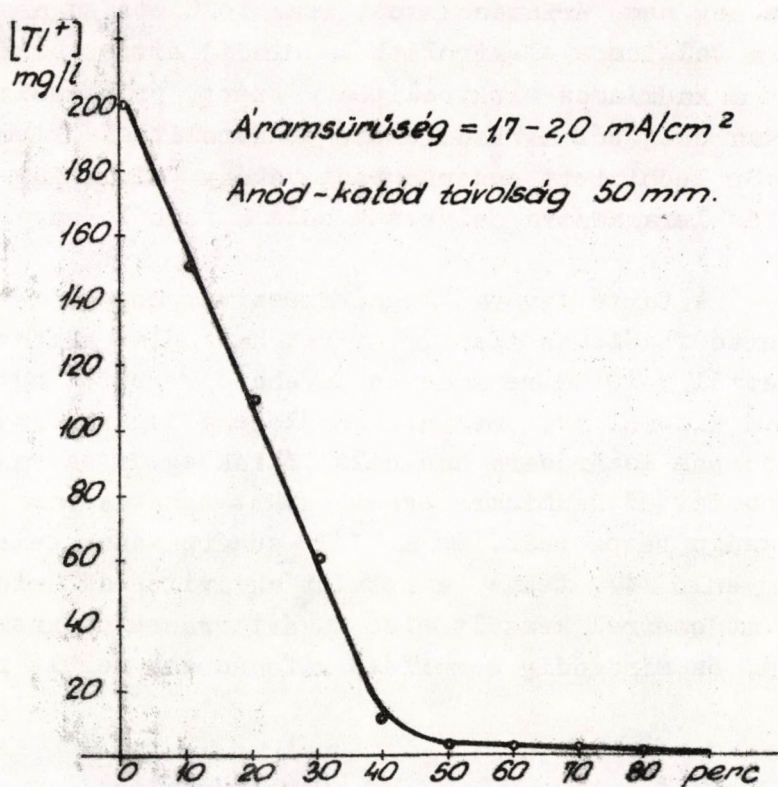
Mint hogy a fenti módon leválasztott tallium rendkívül hajlamos korrózióra, rögtön védőbevonattal kell ellátni. E célra igen alkalmas a kadmium, mely cianidos közegből ugyancsak elektrolitikus ut-

ton jól felvihető a talliumra. A tallium könnyen korrodálódik; az elektrolitból kivéve a levegőn nedves, különösen pedig savas állapotban, sőt áram-alatti öblítés esetén is már néhány másodperc alatt jelentékeny része visszaoldódik. Ezért öblíteni sem lehet a talliummal bevont lemezt, hanem a talliumos elektrolitból kivéve azonnal át kell helyezni áram alatt a talliumbevonat készítéséhez felhasználttal azonos kivitelű és méretű idénybe előre betöltött kadmiumozó elektrolitba.

A kadmium védőréteg leválasztására a következő elektrolitot alkalmaz-

tuk:	50 g/l	Cd(OH) ₂
	120 g/l	NaCN /vagy 160 g/l KCN/
	60 g/l	Na ₂ SO ₄ siccum
	5 g/l	törökvörösolaj.

Anódként platina, vagy akár vasdrót is alkalmazható. 17 mA/cm² áram-sűrűség mellett 28 - 30 percig választottuk le a kadmiumot. Ilyen körülmények között kb. 20 mikron, vagyis kb. 17 mg/cm² vastagságu kadmiumréteg vált le, ami korrozióvédő szempontból megfelelőnek bizonyult. Fényesítő adalékként a talliumnál pozitívabb normálpotenciálú fémiot /pl. Ni-t/ tartalmazó kadmiumozó elektrolitot használni nem szabad, mert az az aktív anyag visszaoldódását



1. ábra

eredményezheti. Hasonló okokból ügyelni kell arra is, hogy a tallium leválasztására szolgáló elektrolitba se kerülhessenek ilyen szennyezések.

A leirt munkamenetből következik, hogy a kadmiummal bevont sugárforrás még nem érintésbiztos, azaz felülete sugárszennyezett, mert a bevont lemez a talliumos elektrolitból mindig átvisz bizonyos mennyiségű aktív anyagot a kadmiumos elektrolitba. Ezért érintésbiztos zárt sugárforrás előállítására céljából a kadmiumozó elektrolitból kiemelt és desztillált vízzel többször leöblített sugárforrást vékony alumínium-, majd cellofán-fóliába zárva és leragasztva helyeztük bele a fémből, vagy a plexiből készített tartóba.

A tartó úgy van megszerkesztve, hogy a mechanikai és sugárvédelmet biztosító fedőlemez alatt, melyet használat közben eltávolítunk, a sugárzó felületről 5-10 mm-re könnyen levehető kerettel egy cserélhető alumínium-fólia van kifeszítve, melynek sérülése a sugárszennyezés lehetőségét jelzi. A sugárforrás lezárására használt fóliák együttes vastagsága mintegy 10 mg/cm^2 . A korrozóvédő kadmiumréteggel együtt tehát a talliumot közelítőleg 27 mg/cm^2 vastagságú réteg fedi. Ez a ^{204}Tl sugárzásának felezőrétegvastagságával éppen egyenlő /4/, tehát a felvitt aktivitásnak mintegy 50 %-a érvényesül. A leirt módszerrel készült első sugárforrások csaknem három éve vannak használatban, és mindeddig semmiféle kifogás sem merült fel ellenük.

Összefoglalás

Zárt ^{204}Tl béta-sugárforrások előállítására olyan eljárást dolgoztunk ki, mellyel elektrolitikus úton perklorátos közegből szobahőmérsékleten végzett elektrolizissal 5 mg/cm^2 vastagságig rézlemezekre sima, egyenletes, jól tapadó talliumbevonatok állíthatók elő. A talliumréteget ugyancsak elektrolitikus úton leválasztott kadmiumréteggel védjük meg a korróziótól. Az érintésbiztosítást alumínium és cellofán védőfóliába zárással érjük el. A védőrétegek összes vastagsága nem haladja meg a ^{204}Tl felezőrétegvastagságát miáltal a felvitt aktivitásnak mintegy 50 %-a hasznosítható.

I r o d a l o m

1. Brown, O.W. és McGlynn, A., Trans. Am. Electrochem. Soc., 53, 351 /1928/.
2. Van Cleve, E. és McDonough, F.D., Nucleonics, 12, 12, 53 /1954/.
3. Vormum, G. és Sarrach, D., Atompraxis, 4, 332 /1958/.
4. Carter, S.E. és Myerscough, I.C., Proceedings of the International Conference in Geneva on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol.14, p.85, United Nations, New York, 1956.

Érkezés: 1959. december 23.

URÁN NAGY ÉRZÉKENYSÉGŰ PAPIRKROMATOGRÁFIÁS MEGHATÁROZÁSA

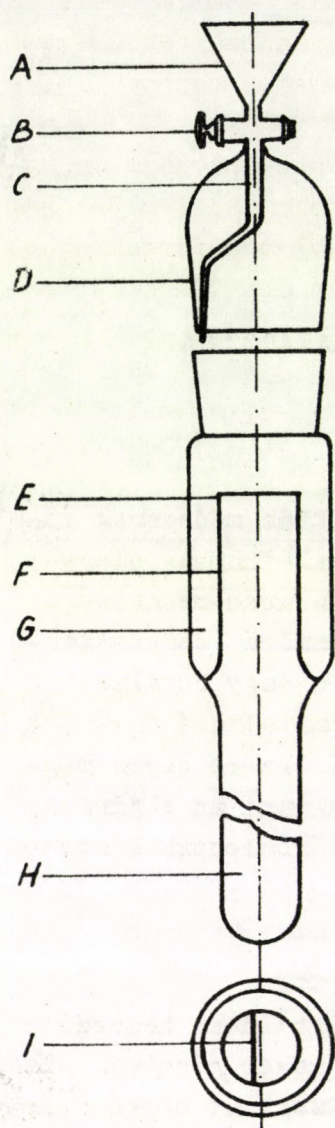
Palágyi Tivadar

Az urán meghatározására szolgáló papirkromatográfiás módszerek közül legegyszerűbb és legeredményesebb az éter, etanol és salétromsav elegyét használó módszer /1/ volt, de ezzel csak 5 gammánál nagyobb urán-mennyiséget lehetett vizsgálni. A meghatározás alsó határát 0,5 gammára csökkentetem különleges alakú papír és salétromsavas metiletiketron vagy butilacetát oldószer alkalmazásával /2/. 0,004 %-nál kevesebb uránt tartalmazó ásványok vagy ércek esetében azonban ez a módszer sem alkalmazható. Ezért olyan megoldást kerestem, amelynek segítségével tovább lehet finomítani az eljárást, az eredeti módszer előnyeinek /egyszerűség, gyorsaság, kísérő ionokkal szembeni érzéketlenség/ megtartása mellett.

Kísérleti eredmények

A papirkromatográfiás módszerek megbízhatóságát általában kedvezően befolyásolja, ha a futtatás előtt a papírt telítjük az oldószer gőzeivel. Ez azonban rendszerint nem valósítható meg anélkül, hogy a vizsgálat megkezdése előtt ki ne nyitnánk a kromatografáló edény fedelét, ami a már kialakult telítési egyensúly megbomlását, és ezzel az eredmények megbízhatóságának csökkenését eredményezi.

E megfontolás alapján olyan üvegedényt terveztünk, amely ezt a hátrányt kiküszöböli, és lehetővé teszi, hogy a kromatografáló papírt az oldószerbe történő merítés előtt telítsük az oldószer gőzeivel anélkül, hogy ezt követően a futtatás előtt szükség lenne az edény zárófedelének levételére. A berendezés egyaránt használható felszálló és leszálló technikával. Az első esetben a cső G részébe /1. l. ábra/, az utóbbi esetben pedig a cső H részének aljába öntünk néhány ml oldószert, amely az edény D csiszolattal illeszkedő zárófedelének ráhelyezése után telített gőzteret létesít. Ezután a papírcsikot az F cső felső E végén az átmérőnél valamivel kisebb hurmentén beforrasztott I üvegbotra függesztjük fel üvegekampó segítségével, vagy a papírcsik egyszerű visszahajtásával. A B csap zárt helyzete mellett a papírcsikot telítődni hagyjuk az oldószer gőzeivel, majd az A tölcserbe oldószert öntünk és a B csap nyitásával a C hajlított üvegcsövön keresztül a G vagy a H térbe betöltjük a futtatáshoz szükséges oldószert. A C



1. ábra

csövet annak megfelelően kell meghajlítani, hogy felszálló vagy leszálló technikával kívánunk-e dolgozni, vagyis hogy az edény H részébe, vagy pedig G terébe kívánunk-e oldószert betölteni. Előbbi esetben célszerű a C cső végét kapillárisá kihuzni olyan hosszúságban, hogy a kapillaris a H csőnek majdnem a végéig nyuljon, mert így elkerülhető, hogy az oldószert betöltésekor a felfüggesztett papírcsikra oldószert kerüljön. A cső H részének átmérője 30 mm; így a 20 mm szélességű papírcsik kényelmesen felfüggeszthető a csőben. Az üvegcső hosszát felső E végétől a H rész aljáig 30 cm-re választottam, de ez a szükséges papírhossznak megfelelően új edény készítése esetén tetszés szerint változtatható.

Vizsgálataimhoz az előző közleményben /2/ ismertetett, elkeskenyedő papírcsikokat használtam, melyeknek alsó és felső szélessége 20 mm, elkeskenyedő részük szélessége pedig 6 mm volt.

A vizsgálandó oldat felvitelét és szárítását ugyanugy végeztem, mint előző kísérleteim során. A kromatogramot azonban nem a futtatás után hívtam elő káliumhexacianoferrát-oldattal, hanem még a futtatás előtt kezeltem a papírt ezzel a reagenssel olyan módon hogy 0,05 ml oldatot cseppentettem a papírnak az alapvonalától 15 cm távolságra levő részére, majd ezt is megszáritottam. Megállapítottam, hogy a hexacianoferrát-koncentráció növelése

esetén jobban kiértékelhető foltokat kapok, ezért 20 % $K_4/Fe/CN/6$ -ot és 1 % Na_2SO_3 -at tartalmazó oldatot használtam erre a célra. Ezekben a kísérletekben is salétromsavas metiltilketon vagy butilacetát oldószert használtam Macherey 214 jelű papíron, 20 ± 1 °C hőmérsékleten.

A futtatást addig végeztem, amíg az oldószert-front 1 - 2 cm-rel túl nem haladt a káliumferrocianid-folton. Ehhez kb. 60 percre volt szükség. A módszer érzékenységét nemcsak azáltal növeltem, hogy a papírt előzőleg telítettem az oldószert gőzeivel, és az előhívó reagenst előre felvittem a papírra, hanem azzal is, hogy a futtatás után az átalakulatlan $K_4/Fe/CN/6$ -ot gyenge vízárammal kimostam a papírból. Így egyuttal eltávolítható a salétromsav szennyezései és a $K_4/Fe/CN/6$ közötti reakció következtében még p. a. HNO_3 alkalmazása esetén is majdnem mindig fellépő barnás, vízben oldható színeződés, ellentétben az UO_2 -ionok által létesített barna foltal, amelyet a vizes mosás nem befolyásol.

A papir megszáritása után az urán-folttal szinezett részt olvasztott paraffinba mártottam. Ez egyrészt meggátolja a papirban átalakulatlanul marad hexacianoferrátnak a levegővel való érintkezés hatására bekövetkező oxidálódását és elszineződését, másrészt áttetszővé teszi a papírt, ami a mennyiségi kiértékelést könnyíti meg.

Összehasonlítás céljára itt is olyan papírcsikokat használtam, amelyekre uránt növekvő mennyiségben tartalmazó oldatcseppeket vittem fel hasonló kísérleti körülmények között. Természetesen ezekből a papírcsikokból is kimostam futtatás után az előhívó reagenst, és ezeket is olvasztott paraffinba mártottam.

Az ismertetett módon a fél-kvantitatív kiértékelés kb. $\pm 20\%$ pontossággal végezhető, $0,05 \mu$ vagy ennél nagyobb urán+mennyiségek esetében. Ez annyit jelent, hogy a módszer segítségével $0,0004\%$ uránt tartalmazó ásvány vagy érc vizsgálata már pozitív eredménnyel elvégezhető.

Összefoglalás

Korábbi vizsgálati módszeremet tovább fejlesztve, $0,05 \mu$ vagy ennél nagyobb urán - mennyiségek fél-kvantitatív meghatározására alkalmas módszert és berendezést dolgoztam ki. A futtatásra használt oldószer és a meghatározás időtartama változatlan.

I r o d a l o m

1. G. Almássy és M. Vigvári, Acta Chim. Hung., 11, 1 /1957/
2. Palágyi T., KKKI Közl. 2. sz., p. 123 /1959/.

Érkezés: 1959. december 15.

RADIOAKTIV IZOTÓPOK FELHASZNÁLÁSA EZÜST-CINK AKKUMULÁTOROK TÁROLHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATÁRA

Palágyi Tivadar:

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

Az ezüst-cink akkumulátorokban végbemenő folyamatoknak izotópokkal végzett vizsgálatai során /1 - 2/ azt tapasztaltuk, hogy az üzemszüneti időszakokban árammal kisütött állapotban tárolt cellák több töltési - kisütési ciklust szolgáltatottak, mint az árammal feltöltött állapotban tárolt elemek. Ez a megfigyelésünk ellentmondott az irodalmi adatoknak /3 - 6/, amelyek szerint az üzembe helyezett ezüst-cink akkumulátorok tárolhatóságát a tárolási hőmérséklet, a cellákban levő elektrolit mennyisége, valamint a cellák lezárásának légmentessége befolyásolja, az árammal feltöltött vagy kisütött állapot azonban nem.

A kérdés eldöntésére, vagyis az árammal feltöltött vagy kisütött állapotban végzett tárolás hatásainak a tanulmányozására radioaktív nyomjelzős módszerrel végeztünk vizsgálatokat, és így adatokra tettünk szert azzal kapcsolatban is, hogy az egyes elektródok aktív anyagai tárolás közben milyen mértékben oldódnak.

Kísérleti rész

A kísérletekhez 10 Aó névleges kapacitású, saját készítésű 4 pozitív és 5 negatív elektródot tartalmazó cellákat használtunk. A pozitív elektródokat ezüstnitrát redukciójával előállított ezüstporból, a negatív elektródokat bázisos cinkkarbonát izzításával nyert cinkoxid porból préseltük, ezüsthuzal kivezetéssel.

A lemezeket 3 réteg cellofán szeparátorba burkoltuk, és a pozitív lemezek mindkét oldalára még egy-egy réteg hártypapírt is helyeztünk. Az így kapott elektródokat plexi lapokból összeragasztott műanyagházba építettük be, ami lehetővé tette, hogy az elemeket ciklizálás közben is fel tudjuk bontani, illetőleg az elektródokat vissza tudjuk építeni az egyik oldallap lefeszítése, ill. visszragasztása után.

Tárolási kísérleteinket szobahőmérsékleten végeztük, elektrolittal feltöltött és légmentesen elzárt cellákkal.

Mindegyik esetben csak egy jelzett elektródot építettünk be a cellába, mégpedig annak középső lemeze helyére, vagyis a ^{65}Zn izotóppal jelzett elektródokat a harmadik negatív lemez, a ^{110}Ag izotóppal jelzett pozitív elektródokat pedig a második pozitív lemez helyére építettük be.

Tárolási kísérleteink során mindvégig rendes beépítési módot alkalmaztunk, mert korábbi vizsgálataink azt bizonyították, hogy mind a laza, mind a túl szoros beépítés károsan befolyásolja a cellák élettartamát.

Módszerünk azon a feltevésen alapult, hogy a tárolás során oldatba jutott cink-, ill. ezüst-ionok utját nyomon lehet követni a nem jelzett elektródok felületére jutott radioaktív izotóp mennyiségének mérése alapján, és az árammal feltöltött, ill. kisütött állapotban tárolt cellák elektródjainak izotóppal való szennyeződéséből következtetni lehet arra, hogy melyik tárolási mód kedvezőbb. Amelyik cellában ugyanis a nem jelzett elektródok nagyobb mértékben szennyeződnek izotóppal, abban nagyobb az ellentétes polaritású elektródok rövidzárlatának veszélye, s ezért kisebb a cella várható élettartama. Eredményeinket élettartamvizsgálatokkal ellenőriztük.

^{65}Zn izotóppal végzett kísérletek

A ^{65}Zn izotópot elektrolizissal vittük fel a negatív elektródra. Minden egyes lemezre $10 \mu\text{C}$ aktivitásnak megfelelő izotópmennyiséget választottunk le. Az elektrolízis körülményei ugyanolyanok voltak, mint ^{65}Zn izotóppal végzett korábbi vizsgálataink /7/ során.

Az elektródokra felvitt izotóp aktivitását 50 ml térfogatú aktív oldatba merülő, előzetesen ^{65}Zn -re kalibrált GM-csővel mértük. A kísérletek közben, ill. végén felbontott cellák elektródjainak aktivitását hengeres GM-csővel határoztuk meg.

Az elektrolízis után az aktív elektródokat ismét cellofánba burkolva építettük be a cellák középső elektródjának helyére. Az elektródok beépítése után az elemfedeleket gumipánttal leszorítottuk, majd a fedél és az elemedény közötti rést méhviasszal öntöttük ki. Így az elemeket légmentesen lezártuk ugyan, de lehetőséget hagytunk a későbbi vizsgálatok során szükséges felbontásukhoz. A cellákat elektrolittal töltöttük fel, majd soros kapcsolással formálásnak vetettük alá olyan módon, hogy a hatodik töltésnél érték el névleges kapacitásuk 100 %-át. A formáló kisütéseket 1,5 ohm-os ellenállással végeztük, cellánként 1 V végfeszültségig.

A formált cellákat 3 töltési-kisütési ciklusnak vetettük alá. A töltést 0,65 A áramerősséggel 18 órán keresztül végeztük; így a betöltött árammennyiség megközelítőleg 11,7 Aó volt, és a töltési végfeszültség nem haladta meg cellánként a 2,0 V-ot. A kisütő ellenállás 0,5 ohm volt.

Összesen 16 cellát építettünk össze jelzett negatív elektróddal; ezek közül nyolcat árammal feltöltött, nyolcat pedig kisütött állapotban tároltunk. 2 - 2 cellát 1-hónapi, további 2 - 2 cellát pedig 2-hónapi, 3-hónapi, illetve 6-hónapi tárolás után bontottunk fel.

A cellák felbontását úgy végeztük, hogy az elemfedél leszerelése és az elektrolit kiöntése után a lapokból összeragasztott műanyagedény egyik

hosszanti oldallapját lefeszítettük a szomszédos lapokról. Az így szabaddá vált elektródokat könnyen ki tudtuk emelni az edényből, és a további ciklizálás céljából történő visszahelyezés sem ütközött nehézségbe.

A cellából kiemelt elektródokat szűrőpapírral a lehetőséghez képest szárazra töröltük, majd 1 réteg friss cellofánba burkoltuk. Az aktivitásokat úgy mértük, hogy a hengeres GM-csövet ráhelyeztük az elektród egyik, majd másik oldalára olyan helyzetbe, hogy a cső hossz tengelye párhuzamos legyen a lemez hosszanti középvonalával. A mérés után az aktív elektródról eltávolítottuk az utólag rátett cellofánréteget. Az elektródokat úgy helyeztük vissza az elemedénybe, hogy egymáshoz viszonyított sorrendjük és elhelyezésük változatlan maradjon. A leszerelt oldallapnak plexi-ragasztóval történő visszaerősítése után a cellákat friss elektrolittal töltöttük fel, és elkezdtük a cella élettartamának meghatározását célzó ciklizálást. A ciklizálás során alkalmazott töltési és kisütési feltételek ugyanolyanok voltak, mint a tárolás előtt végzett 3 töltési-kisütési ciklus alatt.

A tárolási idő eltelte után mértük a felbontott cellák nem jelzett elektródjainak aktivitását. E mérések alapján megállapítottuk, hogy az árammal feltöltött állapotban tárolt cellák jelzett elektródjához legközelebb levő negatív lemezek már 1-hónapi tárolás után is aktívá váltak, sőt az egyik cella egyik pozitív lemezén is észleltünk kisfoku aktivitást. A kisütött állapotban tárolt cellák közül csak az egyikben vált kismértékben aktívá egy negatív elektród. 2-hónapi tárolás után a feltöltve tárolt cellák közül az egyikben az összes, a másokban három jelzetlen negatív elektród szennyeződött izotóppal, és mindkét cellában kisfoku aktivitást mértünk a jelzett negatív elektróddal szomszédos két pozitív lemezen is. A kisütött állapotban tárolt cellák közül az egyikben az összes negatív és két pozitív, a másokban csak egyetlen negatív elektród mutatott aktivitást. 3-hónapi tárolás után az árammal feltöltött állapotban tárolt egyik cellában az összes, a másokban egy pozitív lemez kivételével az összes jelzetlen lemez aktívá vált. A kisütve tárolt elemekben három, ill. 1-ét negatív lemez és egy-egy pozitív lemez vált izotóppal szennyezetté. 6-hónapi tárolás után a feltöltött állapotban tárolt cellák közül az egyikben az összes lemez, a másokban az összes negatív és a jelzett elektróddal szomszédos két pozitív lemez szennyeződött izotóppal. A kisütött állapotban tárolt cellák közül az egyikben mind a négy jelzetlen negatív és a jelzett elektróddal szomszédos két pozitív lemezen, a másokban három negatív és egy pozitív lemezen mértünk aktivitást.

Mérési adataink azt mutatják, hogy a kisütött állapotban tárolt akkumulátorok jelzetlen elektródjai általában kisebb mértékben váltak izotóppal szennyezetté, mint az árammal feltöltött állapotban tárolt cellák elektródjai.

A kisütött állapotban tárolt cellák majdnem mindegyik esetben nagyobb számú töltési-kisütési ciklust szolgáltattak, mint a feltöltve tárolt cellák; az előbbi elemek élettartama 76 és 112, az utóbbiaké 53 és 91 ciklus között változott.

^{110}Ag izotóppal végzett kísérletek

A ^{110}Ag izotópot szintén elektrolizissal vittük fel az elektródra, amelyről előzőleg legöngyölítettük a cellofán burkolatot. Az elektrolizis körülményei ugyanolyanok voltak, mint ^{110}Ag izotóppal végzett korábbi vizsgálataink /8/ során. A leválasztott izotóp aktivitása $60 \mu\text{C}$ volt.

Az elektródokra felvitt izotóp aktivitását itt is 50 ml térfogatú aktiv oldatba merülő GM-csővel mértük. A tárolási próbák végén felbontott cellák elektródjainak aktivitását - hasonlóan a ^{65}Zn izotópos kísérletek során alkalmazott módszerhez - hengeres GM-csővel határoztuk meg.

Az elektródok beépítését, valamint az elemek lezárását, elektrolittal való feltöltését és formálását ugyanugy végeztük, mint a jelzett negatív elektródokkal beépített cellák esetében.

A formált cellákat 3 töltési-kisütési ciklusnak vetettük alá. A töltést $0,65 \text{ A}$ áramerősséggel 18 órán át, a kisütést $0,5 \text{ ohm}$ ellenálláson keresztül végeztük.

Jelzett pozitív elektróddal összesen szintén 16 cellát építettünk össze, amelyek közül nyolcat árammal feltöltött, nyolcat pedig kisütött állapotban tároltunk. 1-hónapi, 2-hónapi, 3-hónapi, ill. 6-hónapi tárolás után itt is 2-2 cellát bontottunk fel és vizsgáltunk.

A cellák felbontását és az elektródok aktivitásának mérését, majd az elektródok visszahelyezését és ciklizálását ugyanugy végeztük, mint a jelzett negatív elektróddal lefolytatott vizsgálatok során.

A felbontott cellák nem jelzett elektródjain mért aktivitás-értékek alapján megállapítottuk, hogy az árammal feltöltött állapotban tárolt cellákban a jelzett elektróddal szomszédos negatív lemezek 1-hónapi tárolás után kismértékben aktívává váltak. A kisütve tárolt két cella közül csak az egyikben tudtunk kimutatni aktivitást a negatív lemezen. 2-hónapi tárolás után az árammal feltöltve tárolt cellákban négy, ill. három negatív és egy-egy pozitív lemez szennyeződött izotóppal. A kisütve tárolt elemek közül az egyikben csak egy negatív lemezen, a másikban négy negatív és két pozitív lemezen mértünk aktivitást. A 3-hónapig feltöltve tárolt egyik elemben egy pozitív lemez kivételével az összes elektród, a másik elemben négy negatív és egy pozitív lemez mutatott aktivitást. A kisütve tárolt elemekben négy-négy negatív és egy-egy pozitív lemez vált aktívává. 6-havi tárolás után az árammal feltöltve tárolt elemek összesen jelzetlen elektródja, a kisütve tárolt egyik elemben pedig szintén az összes elektród, a másik elemben egy pozitív lemez kivételével az összes elektród vált izotóppal szennyezetté.

Ezekből az eredményekből az a következtetés vonható le, hogy a ^{110}Ag izotóppal jelzett elektróddal beépített cellákban tárolás közben elsősorban nem a pozitív, hanem a negatív lemezek szennyeződtek izotóppal.

A kisütve tárolt elemek jelzetlen elektródjai átlagosan nagyobb mértékben szennyeződtek izotóppal és nagyobb számú töltési-kisütési ciklust szolgáltatottak, mint az árammal feltöltve tárolt cellák; az előbbi elemek élettartama 59 és 97, az utóbbiaké 68 és 118 ciklus között változott.

Következtetések

Az ismertetett kísérletek azt bizonyítják, hogy a ^{65}Zn izotóppal jelzett negatív elektróddal, ill. ^{110}Ag izotóppal jelzett pozitív elektróddal beépített cellák tárolása során mind a pozitív, mind a negatív elektród aktív anyaga oldódik bizonyos mértékig, és az oldatba jutott ezüst-, illetve cink-ionok eljutnak az ellentétes polaritású elektródokra.

Az árammal feltöltött állapotban tárolt cellák nem jelzett elektródjai tárolás közben átlagosan nagyobb mértékben szennyeződtek izotóppal, és a tárolási próba után kevesebb töltési-kisütési ciklust szolgáltattak, mint a kisütött állapotban tárolt cellák.

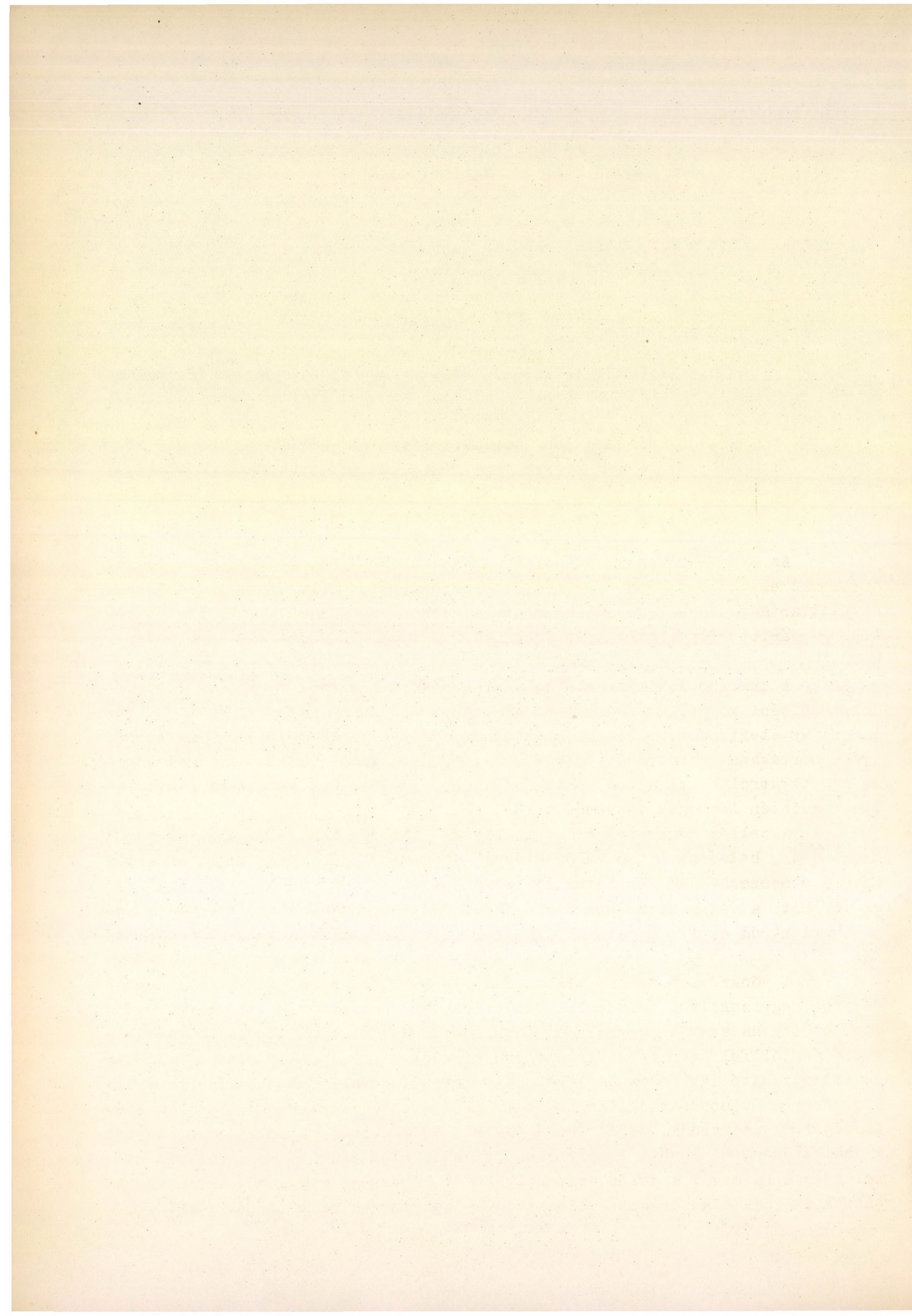
Ezek az eredmények arra engednek következtetni, hogy az árammal kisütött állapotban végzett tárolás kedvezőbb, mint az árammal feltöltött állapotban végzett tárolás. Utóbbi esetben ugyanis nagyobb mértékű az elektródok aktív anyagának oldódása, ill. az ellentétes polaritású lemezekre történő elvándorlása, s ennek következtében nagyobb az elektródok közötti rövidzárlat veszélye.

Összefoglalás

Radioaktív nyomjelző módszerrel vizsgáltuk az ezüst-cink akkumulátorok tárolása közben végbemenő folyamatokat. Megállapítottuk, hogy az árammal feltöltött állapotban tárolt elemek lemezei nagyobb mértékben szennyeződnek az ellentétes polaritású elektródokról származó ionokkal, mint a kisütve tárolt cellák elektródjai. Ebből az a következtetés vonható le, hogy ezeket az akkumulátorokat árammal kisütött állapotban célszerű tárolni.

I r o d a l o m

1. Palágyi, T., KKKI Közl. No. 3., p. 87 /1959/
2. Palágyi, T., J. Electrochem. Soc., 106, 846 /1959/.
3. Silberkraft Leichtakkumulatoren GmbH., Gebrauchsanweisung für Silber-Zink Akkumulatoren, Idstein, 1955.
4. Andyar Co., Un progres fondamental dans la technique des accumulateurs, Neuilly-Sur-Seine, 1953.
5. Eidensohn, S., J. Electrochem. Soc., 99, 252 C /1952/
6. Bieber, H.H. Bruins, P. F. és Gregor, H. P., Ind. Eng. Chem., 50, 1273 /1958/.
7. Palágyi, T., "Ezüst-cink akkumulátorok vizsgálata ^{65}Zn izotóppal", megjelenés alatt.
8. Palágyi, T., "Ezüst-cink akkumulátorok vizsgálata ^{110}Ag izotóppal", megjelenés alatt.



EZÜST-CINK AKKUMULÁTOROK TANULMÁNYOZÁSA RADIOAKTIV IZOTÓPOKKAL

I. RÉSZ
VIZSGÁLATOK ^{65}Zn IZOTÓPPAL

Palágyi Tivadar

MPA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

BEVEZETÉS

Az ezüst-cink akkumulátorok szélesebb körű felhasználását túlságosan rövid élettartamuk ma még sok esetben gátolja, ill. költségessé teszi. Az élettartamra vonatkozó adatok meglehetősen ellentmondók /1, 2, 3/: a jelenleg gyártott ilyen cellák átlagos élettartama 120 - 150 ciklusra becsülhető.

A cellákból kinyerhető töltési-kisütési ciklusok számát az elektródok beépítési módja, a szeparátor, az elektrolit mennyisége, az üzemmód, valamint az elektrolit, ill. az elektródok adalékanyagai befolyásolják legnagyobb mértékben. A töltési végfeszültségre, a maximális kisütő áramerősségre és az elektrolit szintjére vonatkozó kezelési előírások betartása természetesen szintén lényeges tényező.

A cellák tönkremenetelét az esetek többségében a negatív elektród okozza /4/, belső zárlatok előidézése, dezaktiválódás, vagy pedig az aktiv massa elmorzsolódása és lehullása következtében. A működőképesség romlását előidézheti a szeparátor szigetelőképességének megszűnése is, továbbá a pozitív elektród aktiv anyagának oldódása és elvándorlása a negatív elektródhoz.

A tönkrement cellák felbontása és az elektródok, valamint a szeparátorok megvizsgálása révén fel lehet deríteni a kapacitás leromlását előidéző hibát, ha azt a szeparátor tönkremenetele, vagy rövidzárlatot eredményező és jól felismerhető tükrisztályok képződése okozta. Sok esetben azonban nem állapítható így meg a baj oka. Egy másik, körülményesebb módszer abban áll, hogy a felbontott cellának azt az alkotórészét, amelyre mint a hiba előidézőjére gyanakszunk, újjal cseréljük ki, és a többi, változatlanul hagyott elemalkotórészszel együtt ismét beépítjük az elemedénybe. Ha a további üzemeltetés alkalmával a cella áramszoigáltató képessége megjavul, akkor megtaláltuk a hibás alkotórészt; ellenkező esetben tovább kell próbálkozní.

Munkánknak az volt a célja, hogy egyrészt megvizsgáljuk az ezüst-cink akkumulátor negatív elektródjának reverzibilitását, ill. az azt befolyásoló tényezőket ^{65}Zn izotóp segítségével, másrészt hogy olyan módszert dolgozzunk ki, amellyel a cellák tönkremenetelét előidéző ok egyértelműen megállapítható olyan esetekben is, amikor ez a szokásos módszerekkel nem lehetséges.

Kísérleti rész

Vizsgálati módszer

Kísérleteinket a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Intézetében készített, 10 Aó névleges kapacitású cellákkal folytattuk le, amelyek 4 pozitív és 5 negatív, az elemedény hosszabb alapélével párhuzamosan beépített és cellofán szeparátorba burkolt elektródot tartalmaztak. A pozitív lemezek ezüstporból, a negatív lemezek pedig cinkoxid-porból való préseléssel készültek, ezüsthuzal kivezetéssel.

Az elektródokat plexi lapokból összeragasztott műanyagházba építettük be. Ez lehetővé tette, hogy ciklizálás közben is fel tudjuk bontani az elemeket, ill. vissza tudjuk építeni az elektródokat az egyik oldallap lefeosztése, ill. visszaragasztása útján.

Az alkalmazott módszer azon a feltevésen alapult, hogy egyrészt a negatív elektródra felvitt ^{65}Zn izotóp révén követni lehet a kisütési reakció során oldatba jutott cink ionok útját, másrészt radioaktív ionoknak az ezüst elektród felületén történő kimutatása által meg lehet állapítani, hogy a cella tönkremenetelében közrejátsszottak-e a pozitív elektródhoz eljutott cink-ionok.

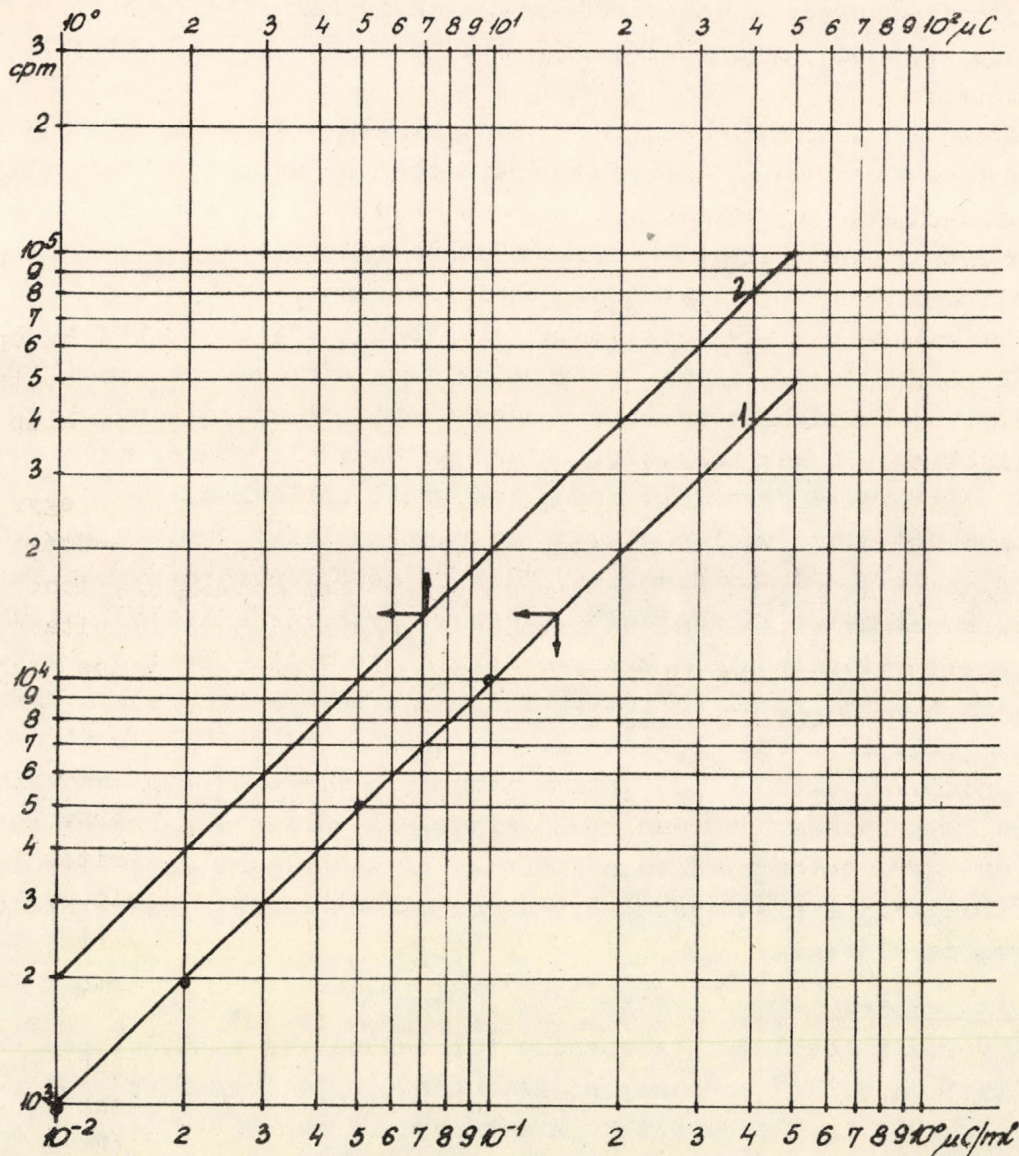
Az izotóp felvitele az elektródra

A ^{65}Zn izotópot elektrolizissal vittük fel az elektródra. A cellák cinkporból préselt elektródjai az elektrolizáló oldatba való merítés hatására eltöredeztek. Ezért kezdetben cellofán szeparátorba burkolt elektródra választottuk le a cinket. A cellofán a leválasztást nem zavarta, de elég nagy mennyiségű elektrolitot és ezzel együtt radioaktív iont tartott megkötvé, amelyek vizes öblítéssel nem voltak eltávolíthatók, és így a kísérletek kiértékelhetőségét hátrányosan befolyásolták volna. Ezért további kísérleteink során cellofán burkolat nélküli elektródokra választottuk le a cink izotópot, és olyan cellákat használtunk, amelyeknek negatív elektródjai bázis cinkkarbonát iztitása útján előállított cinkoxid porból készültek; ezek az elektródok ugyanis hosszabb időre is bemeríthetők az elektrolizáló oldatba anélkül, hogy megrepedezésüktől vagy széttöredezésüktől kellene tartani.

Az elektrolizist mindegyik esetben 50 ml 0,5 $\mu\text{C}/\text{ml}$ fajlagos aktivitású oldatban végeztük, amely literenként 13,6 g cink-kloridot, 26 g ammóniumkloridot és 10 g bórsavat tartalmazott. Platina anódot, és a cellaedényhez hasonló alakú és méretű műanyag elektrolizáló edényt használtunk. Az áramsűrűség 0,167 A/dm², az elektródok távolsága 2 cm, a katód felülete 60 cm² volt.

A cink elektródot áram alatt helyeztük be az elektrólizáló oldatba, ill. vettük ki abból. Az elektrólizist addig folytattuk, amíg a leválasztott ^{65}Zn izotóp aktivitása el nem érte a $10 \mu\text{C}$ -t. Ehhez megközelítőleg $0,13 \text{ g}$ cink leválasztására, ill. 64 perc időtartamra volt szükség. Elektrólizis után az elektródokat desztillált vízzel leöblítettük.

Az elektródokra felvitt izotóp aktivitását olyan módon ellenőriztük, hogy plexi edényben elhelyezett, 50 ml térfogatu aktiv oldatba merülő,



1. ábra

50 ml térfogatu oldatba merülő GM-cső kalibrációs görbéi ^{65}Zn izotópra előzetesen ^{65}Zn -re kalibrált GM-csővel mértük az elektrólizáló oldat aktivitását elektrólizis előtt, ill. után, és a két beütésszám háttérrel korrigált különbségét a kalibrációs görbe /1. ábra/ alapján átszámítottuk μC aktivitásra. A számlálásokat 1000 -es alóosztásu scalerrel végeztük. Az öblítő oldat a háttér levonása után átlagosan $50 - 100 \text{ cpm}$ -et adott, ami az oldatból az elektródra felvitt, $20\,000 \text{ cpm}$ nagyságrendű beütésszámnak megfelelő aktivitások mellett elhanyagolható volt.

A felvitt izotóp mennyiségét, ill. az elektródok aktivitását az elektrolizáló oldat aktivitás-változásának mérése mellett az elektródon hengeres GM-csővel, az izotópnak az elektród felületén való eloszlását pedig radioautografiás módszerrel ellenőriztük. Ugyancsak ezt a két módszert alkalmaztuk a kísérletek közben, ill. végén felbontott cellák elektródjai aktivitásának a mérésére is.

A cellák üzembehelyezése

Az elektrolízis után a cink elektródokat ismét cellofánba burkoltuk és így építettük őket be a cellák középső, vagyis harmadik negatív elektródjának helyére. Minden egyes kísérleti cella csak egy jelzett negatív elektródot tartalmazott.

Háromféle elektród-beépítési módot alkalmaztunk. Hat kísérleti cella elektródjait a rendesnél nagyobb méretű edénybe helyeztük be; ezekben az elektrolit mennyisége a szokásosnál nagyobb volt, és az elektródok lazábban helyezkedtek el. További nyolc kísérleti cella edényébe egy olyan műanyaglemez is behelyeztünk az elektródok beépítése előtt, amelynek mérete azonos volt egy elektróddal; így ezekben a cellákban az elektrolit mennyisége a szokásosnál kisebb volt, és az elektródok igen szorosan helyezkedtek el. A fennmaradó hat cella elektródjainak rendes beépítési módját nem változtattuk meg. A kísérletek során folytatott vizsgálatokat lehetőség szerint mindig egyidejűleg végeztük a háromféle módon beépített cellákkal.

Az elektródok beépítése után az elemfedeleket gumipánttal leszorítottuk, majd a fedél és az elemedény közötti rést körben méhviasszal öntöttük ki. Így az elemeket légmentesen lezártuk ugyan, de a későbbi vizsgálatok során szükséges felbontásuk is könnyen megoldható volt. Ezután a cellákat a szokásos úton elektrolittal töltöttük fel, majd sorosan kapcsolva formálásnak vetettük alá. Az első töltést 20 óra hosszat végeztük 250 mA áramerősséggel. A további töltések időtartama azonos volt, de a betöltött árammennyiséget az áramerősség növelése révén mindegyik töltés alkalmával 10 %-kal növeltük, és így a hatodik töltésnél értük el a névleges kapacitás 100%-át. A formálás folyamán a kisütéseket 1,5 ohmos ellenállással végeztük, cellánként 1 V végfeszültségig.

A cellák ciklizálása

A formált cellákat sorozatos töltéseknek és kisütéseknek vetettük alá. A töltést a cellák sorbakapcsolása után 0,65 A áramerősséggel végeztük 18 órán keresztül; így a betöltött árammennyiség megközelítőleg 12 Aó volt, és a töltési végfeszültség nem haladta meg cellánként a 2,0 V-ot. A kisütéseket cellánként külön-külön végeztük 0,5 ohmos ellenálláson keresztül, 1,0 V végfeszültségig. Így egy ciklus időtartama 1 nap volt. Minden tizedik ciklus után mérőkisütést végeztünk 1,5 ohmos ellenállással, szintén 1 V cellánkénti végfeszültségig.

Az egyes cellákat akkor tekintettük tönkrementnek, amikor áramfelvevőképességük megszűnt, ill. amikor a mérőkisütések alkalmával leadott árammennyiség a névleges kapacitás 80 %-a alá csökkent.

Kísérleti eredmények

A lazán és a rendes módon beépített cellákból hármát-hármát felbontottunk az első 20 ciklus után, majd az elektródok megvizsgálása és visszaépítése után folytattuk a ciklizálást. Minden további 20 ciklust követően megismételtük a cellák felbontását és megvizsgálását. A cellák felbontását úgy végeztük, hogy az elemfedél leszerelése és az elektrolit kiöntése után a lapokból összeragasztott műanyag edény egyik hosszanti oldallapját lefesztettük a szomszédos lapokról. Az így szabaddá vált elektródokat könnyen ki tudtuk emelni az edényből, és a további ciklizálás céljából történő visszahelyezés sem ütközött nehézségbe. A szoros beépítésű celláknál más módszert alkalmaztunk, mert ezeknek elektródjait nem tudtuk visszaépíteni.

A ciklizálás közben felbontott cellák elektródjait szűrőpapírral a lehetőséghez képest szárazra töröltük, majd eredeti szeparátor rétegüket érintetlenül hagyva, egy réteg friss cellofánba burkoltuk őket. Aktivitásukat úgy mértük, hogy a hengeres GM-csővet ráhelyeztük az elektród egyik, majd másik oldalára olyan helyzetben, hogy a cső hossz tengelye párhuzamos legyen a lemez hosszanti középvonalával. A mérés után az elektródról eltávolítottuk az utólag rátett cellofánréteget, majd az elektródokat úgy helyeztük vissza az edénybe, hogy egymáshoz viszonyított sorrendjük és elhelyezésük változatlan maradjon. A leszerelt oldallapoknak plexi-ragasztóval végzett visszaerősítése után a cellákat friss elektrolittal töltöttük fel, és tovább folytattuk a ciklizálást.

A tönkrement cellák elektródjainak aktivitását nemcsak hengeres GM-csővel, hanem radioautográfiásan is ellenőriztük. Erre a célra Agfa Texo-S filmet használtunk. A jól kiértékelhető feketedéshez szükséges expozíciós idő a frissen leválasztott ^{65}Zn izotópos elektródok esetében 1 - 2 óra, a tönkrement cellák izotóppal szennyeződött pozitív elektródjainak esetében pedig 10 - 12 nap volt.

Az első 20 ciklus után a lazán beépített cellák egyikének a jelzett cink elektród melletti két pozitív és összes negatív elektródján, valamint a másik két cella negatív elektródjain kimutatható volt kisfokú radioaktív szennyezés. 40 ciklus után az első cellában már valamennyi pozitív elektród szennyezett volt izotóppal, és a két másik cellában is kimutatható volt radioaktív ionok jelenléte a jelzett negatív elektród melletti két pozitív, valamint az összes negatív lemezen. A 60. ciklust a három cella közül csak kettő érte meg; a harmadik - amely azonos volt a pozitív elektródon első ízben szennyezést mutató cellával - az 52. töltés alkalmával már nem vett fel áramot belső rövidzárlat következtében, amelyet cink-kristályoknak a pozitív elektródig való átnövése okozott. A másik két cellában szintén erős volt a cinkszivacs képződés, és egyik cella sem érte meg a 80. ciklust; mindkettőben jelentős mennyiségű ^{65}Zn ionnal szennyeződtek a pozitív elektródok. A ciklizálás közben fel nem bontott, szintén lazán beépített többi három cella közül egynek az élettartama sem érte el a száz ciklust. Valamennyiben az összes elektród mutatott aktivitást, és a tönkremenetelt részben cink-kristályok átnövése, részben pedig a negatív lemezek anyagának elmorzsolódása okozta.

A lazán beépített cellákkal végzett mérések eredményeit az 1. táblázatban mutatjuk be, és egyuttal feltüntetjük az egyes cellák élettartamát is.

1. táblázat

^{65}Zn izotóppal jelzett negatív elektróddal α / lazán beépített cellákban a nem jelzett elektródok szennyeződése izotóppal a ciklusszám függvényében

A cella sor-száma	A mérés időpontja	Háttérrel korrigált érték a							
		1.	3.	7.	9.	2.	4.	6.	8.
		negatív				pozitív			
		elektródon mr/h α							
1.	20 ciklus után	0,06	0,10	0,12	0,05	-	0,04	0,05	-
	40 " "	0,10	0,15	0,18	0,08	0,02	0,07	0,06	0,04
	52 " "	0,12	0,30	0,25	0,10	0,04	0,12	0,10	0,05
2.	20 ciklus után	0,02	0,08	0,05	0,02	-	-	-	-
	40 " "	0,05	0,12	0,08	0,04	-	0,04	0,03	-
	60 " "	0,08	0,18	0,15	0,08	0,02	0,08	0,05	0,01
	70 " "	0,12	0,25	0,18	0,15	0,03	0,10	0,08	0,02
3.	20 ciklus után	0,01	0,06	0,04	0,02	-	-	-	-
	40 " "	0,04	0,12	0,06	0,03	-	0,03	0,02	-
	60 " "	0,08	0,18	0,12	0,08	0,01	0,04	0,02	-
	76 " "	0,15	0,22	0,20	0,12	0,02	0,08	0,06	0,02
4.	74 " "	0,15	0,20	0,25	0,15	0,04	0,08	0,12	0,04
5.	87 " "	0,10	0,15	0,20	0,12	0,01	0,08	0,06	0,04
6.	93 " "	0,20	0,25	0,35	0,25	0,04	0,06	0,15	0,06

α /Az összes cellában az 5-ös számú elektród jelzett

α Milliröntgen per óra

A rendszeren beépített elektródokkal rendelkező cellák közül kettő - ben a 60. ciklus után, a harmadikban pedig a 80. ciklus után lehetett radioaktív szennyezést kimutatni a jelzett cink elektróddal szomszédos két pozitív elektród felületén. A negatív elektródok 40, ill. 60 ciklus után már kimutatható mértékben radioaktívok voltak az első két, ill. a harmadik felbontott cellában. Tönkremenetel után az első két cella valamennyi pozitív lemeze szennyezve volt izotóppal, míg a leghosszabb élettartamu /102 ciklus/ harmadik felbontott cellában csak az egyik szélső pozitív elektródra jutott kimutatható mennyiségű ^{65}Zn izotóp. Ezeknek a celláknak a tönkremenetelét is cink-kristályoknak a pozitív elektródig való átnövése és így belső rövidzárlat okozta. A három közül a leghosszabb élettartamu cella pozitív lemezeinek szeparátora nemcsak erősen megfeketedett, hanem egyes helyeken már szét is

foszlott. A ciklizálás közben fel nem bontott cellák tönkremenetele után mindháromban az összes elektródon volt kimutatható aktivitás. A rendszeren beépített cellákkal kapcsolatban nyert eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

^{65}Zn izotóppal jelzett negatív elektróddal^x rendszeren beépített cellákban a nem jelzett elektródok szennyeződése izotóppal a ciklusszám függvényében

A cella scr- száma	A mérés időpontja	Háttérrel korrigált érték a							
		1.	3.	7.	9.	2.	4.	6.	8.
		negatív				pozitív			
		elektródon mr/h ^x							
7.	20. ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-
	40. " "	0,02	0,08	0,06	0,03	-	-	-	-
	60. " "	0,04	0,12	0,08	0,04	-	0,03	0,02	-
	80. " "	0,05	0,20	0,12	0,05	0,02	0,04	0,04	0,01
	86. " "	0,06	0,25	0,12	0,05	0,03	0,08	0,04	0,01
8.	20. ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-
	40. " "	0,01	0,04	0,06	0,03	-	-	-	-
	60. " "	0,06	0,08	0,14	0,08	-	0,01	0,02	-
	80. " "	0,15	0,15	0,25	0,15	-	0,02	0,04	0,01
	94. " "	0,20	0,25	0,35	0,22	0,02	0,03	0,12	0,02
9.	20. " "	-	-	-	-	-	-	-	-
	40. " "	-	-	-	-	-	-	-	-
	60. " "	0,03	0,06	0,05	0,02	-	-	-	-
	80. " "	0,08	0,15	0,15	0,10	-	0,02	0,02	-
	100. " "	0,18	0,25	0,25	0,15	-	0,04	0,03	-
	102. " "	0,20	0,25	0,30	0,15	-	0,05	0,10	0,04
10.	104. " "	0,15	0,25	0,35	0,30	-	0,08	0,12	0,04
11.	118. " "	0,15	0,20	0,30	0,30	0,02	0,04	0,06	0,02
12.	138. " "	0,20	0,25	0,30	0,15	0,02	0,05	0,08	0,04

x/ Az összes cellában az 5-ös számú elektród jelzett

*/ Milliröntgen per óra

Elővizsgálataink alapján a szoros beépítésű cellák esetében előre számoltunk azzal, hogy egyrészt kisebb mértékű lesz a cink ionok vándorlása, másrészt, hogy az elektródokat vizsgálat után nem fogjuk tudni visszaépíteni annak veszélye nélkül, hogy az elemedény a belső nyomás hatására szét ne repedjen. Ezért csak a 40. ciklus után bontottunk fel és vizsgáltunk meg egy cellát, és minden további 20 ciklus után újabb egy-egy cellát. A jelzett negatív elektród melletti pozitív lemezekben csak a 80. ciklus után volt kimu-

tatható kismértékű radioaktív szennyezés, bár a jelzett elektródhoz legközelebb levő két negatív lemezen a 40. ciklus után már ki tudtuk mutatni ^{65}Zn izotóp jelenlétét. A 100., ill. 120. ciklus után felbontott egy-egy cella összes elektródja aktívnek bizonyult, és a pozitív lemezeken is ki tudtunk mutatni kismértékű aktivitást. A fennmaradó 3 cella közül az elsőben az összes negatív és a jelzett cinklemez melletti egyik pozitív elektród, a másodikban és a harmadikban pedig az összes elektród radioaktív volt. Ezeknek a celláknak a tönkremenetelét a szeparátor szemmel látható szétmállása és így szigetelőképességének megszűnése okozta. A 18. és 19. szorszámú cellában-ezüst tükrisztályokat is láttunk az elektródok felületén. Szoros beépítései cellákkal végzett vizsgálataink eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

^{65}Zn izotóppal jelzett negatív elektróddal^x szorosan beépített cellákban a nem jelzett elektródok szennyeződése izotóppal a ciklusszám függvényében

A cella sor-száma	A mérés időpontja	Háttérrel korrigált érték a											
		1.	3.	7.	9.	2.	4.	6.	8				
		negatív					pozitív						
		elektródon mr/h ^z											
13.	40. ciklus után	-	0,05	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.	60. " "	0,08	0,15	0,20	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
15.	80. " "	0,20	0,25	0,15	0,10	-	0,02	0,05	-	-	-	-	-
16.	100. " "	0,25	0,35	0,25	0,20	0,01	0,06	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,02
17.	120. " "	0,10	0,20	0,15	0,10	0,02	0,10	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,02
18.	124. " "	0,20	0,30	0,30	0,20	0,04	0,08	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,02
19.	135. " "	0,25	0,30	0,25	0,15	0,06	0,12	0,06	0,02	0,05	0,04	0,02	0,02
20.	143. " "	0,20	0,25	0,15	0,10	0,04	0,10	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,02

x/ Az összes cellában az 5-ös számú elektród jelzett

z/ Milliröntgen per óra

Következtetések

Az ismerttetett kísérletek eredményeiből kitűnik, hogy a jelzett negatív elektróddal különböző módon beépített cellák pozitív elektródjaira és nem jelzett negatív elektródjaira jutott ^{65}Zn izotóp mérése alapján lehetőség van az oldódott cink ionok utjának követésére, valamint a cellák tönkremenetelét előidéző ok megállapítására.

A ^{65}Zn ionok a ciklizálás során mindegyik cellában eljutottak a jelzett cinklemezhez legközelebb levő két negatív elektródra, sőt - egy cel-

lát kivéve - a két szélső negatív elektródra is. A jelzett elektród mellett két pozitív lemez majdnem mindegyik cellában szennyeződött izotóppal, de a külső ezüst elektródokra is sok cellában eljutottak radioaktív ionok. A szorosan beépített cellákban a pozitív elektródok kisebb mértékben szennyeződtek cink ionokkal, mint a lazán beépített cellákban; ez azt bizonyítja hogy a negatív elektród reverzibilitása szempontjából célszerű a cellák elektródjait szorosan, kevés elektrolittal beépíteni, mert így kisebb mértékű a cink ionok elvándorlása, ill. cink tükrisztályok keletkezése. A laza beépítésű cellák tönkremenetelét rendszerint a negatív elektród aktív anyagának elmorzsolódása és rövidzárlatot előidéző cink tükrisztályok képződése okozta. A szorosan beépített cellák működőképességének megszűnését az esetek többségében a szeparátor tönkremenetele, ill. a pozitív elektród ezüstoxidjának oldódása, a negatív elektródhoz való eljutása és azon bekövetkező redukciója útján képződő ezüsttük által okozott rövidzárlat idézte elő. Ezzel a kérdéssel kapcsolatban folyamatban levő, ¹¹⁰Ag izotóppal végzett ciklizálási vizsgálataink eredményeiről egy későbbi közleményben fogunk beszámolni.

Összefoglalás

Ezüst-cink akkumulátorok negatív elektródjára elektrolizissal ⁶⁵Zn izotópot vittünk fel, és az így jelzett elektródokat cellákba építettük be. Vizsgáltuk a beépítés módjának a negatív elektród reverzibilitására gyakorolt hatását, és az oldatba jutott cink ionok útját a ⁶⁵Zn ionok segítségével követtük. Megállapítottuk, hogy a lazán beépített cellák tönkremenetelét a negatív elektród szétmorzsolódása mellett rendszerint rövidzárlatot előidéző cink tükrisztályok képződése okozza.

I r o d a l o m

1. Eidensohn, S., J. Electrochem. Soc., 99, 252 C /1952/.
2. Kiss, L. és Zöld, E., M. Kém. F., 64, 17 /1958/
3. Bieber, H. H., Bruins, P. F. és Gregor, H. T., Ind. Eng. Chem., 50, 1273 /1958/
4. Zöld, E. és Kiss, L., M. Kém. F., 63, 334 /1957/

Érkezés: 1959. XII. 30.

EZÜST-CINK AKKUMULÁTOROK TANULMÁNYOZÁSA RADIOAKTIV-IZOTÓPOKKAL

II. RÉSZ

VIZSGÁLATOK ^{110}Ag IZOTÓPPAL

Palágyi Tivadar

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

BEVEZETÉS

Ismeretes, hogy az ezüst-cink akkumulátorok működőképességének romlását - a negatív elektród által okozott hibákon kívül - előidézheti a pozitív elektród aktív anyagának oldódása és a negatív elektródhoz való elvándorlása, valamint a szeparátor szigetelőképességének megszűnése is. /1,2/. Az utóbbi esetben a cella felbontása és a szeparátorok megvizsgálása révén felderíthető ugyan a cella tönkremenetelét előidéző hiba, a pozitív elektródról oldatba jutott ionok nyomkövetésére, illetőleg a negatív elektródra jutott, nyomnyi mennyiségű ezüst ionok kimutatására azonban radioaktív nyomjelző módszerre van szükség.

Korábban már megtárgyaltuk /3, 4, 5/ ^{65}Zn izotóp felhasználását az ezüst-cink akkumulátor negatív elektródja reverzibilitásának vizsgálatára, illetőleg a cellák tönkremenetelét előidéző okok felderítésére. Ebben a dolgozatban ^{110}Ag izotóppal végzett vizsgálataink eredményeiről számolunk be, amelyek lehetővé tették, hogy következtetéseket vonjunk le a pozitív elektródról oldatba jutott ezüst-ionok vándorlási mechanizmusára, valamint a cellák tönkremenetelét előidéző okokra vonatkozólag azokban az esetekben, amikor a működőképesség megszűnését ezüst-ionoknak a negatív elektródhoz történő vándorlása idézi elő.

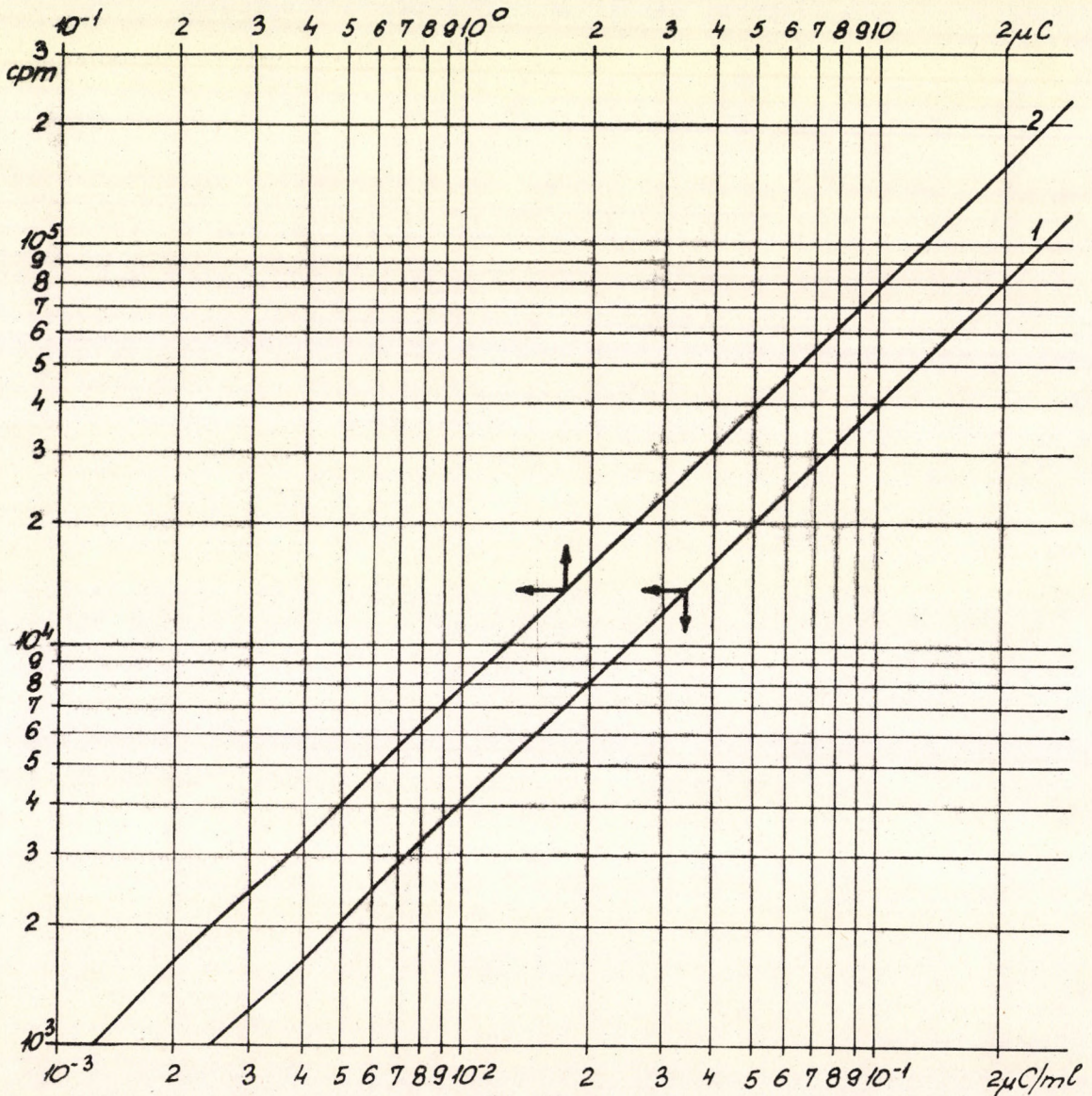
Kísérleti részVizsgálati módszerek

Kísérleteinket részben a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Intézetében készített, részben pedig a Silberkraft Leichtakkumulatoren GmbH. által gyártott, 10 Aó névleges kapacitású cellákkal folytattuk le. A hazai cellák 4 pozitív és 5 negatív, az elemedény hosszabb alapélével pár-

huzamosan beépített és cellofán szeparátorba burkolt elektródot tartalmaztak. A német cellák 7 pozitív és 8 negatív elektródja üvegszövet és cellofán szeparátorba burkolva került beépítésre, a műanyagház rövidebb alapélével párhuzamosan.

Az elektródokat itt is, miként ⁶⁵Zn izotóppal végzett kísérleteink során/5/, plexi lapokból összeragasztott műanyagházba építettük be, ami lehetővé tette, hogy az elemeket ciklizálás közben is fel tudjuk bontani, ill. az elektródokat vissza tudjuk építeni a műanyagház egyik oldallapjának lefejszítése, ill. visszaragasztása útján.

Módszerünk azon a feltevésen alapult, hogy ha az akkumulátor egyik pozitív elektródjára ¹¹⁰Ag izotópot viszünk fel, a ciklizálás során oldatba jutott ezüst ionok útját nyomon lehet követni a nem jelzett elektródok felületének radioaktív izotóppal való szennyeződése alapján, és hogy a nem-jelzett elektródok felületének izotóppal való szennyeződése mértékéből következtetni lehet a cella tönkremenetelét előidéző okokra.



1. ábra

50 ml térfogatu oldatba merülő GM-cső kalibrációs görbéi ¹¹⁰Ag izotópra

Az izotóp felvitele az elektródra

A ^{110}Ag izotópot elektrolizissal vittük fel az elektródra, amelyről előzőleg legöngyölitettük a celofán burkolatot. Az elektrolizist $1,50 \mu\text{C/ml}$ fajlagos aktivitásu, literenként 4 g ezüstcianidot, 85 g káliumcianidot és néhány csepp törökvörös olajat tartalmazó oldatban, platina anóddal, hengerpohárban végeztük. Az áramsűrűség 167 mA/dm^2 , az elektródok távolsága 4 cm, a katód felülete 60 cm^2 volt. Az elektrolizist addig folytattuk, amíg a leválasztott ^{110}Ag izotóp aktivitása el nem érte a $60 \mu\text{C}$ -t. Ehhez 0,1 g Ag leválasztására, ill. 15 perc időtartamra volt szükség. Elektrolizis után az elektródokat nem öblítettük le desztillált vízzel, hogy az öblítés által esetleg leoldott ^{110}Ag izotóp pontosan csak körülményes módszerrel mérhető mennyiségével ne nehezítsük a felvitt izotóp mennyiségének meghatározását.

Az elektródokra felvitt izotóp aktivitását itt is 50 ml térfogatu aktiv oldatba merülő GM-csővel ellenőriztük, amelyet előzetesen ^{110}Ag -re kalibráltunk. Az elektrolizáló oldat 1 ml-ének aktivitását elektrolizis előtt, ill. után mértük, és a két beütésszám háttérrel korrigált különbségét a kalibrációs görbe /1. ábra/ alapján átszámítottuk μC aktivitásra.

A felvitt izotóp mennyiségét, ill. az elektródok aktivitását az elektrolizáló oldat aktivitás-változásának mérése mellett az elektródon hengeres GM-csővel, az izotópnak az elektród felületén való eloszlását pedig radioautográfiás módszerrel ellenőriztük. A kísérletek közben, ill. végén felbontott cellák elektródjainak aktivitását szintén ezzel a két módszerrel mértük.

A cellák üzembehelyezése és ciklizálása

Az elektrolizis után az ezüst elektródokat ismét cellofánba burkolva építettük be a cellák középső, vagyis a hazai gyártásu cellák esetében második vagy harmadik, a német cellák esetében pedig negyedik vagy ötödik pozitív elektródjának helyére. Minden egyes kísérleti cella csak egy jelzett pozitív elektródot tartalmazott.

Hasonlóan a ^{65}Zn izotóppal végzett kísérletek esetében alkalmazott eljáráshoz /5/, itt is háromféle elektródbeépítési módot alkalmaztunk. A lazán és a rendszeren beépített cellák száma hat-hat, míg a szorosan beépített cellák száma nyolc volt.

Az elektródok beépítése után az elemeket ugyanugy zártuk le, töltöttük fel elektrolittal és formáltuk, mint a jelzett negatív elektródokkal beépített cellák esetében. A formált cellák ciklizálását és mérőkisütéseit is hasonló módon végeztük.

Az egyes cellákat az áramfelvevőképesség megszűnése, ill. a mérőkisülés alkalmával leadott árammennyiségnek a névleges kapacitás 80 %-a alá történt csökkenése esetében tekintettük tönkrementnek.

Kísérleti eredmények

A lazán és a rendszeren beépített cellákból hármat-hármat bontottunk fel az első 20 ciklus után, majd az elektródokat megvizsgáltuk, visszaépítettük és a ciklizálást folytattuk. A cellák felbontását és megvizsgálá-

sát minden további 20 ciklus után megismételtük. A felbontást a lapokból összeragasztott műanyag edény egyik hosszanti oldallapjának lefeszítésével végeztük. A szoros beépítésű cellák elektródjait felbontás után nem építettük vissza az elemedénybe.

A ciklizálás közben felbontott cellák elektródjainak aktivitását, ugyanugy mértük, mint a jelzett negatív elektróddal beépített cellák esetében. Az elektródok visszaépítését is hasonló módon végeztük.

A ^{110}Ag izotópos kísérletek során a nem jelzett elektródok izotóppal való szennyeződése az esetek túlnyomó többségében sokkal kisebb mértékű volt, mint a ^{65}Zn izotópos kísérletek esetében, ezért a tönkrement cellák izotóppal szennyezett elektródjainak radioautográfias ellenőrzéséhez általában hosszabb, 14 - 20 nap expozíciós időre volt szükség.

A lazán beépített cellákkal végzett mérések eredményeit az 1. táblázatban mutatjuk be. Az első 20 ciklus után egyik cellában sem tudtunk kimutatni radioaktív szennyezést a nem jelzett elektródokon. 40 ciklus után a három cella közül az egyikben a jelzett elektród melletti két negatív lemez kismértékben radioaktívnak bizonyult. A 60 ciklust követően ugyanennek a cellának további két, a 40. ciklus után már kisfokú aktivitást mutató negatív elektródjai melletti két pozitív elektródján is ki tudtunk mutatni radioaktív szennyezést. A másik két cella jelzetlen elektródjainak izotóppal való szennyeződése a 60. ciklus után sem volt kimutatható mértékű. A 80. ciklust egyik cella sem érte meg; felbontásuk után az elektródoknak izotóppal való szennyezettsége terén nem észleltünk változást. A cellák tönkremenetelét erős cinkszivacs képződés, valamint cink-kristályok átnövése okozta. A ciklizálás közben fel nem bontott, lazán beépített cellák élettartama 76 és 94 ciklus között változott. Csupán az egyikben észleltünk kismértékű aktivitást a jelzett elektród melletti egy-egy negatív és egy-egy pozitív lemezen. /1. tábl./

A rendszeren beépített cellákkal kapcsolatban nyert eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az első cellában a 80. ciklus után, a másodikban a 100. ciklus után lehetett kimutatni aktivitást, és pedig a jelzett elektród melletti pozitív és negatív lemezeken. A harmadik felbontott cella a 82. ciklus után ment tönkre; nem jelzett elektródjaira nem került kimutatható mennyiségű izotóp; tönkremenetelét cinkkristályok által okozott rövidzárlat okozta. Abban a cellában, amelynek 4 nem jelzett elektródja a 80. ciklus után radioaktív szennyeződést mutatott, a 100. ciklus után az egyik pozitív lemez kivételével valamennyi elektródon észleltünk radioaktivitást. A cellák tönkremenetelének okát nem lehetett az elektródok megtekintése alapján megállapítani, de az elektródok szennyeződéséből arra lehetett következtetni, hogy mind az ezüst, mind a cink ionok eljutottak az ellentétes polaritású elektródhoz a szeparátor szigetelőképességének leromlása következtében, és ez idézte elő a működőképesség csökkenését. A ciklizálás közben fel nem bontott másik három cella közül az egyikben az összes elektród szennyeződött izotóppal, mégpedig a negatív lemezek nagyobb mértékben, mint a pozitívok. A másik két cellában a legkülső két-két negatív lemez kivételével az összes nem jel-

1. táblázat

110 Ag izotóppal jelzett pozitív elektróddal^x lazán beépített cellákban a nem jelzett elektródok szennyeződése izotóppal a ciklusszám függvényében

A cella sor-száma	A mérés időpontja	Háttérrel korrigált érték a														
		2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.	1.	3.	5.	7.	9.	11.	13.	15.
		p o z i t í v							n e g a t í v							
		elektród n mr/h ^x														
21.	20.ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	40. " "	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,02	-	-	-	-	-	
	60. " "	0,05	-	0,02	-	-	-	-	0,1	0,05	-	-	-	-	-	
	64. " "	0,1	-	0,05	-	-	-	-	0,15	0,05	-	-	-	-	-	
22.	20.ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	40. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	60. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	69. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23.	20.ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	40. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	60. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	72. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
24.	76.ciklus után	0,05	-	0,1	-	-	-	-	0,1	0,15	-	-	-	-	-	
25.	79. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
26.	94. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

X/ A 21, 22, 24 és 25 számú cellákban a 4-es elektród, a 23 és 26 számú német cellákban a 8-as elektród jelzett

x/ Milliröntgen per óra

2. táblázat

11o Ag izotóppal jelzett pozitív elektróddal^x rendszeren
beépített cellákban a nem jelzett elektródok
szennyeződése izotóppal a ciklusszám függvényében

A cella sor- szá- ma	A mérés időpontja	Háttérrel korrigált érték a														
		2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.	1.	3.	5.	7.	9.	11.	13.	15.
		p o z i t í v							n e g a t í v							
		elektródon mr/h [⊗]														
27.	20. ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	40. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	60. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	80. " "	0,04	-	0,02	-	-	-	-	0,05	0,04	-	-	-	-	-	
	100. " "	0,06	-	0,05	-	-	-	0,04	0,15	0,12	0,06	0,02	-	-	-	
	106. " "	0,10	-	0,06	-	-	-	0,04	0,20	0,15	0,06	0,02	-	-	-	
28.	20. ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	40. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	60. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	80. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29.	20. ciklus után	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	40. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	60. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	80. " "	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	100. " "	-	-	0,06	-	0,02	-	-	-	-	0,04	0,1	-	-	-	
	102. " "	-	-	0,06	-	0,04	-	-	-	-	0,04	0,1	-	-	-	
30.	118. ciklus után	0,02	0,05	0,1	-	0,08	0,04	0,02	0,02	0,06	0,1	0,15	0,20	0,08	0,04	0,01
31.	135. " "	0,06	0,04	0,08	-	0,06	0,04	0,04	-	0,04	0,06	0,1	0,12	0,1	0,04	-
32.	142. " "	0,02	0,06	0,08	-	0,1	0,05	0,04	-	0,04	0,05	0,1	0,1	0,08	0,02	-

X/ A 27 és 28 számú cellákban a 4-es elektród, a 29 és 32 számú német cellákban a

8-as elektród jelzett

⊗/ Milliröntgen per óra

3. táblázat

110 Ag izotóppal jelzett pozitív elektróddal^x szorosan beépített cellákban a nem jelzett elektródok szennyeződése izotóppal a ciklusszám függvényében

A cella sor-száma	A mérés időpontja	Háttérrel korrigált érték a															
		2.	4.	6.	8.	10.	12.	14.	1.	3.	5.	7.	9.	11.	13.	15.	
		p o z i t í v							n e g a t í v								
		elektródon mr/h															
33	80. ciklus után	-		0,04	-					-	0,05	0,04	-	-			
34	100. " "	-		-	-					-	0,08	0,1	-	-			
35	100. " "	0,04		0,06	0,02					-	0,06	0,1	0,05	-			
36	110. " "	0,15		0,20	0,10					-	0,12	0,2	0,15	-			
37	117. " "	0,15		0,35	0,10					0,15	0,4	0,3	0,15	-			
38	120. " "	0,05		0,25	0,15					-	0,1	0,25	0,35	0,20			
39	142. " "	0,04	0,15	0,3		0,2	0,12	0,05		-	0,08	0,1	0,3	0,25	0,2	0,1	-
40	166. " "	0,06	0,1	0,2		0,25	0,1	0,06		-	0,05	0,1	0,15	0,2	0,15	0,15	-

x/ A 33-38 számú cellákban a 4-es elektród, a 39 és 40 számú cellákban a 8-as elektród jelzett

m/ Milliröntgen per óra

zett elektród nagyjából azonos mértékben mutatott aktivitást. A cellák tönkremenetelét a szeparátor szigetelőképeségének leromlása, ill. cink és ezüst ionoknak az ellentétes polaritású elektródra való eljutása okozta. /2. táblázatot lásd 106. oldalon/

A szoros beépítésű cellák közül az elsőt csak a 80. ciklus után bontottuk fel; kismértékű radioaktivitást észleltünk három nem jelzett elektród felületén. A 100. ciklus után két cellát bontottunk fel; ezek közül az egyikben csak a jelzett elektród melletti két lemezen, a másikban az összes pozitív és három negatív lemezen tudtunk kimutatni radioaktív szennyezést. Két cella a 120. ciklus elérése előtt tönkrement; ezekben - egy, ill. két külső negatív lemez kivételével - az összes elektród szennyezve volt izotóppal, mégpedig a jelzett elektród mellettiek viszonylag nagy mértékben. A 120. ciklus után felbontott cellában mind a négy pozitív és egy külső lemez kivételével az összes negatív elektródon ki lehetett mutatni radioaktivitást. A fennmaradt két cella közül az egyik 142. a másik 166 ciklus után ment tönkre. A külső negatív lemezek kivételével mindkettőben izotóppal szennyezettek voltak az elektródok, mégpedig főleg a jelzett elektród mellettiek. Ezeknek az elemeknek működőképessége a cellulóz szeparátor tönkremenetele és ezüst ionoknak az ellentétes polaritású elektródokhoz történő eljutása következtében romlott le.

Soros beépítésű cellákkal végzett vizsgálataink eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Következtetések

Az ismertetett kísérletek eredményei alapján láthatjuk, hogy a jelzett pozitív elektróddal különböző módon beépített cellák negatív elektródjaira és nem jelzett pozitív elektródjaira jutott ^{110}Ag izotóp mennyiségének mérése lehetőséget nyújt az oldatba jutott ezüst ionok utjának követésére, valamint a cellák tönkremenetelét előidéző okok megállapítására.

A ^{110}Ag ionok kisebb mértékben szennyezték a nem jelzett elektródokat, mint korábbi kísérleteink során a ^{65}Zn ionok, és csupán egyetlen esetben jutottak el a cella összes elektródjára.

A szorosan beépített cellákban a negatív elektródok nagyobb mértékben szennyeződtek ezüst ionokkal, mint a lazán, ill. rendszeren beépített cellákban, amiből arra lehet következtetni, hogy a túl szoros beépítés nem előnyös, mert ez a pozitív elektródok szeparátorának gyors tönkremenetelét eredményezi. Ezzel szemben a lazán beépített cellák itt is hamar tönkrementek a negatív elektród aktív anyagának elmorzsolódása és rövidzárlatot előidéző cink tükrisztályok képződése következtében.

A szorosan beépített cellák működőképességének megszűnését a szeparátor szigetelőképeségének leromlása mellett a pozitív elektród aktív anyagának oldódása és a negatív elektródhoz való jutása idézte elő. Ez összhangban van Johnston és munkatársai azon megállapításával /5/, hogy 7 n lugoldatban viszonylag elég sok, literenként $5,8 \cdot 10^{-4}$ g ezüstoxid oldódik. Dirkse

és De Haan /6/ vizsgálatai szerint is nagymértékben növeli az oldódott ezüst-oxid a cink korrozióját.

Ismertetett kísérleti eredményeinkből az a következtetés vonható le, hogy a túlságosan szoros beépítés nem kedvező, mert elősegíti az oldódott ezüst ionoknak a negatív elektródhoz való vándorlását. A redukálódott ezüst ionok hajlamosak a cink lemezen olyan kristály aggregátum képzésére, amely közvetlen rövidzárlatot is előidézhet. Az élettartam növelése szempontjából tehát kerülni kell mind a laza, mind a túl szoros beépítést.

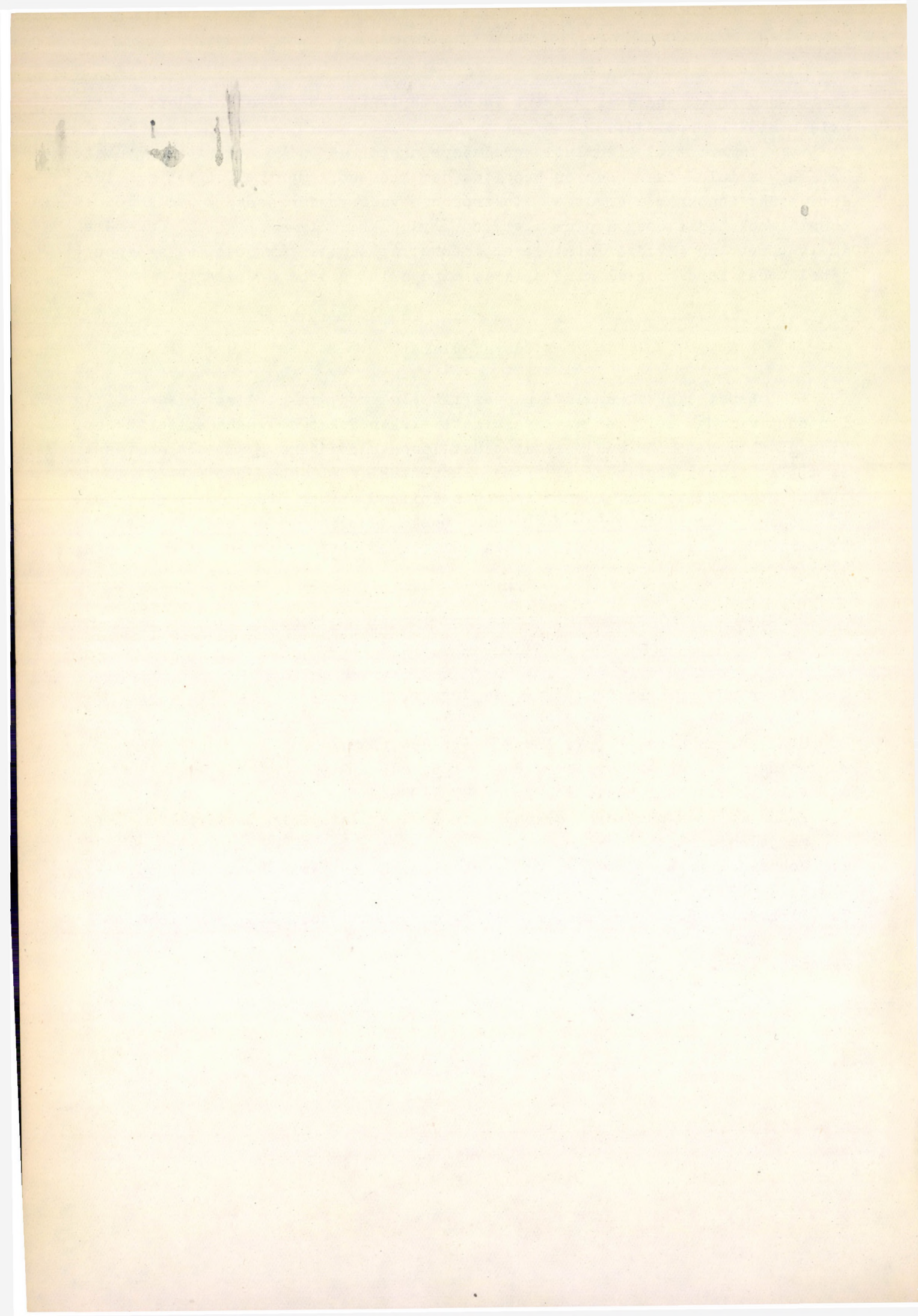
Összefoglalás

Ezüst-cink akkumulátorok pozitív elektródjára elektrolizissal ^{110}Ag izotópot vittünk fel, és az így jelzett elektródokat cellákba építettük be. Vizsgáltuk a beépítés módjának az ezüst-ionok oldódására gyakorolt hatását, és a ^{110}Ag ionok segítségével nyomon követtük az oldatba jutott ezüst ionok utját. Megállapítottuk, hogy a szoros beépítésű cellák tönkremenetelét elsősorban a szeparátor szigetelőképességének leromlása és a pozitív elektród kismértékű oldhatósága következtében oldatba jutott ezüst-ionoknak a cink elektródra való eljutása idézi elő.

I r o d a l o m

1. Bieber, H. H., Bruins, P. F., és Gregor, H. P., Ind. Eng.Chem., 50, 1273 /1958/
2. Zöld, E. és Kiss, L., M. Kém.F., 63, 334 /1957/
3. Palágyi T., J. Electrochem. Soc., 106, 846 /1959/
4. Palágyi T., KKKI Közl. No. 3. p. 87 /1959/.
5. Palágyi, T., "Ezüst-cink akkumulátorok vizsgálata ^{65}Zn izotóppal", megjelenés alatt.
6. Johnston, H. L., Cuta, F. és Garrett, A. B., J. Am. Chem. Soc., 55, 2311 /1933/.
7. Dirkse, P. P. és De Haan, F., J. Electrochem. Soc., 105, 311 /1958/.

Érkezés: 1959. XII.30.



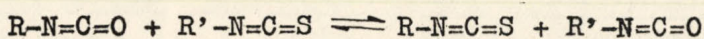
IZOCIANÁTOK EGYMÁS KÖZÖTTI, VALAMINT IZOCIANÁTOK ÉS IZOTIOCIÁNÁTOK
KÖZÖTTI KICSERÉLŐDÉSES REAKCIÓK VIZSGÁLATA I.
A REAKCIÓK ALKALMAZÁSI TERÜLETE ÉS MECHANIZMUSA

Ötvös László, Márton József és Meisel Tiborné

Az izocianátok és izotiocianátok preparatív fontossága igen különböző típusu vegyületek előállítására szempontjából közismert. Savamidok, észterek, heterociklikus vegyületek legváltozatosabb fajtái állíthatók elő segítségével. Származékaik, különösen pedig az izotiocianát származékok a természetes szerves anyagok fiziológiásan fontos csoportját képezik. E mellett analitikai jelentőségük is nagy. Mindez indokoltá teszi, különösen a funkciós csoporton radioaktív /vagy stabil/ izotópokkal jelzett izocianátok és izotiocianátok előállítását.

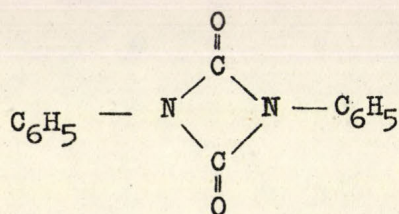
^{18}O izotóppal jelzett izocianát előállításáról nem találtunk adatot az irodalomban. ^{35}S tartalmú izotiocianátokat Wieland, Merz és Rennecke ^{/1/} valamint Iliceto és D'Angeli ^{/2/} állítottak elő. ^{14}C -vel jelzett izocianátok és izotiocianátok szintén ismeretlenek az irodalomban.

A ^{14}C -vel jelzett vegyületek előállításának legáltalánosabb módszere a jelzett savazidból Curtius reakcióval, ill. a $^{14}\text{CS}_2$ -ből kiinduló szintézis lenne, melyek azonban preparatív nehézségek miatt csak egy-két kivételes esetben valósíthatók meg. Sokkal gyakorlatibbnak látszik az újabban leírt ^{/3/}

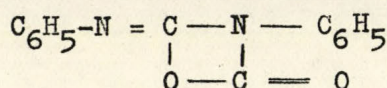


kicszerélődéses reakció felhasználása ^{18}O -val és ^{14}C -vel jelzett izocianátok valamint ^{14}C -vel és ^{35}S -el jelzett izotiocianátok általános előállítására.

Az izocianátok nukleofil katalizátorok hatására bekövetkező dimerizációja és melegítésre történő disszociációja már régóta ismert ^{/4/}. Az aril-izocianát dimerek szerkezetét 1,3-diaril-1,3-diaza-ciklobután-2,4-dion-ként /I/ posztulálták ^{/5/} melyet kristályszerkezeti ^{/6/} vizsgálatokkal is megerősítettek. Újabban ^{/7/} azonban a /II/ izomer szerkezetet is ajánlották a Grignard-reagenssel és LiAlH_4 -el észlelt reakciók vizsgálata alapján.



I.



II.

Mi az izocianátok közötti illetve izocianátok és izotiocianátok közötti dimerizációs egyensúlyt karbonil csoportján ^{14}C -vel jelzett fenilizocianáttal vizsgáltuk, fenilizotiocianátot ill. metilizocianátot alkalmazva reakció partnerként. A reakciókat bombacsőben több órán át történő melegítéssel katalizátor nélkül valósítottuk meg.

^{14}C -fenilizocianát és fenilizotiocianát reakciójakor csak kevés ^{14}C -fenilizotiocianátot izoláltunk. Ebben az esetben a reakció az O és S atomok valamint a C=S és C=O csoportok kicserélődése révén egyaránt végbemehet. ^{14}C -fenilizocianát és metilizocianát egyensúlyi reakciójakor azonban sok ^{14}C -metilizocianátot izoláltunk, ami bizonyítja a karbonil csoportok cserélődését és ezzel a I-nek megfelelő strukturájú dimer képződését. Kísérleti adatainkat táblázatosan foglaltuk össze.

I. táblázat

Kiindulási anyagok	Aktivitásuk n.cpm/mmCO ₂	Végtermékek	Aktivitásuk n.cpm/mmCO ₂
fenilizocianát	19680	fenilizocianát	18940
fenilizotiocianát	-	fenilizotiocianát	1547
-	-	széndioxid szénoxidszulfid széndiszulfid	nem izoláltuk
fenilizocianát	19680	fenilizocianát	7865
metilizocianát	-	metilizocianát	14904
-	-	széndioxid	4976

Véleményünk szerint az izocianátok általános addíciós tulajdonságai és az izocianát dimerek szerkezetére vonatkozó eddigi ismeretek figyelembe vételével, valamint kísérleti tapasztalataink alapján ezen egyensúlyi kicserélődéses reakciók addíciós mechanizmus alapján egységesen tárgyalhatók. Így az izocianátok és izotiocianátok között valószínűleg létezik egy az O és S /ill. O és ^{18}O / atomok kicserélődésével járó egyensúly, mely az eddigi megállapításoktól eltérő szerkezetű dimeren /V/ át is lefuthat az alábbi módon. A radioaktív szénatomot egyenleteinkben csillaggal jelöljük.

vetkezhet be, amit kísérleteink során észlelni is tudtunk. Fenilizocianát melegítésekor nyomás alatt Stolle^{/8/} a karbomiimid képződését észlelte, ami e mechanizmus alapján magyarázható.

A reakciót esetenként kátrányosodás és viszkozus olaj - valószínűleg magasabb addukt - képződése kíséri, melynek mennyisége kedvezőtlen esetben számottevő. Ennek ellenére eredményeink elméleti érdekességük mellett preparatív szempontból azt jelentik, hogy a funkciós csoporton ¹⁴C-vel jelzett izocianátokhoz egyetlen ¹⁴C-vel jelzett izocianátból /pl. fenilizocianátból/ kiindulva eljuthatunk. Ugyanakkor jelzett izocianátból és alkalmas inaktív izotiocianátból kedvező esetben előállíthatók az izocianátnak megfelelő funkciós csoporton ¹⁴C-vel jelzett izotiocianátok

A fenti reakciókkal analóg módon természetesen felhasználható a reakció egyetlen ¹⁸O izotoppal jelzett izocianátból, vagy ³⁵S izotoppal jelzett izotiocianátból kiindulva ¹⁸O-val jelzett izocianátok valamint ³⁵S-el jelzett izotiocianátok általános előállítására is.

Az eddig ismeretlen karbonil-¹⁴C-fenilizocianátot a klasszikus inaktív szintézis^{/9,10/} aktív vegyületekre való alkalmazásával benzooesav-1-¹⁴C-ből kiindulva benzoid-1-¹⁴C-ből állítottuk elő.

A reakciók részletes vizsgálata a szerkezeti faktorok befolyásának és a preparatív hasznosíthatóságnak a tisztázására folyamatban van.

Kísérleti rész

Benzooesav-1-¹⁴C-t a klasszikus eljárási mód^{/11/} szerint állítottuk elő. Benzooesav-1-¹⁴C-ből benzooesav metilésztert majd benhidrazidot az Intézetünkben kidolgozott módszer^{/12/} szerint állítottunk elő.

Benzazid-1-¹⁴C előállítása

0,7 g /0,049 mól/ benzhidrazidot Erlenmayer lombikban 10 ml normál sósavban feloldunk. A tiszta oldathoz jégűtés és keverés közben lassan hozzáadjuk 0,4 g /0,057 mól/ NaNO₂ 3 ml vízben való oldatát. A benzazid képződést azonnal fehér kristály kiválás jelzi. Félórás állás után a kivált kristályokat 3 x 10 ml éterrel extraháljuk, majd vákuumban 0 °C-os külső fürdőből elgőzöltetjük. A visszamaradó kristályokat éjszakán át foszforpentoxid felett szárítjuk. Termelés: 0,6 g, 97,5 % benzhidrazidra számítva.

Fenilizocianát karbonil-¹⁴C előállítása

0,6 g /0,054 mól/ jelzett benzazidot kis desztilláló lombikba viszünk és abs. benzollal többször gondosan utánöblítjük. Benzolos oldatot óvatosan mikroláng vagy külső fürdő segítségével 1 órán át refluxoljuk, majd a benzolt ledesztilláljuk. A visszamaradó anyagot vagy közvetlenül, vagy mikro desztillálóba átvive desztilláljuk. Termelés: 0,3 g, 62 % benzazidra számolva. Aktivitása 19680 n.cpm/mmCO₂.

Jelzett fenilizocianát és fenilizotiocianát egyensúlyi reakciója

2 g aktív fenilizocianátot és 2,3 g fenilizotiocianátot elhelyeztünk egy bombacsőben és leforrasztás után 8 órán át 180 °C-os hőmérsékleten

fémfűrdőben tartottuk. A bombacsövet lehűtve felnyitottuk és az izocianát keveréket frakcionáltuk.

Termelés: 0,6 g fenilizocianát, 30%; fp: 165 C°.

0,8 g fenilizotiocianát /35% fp: 219 C°.

A fenilizocianátból és fenilizotiocianátból 1-1 aliquot részt benzolos oldatban anilin felesleg hozzáadásával karbaniliddé ill. tiokarbaniliddé alakítottuk aktivitásméréshez.

Karbanilid op: 241 C° /irod. 240 C°/ aktivitása 18940 cpm

tiokarbanilid: op: 153 C° /irod. 154 C°/aktivitása 1547 cpm

Jelzett fenilizocianát és metilizocianát egyensúlyi reakciója

2 g aktiv fenilizocianátot és 0,96 g metilizocianátot elhelyeztünk egy bombacsőben és leforrasztás után 16 órán át 200 C°-os hőmérsékletű fémfűrdőben tartottuk. Ezután cseppfolyós levegőben kifagyasztottuk, felnyitottuk és a képződött széndioxidot báriumhidroxid fölé vezetve azonnal megkötöttük. Az izocianát keveréket frakcionáltuk.

Termelés: 0,3 g metilizocianát /32%/ fp: 45-6 C°

0,8 g fenilizocianát /40%/ fp: 165 C°

A metilizocianátból és a fenilizocianátból 1-1 aliquot részt benzolos oldatban anilin felesleg hozzáadásával metil-fenil-karbamidá ill. karbaniliddé alakítottuk aktivitásméréshez.

Szimm. metil-fenil-karbamid op: 151 C° /irod. 152 C°/ aktivitása 14904 cpm.

karbanilid op: 240 C° /irod. 240 C°/ aktivitása 7865 cpm.

báriumkarbonát: aktivitása 4976 cpm.

Az aktivitásméréseket széndioxid-metilál töltésű GM-gázszámlálóban végeztük el.

Köszönetünket fejezzük ki Szarvas Tibor vegyésznek, az aktivitásmérések elvégzéséért, továbbá Beke István technikusnak a kísérleti munkához nyújtott értékes segítségéért.

Összefoglalás

Igazoltuk, hogy az izocianátok és izotiocianátok közötti oxigén-kén kicserélődés mellett a karbonil csoportok kicserélődése is bekövetkezhet. A kicserélődéses reakciók lefutására reakciómechanizmust javasoltunk.

I r o d a l o m

1. T.H.Wieland, H.Merz, A.Rennecke, Berichte, 91, 683 /1958/
2. A.Iliceto, F.D'Angeli, Gazzetta 89, 1950 /1959/
3. L.Gase, Nature 183, 675 /1959/
4. Összefoglalón lásd: R.G.Arnold, J.A.Nelson, J.V.Verbone
Chem.Rev. 57, 47-76 /1957/
5. H.Staudinger Die Ketene 126.old. Enke Stuttgart /1912/
6. C.I.Brown J.Chem. Soc. 1955. 2931.
7. N.G.Gaylord J.H.Crowdle Chem. and Ind. 1955, 145.
8. Stolle Ber. 41, 1125 /1908/
9. G.Schroeter, Berichte 42, 2339 /1909/
10. H.Wieland, Angew.Chem. 39, 900 /1926/
11. M.Calvin és munkatársai Isotopic Carbon 180.old. /1949/
12. Márton J., MTA KKKI Közleményei 3, 121 /1959/

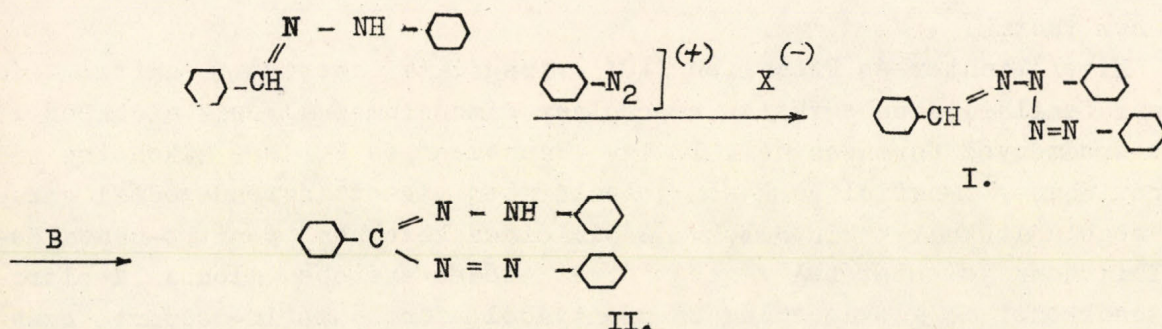
Érkezés: 1960. II. 22.

A TETRAZÉN-FORMAZÁN ÁTRENDEZŐDÉSÉRŐL

Márton József

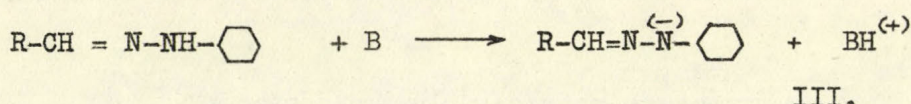
A formazán vegyületeket először egymástól függetlenül Pechmann /1/ és Bamberger /2/ állították elő. Képződésük körülményeit elsősorban Pechmann tanulmányozta és a legáltalánosabb előállítási módnak aldehid-arilhidrazonok kapcsolását találta diazoniumsókkal. /3/.

A formazánok képződésének mechanizmusáról eltérők a vélemények az irodalomban. Először Busch és munkatársai /4, 5, 6, 7/ tanulmányozták behatóan a reakció mechanizmusát. Vizsgálataik alapján posztulálták, hogy a formazán képződés első lépése a diazonium ion kapcsolódása az iminonitrogénre, majd az így keletkező tetrazén vegyület rendeződik át formazánná. Feltételezésüket igazolták, amikor benzoldiazoniumklorid és benzaldehidfenilhidrazon reakciójakor alkoholos közegben nátriumacetát jelenlétében semleges körülmények között izolálták az instabil 1-benzal-2,4-difenil-tetrazén /I./ köztiterméket és igazolták annak gyors átrendeződését trifenil formazánná /II./.

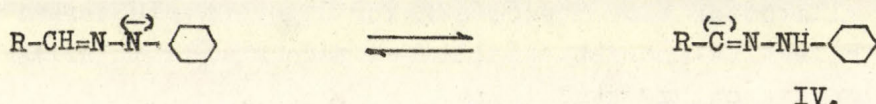


Busch és munkatársai eredményei ellenére újabban lehetségesnek tartják /8/ a metin-csoport szénatomján történő azokapcsolást formazán direkt képződése közben, a diazoniumkation elektrofilitásától illetve a reakció centrumok relatív nukleofilitásától függően. Hauptmann és Perissé /9/ behatóan tanulmányozták diazóniumsók és aldehid-arilhidrazonok reakciójának pH-függését, különböző szubsztituensek hatását a reakcióra és a képződő tetrazén termék természetét: pH=3-nál azokapcsolást, pH=4-8-ig tetrazén képződést és pH=9. felett formazán képződést állapítottak meg, ez utóbbi esetben egyaránt lehetségesnek tartva a tetrazén köztiterméken át történő és a direkt formazánképződést is.

Véleményünk szerint primer aldohidrazonok esetében a tetrazán képződési és formazán képződési reakció egységesebb alapon tárgyalható. A tetrazán köztiterméket m: pH=4-6-ig nem tudtuk Hauptmann és Perissé szerint előállítani és csak teljesen semleges közegben illetve kisfeleslegű nátriumacetát jelenlétében tudtuk izolálni. Ez arra mutat, hogy /preparálható mennyiségű/ tetrazán képződése még gyengén savanyu közegben sem következik be, mert a reakció bevezető lépése a



reakció, és az átmenetileg képződött nitrogénanion /III reagált a diazonium kationnal. Ha a reakciót erősen bázikus közegben végezzük /pH 9/ akkor a képződő anion határformáit is figyelembe véve a valószínűbb karbanion /IV/ formában tud közvetlenül a diazoniumkationnal reakcióba lépni:



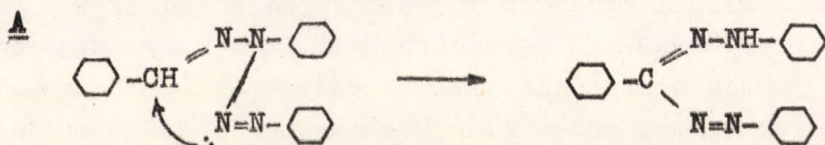
Igy közvetlen lehetőség kínálkozik a formazán direkt képződésére amit első sorban az a tény igazol, hogy bázikus közegben a tetrazán köztitermék nem izolálható.

A reakció mechanizmusa azonban további vizsgálatokat igényel, mert a fentiek kísérleti igazolásán túlmenően mindezideig ismeretlen a reakció elmaradásának oka szekunder és alifás aldohidrazonok esetében.

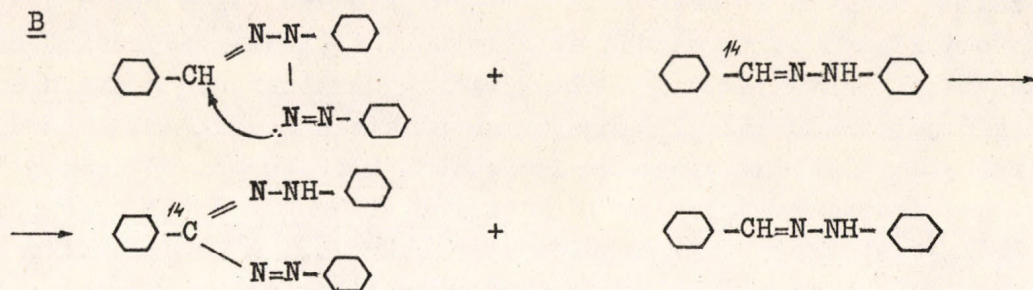
Az l-benzal-2,4,-difenil-tetrazán p-nitrobenzaldehyd-fenilhidrazon-β-naftol és R-só jelenlétében végbemenő átrendeződéséről Hauptmann és Perissé /9/ megállapították, hogy intramolekuláris, mert nitro csoportot tartalmazó formazánt illetve azokapcsolt terméket az átrendeződés során ki-mutatni nem tudtak.

Mivel Fichter és Fröchlich /10/ vizsgálatai szerint β-naftol és benzaldehyd-fenilhidrazon együttes kapcsolása diazoniumsóval csak azokapcsolt terméket eredményez formazán nélkül, így Hauptmann és Perissé alkoholos káliumhidroxidban β-naftol és R-só jelenlétében végzett átrendeződési vizsgálatai megbízhatóknak tekinthetők. A piridines közegben p-nitro-benzaldehyd-fenilhidrazon jelenlétében végzett átrendeződés esetében azonban a nitro csoport csökkenti az azokapcsolás szempontjából fontos metin-csoport szén-atomjának elektronsűrűségét /a szubsztituátlan molekulához képest/, így érdekesnek mutatkozott az átrendeződés útján történő formazánképződés mechanizmusának egyértelmű tisztázása p-nitro-benzaldehyd-fenilhidrazon helyett ¹⁴C-jelzett benzaldehyd-fenilhidrazonnal.

A semleges körülmények között képződő tetrazán köztitermék átrendeződése elvileg lehet intramolekuláris /A/:



vagy a tetrazéntermék és az oldatban jelenlevő benzaldehyd-fenilhidrazon közötti reakció révén intermolekuláris /B/, mely esetben a radioaktív szénatom beépül a formazán molekulába:



A reakciót Hauptmann és Perissé által leirt módon végeztük el. Tapasztalataink szerint a trifenilformazán és a radioaktív benzaldehyd-fenilhidrazon az általuk ajánlott frakcionált vizes kicsapással nem választható szét megbízhatóan. Ezért az átrendeződés után az alkoholos ill. piridines oldatból vízzel kicsaptuk a két komponens keverékét és ólomtetraacetáttal a trifenilformazánt tetrazóliumsóvá oxidáltuk. Az így nyert tiszta termék aktivitás értékeit az I. táblázat mutatja. Az aktivitásméréseket gázfázisban, $^{14}\text{CO}_2$ -metilál töltésű GM-csővel végeztük.

I. Táblázat

Vegyület	Aktivitás		
	imp/mMól	mc/mMól	100%
Benzaldehyd-fenilhidrazon	441511,0	11932,7	100
TTC	3865,87	94,085	0,788
TTC	3800,68	92,330	0,773
TTC	3971,16	96,910	0,812
	Átlag:	-	0,791

A táblázat adataiból látható, hogy az oxidációval előállított TTC, ebből következően az átrendeződési reakcióban képződő formazán a hibahatáron belül inaktívnak tekinthető. Eredményeink Hauptmann és Perissé megállapítását alátámasztják és igazolják, hogy a reakció intramolekulás átrendeződés révén játszódik le.

Kísérleti rész

^{14}C -jelzett benzaldehyd-fenilhidrazont az Intézetünkben kidolgozott módszer/11/szerint, az 1-benzal-2,4-difenil-tetrazén-t Hauptmann és Perissé által leirt módon állítottuk elő.

A tetrazén átrendezését ugyancsak fenti szerzők módszer szerint végeztük 1 mMól mennyiségekkel piridines és alkoholos közegben. A reakció teljessé válása után 25 ml desztillált vízzel kicsapoltuk a benzaldehydfe-nilhidrazont és a képződött formazánt az oldatból. A kivált csapadékot szűrtük, majd kevés vízzel mostuk és szárítottuk. Az így kapott 0,5 g nyers anyagkeveréket 2 g ólomtetraacetáttal kloroformos oldatban reagáltattuk és éjszakán át jégszekrényben állni hagytuk, majd másnap a kloroformot vákuumban ledesztilláltuk. A száraz maradékot 3 x 10 ml forró vízben felvettük és cc.HCl-el az ólmot $PbCl_2$ -ként lecsaptuk. Kihülés után szűrtük. A szűrletet vákuumban szárazra pároltuk, a maradékot kevés absz.metanollal felvettük, az oldhatatlan $PbCl_2$ -t leszűrtük és a szűrletet 5 ml-re koncentráltuk. Zavarodásig absz. étert adtunk az oldathoz és éjszakára jégszekrénybe tettük. A TTC másnapra kikristályosodott. Termelés: 0,1 g inaktív TTC. Az aktivitásmérések eredményét táblázatban foglaltuk össze.

I r o d a l o m

1. H.von Pechamnn Ber. 25. 3175 /1892/
2. E.Bamberger és E.W.Wheelwright Ber. 25. 3201 /1892/
3. H.von Pechmann Ber. 27. 320 /1894/
4. M.Busch és H.Pfeiffer Ber. 59. 1162 /1926/.
5. M.Busch és K.Schmidt, J.Prakt.Chem. 129. 151 /1931/.
6. M.Busch és R.Schmidt. Ber. 63. 1950 /1930/.
7. M.Busch és R.Schmidt. J.Prakt.Chem. /2/, 131. 182 /1931/
8. F.L.Scott, D.A. O'Sullivan és J.Reilly. J.A.Chem.Soc. 75. 5309 /1953/.
9. H.Hauptmann és A.C.de M.Perissé, Ber 89. 10-1 /1956/.
10. F.R. Fichter és J.Fröhlich. Chem.Zentr. 1903. II. 426.
11. Márton J. MTA KKKI Közleményei 3, 119 /1959/.

Érkezés: 1959. XII.15.

CORTICOSTEROIDOK RADIOKÉMIAI MEGHATÁROZÁSA ¹⁴C-VEL JELZETT
TETRAZOLIUMSÓKKAL II. OLDATBÓL VÉGZETT MEGHATÁROZÁSOK

Márton József, Gosztonyi Tamás és dr. Weisz Pál

Előző közleményünkben^{/1/} beszámoltunk corticosteroidok papirkromatografikus meghatározásáról ¹⁴C-vel jelzett TTC és tetrazoliumkék segítségével. A módszert alkalmasnak találtuk jelzett tetrazoliumkék esetében 0,05 µg steroid meghatározására. A papirkromatogramm előhívása jelzett tetrazoliumsó oldattal azonban viszonylag nagymennyiségű jelzett reagens alkalmazását teszi szükségessé, és metodikailag bizonyos mértékű kényelmetlenséggel jár. E nehézségeket küszöböltük ki azzal, hogy a módszert oldatból történő meghatározásokra is kidolgoztuk.

Munkamódszer:

A meghatározni kívánt corticosteroidot és a kiértékeléshez azonos steroidból egy standard sorozatot 1-1 ml alkoholban feloldunk, majd hozzáadunk 0,2 ml 25 mg %-os /50 µg reagens/0,2 ml/alkoholos jelzett tetrazoliumsó /TTC, vagy tetrazoliumkék/ oldatot és 0,1 ml 1%-os alkoholos tetrametilammóniumhidroxid oldatot. A reakcióelegyet 22-25 °C hőmérsékleten 20 percig, magasabb /30 °C feletti/ hőmérsékleten 15 percig hagyjuk állni, majd a reakció befejeződése után 1 %-os alkoholos hangyasavoldattal pontosan semlegesítjük. Ezután az alkoholt 40-45 °C-os vízfürdőn vákuumban ledesztilláljuk, majd a száraz maradékot 5 x 10 ml desztillált vízzel tetrazoliumsómentesre mossuk. Célszerű egy-két esetben 1-2 ml 0,5 %-os inaktív tetrazoliumsó oldatot is hozzáadni az elreagálatlan tetrazoliumsóból eredő aktivitás csökkentése érdekében. A mosás után a maradékot vákuumban teljesen kiszáritjuk, majd először 3 x 1 ml abs. éterral, ezt követően 2 x 1 ml abs. etilacetáttal a szerves oldószerben oldódó aktív redukciós terméket extraháljuk. A két extraktumot külön-külön alumínium mérőtálcákba visszük és az oldószer elpárolgása után argon-amilalkohol töltésű átáramoltatásos számlálócsővel mérjük aktivitását. A meghatározáshoz használt tetrazoliumsók specifikus aktivitása 2 mc/g volt, hasonlóan mint a papirkromatografikus meghatározásokban.

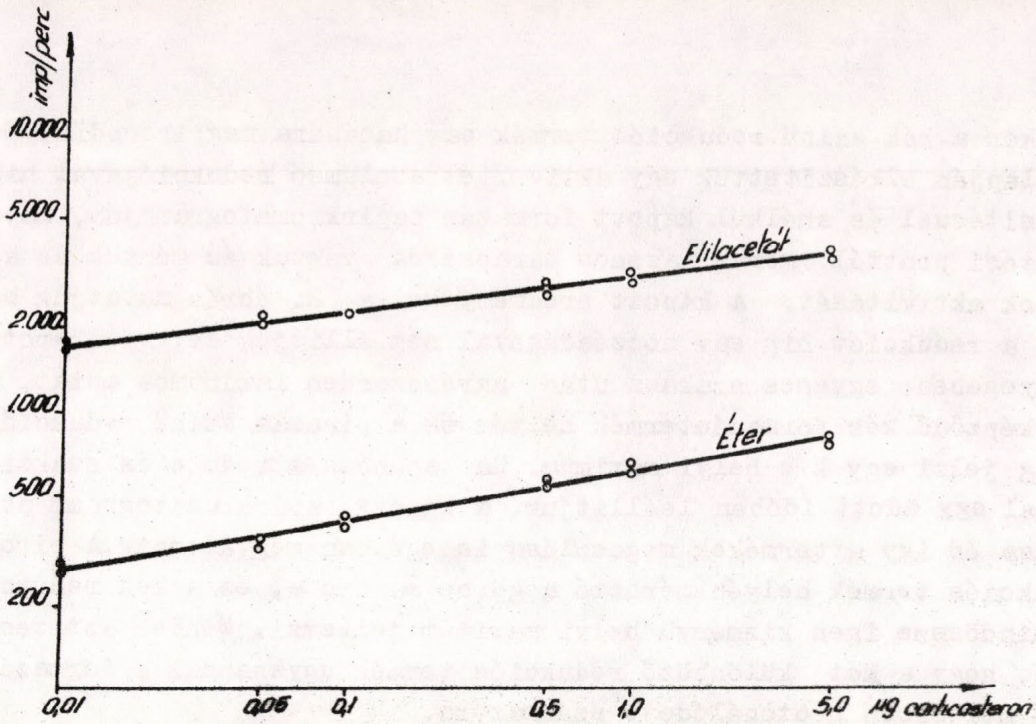
Eredmények

Az így kapott mérési eredményekből kitűnik, hogy a tetrazoliumsók, különösen a tetrazoliumkék redukciós termékei sokkal összetettebb rendszert képeznek, mint amit a tetrazoliumsók reverzibilis redox egyensúlyi reakciója

alapján várni lehet. A TTC 0,1 μg vagy az alatti stroid mennyiségek meghatározására egyáltalán nem alkalmazható, feltehetően az elválasztás során bekövetkező formazánvesztés miatt.

Tetrazoliumkék alkalmazása esetén ilyen mosási veszteségek nem jelentkeztek, azonban ismert az irodalomból, hogy még az igen gondosan előállított tetrazoliumkék redukciója során sem keletkezik egységes formazántermék. Megállapították,^{/2/} hogy oldatban végzett redukciók során a mély indigó kék színű formazán mellett egy pirosas színű redukciós termék is képződik, melyet félig redukált származéknak véltek. Alátámasztotta ezt a feltevést, hogy Jámbor és Bajusz^{/3/} polarografikus vizsgálatai szerint tetrazoliumkék redukciója két lépésben játszódik le és a két lépés redukciós potenciálja nem azonos. Ujabban Bush^{/4/} tüzetesen tanulmányozta a tetrazoliumkék redukciója során keletkező termékeket és azok kromatografikus elválasztása után igazolta, hogy a mások által leírt pirosas színű termék nem félig redukált származék, hanem redukciós végtermék, mely a tetrazoliumsó szennyezéséből keletkezik és mennyisége semmiféle összefüggésben sincs a redukáló anyag mennyiségével. További zavaró körülmény, hogy a lugos közeg hatására eddig részleteiben nem tisztázott mellékreakcióban a redukciótól függetlenül erős lila színű vízben oldhatatlan melléktermék képződik, melynek zavaró hatását fotometrius meghatározások során redukáló anyagot nem tartalmazó u.n. "vak" mintával szokták számításba venni.

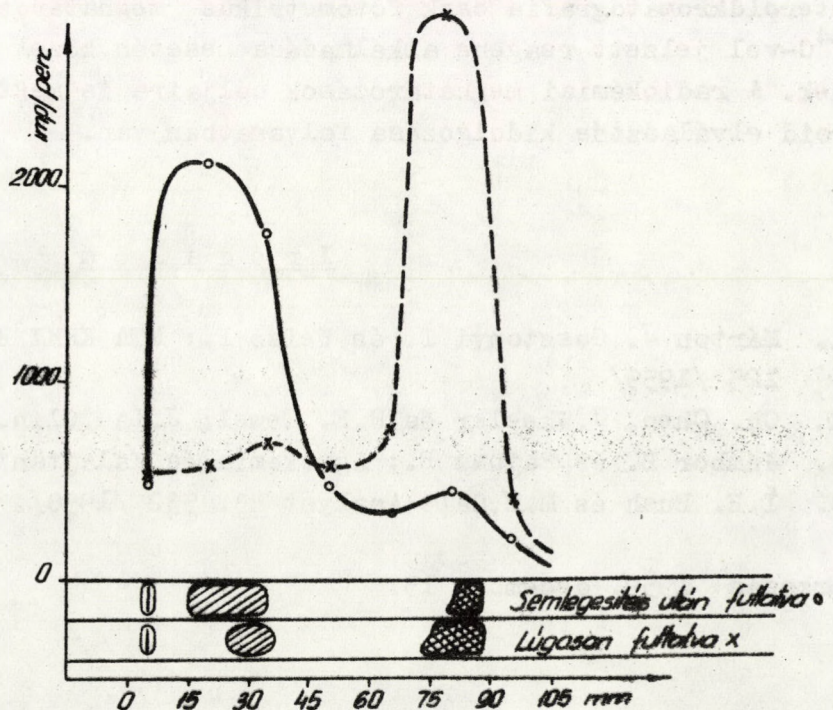
Izotópos vizsgálataink során tanulmányoztuk ezen zavaró folyamatokat. Papírkromatografikusan elkülönítettük egymástól az indigókék és pirosas színű redukciós termékeket valamint a lug hatására képződő kifejezetten lila színű mellékterméket. Feltűnő különbséget tapasztaltunk a különböző komponensek oldékonyságában. Ez a körülmény lehetővé teszi igen kis mennyiségű steroidok meghatározását. Bár a lugos közeg hatására lejátszódó mellékreakció terméke, valamint a közvetlen redukció termékei szétoldás útján teljesen nem különíthetők el egymástól, egy éteres és ezt követő etilacetátos kioldás gyakorlati szempontból két igen hasznos frakciót eredményezett. Az 1. ábrán tüntettük fel a kapott aktivitás értékeket a steroid tartalom függvényében, és jól látható, hogy az éteres extraktum aktivitása kb 0,03-0,05 μg steroid mennyiségtől igen szoros összefüggést mutat a meghatározandó minta steroid tartalmával. Bár több esetben 0,01 μg steroid mennyiségtől kezdődően lineáris összefüggést kaptunk, a redukáló anyagot nem tartalmazó, tisztán a lugos mellékfolyamatból eredő u.n. "vak" minta aktivitása esetenként eléri a 0,02 μg -nak megfelelő aktivitás értéket, így az éteres extraktumból csak 0,05 μg vagy e fölötti értékekre kapott eredmények megbízhatóak. Az ábrán látható felső görbe mutatja az etilacetátban oldódó tulnyomó részt piros színű redukciós termék aktivitása és a minta redukáló steroid tartalma közti összefüggést. Jól látható, hogy már 0,01 μg steroid jól definiált eltérést mutat a "vak"értéktől és hogy igen szoros lineáris arányosság van a redukciós termék aktivitása /azaz mennyisége/ és a redukáló anyag mennyisége között, szemben más szerzők korábbi megállapításával. Különböző kísérletsorozatok során felvett diagrammok egymáshoz képest igen jó egyezést mutattak, így az éteres extraktum alapján meghatározott görbék 0,05 - 5,0 μg steroid mennyi-



1. ábra

ségek között két nagyságrendet felölelő intervallumban egymáshoz képest 5 %nál kisebb eltérést mutattak. Az etilacetát extraktumok aktivitásai alapján felvett görbék eltérése 0,01 µg-nál kisebb mint 10 %, 0,05 µg-tól pedig 5% alatt volt. A kísérleti görbék jó egyezése azt mutatja, hogy standard körülmények között végzett meghatározások jól reprodukálhatók és hogy a különböző lehetséges folyamatok minden esetben azonos módon futnak le. Ennek ellenére igen feltűnő az etilacetát extraktumból nyert viszonylag magas beütésszám. Ezért az etilacetátban oldható rész közelebbi vizsgálata céljából az analitikai meghatározásokhoz használt aktív tetrazoliumkék redukciója során kapott formazantermékeket papirkromatografikusan szeparáltuk.

Az aktív tetrazoliumkék papirkromatogramja alapján tisztábbnak adódott, mint a fotometrikus célra használt inaktív tetrazoliumkék. A papirkromatografikus vizsgálatok azt mutatják, hogy igen szoros strukturális kapcsolat van az indigókék és pirosas színű redukciós termék között. Az izolált pirosas színű termék hig lug-oldat hatására megkékül, u-



2. ábra

ugyanakkor a kék színű redukciós termék sav hatására megpirosodik. E tapasztalat alapján elkészítettük egy aktív tetrazolumsó redukciójával hig savas semlegesítéssel és anélkül kapott formazán papirkromatogramját, majd a felseppentési ponttól mérve azonos darabkákra vágtuk és mértük az alkoholos eluátumok aktivitását. A kapott eredményeket a 2. ábrán mutatjuk be. Eszerint ha a redukciót hig sav hozzáadásával nem állítjuk le, a kapott görbe egy lényegében egyenes szakasz után ugrásszerűen maximumot mutat, a redukcióban képződő kék formazántermék helyén és a pirosas színű redukciós terméket alig jelzi egy kis helyi maximum. Ha azonban a redukciós reakciót savanyítással egy adott időben leállítjuk, a kapott papirkromatogramm aktivitás-eloszlása és így a termékek megoszlása is egészen megváltozik. A pirosas színű redukciós termék helyén mérhető a görbe maximuma, és a kék redukciós terméket mindössze igen kismérvű helyi maximum jellemzi. Mindez azt teszi valószínűvé, hogy a két különböző redukciós termék ugyanannak a formazánnak különböző mértékben protonálódott származéka.

A tetrazóliumások, nevezetesen a tetrazoliumkék redukciója során fellépő folyamatok még további vizsgálatokat igényelnek. A fentiekben leírt különböző színű termékeket sikerült extrakciós úton is szétválasztani. Az extraktumok kromatografikusan egységesnek adódtak. Reméljük, hogy a redukciós termékek spektroszkópiai vizsgálatával sikerül megállapítani a kromatografikusan szétválasztott termékek szerkezeti azonosságait és legjellemzőbb különbségeit. Ilyen irányú vizsgálataink még folyamatban vannak. E vizsgálatok eredménye azonban nem befolyásolja a corticosteroidokra autentikus mintákkal kidolgozott radiokémiai módszer alkalmazhatóságát.

A vérből történő meghatározásokhoz a vérextaktumból a steroidokat papirkromatografikusan előzetesen szeparálni és tisztítani kell. A szokásos steroidkromatografia csak fotometrikus meghatározások céljára megfelelő, de ^{14}C -vel jelzett reagens alkalmazása esetén közel sem mutatkozott kielégítőnek. A radiokémiai meghatározások céljaira is megfelelő kromatografikus steroid elválasztás kidolgozása folyamatban van.

I r o d a l o m

1. Márton J. Gosztonyi T. és Weisz P.: MTA KKKI Közleményei 3. 125 /1959/
2. Ch. Chen, J. Wheeler és H. E. Tewel: J. Lab. Clin. Med. 42. 749 /1955/.
3. Jámbor B. és Bajusz E.: Agrokémia és Talajtan 5. 117 /1956/.
4. I. E. Bush és M. M. Gale Analyst 83. 532 /1958/.

Érkezés: 1959. december 15.

60 C AKTIVITÁSÚ 60-Co LABORATORIUMI SUGÁRFORRÁS

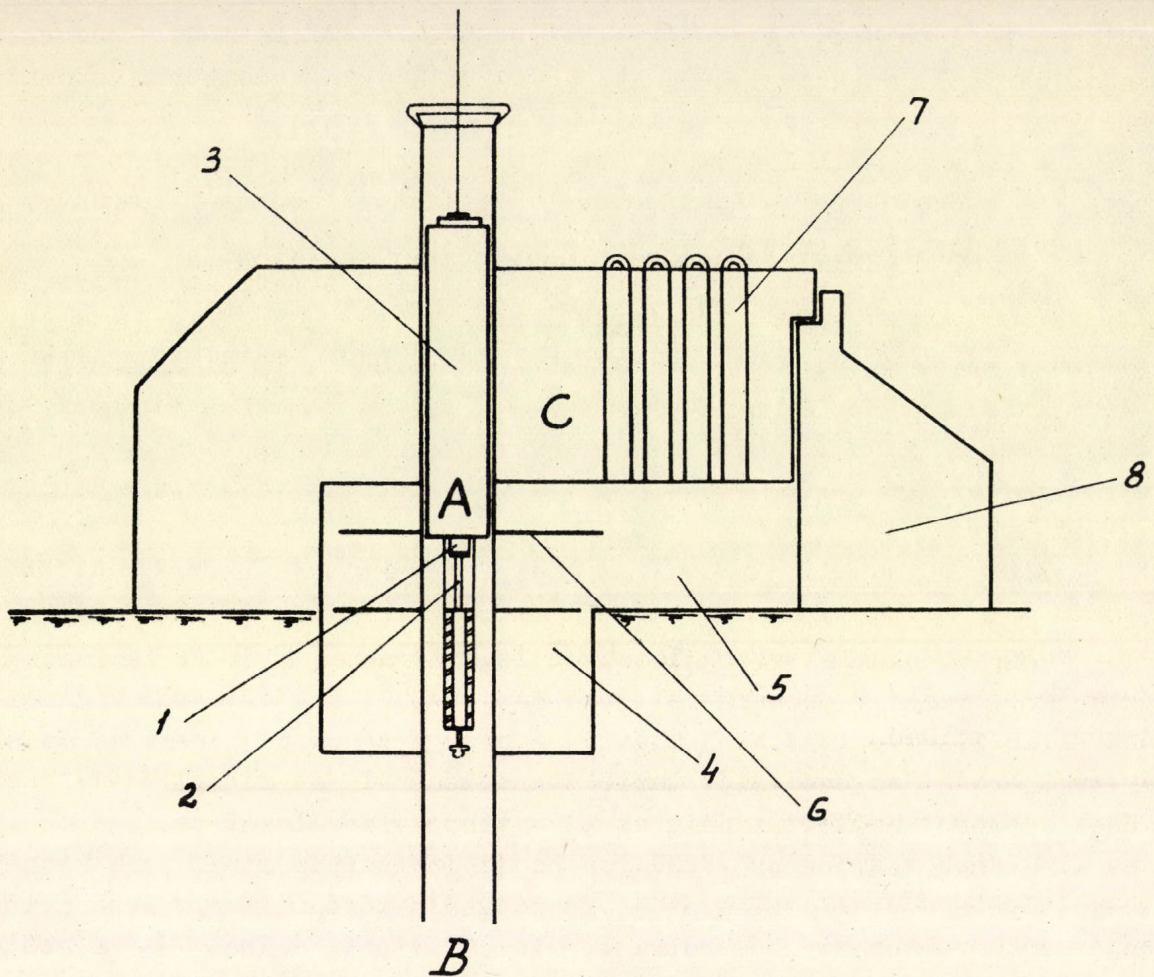
Safarik Imre

Sugárhatáskémiai vizsgálatokhoz leggyakrabban a 60-Co izotopot használják sugárforrásként hosszú felezési ideje (5,24 év) és kemény gamma-sugárzása (1,17 illetve 1,34 MeV) miatt. A besugárzások végzésére és az aktiv preparátum tárolására szolgáló tartó tervezésénél és megépítésénél számos általános szempont mellett mindig az elvégzendő vizsgálatok jellege az irányadó. Az általános szempontok közül fontos az intenzitás minél jobb kihasználása, egyenletes dóziseloszlás és jó reprodukálhatóság, könnyű kezelhetőség, a besugárzás körülményei (hőmérséklet, stb.) változtatásának és a besugárzás alatt különböző mérések végzésének lehetősége. Egyik leglényegesebb feladat a megfelelő sugárvédelem biztosítása, melynek tervezése az alábbi adatokból indul ki: a) a forrás összaktivitása, b) a fizikai dózisteljesítmény, c) a sugárzás minősége, áthatolóképesége, d) az adott sugárzás abszorpciók együtthatója a védőanyagban, szóródás figyelembevételével széles sugárnyaláb esetén, e) geometriai viszonyok, a besugárzás időtartama, f) a megengedett toleranciadózis. A sugárforrás megépítéséhez és a sugárvédelemhez általában ólmot vagy nehézbetont használnak; kisebb forrásoknál célszerűbb ólmot alkalmazni, de ha a nagyobb helyfoglalás nem akadály, a nehézbeton rentábilisabb. (1-5)

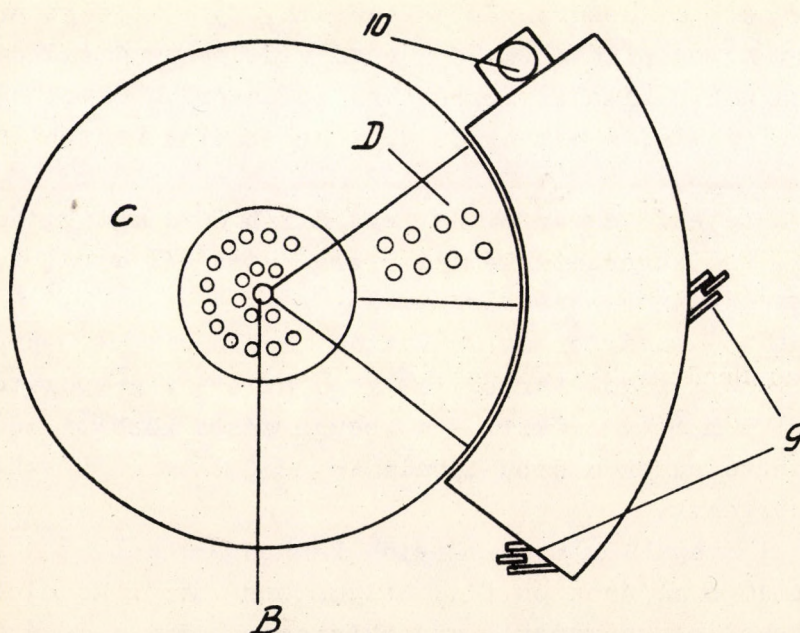
Az alábbiakban ismertetett sugárforrás egy darab 60 c aktivitású 60-Co preparátumot tartalmaz és sugárhatáskémiai vizsgálatok céljaira, folyékony és szilárd minták besugárzására készült.

A sugárforrás leírása. A sugárforrás vázlatos rajza az 1. ábrán látható. Legfontosabb részei: az A rugós tartó, melyben az aktiv preparátum van elhelyezve, a B mintegy 1,5 m mély csőket, - a besugárzások közötti időben az aktiv izotop leereszthető ennek aljába-, valamint a C ólomból készült tok, amelyben a besugárzás történik.

A 60-Co preparátum 1 maga 16x18 mm méretű fémhenger, melyet a 2. rugós tárcsa szorít a 3 ólomdugó aljához és fix helyzetben tart. Az ólomdugó felhuzott állapotban, tehát besugárzáskor sugárbiztosan zárja a csőket. Felső végéhez sodrott acélhuzal kapcsolódik, amely csigák segítségével



1. ábra



2. ábra

lehetővé teszi a preparátum függőleges irányú mozgását a szomszédos kezelő helyiségből.

A besugárzásra kerülő anyagok, céltárgyak a 4 és 5 üregekben helyezhetők el. A 4 üregben függőleges irányban mozgatható kémcsőtartó 6 van, amelyben belső és külső kör mentén 6 illetve 12 kémcső helyezhető el. Az 5 üreg további tartók, vagy termosztát részére szolgál. A használaton kívül ólomdugókkal elzárt 7 furatokba a termosztát hőmérője, dilato-

méterek és más hasonló eszközök tehetők. A besugárzás alatt ezek állása folyamatosan leolvasható. A minták elhelyezésére szolgáló 4 és 5 üregeket a 8 ólomajtó zárja le sugármentesen. Az ólomajtó két kis kerékkel a betonalapzatba süllyesztett síneken mozgatható.

A 2. ábra felülnézetben mutatja be vázlatosan a sugárforrást. Jól látható a B csőkut körül a 18 kémcsövet befogadó tartó és a kémcsövek elhelyezésének módja. A D szektor, a C ólomtoknak egy kiemelhető része, az 1. ábrán látható 5 üreg felett van és lehetővé teszi a termosztát behelyezését és szerelését. Ebben a szektorban vannak a kiemelhető dugóval lezárt furatok. A 9 kerekeken mozog az ólomajtó nyitáskor és záráskor a 10 királytengely körül.

Az ólomtok és az ajtó méretezése a sugárvédelemnek megfelel. Az ólomtok összesen, a kiemelhető szektorral együtt, 1100 kg ólmot, az ajtó 300 kg ólmot tartalmaz. A sugárforrás közvetlen felületén a dózis mindenütt 20 mr/óra alatt van.

A sugárforrás működése. Az aktív preparátum a besugárzás időtartamán kívül mindig a csőkut alján helyezkedik el, leeresztett állapotban van. Ilyen helyzetben sugárzás veszélye nélkül kinyitható a forrás ajtaja, eltávolítható a felső, kiemelhető szektor és behelyezhetők illetve kivehetők a besugárzandó minták. Az ólomszektor visszahelyezése és az ólomajtó becukása után a kezelőhelyiségben felhuzható az izotóp besugárzó helyzetébe. A preparátum mindenkor helyzetét zöld és piros jelzőlámpák jelzik.

A belső besugárzó üregben lévő kémcsőtartó állvány függőleges irányban mozgatható. Alsó helyzetében a kémcsövek a nyitott ajtón át behelyezhetők, a besugárzáskor felemelt állapotban van rögzítve. Ebben a helyzetében a dózissebesség a belső kör mentén átlag 10 r/sec, a külső kör mentén átlag 5.3 r/sec.

A sugárforrás tervezésében közreműködött Tihanyi László az IPARTERV mérnöke és Dobó János a MÜKI mérnöke is. A kivitelezést a MTA KKKI és a MÜKI műhelyei közösen végezték.

I r o d a l o m

1. W.S. Eastwood, *Nucleonics* 13, No 1. 52, /1955/.
2. M. Burton, J.A. Ghorenley, *Nucleonics* 13, No 10. 74, /1955/.
3. A.X. Breger, V.A. Belinszkij, V.L. Karpov. *Dejsztvie ionizirujuscih izlucsenij na neorganicseszkie i organicseszkie szisztemü*
Izdat. Moszkva 1958. 5. rész.
4. W.E. Parker. *Atomics and Nuclear Energy* 9, No 7. 234 /1958/.
5. A.Henglein. *Angew Chemie* 71. No 1. 15 /1959/.

Érkezett: 1960. február 29.

Kiadásért felelős: Schay Géza igazgató

Megrendelve: 1960. IV. 1. Pédányszám: 315
Készült Rotaprint eljárással az MSZ 5601-54 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok
szerint 16 (A/5) ív terjedelemben 31 ábrával

60-896 — FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT, BUDAPEST

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
NYVTÁRA

