

✓ 309.026

A MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ
INTÉZETÉNEK

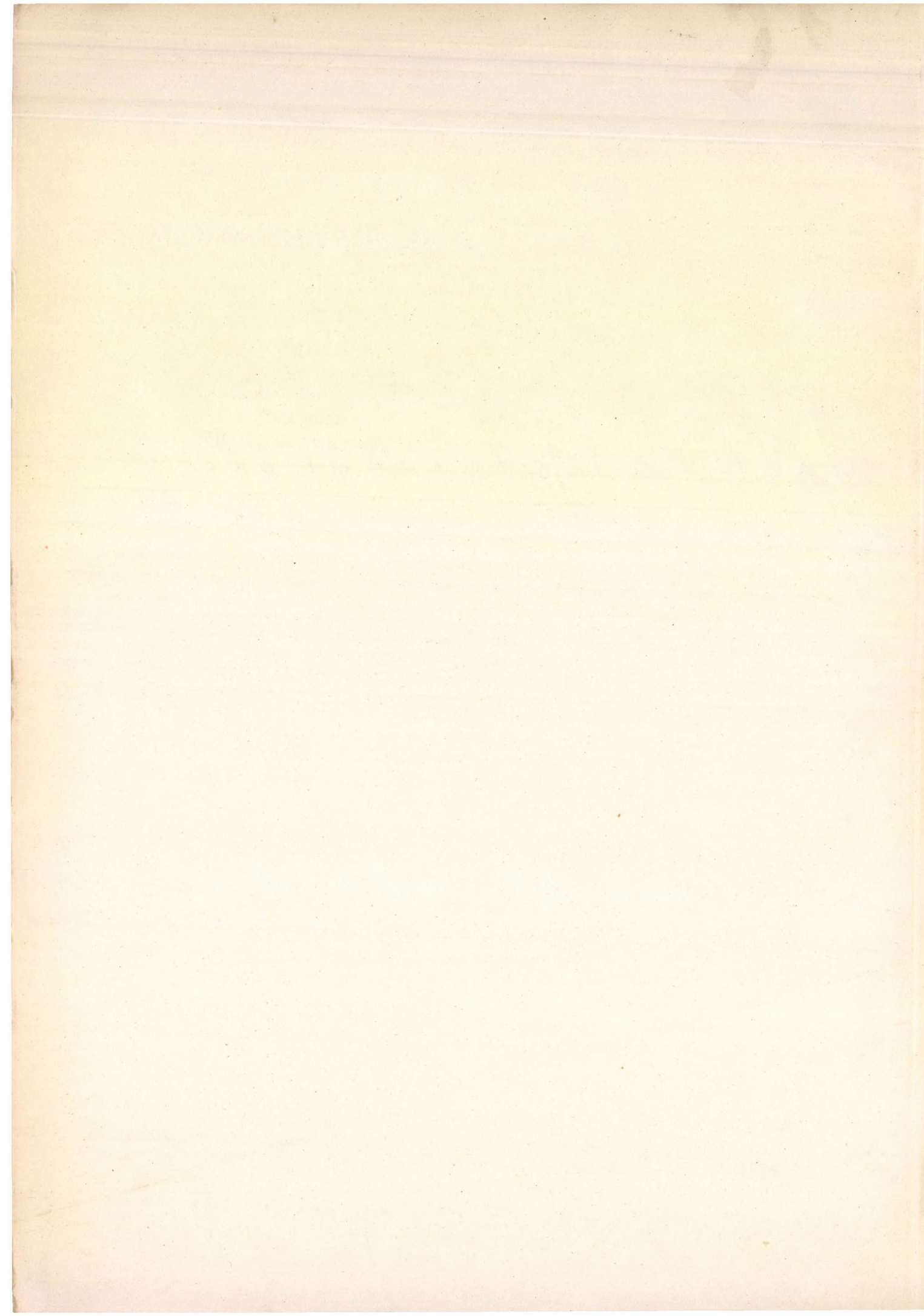
Közleményei



KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET

5 ■ SZÁM ✕ BUDAPEST, 1959

2



TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
1. Fejes P., Király J., Tüdős F. és Azori M.: Oxigén adszorpciója 1,1-difenil-2-pikrilhidrazilon	3
2. Tüdős F., Kende I., Azori M.: A sztírol polimerizációjának inhibíciókinetikája. II. A s-trinitrobenzol hatásának vizsgálata.	13
3. Tüdős F., Kende I., Azori M.: A sztírol polimerizációjának inhibíciókinetikája. III. Szubsztituált trinitrobenzolek hatásának vizsgálata	29
4. Tüdős F., Azori M., Varsányi Gy. és Holly S.: Az 1,1-difenil-2-(2,4-ill. 2,6-dinitrofenil)-hidrazil szintézise	43
5. Messmer A., Szimán O.: Adatok a naftofenazinképződés mechanizmusához	61
6. Messmer A. és Pintér I.: Azido-vegyületek szintézise és reaktivitása VI. Az o-azido-fenol szintéziséről és kelációs sajátosságairól	71
7. Mlinkó S. és Szarvas T.: C^{14} Aktivitás mérése metán formában	77
8. Mlinkó S.: Gázvolumetrikus oxigénmeghatározás szerves vegyületekben	93
9. Mlinkó S.: Gravimetrikus halogénmeghatározás	111
10. Tétényi P., Schächter K.: Hidroaromás vegyületek dehidrogénezésének kinetikája. III. Különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezési sebességének összehasonlítása	117
11. Lengyel T. és Jász Á.: Híg radioaktív oldatok dekontaminálásának lehetőségei ioncserélő műgyantával	127
12. Jász Á. és Lengyel T.: A Tl-Na, Cs-Na és Ag-Na rendszer ioncserélő egyensúlyának vizsgálata Dowex 50 WX-8 műgyantán.....	141
13. Palágyi T. és Náray-Szabó I.: Az ezüst oxidációjáról	149
14. Safarik I. és Botár L.: K _j vizes oldata radiolízisének tanulmányozása	157

Heterogén Katalitikus Osztály Közleményei

Vezető: Fejes Pál

A kémiai tudományok kandidátusa

OXIGÉN ADSZORPCIÓJA 1,1-DIFENIL-2-PIKRILHIDRAZILON

Király János, Fejes Pál, Tüdős Ferenc és Azori Mária

Az 1,1-difenil-2-pikrilhidrazilon /DPPH/, mint az elektron-spin-rezonancia módszer /ESR/ egyik legkönnyebben hozzáférhető standardjén az utóbbi időben számos vizsgálatot végeztek annak felderítésére, hogy mivel magyarázható a rezonancia-vonal oxigén-atmoszférában tapasztalható látszólagos intenzitás-csökkenése és ezzel szoros összefüggésben a vonal félszélességének növekedése.

A probléma felvetése polimerizációkinetikai vizsgálatok vonatkozásában sem érdektelen, ahol a DPPH-t inhibitorként használják [12].

A DPPH-val kapcsolatos korábbi ESR mérések különböző szerzőknél elmentmondásos eredményeket szolgáltattak [1-6]. Először Garifjanov [7], majd Bennett [8] gondolt arra, hogy az adatok nagymérvű eltérését a DPPH minták különböző előkezelésének, de legfőképp az előbbieken említett "oxigén-effektusnak" tulajdonítsa.

Garifjanov és Bennett méréseiből kitűnik, hogy a kristálysolvátmentes DPPH elektron-spin-rezonancia vonalának látszólagos intenzitása /és a vonal félszélessége/ a mintával érintkező gáztér oxigén parciális nyomásától, a mérés hőmérsékletétől és a kristályok méreteitől függ.

Ezen paraméterek egymástól függetlenül változtatva olyan hatást eredményeznek, amit legegyszerűbben a DPPH-n végbemenő oxigén-adszorpcióval lehet magyarázni. Az "oxigén-effektust" a DPPH kristálysolvája /egy molekula oldószer szabadgyökönként [13] / nem mutatja.

Abból a feltevésből kiindulva, hogy a rezonancia-vonal látszólagos intenzitás-csökkenése ($I_{\max} - I$), az adszorbeált oxigén mennyiségével arányos, Bennett adatai $p_{O_2} / (I_{\max} - I) - p_{O_2}$ ábrázolásban egyenest adtak, egyezésben a Langmuir adszorpció izoterma követelményeivel. A b adszorpció konstansra: $b = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ (torr}^{-1})$ ($= 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ dyn}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) érték adódott.

Az oxigén és DPPH közötti kölcsönhatást nevezett szerzők teljesen reverzibilisnek találták, ami arra enged következtetni, hogy az "oxigén-effektus" fizikai természetű. Ezt az a megfigyelés is alátámasztja, hogy a rezonanciavonal látszólagos intenzitás-csökkenését mindenkor a félszélesség hasonló értelmű növekedése kísérte, úgy, hogy a szabadgyök koncentráció gyakorlatilag változatlan maradt.

Más paramágneses gázok /pl. dinitrogén-oxid/ az oxigénhez hasonlóan viselkednek [7]. Érdekes módon néhány szabadgyök az "oxigén-effektust" csak oldatban mutatja. Említést érdemel továbbá, hogy bizonyos szénféleségeken /Pl. nagy vákuumban őrlt grafit-poron/ is észlelték az előbbi jelenségeket.

Miután az ESR módszer csak közvetett lehetőséget biztosít az "oxigén-effektus" adszorpcióval összefüggő okainak felderítésére, célszerűnek látszott a DPPH-oxigén rendszer viselkedését közvetlen adszorpciós mérésekkel ellenőrizni.

Bennett az adszorbeált oxigén mennyisége és ($I_{\max.} - I$) között egyszerű arányosságot tételezett fel /loc.cit./. Mivel mérési adatai szerint ($I_{\max.} - I$) a nyomás növelésével zérushoz tart, ez az összes szabadgyök oxigénnel történő "lekötésével" lenne egyértelmű. Más szóval az oxigén nem csak a felületi-, hanem a kristályrács belsejében helyetfoglaló szabadgyökökkel is kölcsönhatásba tudna lépni. Ez érthető lenne akkor, ha a szolvens eltávolítása után kialakuló lazított kristályszerkezet átkristályosodás révén nem stabilizálódna. Ennek azonban - mivel az oldószer eltávolítása $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ körül történt - nagyon kevés a valószínűsége.

Garfijanov szerint azoknál a mintáknál, melyek makrokristályosak voltak és ennek következtében az oxigénnek kitett felület kicsiny volt, a rezonancia-sáv félszélességének hőmérsékletfüggése alig észrevehetően különbözött az evakuált mintákétól /loc.cit./. Ez - Bennett észleléseivel szemben - amellet szól, hogy az "oxigén-effektus" felületi jelenség.

Az elmondottak alapján először is arra a kérdésre kívántunk választ kapni, hogy az oldószer kíméletes eltávolítása után kialakul-e egy lazított, porózus szerkezet, ami elfogadhatóvá tenné Bennett kísérleti eredményeit. A nitrogénnel végzett adszorpció mérések mellett erre a célra a röntgen-szerkezetvizsgálat nyújtotta lehetőségeket is igénybe vettük. Ezután közvetlen oxigén-adszorpciós méréseket végeztünk a DPPH kristálysolváttal és a deszolvatált anyaggal, négy kísérleti hőmérsékleten. Végül a DPPH benzolos oldatában is tanulmányoztuk a DPPH- O_2 rendszer egyensúlyi viszonyait.

Kísérleti rész

Adszorpciós méréseinket a szokványos BET készülékkel végeztük./Részletes leírását lásd [9]./ A legkisebb adszorpció, amit adott esetben észlelni tudtunk, körülbelül 0,01 n-ml/gr fajlagos adszorpciónak felelt meg.

A felületmérésekhez tisztított, ún. "lámpa-nitrogén"-t használtunk. Az oxigén palack-gáz volt, melyet felhasználás előtt a szokásos módon tisztítottunk.

A makrokristályos DPPH, amelyet Poiser előírásai szerint állítottunk elő [14], 1 mól DPPH-ra 1 mól kristálybenzolt tartalmazott. Felhasználás előtt mozsárban porítottuk az anyagot, s részben ilyen formában, részben deszolvatált alakban használtuk fel. A deszolvatátlan mintát az adszorpciós felületmérés előtt a benzolveszteség csökkentésére 0 C°-on evakuáltuk./Súlyveszteség: 0,12 súly %./ A kristályszolvens eltávolítását szobahőfokon történő szivatással végeztük. Ilymódon 30 óra alatt a teoretikus benzolmennyiség 95-97 %-át sikerült eltávolítanunk.

Adszorpciós kísérleteinknél a DPPH benzolos oldatát a szokásos módon, a levegőtlenített benzolnak a kristályos DPPH-ra történő desztillációjával nyertük. Az oldatot mágneses keverővel kevertük, egyrészt a DPPH oldódásának megkönnyítésére, másrészt maguknál az abszorpciós kísérleteknél /melyeket ugyancsak az előző BET készülékkel végeztünk/ az oxigén oldatba történő diffúziójának elősegítésére. A benzolos oldatok közelítőleg 0,03-0,04 mól/1 DPPH-t tartalmaztak. Feltételeztük, hogy ilyen hig oldatban a benzol aktivitása azonos a tiszta benzol aktivitásával, ezért oxigén-oldhatóság tekintetében oldat és oldószer között nem tettünk különbséget. Az oxigén oldhatósága benzolban 19 C°-on: 0,185 ml/ml.benzol.760 torr. [10] .Az oldhatóság 20 és 30 C° közötti csekély változását elhanyagoltuk.

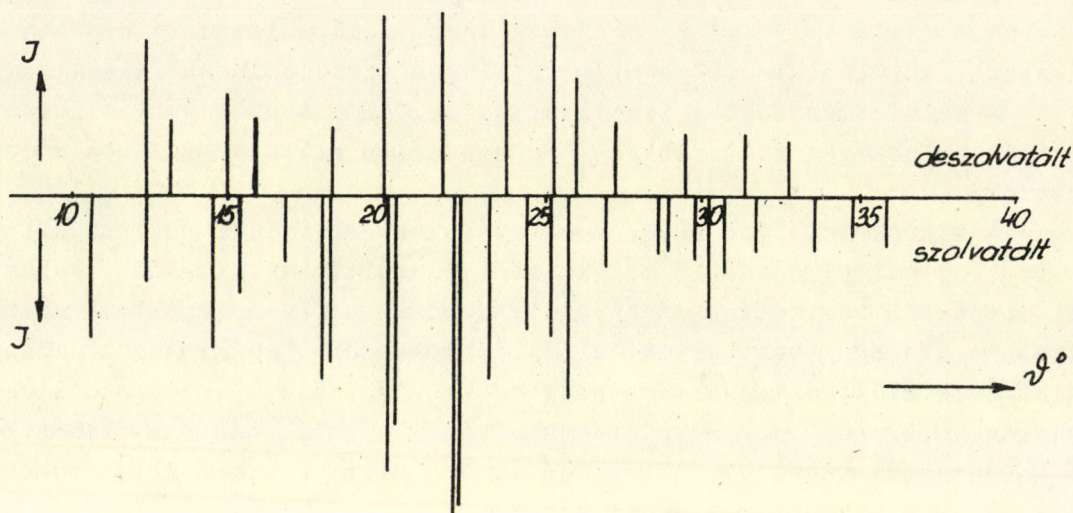
A kísérleti eredmények ismertetése és értékelése

A DPPH kristályszolvát és a deszolvatált minta fajlagos felülete, nitrogén -196 C°-on felvett adszorpciós izotermájából BET módszere szerint számítva, rendre 0,21 ill. 1,13 m²/g-nak, a -183 C° hőmérséklethez tartozó izotermák alapján 0,22 ill. 1,10 m²/g-nek adódott.

Látható, hogy a deszolvatálást nem kíséri lényeges felületnövekedés. A pórusszerkezetben sem következett be lényeges változás: A deszolvatálás után sem tudtunk primer pórusszerkezetet kimutatni. Ilymódon a felület csekély megnövekedése az eredeti kristálykák átkristályosodás révén előálló "szétdarabolódására" vezethető vissza.

Ezeket a következtetéseket a DPPH szolvatált és deszolvatált kristályain végzett röntgen-diffrakciós vizsgálatok teljes mértékben alátámasztják. A porfelvételeket Philips gyártmányu "Univerzális Vákuum Röntgenspek-

trográffal" végeztük. Az 1. ábrán bemutatjuk a két minta röntgenogrammját, az egyes vonalak relatív intenzitásának e gyidejű feltüntetésével. Látható, hogy



1. ábra

a deszolvatáláskor szerkezetváltozás történt: néhány vonal kivételével sem a vonalak helyzete sem intenzitása nem azonos.

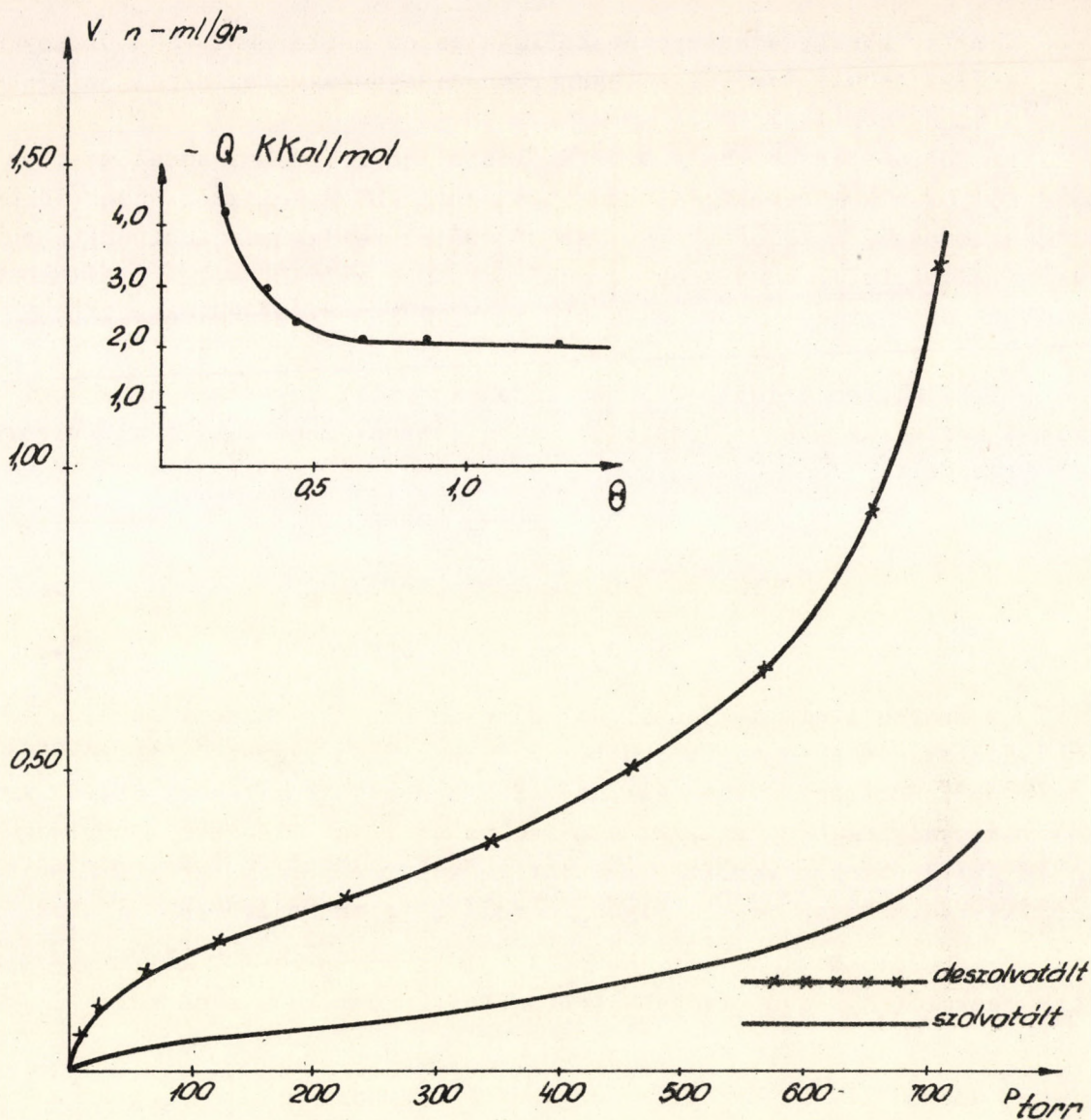
A 2. ábrán a szolvatált és deszolvatált DPPH minta -183 C° hőmérsékleten mért oxigén adszorpciós izotermáit tüntettük fel. Az izotermák BET transzformációja alapján meghatározott v_m értékek rendre a következők: $0,07\text{ n-ml/gr}$ ill. $0,23\text{ n-ml/gr}$. Livingston adatai alapján [11] az oxigén helyszükséglete -183 C° -on: $\bar{G} = 17,6\text{ \AA}^2$. Ily módon az oxigén-izotermákból számított fajlagos felület a szolvatált mintánál: $0,34\text{ m}^2/\text{gr}$, a deszolvatált mintánál: $1,10\text{ m}^2/\text{gr}$, ami kitűnően egyezik a nitrogénnel végzett felületmérések adataival, különösen ha meggondoljuk, hogy a két esetben a minták nem voltak azonosak.

Ezek után nyilvánvaló, hogy az oxigénnek a DPPH rácsába történő beépüléséről nem lehet szó, az "oxigén-effektus" valójában felületi jelenség, mint ahogyan Garifjanov elektron-spin-rezonanciás mérései is ezt látszanak igazolni.

A 2. ábra bal felső sarkában feltüntettük a deszolvatált minta -183 és -196 C° hőmérsékletéhez tartozó oxigén izotermáiból számított izosztérikus adszorpciós hőket. $\theta = 0,5$ után a differenciális adszorpciós hő görbéje 2 kkal/mól körüli értékkel állandósul, ami közönséges fizikai adszorpcióra vall.

Annak ellenére, hogy a deszolvatált DPPH felülete kismértékben inhomogén, az előző két oxigén izoterma a Langmuir egyenlet érvényességének határai között ($\theta \leq 1$) Langmuir szerinti transzformációban egyenest adott. A b adszorpciós koeficiens értéke -196 C° -on: $6,0 \cdot 10^{-2}\text{ (torr}^{-1}\text{)}$, illetőleg -183 C° -on: $1,2 \cdot 10^{-2}\text{ (torr}^{-1}\text{)}$.^x Nem követünk el túl nagy hibát, ha b értékét

^x A b -k hőfokfüggéséből számított átlagos adszorpciós hő: $1,7\text{ kkal/mól}$: jó egyezésben a korábban megadott értékkel.



2. ábra

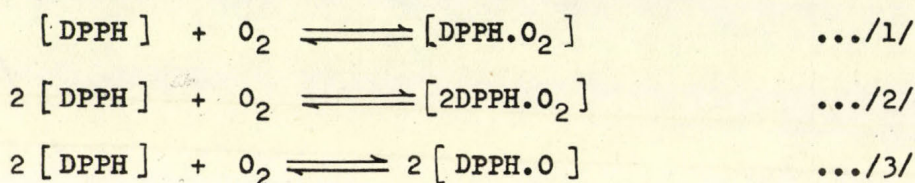
($b_0 \approx 7,7 \cdot 10^{-7}$ [torr $^{-1}$] és $Q_{\text{adsz.}} \approx 1700$ [kal/mól] állandók felhasználásával) -78 C $^\circ$ -ig extrapoláljuk: $\underline{b} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ (torr $^{-1}$), amiből 760 torr oxigén nyomásnál a boritottság értéke: $\theta = 4,8 \cdot 10^{-2}$. v_m korábbi értékét felhasználva, a -78 C $^\circ$ -on és 760 torr nyomásnál adszorbeált oxigén mennyiség: $1,0 \cdot 10^{-2}$ n-ml/gr.

A várakozásnak megfelelően sem -78 C $^\circ$ -on, sem szobahőmérsékleten nem sikerült az oxigén adszorpcióját észlelnünk: az adszorpció a kimutathatóság határa alatt maradt. Ez semmiesetre sem következett volna be, ha az oxigénnek a DPPH-rácsba történő beépülésére magasabb hőmérsékleten sor kerülhetett volna. Ezen az alapon a Bennett által közvetett módszerrel meghatározott \underline{b} értéket ($\underline{b} = 9,2 \cdot 10^{-3}$ torr $^{-1}$) valószínűtlennek kell tekintenünk, mert ebben az esetben 25 C $^\circ$ -on közelítőleg 2-3 nagyságrenddel nagyobb, tehát

1-10 n-ml/gr körüli adszorpciót kellett volna észlelnünk 760 torr nyomásnál. ($I_{\max} - I$)-t tehát nem lehet egyszerűen arányosnak tekinteni az adszorbeált oxigén mennyiségével.

Feltételeztük, hogy a DPPH oldata sem lehet oxigénnel szemben közömbös, sőt mivel ebben az esetben valamennyi DPPH molekula "hozzáférhető" az oxigén számára, a kölcsönhatás erősödésével kellett számolnunk. Bennett is említi /loc.cit./, hogy azok a szabadgyökök, melyek szilárd állapotban nem mutatták az "oxigén-effektust", oldatban mégis kölcsönhatásba léptek oxigénnel.

Benzolban oldott DPPH és gázalaku /ill. ugyancsak benzolban oldott/ oxigén között az alábbi "reakció"-egyenleteknek megfelelő átalakulásokat tételeztük fel:



Energetikai megfontolások alapján az /1/ reakció-szkémának megfelelő átalakulás a legvalószínűbb. A jobboldalon szereplő termékekről semmi közelebbit nem tételeztünk fel. Ha a : az eredetileg bemért DPPH kristálysúlyát mennyisége, [gr], M : a mólsúlya és V : az oldószer mennyisége, [ml], és az /1/ "reakcióegyenlet" szerinti átalakulásban x gr DPPH alakul át termékévé valamilyen p_{O_2} oxigén parciális nyomásnál, úgy

a képződött termék koncentrációja: $\frac{x}{M \cdot V}$ [mól/ml] v -vel jelölve a reakcióban eltűnt oxigén térfogatát, x [n-ml], fenn kell álljon:

$$\frac{x}{M \cdot V} = \frac{v}{\alpha \cdot V}$$

ahol: α : egy mól oxigén térfogata normál állapotban, $\left[\frac{\text{ml}}{\text{mól}}\right]$. A kiindulási anyag koncentrációja az egyensúly beállása után:

$$\frac{a-x}{M \cdot V} = \frac{v_1^* - v}{\alpha \cdot V} \left[\frac{\text{mól}}{\text{ml}} \right]$$

ahol v_1^* : az /1/ szerinti reakcióban fogyott oxigénmennyiség, [n-ml], ha teljes átalakulást tételezünk fel.

A "reakció" egyensúlyi állandója:

$$K_c' = \frac{\{\text{DPPH.O}_2\}}{\{\text{DPPH}\}\{\text{O}_2\}} \dots/4/$$

x v azonos a ténylegesen mért oxigén-fogyás és a p_{O_2} oxigén parciális nyomás mellett a benzolban oldott oxigén-térfogat különbségével.

Figyelembe véve, hogy

$$\{O_2\} = \lambda \cdot p_{O_2} \quad [\text{mól/ml}]$$

ahol λ számértéke /19 C°-on/: $\frac{0,185}{22412,760} = 1,9 \cdot 10^{-8} \left[\frac{\text{mól}}{\text{ml} \cdot \text{torr}} \right]$,
 az előző /4/ egyenletben a koncentrációkat az oxigéntérfogatokkal és a p_{O_2} oxigén parciális nyomással fejezhetjük ki:

$$\lambda \cdot K_c^* = K_1 = \frac{v}{(v_1^* - v) \cdot p_{O_2}} \quad \dots/5/$$

Hasonlóan a /2/ és /3/ egyenlet szerinti "reakcióra":

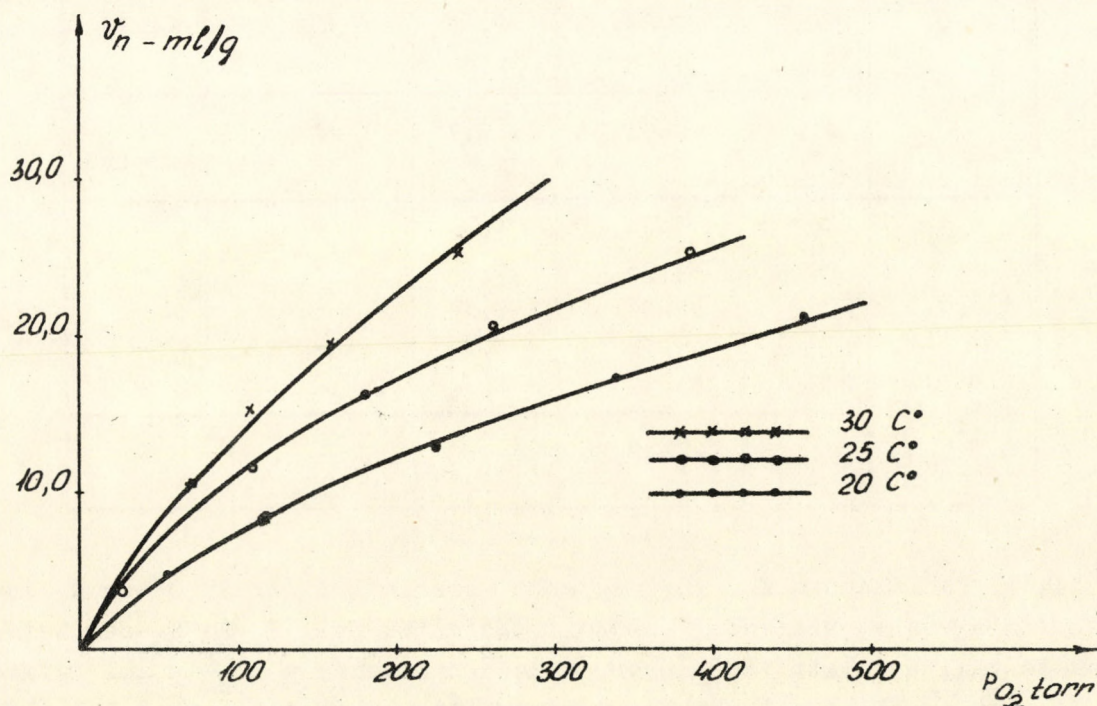
$$\frac{4 \cdot K_c''}{\alpha \cdot v} = K_2 = \frac{v}{(v_2^* - v)^2 \cdot p_{O_2}} \quad \dots/6/$$

illetőleg

$$\lambda K_c''' = K_3 = \frac{v^2}{(v_3^* - v)^2 \cdot p_{O_2}} \quad \dots/7/$$

Az előbb mondottak alapján: $v_2^* = v_3^* = \frac{v_1^*}{2}$

A 3. ábrán v -t ábrázoltuk p_{O_2} függvényében három kísérleti hőmérsékleten /20,0, 25,0 és 30 C°-on/. Az egyes mérési adatok általában 60-80-perces egyensúlyoknak felelnek meg. Az egyensúly elérésének kritériumaként



3. ábra

azt az állapotot vettük, amikor a nyomás 15 perces várakozás után sem változott észrevehetően. Az egyensúly lassu beállása feltehetően az oxigén kis abszorpció-sebességével és a tenzió-egyensúly lassu beállításával lehet összefüggésben. A visszareakció a különböző transzportfolyamatok kis sebessége miatt igen lassu, az egyensúly több óra alatt sem áll be. A reverzibilitást itt nem sikerült közvetlenül kísérletileg bizonyítanunk, csupán az adszorpció folyamat analógiájára tételeztük fel, hogy ez a folyamat is reverzibilis.

I. Táblázat

T /K°/	P _{torr}	V _{n-ml}	K ₁ ·10 ³ torr ⁻¹	K ₂ ·10 ³ torr ⁻¹ ml ⁻¹	K ₃ ·10 ³ torr ⁻¹
293,0	54,9	5,00	2,2	-	-
	118,9	8,60	1,9	-	-
	225,2	13,18	1,8	-	-
	340,4	17,17	1,8	-	-
	458,9	21,53	1,9	-	-
		$v_1^{\#}=45,86$	á:1,9	-	-
298,0	27,9	3,59	2,7	0,3	0,9
	51,6	7,35	3,2	0,4	3,1
	108,0	11,59	2,7	0,5	6,3
	179,3	16,15	2,6	1,0	16,1
	260,2	20,64	2,6	3,1	64,7
	382,1	25,75	2,6	-	-
		$v_1^{\#}=51,34$	á:2,7	$\frac{v_1^{\#}}{2}$ -vel számolva	
303,0	26,7	4,66	4,1	-	-
	68,8	10,64	4,1	-	-
	108,8	15,41	4,3	-	-
	159,9	19,60	4,3	-	-
	239,8	25,32	4,6	-	-
		$v_1^{\#}=48,36$	á:4,3	-	-

Az I. táblázatban K₁ /5/ egyenlet szerinti /ill. 25 C°-on K₂ és K₃ /6/ ill. /7/ egyenlet szerinti/ értékeit tüntettük fel. K₂ és K₃-nak határozott menete van, emellett 382,1 torr oxigén-nyomásnál $y > \frac{v_1^{\#}}{2}$, ami nyilvánvalóan lehetetlen. K₁ ezzel szemben a kísérleti hibák határain belül állandó, ami az /1/ szerinti kölcsönhatást valószínűsíti.

Az egyensúlyi állandók hőmérsékletfüggése alapján a folyamat 12,7 kkal/mól-al endoterm. Ha figyelembe vesszük a kísérleti hibákat, továbbá azt a körülményt, hogy a reakcióhőt mindössze 10 C^o-os intervallumban végzett mérésekből számoltuk, akkor nyilvánvaló, hogy ezen adatunk hibája néhány kkal/mól-t is kitehet.

A reakció hőeffektusával kapcsolatban a következőket kívánjuk megjegyezni. A DPPH benzolos oldatban nyilvánvalóan nem szabad állapotban, hanem benzollal képzett molekulavegyülete formájában van jelen. A nitrovegyületek molekulavegyületeinek képződési hői 2-5 kkal/mól értéket érnek el [15]. A DPPH-benzol molekulavegyület képződési hője ennél az értéknél valószínűleg lényegesen nagyobb, mivel az kristályos állapotban is elkülöníthető és a benzol csak erősebb beavatkozással távolítható el. /Összehasonlításként megjegyezzük, hogy a trinitrobenzol nem alkot stabilis, kristályos molekulavegyületet./A DPPH és benzol közötti erős kölcsönhatás valószínűleg az előbbi párosítatlan elektronjával függ össze.

Ha feltételezzük, hogy a szabad DPPH és oxigén közötti "reakció" hőszínezete nem különbözik lényegesen a differenciális adszorpciós hő 2 kkal/mól átlagértékétől, a kísérletileg talált 12,7 kkal/mól reakcióhőt jelentős részben a DPPH-benzol kölcsönhatásnak kell tulajdonítanunk. Fentiek alapján a kísérletileg talált reakcióhő elfogadhatónak látszik.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton mondanak köszönetet Dr. Sasvári Kálmánnak, Intézetünk tudományos munkatársának a röntgenográfias vizsgálatok elvégzéséért.

Összefoglalás

A DPPH és oxigén közötti kölcsönhatás természetét vizsgáltuk gázadszorpciós módszerrel. Kimutattuk, hogy -196 és -183 C^o-on az oxigén adszorpciója közönséges Van der Waals adszorpció, 2 kkal/mól átlagos adszorpciós hővel. Mérési adataink valószínűvé teszik, hogy magasabb hőmérsékleten sem kell erősebb kölcsönhatással: kemisorpcióval vagy aktivált adszorpcióval számolni. Az ESR vizsgálatokból az oxigén adszorpciójára levont következtetéseket közvetlen adszorpciós mérésekkel nem sikerült igazolnunk.

Benzolban oldott DPPH oxigénnel a $[DPPH] + O_2 \rightleftharpoons [DPPH \cdot O_2]$ "reakcióegyenlet" szerint reagál. A folyamat ~ 13 kkal/mól-al endoterm hőszínezetű. Ez a reakcióhő - a DPPH-benzol molekulavegyület stabilitási viszonyainak, valamint a DPPH-oxigén kölcsönhatási energiájának figyelembevételével - elfogadhatónak látszik.

Idézett irodalom

1. R.S.Codrington, J.D.Olds, H.C.Torrey, Phys.Rev., 95, 607 /1954/
2. M.A.Garstens, L.S.Singer, A.H.Ryan, Phys.Rev., 96, 53 /1954/
3. F.Bruin, M.Bruin, Physica, 22, 129 /1956/
4. L.Van Gerven, A.Van Itterbeek, E.de Wolf, J.Phys.Radium, 17, 140 /1956/
5. L.S.Singer, E.G.Spenser, J.Chem Phys, 21, 939 /1953/
6. H.J.Garritsen, R.Okkes, H.M.Gijsmann, J.Vanden Handel, Physica, 20,
13 /1954/
7. Н.С. Гарифьянов, В.М. Козырев, Доклады А.Н. СССР, 118, №4/ 738, /1958/
8. J.E.Bennet, E.J.H.Morgan, Nature, 182, 199 /1958/
9. Halász I.: Gáz/gőz/ adszorpció mérésére szolgáló berendezések. /Mérnöki továbbképző Intézet, 1954/.
10. International Critical Tables, Vol.III.263. old.
11. H.K.Livingston, J.Colloid Sci., 4, 447 /1949/
12. P.D.Bartlett, H.Kwart, JACS, 72, 1051 /1950/
13. J.A.Lyons, W.F.Watson, J.Polymer Sci., 18, 141 /1955/
14. R.H.Poisier, E.J.Kahler, N.Benington, J.Org.Chem., 17, 1437 /1952/
15. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии т.2, Москва, стр. 121.

Érkezett: 1960. aug.23.

Polimerizációkinetikai és Szerves Reakciómechanizmus Osztály közleményei

Vezető: Tüdős Ferenc

A kémiai tudományok kandidátusa

A SZTIROL POLIMERIZÁCIÓJÁNAK INHIBICIÓKINETIKÁJA II.*

A S-TRINITROBENZOL HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA **

Tüdős Ferenc, Kende Imre, Azori Mária

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

Osztromyszlenskij 1925-ben észlelte /1/, hogy aromás nitrovegyületek gátolják a sztirol polimerizációját. Ezen vegyületek hatásának kissé részletesebb vizsgálatát Foord /2/ majd Schulz /3/ végezték el. Megállapították, hogy a retarderhatás a nitrocsoportok számának növekedésével fokozódik.

A nitrovegyületek inhibíciós hatásmechanizmusára vonatkozó irodalmi nézeteket alapjában véve két csoportra oszthatjuk. A régebbi vizsgálatok, melyeket Price és munkatársai /4/ végeztek, arra a következtetésre vezettek, hogy a növekvő makrogökök a nitrovegyületek aromás magját támadják, minek eredményeképpen az aromás mag szubsztitúciója játszódik le. Erre a következtetésre az adott alapot, hogy az aromás nitrovegyület jelenlétében képződött polisztirol nitrogént tartalmazott, nitrometános oldatban képződött polisztirol pedig nem. Az aromás magban történő szubsztitúció további bizonyítékát Fieser és munkatársai /5/ eredményeiben látják a szerzők, akik nitrovegyületek ólomtetraacetáttal való kezelésénél magban metilezett termékeket kaptak. (Megjegyzendő azonban, hogy igen gyenge termeléssel).

Bartlett és Kwart /6,7/, valamint Hammond és Bartlett /8/ vinilacetát és allilacetát nitrovegyületekkel inhibeált polimerizációjának vizsgálata alapján viszont azt tételezték fel, hogy az elsődleges támadás a nitrocsoport oxigén atomján történik. Feltételezésük alátámasztására azzal érvelnek, hogy az inhibíciós periódus során a polinitrovegyületből képződött retarder

* I. rész lásd /18/

** Részben előadva az IUPAC Makromolekuláris Symposiumán (Moszkva, 1960. VI.)-

reakcióképessége 8-30-szor kisebb, mint az eredeti nitrovegyületé. A reakcióképesség ilyen nagyfokú csökkenése nem értelmezhető az aromás magban végbemenő egyszeres szubsztitúcióval. Sokkal kézenfekvőbbnek találják azt az elképzelést, hogy a szabad gyökök a nitrocsoport oxigén atomján támadnak és az inhibíció során "megszüntetik az egyik nitrocsoport nitrojellegét."

Azok a preparatív jellegű vizsgálatok, amelyeket Inamoto és Simamura /9/ valamint Norris /10/ végeztek a közelmúltban, egyértelmű bizonyítékokat szolgáltatottak arra vonatkozóan, hogy a makrogyökök ténylegesen a nitrocsoportot támadják és nem az aromás magot. Inamoto és Simamura vizsgálatai szerint 2-ciano-2-propil gyököknek nitrobenzollal (vagy m-dinitrobenzollal) való reakciója során hidrogéncianid, acetone - és ami a legdöntőbb - N-fenil-O,N-bis-(2-ciano-2-propil)-hidroxilamin (vagy a megfelelő m-nitroszármazék) nyerhető ki a reakcióelegyből.

Hasonló O,N-diszubsztituált fenilhidroxilamin származékokat sikerült elkülönítenie Norrisnak /10/, aki o- és p-dinitrobenzol, valamint s-trinitrobenzol és 2-ciano-2-propil gyökök reakcióját vizsgálta. Megállapította továbbá, hogy a vizsgált vegyületek reakcióképessége a fenti sorrendben emelkedik. Ezek a vizsgálatok ellentétben vannak Gingras és Waters /11/ régebbi vizsgálataival, amelyek szerint a 2-ciano-2-propil gyökök sem s-trinitrobenzollal, sem 2,4-dinitroklórbenzollal nem reagálnak.

Bevington és Ghanem /12/ ^{14}C -vel jelzett iniciátor és inhibitor (pikrinsav, m-dinitrobenzol) segítségével igyekeztek a nitrovegyületek inhibíciós hatásmechanizmusát tisztázni. Többek között megállapították azt, hogy a pikrinsav nem C-C kötéssel épül be a polimerbe.

Vizsgálataink befejezése után jelent meg Jackson és Waters közleménye /13/, amelyben beszámolnak a benzilgyököknek di- és trinitrobenzollal való reakciójáról. A szerzők vizsgálatai szerint a reakció során számottevő mennyiségű benzaldehyd képződik a benzil gyökből, a nitrovegyület redukciója során pedig hidroxilamin származék mellett anilin és N-benzil-anilin származékok is képződnek. A végtermékek között tehát minden redukciós állapotú termék szerepel.

Annak ellenére, hogy a nitrovegyületek inhibíciós hatása régen ismert, az inhibíció kinetikájára vonatkozóan mindössze néhány közleményt találunk az irodalomban /6,7,14,15,16/. Speciálisan, a szubsztituenseknek a nitrovegyületek reakcióképességére gyakorolt hatását illetően mindössze a metilakrilát /15,16/ és a vinilacetát esetén rendelkezünk részletesebb vizsgálatokkal /6,7/. Minthogy a sztírolra vonatkozóan az irodalomban mindössze egy-két kvalitatív megállapítást találunk /2, 3/, célszerűnek tartottuk a kérdést alaposabb vizsgálat tárgyává tenni. Jelen közleményünkben a s-trinitrobenzol hatásával foglalkozunk. Következő közleményünkben a szubsztituensek hatását fogjuk vizsgálat tárgyává tenni (szubsztituált trinitrobenzolok). Végül pedig a mono- és dinitrobenzolok valamint az aromás nitrozevegyületek retardáló hatásáról fogunk beszámolni.

Kísérleti rész

Itt leírt kísérleteink során alkalmazott metodika nagyjából megegyezett a korábban ismertetettel /17, 18/. Iniciátorként azo-bis-izobutironitrilt használtuk, melyet technikai minőségű anyagból állítottunk elő. Az anyagból 40-50 °C-on telített kloroformos oldatot készítettünk, majd az oldatot hűtés közben fölös mennyiségű éterrel elegyítettük. A kiváló anyagot még 1-2 hasonló tisztítási műveletnek vetettük alá. A s-trinitrobenzolt (a továbbiakban TNB) puriss. készítményből állítottuk elő absz. alkoholból történő háromszoros átkristályosítással. Op.: 122-122,5 °C.

A polimerizációt "blokkban", oldószer nélkül végeztük. A polimerizáció előrehaladását dilatometrikus módszerrel követtük. Vizsgálatainkhoz 15 ml-es dilatométereket használtunk, ilymódon a konverzió $\pm 0,04\%$ pontossággal volt meghatározható, minthogy a leolvasás hibája ± 1 ul. Dilatométereink rezervoárja jobb hőátadási viszonyok elérése céljából 5-6 mm-es belső átmérőjű razoterm csőből készített spirális volt. (Megjegyezzük, hogy az előző dolgozatunkban közölt /18/ kísérleteket is hasonló dilatométerekkel végeztük.)

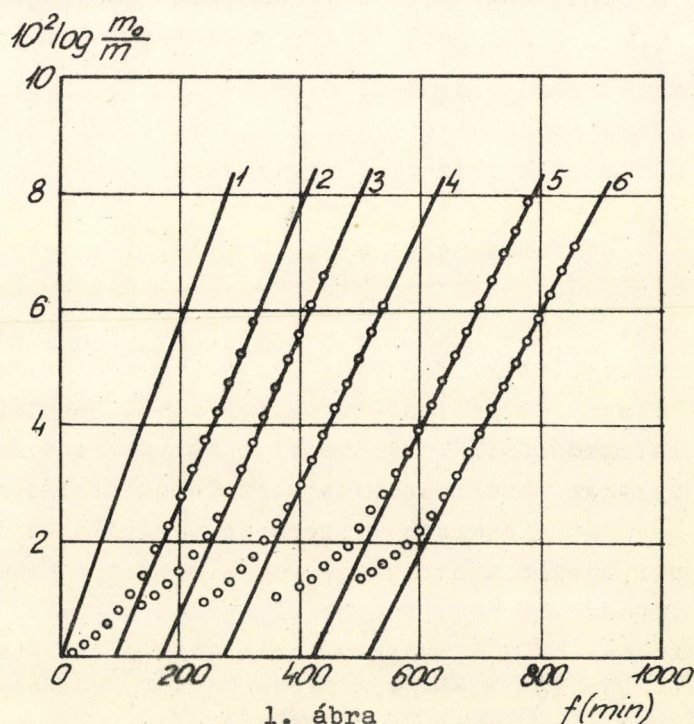
A reakcióelegyeket levegő jelenlétében készítettük el közvetlenül a dilatométerben, majd az oxigént a szokásos módon kifagyasztással és elszívással távolítottuk el (4 - 5 ciklus), végül pedig tisztított nitrogén alatt forrasztottuk le a dilatométereket. Az így elkészített próbákat a polimerizáció megindításáig -20 °C-on tároltuk.

Az inhibeált folyamat kinetikai analizise

A TNB kísérleti körülményeink között közepesen aktív inhibitornak bizonyult, minthogy a polimerizáció az inhibíciós periódus időtartama alatt is számottevő sebességgel megy.

Az inhibíciós periódus eltelte után a folyamat stacionárius sebessége kisebb a nem inhibeált folyamat sebességénél. Az inhibeált folyamat ilyen lefutását jól láthatjuk az 1. ábrán, ahol az $\log \frac{m_0}{m} = f(t)$ összefüggéseket látjuk. (E kifejezésben m a monomer koncentrációja, m_0 pedig a monomer kezdeti koncentrációja.)

A fenti kinetikai viselkedés alapján fel kell tételeznünk, hogy a TNB két egymást követő szakaszban fejt ki inhibíciós hatást. Az első szakaszon (az inhibíciós periódusban) a kiindulási inhibitor

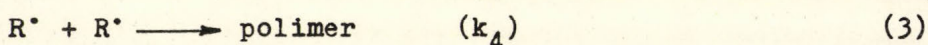
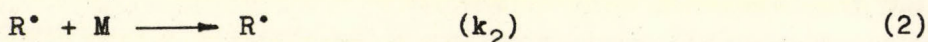
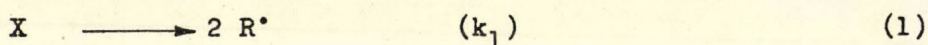


1. ábra
Kinetikai görbék TNB jelenlétében. Hőmérséklet 50 °C (koncentrációk: 1. 1. tábl.)

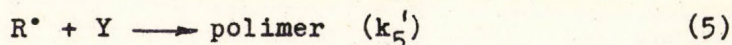
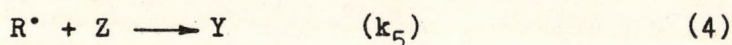
reagál, miközben átalakul lényegesen (kb. 25-ször) gyengébb retarderré. Ezek az adatok kitűnően egyeznek Bartlett és Kwart /6,7/ vinilacetátra vonatkozó méréseivel, azzal a különbséggel, hogy a TNB vinilacetát esetén sokkal erősebb inhibitor. Ez a mennyiségi különbség azonban a két makrogyök reakcióképességének figyelembevételével teljes mértékben érthető.

Az inhibeált polimerizáció ismert kinetikai törvényei /19,20,21/ nem bizonyultak megfelelőnek a folyamat kinetikai paramétereinek meghatározására, ezért kidolgoztuk azon eset kinetikai törvényszerűségeit, amikor az inhibíció után egy másodlagos, retardált polimerizáció következik. Megjegyezzük, hogy az első ilyen irányú kísérletet néhány évvel ezelőtt végeztük /17, 22/. Alábbi részletesebb számításunknál - az érthetőség kedvéért - időnként kénytelenek vagyunk ismétlésekbe bocsájtkozni.

Az iniciált polimerizáció folyamatát a következő - ma már közismertnek tekinthető-reakciólépésekkel írhatjuk fel:



Az inhibíció és a retardálás folyamatát a következő két egyenlettel jellemezhetjük:



A fenti reakciósémában X az iniciátort, R^* a láncvivő gyököt, M a monomert, Z az inhibitor, és Y az inhibitorból képződő retardert jelenti.

A folyamat differenciálegyenletrendszere a következőképpen írható fel

$$- \frac{dm}{dt} = k_2 mr \quad (6)$$

$$- \frac{dz}{dt} = k_5 zr \quad (7)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_5 zr \quad (8)$$

$$\frac{dr}{dt} = 2 k_1 f x_0 - \mu k_5 zr - \mu' k_5' yr - k_4 r^2 \quad (9)$$

A fenti felírásnál figyelmen kívül hagytuk a retarder és az iniciátor koncentrációjának csökkenését, minthogy az a folyamat során igen kis mértékű. Az egyes koncentrációkat a megfelelő kis betűvel jelöltük.

A retarder koncentrációja a (7) és (8) egyenletek segítségével könnyen kiszámítható:

$$y = z_0 - z \quad (10)$$

A (10) összefüggés, valamint a Bodenstein elv segítségével meghatározható a láncvivő gyökök koncentrációja:

$$r = r_{\text{stac}} \left\{ \sqrt{1 + \vartheta^2} - \vartheta \right\} \quad (11)$$

ahol

$$\vartheta = \beta \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} + (\beta - \beta') \frac{z}{\sqrt{x_0}} \quad (12)$$

$$r_{\text{stac}} = \sqrt{\frac{2 k_1 f x_0}{k_4}} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{\mu k_5}{2 \sqrt{2 k_1 f k_4}} \quad (14)$$

és

$$\beta' = \frac{\mu' k_5'}{2 \sqrt{2 k_1 f k_4}} \quad (15)$$

ahol μ és μ' az inhibitor ill. a retarder sztöchiometrikus koefficiense /11/ és f a gyökkitermelési tényező. Legyen továbbá:

$$\beta \frac{z}{\sqrt{x_0}} = \varphi \quad \text{ill.} \quad \beta \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \varphi_0 \quad (16)$$

$$\beta' \frac{z}{\sqrt{x_0}} = \varphi' \quad \text{ill.} \quad \beta' \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \varphi'_0 \quad (17)$$

A (11) kifejezést a (7) differenciálegyenletbe helyettesítve, integrálás után ($t = 0$, $z = z_0$, $y = 0$ kezdeti feltételek figyelembevételével) megkapjuk az inhibeált polimerizáció egyik alapegyenletét /14/.

$$F(\vartheta) \equiv \underbrace{\vartheta}_{(I)} + \underbrace{\sqrt{1 + \vartheta^2}}_{(II)} + \varphi'_0 \log(\vartheta - \varphi'_0) \underbrace{(\sqrt{1 + \vartheta^2} + \vartheta)}_{(III)} - \quad (18)$$

$$-\sqrt{1 + \varphi'_0{}^2} \log \frac{1}{\vartheta - \varphi'_0} \left\{ 1 + \varphi'_0 \vartheta + \sqrt{(1 + \varphi^2)(1 + \vartheta^2)} \right\} = F(\vartheta_0) - Bt \quad (IV)$$

ahol $B = k_5 r_{\text{stac}}$. Ha $\beta' = 0$ (azaz nincs másodlagos retardálás), akkor $\vartheta = \varphi$ és a (18) a következőképpen egyszerűsödik:

$$F(\varphi) = \varphi + \sqrt{1 + \varphi^2} - \log \frac{1}{\varphi} (1 + \sqrt{1 + \varphi^2}) = F(\varphi_0) - Bt \quad (19)$$

Ez pedig nem más, mint az egylépéses inhibíció már korábban levezetett egyik alapegyenlete /23/.

Ha $z/\sqrt{x_0} \rightarrow 0$, akkor a (18) egyenlet egyes tagjai (I-IV) lényegesen egyszerűsödnek.

$$\text{I.} \quad \lim v^{\prime} = \varphi_0' \quad (20)$$

$$\text{II.} \quad \lim_{z/\sqrt{x_0} \rightarrow 0} \sqrt{1 + v^{\prime 2}} = \sqrt{1 + \varphi_0'^2} \quad (21)$$

A (III) és (IV) pedig jó közelítéssel így írható fel:

$$\text{(III)} \quad \cong \varphi' \log (v^{\prime} - \varphi_0') (\sqrt{1 + \varphi_0'^2} + \varphi_0') \quad (22)$$

$$\text{(IV)} \quad \cong -\sqrt{1 + \varphi_0'^2} \log \frac{2(1 + \varphi_0'^2)}{v^{\prime} - \varphi_0'} \quad (23)$$

Összesítve:

$$F(v^{\prime}) \cong \varphi_0' + \sqrt{1 + \varphi_0'^2} + \varphi_0' \log (v^{\prime} - \varphi_0') (\sqrt{1 + \varphi_0'^2} + \varphi_0') - \\ - \sqrt{1 + \varphi_0'^2} \log \frac{2(1 + \varphi_0'^2)}{v^{\prime} - \varphi_0'} = F(v_0^{\prime}) - Bt \quad (24)$$

Az alapegyenlet ezen alakja tehát $z/\sqrt{x_0}$ kis értékei esetén (fizikailag: az inhibíciós periódus végén) érvényes jó közelítéssel. A (24) egyenlet tehát célszerűen az inhibíciós periódus hosszának elméleti meghatározására alkalmas.

E célra azonban szükségünk van az inhibeált polimerizáció másik alapegyenletére is: ez a (6) és (7) egyenletek összevonásával vezethető le a szokásos módon (6):

$$\frac{dm}{dz} = \frac{k_2}{k_5} \frac{m}{z} \quad (25)$$

Ezen differenciálegyenlet megoldása ($t = 0$, $m = m_0$ és $z = z_0$ kezdeti feltételek figyelembevételével):

$$\log \frac{m_0}{m} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{z_0}{z} \quad (26)$$

ami (12), (16) és (17) figyelembevételével így is írható

$$\log \frac{m_0}{m} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{v_0^{\prime} - \varphi_0'}{v^{\prime} - \varphi_0'} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{\varphi_0}{v^{\prime} - \varphi_0'} \quad (27)$$

Térjünk most vissza a (24)-hez és válasszuk külön az összes konstans tagokat; az egyenlet így a következő alakra rendezhető át:

$$\log (v^{\prime} - \varphi_0') = \frac{1}{\sqrt{1 + \varphi_0'^2} + \varphi_0'} \{ C(v_0^{\prime}, \varphi_0') - Bt \} \quad (28)$$

ahol

$$C(\nu_0, \varphi_0') = F(\nu_0) - (\varphi_0' + \sqrt{1 + \varphi_0'^2}) - \varphi_0' \log(\varphi_0' + \sqrt{1 + \varphi_0'^2}) + \sqrt{1 + \varphi_0'^2} \log 2(1 + \varphi_0'^2) \quad (29)$$

A (27) és (28) összevonásával a következő összefüggéshez jutunk:

$$\log \frac{m_0}{m} = \frac{k_2}{k_5} \left\{ \log \varphi_0 - \frac{C(\nu_0, \varphi_0')}{\varphi_0' + \sqrt{1 + \varphi_0'^2}} + \frac{B}{\varphi_0' + \sqrt{1 + \varphi_0'^2}} t \right\} \quad (30)$$

amely - mint az a levezetésben felhasznált feltevésekből egyértelműen következik - a polimerizációnak az inhibíciós periódus utáni retardált szakaszát írja le. A (30) egy egyenes egyenlete, melynek meredeksége:

$$\frac{d}{dt} \log \frac{m_0}{m} = \frac{k_2 r_{stac}}{\varphi_0' + \sqrt{1 + \varphi_0'^2}} = W_{ret} \quad (31)$$

Ha $k_5' = 0$ (azaz $\varphi_0' = 0$), akkor

$$\frac{d}{dt} \log \frac{m_0}{m} = k_2 r_{stac} = W \quad (32)$$

A (31) és (32) segítségével könnyen meghatározható φ_0' - az un. retardációs paraméter - értéke:

$$\varphi_0' = \frac{1}{2} (W_{rel}^{-1} - W_{rel}) \quad (33)$$

ahol

$$W_{rel} = \frac{W_{ret}}{W} \quad (34)$$

Határozzuk meg most az inhibíciós periódus látszólagos hosszát (t'). Ez a meghatározás, mint azt korábban bizonyítottuk /24/, a $\log \frac{m_0}{m} = f(t)$ összefüggés lineáris szakaszának $\log \frac{m_0}{m} = 0$ értékre való extrapolálásával való sitható meg. Az elmondottaknak megfelelően eljárva a (30)-ból kapjuk:

$$t' = \frac{1}{B} \left\{ C(\nu_0, \varphi_0') - (\varphi_0' + \sqrt{1 + \varphi_0'^2}) \log \varphi_0 \right\} \quad (35)$$

Az inhibíciós periódus valódi hosszára (t_1) vonatkozóan korábban /23/ a következő egyenletet nyertük:

$$t_1 = \frac{2 \varphi_0}{B} \quad (36)$$

és kimutattuk, hogy egy lépéses inhibíció esetén t' és t_1 között a következő függvénykapcsolat áll fenn:

$$t' = t_1 F^{\frac{1}{2}}(\varphi_0) \quad (37)$$

(L.(24), (43) ill. (56) egyenletek), A (36) definícióegyenlet felhasználásával (35) a következőképpen alakítható át.

$$t' = t_1 F^{\text{K}}(\varphi_0, \varphi_0') \quad (38)$$

ahol

$$F^{\text{K}}(\varphi_0, \varphi_0') = \frac{1}{2} \frac{1}{\varphi_0} \left\{ (\varphi_0 + \phi_0) - (\varphi_0' + \phi_0') + \varphi_0' \log \frac{\varphi_0 + \phi_0}{\varphi_0' + \phi_0'} - \right. \\ \left. - \phi_0' \log \frac{1 + \varphi_0 \varphi_0' + \phi_0 \phi_0'}{2 \phi_0'^2} \right\} \quad (39)$$

és az alkalmazott segédfüggvények:

$$\phi_0 = \sqrt{1 + \varphi_0^2} \quad (40)$$

$$\phi_0' = \sqrt{1 + \varphi_0'^2} \quad (41)$$

Ha $\varphi_0' = 0$ (azaz nincs másodlagos retardálás), akkor

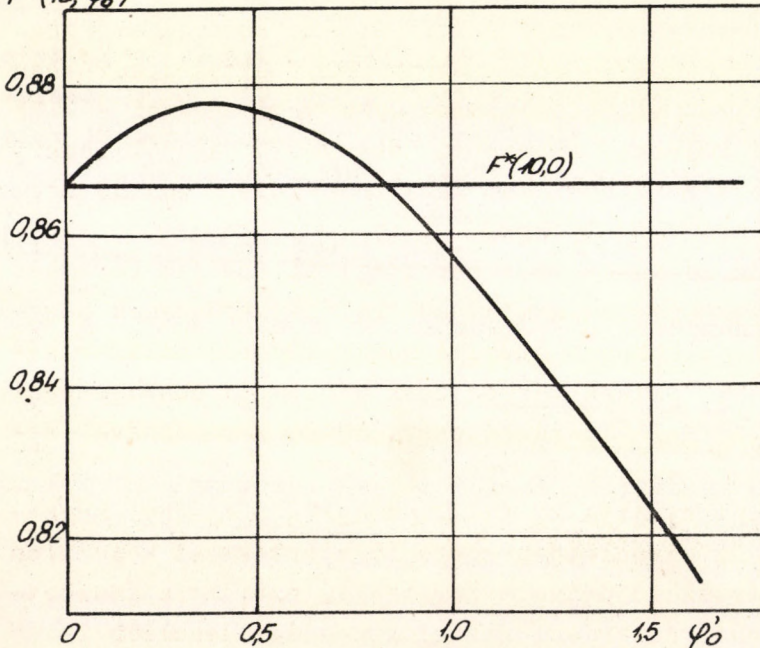
$$F^{\text{K}}(\varphi_0, 0) = \frac{1}{2} \frac{1}{\varphi_0} \left\{ \varphi_0 + \phi_0 - 1 + \log \frac{1 + \phi_0}{2} \right\} \equiv F^{\text{K}}(\varphi_0) \quad (42)$$

azaz megkapjuk az előzőekben már levezetett $F^{\text{K}}(\varphi_0)$ függvényt /23/. Másrésztől, ha $\varphi_0' = \varphi_0$, azaz az inhibitorból ugyanolyan reakcióképeségű retarder képződik, akkor

$$F^{\text{K}}(\varphi_0, \varphi_0) = 0 \quad (43)$$

ami annyit jelent, hogy ebben az esetben inhibíciós periódus nem észlelhető.

$F^{\text{K}}(10, \varphi_0')$



2. ábra

$F^{\text{K}}(10, \varphi_0')$ függése φ_0' -től.

Ennek a határesetnek természetesen nincs különösebb gyakorlati jelentősége. Összehasonlítás kedvéért, $\varphi_0 = 10$ értéknél kiszámítottuk az $F^{\text{K}}(\varphi_0, \varphi_0')$ függvény néhány értékét. E számítások eredményét a 2. ábra mutatja.

Mint megállapítható, az $F^{\text{K}}(10, \varphi_0')$ függvény értéke φ_0' kis értékeinél eleinte emelkedik, majd csökken és φ_0' nagyobb értékeinél rohamosan csökken $F^{\text{K}}(10)$ értéke alá. A függvény általánosabb vizsgálata - bonyolultsága miatt - nehézségbe ütközik. Várható azonban,

hogy az $F^*(\varphi_0, \varphi_0')$ lefutása más φ_0 értékek esetén is hasonló.

A (38) és (39) egyenletek gyakorlati számításokhoz való felhasználásához a következőket kell megjegyeznünk. Az inhibíciós periódus látszólagos hossza (t') közvetlenül meghatározható a kísérletileg nyert $\log \frac{m}{m_0} = f(t)$ összefüggés lineáris szakaszának extrapolálásával. Az inhibíciós periódus valódi hossza (t_1) azonban csak számítás útján kapható meg (38) és (39) segítségével. E számításhoz azonban szükségünk van az inhibíciós (φ_0) ill. a retardációs paraméter (φ_0') értékére. Az utóbbi számítási módjára már rámutattunk - (33) és (34) egyenlet - az előző viszont teljesen analóg uton kapható meg az inhibeált polimerizáció kezdeti sebességéből.

A (36) egyenlet az eredeti jelölések behelyettesítésével a következő alakra hozható:

$$t_1 = \frac{\mu}{2 k_1 f} \frac{z_0}{x_0} \quad (44)$$

Következésképpen az inhibíciós periódus hossza a z_0/x_0 arány lineáris függvénye. Bár ez első közelítésben igaz, a számítások pontosabbá tételéhez célszerűen nem az iniciátor kezdeti koncentrációját, hanem annak integrális közepértéket használjuk. A közepelést $t = 0$ -tól $t = t_1$ -ig végzzük értelemszerűen, amikor is a következő kifejezést kapjuk:

$$\bar{x} = \frac{x_0}{k_1 t_1} \left\{ 1 - e^{-k_1 t_1} \right\} \quad (45)$$

Számításainknál tehát (44) helyett, a korrigált formulával dolgoztunk:

$$t_1 = \frac{\mu}{2 k_1 f} \frac{z_0}{\bar{x}} \quad (46)$$

Ezen összefüggés segítségével vagy μ , vagy $2 k_1 f$ értéke határozható meg. Minthogy az általunk vizsgált rendszerre vonatkozóan $2 k_1 f$ értékét korábban nagy pontossággal meghatároztuk két stabilis szabad gyök segítségével - /18/ továbbá az iniciátor disszociációjának sebességi állandója is jól ismert /24, 25/ így lehetőségünk nyílt a sztöchiometrikus koefficiens pontos meghatározására.

Az inhibíció elemi reakciójának (4) sebességi állandóját (k_5) két uton határozhatjuk meg. Az egyik esetben a (16) és (14) összefüggések használhatók fel erre a célra. Minthogy ehhez a számításhoz a kezdeti polimerizációsebességet kell felhasználni, aminek mérése csak mérsékelt pontossággal végezhető el, így ezzel a módszerrel általában csak 10-20 %-os hibával végezhető el a meghatározás.

A (26) integrált egyenlet nyújtja k_5 (ill. a k_5/k_2 hányados) meghatározásának másik lehetőségét. Az egyenletben szereplő m értékeket közvetlen méréssel határozhatjuk meg, z értékeit pedig a következők szerint számolhatjuk. Ha az inhibitorból képződő retarder reakcióképessége legalább 1-1,5 nagyságrenddel kisebb, mint az eredeti inhibitoré, akkor - mint könnyebb belátható - az inhibitor koncentrációjának időbeli változását kielégítő pontossággal írja le a (19) egyenlet majdnem az egész inhibíciós periódusban.

Mint hogy a (19) transzcendens egyenlet széria számolásokra kényelmetlen, tovább kell egyszerűsíteni a problémát. Korábban kiszámítottuk /23/, hogy a következő közelítés:

$$F(\varphi) \cong 2\varphi - \frac{1}{2\varphi} \quad (47)$$

még $\varphi = 1$ értéknél is csak 2 % hibát okoz. (19) tehát jó közelítésben így írható:

$$2\varphi - \frac{1}{2\varphi} = 2\varphi_0 - \frac{1}{2\varphi_0} - Bt \quad (48)$$

Figyelembevéve a (36) egyenletet, (48) a következőképpen írható:

$$4\varphi^2 - 4\varphi\tau - 1 = 0 \quad (49)$$

ahol

$$\tau = \varphi_0 \left\{ 1 - \frac{t}{t_1} \right\} - \frac{1}{4\varphi_0} \quad (50)$$

a (49) fizikai értelemmel bíró pozitív gyöke:

$$\varphi = \frac{1}{2} \left\{ \tau + \sqrt{1 + \tau^2} \right\} \quad (51)$$

Következésképpen, a (26)-ban szereplő z_0/z hányados közelítő értéke a következő egyenlettel számítható:

$$\frac{z_0}{z} \cong \frac{\varphi_0}{\varphi} \cong \frac{2\varphi_0}{\tau + \sqrt{1 + \tau^2}} \quad (52)$$

Ily módon levezettük a probléma alapvető kinetikai egyenleteit. A továbbiakban kísérleti adataink segítségével bizonyítjuk a fenti egyenletek alkalmazhatóságát.

Kísérleti eredmények és értékelésük

Jelen közleményünkben a TNB-lal 40, 50 és 60 C°-on végzett kísérleteinkről számolunk be. Az 50 C°-on végzett kísérletek adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

I. táblázat

$x_0 = 0,119$ (mol/l)

N ^o	$z \cdot 10^3$ (mol/l)	$z_0/\bar{x} \cdot 10^2$	t^* (min)	t_i (min)	k_5/k_2
1	0,881	0,728	92	131	
2	1,545	1,289	166	213	
3	2,254	1,889	269	326	64,4
4	3,299	2,789	418	483	64,1
5	4,022	3,420	508	575	

A 3. ábrán grafikusán is szemléltethetjük a kísérletileg meghatározott $t' = f\left(\frac{z_0}{\bar{x}}\right)$ továbbá az előzőek szerint számítással nyert $t_i = f\left(\frac{z_0}{\bar{x}}\right)$ összefüggést.

Mint az ábrából látható, az inhibíciós periódus látszólagos hossza (t') nem lineáris függvénye a z_0/\bar{x} hányadosnak, a számítással nyert t_i értékek viszont kitűnő egyenest adnak.

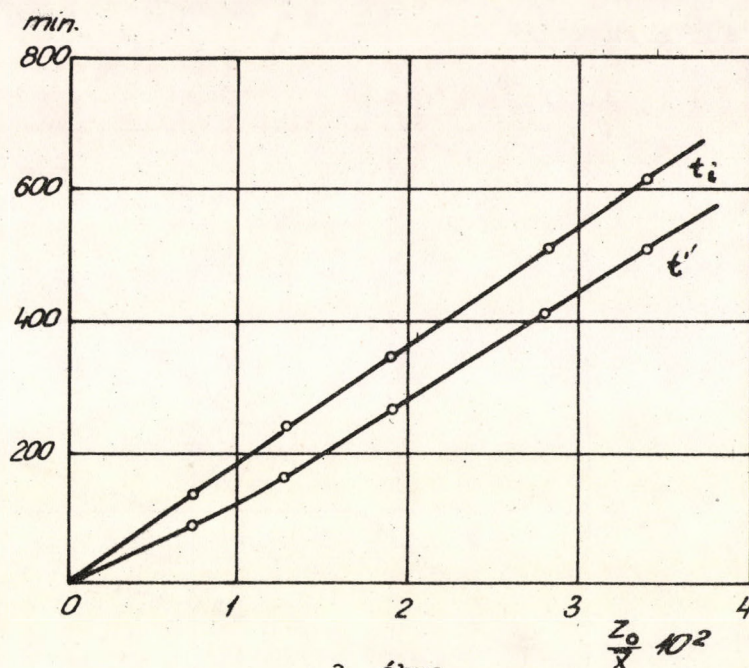
A $t_i = f(z_0/\bar{x})$ összefüggés segítségével kiszámítottuk a sztöchiometrikus koefficiens értékét. (A számításokhoz használt konstansok értékeit a 4. táblázatban találjuk; l.később.)

Kísérleteink szerint $\mu = 2,98 \pm 0,1$; ezt a hibahatárt a kísérleti

adatok véletlen hibájából állapítottuk meg. Ezenkívül figyelembe kell még vennünk a számításhoz használt $2 k_1 f$ érték valószínű hibáját, ami $\pm 2\%$ -ra tehető.

Az a tény, hogy a sztöchiometrikus koefficiens értéke kétségen kívül nem páros szám, mint ahogy azt egy molekula inhibitor esetén elvárnánk, eléggé meglepő. Az irodalomban általában a sztöchiometrikus koefficiens értékének megállapításával nem foglalkoznak. Mindössze Bartlett és Kwart /6,7/munkájában találunk ilyen adatot. Vinilacetáttal végzett méréseik szerint az izomer dinitrobenzolok esetében $\mu = 2$, TNB esetén pedig, amikor két nitrocsoport használódik el, $\mu = 4$.

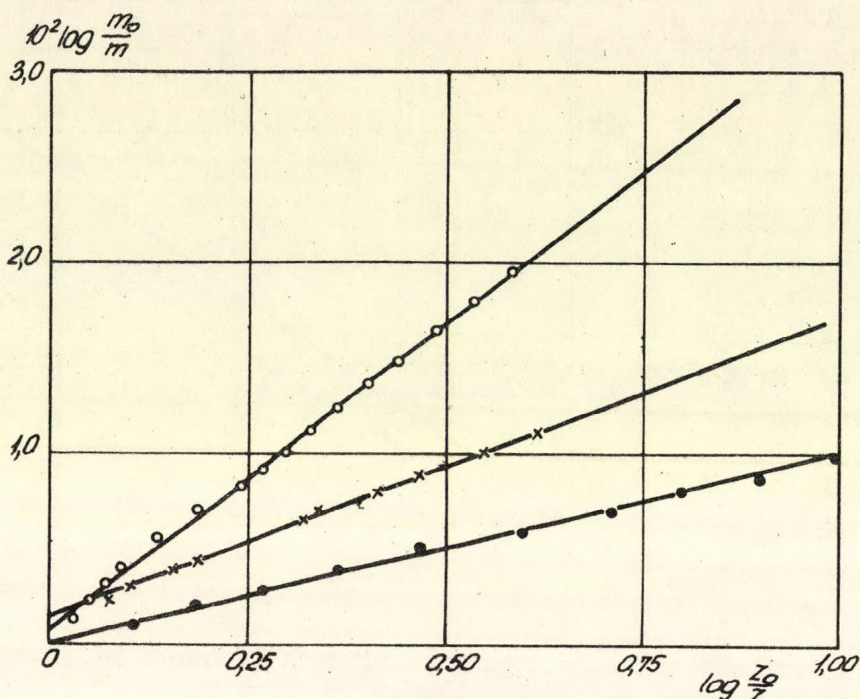
Véleményünk szerint a sztöchiometrikus koefficiens ilyen "abnormális" értékének olyan mélyebb oka van, amely az inhibíciós reakció finomabb mechanizmusával kapcsolatos. Nem szabad szem elől tévesztenünk azt a körülményt, hogy előző kinetikai számításunknál az inhibíciós reakciót lényegében egy k_5 -zr alaku sebességi kifejezéssel vettük figyelembe, azaz feltételeztük, hogy az inhibíciós reakció (vagy reakciók) sebességmeghatározó lépése a makrogyök és az inhibitor molekula reakciója. Minthogy a zonban ezen reakció során csak szabad gyök köztitermék képződhet, a sebességmeghatározó folyamatot egy vagy több gyors elemi reakciónak kell követnie, melyek során újabb makrogyökök használódnak el. Az inhibíció további elemi reakcióinak természetére vonatkozóan valószínűleg feleletet kaphatunk szubsztituált TNB származékok vizsgálata révén. Az ilyenirányú vizsgálatainkról következő közleményünkben fogunk beszámolni.



3. ábra

A t' és t_i függése a $\frac{z_0}{\bar{x}}$ -től

A TNB monomerhez viszonyított relatív reakcióképességét (k_5/k_2) a kinetikai görbék inhibeált szakaszából számítottuk az előzőekben elmondottak szerint. A $\log \frac{m}{m_0} = f(\log \frac{z}{z_0})$ összefüggésekből hőmérsékletenként egyet-egyét a 4. ábrán mutatunk be.



4. ábra

A $\log \frac{m}{m_0} = f(\log \frac{z}{z_0})$ összefüggés különböző hőmérsékleten • 40 C°-on; x 50 C°-on; o 60 C°-on

Az összefüggések kielégítő linearitása az inhibíciós reakció sebességmeghatározó lépéséfe vonatkozó feltételezésünk érvényességét igazolja.

A 40 ill. 60 C°-on végzett kísérletek adatait a 2. ill. 3. táblázatban gyűjtöttük össze. A számítások során használt állandók értékei a 4. táblázatban találhatóak; ezeket /24, 25, 18/ adataiból számoltuk.

2. táblázat

$$x_0 = 0,1207 \text{ (mol/l)}$$

N°	$z \cdot 10^3$ (mol/l)	$z_0/\bar{x} \cdot 10^3$	t' (min)	t_i (min)	k_5/k_2
6	0,603	5,05	360	461	
7	1,11	9,36	655	775	
8	1,30	10,9	785	914	104,2
9	1,55	13,1	957	1093	98,0
10	1,88	15,9	1210	1360	82,2

3. táblázat

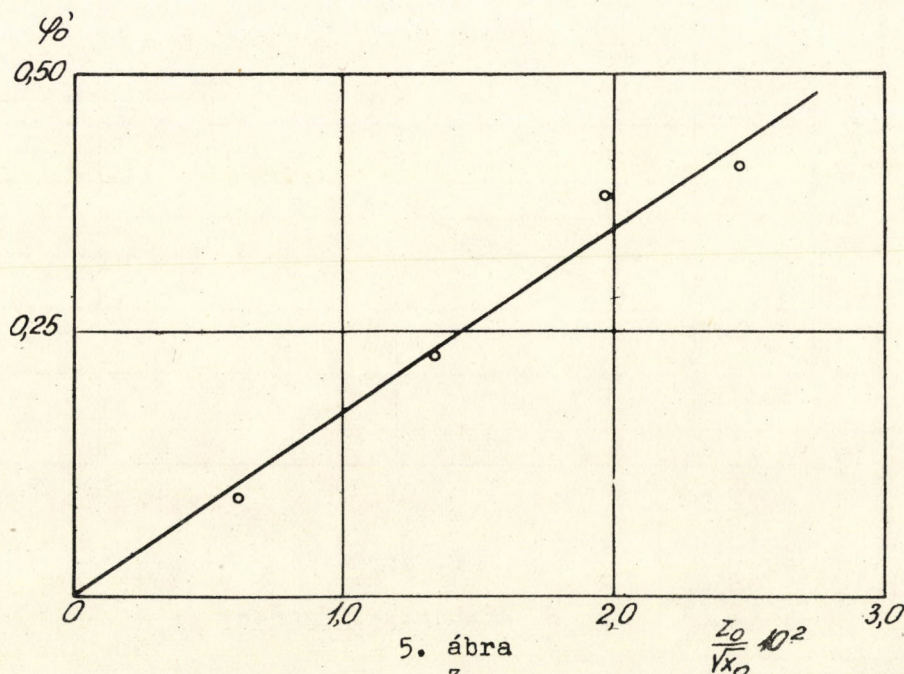
 $x_0 = 20,0628$ (mol/l)

N ^o	$z_0 \cdot 10^3$ (mol/l)	$z_0/\bar{x} \cdot 10^2$	t' (min)	t _i (min)	w _{rel}	φ'_0	k ₅ /k ₂
11	1,55	2,55	87	123	0,912	0,092	
12	3,37	5,77	193	242	0,798	0,228	31,1
13	4,92	8,69	286	340	0,688	0,382	31,9
14	6,16	11,2	368	428	0,671	0,409	42,2

4. táblázat

t C ^o	k ₁ · 10 ⁵ (min ⁻¹)	2 k ₁ f · 10 ⁵ (min ⁻¹)	K · 10 ⁴ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} min ⁻¹)
40	3,18	3,78	6,58
50	14,1	17,5	19,3
60	62,2	71,5	53,0

Az 5. ábrán a $\varphi'_0 = f(z_0/\sqrt{x_0})$ összefüggést mutatjuk be 60 C^o-on. Megállapítható, hogy a kísérleti adatok kielégítő pontossággal egy egyenesre esnek.



5. ábra
A φ'_0 függése a $\frac{z_0}{\sqrt{x_0}}$ - től 60 C^o-on

Ez a tény arra mutat, hogy az előző kinetikai számításainknál tett feltételezés, amely szerint az inhibitor a reakció során kvantitatíve alakul át retarderré, valóban teljesedik.

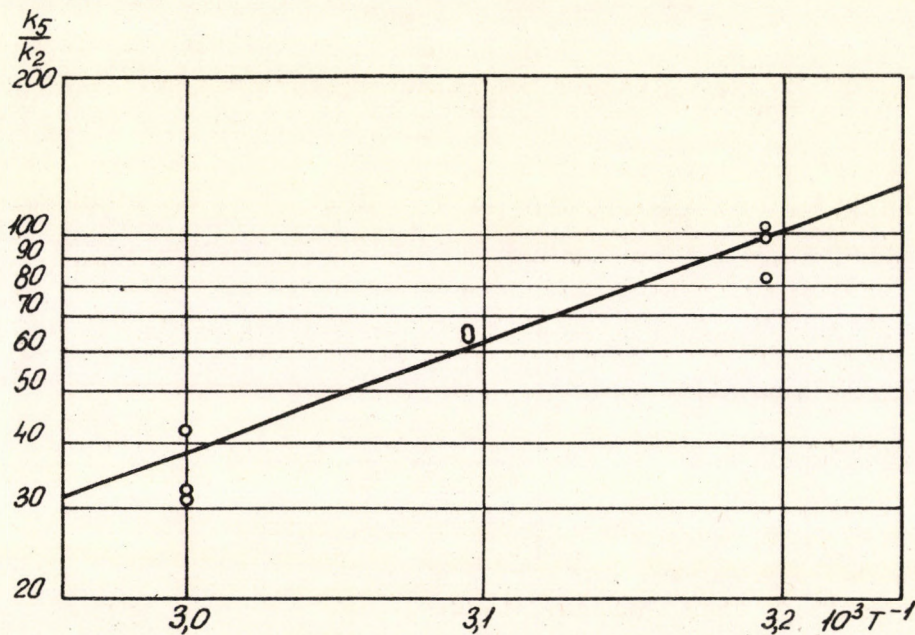
Végül az 5. táblázatban összefoglaltuk a különböző hőmérsékleten meghatározott μ , β és β' értékeket.

5. táblázat

t °C	μ	β ($\ell^{1/2}_{\text{mol}}^{-1/2}$)	β' ($\ell^{1/2}_{\text{mol}}^{-1/2}$)
40	$3,14 \pm 0,1$	2460	120
50	$2,98 \pm 0,1$	930	37
60	$2,89 \pm 0,2$	260	17

Ezen eredmények szerint a sztöchiometrikus koefficiens értéke a három vizsgálati hőmérsékleten gyakorlatilag állandónak tekinthető; a tapasztalt kismértékű emelkedés nem lépi túl a kísérleti hibák határát.

Az inhibitor relatív reakcióképessége a hőmérséklet emelkedésével számottevően csökken. Hasonló tendenciát tapasztaltunk régebben kinonok esetén is /13/. A relatív reakcióképességi értékek hőmérsékleti függése a 6. ábrán látható.



6. ábra

A $\frac{k_5}{k_2}$ Arrhenius függése

Ezek az adatok kielégítő Arrhenius függést mutatnak; az Arrhenius paraméterek értékei:

$$q_5 - q_2 = - 9,5 \pm 3 \text{ kkal/mol}$$

$$\log A_5 - \log A_2 = - 4,7 \pm 1,5$$

Megjegyezzük, hogy ezen értékek hibája viszonylag nagy, ami azzal magyarázható, hogy a meghatározást mindössze 20 C^o-os hőmérsékleti intervallumból végeztük. A $q_5 - q_2$ különbség, a hibahatár figyelembevételével is nagyobbak látszik a várhatónál.

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a sztírol azo-bis-izobutironitrillel iniciált polimerizációjának kinetikáját s-trinitrobenzol (TNB) inhibitor jelenlétében. Vizsgálataink szerint a TNB gyenge inhibitorként viselkedik és az inhibíciós periódus alatt retarderré alakul át.

Az inhibíció ezen esetének kinetikai törvényszerűségei az irodalomban nem ismeretesek. Ezért kidolgoztuk a retardálással kísért inhibíció alapvető kinetikai összefüggéseit. Levezettük az inhibeált polimerizáció sebességi, valamint az inhibitor elhasználódásának kinetikai egyenletét. Módszert dolgoztunk ki az inhibíciós periódus hosszának (t_i) a dilatometrikus mérési adatokból extrapolációval meghatározható látszólagos inhibíciós periódusból (t') történő kiszámítására.

A TNB-lal 40, 50, és 60 C^o-on kapott kísérleti eredmények jól interpretálhatók a levezetett kinetikai összefüggésekkel. A vizsgálatok szerint egy TNB molekula által dezaktivált makrogyökök száma $3,14 \pm 0,1$ (40 C^o), $2,98 \pm 0,1$ (50 C^o) ill. $2,89 \pm 0,2$ (60 C^o). Rámutatunk, hogy a sztöchiometrikus koefficiens ilyen szokatlan értéke triviális megfontolásokkal nem értelmezhető. Végül meghatároztuk a TNB-nak a monomerhez viszonyított relatív reakcióképességét, valamint annak hőmérsékleti függését.

Befejezésül ezuton mondunk köszönetet Sümegi László, Diószeghy Ágnes és Fülöp Editnek a kísérletek lefolytatásánál nyújtott segítségükért.

I r o d a l o m

1. Ostromyslensky J.J., Shepard M.G.: U.S. Patent 1,550, 323-324 /1925/
2. Foord S.G.: J. Chem Soc. 48 /1940/
3. Schulz G.V.: Makromolekulare Chem 1, 94 /1947/
4. Price C.C., Durham P.A.: J. Am. Chem. Soc, 65, 757 /1943/
5. Fieser L.F., Clapp L.C., Daudt W.H.: J. Am. Chem. Soc, 64, 2052 /1942/
6. Bartlett P.D. Kwart H.: J. Am. Chem. Soc, 72, 1051 /1950/
7. Bartlett P.D. Kwart H.: J. Am. Chem. Soc, 74, 3969 /1952/

8. Hammond G.S., Bartlett P.D.: J.Polymer Sci. 5, 617 /1950/
9. Inamoto N., Simamura O.: J.Org. Chem. 23, 408 /1959/
10. Norris W.P.: J.Am. Chem. Soc. 81, 4239 /1959/
11. Gingras B.A., Waters W.A.: J. Chem. Soc. 1920 /1954/
12. Bevington J.C., Ghanem N.A.: J. Chem. Soc. 2031 /1959/
13. Jackson R.A., Waters W.A.: J. Chem. Soc. 1653 /1960/
14. Kice J.L.: J. Am. Chem. Soc. 76, 6274 /1954/
15. Синицина З.А. Багдасарьян Х.С. КФХ. 32, 2614, /1958/
16. Синицина З.А. Багдасарьян Х.С. КФХ. 32, 2663. /1958/
17. Тюден Ф. : Кандидатская диссертация, Ленинград. 1956.
18. Tüdös F., Berezsnyuch T.A., Azori M.: MTA KKKI Közleményei № 3,3 /1959/
19. Bamford C.H., Barb W.G., Jenkins A.D., Onyon P.F.: The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanizms. Butterworths Sci.Publ., London, 1958.
20. Багдасарьян Х.С. : Теория радикальной полимеризации, изд. А.Н. СССР, Москва 1959. стр. 142
21. Tüdös F., Fürst V.: Acta Chim. Hung. 15, 389 /1958/
22. Tüdös F., Smirnow N.I.: Acta Chim. Hung. 15, 401 /1958/
23. Tüdös F.: MTA KKKI Közleményei № 2, 51 /1959/
24. Tobolsky A.V., Offenbach J.A.: J. Polymer Sci, 16, 311 /1955/
25. Van Hook J.P., Tobolsky A.V.: J. Polymer Sci. 33, 429 /1958/

Érkezett: 1960. okt. 10.

A SZTIROL POLIMERIZÁCIÓJÁNAK INHIBICIÓKINETIKÁJA III.
SZUBSZTITUÁLT TRINITROBENZOLOK HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA;^{*}

Tüdős Ferenc, Kende Imre, Azori Mária
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

Előző közleményünkben /1/röviden át tekintettük az aromás nitrovegyületek inhibíciós hatásával kapcsolatos vizsgálatokat. Együttal beszámoltunk azokról az inhibíciókinetikai vizsgálatokról, amelyeket s-trinitrobeszollal végeztünk, sztírol esetén 40, 50, 60 C^o-on. Kísérleteink legváratlanabb eredménye az volt, hogy a sztöchiometrikus koefficiens értéke mintegy 3. Molekula-inhibitoroknál a szokásos elképzelések szerint a sztöchiometrikus koefficiens értékének páros számnak kellene lennie; ez az érték tehát triviális megfontolásokkal nem értelmezhető. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a sztöchiometrikus koefficiens ilyen "abnormális" értékének olyan mélyebb oka van, amely az inhibíciós reakció finomabb mechanizmusával kapcsolatos. Felteteleztük, hogy az inhibitor több gyors konszekutív elemi reakcióban használódik el, melyek természetére vonatkozóan szubsztituált trinitrobenzolszármazékok vizsgálata révén kaphatunk feleletet.

Az előzőekkel párhuzamosan, a szubsztituált trinitrobenzol származékok vizsgálata még egy kérdésre adhat választ, ti. arra, hogy az egyes szubsztituensek milyen mértékben befolyásolják az inhibitor reakcióképességét (konkrétan a k_5/k_2 hányados értékét). Jelen közleményünkben a következő szubsztituensek hatásáról számolunk be: -NH₂, -OCH₃, -CH₃, -Cl és -CO₂C₂H₂.

Kísérleti rész

Vizsgálataink metodikája megegyezett az eddigivel /1/; valamennyi kísérletet 50 C^o-on végeztük.

A 2,4,6-trinitroklórbenzolt (a továbbiakban PK) alkoholból kristályosítottuk át, $O_p = 80$ C^o.

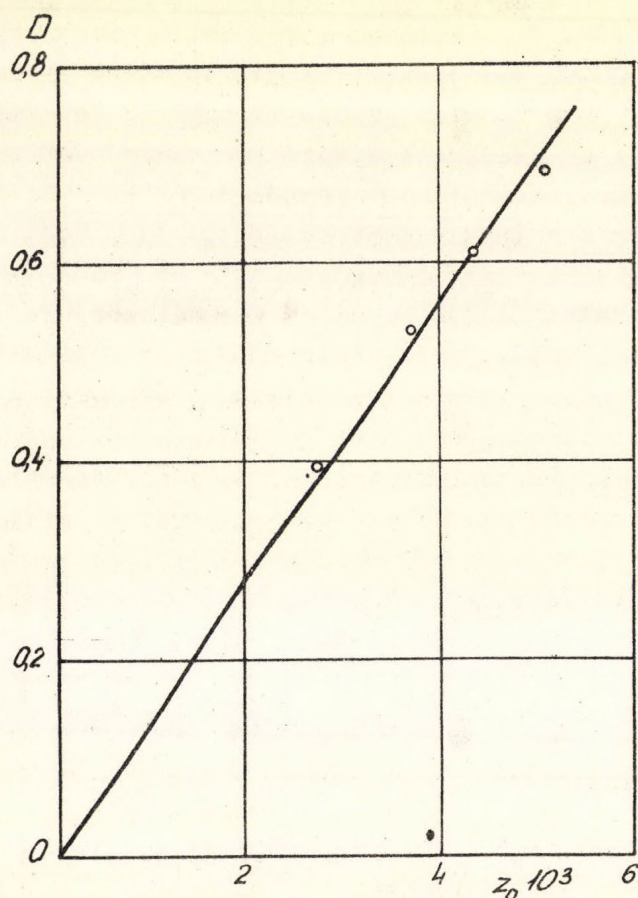
* Röviden előadásra került a IUPAC Makromolekuláris Symposiumán (Moszkva, 1960. VI.)

A 2,4,6-trinitrobenzoesav etilészterét (TNBE) a következő lépésekben szintetizáltuk. A trinitrobenzoesavat /2/ előírása szerint állítottuk elő trinitrotoluol oxidálásával. A savkloridot a sav acetonos oldatának tionilkloriddal való kezelésével állítottuk elő /3/, petroléterrel csaptuk ki és vízzel mostuk. A kapott anyagot etanolban forralva alakítottuk át etilészterre. A nyers terméket alkoholból derítéssel kristályosítottuk át. Szintelen kristályok, $O_p = 155^\circ$.

A 2,4,6-trinitroanilint (PA) pikrilkloridból állítottuk elő ammóniával alkoholos közegben, közel kvantitatív termeléssel. A kapott anyagot benzolból kristályosítottuk át. $O_p = 189,5-190^\circ$.

A 2,4,6-trinitroanizolt (TNA) pikrilkloridnak nátriummetiláttal való reakciójával állítottuk elő Chapman /4/ előírása szerint. A nyers terméket metanolból kristályosítottuk át. $O_p = 67-68^\circ$.

A 2,4,6-trinitrotoluolt (TNT) technikai termékből állítottuk elő kétszeres alkoholos átkristályosítással. $O_p = 80,5-81^\circ$.



1. ábra

A reakcióelegy optikai sűrűségének függése a PA kezdeti koncentrációjától

táblázatban található. A kinetikai adatok feldolgozása ugyanugy történt, mint a TNB esetében /1/.

A vizsgált vegyületek több-kevesebb eltéréssel - úgy viselkedtek, mint a TNB. Az inhibíciós periódus alatt a reakcióelegy színe általában sötétedett. Különösen szembetűnő volt ez a változás PA esetén. Ez a jelenség nyilvánvalóan az inhibitor átalakulásával kapcsolatos. A reakcióelegy optikai sűrűsége (D) az inhibíciós periódus után közelítőleg lineárisan függ az inhibitor kezdeti koncentrációjától. Ezt a jelenséget PA esetén az 1. ábrán mutatjuk be.

Az elnyelést Pulfrich fotométeren S 53 fényszűrővel mértük és 1 cm-es küvettahosszra vonatkoztattuk.

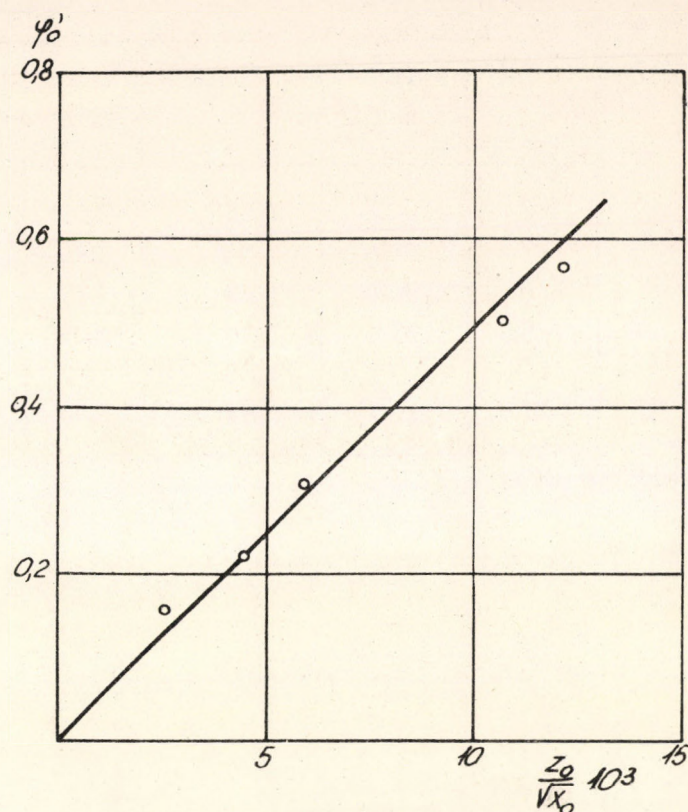
A PK és a TNBE inhibíciókinetikai viselkedése teljes mértékben hasonló volt a TNB-hez. A 2. ábrán bemutatjuk a retardációs paraméter (φ'_0) függését $z_0 / \sqrt{x_0}$ -tól PK esetén.

A PK-dal és TNBE-vel végzett mérések adatai az 1. és 2.

A kinetikai mérések elvégzése valamivel nehezebben, a mérési eredmények értékelése pedig valamivel pontatlanabban volt elvégezhető TNA, TNT és különösen PA esetében. Minthogy ezen vegyületek reakcióképessége lényegesen kisebb, mint az előzőeké (k_5/k_2 10-20), a polimerizációt viszonylag nagy konverzióig (30-50 %) voltunk kénytelenek lefolytatni azért, hogy extrapolálásra alkalmas kinetikai görbéket nyerjünk. Ilyen kísérleti körülmények mellett mégis sikerült kinetikailag értékelhető adatokhoz jutnunk. Ezek közül egy mérés-sorozatot (TNA) a 3. ábrán mutatunk be.

Megjegyezzük, hogy PANál a két legnagyobb inhibitor-koncentrációnál már nem tudtuk az extrapolációt elvégezni, mert 35-40 % feletti konverziónál

kismértékű Trommsdorff effektus /5/ volt észlelhető. Ezekben az esetekben t_1 -t a $t_1 = f(z_0/x)$ összefüggésből határoztuk meg extrapolálással és ezeket csak k_5/k_2 számításához használtuk fel. (Hasonlóan jártunk el a 10. kísérlet esetében is, amikor a polimerizációt egyéb okok miatt nem sikerült elég nagy konverzióig követnünk).



2. ábra

A retardációs paraméter (φ_0') függése a $z_0/\sqrt{x_0}$ -tól. A mérési adatok PK-ra vonatkoznak

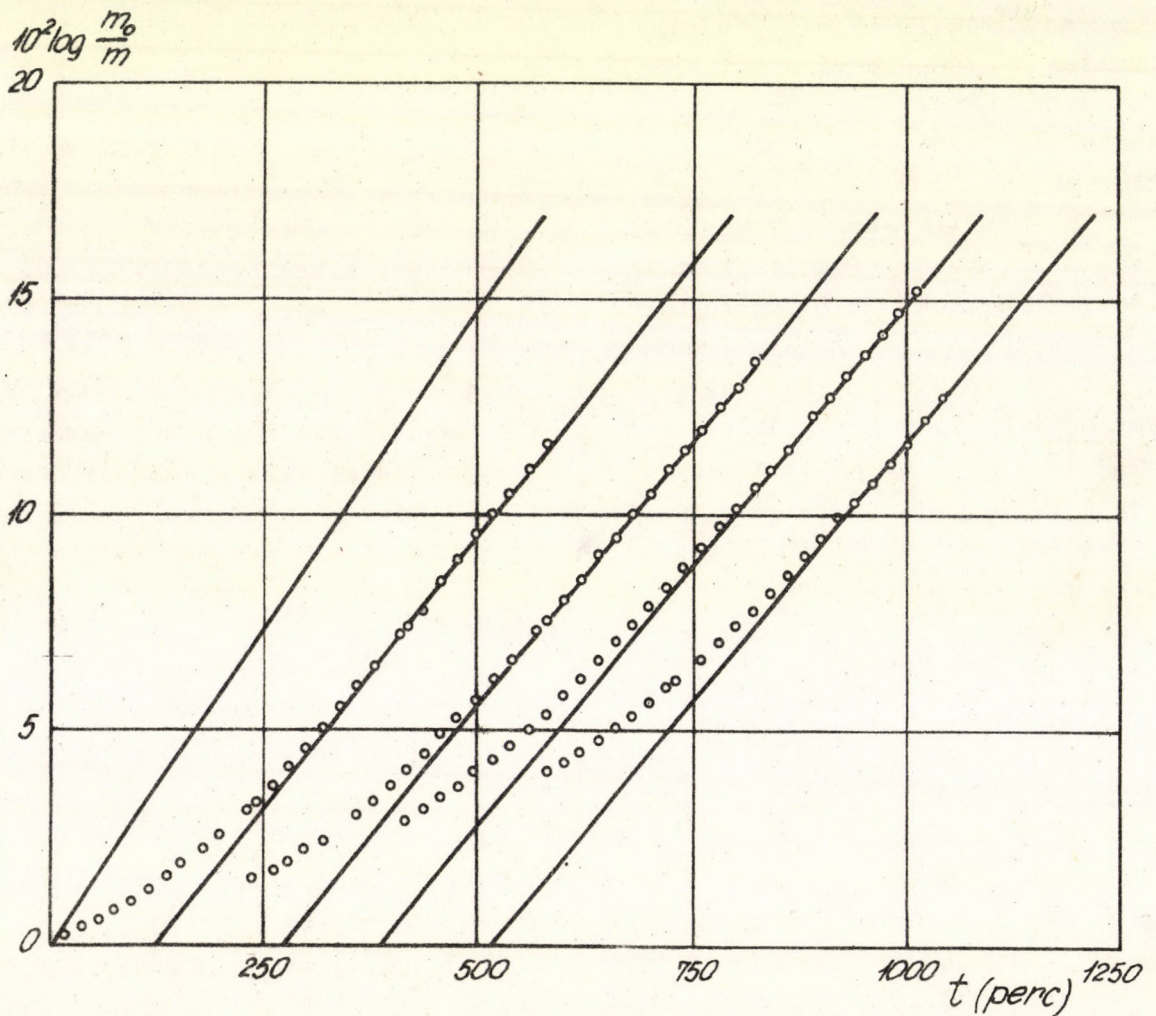
1. táblázat.

$$x_0 = 0,121 \text{ mol/l}$$

N ^o	$z_0 \cdot 10^3$ mol/l	$z_0/\sqrt{x} \cdot 10^2$	t' (min)	t ₁ (min)	w _{rel}	φ_0'	k_5/k_2
1	0,898	0,746	98	143	0,856	0,156	
2	1,75	1,46	182	239	0,802	0,222	
3	2,60	2,19	278	353	0,740	0,306	
4	3,75	3,18	406	470	0,616	0,504	59,5
5	4,22	3,60	496	567	0,582	0,568	57,5

2. táblázat

N ^o	$z_0 \cdot 10^3$ mol/l	$z_0/\bar{x} \cdot 10^2$	t' (min)	t_1 (min)	w_{rel}	φ'_0	k_5/k_2
6	0,921	0,768	130	189	0,857	0,155	-
7	1,782	1,51	296	382	0,761	0,277	-
8	2,924	2,49	471	563	0,720	0,335	-
9	3,419	2,94	586	688	0,651	0,443	45,8
10	4,453	3,88	-	885	-	-	38,5
11	5,160	4,54	920	1037	0,524	0,692	43,1



3. ábra

Kinetikai görbék TNA jelenlétében (TNA kezdeti koncentrációk lásd 4. táblázat)

A PA-dal, TNA-lal valamint TNT-lal végzett kísérletek adatait a 3.4. és 5. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

$$x_0 = 0,121 \text{ mol/l}$$

N ^o	$z_0 \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$z_0/\bar{x} \cdot 10^2$	t' (min)	t _i (min)	k ₅ /k ₂
12	0,949	0,793	169	288	-
13	1,85	1,55	243	373	-
14	2,69	2,28	357	513	-
15	3,66	3,13	498	680	11,5
16	4,33	3,79	-	800	12,1
17	5,06	4,46	-	920	11,7

4. táblázat

$$x_0 = 0,121 \text{ mol/l}$$

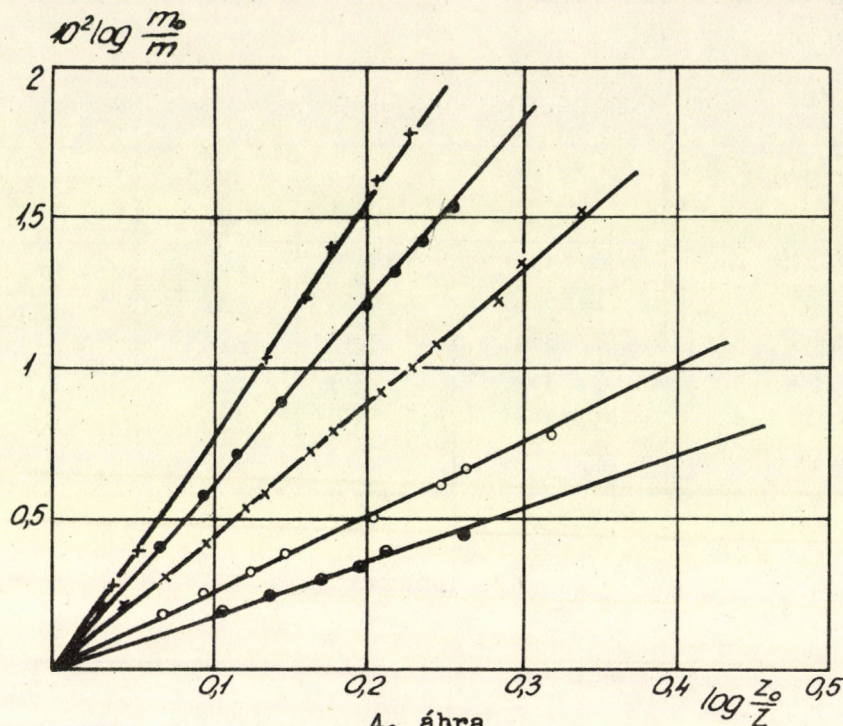
N ^o	$z_0 \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$z_0/\bar{x} \cdot 10^2$	t' (min)	t _i (min)	w _{rel}	φ' ₀	k ₅ /k ₂
18	1,37	1,14	122	205	0,909	0,095	-
19	2,70	2,28	272	392	0,890	0,116	22,8
20	3,79	3,21	386	530	0,837	0,179	19,1
21	4,78	4,10	514	674	0,789	0,239	18,9

5. táblázat

$$x_0 = 0,121 \text{ mol/l}$$

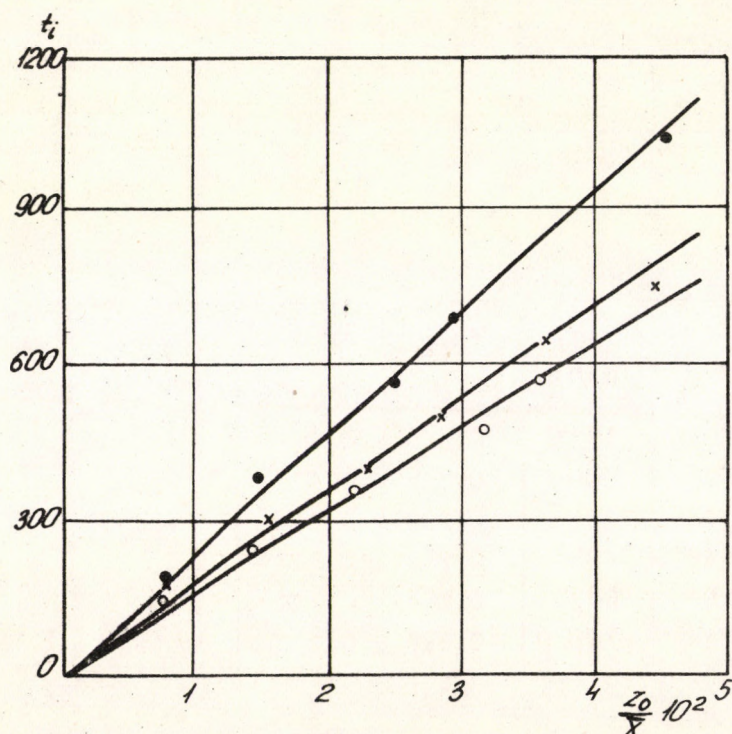
N ^o	$z_0 \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$z_0/\bar{x} \cdot 10^2$	t' (min)	t _i (min)	w _{rel}	φ' ₀	k ₅ /k ₂
22	0,909	0,754	101	174	0,428	0,028	-
23	1,89	1,59	194	300	0,315	0,032	-
24	2,73	2,29	270	392	0,230	0,096	-
25	3,37	2,84	354	496	0,212	0,124	14,3
26	4,29	3,64	478	643	0,164	0,132	13,8
27	5,20	4,44	571	745	0,127	0,232	16,6

Az egyes inhibitorok relatív (monomerhez viszonyított) reakcióképességének meghatározására szolgáló $\log \frac{m_0}{m} = f(\log \frac{z_0}{z})$ összefüggések közül néhányat a 4. ábrán mutatunk be.



4. ábra

A $10^2 \log \frac{m_0}{m} = f(\log \frac{z_0}{z})$ összefüggés az egyes inhibitoroknál:
+ PA; • TNT; x TNA; o TNBE; • PK;



5. ábra

A t_i függése a $\frac{z_0}{x}$ -től. • TNBE; x TNT; o PK

Végül néhány inhibitor esetén a sztöchiometrikus koefficiens meghatározására szolgáló $t_i = f(z_0/\bar{x})$ összefüggést az 5. ábrán mutatjuk be. Az összefüggések kitűnő linearitása ismételten bizonyítja az előző kinetikai analízis helyességét. Az egyenesek iránytangense, mint az ábrából jól látható, minden inhibitornál különböző, tehát a sztöchiometrikus koefficiens értéke az egyes inhibitorok esetén más és más. Ezeket az adatokat, valamint a relatív reakcióképességi értékek középértékeit, végül az inhibíciós és retardációs konstansok értékeit a 6. táblázatban gyűjtöttük össze.

6. táblázat

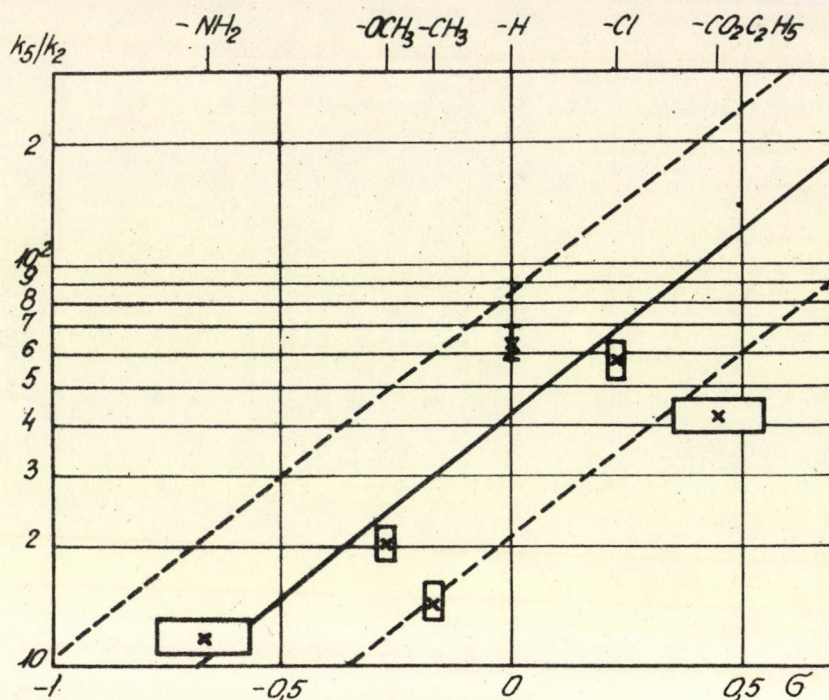
Szubsztituens	k_5/k_2	μ	$k_{5,1}/k_{5,2}$	β	β'
-NH ₂	11,8	3,78 ± 0,2	0,12	270	-
-OCH ₃	20,3	2,96 ± 0,2	1,08	292	17
-CH ₃	14,6	3,13 ± 0,2	0,77	255	26
-H	64,2	2,98 ± 0,1	1,04	930	37
-Cl	58,5	2,73 ± 0,1	1,74	820	49
-CO ₂ C ₂ H ₂	42,5	4,04 ± 0,1	0	795	48

A kísérleti eredmények értékelése

A poláris tényezők hatása az ionos mechanizmus szerint lejátszódó reakciók körében jól ismert /6/. A szubsztituensek hatását aromás vegyületek oldalláncában lefolyó reakciók esetén általában a Hammett-szabály /7/ írja le. A szubsztituens hatás gyökös reakciók esetén lényegesen kevésbé ismert, ami Bagdaszarján szerint /8/ elsősorban a gyökös reakciók kvantitatív vizsgálatainak a nehézségeivel kapcsolatos.

Mindazonáltal egyes esetekben, mint pl. a tetrafenil-dibenzoil-tetrazanok disszociációjánál /9/ sikerült igazolni, hogy a szubsztituensek által okozott poláris effektus lényegesen befolyásolja a gyökös reakciók sebességét. Speciálisan, az inhibeált polimerizáció területén Szinyicina és Bagdaszarján azt találták, hogy metilakrilát polimerizációjánál az aromás nitro-vegyületek reakcióképessége lényegesen változik akkor, ha az aromás magba szubsztituenseket viszünk be /6,10/. A szerzők kimutatták, hogy m- és p-szubsztituált nitro-vegyületek esetén az inhibíciós reakció sebességi állandója a Hammett szabállyal írható le. A reakciót jellemző ρ állandó értéke meta-szubsztitúció esetén + 0,80, para-szubsztitúció esetén pedig + 0,75.

A szubsztituensek hatását mi is a Hammett szabállyal próbáltuk számításba venni. Az általunk vizsgált esetben ezt a próbálkozást megnehezíti az a körülmény, hogy orto-szubsztitúcióval van dolgunk, melyre Hammett konstansok nincsenek megállapítva. Ha azonban - durva közelítésben - az orto és para helyeket egyenértékűnek tekintjük, akkor a számításokhoz a para-szubsztituensek σ értékeit használhatjuk fel. Ennél a számításnál továbbá kénytelenek vagyunk figyelmen kívül hagyni az orto-szubsztitúció okozta sztérikus effektust is. Ily módon eljárva készítettük el a 6. ábrát, amely a $k_5/k_2 = f(\sigma)$ összefüggést mutatja be. A szükséges σ értékeket Mc Daniel és Brown /11/ munkájából vettük.



6. ábra

Az inhibitor relatív reakcióképességének (k_5/k_2) függése a Hammett állandótól

Az ábrából megállapítható, hogy a nem túl nagy térkitöltésű $-H$, $-NH_2$, $-CH_3$, $-OCH_3$ és $-Cl$ szubsztituensek esetében a Hammett szabály - egy 2-es faktoron belül - érvényesnek tekinthető. Jobb egyezést az alkalmazott elég durva elhanyagolások miatt nem is várhatunk. Megjegyzendő, hogy a kísérleti pontok köré rajzolt négyzet alapja a konstansok valószínű hibájával, magassága pedig a k_5/k_2 értékek maximális hibájával ($\pm 10\%$) egyenlő. Az ábra alapján megállapítható, hogy az egyes inhibitorok reakcióképessége annál nagyobb, minél inkább elektronszívó tulajdonságú a szubsztituens. Az ábra alapján ρ értéke 1,1-re tehető; a nitrovegyület + polisztilil gyök reakció tehát érzékenyebb poláris hatásra, mint a metilakrilát gyökkel történő reakció.

A TNBE reakcióképessége csak mintegy harmada a Hammett szabály szerint várható. Ez a körülmény nagy valószínűséggel a $-CO_2C_2H_5$ csoport nagy térigénye miatt előálló csökkent konjugációval és a csoport által okozott szterikus gátlással értelmezhető.

Összehasonlítás kedvéért megvizsgáltuk, hogy Bartlett és Kwart adatai esetén /12,13/, amelyek vinilacetát polimerizációjára vonatkoznak, érvényes-e a Hammett szabály. Mint a 7. ábrán látható, a kísérleti adatok egy 1,6-os faktoron belül egy egyenes mentén helyezkednek el; ρ értéke + 0,75.

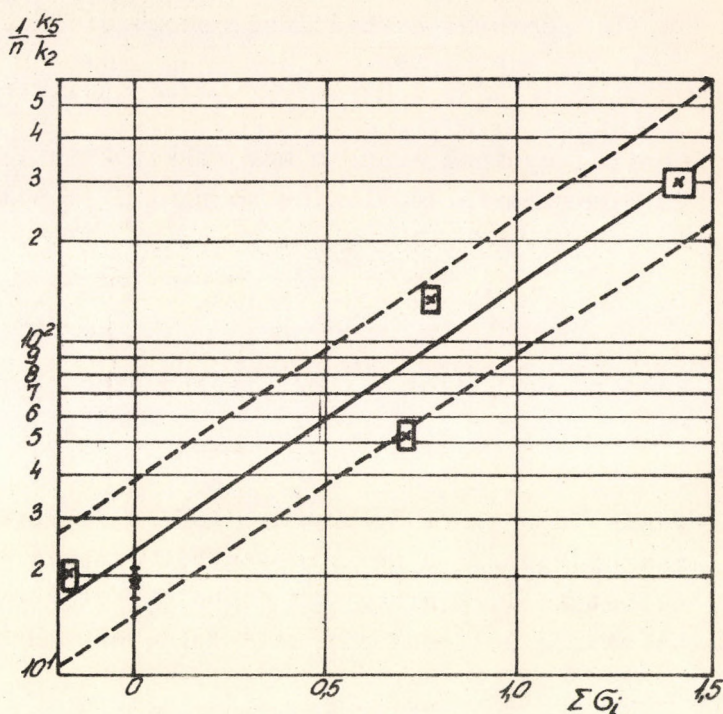
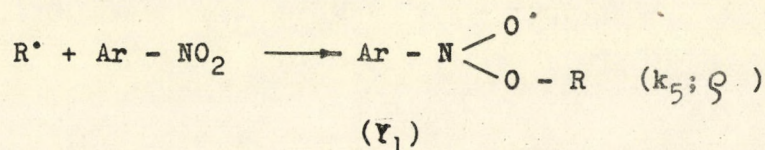
Az ábrán az $\frac{1}{n} \frac{k_5}{k_2}$ értékeket ábrázoltuk (ahol n a nitrocsoportok száma) a σ értékek algebrai összegének függvényében. Jóllehet a szóbanforgó vegyületeknél csak meta- ill. paraszubsztitúció áll fenn, a Hammett szabállyal való egyezés mégsem jobb, mint az általunk vizsgált vegyületek esetében; az egyenestől való eltérés - ugyan úgy, mint a 6. ábrán - lényegesen nagyobb a kísérletek hibájánál.

Ezzel a kérdéssel kapcsolatban érdemes rámutatni arra a körülményre, hogy az elektrofil reakciók jobb leírására néhány szubsztituens esetén külön elektrofil szubsztituens konstans (σ^+) kellett vezetni /14/. Fennállhat az a lehetőség, hogy a gyökös reakciókra - legalábbis egyes szubsztituensek esetén - hasonló módon a termodinamikustól eltérő

szubsztituens konstansokat kell bevezetni. A kérdés eldöntéséhez azonban kelőszámu nagy pontosságú kísérleti adatra van szükség.

A sztöchiometrikus koefficiens értékek, ahogy azt előre vártuk, változó mennyiségnek bizonyultak; a 6. táblázat szerint μ 2,7 és 4 közötti értékeket vesz fel a vizsgált inhibitoroknál. Az adatok tüzetesebb vizsgálatánál kitűnik azok tendenciája: az elektrondonor szubsztituensek növelik a sztöchiometrikus koefficiens értékét.

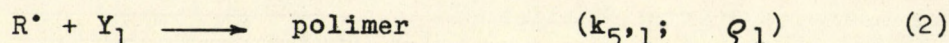
Míthogy $\mu \neq 1$, ezért az inhibitor nem egyetlen lépésben, hanem néhány konzekutív reakció során használódik el; a sebességmeghatározó lépés azonban, mint arra már rámutattunk /1/ a kiindulási inhibitor molekulának a makrogyökkel való reakciója. E reakció során Bartlett és Kwart /12,13/ kinetikai, valamint Inamoto /15/ Norris /16/, és Jackson /17/ preparatív bizonyítékai szerint a makrogyök a nitrocsoportot támadja. Míthogy ez a reakció az előző kinetikai analizissel megegyezően bimolekuláris folyamat, ezért a reakciót a következő egyenlettel írhatjuk le.



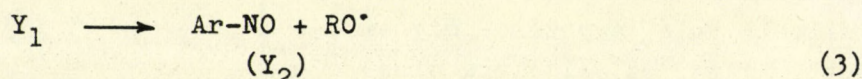
7. ábra

Az $\frac{1}{n} \frac{k_5}{k_2}$ Hammett függése vinilacetát esetén. Az ábrán balról jobbra haladva a következő inhibitorok adatai vannak feltüntetve: p-nitrotoluol; nitrobenzol; m-dinitrobenzol; p-dinitrobenzol és s-trinitrobenzol

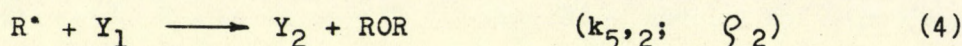
Mint ahogy vinilacetát esetén a sztöchiometrikus koefficiens 2 /12,13/, ezért az (1) reakciót a következő rekombinációnak kell követnie:



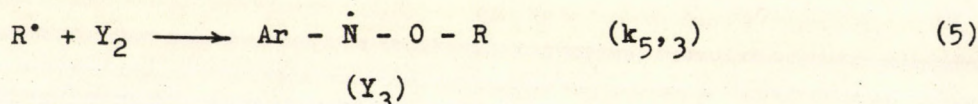
Az (Y_1) gyöknek azonban más reakciókban is részt kell vennie ($\mu \neq 2!$) Inamoto és Simamura feltételezése szerint Y_1 monomolekulárisan esik szét /15/:



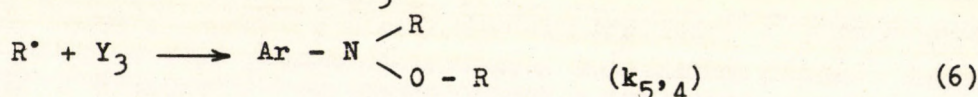
Hammond és Bartlett /18/ viszont bimolekuláris reakciót tételeznek fel:



Végül Inamoto /15/, Norris /16/ és Jackson /17/ vizsgálatai szerint a modell reakciók során a reakcióelegyből szubsztituált hidroxilaminszármazékok különíthetők el. Mint ahogy az utóbbiak csak a nitrozó vegyületből képződhetnek, azért még két reakciót kell feltételeznünk:



és



Valóban, Gingras és Waters /19/ vizsgálatai szerint a nitrozobenzol 2-ciano-2-propil gyökökkel reagálva közel kvantitatív termeléssel szolgáltatja a megfelelő hidroxilamin származékot.

Az egyes köztitermékek koncentrációjának változását leíró differenciálegyenletrendszer az (1)-(2) és (4)-(6) reakciók figyelembevételével, a szokásos jelöléseink alkalmazásával /1/ a következőképpen adható meg:

$$\frac{dy_1}{dt} = k_5 z r - (k_{5,1} + k_{5,2}) y_1 r \quad (7)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_{5,2} y_1 r - k_{5,3} y_2 r \quad (8)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_{5,3} y_2 r - k_{5,4} y_3 r \quad (9)$$

és végül

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= 2k_1 f x_0 - k_5 z r - (k_{5,1} + k_{5,2}) y_1 r - k_{5,3} y_2 r - \\ &- k_{5,4} y_3 r - k_4 r^2 = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

A Bodenstein-elv alkalmazása esetén:

$$\frac{dy_1}{dt} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{dr}{dt} = 0 \quad (14)$$

a (7)-(10) differenciálegyenlet rendszer algebrai egyenletrendszerre alakul át. A megfelelő műveletek elvégzése után a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{dr}{dt} = 2k_1fx_0 - 2 \left\{ 1 + \frac{k_{2,2}}{k_{5,1} + k_{5,2}} \right\} k_5zr - k_4r^2 = 0 \quad (15)$$

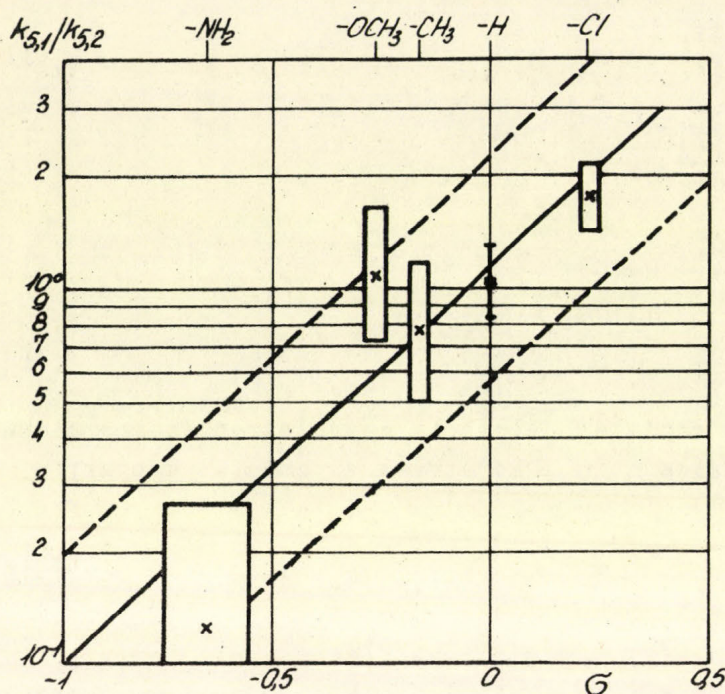
Összehasonlítva az /1/ közlemény (9) egyenletével, és figyelembevéve, hogy most egyszerűség kedvéért $k_5' = 0$ feltétellel végeztük a számolást, kapjuk:

$$\mu = 2 \left\{ 1 + \frac{k_{5,2}}{k_{4,1} + k_{5,2}} \right\} \quad (16)$$

A fenti mechanizmusnak megfelelő sztöchiometrikus koefficiens tehát a (2) és (4) reakciók egymáshoz viszonyított sebességétől függően 2 és 4 között bármilyen értéket felvehet. A (16) egyenlet ennyiben tehát máris tükrözi a kísérleti eredményeket.

Meg kell jegyeznünk, hogy a fenti reakciósémában nem vettük figyelembe Y_1 monomolekuláris szétesését (3). Ezt a reakciót azért zártuk ki eleve a tárgyalásból, mert a mechanizmus minden elemi lépésének azonos rendűnek (azaz bimolekulárisnak) kell lennie. Ellenkező esetben ugyanis μ a reagáló anyagok koncentrációjától függene, ami ellentétben van a kísérletekkel. Másrészt a (3) reakció lejátszódása esetén a sztöchiometrikus koefficiens értéke nem lehet nagyobb 2-nél, minthogy a szétesésnél képződő RO^\bullet gyöknek igen reakcióképesnek kell lennie és ilymódon annak láncot kellene indítania. (Ebben az esetben a valódi inhibitor a nitrozovegyület lenne.)

A (16) kifejezés segítségével kiszámíthatjuk a $k_{5,1}/k_{5,2}$ hányados-értékét a különböző szubsztituensek esetén. Ezeket az adatokat a 6. táblázatban találhatjuk. A $k_{5,1}/k_{5,2}$ hányados (a k_5/k_2 -höz hasonlóan) valószínűleg szintén Hammett-függést mutat. Elvileg azt kell várnunk, hogy $\rho_1 > 0$, mint hogy a (2) reakció a szubsztituensek hatását illetően analóg az (1) reakcióval. Éppen ellenkező a helyzet a (4) reakciónál. Elektron donor szubsztituens bevitelkor ugyanis csökken a "kulcs" szénatom pozitív töltése /8/ és ezzel párhuzamosan csökken az N-O kötés erőssége. Ez viszont nyilvánvalóan a (4)



8. ábra
a $k_{5,1}/k_{5,2}$ értékek
Hammett függése

reakció gyorsulását váltja ki, tehát azt kell várunk, hogy $\rho_2 < 0$. A $k_{5,1}/k_{5,2}$ hányadosok Hammett függése a 8. ábrán látható.

A grafikon segítségével meghatározva $\rho_1 - \rho_2 = 1,05$; ez az adat tehát kvalitatíve alátámasztja előző megállapításainkat.

TNBE esetén a sztöchiometrikus koeficiens értéke $4,04 \pm 0,1$, azaz egyenlő a fenti séma szerint lehetséges maximális értékkel. TNBE esetén tehát (2) reakció egyáltalán nem játszódik le. Figyelembevéve a $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ szubsztituens esetén fellépő számottevő sztérikus gátlást valamint a szubsztituens deformáló hatását, ezt az eredményt nem lehet váratlanak tekinteni.

Összefoglalás

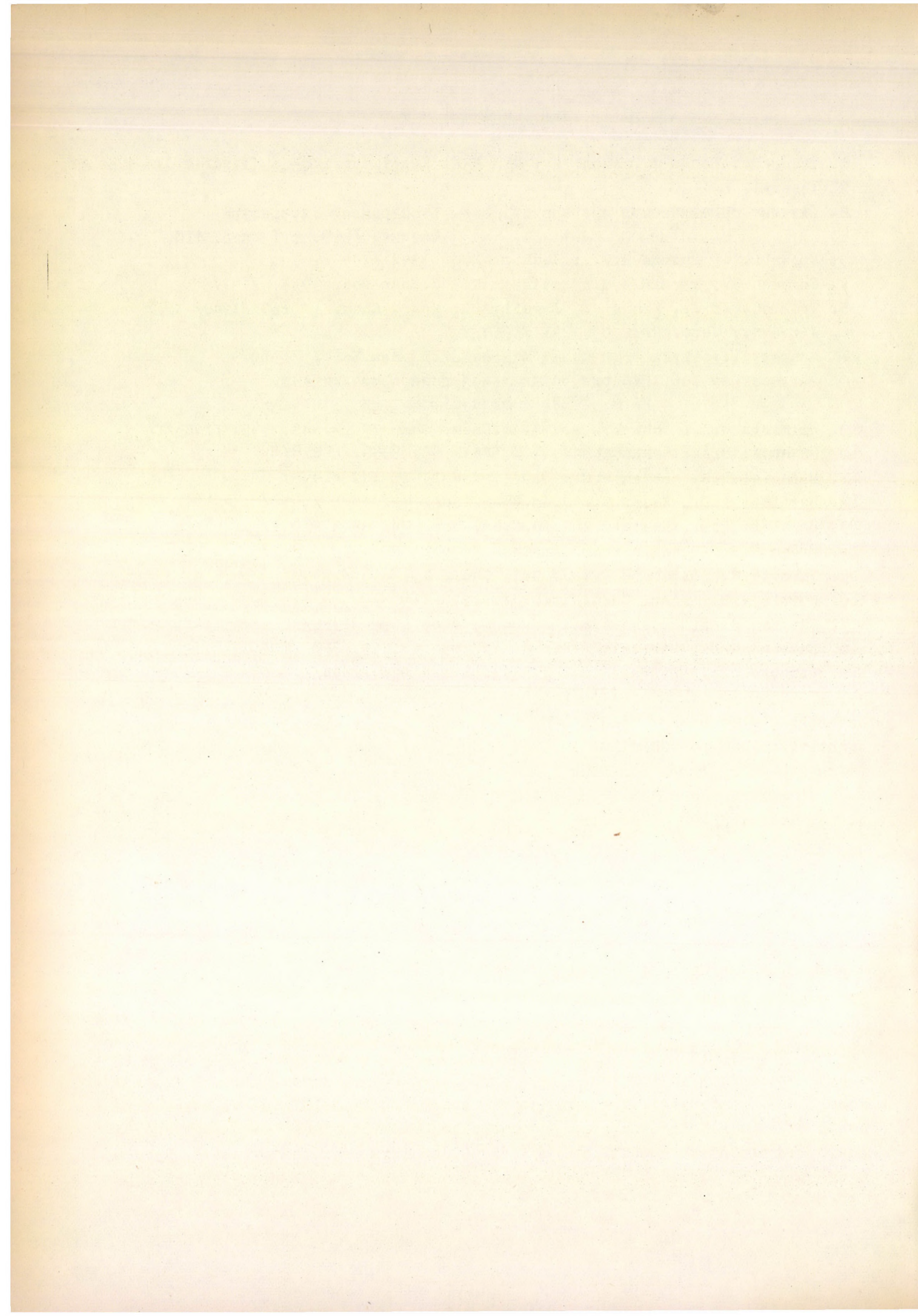
Jelen közleményben szubsztituált s-trinitrobenzol származékok (nevezetesen: $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$ és $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) hatásáról számolunk be a sztirol iniciált polimerizációjában. Vizsgálatainkat az inhibitor relatív reakcióképességének k_5/k_2 , valamint a sztöchiometrikus koeficiens értékének meghatározására terjesztettük ki. A k_5/k_2 adatokból kitűnt, hogy a nagyterigényű $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ csoport kivételével valamennyi szubsztituens esetén érvényesnek tekinthető a Hammett szabály kettes faktoron belül. A sztöchiometrikus koeficiens értékek 2,7-től 4-ig emelkednek az alkalmazott szubsztituens elektron donor sajátosságainak megfelelően; ennek valamint egyéb irodalmi adatoknak a figyelembevételével megadtunk egy mechanizmust, amellyel értelmezhetők ezek a molekula inhibitornál váratlan értékek.

Befejezésül ezúton mondunk köszönetet Sümegi László, Diószeghy Ágnes és Fülöp Editnek a kísérletek lefolytatásánál nyújtott segítségükért.

I r o d a l o m

1. Tüdős F., Kende I., Azori M.: MTA KKKI Közleményei № 5 (lásd: előző közlemény).
2. **Синтезы органических препаратов. изд. Иностранной Литературы**
Москва, 1949. т. I. стр. 416.
3. Brown D.A., Hudson R.F.: J.Chem. Soc. 3352 /1953/
4. Chapman E., Perkin A.G., Robinson R.: J.Chem-Soc. 3015. /1927/
5. Trommsdorff E., Köhle H., Lagally P.: Makr. Chem. 1 169 /1948/
6. Jaffé H.: Chem. Rev. 53, 191 /1953/
7. Hammett L.: Phys. Org. Chem. McGraw Hill, New-York, /1940/
8. **Багдасарьян Х.С.: Теория радикальной полимеризации изд.**
А.Н. СССР, Москва, 1959.
9. Wilmarth W.K., Schwartz N.: J.Am.Chem. Soc, 77 , 4543, 4551 /1955/
10. **Синицына З.А., Багдасарьян Х.С. ЖФХ, 32, 2663, /1958/**
11. McDaniel D.H., Brown H.C.: J.Org. Chem. 23, 420 /1958/
12. Bartlett P.D., Kwart H.: J.Am.Chem. Soc. 72, 1051 /1950/
13. Bartlett P.D., Kwart H.: J.Am.Chem. Soc. 74, 3969 /1952/
14. Brown H.C., Okamoto Y.: J.Am.Chem. Soc. 80, 4979 /1958/
15. Inamoto N., Simamura O.: J. Org. Chem. 23, 408 /1959/
16. Norris W.P.: J.Am. Chem. Soc. 81, 4239 /1959/
17. Jackson R.A., Waters W.A.: J. Chem. Soc. 1653 /1960/
18. Hammond G.S., Bartlett P.D.: J. Polymer Sci. 5, 617 /1950/
19. Gingras B.A., Waters W.A.: J.Chem. Soc. 1920 /1954/

Erkezett: 1960. október 10.



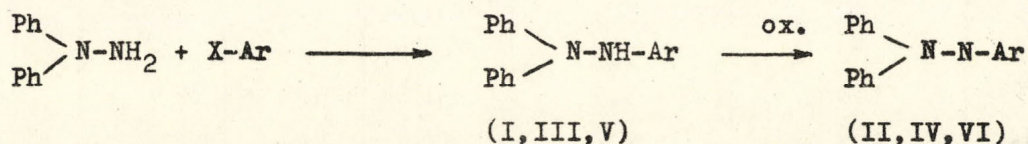
AZ 1,1-DIFENIL-2-(2,4-ILL. 2,6-DINITROFENIL)-HIDRAZIL SZINTÉZISE

Tüdős Ferenc, Azori Mária, Varsányi György és Holly Sándor

Polimerizációkinetikai vizsgálatok során gyakran alkalmaznak stabilis szabad gyököket az iniciálás sebességének meghatározására. Mayo /1/ vizsgálatai során pl. a trifenilmetilgyököt alkalmazta, Bevington és Ghanem /2/ pedig a Banfield-gyök /3/ felhasználásával próbálkozott. Mi is eredményesen alkalmaztuk a Banfield gyököt sztirol polimerizációja esetén /4/. Az ismert nagyszámú stabilis szabad gyök közül azonban csak az 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) /5/ terjedt el néhány előnyös tulajdonsága miatt /6,7/. A DPPH széleskörű alkalmazását azonban korlátozza az a körülmény, hogy azon monomerek esetében, amelyek polimerizációjára nitrovegyületek retardálólag hatnak, az inhibíciós periódus után erős retardálás észlelhető /6,8/. A másodlagos retarderhatást nyilván a molekula pikril-csoportja okozza.

A retarderhatás csökkentése céljából megpróbáltunk a DPPH-nál kevesebb nitrocsoportot tartalmazó trifenilhidrazil származékokat szintetizálni. E munka során sikerült az 1,1-difenil-2-(2,4(dinitrofenil)-hidrazil /9/ és az 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazil /4,10/ előállítani. Minthogy, az ujonnan előállított szabad gyökök szerkezetének bizonyításáról, továbbá a szintetikus munka részleteiről egyik alkalommal sem volt módunk beszámolni, jelen közleményünkben térünk ki ezekre a kérdésekre.

A kérdéses difenilhidrazilok szintézisét két lépésben végeztük az alábbi reakciógyenlet szerint:



I és II : Ar = 2,4,5-trinitrofenil

III és IV : Ar = 2,4-dinitrofenil

V és VI : Ar = 2,6-dinitrofenil

Goldschmidt szintézisénel (I) X = Cl, és a reakció - a pikrilklorid nagy reakciókészsége folytán - igen enyhe körülmények között (abs, alkoholos közeg, 80°) gyakorlatilag kvantitatíve lejátszódott. (III. és V) szintézise során mi a megfelelő dinitroklorbenzolokkal nem tudtunk eredményt elérni analóg körülmények között, ami nyilvánvalóan arra vezethető vissza, hogy a nitrocsoportok számának csökkenésével nagymértékben csökken a klóratom mozgékonyasága.

Abban az esetben, amikor a lényegesen reakcióképesebb fluorszármazékkal ($X = F$) kíséreltük meg a (III) szintézisét, próbálkozásunk sikerrel járt és a reakció igen enyhe körülmények között közel kvantitativ játszódott le.

Az előző reakcióutat lenne kívánatos felhasználni (V) szintézisére is. Minthogy azonban a 2,6-dinitrofluorbenzol előállítására a rendelkezésünkre álló irodalomban nem találtunk utalást, a szintézist a megfelelő klórszármazékkal kíséreltük meg.

A szintézis optimális körülményeinek meghatározására nagyszámu kísérletet végeztünk. Ezen vizsgálatok kapcsán megállapítottuk, hogy oldószer vagy oldószerkezegek jelenlétében (metanol, etanol, trietilamin, piridin, dimetilformamid) (V) nem képződött elkülöníthető mennyiségben. Ezért további próbálkozásainkat olvadékokban végeztük. A reakció során felszabaduló sósav lekötésére különböző anyagokkal próbálkoztunk; ennek kapcsán $CaCO_3$, $KHCO_3$ és CH_3COOK esetén a kísérletek negatív eredménnyel zárultak. Elfogadható eredményeket $NaHCO_3$ ill. KF, majd KF és Na_2CO_3 együttes alkalmazásával kaptunk. Sikeres kísérleteink egy részét az I. táblázatban foglaltuk össze.

I. táblázat

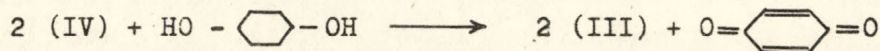
N ^o	Reakció hőmérséklete C ^o	Reakció- idő óra	KF (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	NaHCO ₃ (g)	Kitermelés (%)
1	100	2	-	-	0,8	33
2	100	4	-	-	0,8	46
3	120	1	-	-	0,8	46
4	80	3	0,6	-	-	48
5	80	4	0,6	-	-	22
6	80	6	0,6	-	-	32
7	100	1	1,2	-	-	15
8	100	1	0,6	-	0,5	20
9	100	3,5	1,2	-	-	40
10	100	3,5	0,6	0,6	-	52
11	100	4	0,6	0,3	-	47
12	100	7	0,6	0,6	-	51
13	120	1	1,2	-	-	-
14	120	2	0,6	0,6	-	43
15 ≠	100	3,5	0,6	0,6	-	67
16 ≠	100	5	0,6	0,6	-	74

Vorozscov és Jakobson /14/ kísérletei szerint alkoholok, aromás aminok és merkaptánok 2,4-dinitrofenil származékainak szintézisének KF alkalmazása a reakciót gyakorlatilag kvantitatívá teszi. Ezért próbálkoztunk további kísérleteinkben KF alkalmazásával (4-7, 9 és 13 kísérlet). E kísérletek során kiderült, hogy a KF valóban hatásos, magasabb hőmérsékleten, vagy hosszabb reakcióidő esetén azonban a kitermelés csökken, a kapott anyag sötétebb színezetű, ami bizonyos foku bomlásra enged következtetni. A 13. kísérlet körülményei között pl. az anyag már teljesen elbomlott. Abban az esetben, amikor KF mellett Na_2CO_3 -t alkalmaztunk a felszabaduló sósav lekötésére (10-12 és 14-16. kísérlet), a kapott anyag lényegesen tisztább, a reakció pedig kevésbé érzékeny a hőmérsékletre és a reakció időtartamára. Ezekben a kísérletekben (10-12 és 14) gyakorlatilag állandó ($\sim 50\%$) kitermelést értünk el. Ennél jobb kitermelést nem sikerült elérni, amiből arra következtettünk, hogy a felszabaduló sósav elsősorban a difenilhidrazinnal reagálva kötődik meg. (A kloroformos oldat szűrésekor (1. kísérleti rész) az anorganikus maradékon kívül szürkés tús kristályok - valószínűleg difenilhidrazin hidroklorid - is maradtak a szűrőn). Ezért a 15 és 16. kísérletben kétszeres mennyiségű difenilhidrazint használtunk; a kitermelés dinitroklorbenzolra számítva) valóban számottevően emelkedett.

Ugyanezen a módon sikerült (III) szintézisének is megvalósítani olvadékban, KF alkalmazásával. A 2,4-dinitroklorbenzol kis reakció képessége folytán azonban még hosszú reakcióidő esetén is csak szerény kitermelést értünk el. A két kissé különböző uton kapott anyag azonosnak bizonyult, ami a hidrazinok szerkezetének helyességét bizonyítja.

Nehézségek merültek fel a (III) \rightarrow (IV) oxidációs reakció során. A szokásos oxidáló szerekkel (PbO_2 , Ag_2O) ugyanis csak részleges átalakulást tudtunk elérni. Ólomdioxiddal pl. mindössze 20-35 %-os átalakulást kaptunk 1-2 órás reakcióidő esetén. Gyakorlatilag kvantitatív átalakulást sikerült azonban elérnünk frissen előállított ezüst (II) oxiddal (AgO). Kísérleteink szerint (V) viszont lényegesen könnyebben oxidálható, mint (III). Az oxidációhoz AgO helyett Ag_2O vagy PbO_2 is sikerrel alkalmazható, ugyanugy, mint DPPH esetén.

Az oxidáció előrehaladása kényelmesen követhető hidrokinonos titrálassal. A reakció a következő egyenlet szerint játszódik le kvantitatíve:



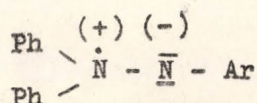
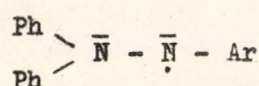
Ezen reakciók kvantitatív voltát DPPH titrálásával igazoltuk. A hidrokinonos redukció (IV) esetén igen gyorsan játszódik le, az átcsapási pont elég élesen meghatározható és összehasonlítható oldat alkalmazásával a titrálás hibája nem haladja meg a $\pm 1\%$ -ot. (VI) redukciója hidrokinonnal az ekvivalencia pont közelében igen lassu. Kényelmesen végezhető viszont a titrálás aszkorbinsavval; az aszkorbinsav fogyás $\pm 1\%$ -on belül egyezik a számítottal. A titrálás pontossága - mindegyik gyök esetében - tovább fokozható, ha a végpont meghatározását fotometrikan végezzük. (Ezen vizsgálataink további részleteire egy későbbi közleményünkben visszatérünk.)

Organikus oldószerekben (IV) és (VI) a DPPH-hoz hasonló lila színnel oldódik, abszorpció maximumuk 500 m μ körül van. A hidrazilok intenzív színiük folytán jól fotometrázhatók és benzolos oldataik követik a Beer-Lambert törvényt. (IV) stabilitásának tisztázása végett végeztünk néhány kinetikai mérést benzolos oldatban. Méréseink szerint 10^{-4} mol/l koncentrációban a vegyület még 60°-on is stabilis; a koncentráció és a hőmérséklet további emelése azonban gyorsítja a bomlást. Megjegyezzük, hogy (IV) kristályosan is kiperparálható - benzolos oldatból ligroinnal kicsapható - szilárd állapotban azonban 1 alatt elbomlik /9/.

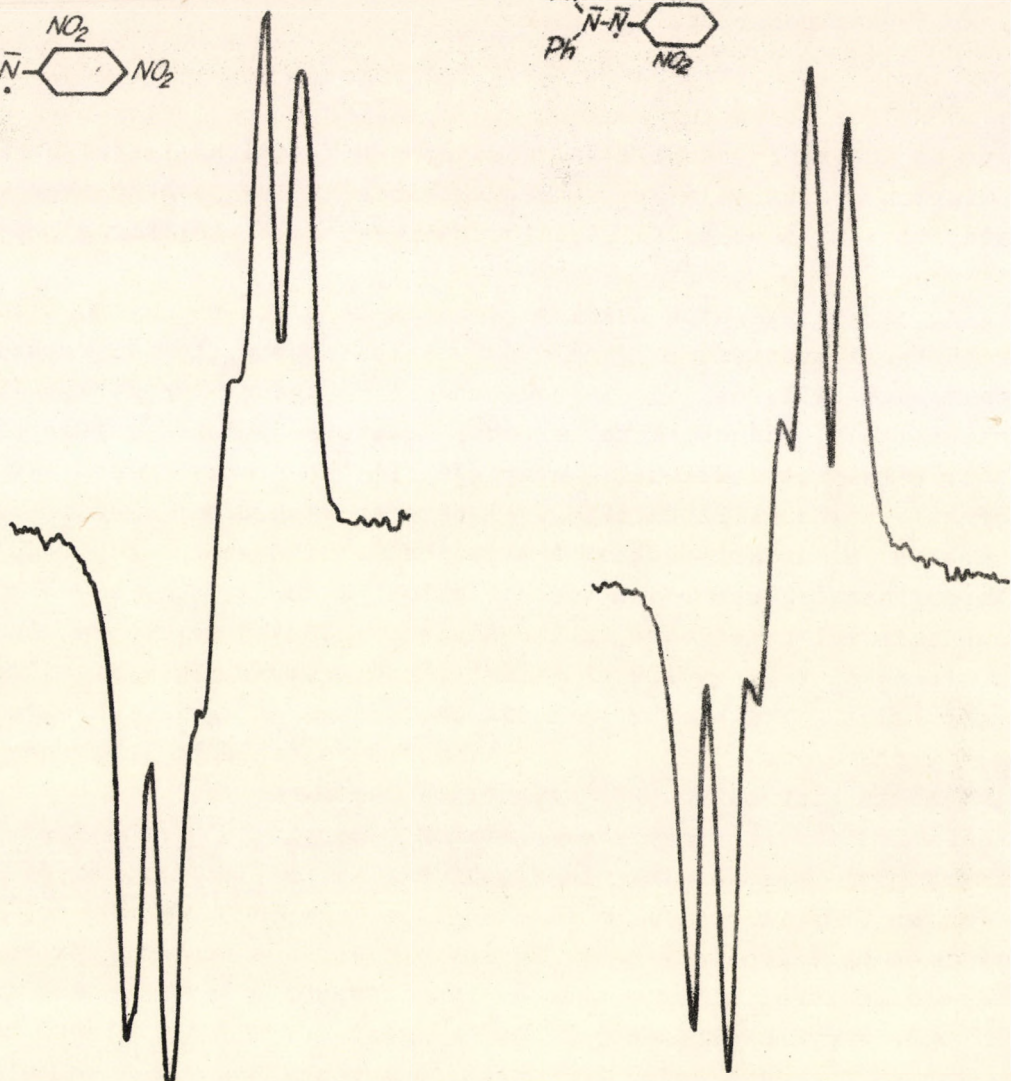
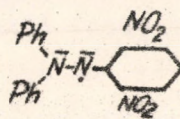
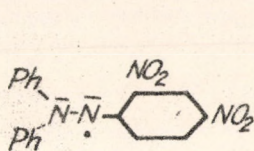
Ismeretes, hogy a DPPH oldataiban még igen alacsony hőmérsékleten sem észlelhető dimerizáció /5/ és a kristályos DPPH még 83 K°-on is teljesen disszociált állapotban van /24/. A trifenilhidrazilnál /16/, valamint egy sor para-helyzetben szubsztituált trifenilhidrazilnál, továbbá diaril-acil-hidraziloknál viszont alacsonyabb hőmérsékleten részleges vagy teljes dimerizáció következik be /17,18/. Kísérleteink szerint sem (IV) sem (VI) kloroformos oldatainak színintenzitása nem változik -78 C°-ra való hűtésnél. Mérészt (VI) benzolban meghatározott molekulásulya + 5 C° körül pontosan a "monomer" molekulásulyával egyezik meg. Végül mindkét gyök szilárd állapotban is rendkívül intenzív, következésképpen kristályos állapotban sem kell dimerizációval számolnunk. A dimerizáció teljes elmaradását nyilván az o-nitroszubsztitúció okozza. Az o-NO₂ csoport olyan nagymértékű sztérikus gátlást hoz létre, ami egy stabilis (elég kis kötéstávolságu) N-N kötés kialakulását lehetetlenné teszi; a hatás kiváltásához - mint azt (IV) mutatja - egyetlen nitrocsoport elégséges. Megjegyezzük, hogy az ortoszubsztitúció a hexaariletán sorban is nagymértékben növeli a disszociáció fokát még azon szubsztituensek esetében is, amelyek p- helyzetben disszociáció-fok csökkenést okoznak /19/.

(IV) és (VI) szabad gyök jellegének bizonyítását az előző kémiai bizonyítékokon túlmenően - elektron-paramágneses rezonancia spektrum (EPR) felvételével is igazoltuk. A két gyök spektrumát az 1. ábrán mutatjuk be.

A két spektrum gyakorlatilag azonos, ami arra mutat, hogy a 4- ill. 6-NO₂ csoport elektronakceptor hatását illetően egyenértékűnek tekinthető. Trifenilhidrazil gyökök esetén általában 9 vonalból álló spektrum várható, minthogy a finom szerkezet kialakulását a párosítatlan elektronnak a két N atommal ($I_N = 1$) való kölcsönhatása okozza. DPPH esetén azonban csak 5 vonal észlelhető 1:2:3:2:1 intenzitás aránnyal /20,21/. Ez a tény arra vezethető vissza, hogy a párosítatlan elektron egyenlő mértékű kölcsönhatásban van mindkét N atommal (azaz a kötési paraméterek aránya, $a_1/a_2 = 1$ [20,21]). Kémiaailag ez úgy fogalmazható meg [22], hogy az (a) és (b) mezomer hatás-szerkezetek statisztikus súlyai egyenlők:



(b)



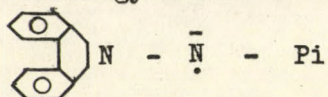
1/a. ábra

1/b. ábra

(IV) és (VI) EPR spektruma

Ezt a jelenséget a pikril-csoport, pontosabban annak erős elektron-akceptor sajátosága NO₂-csoportjai okozzák. Az 1. ábrán bemutatott két spektrum kiértékelése a kötési paraméterek arányára vonatkozóan (IV) és (VI) esetén $a_1/a_2 \sim 1,5$ értéket szolgáltat. (Megjegyezzük, hogy ez a két spektrum igen nagy hasonlóságot mutat az 1,1-difenil-2-(2,4-dinitro-6-szulfofenil)-hidrazil spektrumával, ahol $a_1/a_2 = 1,4$ /20/.) (IV) és (VI) spektruma lényegében véve 9 vonalból áll, az egyedi vonalak félszélessége azonban túl nagy ahhoz, hogy ez egyes vonalak külön-külön jelenjenek meg. Az általunk vizsgált vegyületeknél csak két NO₂-csoport elektronszívó hatásával kell számolni; következésképpen itt nem történhet olyan erős elektron eltolódás a 2-N atom felé, mint DPPH esetén. (IV) és (VI) esetében tehát az apoláris struktúra (a) tulsulyban van a poláris strukturával (b) szemben.

Hasonló megfontolással értelmezhető az a kísérleti tény is /22/, hogy az N-pikril-9-aminokarbazil gyökénél:



a kötési paraméterek aránya $a_1/a_2 = 2$. Az 1-N kötetlen elektronpárja ugyanis a pirrolgyűrű aromás π -elektronrendszerének kialakításában vesz részt; ez a körülmény viszont a poláris strukturának megfelelő elektron eltolódás ellen hat.

Az EPR vizsgálatok szerint tehát a 4- ill. 6-NO₂ csoport elektronakceptor hatás szempontjából egyenértékűnek tekinthető. Kémiai reakciók tekintetében viszont (IV) és (VI) lényegesen eltérő módon viselkedik; (IV) stabilitása mérsékelt, hidrokinonnal szemben mutatott reakciókészsége pedig nagy. Fordított a helyzet (VI)-nál; nagy stabilitása érthető módon kis reakcióképességgel párosul. Ez az eltérő viselkedés tehát nem elektronszerkezeti, hanem csakis szterikus okokkal értelmezhető. (VI)-ban a két orto helyzetű NO₂ csoport ténylegesen olyan térbeli akadályt képez, hogy a 2-N atom megközelítése szinte lehetetlenné válik. Minden bizonnyal ez az oka annak is, hogy a DPPH atomokkal vagy gyökökkel való reakciója során (Br, trifenilmetil-gyök) a reakció nem a 2-N atomon következik be, hanem az egyik fenil csoport para helyzetű szénatomján /5,23/. Ez a felismerés valószínűleg értékesíthető további stabilis hidrazil-gyökök szintézise terén.

Az említett vegyületek szerkezetbizonyítása érdekében infravörös spektroszkópiai vizsgálatok is végeztünk. R. H. Poirier, E. J. Kahler és F. Benington /23/ felvették az (I) és (II) szinképet 3200-3600 cm⁻¹-es tartományban és megállapították az NH sáv eltűnését a szabad gyök kialakulásakor. Vizsgálatainkat kiterjesztettük az infravörös szinképtartomány más, a szóbanforgó vegyületek azon jellemző rezgési sávjait tartalmazó területére, mely sávok változása alapján következtetést vonhatunk le a vegyületek elektronszerkezetének megváltozására is. Az (I) és (II) jellemző csoportfrekvenciáit a II. táblázatban foglaltuk össze, infravörös szinképeit a 2. és 3. ábra szemlélteti.

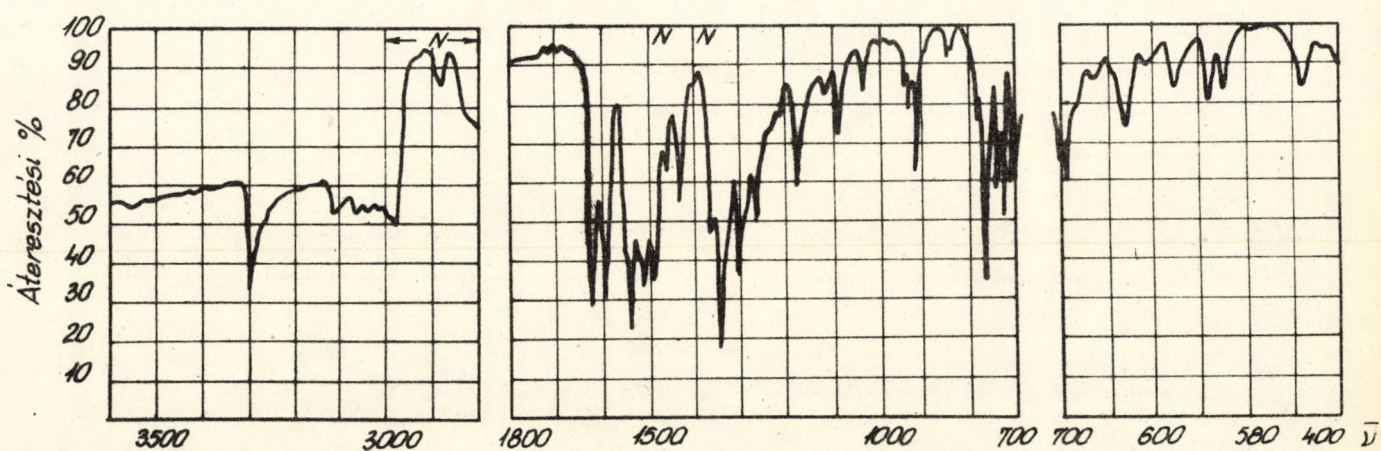
Az egyik legszembeütőbb különbség a két szinkép között az, hogy a (II)-ben hiányzik az NH vegyértékrezgés sávja. A p-helyzetű nitro-csoport konjugációs kölcsönhatása nagyobb az aromás gyűrűvel, mint az o-, o'-helyzetűeké s ez a magyarázata annak, hogy aszimmetrikus vegyértékrezgésének sávja alacsonyabb hullámszámértékeknél jelenik meg, mint az o-, o'-helyzetben lévő nitro-csoportoké.

A sáveltolódások arra mutatnak, hogy a H leszakadása következtében megváltoztak a molekulában a konjugációs viszonyok olyan értelemben, hogy a pikril-csoport aromás gyűrűje (II) elektronokban szegényebb lett, mint volt az (I)-nél. Az eltolódások irányát és mértékét figyelembevéve megállapítha-

tó, hogy a (II) nitro-csoportjaiban az O-N-O vegyértékszög megnőtt az (I) nitro-csoportjaihoz képest. Az (I)-ben 1261 cm^{-1} -nél lévő sáv eltolódása 1208 cm^{-1} -re pedig azt jelzi, hogy az (I)-ben ezt a sávot létrehozó kötés közelebb áll a kettőskötéshez, mint a (II)-ben s így ez utóbbinál inkább egyes kötéssel kell számolnunk.

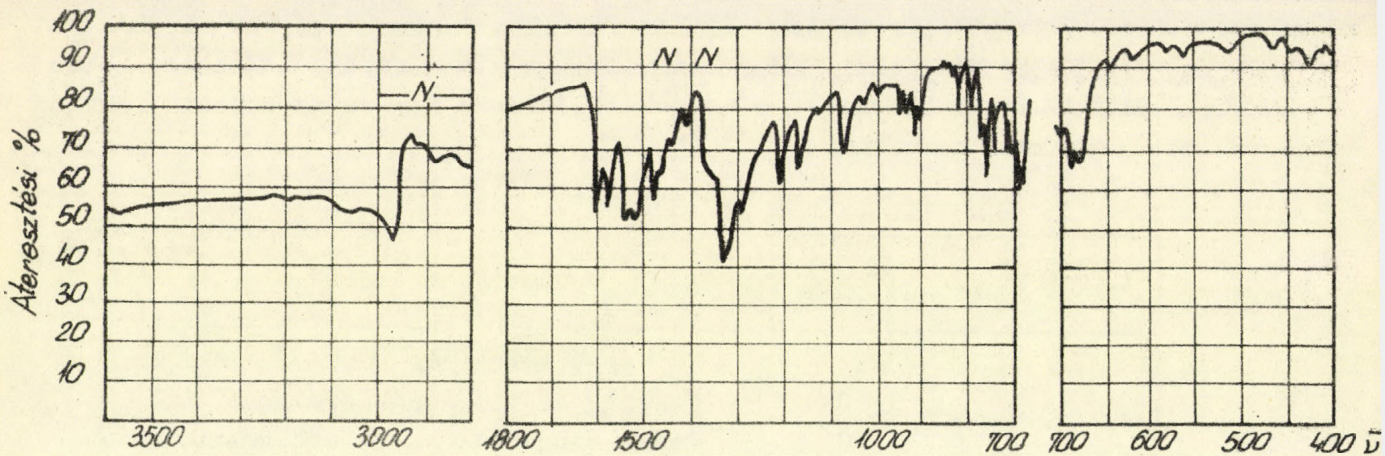
II. táblázat

Vegyület	$\bar{\nu}\text{ cm}^{-1}$	Csoportfrekvenciák
(I)	3292 1622 1598 1539 1511 1339 1261	NH vegyértékrezgés pikril-csoport szénvázrezgése fenil-csoportok szénvázrezgése o-NO ₂ aszimmetrikus vegyértékrezgése p-NO ₂ aszimmetrikus vegyértékrezgése NO ₂ szimmetrikus vegyértékrezgése 2-N-pikril csoport közti C-N kötés vegyértékrezgése
(II)	1598 1576 1515 1328 1208	fenil-csoportok szénvázrezgése pikril-csoport szénvázrezgése p-NO ₂ aszimmetrikus vegyértékrezgése NO ₂ szimmetrikus vegyértékrezgése 2-N-pikril-csoport közti C-N kötés vegyértékrezgése



2. ábra

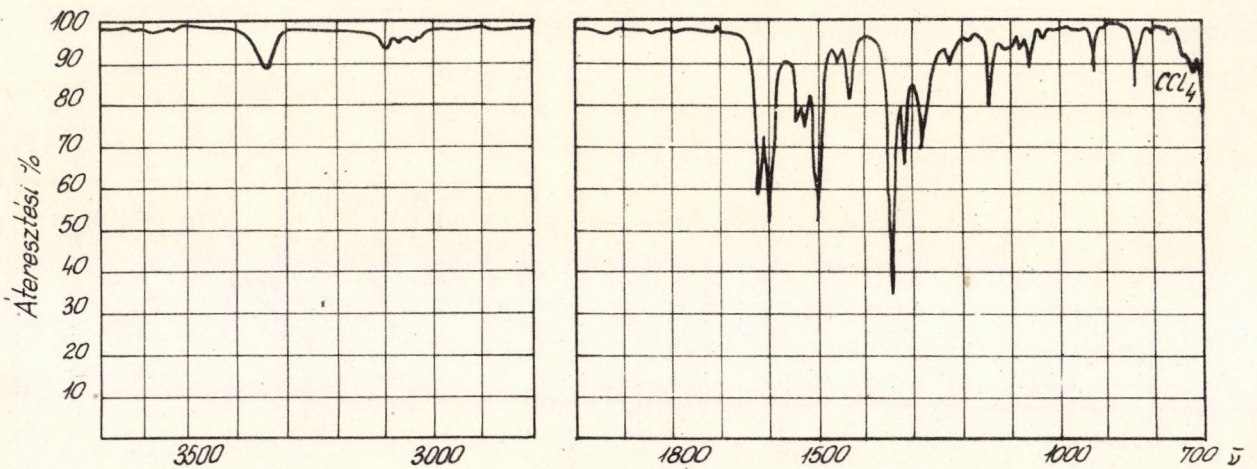
(I) infravörös szinképe nujolban. Rétegvastagság: 0,02 mm



3. ábra

(II) infravörös szinképe nujolban. Rétegvastagság: 0,02 mm

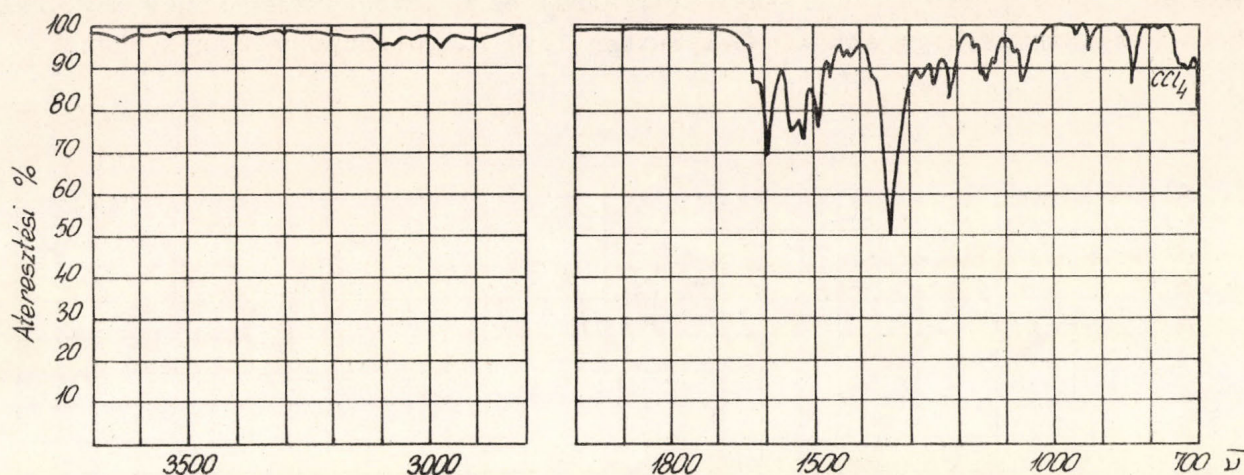
A (III) és (IV) jellemző csoportfrekvenciáit a III. táblázat tartalmazza. A (IV) bomlékonysága miatt a felvételt azon CCl_4 -es oldatban készítettük el, melyben az oxidációt hajtottuk végre (4. ábra). Ennek megfelelően a (III) szinképét a CCl_4 -ban is felvettük (5. ábra).



4. ábra

(III) infravörös szinképe CCl_4 -ban. Rétegvastagság: 0,16 mm
Koncentráció: 0,02 mol/l

A (IV) szinképében igen kis intenzitással, de megjelent az NH vegyértékrezgés és a (III)-ban 1620 cm^{-1} -nél lévő 2,4-dinitro-fenil-csoportszénvázrezgése jeléül annak, hogy az oxidáció nem ment végbe teljes mértékben. (Hidrokinonos titrálás szerint a hidrazin 90 %-a oxidálódott hidrazilá.)



5. ábra

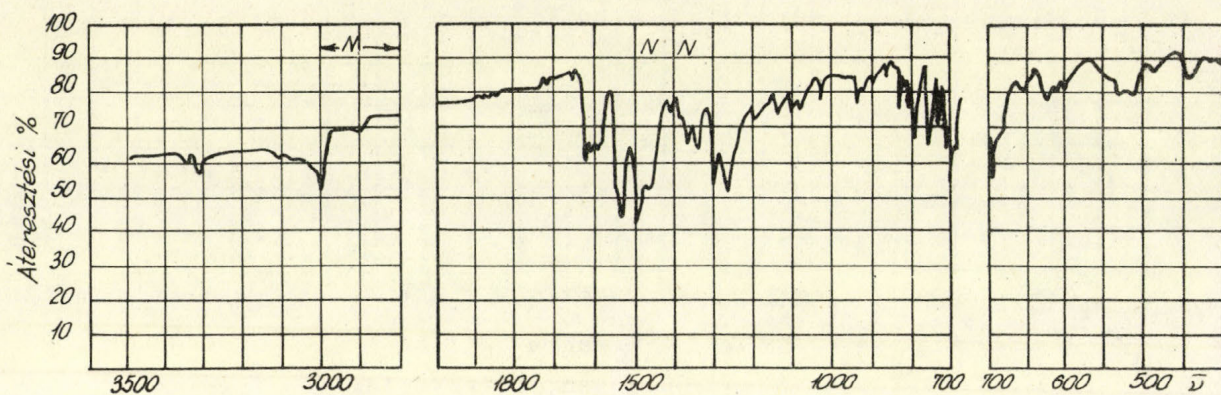
(IV) infravörös szinképe CCl_4 -ban. Rétegvastagság: 0,16 mm
Koncentráció: 0,02 mol/l

Az NO_2 csoport sávjai egyirányban tolódtak el a (III) \rightarrow (IV) átalakulás következtében. Ez arra mutat, hogy az O-N-O vegyértékszög nem változott. A 2-N atomot és a 2,4-dinitro-fenil-csoportot összekötő C-N kötés frekvenciája az egyes kötésre jellemző tartomány felé tolódott el. A NO_2 csoportokat tartalmazó aromás gyűrű vázvegyérték rezgésének sávja a (IV)-ben feltehetően beleolvadt az 1590 cm^{-1} -es sávba, mivel az előbbi külön nem jelent meg, viszont az utóbbi kiszélesedett.

III. táblázat

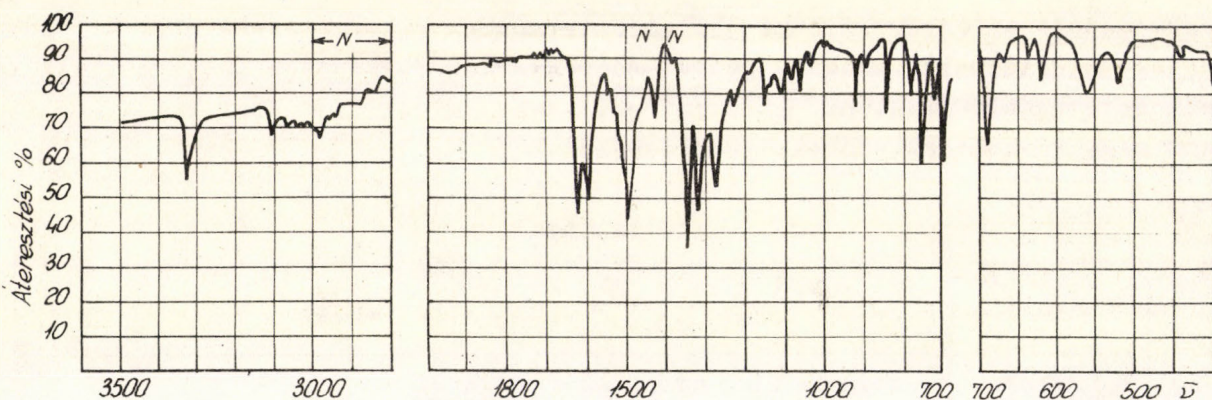
Vegyület	$\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	Csoportfrekvenciák
(III)	3342	NH vegyértékrezgés
	1620	2,4-dinitro-fenil-csoport szénvázrezgése
	1598	fenil-csoportok szénvázrezgése
	1545	O- NO_2 aszimmetrikus vegyértékrezgése
	1525	p- NO_2 aszimmetrikus vegyértékrezgése
	1341	NO_2 szimmetrikus vegyértékrezgése
	1275	2-N-2,4-dinitro-fenil-csoport közti C-N kötés vegyértékrezgése
(IV)	1590	fenil-csoportok szénvázrezgése
	1539	O- NO_2 aszimmetrikus vegyértékrezgése
	1518	p- NO_2 aszimmetrikus vegyértékrezgése
	1335	NO_2 szimmetrikusvegyértékrezgése
	1215	2-N-2,4-dinitro-fenil-csoport közti C-N kötés vegyértékrezgése

Az (V) és (VI) jellemző csoportfrekvenciái a IV. táblázatban találhatóak. Az (V) szinképében (6. ábra) két NH frekvencia van. Figyelembevéve, hogy sem az (I)-nél, sem a (III)-nál (7. ábra) ez a kettőzöttség nincs meg, fel kell tételeznünk, hogy azt a p-helyzetben lévő nitro-csoport hiánya okozza.



6. ábra

(V) infravörös szinképe nujolban. Rétegvastagság: 0,06 mm



7. ábra

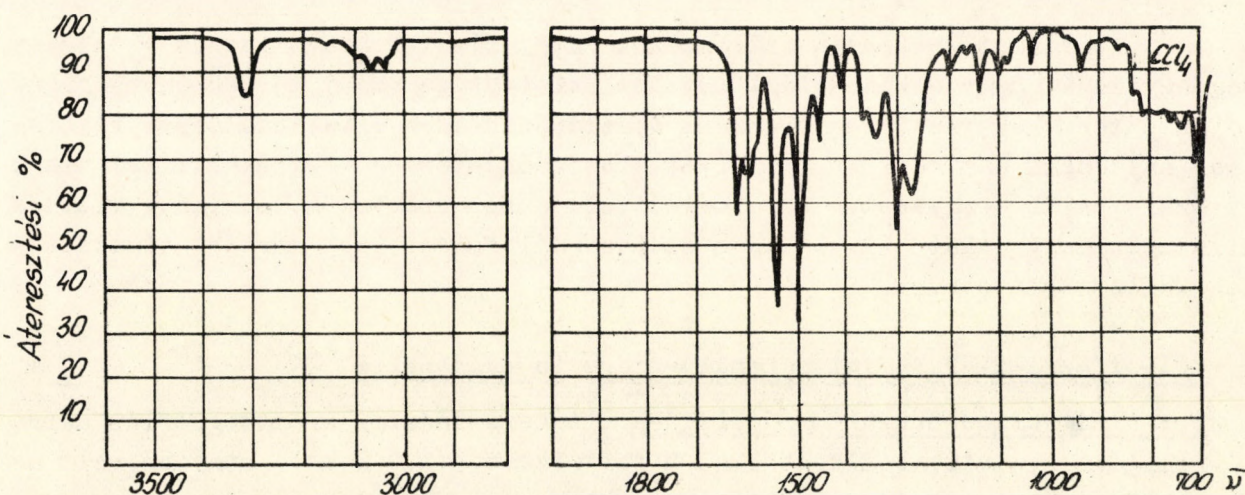
(III) infravörös szinképe nujolban. Rétegvastagság: 0,04

Ugyanis a p-helyzetű nitro-csoport irányító hatása folytán olyan konjugációs viszonyok alakulnak ki, hogy az NH kötés, valamint az o-, p-, ill. o-, p-, o'-helyzetben szubsztituált gyűrűk egy síkba esnek s így az NH csoport hidrogénje csak egyféle helyzetben tud H-hidat képezni a nitro-csoport oxigénjével. Az (V)-nél viszont feltehető, hogy a N egy piramis csucsán foglal helyet s így a H egy bizonyos helyzetben az aromás gyűrűnek csak az egyik, míg egy másik helyzetben egyidejűleg mindkét nitro-csoportjával képez H-hidat. E kétféle helyzetben létrejövő N-H...O-hidnak felel meg a kétféle NH frekvencia. (Annak eldöntése érdekében, hogy a másik NH frekvencia nem olyan

IV. táblázat

Vegyület	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	Csoportfrekvenciák
(V)	3333	NH vegyértékrezgés
	3302	NH vegyértékrezgés
	1616	2,6-dinitro-fenil-csoport szénvázrezgése
	1601	2,6-dinitro-fenil-csoport szénvázrezgése
	1590	fenil-csoportok szénvázrezgése
	1531	NO_2 aszimmetrikus vegyértékrezgése
	1335	NO_2 szimmetrikus vegyértékrezgése
	1259	2-N-2,6-dinitro-fenil-csoport közti C-N kötés vegyértékrezgése
(VI)	1592	fenil-csoportok szénvázrezgése
	1560	2,6-dinitro-fenil-csoport szénvázrezgése
	1526	NO_2 aszimmetrikus vegyértékrezgése
	1345	NO_2 szimmetrikus vegyértékrezgése
	1206	2-N-2,6-dinitro-fenil-csoport közti C-N kötés vegyértékrezgése

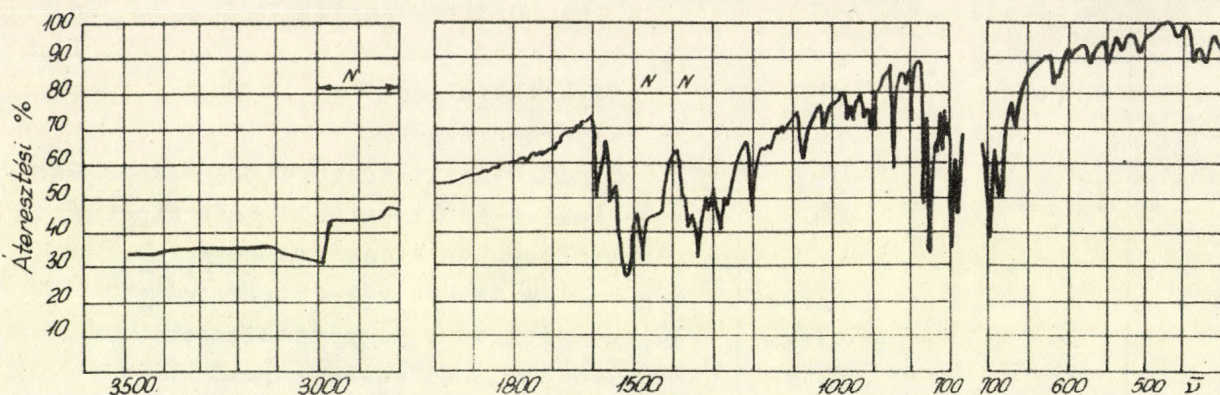
szennyezéstől származik-e, mely p-helyzetben pl. OH, vagy CH_3 csoportot tartalmaz, felvettük az (V) infravörös szinképét KBr pasztillában. A szinkép alapján megállapítható, hogy o-, o'-helyzetű nitro-csoportokon kívül nincs más szubsztituens a nitro-csoportokat tartalmazó gyűrűn). CCl_4 -ben felvéve



8. ábra

(V) infravörös szinképe CCl_4 -ben. Rétegvastagság: 0,16 mm
Koncentráció: 0,02 mol/l

az (V) szinképét (8. ábra) a két kitüntetett helyzet - feltehetően oldószerhatás következtében - megszűnik, s egy aránylag széles sáv jelenik meg 3312 cm^{-1} -nél. A (VI) szinképén (9. ábra) - a (II)-hez hasonlóan - hiányzik az NH vegyértékrezgés sávja. A 2,6-dinitrofenil-csoport vázvegyértékrezgésé-



9. ábra

(VI) infravörös szinképe nujolban. Rétegvastagság: 0,03 mm

nek és a 2-N-2,6-dinitrofenil-csoportot összekötő N-C kötésnek a frekvenciája hasonló irányban és mértékben tolódott el a (VI)-nál az (V)-höz viszonyítva, mint ez megtörtént a (II)-nél az (I)-hez képest. Lényeges különbség a nitro-csoportnál van, amennyiben az (V) \rightarrow (VI) átalakulásnál az O-N-O vegyértékszög nemhogy nőtt volna - mint az (I) \rightarrow (II)-nél, hanem csökkent.

Kísérleti rész

A trifenil-hidrazin származékok szintézisével kapcsolatban általában megjegyezzük, hogy a kiindulási anyagok tisztasága döntő mértékben befolyásolja a termékek tisztaságát. Ezért a szintézisekhez általában olyan kiindulási anyagokat használtunk, amelyek elemi összetétele - az analitikai hibák határain belül - egyezett az elméletivel. Ezen szigorú követelmény miatt a kiindulási anyagokat általában a szokásosnál fokozottabb mértékű tisztításnak kellett alávetnünk.

a. 1.1-difenil-2--2,4-dinitrofenil)-hidrazin szintézise

2,4-dinitrofluorbenzol előállítás. A kereskedelmi kromatográfiás célra szolgáló 2,4-dinitrofluorbenzol N tartalma 0,5-1,0 %-kal nagyobb volt az elméletinél; ugyanilyen eltérés mutatkozott a belőle készült hidrazinnál is. Minthogy átkristályosítással az anyagok N analizisét nem sikerült megjavítani, azért fluorbenzol dinitrálásával állítottuk elő a 2,4-dinitrofluorbenzot. /11/. A nyers terméket vákuumban frakcionáltuk és az $f_{p8} = 145^{\circ}$ körül desztilláló frakciót alkoholból kristályosítottuk át. $o_p = 26-27^{\circ}$

analizis: elméleti	N: 15,06
kísérleti	N: 15,32

1,1-difenil-2-(2,4-dinitrofenil)-hidrazin szintézise

2,20 g (10 mmol) 1,1-difenilhidrazin hidrokloridot és 1,86 g (10 mmol) 2,4-dinitrofluorbenzolt 20 ml abs. alkoholban oldottunk és 2 g NaHCO_3 -t adtunk az elegyhez. 5-10' múlva a reakcióelegyet vízfürdőn forrásig melegítettük és 2 órán át forraltuk. Ezután 20 ml kloroformot adtunk az elegyhez és melegen szűrtük, a szervesetlen csapadékot kevés meleg kloroformmal mostuk. A szűrletet 20 ml abs. alkohollal hígítottuk. Egy éjjelen át 0°-n tartva 2,60 g anyag vált ki. Az anyalugból további 0,40 g választható ki; kitermelés: 85 % Narancssárga tús kristályok, op: $116,5-117,5^\circ$. Ugyanilyen körülmények között 4 órás reakcióidő esetén a kitermelése 89 %. A nyers-termék átkristályosítása kloroform-abs. alkohol elegyből, vagy abs. alkoholból történik. A többszörös átkristályosítással tisztított anyag olvadáspontja: $118-119^\circ$. Az anyag molekulaszúlyát benzolban mértük kriozkopi-kusan, $M_{\text{mért}} = 367$ ($M_{\text{számított}} = 350,3$)

Analízis elméleti	C = 61,71	H = 4,03	N = 15,99 %
kísérleti	C = 61,23	H = 3,87	N = 16,17 %

b. 1-1-difenil-2-(2,4-dinitrofenil)-hidrazil előállítása

Az oxidálást a következőképpen hajtottuk végre: 0,3999 g (III)-et oldot-tunk ~ 50 ml benzolban, 1,4 g frissen készített és finoman elporított AgO -t adtunk hozzá és 25-30'-ig rázogattuk; a reakcióelegyet jeges vízzel hűtöttük. Ezután a reakcióelegyet szűrtük, a csapadékot benzollal vagy kloroformmal mostuk mindaddig, amíg az átfolyó benzol szintelen nem lett. Végül a szűrletet 100 ml-re töltöttük fel és alikvot részleteit titráltuk alkoholos hidrokinon oldattal. A titrálás eredményét a következő táblázat mutatja:

N°	Bemért (III) (mg)	Számított (IV) (mg)	Talált (IV) (mg)
1	99.98	99.72	96.40
2	99.98	99.72	96.78
3	99.98	99.72	96.52

Az átalakítás tehát 96.9 %. Megjegyezzük, hogy az oxidálás során azért van szükség hűtésre mert (IV) 10^{-2} mol/l koncentrációnál lassan már szobahőmérsékleten is bomlik. A bomlásra abból következtethetünk, hogy azok az oldatok, amelyek rövidebb-hosszabb ideig álltak, hidrokinonnal titrálva nem nyerik vissza az eredeti hidrazin szint.

Kísérleteink során gondosan tisztított benzolt használtunk. E célból p.a. benzolt CaCl_2 -dal száritottuk, majd frakcionáltuk. A középső frakciót 6-8 óráig AgO -dal ráztuk, majd a leszűrt benzolhoz egy kevés DPPH-t ad-tunk, 6-8 órát forraltuk, majd ismételtelen ledesztilláltuk.

Végül az AgO-dal kapcsolatban megjegyezzük, hogy az frissen készítve igen aktivan oxidál, több hónapos állás után azonban az aktivitása számottevően csökken.

c. 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazin előállítása

A szintézishez szükséges 2,6-dinitroklórbenzolt Gunstone és Tucher /12/ módszerével állítottuk elő a megfelelő dinitroanilinból. Megjegyezzük, hogy a 2,6-dinitroanilin tisztasága lényegesen javítható, ha a Schulz /13/ előírása szerint előállított anyagot benzolból kristályosítjuk át.

Az (V) előállítása a következők szerint történt (l. I. táblázat 10. kísérlet). 1,01 g (5 mmol) 2,6-dinitroklórbenzolhoz 0,92 g (5 mmol) 1,1-difenilhidrazint adtunk, majd a keverékhez 0,6 g KF-ot és 0,6 g vízmentes Na_2CO_3 -t adtunk. Ezután a keveréket olajtermosztátban $100\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítettük. Az olvadék azonnal megvörösödött és CO_2 kiválás volt észlelhető. A reakcióidő elteltével 20-30 ml kloroformot adtunk a rendszerhez és forralás után nuccsoltuk. A szűrletet vízzel kétszer kiráztuk és az elválasztott kloroformos oldathoz kétszeres mennyiségű alkoholt adtunk. Az oldatból a kloroformot kidesztilláltuk; hűtéskor vörös tús kristályok alakjában vált ki az (V). Az anyag átkristályosítása abs. alkoholból történt (30 ml) derítéssel $op = 138-9\text{ }^\circ\text{C}$. A krioszkopikusan benzolban meghatározott molekulaszám 340.

Analízis: elméleti	C 61,71	H 4,03	N 15,99
kísérleti	C 61,74	H 3,94	N 16,11

A reakció kivitelezésével kapcsolatban rá kell mutatni arra a körülményre, hogy a reakció nagyon érzékeny viznyomokra. Éppen ezért a kiindulási anyagokat P_2O_5 felett exsikkátorban tároltuk és frissen izzított KF-ot valamint frissen szárított Na_2CO_3 -t használtunk. Ezen rendszabályok elmulasztása esetén a kitermelés általában igen rossz és ingadozó, a kapott anyag pedig sötét színű volt. (Hasonló bomlást tapasztaltunk difenilpikrilhidrazin szintézise során is).

d. (III) szintézise 2,4-dinitroklórbenzollal

Az előállítás menete nagyjából megegyezett a c. pont alatt leírttal; 5-5 mmol anyagból indultunk ki és 0,6 g KF-ot adtunk az olvadékhoz. 8 órás reakcióidő esetén $100\text{ }^\circ\text{C}$ -on 0,25 g anyagot (kitermelés 7,1 %) kaptunk. Az alkoholból átkristályosított anyag op -ja $117\text{ }^\circ\text{C}$; az a, szerint szintetizált anyaggal kapott keverék $op = 117\text{ }^\circ\text{C}$.

e. 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazil (VI) szintézise

(V) oxidálására általában finoman elporított AgO-t használtunk szobahőmérsékleten, 1 órás reakcióidővel. Az oxidációt benzolos oldatban végeztük, a szabad gyököt pedig ligroinnal csaptuk ki. Csillogó fekete kristályok. Az anyag átkristályosítása szintén benzol-ligroin elegyből történt. Kristályos (VI) tárolásánál két év alatt a bomlás legkisebb jele sem mutatkozott.

Az előzőek szerint előállított (VI)-ot kromatográfiásan is tisztítottuk. A kromatografálást Brockmann II alumíniumoxidon végeztük. (A kromatografáló oszlop méretei: $d = 20$ mm, töltetössz ~ 40 cm). Egy-egy tisztítás alkalmával $0,5 \div 1$ g (VI) 20-40 ml benzollal készített oldatát vittük fel az oszlopra és az eluálást is benzollal végeztük. Az oszlopon az anyag két zónára vált szét: a lila színű (VI) gyakorlatilag nem adszorbeálódott és annak eluciója után az oszlop felső harmadán egy málna piros ismeretlen szerkezetű anyag tűnt elő. Mintegy 5 g (VI) kromatografálása után összegyűjtött ismeretlen szennyeződés mennyisége rendkívül csekély: ~ 1 %. Az utóbbi anyag kloroformmal könnyen eltávolítható az oszlopról.

Az elválasztáshoz használt alumíniumoxiddal kapcsolatban a következőket kell megjegyeznünk. Ha az adszorbens nagyon aktív vagy pedig bázikus, akkor (VI) elbomlik. Ezért a kereskedelmi Brockmann II alumíniumoxidot ecetsavas alkohollal szuszpendáltuk, szűrtük, szárítottuk és aktiválás nélkül használtuk fel elválasztásra. Egyes esetekben a kereskedelmi termék előkezelés nélkül is használhatónak bizonyult.

Megvizsgáltuk, hogy a kristályos (VI) a DPPH-hoz hasonlóan /15/ nem tartalmaz-e szolvát benzolt. E célból finoman porított (VI)-ot 30 órán át 78°C -on szivattunk $5 \cdot 10^{-2}$ Hgmm nyomáson. Mindössze 0,3 % súlyvesztességet észleltünk, amiből nyilvánvaló, hogy (VI) nem tartalmaz szolvátbenzolt.

Az anyag megolvadáskor elbomlik; mikroszkópos olvadáspont meghatározásánál - a melegítés sebességétől függően - $150-170^\circ\text{C}$ között olvad meg. A Kofler-blokkon meghatározott olvadáspont jóval magasabb, 182°C .

A szabadgyök molekulasúlyát benzolban krioszkoposan határoztuk meg:

$M_{\text{mért}} = 348 \pm 20$.

Analízis:	C %	H %	N %
elméleti	61,89	3,75	16,04
kísérleti	61,96	4,05	16,30

f. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

A szinképeket Zeiss-féle, UR-10 típusu, kétsugármenetes infravörös spektrográffal készítettük. A résprogramm egyöntetűen 4, a regisztrálóssebesség $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ volt. A felvételeknél használt prizmák: $400-700 \text{ cm}^{-1}$ -ig KBr; $700-2000 \text{ cm}^{-1}$ -ig NaCl és 2000 cm^{-1} felett LiF.

A nujolos felvételeket állítható rétegvastagságu, KBr fedőablakkal ellátott küvettában, a CCl_4 -es felvételt NaCl küvettában készítettük.

Köszöntünket fejezzük ki Radics Lajosnak és Mohos Bélának az EPR felvételek elkészítéséért és azok értékelésében nyújtott segítségért, Turcsányi Bélának a kromatográfiás vizsgálatokért és Fülöp Editnek a kísérleti munkában való részvételéért. Külön köszönettel tartozunk a Szerves Reakciómechanizmus és Analitikai Csoportnak a mikroanalízisek elvégzéséért.

Összefoglalás

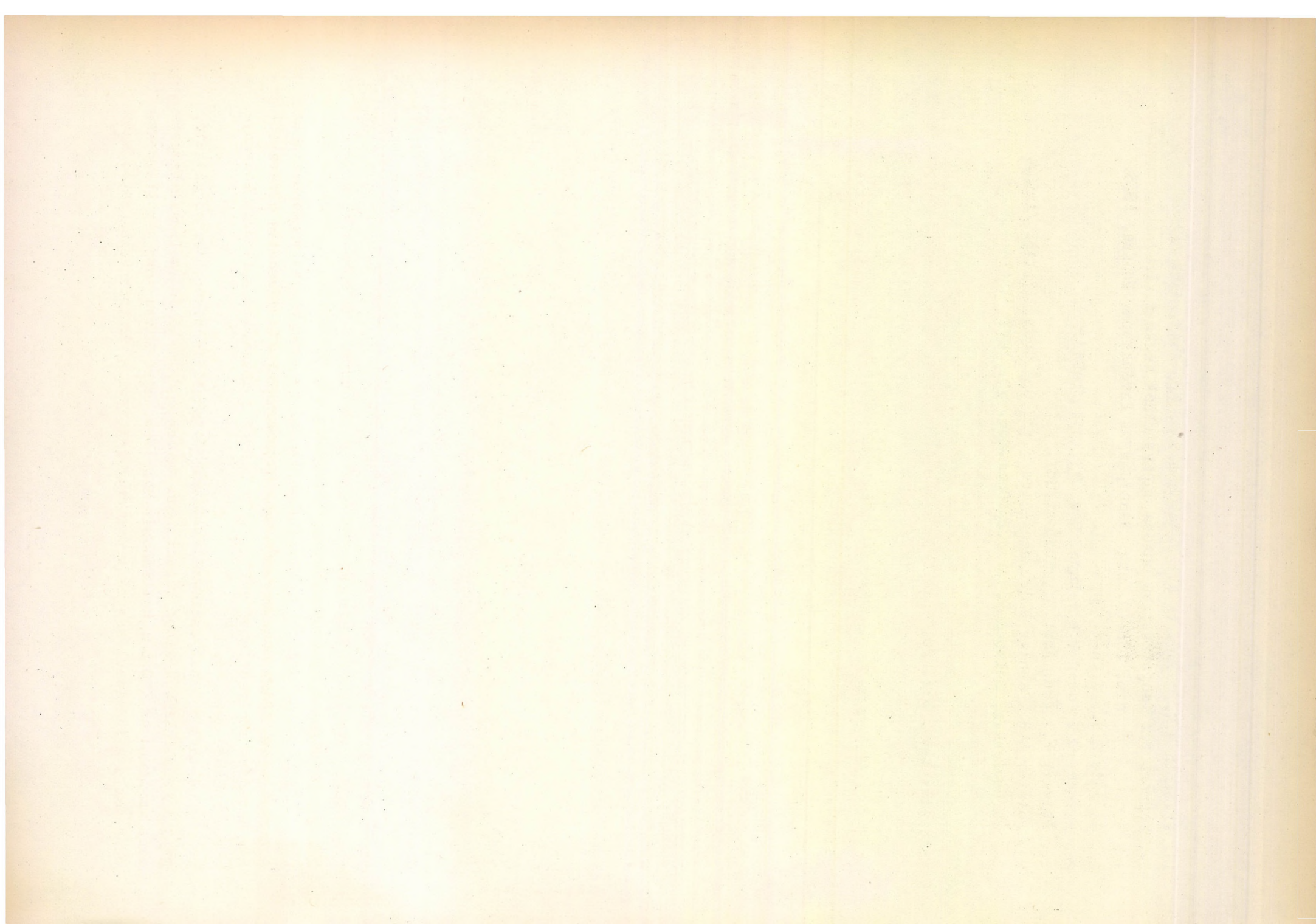
Szintetizáltuk az 1,1-difenil-2-(2,4-dinitrofenil)-hidrazint (III) és az 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazint (V) a megfelelő dinitroklór-ill. dinitrofluorbenzolból kiindulva. Részletesen vizsgáltuk a reakció körülményeinek hatását a kitermelésre és megállapítottuk az optimális viszonyokat. (III) és (V) ezüst (II) oxiddal a megfelelő hidrazillá (IV) és (VI) oxidálható. Vizsgálataink szerint (IV) stabilitása mérsékelt, (VI) stabilitása viszont - a DPPH-hoz hasonlóan - igen nagy. Mindkét gyök teljesen diszszociált állapotban van még -78 C° -on is. A két vegyület szabad gyök jellegének bizonyítását EPR spektrum felvételével is igazoltuk; megállapítottuk, hogy a két spektrum közel azonos. A reakcióképességben és stabilitásban mutatkozó különbséget szterikus okokkal értelmeztük. Végül a vegyületek infravörös spektrumainak felvételével további bizonyítékokat szolgáltatottunk a felvett szerkezetek helyességére vonatkozóan és adatokat kaptunk a konjugációs viszonyokkal kapcsolatban.

I r o d a l o m

1. Mayo F.R., Gregg R.A.: J. Am. Chem. Soc. 70, 1284 /1948/
2. Bevington J.C., Ghanem N.A.: J. Chem. Soc. 3506 /1956/
3. Banfield F.H., Kenyon J.: J. Chem. Soc. 1612 /1926/
4. Tüdős F., Fürst V.-né, Azori M.: MTA. KKKI. Közleményei N^o3, 3, /1959/
5. Goldschmidt S., Renn K.: Ber. 55, 628 /1922/
6. Bartlett P.D., Kwart H.: J. Am. Chem. Soc. 72, 1051 /1950/
7. Matheson M.S., Auer E.A., Bevilacqua E.B., Hart E.J.: J. Am. Chem. Soc. 73, 1700 /1951/
8. Bengough W.I.: Chem. and Ind. 599 /1955/
9. Tüdős F., Azori M.: M.K.F. 64, 305 /1958/
10. Tüdős F., Fürst V.-né, Azori M.: Előadás a IUPAC Makromolekuláris Szimpoziumán. (Wiesbaden, 1959. okt.)
11. Oláh Gy., Pavláth A., Kuhn I., Varsányi Gy.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei 6, 157 /1955/
12. Gunstone F.D., Tucher S.H.: Org. Syntheses 32, 23 /1952/ New York, John Wiley and Sons, Inc.
13. Синтезы органических препаратов, т.4. стр. 203. изд. Иностранной Литературы, Москва, 1953.
14. Ворожцов Н.Н., Якобсон Г.Г., Ж.О.Х. 27, 1672, /1959/.
15. Lyons J.A., Watson W.F.: J. Polymer Sci. 18, 141 /1955/
16. Goldschmidt S.: Ber. 53, 44 /1920/
17. Goldschmidt S.: Euler K.: Ber. 55, 616 /1922/

18. Wilmarth W.K., Schwartz N.: J.Am.Chem.Soc, 77, 4543, 4551 /1955/
19. Хюккель В.: Теоретические основы органической химии т. I.
стр. 138-43. изд. Иностранной Литературы, Москва, 1935.
20. Jarrett H.S.: J.Chem. Phys. 21, 761 /1953/
21. Kikuchi C., Cohen V.W.: Phys. Rev. 93, 394 /1954/
22. Хауссер К.: Усп. Хим. 27, 403, /1958/.
23. Poirier R.H., Kahler E.J., Benington F.: J.Org.Chem. 17, 1437 /1952/
24. Turkevich I., Selwood P.W.: J.Am.Chem.Soc. 63, 1077 /1941/

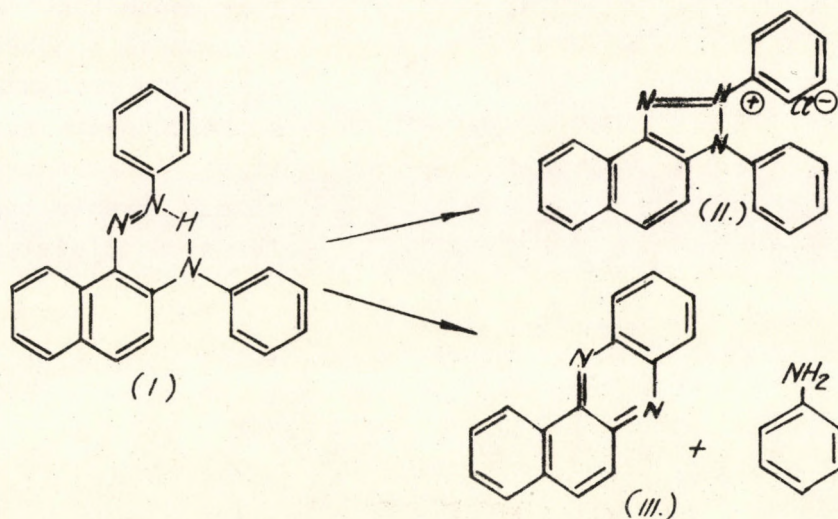
Erkezett: 1960. okt. 20.



ADATOK A NAFTOFENAZINKÉPZŐDÉS MECHANIZMUSÁHOZ

Messmer András és Szimán Oszkár

Az α -benzolazo-N-fenil- β -naftilamin /I/, mint arra elsőként Zincke és Lawson /1/ rámutatott a szubsztituátlan aminoazo-vegyülettől az α -benzolazo- β -naftilamintól két nevezetes reaktív sajátságban tér el. Egyrészt oxidálószer és sav hatására a színes vegyület a szintelen difenil-naftotriazolium /II/ sóba megy át, míg másrészt jégecetes-sósav hatására a halványsárga naftofenazin /III/ képződik, anilin kihaladása mellett:



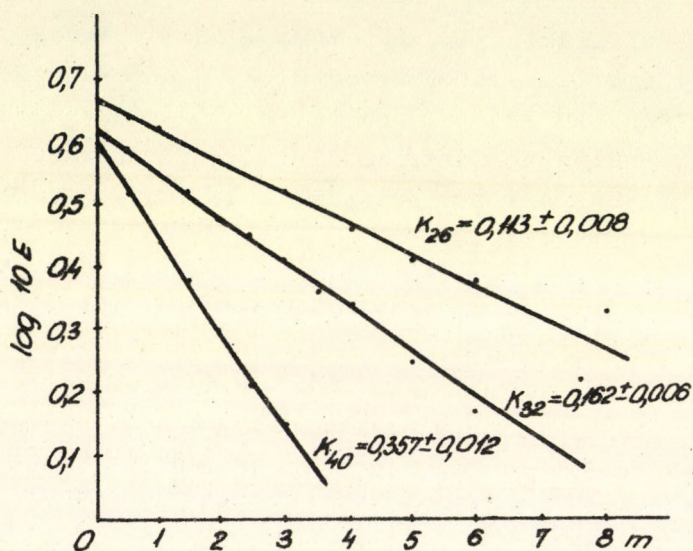
A triazolium képződés reakciójával ujabban Kuhn és munkatársai /2,3/ preparatív szempontból foglalkoztak, míg a folyamat mechanizmusáról az N-H..N kelátokra vonatkozó korábbi vizsgálataink során /4,5/ sikerült főbb vonásaiban képet nyerni. A fenazinképződés mechanizmusával azonban ezideig nem foglalkoztak. Jelen közleményünkben preparatív és optikai módszerekkel kíséreljük meg a folyamat mechanizmusának feltárását.

A fenazinképződés reakciójának kinetikus vizsgálatát megkönnyíti az a tapasztalati tény, hogy a vörösszinű alapvegyület /I/ jégecetes oldata sósav hatására ibolyaszínűvé válik, mely később fokozatosan a fenazin halványsárga színébe megy át.

A tartós ibolyaszíneződés olyan átmeneti terméknek tulajdonítható, mely a fenazinképződéséhez képest igen gyorsan áll elő és amelynek abszorpció maximuma az 570 m μ hullámhossz közelébe esik. Mivel ezen a hullámhosszon sem a kiindulásul használt azovegyület, sem a naftofenazin reakcióter-

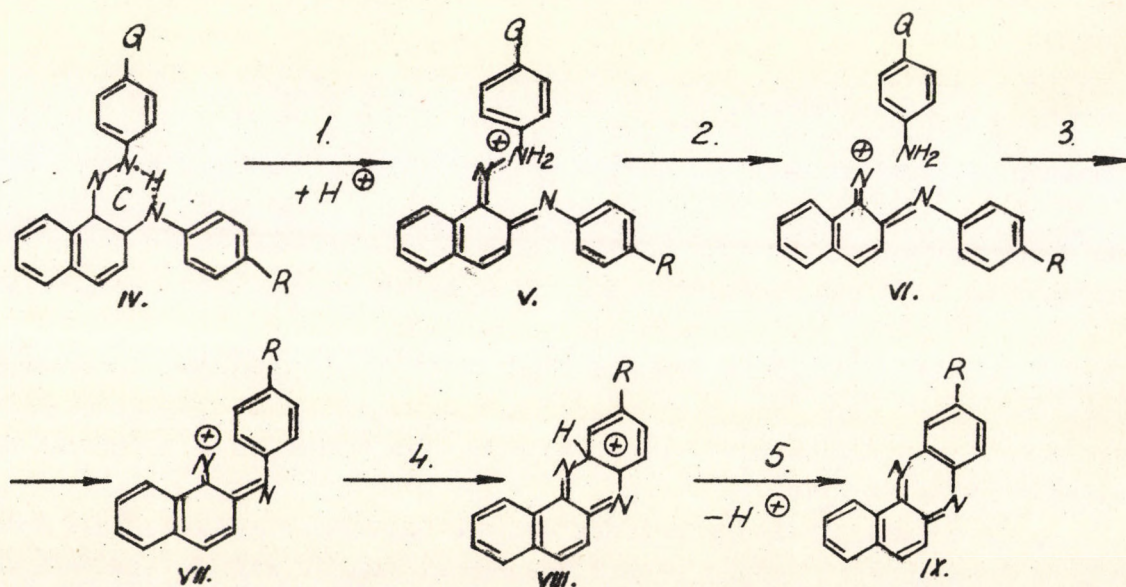
mék nem abszorbeál, továbbá, mivel az ibolyaszineződés extinkciója higitással szemben követi a Lambert-Beer-törvényt, a színeltűnés követése fotométerrel kinetikus szempontból értékesíthetőnek látszott.

Az azo-vegyület három különböző hőmérsékleten végrehajtott reakciója során az észlelt extinkciók logaritmusai az idő függvényeként ábrázolva egy-egy egyenesre estek /1. ábra/. A különböző t időpontokban észlelt E extinkció értékekből, valamint a kezdeti időpontra extrapolált E_0 extinkció értékéből az elsőrendű reakciókra érvényes $k = 2,3/t \cdot \log E_0/E$ formulával számított sebességi állandók, jó egyezés mellett, valóban állandóknak adódtak.



1. ábra

A fenazinképződés bruttó folyamatára kísérletileg talált kinetikus elsőrendű nehézség nélkül összhangba hozható a reakció mechanizmusával. Problematis marad azonban annak eldöntése, hogy a több lépcsős reakció melyik monomolekulás elemi lépése tekinthető a sebesség-meghatározó részfolyamatnak. A naftofenazinképződésre felírható elméletileg lehetséges reakciómechanizmus ugyanis több monomolekulás elemi lépést tartalmaz:



Első lépésként az azo-vegyület /IV/ kelát-gyűrűjének delokalizált π -elektron rendszeréből a katalizátorként működő sósav protonja két elektront elvon. A protonálódott azo-vegyület viszonylag stabilabb kelát rendszere ezáltal megszűnik, és olyan kinonimidhidrazon szerkezetű kation /V/ keletkezik, mely a mély ibolya szineződés okozója lehet. A második lépésben egy egyszerű bomlási folyamat során anilin szakad le a molekulából és kinon-diimidkation /VI/ marad vissza. Ez utóbbi kation, vagy egy harmadik elemi lépésben, vagy már az anilin lehasadással egyidőben a fenazin képződésére kedvezőbb szín-konfigurációba /VII/ megy át. A negyedik elemi processzusban a pozitív töltésű nitrogénatom elektrofil támadást intéz a térközelségben lévő benzol-gyűrű orto-szénatomja ellen. Ötödik processzusként a még mindig pozitív töltésű átmeneti termékből /VIII/ proton hasad le és ezáltal a stabilis, heteroaromás naftofenazin gyűrű-rendszer /IX/ képződik.

A vázolt ötlépcsős reakciómechanizmus első és utolsó részfolyamatának sebesség-meghatározó jellegét megfontolásainkból már eleve kizárhatjuk. Az általunk követett kísérleti feltételek mellett a mért adatok nem az ibolya szineződés keletkezésére, hanem csak eltűnésére vonatkoznak és így csak a protonálódás után végbemenő folyamatokkal hozhatók kapcsolatba. Tapasztalataink szerint a protonálódás folyamata a nagy savfelesleg miatt olyan gyors, hogy a reakció sebessége csak különleges kísérleti feltételek mellett volna mérhető. Az utolsó elemi lépésként feltételezett proton leadás viszont az aromás rendszerek elektrofil szubsztitúciójára vonatkozó régebbi tapasztalatok ill. irodalmi adatok alapján /6/ tekinthető általában relativ gyors folyamatnak. A második lépésként feltüntetett anilin lehasadás, a harmadik lépés feltételezett izomer átalakulása és a negyedik részfolyamat intramolekuláris elektrofil szubsztitúciója azonban egyaránt tekinthető, az adott kísérleti körülmények mellett, sebességmeghatározó jellegűnek. E problema megközelítését, ill. eldöntését a szubsztituensek reakció-sebességet befolyásoló effektusain keresztül kísérletük meg.

A szubsztituátlan α -benzolazo-N-fenil- β -naftilamin mindkét nitrogénatomhoz kapcsolódó fenilcsoportját para-helyzetben elektrontoló metilcsoporttal, ill. elektronszívó klóratommal helyettesítettük /IV/, majd előállítottuk azokat a mono-származékokat is, melyek felváltva vagy csak az azofenil, vagy csak az amino-fenil csoportban viselnek helyettesítőt. E modellvegyületekből kiindulva ismét több, különböző hőmérsékleten meghatároztuk a fenazinképződés sebességi állandóit. Mivel a sebességi állandók hőmérséklet függése követte az Arrhenius egyenletet /lásd kísérleti rész, 2. ábra/, a jobb átlagolás céljából a kísérletileg megállapított Arrhenius-egyenesek alapján határoztuk meg a 40°C -ra vonatkozó sebességi állandókat, amint ezt a 1. táblázat összefoglalja.

Mint az 1. táblázatból kitűnik a sebességi állandók alapján a szubsztituált vegyületek három csoportba, a gyorsan, közepesen és lassan reagáló vegyületek csoportjába sorolhatók. Az egyes csoportokon belül a sebességi állandók a mérések hibahatárait tekintetbevéve megegyeznek. Az adatok alapján

I. táblázat

Q	R	$\log k_{40^\circ}$	$10^{-3} \cdot k/\text{min}^{-1}/$	E kcal/mol
CH ₃	CH ₃	$- 0,10 \pm 0,02$	795 ± 47	15,0
H	CH ₃	$- 0,09 \pm 0,03$	813 ± 57	15,2
H	H	$- 0,46 \pm 0,04$	347 ± 33	17,2
CH ₃	H	$- 0,42 \pm 0,05$	380 ± 47	17,2
Cl	H	$- 0,47 \pm 0,04$	339 ± 32	16,7
H	Cl	$- 0,58 \pm 0,04$	263 ± 25	18,5
Cl	Cl	$- 0,62 \pm 0,04$	240 ± 23	17,6

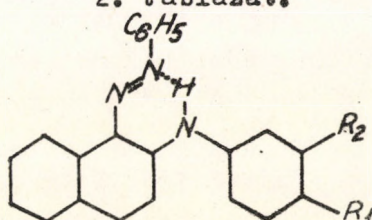
megállapítható, hogy a reakciók sebességét kizárólag az R szubsztituens, ill. annak elektrontoló, vagy elektronszívó jellege határozza meg, míg a Q helyettesítő elektron-effektusaival szemben a reakciók érzéketlenek. Az R helyettesítőtől függően a reakciósebesség a szubsztituens elektronsűrűséget növelő effektusának megfelelően a CH₃ > H > Cl sorrendben változik.

A Q és R helyzetű szubsztituensek - reakciósebességet befolyásoló - hatásában megnyilvánuló alapvető különbség lehetővé teszi néhány következtetés levonását. A 2. bomlási elemi lépés, melynek során a Q szubsztituens viselő anilin hasad le a molekuláról, mint sebesség meghatározó folyamat, a vizsgált kísérleti körülmények között, biztonsággal kizárható. Ha ez a folyamat nem lenne elég gyors, úgy a sebességi állandó sem lenne érzéketlen a Q helyettesítővel szemben. Legvalószínűbb a molekulán belüli elektrofil szubsztituens 4. elemi lépés sebesség - meghatározó jellege. Mivel itt a nitrogénkation elektrofil támadása megy végbe a megmaradt fenil-csoport ellen, ezt a rész-folyamatot valóban csak az R helyettesítő befolyásolja. Ennek a feltevésnek értelmében a reakció annál gyorsabban megy végbe, minél nagyobb elektronsűrűséget hoz létre az R szubsztituens önmagához meta-helyzetben. Mint az I. táblázat adatai mutatják a sebességi állandók az R szubsztituensről valóban ilyen értelemben függenek.

Figyelembe kell még vennünk azonban azt, hogy a 3. szin-átrendeződés részletfolyamat sebesség meghatározó jellegét még nem zártuk ki. Jóllehet a nitrogénkation pozitív töltése minden bizonnyal olyan erős elektronszívást gyakorol az átrendeződés tengelyét képező C = N kötés π -elektron felhőjére, hogy feltehetőleg az átfordulás igen gyorsan végbemegy, mégis tekintetbe kell vennünk, hogy az R szubsztituensek hatása elméletileg ez esetben is hasonló értelmű, mint az 4. szubsztituensről valóban. Különbséget okoz ugyan hogy az R helyettesítő az átrendeződést akkor gyorsítja, ha önmagához para-

helyzetben növeli az elektronsűrűséget, míg a szubsztitúciós folyamatnak akkor kedvez, ha a meta-helyzetben okoz elektronsűrűség növekedést. Mivel az eddig alkalmazott szubsztituált modellvegyületekkel ezt a különbséget nem lehetett értékesíteni, előállítottuk a fenil-amino csoporton két metillel helyettesített α -benzolazo-N-/3,4-dimetil-fenil/- β -naftilamin modellvegyületet. E vegyület fenazinképzési reakciója viszonylag gyorsan végbemegy és ezért a sebességi állandót szobahőfokon /22°C/ határoztuk meg. A 2. táblázat összehasonlítás céljából az új vegyület sebességi állandója mellett összefoglalja a szubsztituálatlan alapvegyület, valamint a monometil- és monoklór-származék ugyancsak szobahőmérsékletre vonatkoztatott sebességi állandóit.

2. táblázat.



R ₁	R ₂	$k_{22^{\circ}} \cdot 10^{-3}$ /min ⁻¹ /	Relatív sebesség
CH ₃	CH ₃	690	9,5
CH ₃	H	200	2,7
H	H	73	1,0
Cl	H	45	0,6

Ha a szubsztitúciós folyamat a sebesség-meghatározó jellegű, úgy az új modellvegyület és a monometil-származék között nagyobb mérvű sebesség-növekedésnek kell fellépni, mint a monometil származék és a szubsztituálatlan alapvegyület közt, ugyanis a meta-metil-csoport viszonylag gyengébb I effektusát egy második kedvező állású orto- /vagy para/ metil-csoport I és T effektusai egészítik ki. Megfordul a helyzet ha a szinátrendeződés a sebesség-meghatározó folyamat, mert akkor az eddigi parametil-csoport I és T effektusát csak kisebb mértékben növeli egy újabb kevésbé kedvező helyzetű meta-metil-csoport I effektusa. Mint a 2. táblázat adataiból kitűnik a szubsztituálatlan modellvegyülethez képest 2,7-szeres sebességnövekedés következik be, ha R₁ = CH₃ és R₂ = H; míg 9,5-szörös a sebességi állandó növekedése, ha R₁ = R₂ = CH₃. Mivel a mért adatok alapján ez utóbbi esetben a sebességnövekedés jelentősen nagyobb mértékű, mint az előbbi esetben, arra következtethetünk, hogy az ötlépcsős mechanizmus elektrofil szubsztitúciós részfolyamata tekinthető, a legnagyobb valószínűséggel, sebesség-meghatározó jellegűnek.

KISÉRLETI RÉSZ

Modellvegyületek előállítása

Modellvegyületeink előállítását Zincke és Lawson /1/ eljárásának módosításával végeztük. Az α -benzolazo-N-fenil- β -naftilamin; az α -p-metilbenzolazo/-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin és az α -p-klórbenzolazo/-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin előállítását korábbi dolgozatunkban /7/ leirtuk. A többi modellvegyület előállítása a következő:

 α -p-Metilbenzolazo/-N-fenil- -naftilamin előállítása

p-Toluidint a szokásos módszerrel diazotálva /2,0 g, 6 ml cc. sósav és 6 ml víz elegyében oldva + 1,5 g nátriumnitrit 6 ml vízben/ N-fenil- β -naftilaminhoz /4,5 g 100 ml forró abs, alkoholban/ kapcsolva, a kivált nyers terméket /6,4 g/ háromszor butanolból /12-szeres/ átkristályosítva, op.: 122°C.

$C_{23}H_{19}N_3$ /337,406/. Számított N %: 12,46 Talált N %: 12,37

 α -Benzolazo-N-/p-metilfenil/- β -naftilamin előállítása

Anilint a szokásos módszerrel diazotálva /2,0 g 20 ml 10 %-os sósavban + 1,4 g nátriumnitrit, 6 ml vízben/ N-/p-metil-fenil/- β -naftilaminhoz, /4 g 200 ml abs. alkoholban/ kapcsolva, a kivált nyers terméket /7,5 g háromszor butanolból /17-szeres/ átkristályosítva op.: 155°C.

$C_{23}H_{19}N_3$ /337,406/. Számított N %: 12,36 Talált N %: 12,57

 α -p-Klór-benzolazo/-N-fenil- β -naftilamin előállítása

p-Klóranilint a szokásos módszerrel diazotálva /1,3 g 8 ml cc. sósav és 16 ml víz elegyében; 0,7 g nátriumnitrit 3 ml vízben/ N-fenil- β -naftilaminhoz /2,2 g 50 ml forró abs.alkoholban/ kapcsolva, a kivált nyers terméket /2,8 g/ háromszor butanolból /60-szoros/ átkristályosítva op.: 140°C.

$C_{22}H_{16}N_3Cl$ /357,83/ Számított N %: 11,75 Talált N %: 12,19

N-/p-klórfenil/- β -naftilamin előállítása

β -Naftolt /12 g/ és p-klóranilinklórhidrátot /16 g/ 210°C-on másfél órán át összeömlesztve, a reakció elegyet 20 ml forró butanolban felvéve és a kristályosan kiváló nyers terméket /10 g/ ismét 20 ml butanolból átkristályosítva op.: 101°C.

$C_{16}H_{12}NCl$ /253,72/ Számított N %: 5,52 Talált N %: 5,61

 α -Benzolazo-N-/p-klórfenil/- β -naftilamin előállítása

Anilint a szokásos módszerrel diazotálva /2,0 g 20 ml 10 %-os sósavban + 1,4 g nátriumnitrit 6 ml vízzel/ N-/p-klórfenil/- β -naftilaminhoz /5 g 40 ml abs. alkoholban/ kapcsolva, a kivált nyers terméket /5,5 g/ butanolból /20-szoros/ átkristályosítva, op.: 152°C.

$C_{22}H_{16}N_3Cl$ /357,83/ Számított N %: 11,75 Talált N %: 11,86

N-/3,4-dimetil-fenil/-β-naftilamin előállítása

β-Naftolt /14 g/ és 3,4-dimetil-anilinklórhidrátot /16 g/ 250° C-on, másfél órán át összeömlesztve, a reakció elegyet 40 ml abs.alkoholban felvéve, a kristályosan kiváló nyersterméket /17,2 g/ háromszor 75 %-os alkoholból /50-szeres/ átkristályosítva, op.: 115° C.

$C_{18}H_{17}N$ /247/ Számított N %: 5,67 Talált N %: 6,54

α-benzolazo-N-/3,4-dimetil-fenil/-β-naftilamin előállítása

Anilint a szokásos módon diazotálva /1 g 10 ml 10 %-os sósav + 0,7 g nátriumnitrit 3 ml vízben/ N-/3,4-dimetil-fenil/-β-naftilaminhoz /2,5 g 50 ml abs. alkoholban/ kapcsoljuk. A kivált nyersterméket /2,5 g/ háromszor abs. alkoholból /30-szoros/ átkristályosítva, op.: 109° C.

$C_{24}H_{21}N_3$ /351,43/ Számított N %: 11,96 Talált N %: 12,07

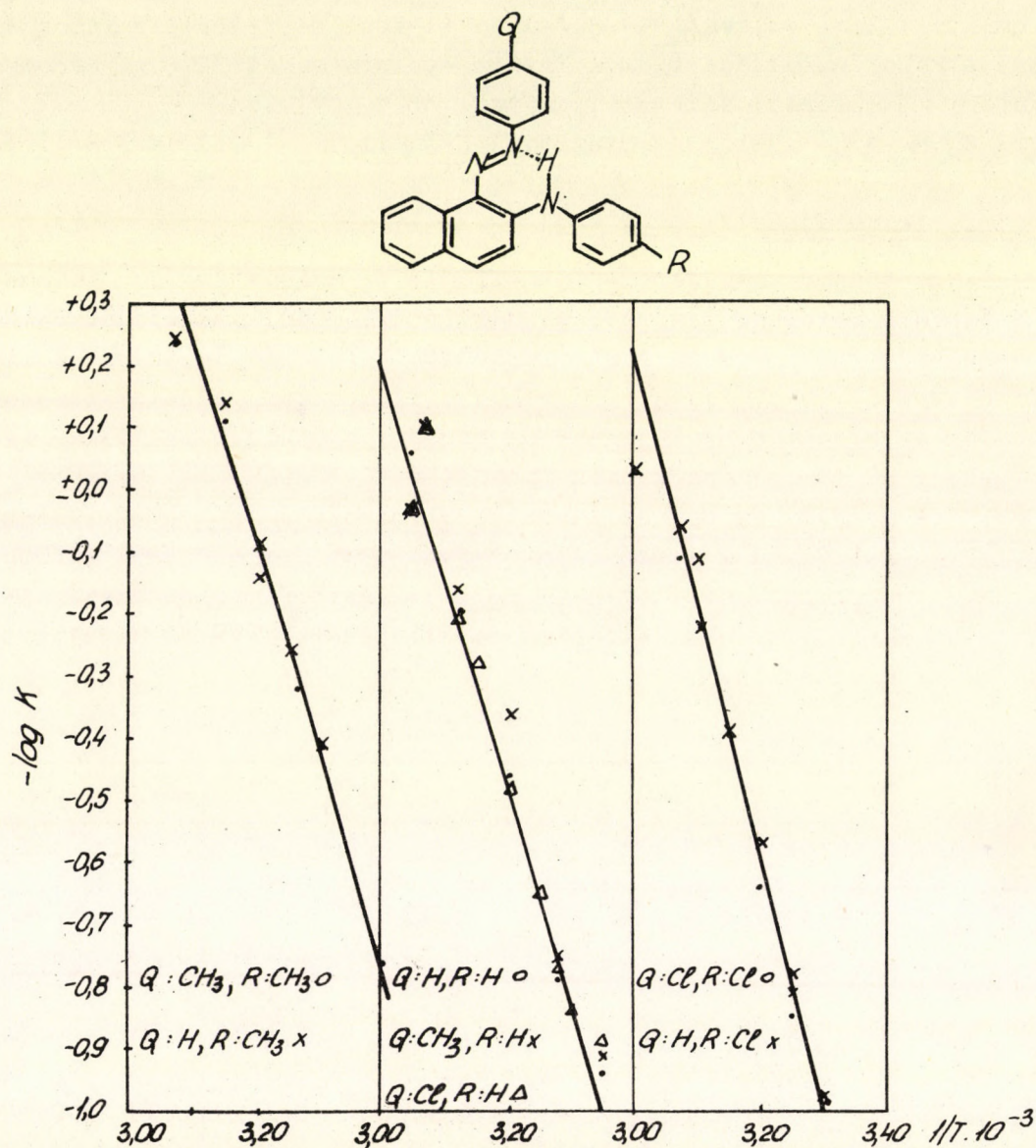
Kinetikus vizsgálatok

Az α-benzolazo-N-fenil-β-naftilamin és szubsztituált származékainak sav hatására bekövetkező naftofenazin-átrendeződési reakcióját Pulfrich fotométerrel követtük nyomon. A háromszorosan átkristályosított, analitikailag ellenőrzött modellvegyületek 10^{-3} molos etilacetátos oldatát tízszeres térfogatu /4:1 térfogatarányu/ jégecetes sósav elegyéhez pipettázva, adott időpontokban és adott hőmérsékleten fotométerrel mértük az extinkció változását, S 57-es szűrőt és 0,5 cm küvettát alkalmazva. A szubsztituátlan modellvegyület 26° C, 32° C és 40° C-on végrehajtott reakciójának különböző időpontokban mért extinkcióváltozását a 3. táblázat foglalja össze. A táblázat feltünteteti egyben az elméleti részben kifejezett eljárás alapján számított sebességi állandókat is.

3. táblázat

t idő /min/	26° C		32° C		40° C	
	ε	k	ε	k	ε	k
0	0,47	-	0,42	-	0,40	-
0,5	0,44	0,123	0,39	0,147	0,33	0,382
1	0,42	0,113	0,36	0,152	0,28	0,356
1,5	-	-	0,33	0,161	0,24	0,341
2	0,37	0,123	0,30	0,167	0,20	0,345
2,5	-	-	0,28	0,162	0,16	0,368
3	0,35	0,98	0,26	0,160	0,14	0,350
3,5	-	-	0,23	0,172	-	-
4	0,29	0,122	0,22	0,162	-	-
5	0,27	0,111	0,18	0,169	-	-
6	0,24	0,114	0,15	0,172	-	-
8	0,21	0,100	-	-	-	-
k_{min}^{-1}	0,113 ± 0,008		0,162 ± 0,006		0,357 ± 0,012	

A többi modellvegyület különböző hőmérsékleten végrehajtott reakciójának hasonló módszerrel megállapított sebességi állandói, ill. azok logaritmusai a reciprok abs. hőfok függvényeként ábrázolva a 2. ábrán feltüntetett Arrhenius diagrammokat szolgáltatják. Az elméleti rész 1. és 2. táblázatának 40° C-ra, ill. 22° C-ra vonatkoztatott adatait ezeknek az Arrhenius-diagrammoknak az alapján állítottuk össze.



2. ábra

Köszönetet mondunk Kakucsi Eta és Barkics Mária laboránsoknak egyes kísérletek és a mikroanalízisek elvégzéséért.

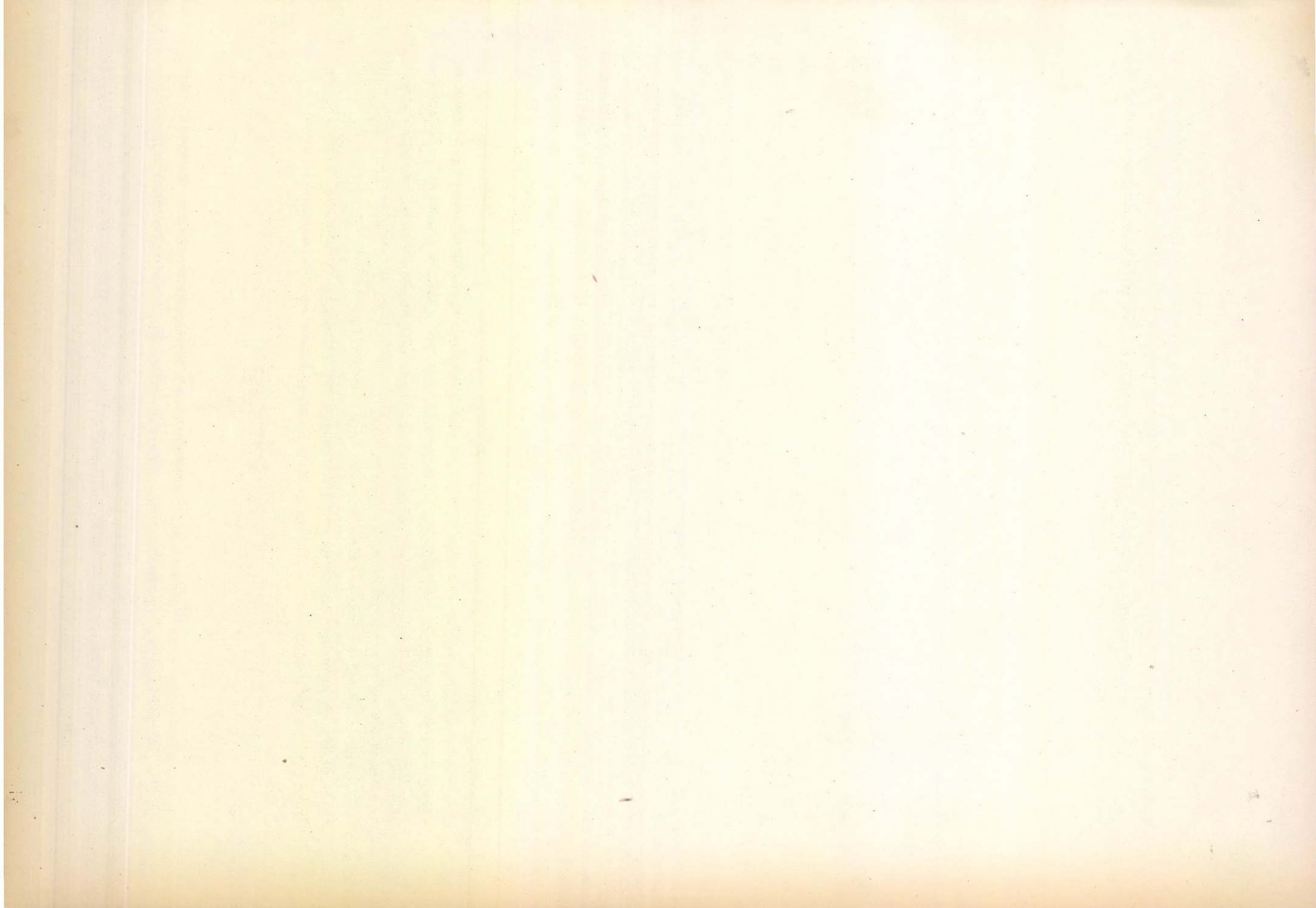
Összefoglalás

Az α -benzolazo-N-fenil- β -naftilamin és szubsztituált származékainak sav hatására végbemenő naftofenazin átalakulási reakcióját optikai és preparatív módszerekkel tanulmányoztuk. A bruttó-folyamat kinetikájának meghatározása mellett, a szubsztituens reakciósebességet befolyásoló hatásából az ötlépcsős reakciómechanizmus sebesség-meghatározó részfolyamatára lehetett következtetni. Legvalószínűbb az intramolekulás elektrofil szubsztitúciós részfolyamat sebesség-meghatározó jellege.

I r o d a l o m

1. Zincke T., Lawson A.T.: Ber. 20, 1167 /1887/
2. Kuhn R., Ludolphy E.: Ann. 564, 35 /1949/
3. Kuhn R., Münzing W.: Ber. 86, 858 /1953/
4. Messmer A., Várady J.: Pintér I.: Acta Chim.Hung. 15, 183 /1958/
5. Messmer A., Szimán O.: Magy.Kém.Folyóirat 64, 290 /1958/
6. Melander L.: Nature, 163, 599 /1949/
7. Messmer A., Szimán O.: MTA KKKI Közleményei 2, 87 /1959/

Érkezett: 1960. okt. 27.



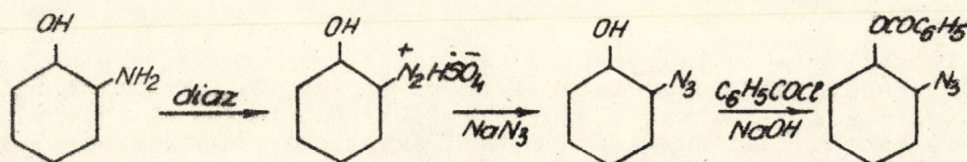
AZIDO-VEGYÜLETEK SZINTÉZISE ÉS REAKTIVITÁSA VI.

Az o-azido-fenol szintéziséről és kelációs sajátságairól

Messmer András és Pintér István

Előző közleményeinkben /1, 2/ beszámoltunk arról, hogy a benzilazid és a hozzá hasonló primér azidok feltűnő stabilitása lugos hidrolizissel szemben az azido-metilén csoport hiperkonjugációjával hozható kapcsolatba, de - mint azt preparatív /1/ és spektroszkópiai /3/ tapasztalatok igazolták - nem vezethető vissza az azido-csoport asszociációs, illetve kelációs tulajdonságaira. Ezek a vizsgálatok figyelmünket az azido-csoport kelációs sajátságainak közelebbi tanulmányozására irányították. Legegyszerűbb modell-vegyületnek az o-azido-fenol kínálkozott, melynek összehasonlító vizsgálata a kelációra képtelen izomer m-azido-fenollal, feletet adhat arra a kérdésre, hogy az azido-csoport egyáltalában képes-e kelát-gyűrű létrehozására.

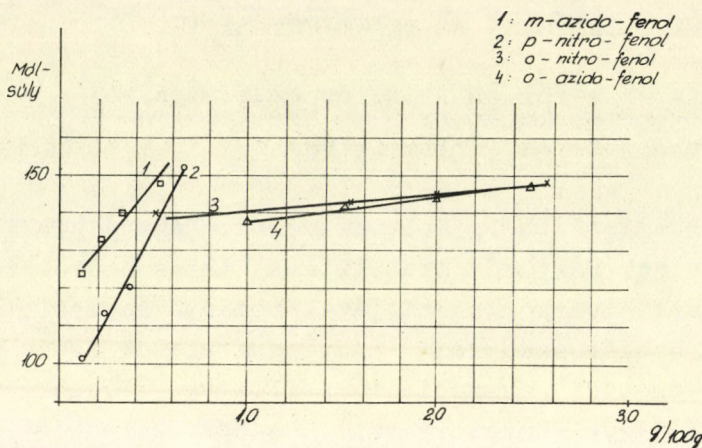
Az o-azido-fenol néhány származékát Forster és Fierz /4/ írták le, azonban az alapvegyület helyett 1 molekula vizet tartalmazó "dimert" izoláltak. Az o-amino-fenol diazotálásával induló eredeti eljárásukat ezért módosítva, hidroxil-amin helyett Noeltling /5/ módszere szerint nátriumazidot alkalmazva, majd 0°-on jégecet helyett pH=6-ig cc. sósavval savanyítva, végülis sikerült az alacsony olvadáspontu /36°/ kristályos "monomer" o-azido-fenolt előállítani. E monomer szerkezetét az analitikai adatok mellett egyrészt molekulasúlya és olvadáspontja támasztja alá /Forster és Fierz vegyülete /4/ 140-150° között hevesen bomlik, előzetes olvadás nélkül/, másrészt az a körülmény, hogy benzoilezve a már leirt /4/ o-azido-fenil-benzoáthoz lehetett jutni:



A hasonló módszerrel előállított m-azido-fenol és benzoátja minden sajátságában egyezett a Forster és Fierz által leirt vegyületekkel.

Az o-azido-fenol feltételezett kelációs sajátságát Chaplin és Hunter /6/ módszerének alkalmazásával vizsgáltuk, a látszólagos mólusúly koncentrációfüggésének megállapításával. Az o-azido-fenol és a m-azido-fenol, valamint

az összehasonlítás céljait szolgáló o-nitrofenol és p-nitrofenol molekulasúlyát különböző koncentrációjú benzolos oldatokban határoztuk meg a makroméretű Beckmann-féle krioszópós eljárással. Az egyes vegyületek látszólagos molsúlyának a változását mint a koncentráció függvényét az 1. ábra görbéi mutatják. Mint az ábrából kitűnik, az o-azido-fenol látszólagos molsúlya az

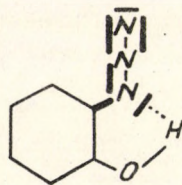


1. ábra

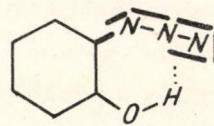
o-nitrofenolhoz hasonlóan csaknem érzéketlen a higitással szemben és közel vízszintes egyenest szolgáltat, míg a m-azido-fenol a p-nitrofenolhoz hasonlóan a növekvő koncentrációval emelkedő egyenest eredményez. A kísérletileg megállapított görbék összehasonli-

tása ilymódon az o-azido-fenol kelát szerkezetét támasztja alá.^x

Érdekes, hogy elméleti alapon - figyelembevéve az azido-csoport elektronszerkezetét - az o-azido-fenol kelát szerkezete kétféle módon jöhet létre /I. és II./^{xx}



I.



II.

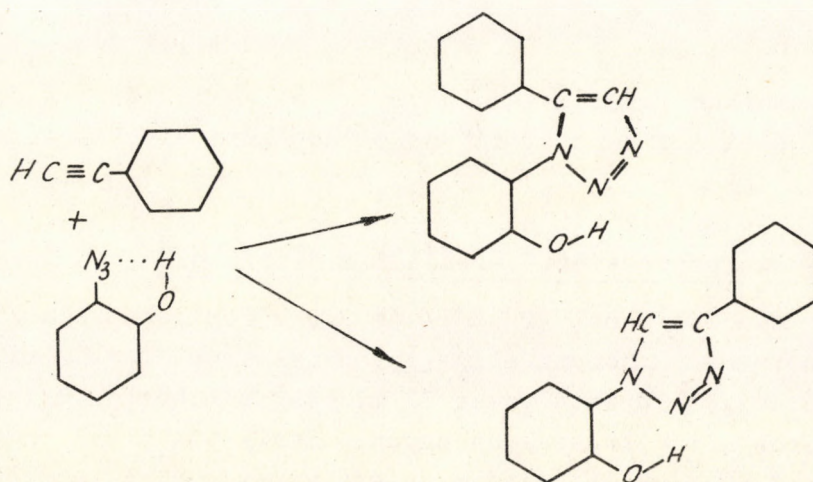
Az egyik szerkezetnél a fenolos hidroxil hidrogénje az azido-csoport maghoz közelebb eső 1. nitrogén-atom osztatlan elektrópárja által van rögzítve és

^x A látszólagos molsúlynak az egyszeres molsúlyérték alá csökkenését már Chaplin és Hunter is észlelték. Módszerük szerint tehát mi sem a látszólagos molsúlyok abszolút értékeiből, hanem a látszólagos molsúly koncentrációfüggését mutató egyenesek emelkedéséből következtünk kelációra ill. asszociációra.

^{xx} A képletekben az azido-csoport elektronszerkezetét a molekulapálya elméleti modellnek megfelelő újfajta jelöléstechnika szerint tüntetjük fel /7,8/. A vegyértékvonalak továbbra is elektrópárokat jelentenek azzal a kiegészítéssel, hogy az atomok fölé rajzolt vonalak, osztatlan elektrópárokat, a két-két atom fölé, vagy alá rajzolt vonalak π -kötéseket képviselnek. Az egy egyenesbe eső /csaknem összeérő/ vegyértékvonalak ilymódon automatikusan tüntetik fel az azido-csoport két π -kötésének delokalizációját.

ily módon az o-azido-fenol öttagu kelát-gyűrűt képez /I./. Lehetséges azonban egy másik, hattagu kelát-gyűrű kialakulása is, melynél a fenolos hidroxil hidrogénjét az azido-csoport 2. és 3. nitrogén-atomja közti π -kötés rögzíti /II./. Ez utóbbi szerkezeti alternativa a nemrégiben Baker /7/ által tanulmányozott o-allil-fenolhoz hasonló kelációt mutat.

Az o-azido-fenol két lehetséges kelát szerkezete közti döntést nem sikerült elérni a fenilacetilén-addíciós reakció segítségével. Az o-azido-fenol szobahőmérsékleten végrehajtott addíciós reakciója fenil-acetilénnel ugyanis mindkét lehetséges helyettesített triazol-származékot közel azonos termeléssel szolgáltatta. Az azido-csoport kelációs rögzítettsége ennek alapján nem elég erős ahhoz, hogy a viszonylag mégolyan epye kísérleti körülmények között is, orientált addíciót eredményezzen:



Figyelemreméltó továbbá, hogy az o-azido-fenol toluolban forralva kvantitativ lead egy mol nitrogént, míg a meta-izomer ilyen körülmények között változatlan marad. Ez a megfigyelés könnyebben hozható kapcsolatban az öttagu /I/. mint a hattagu /II/. kelát szerkezettel. Mindenesetre e finomszerkezeti probléma exakt tisztázásával, elsősorban spektroszkópiai módszereket alkalmazva, a jövőben még foglalkozni kívánunk.

Kísérleti rész

o-Azido-fenol

1 mól o-amino-fenolt 220 ml cc. kénsav és 760 ml viz elegyében oldva diazotáltunk, majd keverés és hűtés közben hozzá csepegtettük 1 mól nátrium-azid 300 ml vizes oldatát. Az elegyet 4 óra szobahőfokon történt keverés után 3 x 600 ml éterrel kiráztuk, az éteres oldatot 20 x 150 ml 8 %-os szódaoldattal, majd vízzel mostuk, nátriumszulfáton szárítottuk egyidejű csontszenes derítéssel. Szűrés után a világossárga éteres oldatot 170 ml 40 %-os nátriumhidroxid oldattal erélyesen összerázva világos sárga, fényes kristá-

lyok váltak ki. Leszivatás és éteres mosás után a kristályokat abs. dioxános oldatból éterrel kicsapva 78 %-os termeléssel nyerhető az o-azido-fenol-nátrium.

Analízis: $C_6H_4ON_3Na=157,11$. Szám.: N %: 26,75, Tal.N %: 26,58

16 g o-azido-fenol-nátrium 200 ml jéghideg vizes oldatát hűtés közben 6,2 ml cc. sósavval savanyítva /pH=6/ kezdeti zavarosodás után 50 ml petroléterből kristályosítva 5,3 g /43 %/ o-azido-fenol válik ki.

A sárga, oszlopos kristályokat alkotó o-azido-fenol jól oldódik a közönséges szerves oldószerekben, rosszul oldódik hideg vízben és hideg petroléterben. O.p.: 36 C° . Az olvadékat melegítve $140\text{--}150^\circ$ között hevesen bomlik.

Analízis: $C_6H_5ON_3 = 135,12$. Szám: C % 53,33 Tal.: C %: 53,41
 H % 3,73 H %: 3,89
 N % 31,11 N %: 31,41

A benzolban mért molekulaszúlyok átlaga: 140. A Schotten-Baumann módszerrel előállított benzoát 44° -on olvadó kristályokat alkot, megegyezően az irodalmi értékkel.

1-(o-oxi-fenil)-4(és 5)-fenil-1,2,3-triazol.

2,7 g o-azido-fenol /2 cmól/ és 2.0 g fenilacetilén /2 cmól/ homogén elegye szobahőfokon 2 hónapi állás után teljesen beáll, miközben az elegy színe megsötétedik. A kristályokat 22 ml abs. alkoholból kristályosítva, kivált 1,0 g piros színű kristályos anyag, amely toluolból ismételt átkristályosítás után 0,40 g piros lemezes kristályokat szolgáltatott: O.p.: $187\text{--}88^\circ$; termelés: 9 %. 1-(o-oxifenil)-5-fenil-1,2,3-triazol.

Analízis: $C_{14}H_{11}ON_3 = 237,25$ Sz.N %: 18,12; T.N %: 18,09

Az anyalugokat bepárolva és etilacetáttól ismételten kristályosítva 0,3 g fehér, tús kristály vált ki, o.p.: $204\text{--}5^\circ$; termelés: 7 %, 1-(o-oxifenil)-4-fenil-1,2,3-triazol. Az előbbi anyaggal depressziót ad.

Analízis: $C_{14}H_{11}ON_3 = 237,25$ Sz.C %: 70,80 T.C %: 70,81
 Sz.H %: 4,64 T.H %: 4,66

m-Azido-fenol

Az o-azido-fenolnál megadott eljárás szerint előállított nátrium-vegyület acetontól éterrel kicsapva sárga kristályokat alkot. Az analízis adatok alapján e vegyület a m-azido-fenol-nátriumnak 1 mól acetonnal képzett komplexe.

Analízis: $C_6H_4ON_3Na.C_3H_6O = 215,19$ Szám: Na %: 10,70 Tal.Na %: 10,88
 N %: 19,50 N %: 19,34

A m-azido-fenol-nátrium aceton vegyülete $70\text{--}75^\circ$ -nál bekövetkező átmeneti megömlés után 170° -nál sötétedni kezd, majd 200° körül olvadás nélkül elbomlik.

A m-azido-fenol-nátriumból vizes oldatban savanyításra olajos termék válik ki. Éterrel kirázva, az éteres oldatból szárítás és az éter bepárlása után kapott olajat 0,001 mm-es vákuumban desztillálva 57-60° között desztillált át a m-azido-fenol, amely hidegen sárga kristályokká dermed. Petroléterből kristályosítva világos sárga tűs kristályok válnak ki, O.p.: 35°; az irodalmi /4/ értékkel egyezően.

A Schotten-Baumann módszerrel előállított m-azido-fenil-benzoát 49°-on olvad, világos sárga kristályos anyag, ismét egyezően az irodalmi /4/ adattal.

Molekulasúly meghatározások

Az o-azido-fenol és m-azido-fenol, valamint az összehasonlítás célját szolgáló o-nitrofenol és p-nitrofenol látszólagos molekulasúlyait benzolos oldatban, makroszkópikus Beckmann-féle krioszópos módszerrel határoztuk meg. Minden egyes esetben öt különböző koncentrációjú oldat fagyáspontcsökkenését mértük és ezekből az adatokból számítottuk a látszólagos molekulasúlyokat. A látszólagos molsúly értékeket a koncentráció függvényében ábrázolva az 1. ábra mutatja. A mérési adatokat a következő táblázat tartalmazza.

o-Nitrofenol		o-Azido-fenol		p-Nitrofenol		m-Azido-fenol	
conc. g/100 g	Mól-súly	conc. g/100 g	Mól-súly	conc. g/100 g	Mól-súly	conc. g/100 g	Mól-súly
0,515	139	1,005	138	0,124	101	0,118	124
1,550	142	1,505	142	0,245	113	0,226	133
2,060	145	2,000	144	0,370	120	0,329	140
2,570	149	2,480	148	0,665	152	0,533	148

Azido-fenolok termikus bontása

Reflux-hűtővel, gáz be- és elvezető csövekkel felszerelt lombikba kb 5 mg vizsgálandó azido-fenolt mérünk be és 4,0 ml toluolban oldjuk. A rendszerből a levegőt szobahőfokon CO₂-árammal kiűzve, a toluolos oldatot enyhe forrásba hozzuk és az öblítő CO₂-gázárammal átmenő N₂-t mikro-azotométerben mérjük.

Az o-azido-fenolnál 60 perc után 90 %-os bomlást tapasztalható, míg a m-azido-fenol 60 perces forralás után sem mutat bomlást.

Összefoglalás

Előállítottuk az ezideig csak származékaiban ismert o-azido-fenolt, majd Chaplin és Hunter módszerének alkalmazásával igazoltuk kelátszerkezetét. Az azido-csoport kelációja az o-azido-fenolban további szerkezeti problémát vet fel, mert elméletileg kétféle módon valósulhat meg. Az eddig alkalmazott kémiai reakciókkal végleges döntést nem lehetett elérni; valószínűbbnek látszik az öttagu szerkezet feltételezése.

Érkezett: 1960. okt.4.

I r o d a l o m

1. Messmer A., Pintér I.: MTA KKKI Közl. 4, 25 /1960/
2. Ladik J., Messmer A.; MTA KKKI Közl. 4, 31 /1960/
3. Varsányi Gy., Holly S., Szathmáry J.: Per.Politech. 2, 211 /1958/
4. Forster M.O., Fierz H.E.: J.Chem.Soc. 91, 1350 /1907/
5. Noelting E., Michel O.: Ber. 26, 86 /1893/
6. Chaplin H.O., Hunter L.: J.Chem.Soc., 1937, 1114.
7. Messmer A., Pintér I.: MTA KKKI Közl. 1, 89 /1958/
8. Müller S., Messmer A.: Acta Chim.Hung. /közlés alatt/.

Érkezett: 1960. okt.4.

C^{14} AKTIVITÁS MÉRÉSE METÁN FORMÁJÁBAN

Mlinkó Sándor és Szarvas Tibor[✉]

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

A radioszén gázfázisú aktivitásmérésével kapcsolatban felvetődött a kérdés, hogy tulajdonképpen miért van szükség a költséges és nehezen kezelhető vákuum-berendezések építésére és miért nem lehet az aktivitásméréseket egyszerűbb módon elvégezni.

A gázfázisú aktivitásméréseket az irodalomban ismerttetett eddigi eljárások csaknem kizárólag széndioxid formájában végezték. A széndioxid gáznak előnytelenek a számlálási tulajdonságai. Önmagában csak külső kioltókörök alkalmazása mellett számlálható, önkioltó számlálócsövek esetében pedig megfelelő kioltógőzt és számlálógázt kell hozzákeverni. A széndioxid parciális nyomása a számlálócsövön belül egyik esetben sem haladhatja meg a 100-160 torrt, ami azt jelenti, hogy a számlálócsövek térfogatát ötször, illetve tízszer akkora kell elkészíteni, mint ami a számlálandó gáz normál állapotú térfogatának megfelelne. Ezért a gázszámláláshoz 50 ml-nél kisebb térfogatu számlálócsövek alig használatosak, de az egy-két, sőt három liter térfogatu számlálócsövek sem ritkák. Az aktivitásméréshez szükséges parciális gázösszetétel beállítása és a nagy csőtérfogatok töltés előtti légtelenítése, illetve utólagos dekontaminálása vákuum-berendezések nélkül nem végezhető el. A probléma megoldását tovább nehezíti az a körülmény, hogy az aktivitásmérések a szénelemzés egyidejű elvégzését is szükségessé teszik. A manometrikus szénmeghatározás viszont gondosan kalibrált térfogatelemeket és érzékeny manométert kíván, amelyek a vákuum-berendezések szerkezetét méginkább bonyolulttá teszik.

A vákuum-berendezések használata abban az esetben lenne elkerülhető, ha sikerülne a minták széntartalmát közvetlenül vagy közvetve olyan gázzá átalakítani, amely előnyös számlálási tulajdonságainál fogva önmagában is számlálható, és amellyel a számlálócsövek közel egy atmosféra nyomáson működtethetők. Ebben az esetben a gázszámlálók térfogata az eddigieknek mintegy tizedére csökkenthető, így ezek égetőrendszerekhez közvetlenül csatlakoztathatók és áramló gázzal könnyen dekontaminálhatók. További követelmény még az, hogy a szénelemzéseket ne manometrikan, hanem pl. súly szerint, vagy térfogatos módszerekkel végezhessük el.

✉ "Reanal" Finomvegyszergyár Izotóp Kutatócsoportja

Ismeretes, hogy a proporcionális gázszámlálóknak töltő és kioltó gázként a széndioxid mellett metán használatos. Emellett ezek a számlálók atmoszféra nyomáson működnek. Tehát, ha a minták széntartalmát metánná alakítjuk át, úgy a fenti feltételek teljesíthetők.

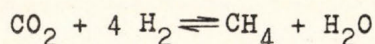
Szerves vegyületek széntartalmának metánná történő közvetlen hidrogénezése nem oldható meg. A szénoxidok konverziója viszont katalizátorok alkalmazásával könnyen megvalósítható. Ezért a mintákat először oxidative el kell égetnünk és az égetésekből kapott széndioxid gázt metánná kell konvertálnunk. Metán formájában történő aktivitásmérésre az irodalomban egy dolgozat található /1/. Ez az eljárás azonban a széndioxid gáz konverzióját vákuum-berendezésben és körfolyamatban valósítja meg.

A szénoxidok redukciójáról az irodalomban számos dolgozat jelent meg /2,3,4,5/. Amíg a szénmonoxid redukciója sztöchiometriai gázösszetételből kiindulva kvantitativé végbemegy, addig a széndioxid redukciója az említett szerzők kísérleti feltételei mellett még hidrogénfelesleg esetében sem valósítható meg 100 %-os kitermeléssel. Az aktivitásmérésekhez a tökéletes redukció biztosítása nem szükséges. A proporcionális gázszámlálóknak abban az esetben, ha a széndioxid parciális nyomása a számlálócsőben nem haladja meg a 120 torrt, még hatásfokvesztéssel mentesen működnek /6/. Ez azt jelenti, hogy a konverzióban 15 % széndioxid gáz távozhat változatlanul. A hidrogénezés körülményeinek felülvizsgálását a szénelemzések egyidejű elvégzése tette szükségessé. A szénelemzések kivitelezéséhez ugyanis az egyetlen lehetőség a konverzióban képződő víz suly szerinti meghatározása, amely természetesen csak kvantitativ konverzió esetén végezhető el.

A nagyszámú kísérleti adat közlése mellett nyitott maradt a kérdés, hogy a tökéletlen konverzió okát a széndioxid gáz hidrogénezésénél a katalizátor kevésbé hatásos aktiváló képességében, tehát a kisebb reakciósebességben, vagy pedig a kedvezőtlen egyensúlyi feltételekben kell-e keresnünk. Mivel a reakcióegyensúlyok termodinamikai számításai ezekben a dolgozatokban nem találhatók meg, szükségesnek tartottuk a kísérleti eredményeket az elméleti számításokkal összehasonlítani. A konverzió számítások elvégzésére Schay G. hívta fel figyelmünket, akinek e helyen is köszönetet mondunk.

Neumann és Jacob kísérletei alapján /5/ a metán képződése széndioxidból 300-400 C° között ér el maximális értéket.

Ezért a



reakció egyensúlyi állandóinak meghatározására ebben a hőmérséklet intervallumban számításokat végeztünk.

Az egyensúlyi állandók hőmérséklet függésére a mólhő függvények integrálásával - a normál állapottól a kérdéses hőmérsékletig - a következő összefüggést kaptuk:

$$\log K = \frac{39433}{4,5735} - 7,5729 \log T + 6,3634 \cdot 10^{-4} T - \frac{774,53}{T} +$$

$$+ 9,7682 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - \frac{21376}{T^2} + 12,382$$

Az ide vonatkozó számítások részletes közlését mellőzzük. Az egyensúlyi állandók logaritmusai az 1. táblázatban találhatóak. A táblázatban a

1. táblázat

T /K°/	575	600	625	650	675
log K _p szám	5,467	4,788	4,149	3,559	3,011
log K _p spektr.	5,478	4,791	4,165	3,582	3,037
Elt. %	0,20	0,06	0,38	0,64	0,85

spektroszkópiail adatokból számított egyensúlyi állandókat is feltüntettük. Az egyensúlyi állandók ismeretében számításokat végeztünk az egyensúlyi gázelegy parciális összetételének meghatározására. Ha a fenti reakcióban a széndioxid kezdeti koncentrációját "y₀"-al, egyensúlyi koncentrációját "y"-al, a metán egyensúlyi koncentrációját pedig "x"-el jelöljük, akkor a reakció egyensúlya a következőképpen írható fel:

$$K = \frac{|x| |2x|^2}{|y| |4y|^4} = \frac{x^3}{64y^5}$$

Egyensúly esetén $x = y_0 - y$; és $K = \frac{y_0 - y}{64y^5}$

Sztöchiometriai gázösszetételből kiindulva $y_0 = 0,2$ atm, és így

$$64 K y^5 + y^3 - 0,6 y^2 + 0,12 y - 0,008 = 0$$

Az egyensúlyi állandók értékeinek behelyettesítésével, "y"-ra és az egyensúlyi elegy parciális összetételére a 2. táblázatban látható értékeket kapjuk. A táblázat utolsó oszlopában a változatlanul maradt széndioxid mennyiségét a kezdeti koncentráció százalékos arányában tüntettük fel. Tökéletes konverziót sztöchiometriai gázösszetételből kiindulva elérni nem lehet.

További számításokat végeztünk a kvantitatív redukcióhoz szükséges hidrogén felesleg meghatározására.

2. táblázat

T /K°/	Parciális nyomások atm.				$\% P_{CO_2} \cdot 100$ <hr/> 0,2
	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ O	
575	0,31203	0,01278	0,05112	0,62406	6,39
600	0,30453	0,01728	0,06912	0,60906	8,64
625	0,29572	0,02265	0,09020	0,59144	11,32
650	0,28504	0,02899	0,11588	0,57008	14,49
675	0,27280	0,03630	0,14520	0,54560	18,15

Ha a fenti reakcióban a kezdeti koncentrációkra $P_{CO_2} = y_0$, $P_{H_2} = z_0$, az egyensúlyi koncentrációkra pedig $P_{CO_2} = y$, $P_{H_2} = z$ és $P_{CH_4} = x$ jelöléseket vezetjük be, akkor

$$K = \frac{4 x^3}{y z^4}$$

Egyensúly esetén $x = y_0 - y$, $z = z_0 - 4x = z_0 - 4/y_0 - y/$, valamint 1 atmoszféra össznyomást fölvéve, $z_0 = 1 - y_0$ helyettesítésekkel

$$K = \frac{4/y_0 - y/3}{y [z_0 - 4/y_0 - y/]^4}$$

Mivel a kívánt feltétel az, hogy az egyensúlyi elegyben kevesebb, mint 0.1 % konvertálatlan széndioxid gáz legyen jelen, ez esetben $y = \frac{y_0}{1000}$; és így

$$K = \frac{4/y_0 - 0,001 y_0/3}{y_0 [1 - y_0 - 4/y_0 - 0,001 y_0/]^4}$$

Az egyensúlyi állandók behelyettesítésével az egyenletet y_0 -ra megoldva a 3. táblázat adataihoz jutunk. A táblázatból látható, hogy a széndioxid gáz kvantitatív hidrogénezésének az egyensúlyi feltételei igen kedvezőtlenek. A kvantitatív redukcióhoz annál nagyobb hidrogén feleslegre van szükség, minél magasabb hőmérsékleten történik a konverzió.

3. táblázat

T /K°/	575	600	625	650	675
y_0	0,17199	0,15983	0,14508	0,12782	0,1088
$\frac{z_0}{y_0}$	4,814	5,256	5,892	6,824	8,191

Számításainkat összehasonlítva említett szerzők kísérleti adataival, megállapítható, hogy a tökéletes konverzióhoz a hidrogénfelesleg biztosítása önmagában még nem elegendő, hanem a megfelelő hőmérséklet beállításával a kellő reakciósebességet is biztosítani kell. A reakciósebesség a hőmérséklet emelésével nő, de ugyanakkor a reakció egyensúlyi feltételei kedvezőtlen irányban tolódnak el. Ezért a reakció gyakorlati kivitelezésénél bizonyos kompromisszumra van szükség, és erre a célra olyan hőmérsékletet kell kiválasztani, ahol a reakciósebesség már elég nagy, de a kvantitatív konverzió biztosításának az egyensúlyi feltételei még kedvezőek. Ez a feltétel $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on teljesíthető.

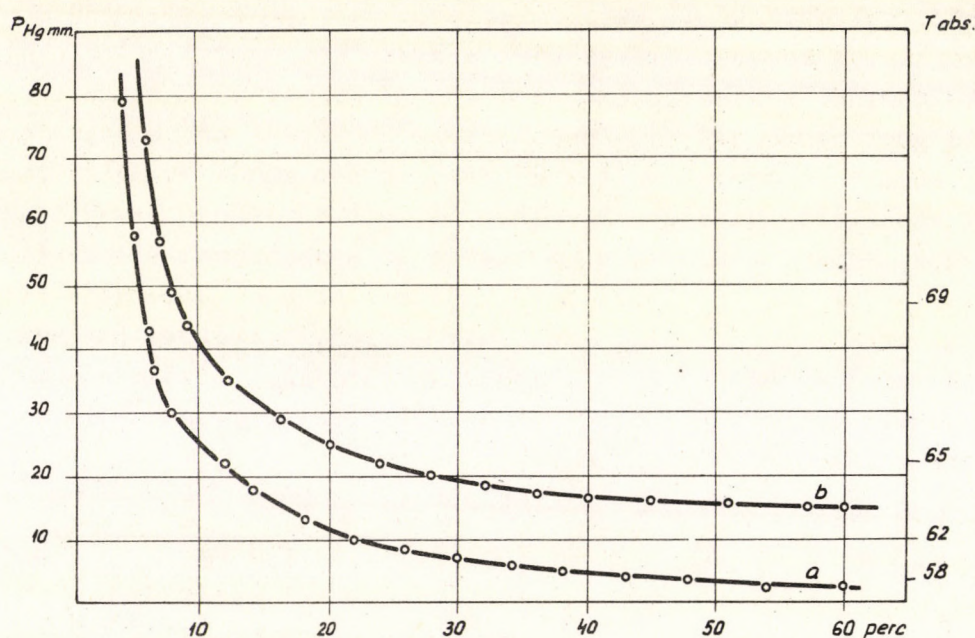
Annak igazolására, hogy számított hidrogén felesleg és megfelelő reakcióhőmérséklet mellett a metánképződés kvantitatív, kísérleteket végeztünk. A nikkel katalizátort Neumann és Jacob leírása alapján a következőképpen készítettük: Katalizátorvivőként $0,2\text{--}2\text{ mm}$ szemcsenagyságu égetett agyagcserepet alkalmaztunk. Felhasználás előtt az agyagcserepet $1:1$ arányban hígított salétromsavval kifőztük, vízzel mostuk és $180\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 4^{h} -án át szárítottuk. 20% nikkeltartalomnak megfelelő nikkelnitrát mennyiséget saját kristályvizében megolvasztottunk és az oldatot az agyagcsereppel egyenletesen felszivattuk. A szárított katalizátort oxigénáramban $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on nikkeloxidá alakítottuk át. A nikkeloxidból a konverzió vizsgálatához a hidrálócsőben 16 cm töltetet helyeztünk el, majd tisztított hidrogénáramban $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on nikkellé redukáltuk. A konverziómérésekhez a kísérleti részben ismertetett metodikát alkalmaztuk. A kísérleteket $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ között $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -onként végeztük. A széndioxid gázt benzoosav égetéséből nyertük. Mivel nem a tulajdonképpeni konverzióegyensúly kimérése volt a célunk, hanem annak megállapítása, hogy elméletileg számított hidrogén felesleg mellett a reakció kvantitatív-e, a kiindulási gázelegyben a hidrogén mennyiségét a számított értékeknek megfelelően választottuk meg /3. táblázat/. A konverzióban képződött vizet és a változatlanul maradt széndioxid gázt súly szerinti méréssel határoztuk meg. Kísérleteink eredményeit a 4. táblázat tartalmazza. Számított mennyiségű hidrogén felesleg mellett a vizsgált hőmérsékleteken a kvantitatív konverziót minden esetben sikerült elérnünk.

4. táblázat.

Bemérés mg Benzoosav	T /K ^o /	$\frac{z_0}{y_0}$	CO ₂ mg	H ₂ O mg		Eltérés rel. %
				Talált	Számított	
4,261	575	4,81	0,027	8,770	8,800	- 0,30
4,318	"	"	0,035	8,935	8,918	+ 0,19
3,922	600	5,25	0,012	8,065	8,100	- 0,43
4,830	"	"	0,021	9,960	9,975	- 0,15
3,885	625	5,89	0,039	7,871	8,024	- 0,66
4,296	"	"	0,040	8,821	8,872	- 0,57
4,175	650	6,82	0,000	8,670	8,623	+ 0,54
4,185	"	"	0,017	8,685	8,643	+ 0,48
3,993	675	8,19	0,035	8,278	8,247	- 0,37
4,498	"	"	0,043	9,312	9,290	+ 0,23

A széndioxid gáz kvantitatív konverziója mellett a metán tökéletes kifagyasztását is biztosítanunk kellett. A metán tenziója a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén 10 torr /7/, ami azt jelenti, hogy pontos aktivitásmérések nem végezhetőek el. A metán kifagyasztását úgy oldottuk meg, hogy a cseppfolyós levegő hőmérsékletét csökkentettük. Ehhez a levegő egy részét csökkentett nyomáson elpárologtattuk, és a párologáshővel a hőmérsékletet tovább csökkentettük. Ilyen módon -215 C° kísérleti hőmérsékletet állítottunk elő. -215 C° -on a metán tenziója már csak 0,1 torr, ami azt jelenti, hogy 10 ml-es számlálócsővel dolgozva, közel egy atmoszféra nyomásra feltöltve, 150 ml hidrogén gázt használva a metán kiöblítéséhez, a parciális nyomás által okozott veszteség kisebb, mint 0,3 %, tehát a hiba az eddigi legpontosabbnak ismert aktivitás mérések hibahatárán belül van. Sőt ez a hiba is elesik, mert a " V_E " szorzat értékének meghatározásánál /lásd kísérleti rész/ a tenzió által okozott aktivitás veszteség a számlálási faktorban már benne van.

Mély hőmérsékletek előállítására az irodalomban gondosan szerkesztett kriosztátok vannak leírva /8, 9/. Ezek alkalmazását mi az egyszerűség és a könnyebb kezelhetőség kedvéért mellőztük és a mélyhűtést egy gumidugóval ellátott termoszal oldottuk meg. A cseppfolyós levegő hőmérsékletét argon töltésű tenziótermométerrel mértük /10/. A levegő hőmérsékletcsökkenését az idő függvényében ábrázoltuk /1. ábra "a" görbe/. Az ábrán a cseppfolyós-



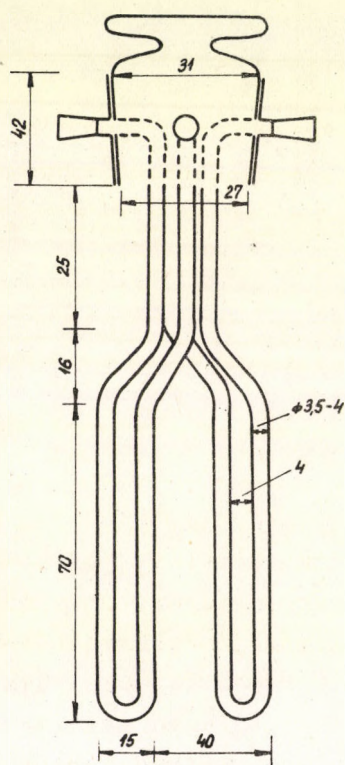
1. ábra

A cseppfolyós levegő tenzió és hőmérséklet csökkenése

levegő tenziócsökkenését is feltüntettük /"b" görbe/. Az adatok összehasonlításából látható, hogy kísérleti célra elegendő a hőmérsékletcsökkenést egy külső rövidített manométeren ellenőrizni. Az elpárologtatott levegő által a termoszban bekövetkező nivócsökkenés nem haladja meg a 30 mm-t. A termosz légtelenítéséhez $2\text{ m}^3/6$ teljesítményű szivattyút használtunk fel.

Kísérleti rész

Kísérleteinkhez a 2. ábrán látható készüléket alkalmaztuk. A levegőt gazométer edényből parafinolajjal töltött nyomásszabályozón, előégető kemencén, buborékszámológán és anhidron-aszkarit töltettel ellátott biztosítócsövön keresztül vezetjük az égetőcsőhöz. Az égetőcső 2 cm ezüstgyapotot, 10 cm kobaltoxid katalizátort /11/ és újabb 5 cm ezüstgyapot töltetet tartalmaz az ábrán látható sorrendben. Az égetésnél képződő vizet az égetőcső utáni abszorberen anhidron tölteten kötjük meg. Az abszorber középső részében a nitrogén-oxidok megkötésére 5 cm mangándioxid réteg van elhelyezve. A széndioxid gáz kifagyasztása kétrészes, állítható csapdában történik. A csapda szemléltető rajza annak méreteivel a 3. ábrán látható. A csapdával a rajz síkjára



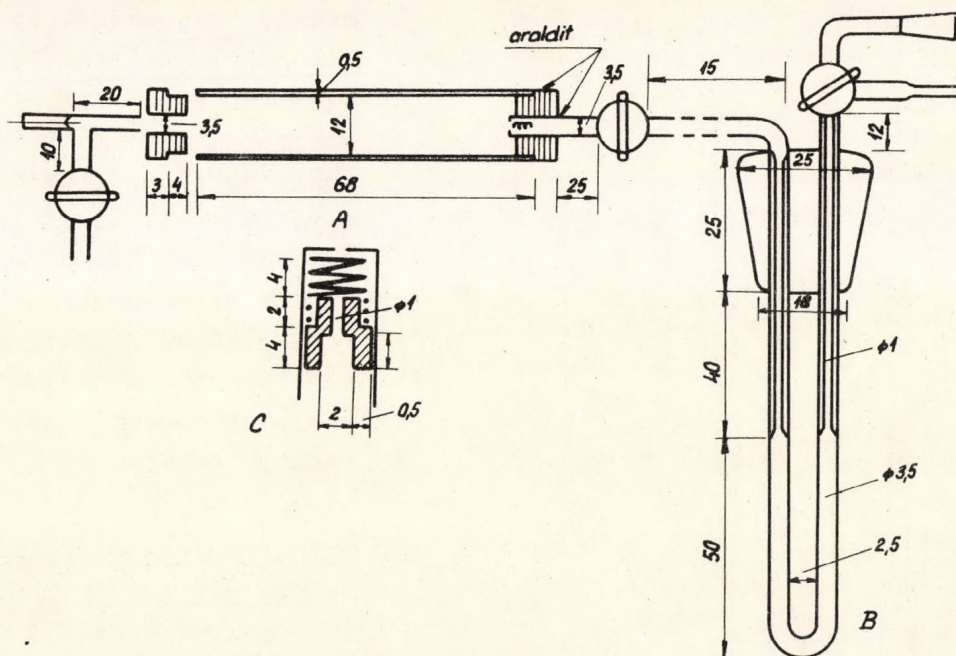
3. ábra

merőlegesen egy parafinolajjal töltött nivóedény áll összekötetésben. Ebben a nivóedényben történik az expandált széndioxid gáz felfogása és a konverzióhoz szükséges gázösszetétel beállítása. A nivóedény térfogatát úgy választottuk meg, hogy a kvantitatív konverzióhoz szükséges kiindulási gázösszetétel beállítása biztosítható legyen. Mivel a konverzió 360 C° -on történik és a számlálócső maximális feltöltéséhez 10 ml metán gáz szükséges, a nivóedényben 10 ml széndioxid gázt az elméletileg számított 5,9-szeres faktor mellett 60 ml hidrogén gázzal kell felhigítanunk. Ezen túlmenően az égetéseknél a csapdában adszorptíve megkötött oxigén, valamint a hidrogén gáz oxigén tartalmának az eltávolítása további hidrogén felesleget igényel. Kísérleteink szerint a kvantitatív hidrogénezéshez optimális feltételek mellett 70-80 ml hidrogén gázra, és így 80-90 ml nivóedény térfogatra van szükség. Ebből 65-70 ml a nivóedény alsó gömbtérfogatra esik, a többi pedig annak felső része és a csapda-térfogat között oszlik meg. A csapdát az abszorpciós csővel kettős csap köti össze. A csapok

megfelelő állításával a csapda az égetőrendszerhez csatlakoztatható és a széndioxid gáz expandálása előtt a csapdában lévő levegő hidrogénnel kiöblíthető.

A készülék baloldali részében történik a metán előállítás. A széndioxid gáz konverziójához az elméleti részben ismertetett nikkel katalizátort alkalmazunk. A konverzió előtt a hidrogén gáz oxigénszennyezését el kell távolítani. Erre a célra a csapda utáni kvarc csőben 5 cm ezüstgyapot, 16 cm Pd-azbeszt /12/, újabb 5 cm ezüstgyapot és 12 cm anhidronréteg van elhelyezve. A Pd-azbeszt 450 C° -on a hidrogén gáz oxigén tartalmát vízzé hidrogénezi, anélkül, hogy a széndioxid részleges redukciója bekövetkeznék. Az anhidron töltet külön adszorberben történő elhelyezése szükségtelen. A tiszt-

titási műveletből származó vízfelvétel az anhidron tölteten különösebb igénybevételt nem jelent. A nikkel katalizátor 25 cm-es kvarc csőben ezüstgyapot töltetek között van elhelyezve és 350 C° -ra van felfűtve. A kemence hőmérsékletének ellenőrzése beépített hőelemmel történik. A konverzióban képződő vizet anhidronnal töltött adszorpciós csőben fogjuk fel. Az abszorber súlyszerinti mérésével a szénelemzések elvégezhetők.



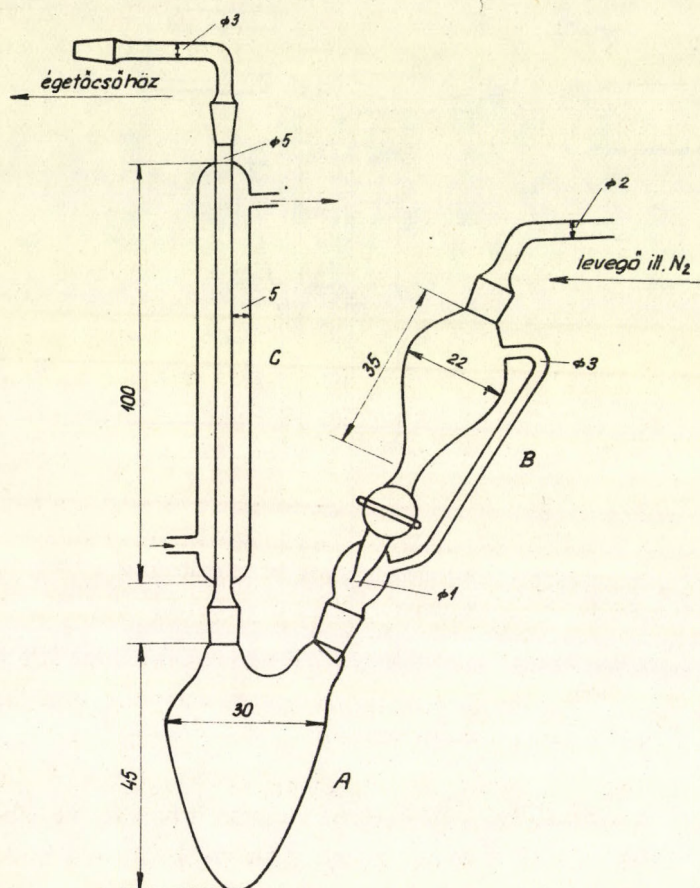
4. ábra

A számlálócső, B csapda, C rugótámasz

A számlálócső a készülékhez gumicsővel csatlakozik. Méretei a 4. ábrán láthatók. A katód $0,5\text{ mm}$ vastag polírozott sárgaréz henger, az anód $0,1\text{ mm}$ -es wolframszál. Az anódszál kivezetésénél 1 mm átmérőjű wolframdróthoz közbenső darabként néhány mm -es nikkeldrót van hozzáferrasztva, amelyhez az anódszál mechanikusan csatlakozik. Az anódszálat a másik végén acélrugó feszíti. A kis csőátmérő miatt az anódszál központi elhelyezése igen fontos. A pontosan centrirozott bakleit dugók ezt lehetővé teszik. A számlálócső egyes részeinek hézagmentes összeillesztése araldittal történik. A katódot egy üveghenger mentén ellenálláshuzal veszi körül amellyel a számlálócső $60\text{--}70\text{ C}^{\circ}$ -ra felfűthető. Fűtéssel a számlálócsőből az esetleges szennyeződések könnyen eltávolíthatók.

A metán kifagyasztása a számlálócsővel egybeépített csapdában történik. A csapda kónikusan szűkülő üvegdugóba van beferrasztva, melynek segítségével a hűtőpalackba légmentesen beilleszthető és a meghatározás végén könnyen eltávolítható. A számlálócső szerkesztésénél arra törekedtünk, hogy a hatásos csőtér fogat a lehető legnagyobb legyen. A csapda bemenő szarait kapillárisból készítettük. A hűtőfolyadék nivóállása így csak a kapillárisok mentén változik és a hatásos csapdarész minden esetben a hűtőfolyadékba me-

rül. Ugyanakkor a csapda térfogatának csökkentésével a határos csőtér fogat is nő. A csapda háromfuratu csapon keresztül /S₅/ egy nivóedénnyel áll összeköttetésben, amelyből a számlálócső - kívánt esetben - atmosféra nyomásig feltölthető. Az ipari metángáz tisztításával Mlinkó előző dolgozatában részletesen foglalkozik /11/.



5. ábra

A bontóedény, B csepegtetőtölcsér
C hűtő

Az oxidatív égetések nedves eljárással is kivitelezhetők. A bontókészülék a berendezéshez az égetőcső elején csiszolattal csatlakoztatható. A bontókészülék méretei az 5. ábrán láthatók. A feltároló sav forralása közben távozó kénsavgőzök elbontására a hűtőben cinkforgács van elhelyezve. A készülék csiszolatai tömény foszforsavval vannak tömitve.

A meghatározások kivitelezése Száraz égetések:

A kobaltkatalizátort levegőáramban, a palladium- és a nikkel-katalizátort pedig hidrogénáramban felfűtjük. A nivóedényben a parafinolaj szintjét "x" jelre állítjuk be. A hidrogénező rendszerben a nyomásszabályzó és a nivóedény között nyomáskülönbség nem lép fel, ezért a nivókülönbség mindkét edényben közel azonos. A bemérések kétféle

módon történhetnek; 1./ A vizsgálandó minta aktivitását hozzávetőlegesen figyelembevéve, a beméréseket úgy választjuk meg, hogy a konverzióban képződő metán a számlálócsöveket atmosféra nyomásig feltölthesse. Ebben az esetben a számlálócső működtetéséhez külső metánforrás felhasználása szükségtelen. Nagy aktivitású minták vizsgálatánál a bemérések szükséges mennyiségű inaktív anyaggal hígíthatók. 2./ Tetszőleges beméréseknél a számlálócsöveket atmosféra nyomásig metán rezervoárból kell feltölteni.

A vizsgálandó mintát platinacsónakban bemérjük és az égetőcsőben elhelyezzük. A csapdát cseppfolyós levegővel lehűtjük. Hűtés előtt a csapda kapillárisát gumisapkával elzárjuk, hogy hűtés hatására a csapdában bekövetkező nyomásesés az égetőrendszer felől egyenlítődjék ki. A jelzett vegyüle-

tet levegőáramban 5 ml/perc áramlási sebesség mellett elégetjük. Égetés után a gázsebességet 10 ml/percre állítjuk be, és az égetőcsövet 15 percen át nitrogénnel kiöblítjük. Az égetés időtartama alatt a számlálócsővel egybeépített csapdát vákuum alá helyezett cseppfolyós levegővel lehűtjük.

A csapdában lévő levegőt a széndioxid gáz expandálása előtt el kell távolítani. Ehhez S_5 és S_7 csapokat, valamint a csapda kapillárisát elzárjuk és a csapdát "a₂" állásba fordítjuk. A hidrogén nyomásszabályzón 10 mm nivókülönbséget állítunk be és megvárjuk amíg a nyomás a nivóedény és a nyomásszabályzó között kiegyenlítődik. A csapdában lévő levegőt 5 percen keresztül hidrogénnel kiöblítjük. Az áramlási sebesség a nyomásszabályzóban felszálló buborékokkal ellenőrizhető. Az öblítés befejezése után a csapda azon részét, amelyben a széndioxid gáz kifagyott, a nivóedény és a hidrogénező rész közé állítjuk. A nyomásszabályzón az eredeti nyomásnak megfelelő nivó különbséget visszaállítjuk, a nivóedényt "y" jelű hidrogénnel feltöltjük, majd S_3 csapot zárjuk és a széndioxid gázt expandáljuk. Ezután S_4 és S_7 csapokat nyitjuk és a konvertálást megkezdjük. A nivóedényben létrehozott nyomáskülönbség a paraffinolaj magas viszkozitása következtében csak lassan egyenlítődik ki és ez a konverzióhoz kedvező áramlási sebességet biztosít. Ha a paraffinolaj nivója a bevezetőcső pereme fölé emelkedett, akkor az "x" jel fölött a kiegyenlítő edény emelésével a nyomásszabályzóval azonos nivókülönbséget állítunk be, majd S_3 csapot kinyitjuk és az egész rendszert hidrogénnel kiöblítjük. A bevezetőcső kapillárisa megakadályozza, hogy öblítés alatt retrodiffúzió következtében széndioxidvesztés lépjen fel. A hidrogén áramlási sebessége az öblítési periódus alatt 10 ml/perc. A rendszer kiöblítéséhez 20 perc szükséges. Az áramlási sebességet célszerű a rendszer végén ellenőrizni, mert a konverzió alatt bekövetkező térfogatkontrakció valamint a vízabszorpció és a metánkifagyás következtében az áramlási sebesség itt a kezdeti értéknek csak egy bizonyos hányada. A hidrogén gáz a reakciótermékeket már nem tartalmazza és így a rendszerben lévő hidrogénfelesleg állandóan ellenőrizhető. A konverzió befejezése után a számlálócsövet és a csapdát vákuum-gumicsövön keresztül S_7 csap pillanatnyi átfordításával részlegesen légtelenítjük, majd S_7 csapot zárjuk, a hűtést megszüntetjük és a metánt a számlálócsőbe expandáljuk. Ha szükséges, a számlálócsövet inaktív metánnal atmoszféra nyomásig feltöltjük. A számlálócsőben maradt hidrogén a számlálási feltételeket nem változtatja meg. A számlálócsőben a gázegyensúly beállása után az aktivitásméréseket elvégezzük. A kétrészes állítható csapdával az égetések és a hidrogénezés alternative elvégezhető, így egy elemzés időtartama 35-40 perc. Sorozatvizsgálatokhoz két számlálócsövet alkalmazunk. A számlálócső dekontaminálása áramló gázzal 5 perc alatt elvégezhető.

A szénelemzések elvégzéséhez, a konverzió befejezése után az abszorpciós csövet a készülékről levesszük, tisztított levegőáramban kondicionáljuk és súlyát a szerves mikroelemzésben szokásos mérési metodikával meghatározzuk. A kondicionálás az égetések üres szakaszában, a készüléken áthaladó levegő-, vagy nitrogénárammal S_1 csapon keresztül 5 perc alatt elvégezhető.

Tökéletlenül égetett agyagcserép katalizátorvivők a konverzióban képződő víz egy részét megkötik és csak igen nehezen adják le. A készülék üzembehelyezésénél ezért kívánatos néhány konverzió mérést elvégezni, és a víz kinyeréséhez szükséges kísérleti időt, az abszorber időnkénti súlyszerinti mérésével megállapítani. Abban az esetben, ha a víz felfogásához 10 perccel hosszabb idő szükséges, mint a metán tökéletes kifagyasztásához, a katalizátor vivőt ki kell cserélni.

Az átszámítási faktor értéke 0,33332;

$$\% C = \frac{\text{mg H}_2\text{O} \cdot 0,33332 \cdot 100}{B} ; B = \text{bemérés mg.-ban.}$$

Nedves égetések:

A nedves égetésekhez a Van Slyke reagenst használtuk fel /13/. A vizsgálandó mintát, vagy aliquot folyadék térfogatot "A" edénybe mérjük be és ehhez hozzáadjuk a reagens szilárd komponensét. A feltáró savat "B" csepegtető tölcserben helyezük el. A készüléket csiszolat segítségével az égetőcsőhöz csatlakoztatjuk és "S" háromfuratu csapon keresztül a tisztított levegőáramot a készüléken és égetőcsövön átvezetjük. A feltáró savat a mintához hozzácsepegtetjük és az égetést 5 perces forralással befejezzük. A levegő áramlási sebessége a nedves égetéseknél 10 ml/perc. Az öblítés időtartama 30 perc.

A meghatározás további részében a száraz égetésnél leirt módon járunk el.

Az aktivitásérték kiszámításához a következő összefüggést használtuk fel:

$$m \mu C/mg = \frac{I - I_0}{2200 \cdot V_e E \cdot B}$$

I = regisztrált impulzusok száma percenként

I₀ = háttér percenként

V_e = hatásos csőtérfogó

E = megszólalási valószínűség V_e térfogaton belül

B = bemérés mg-ban.

A "V_eE" szorzat értékét ismert fajlagos aktivitásu standard égetésével /10, 2 μ C/mg/ határoztuk meg. A "V_eE" szorzat értéke számlálócsöveinknél 0,78 és 0,80. A háttérmérésekhez a számlálócsöveket inaktív metánnal töltöttük fel. Számlálócsöveinkben a háttér árnyékolás nélkül 50 imp/perc.

Eredmények értékelése

5. táblázat

Anyag	Bemérés mg	% C		Fajl.akt.imp/mg		Eltérés % rel.
		Tal.	Szám.	Tal.	Szám ^x	
Benzooesav	1,952	68,70	68,84	20352	20500	+ 0,15
	1,730	68,65	68,84	20514	20500	+ 0,05
Acetanilid	3,959	71,40	71,11	4325	4335	- 0,25
	6,640	71,44	71,11	4311	4335	- 0,60
Diacetilnaftil- amin	1,285	74,21	73,99	28570	28600	- 0,10
	1,237	74,35	73,99	28640	28600	+ 0,14
Acetondinitro- fenilhidrazon	2,930	45,10	45,37	13112	13110	+ 0,02
	2,698	45,19	45,37	13140	13110	+ 0,30
Trimetil-o-klór aniliniumjodid	1,970	35,64	35,72	16915	16950	- 0,21
	3,143	35,88	35,72	16980	16950	+ 0,18

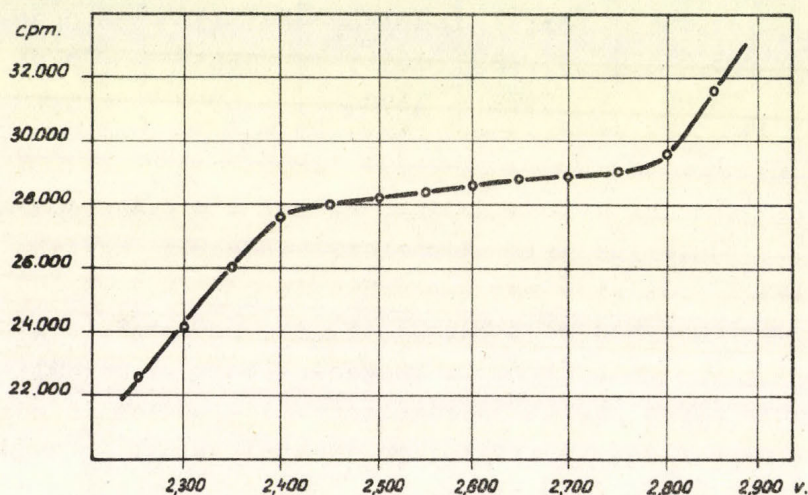
A száraz égetésekből nyert aktivitásmérések, valamint a szénelemzések adatait az 5. táblázatban tüntettük fel. Kísérleti adatainkat összehasonlítottuk a sorozatvizsgálatok céljaira már korábban megépített vákuumberezésen proporcionális tartományban mért elemzések eredményeivel. A kísérletek hibája kisebb, mint $\pm 0,3$ relatív %. Szükségesnek tartjuk megemlíteni, hogy az aktivitásmérések ilyen pontos elvégzésére az irodalomban még csak egyetlen dolgozat hivatkozik /14/. A nedves égetésekből kapott aktivitásmérések eredményei a 6. táblázatban találhatóak.

6. táblázat

Anyag	Bemérés mg	Inakt.benzoee- sav mg.	Fajl.akt.imp/mg		Eltérés % rel.
			Tal.	Szám ^x	
Benzooesav	2.080	5,1	20433	20500	- 0,33
	2.265	4,9	20440	20500	- 0,30
Acetanilid	4,220	2,9	4351	4335	+ 0,40
	4,134	2,9	4347	4335	+ 0,28
Diacetilnaftil amin	3,757	3,0	28430	28600	- 0,60
	3,691	3,0	28445	28600	- 0,55
Acetondinitro- fenilhidrazon	3,517	4,9	13162	13110	+ 0,38
	3,864	5,0	13150	13110	+ 0,30

"x" Vákuumberezésén prop.tartományban mért sorozatvizsgálatok középértékei.

A készülék felépítése az aktivitásmérésekhez eddig használatos vákuum-berendezésekhez képest jóval egyszerűbb. Emellett a metán formájában történő aktivitásmérés számos előnnyel jár együtt. Fentiekben már utaltunk arra, hogy ha a konverzió során képződött metán a kísérleti hőmérsékleten a számlálócsöveket közel atmoszféra nyomásig feltölti, az aktivitásmérések közvetlenül elvégezhetők. Ellenkező esetben pedig a számlálócsövek inaktív metánnal atmoszféra nyomásig feltölthetők. Így a számláló működési feltétele azok térfogatáig a számlálandó gázmennyiségtől független. A számlálócsövekben 5 mg szénnek megfelelő gázegyenérték betölthető, ezáltal kis specifikus aktivitású minták, így biológiai preparátumok is pontosan mérhetők. A konverzió során képződött metán nagy tisztaságánál fogva kedvező számlási karakterisztikákat biztosít. A számlálócsövek karakterisztikája a 6. ábrán látható. A lineáris szakasz hossza 350 V, a meredekség pedig kisebb, mint



6. ábra A számlálócső karakterisztikája

csőtérfogattal alacsonyabb működési feszültség, kisebb gamma érzékenység és kisebb holtidő jár együtt. A metán kémiaileg indifferens, a konverzió után izotópeffektus gyakorlatilag nem jelentkezik.

Összefoglalás

Új módszert dolgoztunk ki C^{14} -el jelzett vegyületek aktivitásmérésére metán formájában. A vizsgálandó mintát oxidatív elégetjük és a széndioxid gázt nikkelkatalizátoron metánná konvertáljuk. A meghatározáshoz vákuum-berendezés építése szükségtelen. A kis számláló csőtérfogat és a metán formájában történő mérés számos előnnyel jár együtt. Az aktivitásméréseket proporcionális tartományban végezzük.

köszönettel tartozunk Ladik Jánosnak a konverziószámítások elvégzésében nyújtott segítségéért.

1,2 %/ 100 V. A számlálócsövek működési feszültsége 2700 V. Számlálócsöveinknél 4000 V-ig elektromos átütés, még nem észlelhető. Az üvegekőpenyes számlálócsöveknél 3000 V felett már elektromos átütés lép fel, ezért pontos aktivitásmérések olyan helységben végezhetők el, ahol állandóan van nedvesség és páratartalom ellenőrzés. A kis

I r o d a l o m

1. W.H.Burke jr., and W.G.Meinschein, Rev.Sci.Inst. 26, 1137 /1955/
2. P.Sabatier, J.-B.Senderens, Compt.rend. 134, 514 /1902/; 134,689 /1902/
3. M.Mayer, F.Henseling, Journ.f. Gasbeleuchtung 52, 194 /1902/
4. Ipatiew. J.pr. 87, 479 /1913/
5. B.Neumann, K.Jacob, Zeitschr.f.Elektroch.30, 557 /1924/
6. F.M.Sinex, J.Plazin, D.Clareus, D.van Slyke, J.Biol.Chem.213,673 /1954/
7. A.Stock, F.Hennig, E.Kuss, Ber. 54, 1119 /1921/
8. K.Peters, Zeitschr, f. angewandte Chem. 41, 505 /1928/
9. J.A.Lammeren, Technik der tiefen Temperaturen, Berlin 1941.
10. H.Kienitz, Bestimmung des Dampfdruckes, Houben-Weyl: Physikalische Methoden, Stuttgart 1955.
11. Mlinkó S., MTA KKKI Közleményei 3, 73 /1959/
12. K.Bürger, Mikrochim. Acta 310 /1957/
13. D.van Slyke, Anal.Chem. 26, 1706 /1954/
14. D.L.Buchanan and B.J.Corcoran, Anal.Chem. 31, 1730 /1959/

Érkezett 1960. jul.7.

GÁZVOLUMETRIKUS OXIGÉNMEGHATÁROZÁS SZERVES VEGYÜLETEKBEN

Mlinkó Sándor

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

Szerves vegyületek építőelemei közül az oxigén direkt uton történő meghatározása bizonyult a legnehezebben megoldható analitikai feladatnak. Több mint egy évszázados sikertelen próbálkozás után az első direkt oxigénmeghatározást 1922-ben ter Meulennek sikerült megvalósítani /1/. Az eljárás elve a vizsgálandó vegyület oxigén tartalmának katalitikus hidrogénezésén, majd a hidrogénezés során képződő víz sulyszerintimeghatározásán alapszik. Az oxigén tartalmu vegyület izzó nikkkel-kontakton, hidrogénáramban vízzé, szén-monoxiddá, széndioxiddá és egyszerű szénhidrogénekké bomlik le. A szén-oxigén vegyületek a hidráló-csőben elhelyezett nikkkel katalizátoron vízzé és metánná redukálódnak. Nitrogéntartalmu vegyületekből ammónia, halogén-tartalmu vegyületekből pedig hidrogén-halogenidek képződnek. Kéntartalmu vegyületek esetében a képződő kénhidrogént a nikkkel-kontakt szulfid formájában kvantitatively megköti.

Ter Meulen tapasztalatai szerint, amíg a szénmonoxid nikkkel-katalizátoron kvantitatively redukálódik, addig a széndioxid hidrogénezésénél a katalizátor hosszabb használat után "kifáradási jelenséget" mutat, és így a kapott vízértékek az elméletinél alacsonyabbak. A "kifáradási jelenség" meggátlására ter Meulen /2/, és más szerzők /3, 4, 5/ aktivált katalizátorokat állítottak elő. Katalizátorvivőként olyan fénoxidokat alkalmaztak, amelyek a vízképződést katalizálják, és ugyanakkor hidrogénnel nehezen redukálhatók. Az aktivált katalizátorok közül a tóriumoxiddal aktivált nikkkel katalizátor igen hatásosnak bizonyult, de a széndioxidgáz kvantitatív redukcióját bizonyos használati időtartam után ez sem tudta biztosítani. Ezért a katalizátor rétegen változatlanul áthaladt széndioxid mennyiségét az elemzéseknel figyelembe kellett venni, vagy ismételt redukciónak kellett alávetni.

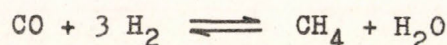
A ter Meulen-féle makro eljárást 1937-ben egymástól függetlenül J. Lindner és W. Wirth /6/, valamint J. Unterzaucher és K. Bürger /7/ mikrométerben is kidolgozták. A meghatározás elvét lényegében megtartották, módszerük csupán a képződött víz meghatározásában tért el egymástól. J. Lindner a hidrogénezés során képződő vizet naphtyloxychlorphosphin reagens segítségével titrimetrikusan határozta meg, J. Unterzaucher és K. Bürger pedig egy különlegesen szerkesztett abszorpciós csőben gravimetrikusan mérték.

A nikkell katalizátor eltérő aktiváló képessége a szénoxidok redukciójával szemben, lehetetlenné tette a ter Meulen-féle oxigén meghatározás egy-egy egyes elvek szerint történő továbbfejlesztését. A katalizátorok élettartama szoros összefüggésben állt azok összetételével és előállításmódjával. A vizsgálatok során a katalizátort időről-időre fel kellett újítani, ami az elemzések folyamatosságát nagymértékben megnehezítette. Ennek tudható be, hogy amikor M. Schütze az első félmikro /8/, majd J. Unterzaucher az első mikro /9/ jodometriás oxigénmeghatározást kidolgozták, módszerük rövid időn belül az érdeklődés középpontjába került.

A ter Meulen-féle hidrogénezzéssel kapcsolatban felvetődött az a kérdés, hogy mi okozza a katalizátor aktivitás csökkenését és ezzel kapcsolatban a széndioxid tökéletlen konverzióját? Valószínűtlennek látszott, hogy a katalizátor szerkezetében bekövetkező bármiféle változás a szénmonoxid és a széndioxid konverzióját eltérő módon befolyásolná. A jelenség okát nem annyira a katalizátor szerkezetváltozásában, mint inkább e két típusu reakció egyensúlyi és sebességi állandóinak viszonyaiban kellett keresnünk.

A $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ reakció egyensúlyi állandóinak meghatározására Mlinkó S. és Szarvas T. termikus adatok alapján számításokat végeztek /10/. Amíg a fenti reakció sebessége Sabatier és Senderens /11/, valamint B. Neumann és K. Jacob /12/ vizsgálatai szerint nikkell katalizátoron 300-400 C° között a hőmérséklet emelésével rohamosan nő, addig az egyensúlyi állandók értéke jelentős mértékben csökken. 325 C°-on, ahol a reakciósebesség már számottevő, a széndioxid konverziója nem mehet végbe a sztöchiometriai arálynak megfelelően. Ahhoz, hogy az egyensúlyi elegyben kevesebb, mint 0,1 % konvertálatlan széndioxidgáz legyen jelen, a kiindulási gázelegyben 5,2-szeres hidrogénfeleslegre van szükség. Még kedvezőtlenebbé válnak a viszonyok magasabb hőmérsékleten. Tökéletes konverziót 350 C°-on 5,9-szeres, 375 C°-on 6,8-szeres, 400 C°-on pedig csak 8,2-szeres hidrogénfelesleg mellett lehet elérni. Könnyen belátható, hogy ilyen nagy hidrogénfelesleget a pirolizisek alatt nem volt könnyű biztosítani, különösen a kezdeti makro eljárásoknál, ahol mintegy 100 mg mintát kellett egyenletes pirolizisnek alávetni.

A széndioxidgáz konverziójával ellentétben a



reakció sebessége már 330 C°-on maximumot ér el, és sztöchiometriai gázösszetételből kiindulva gyakorlatilag végbe is megy /12/. A reakciósebesség és az egyensúlyi állandó értéke a hőmérséklet növelésével csökken. A szénoxidok együttes hidrogénezzéséhez az optimális feltételeket ezért 300-350 C° közötti hőmérséklet intervallumban lehet megvalósítani. 300-350 C° között aktivált katalizátorok alkalmazásával a széndioxid konverzió sebessége már gyors, és ugyanakkor a hőmérséklet csökkenésével a kémiai egyensúly is kedvezőbb irányba tolódik el. A szénmonoxid konverzió sebessége természetesen ak-

tivált katalizátorok jelenlétében is gyorsabb a széndioxid gázénál. A sebességi állandók eltéréseiből és az egyensúlyi feltételekből következik, hogy a szénoxidok együttes hidrogénezésénél nikkal katalizátoron, tökéletlen konverzió esetén elsősorban a széndioxidgáz marad változatlanul. Ezzel magyarázhatók azok a kísérleti tapasztalatok, amelyek szerint a konverzióban változatlanul távozó széndioxidgáz kizárólagos figyelembevétele exakt mérések céljaira, az esetek többségében kielégítőnek bizonyult.

Az aktivált katalizátorok készítésénél említett szerzők figyelmen kívül hagyták, hogy a katalizátorvívőként alkalmazott fénoxidok erősen higroszkóposak. Tökéletesen dehidratált fénoxidokat a katalizátor redukációs hőmérsékletén előállítani igen körülményes. A fénoxidok a felhasználás időtartama alatt vizgőzzel szemben fokozatosan aktiválódnak, még akkor is, ha a katalizátor készítésénél magas hőmérsékleten hosszabb időn keresztül történt a dezaktiválásuk. A konverzió során képződő víz egy részét megkötik, és csak igen nehezen adják le. Egy elemzés időtartama a tökéletes dehidratáláshoz általában nem elegendő. A vizmegkötődés mértéke a katalizátor aktiválódási sebességének a függvénye. Utóbbi viszont szoros összefüggésben áll a katalizátor összetételével és a dehidratálás fokával. Ennek tudható be, hogy azonos összetételű, de más-más szerzők által előállított katalizátorok, hosszabb-rövidebb használati időtartammal rendelkeznek.

Feltevéseink alapján nyilvánvalónak látszott, hogy a "kifáradási jelenség" nem a széndioxidgáz hidrogénezésének a következménye, hanem a katalizátor szerkezeti felépítésével áll összefüggésben. Ennek igazolására azbeszt és égetett agyagcserép felhasználásával két különböző típusu nikkal katalizátort állítottunk elő. A katalizátorokat radióaktív metángáz jelzett széndioxidból történő előállításához használtuk fel. A kísérletsorozatok befejezése előtt a katalizátorokon konverzió méréseket végeztünk. A konverzióban képződött vizet és esetlegesen változatlanul távozó széndioxidgázt súlyszerinti méréssel határoztuk meg, a metánt pedig radiológiai uton mértük. A hosszú kísérleti időtartam és a nagy igénybevétel ellenére "kifáradási jelenséget" a katalizátorok egyikén sem tapasztaltunk. Számított mennyiségű hidrogénfelesleg esetén a széndioxid abszorber súlynövekedést 300-400 C° közötti hőmérsékleteken egyetlen esetben sem mutatott. Ezzel ellentétben a konverzióban képződő víz kvantitatív kinyeréséhez agyagcserép katalizátorvívők esetében jóval hosszabb időre volt szükség, mint az azbeszt tartalmu katalizátoroknál. Az aktivált katalizátorok tehát, annak ellenére, hogy a szénoxidok konverziósebességét fokozzák, vizmegkötő képességüknél fogva, előnytelen tulajdonságokkal is rendelkeznek. Szerves vegyületek oxigén tartalmának meghatározásánál ezért a fénoxid tartalmu katalizátorvívőket mellőztük, és katalizátorvívőként kizárólag csak azbesztet alkalmaztunk.

W.W.Russel és J.W.Fulton /3/ más szerzőkre hivatkozva említést tesznek azzal kapcsolatban, hogy azbeszt jelenléte - vizmegkötő képességénél fogva - égetőrendszerekben nem kívánatos. Lehetséges, hogy a vízfelvétel alacsonyabb hőmérsékleten bekövetkezik, de a hidrogénezés hőmérsékletén

/300-400 C°/ már nem valószínű. Ismeretes pl. a deutérium meghatározásnál, ahol igen kis vízmennyiségek megkötése illetve kicserélése nagy kísérleti hibákat eredményezhet, /izotóp effektus/ oxigénátvivő katalizátorként első-sorban platinázott azbeszt alkalmazható. Ugyanakkor más katalizátorvívők, így a vízképző fémoxidok kevésbé alkalmasak. A vízfelvétellel szemben a szilikátosodás veszélye néhány azbeszt fajtánál fennállhat, de kísérleteink szerint a hidrogénezés hőmérsékletén még nem következik be.

A tökéletlen konverzió okát a széndioxidgáz redukciójánál, tehát a parciális gázösszetétel kedvezőtlen beállítására, a kisebb reakció sebességre és a katalizátor vízmegkötő képességére lehet visszavezetni.

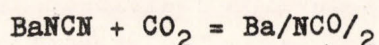
A ter Meulen-féle hidrogénezés körülményeinek tisztázásával célul tűztük ki, egy olyan oxigénmeghatározás kidolgozását, amelyben az eddigi hibaforrások kiküszöbölhetők. Ehhez első-sorban a szénoxidok kvantitatív redukcióját kívántuk biztosítani. A széndioxid-gáz megjelenése a reakciótermékek között arra enged következtetni, hogy a minták pirolízisének, az esetek többségében még mikro beméréseknél sem sikerült elegendően nagy hidrogénfelesleget elérni. Hidrogénfelesleg biztosításához adott rendszerben az áramlási sebesség csak - a reakciósebességtől függő - bizonyos maximális értékig növelhető. Nagyobb áramlási sebességek esetén a reakciókomponensek érintkezési ideje a katalizátor felületén megrövidül és a konverzió nem tökéletes. A katalizátor-töltethossz és ezzel együtt a készülék méreteinek szükség szerű növelése viszont már nem felelne meg a meghatározás jellegének. A tökéletes konverzió biztosításához az egyetlen lehetőség a bemérések további csökkentése. Ennek megfelelően a beméréseket úgy választottuk meg, hogy a hidrogénezésnél 0,3-0,5 mg víz képződjék. Ilyen kis mennyiségű víz kvantitatív meghatározása a jelenleg ismeretes mikroanalitikai módszerek felhasználásával nem lehetséges. Ezért az eljárás fő feladatául igen kis vízmennyiségek pontos meghatározását kellett kidolgoznunk.

A vízmeghatározáshoz célszerűnek látszott olyan kémiai reakciót kiválasztani, amelynek felhasználásával a mérés direkt vagy indirekt uton gázvolumetrikusan történhet. Gázvolumetrikus módszerrel ugyanis az elemi oxigén meghatározását a szerves mikroanalitikai praxisban igen jól bevált nitrogénmeghatározáshoz tehetjük hasonlónak. Gázvolumetrikus méréshez az szükséges, hogy a kiválasztott reakcióban a reakciótermékek közül egy, vagy több komponens gázhalmazállapotban képződjék. A reakcióban képződő gázok, illetve ezek disszociációs vagy oxidációs termékei, luggal töltött azotométerben, széndioxidvívőárammal összegyűjthetők, és ténylegesen meghatározhatók.

A gázvolumetrikus vízmeghatározáshoz számos reakciót tanulmányoztunk. A meghatározás céljaira a báriumcianamid és a báriumcianát hidrolízise bizonyult a legmegfelelőbbnek. A báriumcianamid vizsgálattal ammónia képződése közben reagál:



A hidrolízis sebessége 300 C° felett már gyors, és báriumciánamid felesleg mellett kvantitativé végbemegy /13/. Vizmeghatározáshoz a hidrolízis, széndioxid atmoszférában, csak 380 C° alatt használható fel. Magasabb hőmérsékleten a báriumciánamid báriumizocianáttá alakul át:



amely vízzel már nem hidrolizálható. Ha a reakcióban képződő ammóniát réz-oxidral vízzé és elemi nitrogénné oxidáljuk, úgy a következő sztöchiometriai arányhoz jutunk:

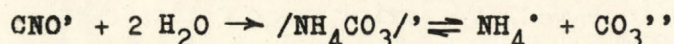
$$0 = 2/3 \text{ N, vagyis } 1 \text{ mg.oxigénnek } 0,467 \text{ ml. normál}$$

állapotú nitrogéngáz felel meg. /p = 760 torr; t = 0 C°/.

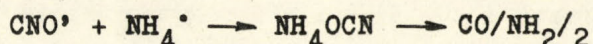
A mérési pontosság fokozása érdekében a gázegyenérték további növelésére törekedtünk. Kísérleteket végeztünk az ammónia termikus bontásához, széndioxid áramban katalizátorok jelenlétében. Katalizátorként szilíciumdioxidot, rezet és vasat alkalmaztunk, - utóbbit γ alumíniumoxidra fölívve - . Kísérleteink szerint az ammónia termikus disszociációja vas katalizátor alkalmazásával 760 C°-on már kvantitativé végbemegy, a termikus bontás gyakorlatilag mégsem hasznosítható, mert ezen a hőmérsékleten a katalizátor és a széndioxidgáz között már reakció következik be.

Kedvezőbb sztöchiometriai arányhoz vezetett a báriumcianát hidrolízise. A reakció alkalmazásához az a felismerés vezetett, hogy néhány báriumcianamid preparátum hidrolízise a vártnál magasabb gázegyenértéket adott. A V. Roessler által leírt cianamid szintézisnél /14/ több lépcsős reakcióban közbenső termékként ugyanis cianát képződik, amely további széndioxid leadással, cianamiddá alakul át. Ha a báriumkarbonátot ammóniaáramban 200-300 C°-on két-három órán át hevítjük, majd a hőmérsékletet 750 C°-ra növeljük, úgy olyan preparátumokat lehet előállítani, amelyekben a cianát mennyisége közel háromszorosa a cianamidénak. A szintézisekhez az irodalomban ismerttetett katalizátorok nem használhatók fel, mert katalizátorok jelenlétében a cianát nem preparálható ki. A preparátum cianamid tartalma széndioxid áramban 420 C°-on történő hevítéssel báriumizocianáttá alakítható át, amely vízzel már nem hidrolizál.

A cianátok hidrolízisét 70 C°-on O. és I. Masson tanulmányozták /15/. A hidrolízis két egymást követő reakciólépésből tevődik össze. Az első lassabb-sebességmeghatározó-lépésben a cianát-ion vízzel reagál,



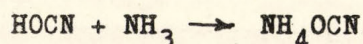
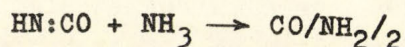
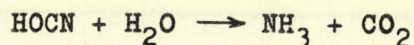
és ammóniumkarbonát ion, illetve ennek disszociációs termékei képződnek. A második relative gyorsabb reakcióban,



ammóniumcianát képződik, amely karbamiddá izomerizálódik. Báriumcianát esetében a reakció kvantitatív. Alkáli-fém-cianátok hidrolízisének oldhatatlan karbonátok nem képződhetnek, ezért az ammónium-karbonát disszociációja visszaszorul és a karbamid kitermelés csökken. A reakció autokatalitikus. Ammónium és karbonát ionok bevitelével a reakciósebesség nő, de ugyanakkor a karbamid és ammóniumkarbonát arány is megváltozik. E.A.Werner a karbamid képződését fémcianátokból az ionos elmélettel ellentétben a hidrolitikus disszociáció alapján magyarázta /16/. Az alkáli és alkáliföldfémcianátok oldata ugyanis alkálikus kémhatású. E.A.Werner szerint az egyensúlyi elegy összetételét a mindenkori hőmérsékletre tartozó



reverzibilis reakció egyensúlyi helyzete határozza meg, és így a következő reakciók mehetnek végbe:

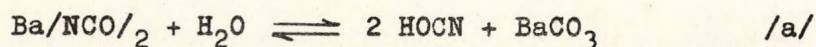


A ciánsavból és ammóniából ammóniumcianát, az izociánsavból és az ammóniából pedig karbamid képződik.

A báriumcianát hidrolízise vizmeghatározás céljaira 320 C° fölé alkalmazható. Alacsonyabb hőmérsékleten a priméren képződő ciánsav szilárd cianursavvá polimerizál. A cianursav bomlása széndioxidáramban 320 C°-on kezdődik, és 360 C°-on megy végbe maximális sebességgel. Ezen a hőmérsékleten karbamid és ammóniumcianát már nem képződhet. Kérdés, hogy széndioxid fölösleg mellett a ciánsav teljes vagy részleges hidrolízise bekövetkezhet-e?

A cianátok hidrolízisét magas hőmérsékleten nem tanulmányozták. Az egyensúlyi állandók termikus adatok alapján történő számítására szintén nincs lehetőség, mert a reakciórésztvevők normál képződéshő és entrópia adatai hiányosak és a molhők hőmérséklet függése sem ismeretes. A reakciók lefutásának értelmezéséhez, - kizárólag az analitikai szempontokat tartva szem előtt - kísérleti megfigyeléseink és az irodalmi dolgozatok alapján próbáltunk levonni bizonyos következtetéseket.

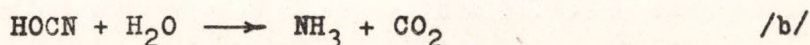
Vizsgálataink szerint a báriumcianát hidrolízise 400 C° fölé az alábbi reakció egyenlet szerint megy végbe:



a nélkül, hogy a ciánsav részleges hidrolízise a jelenlevő vízgőzzel bekövetkeznék. A reakció egyensúlya 400 C°-on már nagymértékben a hidrolízissel ellentétes irányban van eltolódva. 130-140 C° között a báriumkarbonátból és

karbamidból az ellentétes irányu reakcióval báriumcianát állitható elő /17/. A hidrolízis az által lesz teljes, hogy az enol formában képződő ciánsav a stabilabb keto formává alakul át. Magas hőmérsékleten a ciánsav kizárólag csak keto formában létezhet /16/. A báriumizocianát hidrolízisét ezen a hőmérsékleten már nem lehet megvalósítani. Ez igazolja azt a feltevésünket, hogy a keto formában végződő ciánsav a kémiai egyensúly fenntartására képes. A báriumcianát széndioxid jelenlétében 400 C° fölözt igen kis mértékben bomlik. E miatt vak-értékek meghatározása válik szükségessé.

A vak-értékek kiküszöböléséhez a báriumcianát hidrolízisét 400 C° alatt is tanulmányoztuk. 320 C°-tól 380 C°-ig terjedő hőmérsékletintervallumban azt találtuk, hogy a priméren képződő ciánsav további részleges hidrolízist szenved, és a hidrolízis széndioxid felesleg mellett sem kerülhető el.



A "b" reakcióban a priméren képződő ciánsav 1/4-e hidrolizál el.

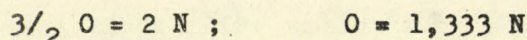
A $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ arány változtatásával az egyensúlyi elegy összetétele nem változik meg, ami arra enged következtetni, hogy a ciánsav hidrolízise nem egy kémiai egyensúly, beállításának a következménye. A széndioxid azonos áramlási sebessége mellett különböző vízmennyiségek meghatározását kívántuk elvégezni báriumcianát hidrolízisével. Azt találtuk, hogy 10 cm-es báriumcianát tölteten 0,220 ml., 15 cm-es töltethosszon pedig 0,330 ml. normál állapotú nitrogéngáznak megfelelő vízmennyiség határozható meg. A hidrolízis hatásfoka tehát a töltethosszal egyenesen arányos. A rövidebb töltethosszon változatlanul áthaladt vizgőz a jelenlevő ciánsavval a 4:1 arányon tulmenően nem lép reakcióba. Az elhidrolizált ciánsav mennyiségét így nem "a" és "b", hanem $\text{HOCN} \longrightarrow \text{HNCO}$ /c/ "c" és "b" reakciók sebességi állandói viszonyának kell, meghatározni. Troost szerint a "c" reakcióban az egyensúly beállításához 250 C°-on 1-2 óra, 350 C°-on pedig néhány perc szükséges /18/. Az enol formában jelenlevő sav magas hőmérsékleten rendkívül labilis. Abban az esetben, ha az átalakulás sebessége lassu, a változatlanul maradt enol-sav hidrolízise kvantitativé végbemegy. A keto-sav ezen a hőmérsékleten már stabil, és hidrolízisre nem képes. 400 C° fölözt a "c" reakció sebessége annyira gyors, hogy a hidrolízis nem mehet végbe.

A "b" reakció egyensúlyi állandójának értéke 350 C°-on első közelítésben, a hőmérsékletfüggés figyelembevétele nélkül $\log K_p = 6,043$, ami közvetőlegesen igazolja, hogy a ciánsav hidrolízise ezen a hőmérsékleten gyakorlatilag még a reakciótermékek irányába van eltolódva. A keto-sav termikus adatai nem ismeretesek.

Kísérleteink szerint "c" és "b" reakciók sebességi állandóinak a viszonya 320-380 C° között a hőmérséklettel nem változik. Ez kedvező feltételt teremt a vízmeghatározáshoz, mert a csőtöltet hőmérsékletének pontos beállítását szükségtelenné teszi. 380 C°-tól kezdődően a hőmérséklet emelésével a ciánsav hidrolízise fokozatosan visszaszorul, majd 420 C°-on teljesen megszűnik. Ez a hőmérsékletintervallum vízmeghatározáshoz nem használható fel.

A hidrolizises vizsgálatainkat ezért 360 C° -on végeztük. A báriumcianát széndioxid jelenlétében ezen a hőmérsékleten már stabil. A hidrolizis termékek oxidálása után a következő sztöchiometriai arányhoz jutunk.

A primér reakcióban /a/ egy oxigén atom két nitrogén atommal ekvivalens. A szekunder reakcióban /b/ a priméren képződő ciánsav $1/4$ -e hidrolizál el, ehhez víz formájában további $1/2$ oxigén atom szükséges. Így a bruttó folyamatban:



azaz 1 mg. oxigén 0,934 ml normál állapotú nitrogéngáznak felel meg.

A széndioxid megjelenése a pirolizis termékek között az esetek többségében elkerülhető, ha a pirolizis alacsony hőmérsékleten történik és részleges hidrogénezéssel van egybekötve. Ezért a nikkelt kontaktot a hidrálócsőből kiiktattuk és a vizsgálandó minták gáz, illetve gőz halmazállapotú bomlástermékeit egy palládium katalizátorra rádesztilláltuk. Szerves vegyületek többségénél termikus bontás hatására elsődlegesen karbonil csoportok lehasadása várható. A széndioxidgáz képződése többnyire másodlagos reakciók következménye. Így pl. a nikkelt kontakton előzetes pirolizis után fennáll a lehetősége a vizgáz egyensúly beállításának. A palládiumkatalizátort szerves vegyületek hidrogénezéséhez K. Bürger ajánlatára vezettük be /19./ Palládiumkatalizátorral 450 C° -on az általunk vizsgált összes szerves vegyület pirolizise megvalósítható /kísérleti rész l. táblázat/.

Nitrogéntartalmú vegyületek elemzésénél a pirolizis és hidrogénezés során ammónia képződik, amelyet a vizmeghatározás előtt el kell távolítani. Gázvolumetrikus oxigénmeghatározásnál az ammónia eltávolításához használatos eddigi módszerek nem bizonyultak megfelelőnek. Az eddigi eljárásoktól eltérően az ammóniagázt a víz mellől termikus bontás segítségével távolítottuk el. Az ammónia termikus disszociációja csak olyan hőmérsékleten valósítható meg, ahol a metán termikus bomlása még lassu. Magasabb hőmérsékleten a katalizátor felületén szén rakódik le, ezáltal a katalizátor aktiváló képessége csökken és a vizgáz reakció révén újból szénoxidok képződhetnek. C.H.Kunsmann szerint a termikus bontáshoz a technikai szintézis-kontakt, a fémkatalizátorok közül pedig a nikkelt a legalkalmasabb /20/. L.J. Thenard szerint /21/ a fémek hatásossági sorrendje a következő: $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$. A termikus bontáshoz a hidráló csőben mi réz-töltetet helyeztünk el. Kísérleteink szerint a termikus bontással járó igénybevételnek /Wasserstoffkrankung/ a réz jobban ellenáll, mint a nikkelt katalizátor. Réz katalizátoron 850 C° -on az ammónia már tökéletesen elemeire disszociál /21/. Ezen a hőmérsékleten a metán termikus bomlása még lassu.

Halogén tartalmú vegyületek elemzése az eddigi eljárásoknál csak indirekt úton volt lehetséges. A haloid-savak erős katalizátormérgek, ezért a hidrálócsőben a nikkelt katalizátor előtti megkötésük feltétlenül szükséges. A szerves elem analíziseknél a zavaró égéstermékeket hő hatására el nem bomló vegyületek formájában kötik meg. Haloid-savak megkötésére hidrogén atmoszfé-

rában fém és fémoxid töltetek nem használhatók fel. Hasonlóképpen nem alkalmazhatók fémnitrid és fémhidrid töltetek, - még abban az esetben sem, ha a haloidsavakkal való reakciójuk vizgőz jelenlétében szelektív-, mert hő hatására bomlanak és a hidráló csövet korrodeálják.

A haloidsavak eltávolításának a lehetőségét hidrogénáramból K. Bürger már 1940-ben felvetette, de célkitűzéseit nem valósította meg /22/. A halogén tartalmu vegyületek hidrogénezéséhez K. Bürger ammónia tartalmu hidrogén áramot ajánlott. A kontakt kemencéből távozó hidrogén-halogenidek a jelenlevő ammóniával ammoniumhalogenidet képeznek és a cső hidegebb részében leválnak. A haloidsavak eltávolításának ez a lehetősége eljárásunknál igen alkalmasnak bizonyult, mert a készüléken különösebb módosításokat nem igényelt. A feleslegben levő ammónia eltávolítását a hidrálócsőben elhelyezett réz katalizátor biztosítja.

Az elemi formában képződő halogének redukciója palládium katalizátoron 450 C° -on nem valósítható meg. Ezek a hidrálócsövön változatlanul áthaladnak és csak a rézkatalizátor hőmérsékletén hidrogéneződnek. A haloid-savakat a csapdában levő víz megköti és a viz elemzések nem végezhetőek el. Halogén-tartalmu vegyületek elemzésénél azért a palládium katalizátort nikkell spirállal helyettesítettük. Nikkel kontakton 850 C° -on a halogének redukciója kvantitatív. Az ammónium halogenid ködök képződésével és szűrésével részletesebben a gravimetrikus halogén-meghatározással kapcsolatban foglalkozunk /23/.

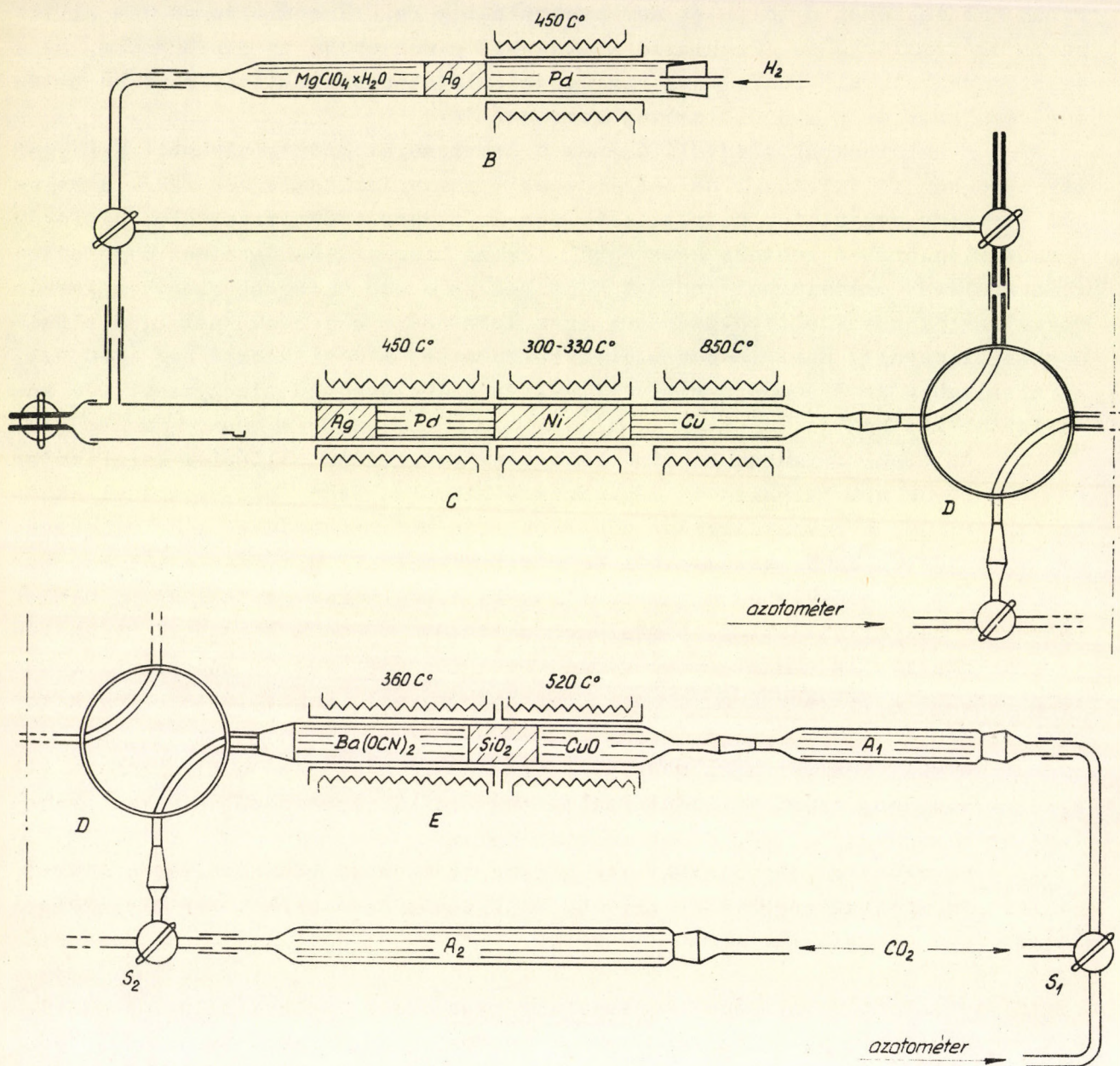
Nikkel kontakt alkalmazásával széndioxid képződése a pirolízis alatt elkerülhetetlen, ezért halogéntartalmu vegyületek elemzésénél a nikkel katalizátor hőmérsékletét 330 C° -ra emeltük fel.

Kéntartalmu vegyületek elemzésénél a képződő kénhidrogént a nikkel, szulfid formájában megköti és erre az eljárásnál nem kell többé figyelemmel lenni.

Kísérleti rész

A készülék leírása:

Az 1. ábrán látható készülék hidrogén tisztító berendezésből, hidráló csőből egy hidrolízis-csőből van összeállítva. A hidráló- és a hidrolízis csövet egy két részes állítható csapda köti össze egymással. A csapda méretei a 2. ábrán láthatók. A csapdában történik a hidrogénezés során képződő viz kifagyasztása acetonszénsavhó hűtőelegy segítségével. Két részes állítható csapdával a hidrogénezés és a viz meghatározás alternative elvégezhető. A csaptest és a készülék csiszolatai felső kétharmadukban szilikonzsirrallal vannak tömítve. A hidrogéngáz paraffinolajjal töltött nyomás-szabályzóból buborékszámológón át kerül a tisztító-csőbe. A tisztító-cső 10 cm. palládiumazbesztet, 5 cm ezüstgyapotot, és 15 cm. anhidront tartalmaz az áramlási irányának megfelelően. A palládium katalizátort 10 % palládiumklorid tartalmu oldatból állítottuk elő. Az oldatot Gooch-tégely azbesztre fölszivattuk és a

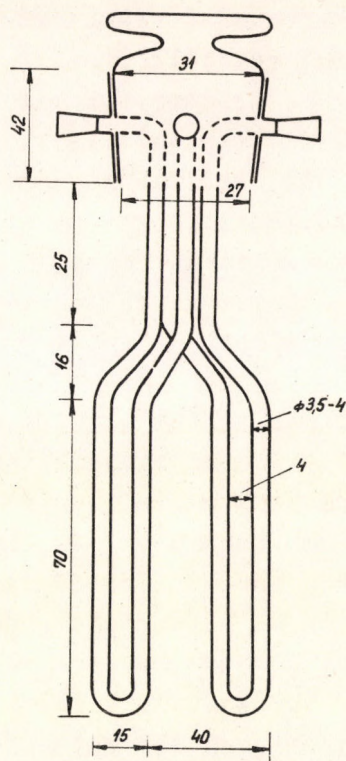


1. ábra

A_1 A_2 abszorpcióscsövek, B tisztítócső, C hidrálócső, D csapda, E hidroliziscső

száritott katalizátort közvetlen felhasználás előtt fujó gázlángban kiizitottuk majd a tisztító-csőben elhelyeztük. A palládium azbeszt a hidrogén oxigén szennyezését vízzé hidrogénezi, amelyet a tisztító-csőben elhelyezett anhidron réteg megköt. A katalizátor aktiváló képessége 450 C° -on a legnagyobb.

A hidráló csőben 4 cm. ezüst gyapot, 10 cm. palládium katalizátor, 10 cm. nikkel katalizátor és 15 cm. réz réteg van elhelyezve. Az egyes tölteteket ezüst gyapot különíti el egymástól, és ezüst drót biztosítja a vízgőz továbbhaladását a csapda felé, az égető cső kapillárisában. A palládium



2. ábra

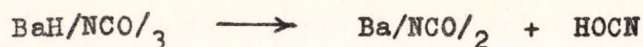
katalizátor elé helyezett ezüst töltet megakadályozza, hogy a pirolizisnél képződő szén részecskék a katalizátor felületére kerüljenek. A nikkel katalizátor 10 % nikkelt tartalmaz azbesztre felvive. A katalizátor a következőképpen készült: Nikkelnitrátot saját kristályvizében megolvasztottuk és az oldatot számított mennyiségű azbeszttel egyenletesen felszivattuk. A szárított preparátumot ezután égetőcsőben helyeztük el és oxigénáramban $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on nikkelloxiddá alakítottuk át. A nikkelloxid redukcióját tisztított hidrogénáramban $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végeztük el. A redukció ezen a hőmérsékleten két-három napot vesz igénybe. Igen fontos, hogy redukció alatt a hőmérséklet megoszlás a katalizátor mentén egyenletes legyen. Ha a kemencevégek irányában hőmérsékletgradiens lép fel, a tökéletes redukciót biztosítani nem lehet, és e miatt az elemzéseknél vak értékek levonása válhat szükségessé.

A hidráló cső fémréz töltetét rézoxid redukciójával állítottuk elő. A redukciót lassu hidrogénáramban $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végeztük. Gyors hidrogénáramban és magasabb hőmérsékleten a hirtelen felszabaduló reakcióhő a fémréz aktív felületének csökkenését vonja maga után /23/.

A vízmeghatározáshoz az ábrán látható hidrolízis csőben a kísérleti célnak megfelelően 10-16 cm. báriumciánamid illetve báriumcianát, 5 cm. szilíciumdioxid és 10 cm. rézoxid van elhelyezve.

A báriumciánamidot a V. Roessler által leírt szintézis alapján báriumkarbonátból ammónia áramban 800 C° -on állítottuk elő /14/. A reakcióban nagy mennyiségű báriumhidroxid képződik. A báriumhidroxidot széndioxid áramban több órás hevítéssel báriumkarbonáttá alakítottuk át. A reakcióban képződő víz a ciánamid egy részét elhidrolizálja, ezért a ciánamid hatóértékét minden esetben meghatároztuk és ha alacsonynak bizonyult a szintézist és a széndioxid áramban történő felfűtést megismételtük. Kísérleti célokra csak olyan preparátumokat használtunk fel, amelyekben a ciánamid tartalom legalább az 5-6%-ot elérte. A szintézisnél bekövetkező térfogatkontrakció és a változatlanul maradt báriumkarbonát felületi megolvadása tömör, nagyszilárdságú preparátumok előállítását tette lehetővé. Az elporított anyagból 0.2-2 mm szemcse nagyságnak megfelelő méreteket használtuk fel az elemzésekhez.

A báriumcianátot a kísérleteink első részében a ciánamid szintézis módosításával állítottuk elő, későbbi vizsgálatainkhoz pedig báriumcianurátból készítettük. A preparátum 60 % báriumcianátot tartalmaz azbesztre fölvi-ve. A báriumcianurátot báriumhidroxidból és cianursavból a következőképpen állítottuk elő /23/; telített báriumhidroxid oldatot Gooch tégely-azbeszten egyenletesen felszivattunk és az azbeszthez számított mennyiségű cianursav forrón telített vizes oldatát állandó keverés mellett hozzáfolyattuk. A képződő só, amely $\text{BaHC}_3\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetételnek felel meg, vízben oldhatatlan és azonnal kiválik. A báriumhidroxidnak állandóan feleslegben kell lennie, mert cianursav felesleg esetén monobázisos só képződik $[\text{Ba}/\text{H}_2\text{C}_3\text{N}_3\text{O}/2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. A preparátumot ezután szűrőre vittük, a feleslegben levő báriumhidroxid eltávolítására forró vízzel többször átmostuk, majd 120 C° -on szárítottuk. A báriumcianurátot égető csőben helyeztük el, ahol széndioxidáramban 300 C° -on először a kémiailag kötött vizet távolítottuk el, majd 420 C° -on 2 órán át tartó hevítéssel báriumcianáttá alakítottuk át. A termikus bontás hatására képződő ciánsav az égető cső hidegebb részében újból cianursavvá polimerizál, amely további szintézisekhez felhasználható.



A szilíciumdioxid töltet szerepe az, hogy a hidrolízis termékek oxidálásakor képződő víz retro-diffúzióját a báriumcianát illetve báriumciánamid felé megakadályozza.

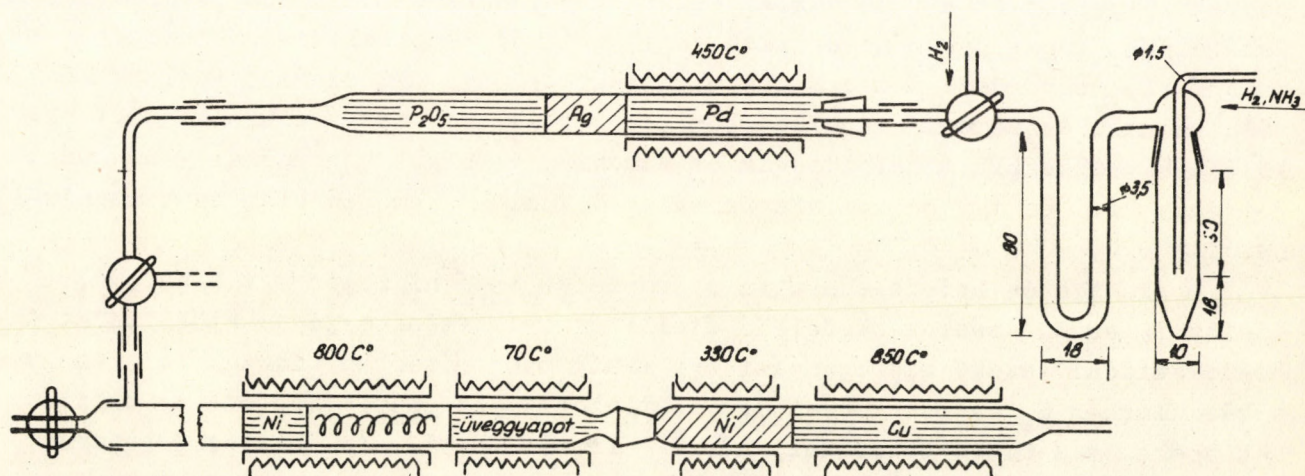
A báriumcianát és báriumciánamid hidrolízisének képződő ammóniát és izociánsavat rézoxid tölteten 450 C° fölött vízzé, széndioxiddá, és elemi nitrogénné oxidáljuk. Az oxidáció alacsonyabb hőmérsékleten nem valósítható meg. A ciánsav rézoxiddal és fémrézzel 450 C° alatt rézcianát képződése közben reagál. A rézcianát hevítésénél rézcianid, dicián és oxicián képződhet, ami az elemzések alatt a gázegyenérték megváltozását eredményezi. Az izociánsav és ammónia oxidációja rézoxid fölött nitrogénoxidok képződése nélkül megy végbe. Ezért a nitrogénoxidok redukciójához használatos fémréztöltet elhelyezése az égetőcsőben belül elkerülhető.

A vízmeghatározás előtt a csapdában levő hidrogéngázt széndioxid ellenárammal el kell távolítani. Ellenáramu öblítésnél viszont az előzetes oxidációkból származó vizgőz a báriumcianát, illetve báriumciánamid töltet-
hez kerülhet. Ennek megakadályozására a hidrolízis cső és az azotométer közé egy anhidronnal töltött abszorbert /A₁/ iktattunk be, amely az oxidáció során képződő vizet, valamint ellenáramu öblítés alatt a széndioxidgáz esetleges visszennyvezését megköti. Ugyancsak a széndioxidgáz tisztítására szolgál A₂ abszorpciós cső, anhidron töltettel.

A széndioxidgázt Dewar-edényben szénsavhóból fejlesztették. Széndioxid forrásként Kipp-készülék nem alkalmazható, mert a széndioxiddal távozó sósavgáz magas vakértékeket eredményez.

Halogén és kéntartalmu vegyületek elemzéséhez a készüléket a következőképpen mósodisottuk. /3. ábra/. A hidráló csövet csiszolatpár segítségével két részből állítottuk össze. "A" részben a csiszolattól kezdődően 16 cm. üvegyapotot, 10 cm. nikkelspirált és 5 cm. nikkeldrótót helyeztünk el. Az üvegyapotot előzetesen 1:1 arányu sósavban kifőztük, majd vízzel kloridmentesre mostuk, és szárítottuk. A hidráló csövet az üvegyapot mentén fűtőellenállás veszi körül, amellyel az üvegyapot 70 C°-ra felfűthető. /16 V, 30 Ω → 15 Ω /m/.

A "B" részben a nikkell katalizátor és a réz katalizátor van elhelyezve. A tisztító cső elé egy ammónia csapdát iktattunk be. Az ammónia csapda egy U-alaku biztosító csővel áll összeköttetésben. A csapdában meg van a lehetősége a hűtőanyag hőmérsékletéhez tartozó tenzió egyensúly beállításának. Az ammónia tenziója az aceton-szénsavhó hűtőanyag hőmérsékleten 50-70 torr /-72, -78 C°/. Ez az ammónia mennyiség a haloidsavak megkötéséhez teljesen



3. ábra

Halogén és kéntartalmu vegyületek elemzése

elegendő. Magasabb ammónia tenzió esetén a beépített rézkatalizátor a tökéletes disszociációt biztosítani nem képes. Halogén tartalmu vegyületek elemzésénél a tisztítócső anhidron töltetét foszforpentoxiddal cseréltük fel,

mert az anhidron az ammóniát megköti. A csapda csak abban az esetben kapcsolható a tisztítócső elé, ha a hidrogéngáz oxigénnel nincs túlzott mértékben szennyeződve. A foszforpentoxidból víz és ammónia jelenlétében ammóniumfoszfát képződik, és vízfőlség mellett az ammónia a foszforpentoxid töltetet nem képes telíteni. Ebben az esetben a csapdát a tisztító és hidrálócső közé kell elhelyezni, és a csapda töltéséhez szintézisgázt kell felhasználni. Halogén tartalmu vegyületek elemzésénél az ammónia csapdát S_3 csapon keresztül közvetlenül az ammónia palackhoz csatlakoztatjuk, a csapdát aceton-szénsavhó hűtőelegybe helyezzük és cseppfolyós ammóniával a bevezetőcső pereme alatt 5-6 mm.-ig feltöltjük. A csapdát ezután hidrogénnel átöblítjük, és a készüléken áthaladó hidrogén áramba bekapcsoljuk. A csapda egyszeri feltöltése egy teljes napi üzemeltetéshez elegendő.

A meghatározás kivitelezése

A víz meghatározást sorozatvizsgálatainkban a báriumcianát hidrolizálásával végeztük. A báriumcianamid hidrolizálásához szükséges kísérleti módosításokat a dolgozat befejező részében ismertetjük.

A készüléket előzetesen felfűtjük. A nikkelkatalizátor hőmérsékletét $300-330\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra, a báriumcianát hőmérsékletét pedig $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra beállítjuk. A hőmérsékletet beépített hőelemekkel ellenőrizzük. A bemért mintát a hidrálócsőben elhelyezzük, és 10 ml./perce gázsebességgel a hidrálócsövet ellenáramban kiöblítjük. Ezután az áramlási sebességet a nyomásszabályzón 5 ml/percre állítjuk be, és a mintát nem világító gázlánggal 8-10 percen át a palládium katalizátorra egyenletes sebességgel rádesztilláljuk. Az égetés befejezése után az áramlási sebességet ismét 10 ml/percre állítjuk vissza és a hidrálócsövet 15 percen át kiöblítjük. Az öblítési periódus alatt a cső fűtését megismételjük. Magas halogén tartalmu vegyületeknél a pirolizist hirtelen végezzük el, hogy részben már a nikkelkontakt előtt ammóniumhalogenidek képződhessenek. Az ammónia termikus bomlása részlegesen már a nikkelkontakt fölött bekövetkezik. A haloidsavak az ammónia termikus bontásánál védőhatást fejtenek ki, és így az ammónia felesleg a kontakt kemence után is biztosítható.

Az égetés befejezése után a csapdában levő hidrogéngázt a csapda, valamint S_1 és S_2 csapok megfelelő átállításával széndioxiddal kiöblítjük. A széndioxiddal távozó hidrogéngázt egy másik azotométerben fogjuk fel, amely a készülékhez S_2 csapon keresztül csatlakozik. Az azotométerben az öblítés sebessége és a mikro-buborékok mérete ellenőrizhető. Az öblítés 4-5 percet vesz igénybe.

A csapda kiöblítése után a széndioxid áramlási irányát a mérő azotométer irányában megváltoztatjuk, és a csapda alól a hűtőfolyadékot elvesszük. Az áramlási sebességet úgy állítjuk be, hogy az azotométerben egy buborék két másodpercenként távozzék. Gyakorlatilag a buboréksebesség mérése a 10. sec.-ra eső buborékszámolással végezhető el. Az 1 buborék/2 sec. áramlási sebességet 30-34'-en át fenntartjuk, majd a buborékok méreteinek csökkenésével

a meghatározást a Dumas-féle nitrogénmeghatározáshoz hasonló módon fejezzük be. Ilyen áramlási sebesség mellett, 20-25 C° szobahőmérsékleten a csapdában levő víz 7-15' alatt távozik. Melegebb laboratóriumokban a csapdát átmenetileg vízfürdőben kell elhelyezni. Említett feltételek mellett legfeljebb 0,3 mg. víz határozható meg 16 cm-es báriumcianát tölteten. A beméréseket ennek megfelelően úgy kell megválasztani, hogy a hidrogénezésnél ennél több víz ne keletkezzék. Nagyobb oxigén tartalmu vegyületeknél ez a feltétel csak 1 mg.-nél kisebb bemérésekkel teljesíthető. 1 mg. alatti bemérések relatív mérési hibája már nagy, ezért a bemérések csökkentése helyett a vizmeghatározás módosítása válik szükségessé. Abban az esetben, ha a hidrogénezésnél 0.4-0.5 mg. víz képződése várható, a csapdát vízfürdőbe helyezzük és a csapda hőmérsékletét úgy állítjuk be, hogy a víz a csapdából 20-25' alatt távozzék. /20-22 C°-os vízfürdő/. E mellett az öblítés időtartamát 60-65'-re növeljük. Az 1 buborék/2 sec. áramlási sebességet 40-45'-en át tartjuk fenn, és az ezt követő 10-15' alatt az áramlási sebesség fokozatos növelésével a meghatározást befejezzük. Mivel a hidrogénezés és vizmeghatározás alternative elvégezhető, az elemzések időtartama a minták oxigéntartalmától függően 40-60' között változik.

Az elméleti részben utaltunk arra, hogy a cianátok hidrolízise autokatalitikus folyamat. A kezdetben képződő ammónia a további hidrolízisre gyorsítólag hat. Ezért a vizet a báriumcianát fölött lassu, egyenletes sebességgel célszerű átvezetni. Nagyobb áramlási sebességek alkalmazása nem vezet kielégítő eredményhez.

A $Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$ reakcióban a báriumhidroxid karbonáttá történő átalakulását 45'-nél rövidebb idő alatt biztosítani nem lehet. Az áramlási sebesség fokozása a mikrobuborékok téves felismeréséhez és alacsonyabb analízis eredményekhez vezethet. Az elemzések sikere elsősorban az előírt kísérleti időtartam betartásán mulik.

Az elemzési adatok I. táblázatban láthatók. A ter Meulen-féle oxigénmeghatározás hiányosságainak kiküszöbölésével, és érzékeny vizmeghatározás kidolgozásával a legkülönbözőbb szerves vegyületek oxigén tartalma igen nagy pontossággal meghatározható. A mérések hibahatára $\pm 0,2\%$.

A báriumcianamid hidrolíziséhez a hidrálócsőben 16 cm. báriumciána -midot helyeztünk el. A hidrolízis vizsgálatokat 320 C°-on 2 buborék/3 sec. áramlási sebesség mellett végeztük. A vizet nádcukor hidrogénezéséből nyerjük. A hidrolízis vizsgálatok eredményei a II. táblázatban láthatók.

$$\%O = \frac{V \cdot 2,1413 \cdot 100}{B}$$

$$V = \text{térfogat ml / p} = 1 \text{ atm. } t = 0 \text{ C}^\circ /$$

$$B = \text{bemérés mg-ban.}$$

I. Táblázat

Anyag	Bemérés mg	Térfogat ^x ml	% Oxigén		Eltérés % absz.
			Talált	Számított	
Benzoésav	0,999	0,243	26,04	26,20	- 0,16
	1,209	0,294	26,04	26,20	- 0,16
Szalicilsav	1,019	0,331	34,78	34,75	+ 0,03
	1,059	0,344	34,78	34,75	+ 0,03
Acetanilid	1,550	0,170	11,74	11,84	- 0,10
	1,943	0,214	11,79	11,84	- 0,05
Benzanilid	2,409	0,181	8,04	8,11	- 0,07
	2,537	0,193	8,14	8,11	+ 0,03
Fenacetin	1,234	0,206	17,87	17,86	+ 0,01
	1,503	0,252	17,95	17,86	+ 0,09
Benzil	1,422	0,202	15,21	15,22	- 0,01
	1,442	0,204	15,15	15,22	- 0,07
Cetilalkohol	3,128	0,193	6,60	6,60	0,00
	3,467	0,214	6,60	6,60	0,00
Mezitilkarbinol	1,721	0,171	10,64	10,65	- 0,01
	1,735	0,175	10,80	10,65	+ 0,15
m-nitroanilin	1,047	0,226	23,11	23,17	- 0,06
	1,047	0,228	23,31	23,17	+ 0,14
p-nitrobenzal- dehid	1,009	0,300	31,83	31,76	+ 0,07
	1,144	0,338	31,63	31,76	- 0,13
Rezorcín	1,099	0,298	29,03	29,06	- 0,03
	1,107	0,300	29,01	29,06	- 0,05
Nikotinsav	1,090	0,265	26,03	25,99	+ 0,04
	1,194	0,290	26,00	25,99	+ 0,01
Furán- α -karbon- sav	0,630	0,253	42,99	42,83	+ 0,16
	0,658	0,263	42,84	42,83	+ 0,01
Ftalsav	0,872	0,314	38,55	38,52	+ 0,03
	0,910	0,328	38,59	38,52	+ 0,07
Sacharóze	0,923	0,445	51,58	51,42	+ 0,16
	0,989	0,476	51,53	51,42	+ 0,09
Szulfanilsav	1,324	0,343	27,73	27,71	+ 0,02
	1,521	0,395	27,80	27,71	+ 0,09
N-metilnaftil amin-tolilsulfo- nát	2,978	0,286	10,28	10,24	+ 0,04
	3,012	0,293	10,41	10,24	+ 0,13
Dinitroklórben- zol	1,058	0,313	31,67	31,60	+ 0,07
	1,145	0,338	31,60	31,70	- 0,10
Tribromfenol	4,630	0,213	4,87	4,83	+ 0,04
	4,548	0,210	4,94	4,83	+ 0,11
p-bromacetofe- non	4,349	0,327	8,05	8,03	+ 0,02
	4,426	0,332	8,03	8,03	0,00
Bromtimolkék	2,158	0,258	12,64	12,81	- 0,17
	2,528	0,303	12,83	12,81	+ 0,02
Trimetil-o-oxi- aniliniumjodid	4,561	0,247	5,79	5,73	+ 0,06
	4,554	0,240	5,63	5,73	- 0,10

x; p = 1 atm., t = 0 C°

2. Táblázat

Bemérés nádcukor mg	Térfogat ^x ml	% Oxigén		Eltérés % absz.
		Talált	Számított	
0,908	0,218	51,41	51,42	- 0,01
0,895	0,214	51,20	51,42	- 0,22
0,974	0,236	51,77	51,42	+ 0,35
1,003	0,242	51,59	51,42	+ 0,17
0,956	0,228	51,16	51,42	- 0,26

x; p = 1 atm., t = 0 C°

Összefoglalás

A ter Meulen-féle hidrogénezés feltételeit elméleti és kísérleti vonatkozásban egyaránt sikerült tisztáznunk. Megállapítottuk, hogy a széndioxidgáz tökéletlen redukciója és a katalizátor "kifáradási jelensége" nem áll összefüggésben egymással. A tökéletlen konverzió okát a kiindulási gázösszetétel kedvezőtlen beállítására és a kisebb reakciósebességre, a "kifáradási jelenség" okát pedig a katalizátor vízmegekötő képességére lehet visszavezetni.

A katalitikus hidrogénezés körülményeinek tisztázásával gázvolumetrikus oxigénmeghatározást dolgoztunk ki. Az eddigi mikro beméréseket tovább csökkentettük. A hidrogénezés során képződő 0,3-0,5 mg víz meghatározásához báriumcianát és báriumcianamid hidrolízisével új mikroanalitikai eljárást vezettünk be. Nitrogéntartalmu vegyületek elemzésénél a pirolízis és a hidrogénezés alatt képződő ammóniát termikus bontás segítségével távolítottuk el. Halogén-tartalmu vegyületek elemzésénél a képződő hidrogén halogenideket ammóniumhalogenidek formájában kötöttük meg.

I r o d a l o m

1. H. ter Meulen, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas. 41, 509 /1922/
2. H. ter Meulen, Ibid 53, 118 /1934/
3. W.W. Russel, J.W. Fulton, Ind. Eng. Chem-Anal. Ed. 5, 384/1933/
4. P. Goodloe, J.C.W. Fraser, Ibid 9, 223 /1937/
5. R.N. Smith. I. Duffield, Anal. Chem. 28, 1161 /1956/
6. J. Lindner, W. Wirth. Ber, 70, 1025 /1937/
7. J. Unterzaucher, K. Bürger, Ibid 71, 429/1938/
8. M. Schütze, Z. Analyt. Chem. 118, 241 /1939/
9. J. Unterzaucher, Ber. 73, 391 /1940/
- 10, Mlinkó S., Szarvas T., Közlés alatt
11. P. Sabatier, J.-B. Senderens, Compt. rend. 134, 514 /1902/
12. B. Neumann, K. Jacob, Z. Elektroch. 30, 557 /1924/
13. H. Frank, C. Freitag, Ibid 38, 240 /1932/
14. V. Roessler, D.P. 139456 /1901/
15. O. Masson, I. Masson, Zeitschr, f. physik. Chemie 70, 290 /1910/
16. E.A. Werner, Chem. Soc. 103, 1010 /1913/
17. F.P. 695497 /1930/
18. Troost, Compt. rend. 67, 1345
19. K. Bürger, Mikrochim. Acta 310 /1957/
20. C.H. Kunsman, Science 65, 527 /1927/ J. Am. Soc. 50, 2110 /1928/
21. R.O.E. Davis, L.B. Olmstead, J. Ind. Eng. Chem. 12, 316 /1920/
22. K. Bürger, Chem. Fab. 13, 305 /1940/
23. Mlinkó S. Közlés alatt

Érkezett 1960. júl. 7.

GRAVIMETRIKUS HALOGÉNMEGHATÁROZÁS SZERVES VEGYÜLETEKBEN

Mlinkó Sándor

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

Szerves vegyületek halogén tartalmának meghatározásához a katalitikus hidrogénezés elvét elsőként 1928-ban ter Meulen használta fel /1/. A pirolizist és a hidrogénezést ammóniával telített hidrogénáramban nikkellal kontakt fölött végezte el, a képződő ammóniumhalogenideket pedig a hidrálócső üres részében fogta fel. Később Theilacker és Gessner /2/ az illó ammóniumhalogenid gőzök megkötésére a hidrálócsőben hevített báriumkarbonát töltetet helyeztek el. Halogénmeghatározáshoz a hidrálócső tartalmát titráló lombikba öblítették, majd a klorid és bromid meghatározását Volhard szerint titrimetrikan, a jodid meghatározását pedig gravimetrikan végezték el. A ter Meulen-féle félmikro eljárást 1940-ben Bürger mikrométerben is kidolgozta /3/. Az ammóniumhalogenid-ködök megkötésére használatos előző módszereket nem találta kielégítőnek, ezért felfogásukra egy külön abszorberben lug oldatot helyezett el. A kloridot - előző módszerekhez hasonlóan - Volhard szerint, a bromidot, és a jodidot pedig a Fajans - Kolthoff-féle adszorpciós indikátorral határozta meg.

Az ammóniatartalmu hidrogénáramban történő pirolizist a haloidsavak eltávolításához a gázvolumetrikus oxigénmeghatározásnál alkalmaztuk /4/. Az ammóniumhalogenideket a víz mellől a hidrálócsőben elhelyezett üveggyapot töltettel szűrtük ki. Az oxigénmeghatározással kapcsolatban felvetődött a lehetősége egy gravimetrikan halogénmeghatározás kidolgozásának. Ha ugyanis az üveggyapot töltetét nem a hidrálócsőben, hanem a hidrálócső után kapcsolt külön abszorberben helyezük el, és az ammóniumhalogenid-ködök továbbjutását a készülék csiszolatain biztosítani tudjuk, akkor az abszorber súlyszerinti mérésével a halogénmeghatározás elvégezhető. Ilyen irányu vizsgálataink a halogénmeghatározás kidolgozása mellett, annak igazolására is szolgáltak, hogy az ammóniumhalogenid-ködök képződése és szűrése kvantitativ megoldható, és így a hidrogénhalogenidek eltávolítása az oxigénmeghatározás körülményei mellett elvégezhető.

Az ammóniumhalogenid-ködök szűrésével, az ammóniumklorid, mint modellvegyület felhasználásával az irodalom részletesen foglalkozik /5,6,7/. A kísérleti adatok alapján megállapítható, hogy a ködök felfogásához használatos eddigi módszerek nem tekinthetők kielégítőnek. A ködök kvantitativ

megkötése szűrők nélkül nem oldható meg. A szüréshez tömör, nagyfelületű szűrők, így pl. vatta és üveggyapot a legalkalmasabbak. A víz a ködöket stabilizálni képes, ezért a nedves ködök nehezebben szűrhetők, mint a szárazak. A hidrogéngáz vizes ammónia oldattal való telítése helyett célszerűbb a piroliziseket száraz ammóniatartalmu hidrogéngázban elvégezni. Ezért eljárásunknál az ammóniafelvétel cseppfolyós ammóniával töltött csapdában történik. A hidrogénezéshez pedig tisztított - oxigénmentes - hidrogéngázt használunk fel, hogy ezzel a kontakt fölött nagyobb mennyiségű víz képződését elkerüljük.

Az a kérdés, hogy az ammóniumhalogenid-ködök képződéséhez vízgőz jelenléte szükséges-e vagy sem, az irodalomban nincs egyértelműen eldöntve. Kísérleteink azt mutatták, hogy az ammóniumhalogenidek képződése vízgőz távollétében is kvantitatív. Annak ellenére, hogy a hidrogénezést tisztított hidrogénáramban végeztük el, és ezzel a kontakt fölött a vízképződés lehetőségét kizártuk, az oxigéntartalmu és oxigénmentes vegyületek analizise egyaránt pontos elemzési adatokat szolgáltatott.

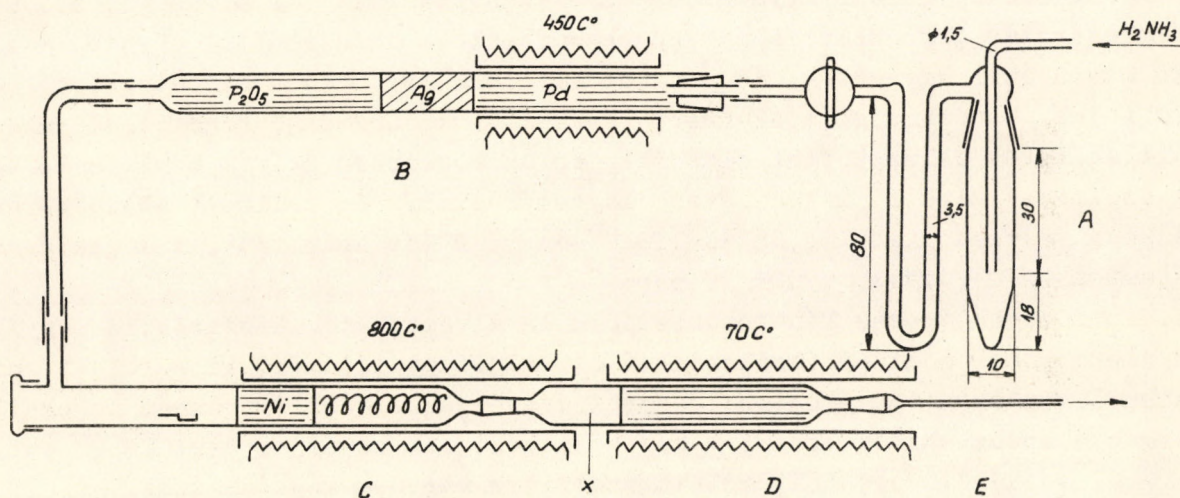
A meghatározás elvéből következik, hogy az abszorber súlynövekedése csak az ammóniumhalogenidek felvételéből származhat. Az ammóniumhalogenideket elsősorban az oxigéntartalmu vegyületek hidrogénezésénél képződő víz mellől kell elválasztani. Ehhez az abszorber hőmérsékleteket 70 C° -ra állítjuk be. Ezen a hőmérsékleten a vízgőz az ammónium-halogenid-ködöket koagulálja, és azok szürését megkönnyíti. 70 C° -on, már - az ammóniumhalogenidek közül leginkább bomlékony - ammónium-klorid tenziója sem számottevő. Az ammóniumhalogenidekből vízgőz és ammónia jelenlétében változó összetételben mólvegyületek nem képződnek, ammóniában nem oldódnak és azt adszorptíve sem kötik meg /8/. Az ammóniumklorid és az ammóniumbromid nem higroszkóposak, az ammóniumjodid pedig csak kismértékben higroszkópos /9/. 70 C° -on tökéletesen száraz, kémiaiilag tiszta állapotban képződnek, és így az abszorber súlyszerinti mérésével a halogéntartalom - az elméletileg számított faktorok segítségével - meghatározható.

Gravimetrikus halogénmeghatározásnál a piroliziseket úgy kell megvalósítani, hogy termikus bontás hatására csak szilárd és gázhalmazállapotú égéstermékek képződhessenek. Az elemi formában képződő szenet már a kontakt előtt el kell távolítani. Ellenkező esetben a kontakt felületén lerakódik és annak aktiváló képességét csökkenti, másrészt pedig a gázárammal az abszorpciós csőbe juthat, ahol megkötődik, és súlynövekedést okoz. Abban az esetben, ha a minták lebontása tökéletlen, a "krakk" - termékek, így pl. a magas forrponu desztillátumok az abszorpciós csőbe kerülnek, és annak alacsonyabb hőmérsékletén kondenzálnak. Jelenlétükben a víz egyrésze is megkötődhet, és az abszorber súlyszerinti mérésével a halogénmeghatározás nem végezhető el. Hasonló következményekkel járhat az elemi formában képződő és tökéletlenül redukálódott halogének bejutása az abszorpciós csőbe. Mindezeknek megakadályozására a kontakt hőmérsékletét úgy kellett megválasztanunk, hogy a halogének redukciója kvantitatíve bekövetkezzék, de ugyanakkor az ammónia termikus

bomlása a nikkelfölött még ne menjen végbe nagyobb sebességgel. Kísérleteink szerint 10 ml/p áramlási sebesség mellett 50-80 torr ammónia tenzió esetén 750 C°-on ez a feltétel teljesíthető.

KISÉRLETI RÉSZ

A meghatározás kivitelezéséhez az első ábrán látható készüléket alkalmaztuk. A hidráló és abszorpciós csöveket kvarcból készítettük. A hidrálócsőben 5 cm nikkeldrótot és 10 cm nikkelspirált /2 mm Ø/ helyeztünk el. A nikkeldrót szerepe kettős: Feladata egyrészt az, hogy a pirolízis alatt képződő elemi szénrézecsskéket a gázáramból kiszűrje, másrészt pedig, hogy kén-tartalmu vegyületek elemzésénél a képződő kénhidrogént szulfid formájában



1. ábra

A ammóniacsapda, B tisztítócső, C hidrálócső, D abszorpciós cső,
E kapilláris cső

megkösse. Az abszorber tisztított üvegyapot töltettel van ellátva és "x" jelnél utólag van összeforrasztva. Az abszorber a forrasztás helyén a kontakt kemence irányában egy 4 cm hosszú üres szakaszt tartalmaz, amely az égetésnél fele részben, a csiszolatpárral együtt a kontakt kemencén belül helyezkedik el. Az ammóniumhalogenid tulnyomó többségében ebben az üres térrészben válik le, és így az üvegyapot töltet az elemzések alatt nem tömitődik el. Az abszorber fűtésére egy üveghenger mentén ellenállás huzal van elhelyezve /16 V, 30 Ω, 15 Ω /m/. A hidrogéngáz kivezetésére az abszorberből, és ennek távollétében a hidrálócsőből E kapilláris szolgál. A tisztítócső összeállítása a megfelelő csőtöltetekkel és az ammóniacsapda méretei az ábrán láthatók.

A meghatározás kivitelezése:

A készüléket hidrogénáramban felfűtjük, időközben az ammónia-csapdát aceton-szénsavhó hűtőelegybe helyezzük és cseppfolyós ammóniával feltöltjük, majd a készüléken áthaladó hidrogénáramba bekapcsoljuk. A beméréseket úgy választjuk meg, hogy az abszorber súlynövekedése elemzésenként az 1-2 mg-ot elérje. A mintát platinacsónakban a hidrálócsőben elhelyezzük, és a hidrálócső levegő tartalmát 5-6 perc alatt kiöblítjük. Ezután az abszorbert a hidrálócsőhöz csatlakoztatjuk, és "x" jelű a kontakt kemencébe helyezzük. A piroliziseket hirtelen végezzük el, hogy részlegesen már a kontakt előtt ammóniumhalogenidek képződhessenek. A haloidsavak az ammónia termikus bontásánál védőhatást fejtenek ki, és így a rendszerben az ammónia felesleg a nikkel kontakt után is biztosítható. Égetés után a hidrálócsőben lerakódott ammóniumhalogenideket ismételt fűtéssel 10-15 perc alatt a hidrálócsőből kiöblítjük. Az öblítéshez 10 ml/p-nél kisebb gázsebesség nem használható fel, mert az ammóniumhalogenidek folyamatos visszaszublimálása nem akadályozható meg. A meghatározás befejezése előtt az abszorbert a csiszolattal együtt a kontakt kemencéből kivesszük, és a csiszolat lehülése után a hidrálócsőről eltávolítjuk. Méréshez az abszorbert száraz levegőáramban kondicionáljuk. A kapillárisokat csiszolattal elzárjuk, és az abszorber súlyát a mikroelemzésben szokásos mérési metodikával meghatározzuk. A telített abszorbereket időnként vízzel kiöblítjük és 120 C°-on 1-2^h-át szárítjuk. A meghatározás időtartama a méréssel együtt 30 perc.

A meghatározás kén jelenlétében is elvégezhető. Kéntartalmu vegyületek elemzésénél a hidrálócsőben levő nikkeldrótot időnként kicseréljük, hogy a nikkel kontaktot az elhasználódástól megvédjük. A kénhidrogéngáz az esetleges megjelenése abszorberben, a meghatározást nem zavarja, mert 70 C°-on ammóniából és kénhidrogénből ammóniumszulfidok már nem képződhetnek.

Ammóniumjodid tartalmu abszorberekben fény és oxigén hatására hosszabb állás után elemi jód válik szabaddá. Elemzések alatt a jód egyrésze a gázárammal együtt az abszorberből kiszublimál, ami az abszorber súlycsökkenéséhez vezet. Ennek elkerülésére az ammóniumjodid tartalmu abszorbereket az elemzések befejezése után minden esetben kiöblítjük, és a további vizsgálatokhoz csak üres, szárított abszorbereket használunk fel.

Az elemzési adatok az 1. táblázatban láthatók. Az elemzések hibahatára $\pm 0,2 \%$.

$$\% \text{ Cl, Br, J} = \frac{A \cdot F \cdot 100}{B}$$

$$A = \text{NH}_4 - \text{Cl, - Br, - J mg-ban}$$

$$F = \text{Faktor} / F_{\text{Cl}} = 0,66281; F_{\text{Br}} = 0,81585; F_{\text{I}} = 0,87554/$$

$$B = \text{Bemérés mg-ban.}$$

I. táblázat

Anyag	Bemérés mg	% Cl, Br, J		Eltérés % absz.
		Talált	Számított	
Dinitroklór- benzol	6,268 6,238	17,46 17,37	17,51 17,51	- 0,05 - 0,14
N-klórsuccin- imid	4,625 4,381	26,50 26,71	26,55 26,55	- 0,05 + 0,16
p-klóranilin	3,395 3,717	27,64 27,93	27,79 27,79	- 0,15 + 0,14
1-benzolazo-2- p-klór-fenilnaf- tilamin	6,983 6,098	9,85 9,74	9,90 9,90	- 0,05 - 0,16
p-brómanilin	3,235 3,052	46,48 46,56	46,45 46,45	+ 0,03 + 0,11
Tribrómfenol	2,512 2,349	72,18 72,69	72,47 72,47	- 0,29 + 0,22
Tribrómbenzil- azid	2,451 2,864	64,97 64,92	64,82 64,82	+ 0,15 + 0,10
Brómtymolkék	4,546 4,320	25,64 25,43	25,60 25,60	+ 0,04 - 0,17
Brómfenolkék	3,640 3,710	47,78 47,82	47,71 47,71	+ 0,07 + 0,11
p-jódanilin	3,372 3,351	57,75 57,73	57,95 57,95	- 0,20 - 0,22

A módszer előnyeként kell megemlítenünk, hogy az elemzések gyors eljárásnak tekinthetők. A meghatározás klór, bróm, és jód esetében azonos módon elvégezhető. Pontos és jól reprodukálható elemzési adatokat szolgáltat, és olyan esetekben is kielégítő eredményhez vezet, amikor pl. a meghatározás Schöniger-metodikával nem végezhető el.

ÖSSZEFOGLALÁS

Gravimetrikus halogénmeghatározást dolgoztunk ki szerves vegyületek elemzéséhez. A pirolizist és a hidrogénezést ammóniatartalmú hierogéngázban, végeztük el, a képződő ammóniumhalogenideket pedig a hidrálósó után kapcsolt abszorberben fogtuk fel. Az abszorber mérésével az elemzések elvégezhetők. Az elemzéseket kén egyidejű jelenléte nem zavarja.

I r o d a l o m

1. H. ter Meulen, Rec. Trav.chim.Pays-Bas. 47, 698 /1928/
2. W. Theilacker, E. Gessner, Ang.Chem. 51, 892 /1938/
3. K.Bürger, Chem. Fab. 13, 218 /1940/
4. Mlinkó S., MTA KKKI Közleményei, Közlés alatt
5. H.Remy, Z. anorg. Chem. 39, 149 /1926/
6. H.Remy, H. Finner, Z.anorg.allg. Chem. 159, 241 /1927/
7. H.Remy, K. Holthusen, Koll.Zeitschr, 67, 167 /1934/
8. R.O.E.Davis, J. Am.Soc, 43, 1576 /1921/
9. C.J.Peddle, J.Chem. Soc. 105, 1029 /1914/

Érkezett: 1960. jul.7.

Magkémiai Osztály Közleményei

Vezető: Lengyel Tamás

A kémiai tudományok kandidátusa

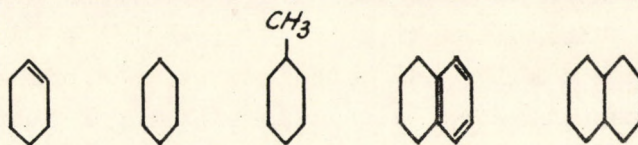
HIDROAROMÁS VEGYÜLETEK DEHIDROGÉNEZÉSÉNEK KINETIKÁJA

III. Különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezési
sebességének összehasonlítása

Tétényi Pál, Schächter Klára

A dehidrogénezési reakció kinetikájának összehasonlítása különböző ciklikus szénhidrogének esetében értékes felvilágosításokat adhat a reakció mechanizmusára nézve. Ilyen munkák az irodalomban nem találhatók kielégítő mértékben. Csupán Balandin és Iszaguljancz munkája /1/ ismeretes, akik ciklohexán és dekalin dehidrogénezésének sebességét hasonlították össze hordozós nikkel katalizátor esetében.

Jelen munka során a következő vegyületek dehidrogénezésének kinetikáját vizsgáltuk:



A kapott eredmények segítségével következtetések vonhatók le a dehidrogénezési reakció lefolyásának módjára, a szénhidrogének adszorpciójának orientációjára nézve.

KISÉRLETI RÉSZ

A kinetikai vizsgálatokat előző közleményben /2/ ismertetett áramló rendszerű reaktorban végeztük. Egy kinetikai mérés 12 percig tartott, a mérés első 6 percében beállt a stacionárius állapot, amit a hőmérséklet állandósulása mutatott; a tulajdonképpeni mérés a második 6 perces időközben történt, a percenként képződő gáz mennyiségét mértük buborékos áramlásmérő segítségével.

Az alkalmazott fémnikkal katalizátor előállítás a korábban leírt módon /2/ történt. A bemért katalizátor mennyisége az összes mérés esetében 1 g volt. Két mérés között a katalizátort hidrogén-áramban regeneráltuk körülbelül 75 percig.

A reakció szelektív lefutásának ellenőrzése végett minden egyes anyag esetében a maximális hőfokon /315-335 C°/ - amely legjobban kedvez a különböző krakkfolyamatoknak - keletkező gáztermékről kromatogramm készült. A felvett kromatogramok arra engednek következtetni, hogy a keletkező gáz tiszta hidrogén. Csupán metilciklohexán és ciklohexán esetében keletkezett jelentéktelen mennyiségű metán /1 %-nál kevesebb/. Ez azt bizonyítja, hogy mind az öt vizsgált szénhidrogén esetében a dehidrogénezés szelektíven játszódik le.

Vizsgálataink elsődleges célja a különböző szénhidrogének dehidrogénezési sebességének /W/ összehasonlítása volt. Az összehasonlítás szempontjából legcélszerűbbnek az mutatkozott, hogy minden anyag dehidrogénezési sebességét friss mintán mérjük. A minták aktivitásában jelentkező különbségek miatt a reakciósebességek összehasonlítását úgy végeztük, hogy a friss mintán a vizsgálandó anyag dehidrogénezési sebességének meghatározása után meghatároztuk a ciklohexán dehidrogénezési sebességét is. Így az adott mintán meghatározott dehidrogénezési sebességet extrapolálni tudtuk egy aktivitási szintre. A hőmérsékleti különbségeket a reakció hőmérsékleti koefficiensének /l. alább/ segítségével korrigáltuk. Az egyes katalizátorminták különböző aktivitásának, valamint a hőmérsékleti ingadozásoknak megfelelő korrekciók figyelembevételével számítottuk ki a W - értékekből a W_{korr} -értékeket, amelyek alapul szolgáltak a különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezési sebességének összehasonlítására. A reakció-sebességek összehasonlítására vo-

1. Táblázat

A különböző szénhidrogének dehidrogénezési sebességének összehasonlítása

Minta N°	Szénhidrogén	t C°	W ml/perc	W_{korr} ml/perc /319 C°/
1	dekalin	319	0,40	0,40
1	ciklohexán	319	1,23	1,23
1	ciklohexén	319	5,90	5,90
2	metilciklohexán	315	1,21	1,11
2	ciklohexán	315	1,33	1,23
3	tetralin	320	5,80	7,62
3	ciklohexán	320	0,92	1,23

dehidrogénezési reakciók hőmérsékleti koefficienseit /Q/, a

$$W = W_0 \exp \frac{-Q}{RT} \quad /1/$$

egyenlet segítségével, a reakciósebesség különböző hőmérsékleten meghatározott értékeiből. Előbbi adatok /2/ mutatják, hogy az ily módon meghatározott hőmérsékleti koefficiens és az aktiválási energia értéke között kb. 25 %-os az eltérés. A meghatározásra vonatkozó adatokat a 2. táblázat tünteti fel.

2. táblázat

a/ Ciklohexán dehidrogénezés hőmérsékleti koefficiense fémnikkel katalizátoron^x

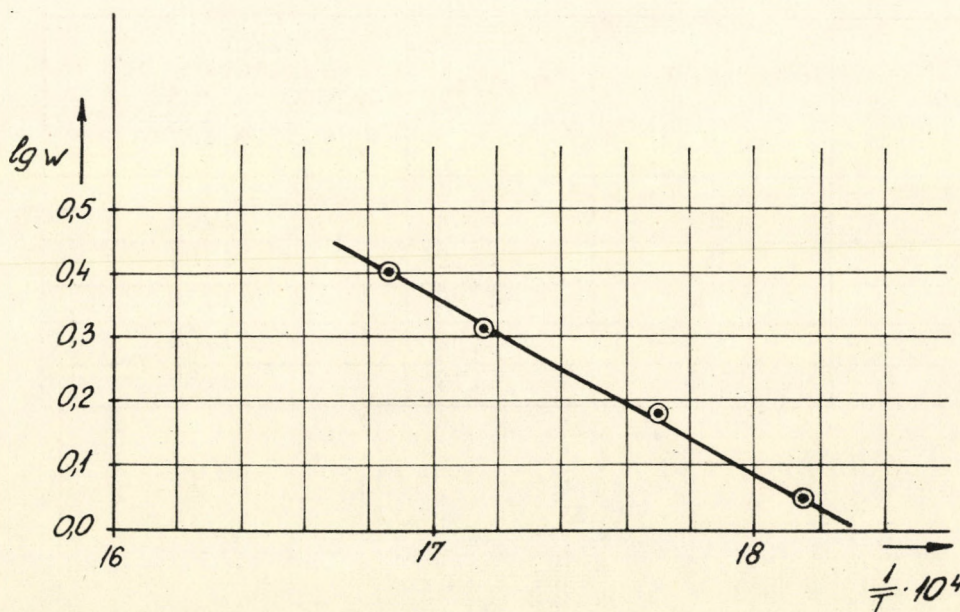
$v_1 = 11,7$ ml/p. Katalizátor mennyisége 1 g.

$Q = 12,4$ kcal/mól $W_0 = 9,61 \cdot 10^4$

Mérés száma	t C°	W ml/p	W ml/p számított Q=12,4 kcal/mól, W ₀ = 9,61.10 ⁴
1	278	1,13	1,14
2	293	1,56	1,55
3	310	2,10	2,13
4	320	2,57	2,56

A 2/a. táblázat adatait a /2/ közleményben már közöltük, itt az összehasonlítás teljessége végett szerepelnek.

A reakciósebesség függése a hőmérséklettől jól leírható az [1] egyenlettel, mint azt az 1. ábra mutatja.



1/a. ábra

1. A különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezésének hőmérsékleti koefficiense: a/ciklohexán

2/b. Táblázat

Metilciklohexán dehidrogénezés hőmérsékleti koeficiense fém-
nikkel katalizátoron.

$v_1 = 41,3$ ml/p. Katalizátor mennyisége 1 g.

Mérés száma	t °C	W ml/p	W ml/p számitott Q=113000 kal/mól, W ₀ =1,94.10 ⁴
2	282	0,73	0,68
7	283	0,63	0,70
3	292	0,83	0,82
1	300	1,07	0,94
5	307	0,99	0,94
8	315	1,21	1,21
4	316	1,25	1,23
6	328	1,38	1,49

2/c. Táblázat

Ciklohexén dehidrogénezés hőmérsékleti koeficiense fém-
nikkel katalizátoron

$v_1 = 41,3$ ml/p.

Katalizátor mennyisége 1 g

Q = 7800 cal/mól

W₀ = 1,28.10³

Mérés száma	t °C	W ml/p	W ml/p számitott /Q=7800 cal/mól W ₀ = 1,28.10 ³
3	281	1.04	1.07
4	291	1,32	1,21
1	302	1,38	1,38
5	314	1,52	1,58
2	328	1,79	1,85

2/d. Táblázat

Tetralin dehidrogénezés hőmérsékleti koefficiense fémnikkel katalizátoron

$$v_1 = 24,2 \text{ ml/p} \quad \text{Katalizátor mennyisége } 1 \text{ g}$$

$$Q = 16,5 \text{ kcal/mól} \quad W_0 = 8,12 \cdot 10^6$$

Mérés száma	t C°	W ml/p	W ml/p számított /Q = 16,5 kcal/mól, W ₀ = 8,12 · 10 ⁶
2	272	1,91	2,01
4	275	2,27	2,16
6	284	2,67	2,72
3	298	3,57	3,85
5	311	5,30	5,09
1	315	6,10	5,69

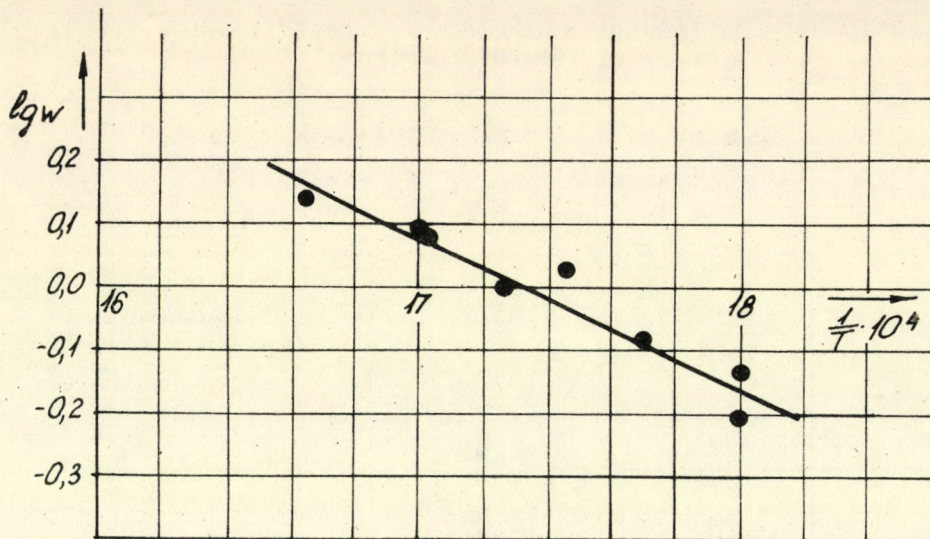
2/e. Táblázat

Dekalin dehidrogénezés hőmérsékleti koefficiense fémnikkel katalizátoron

$$v_1 = 26,44 \text{ ml/p} \quad \text{Katalizátor mennyisége } 1 \text{ g}$$

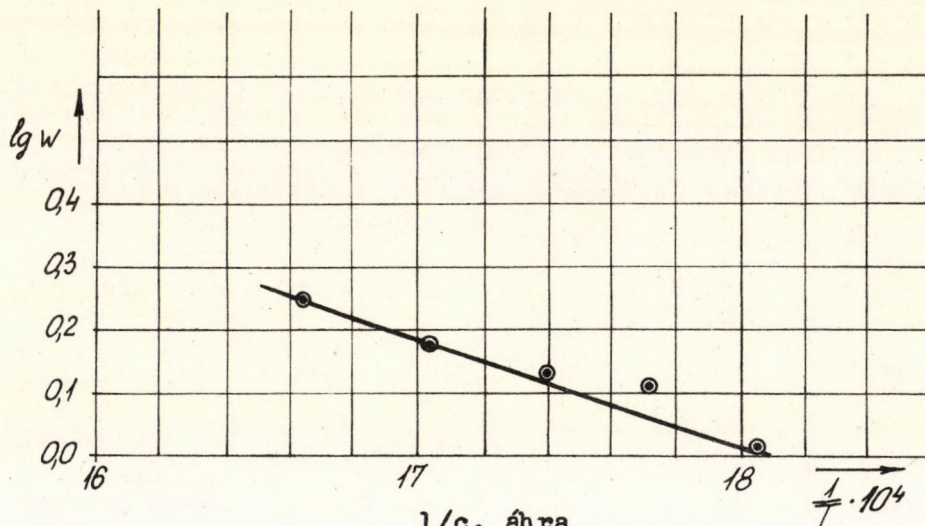
$$Q = 24200 \text{ cal/mól} \quad W_0 = 5,57 \cdot 10^8$$

Mérés száma	t C°	W ml/p	W ml/p számított /Q = 24200 cal/mól W ₀ = 5,57 · 10 ⁸
2	290	0,24	0,22
6	291	0,22	0,23
4	300	0,30	0,32
5	310	0,42	0,46
3	320	0,64	0,65
1	327	0,90	0,84



1/b. ábra

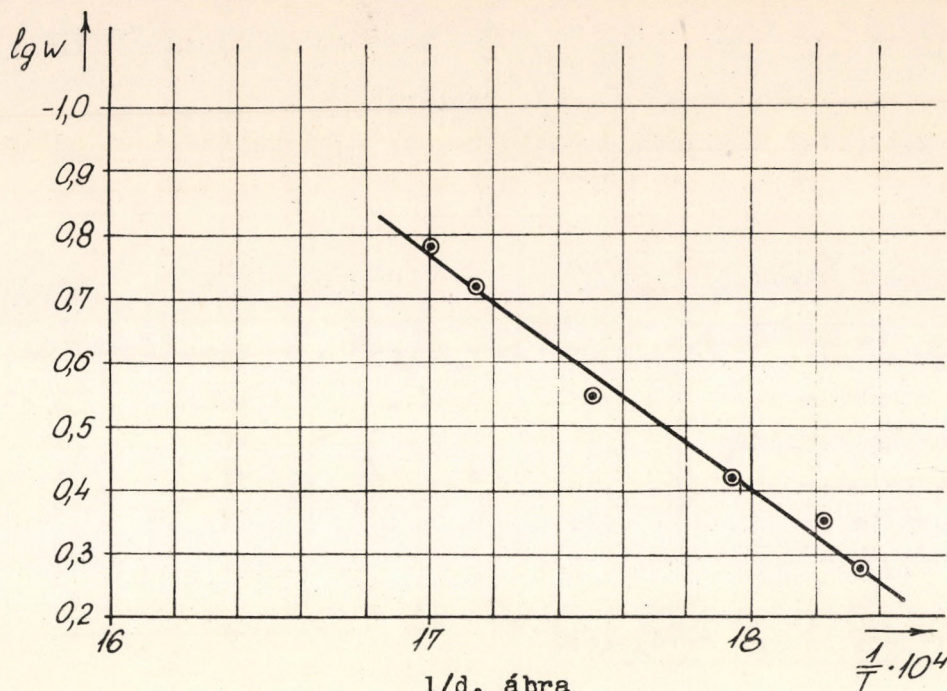
1. A különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezésének hőmérsékleti koefficiense: b/ metilciklohexán



1/c. ábra

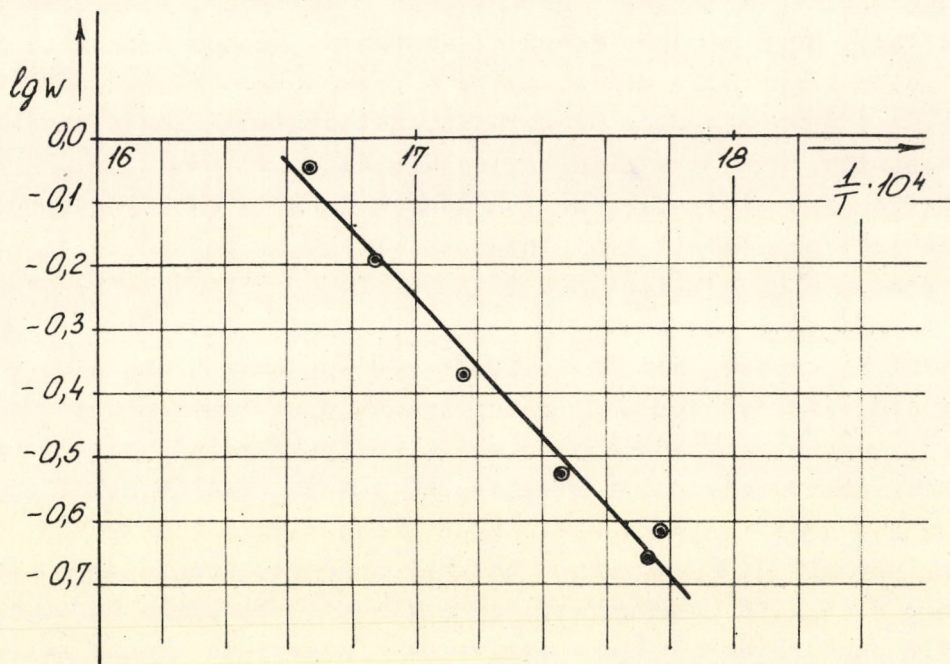
1. A különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezésének hőmérsékleti koefficiense: c/ ciklohexán

Fentebb utaltunk arra, hogy a különböző anyagok dehidrogénezése esetében a betáplálási sebesség azonos volt. Ez lehetővé tette az időegység alatt elreagált kiinduló anyagok mennyiségének elfogadását összehasonlítási alapon a reakciósebesség számára. A 3. táblázat összefoglalóan tünteti fel a különböző anyagok dehidrogénezésére vonatkozó W , W_0 , $\lg W_0$ és Q értékeket.



1/d. ábra

1. A különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezésének hőmérsékleti együtthatója: d/ tetralin



1/e. ábra

1. A különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezésének hőmérsékleti együtthatója: e/ dekalin

3. Táblázat

A különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezését jellemző kinetikai állandók

Reagáló anyag	W_{korr} ml/p	W_0	$\lg W_0$	Q cal/mól
Ciklohexén	5,90	$4,48 \cdot 10^3$	3,650	7800
Ciklohexán	1,23	$3,90 \cdot 10^4$	4,660	12400
Metilciklohexán	1,11	$1,92 \cdot 10^4$	4,282	11300
Tetralin	7,62	$9,16 \cdot 10^6$	6,963	16500
Dekalin	0,40	$3,49 \cdot 10^8$	8,542	24200

A kísérleti eredmények értékelése

Az 1. és 3. táblázat adataiból látható, hogy a ciklohexán és metilciklohexán esetében a hőmérsékleti koeficiens és az időegység alatt elreagált anyagmennyiség a mérések hibahatárán belül közel azonosnak tekinthető. Ez arra mutat, hogy mindkét vegyület esetében azonos a reakció indexe /3/, vagyis a molekulának az a része, amely a reakcióban közvetlenül vesz részt, adszorbeálódva a katalizátor felületén. Kétségtelenül tehát mindkét vegyület azonosan orientálódik a katalizátor felületén.

Ciklohexén, tetralin, ciklohexán és dekalin dehidrogénezése esetén a sebességek és hőmérsékleti koeficiens értéke különböző volt. Ezen különbségekből bizonyos következtetések vonhatók le a reakció lefolyásának módjára nézve.

Mint ismeretes, nem bizonyított kérdés, hogy a ciklikus szénhidrogének dehidrogénezése esetén mely részfolyamat a sebességmeghatározó: a felületi reakció, vagy a reakciókomponensek valamelyikének adszorpciója. Az ismert adatokból kitűnik, hogy a reakció termékek egyikének adszorpciója sem jöhet számításba, mint sebességmeghatározó részfolyamat. Amennyiben ugyanis az aromatikus szénhidrogén adszorpciójának sebessége határozná meg a reakció sebességét, úgy ciklohexán és ciklohexén, ill. dekalin és tetralin dehidrogénezésének aktiválási energiája azonos kellene legyen. Ha a hidrogén adszorpció lenne a sebességmeghatározó, akkor az összes ciklikus szénhidrogén dehidrogénezésének azonos lenne az aktiválási energiája. A reakció aktiválási energiája azonban a különböző ciklikus szénhidrogének dehidrogénezése esetében különböző, mint azt a hőmérsékleti koeficiens értékében fellépő rendkívül jelentős különbségek bizonyítják.

Felvetődik az a kérdés, mi okozhatja az aktiválási energia igen jelentős változásait a különböző szénhidrogének dehidrogénezése esetében. E kérdésre végleges választ nyilvánvalóan csak a reakció-mechanizmus részleteinek tisztázása tehet lehetővé. Jelenlegi ismereteink szerint a ciklikus szénhidrogének katalitikus dehidrogénezése kétféleképpen mehet végbe: lap és él szerinti orientációval /3/. Már régebben megállapítást nyert, /3-4/, hogy fémkatalizátorok esetében a ciklikus szénhidrogének lapjukkal, oxidokon pedig élükkel orientálódnak. Jelen eredmények is a lap szerint történő orientáció esetén ugyanis jelentős különbségek nem léphetnek fel ciklohexán és dekalin ill. ciklohexén és tetralin dehidrogénezésének sebessége és aktiválási energiája között, hiszen mindkét esetben lényegében azonos rendszerben elhelyezkedő $-CH_2 - CH_2 -$ csoportok folyamatos dehidrogéneződése játszódik le.

Az egyszerű és kondenzált gyűrűk dehidrogénezésénél jelentkező mintegy 100 %-os eltérést a hőmérsékleti koefficiens értékében geometriai okokkal magyarázhatjuk. Nyilvánvaló ugyanis, hogy lap szerinti orientáció esetében a kondenzált gyűrű helyigénye nagyobb, mint az egy gyűrűből álló ciklikus szénhidrogén helyigénye. Ennek következtében az egy-gyűrűs vegyület dehidrogénezése geometriailag, - következésképpen energetikailag is - kitüntetettebb helyeken, néhány atom alkotta kis lapokon is végbe tud menni, ellentétben a kondenzált gyűrű esetével, amelynek dehidrogénezése csak nagyobb területű, nyilvánvalóan kevésbé kitüntetett, kisebb felületi energiával rendelkező felületrészekon játszódik le. Ezen kisebb aktivitású helyeken pedig a reakció nagyobb aktiválási energiát igényel. Már előbb megállapítást nyert /5/, hogy katalizátorunknak erősen heterogén a felülete, ami szintén alátámasztja az adott magyarázat helyességét.

A szimpla és kondenzált gyűrűk dehidrogénezési hőmérséklet koefficiensének különbsége mellett ugyancsak feltűnő a ciklohexén és ciklohexán, illetve tetralin és dekalin között a dehidrogénezés hőmérsékleti koefficiensében jelentkező különbség. E különbség oka az lehet, hogy az első hidrogénmolekula leszakadása nagyobb aktiválási energiát igényel, mint a további hidrogénmolekulák leválása, tehát az első molekula leválása a sebességmeghatározó folyamat. E feltételezés helyességét valószínűsíti az a körülmény, hogy a $C = C$ kötéssel konjugált $C-H$ kötés energiája, jelentősen eltér a $C-C$ kötéssel konjugált $C-H$ kötés energiájától: ($[n - C_3H_7] - H$ esetében $Q_{CH} = 95$ kcal; $[CH_2 = CH - CH_2] - H$ esetében $Q_{CH} = 77$ kcal /6/.)

A $C-H$ kötésenergiájának csökkenése nyilvánvalóan a dehidrogénezési folyamat energiagátjának csökkenését eredményezi. Ugyanakkor lehetséges, bár talán kevésbé valószínű egy olyan magyarázat, hogy az összes hidrogénatom egy időpillanatban szakad le a szénhidrogén vázról. Ebben az esetben a reakció aktiválási energiája arányos lenne a gyűrűről leszakadó hidrogénmolekulák számával, hiszen minden leváló hidrogénatom egy $C-H$ kötésenergia értékével arányos értékkel növelné a reakció energiagátját. Jelen eredmények azonban nem tesznek lehetővé valamiféle döntést ebben a vonatkozásban a két lehetséges elképzelés között.

A reakciósebesség értékeinél hasonló jelenséget tapasztalunk, mint a hőmérsékleti koefficiensek értékváltozásainál. A ciklohexén ill. tetralin dehidrogénezési sebessége jelentősen felülmúlja a ciklohexánét ill. a dekalinét. A ciklohexán dehidrogénezésének sebessége pedig körülbelül háromszor nagyobb mint a dekaliné. Említésre méltó azonban, hogy a dehidrogénezés sebessége tetralin esetében nem kisebb, hanem valamivel nagyobb, mint ciklohexén esetében. Ez annak következménye, hogy az /1/ egyenlet W_0 - értéke, a frekvencia-tényező, tetralin esetében viszonylag igen nagy. E jelenség magyarázata még további vizsgálatokat tesz szükségessé, főleg a kvantitatív következtetésre inkább alkalmas aktiválási energia és sebességi állandó értékek meghatározását.

A kromatográfiás analizisek elvégzéséért köszönetünket fejezzük ki Engelhardt Józsefnek és Sztastyik Ilonának.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerzők vizsgálták ciklohexán, ciklohexén, metilciklohexán, tetralin és dekalin dehidrogénezését fémnikkel katalizátoron. A kapott eredmények alapján megállapították, hogy a reakciótermékek deszorpciója nem jöhet számításba, mint a dehidrogénezési reakció sebességét meghatározó részfolyamat. Magyarázatot adnak az egyes szénhidrogének dehidrogénezésében mutatkozó különbségek okaira nézve.

I r o d a l o m

1. Balandin A. Iszaguljancz G. Dokl. Ak. Nauk. SzSzsZR. 64, 207. /1949/.
2. Tétényi P., Babernics L., Pethő Á. Acta Chim. /nyomás alatt/.
3. Balandin A. Adv. in Catalysis 10, 96 /1958/
4. Balandin A. Zs. Phys. Chem. 2, 292 /1929/.
5. Tétényi P., Király J., Babernics L. Acta Chim /nyomás alatt/.
6. Szwarc Chem. Rev. 47, 75 /1950/.

Érkezett: 1960. augusztus 16.

HIG RADIOAKTIV OLDATOK DEKONTAMINÁLÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI IONCSERÉLŐ MÜGYANTÁVAL

Lengyel Tamás és Jász Árpád

A radioaktív izotópok felhasználásának úteme a laboratóriumi és ipari alkalmazás, valamint az atomreaktorok üzemvitele terén évről-évre állandó emelkedést mutat, ami a radioaktív hulladék-anyagok elválasztásának, dúsításának és eltávolításának korszerű megoldását teszi szükségessé. Ezek a műveletek a szokásos kémiai és fizikai módszerekkel általában nem, vagy csak rossz hatásokkal valósíthatók meg.

A radioaktív hulladékokkal szennyezett vizes oldatok dekontaminálásának ioncserélő mügyantával való lefolytatásának lehetőségét az illető rendszerre érvényes elkülönítési tényező, RF értéke határozza meg.

Az elkülönítési tényező tulajdonképpen a preferált ion kiindulási és egyensúlyi koncentrációjának hányadosa, azaz

$$RF = \frac{c_A^0}{c_A} \quad \dots /1/$$

Az alábbiakban az elkülönítési tényezőnek néhány egyértékű biner kationrendszerben való meghatározásával kapcsolatos vizsgálatainkról számolunk be.

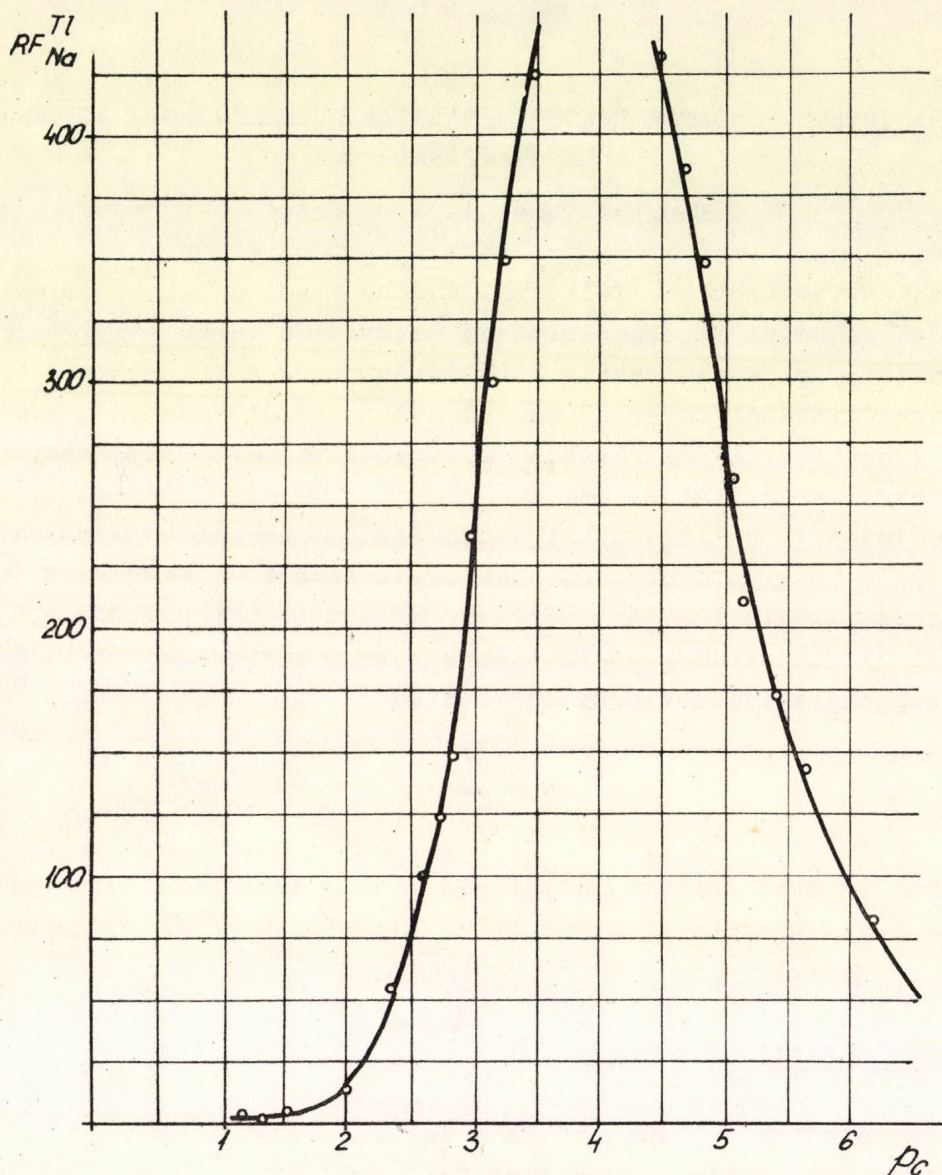
Kísérleti körülmények

A vizsgálatokhoz Dowex 50 WX 8 jelű, erősen savas, szulfonált polisztirol típusu mügyantát használtunk fel, mert ezt a gyantát világviszonylatban elterjedten alkalmazzák, ugyanakkor állandó összetételben áll rendelkezésre és igen jók a fizikai jellemzői.

Valamennyi kísérlethez Merck gyártmányú p.a. tisztaságú vegyszert /minden esetben nitrát só/, valamint háromszor desztillált, $2 \cdot 10^{-6}$ mho/cm fajlagos vezetőképességű vizet használtunk fel. A kísérleti körülmények egyéb vonatkozásban megegyeznek az egyensúlyi mérések lefolytatásánál alkalmazottakkal /1/, azzal a különbséggel, hogy az RF méréseknél az oldószerfázis összionkoncentrációját módszeresen változtattuk 10^{-1} és 10^{-7} molaritás között.

Mérési eredmények

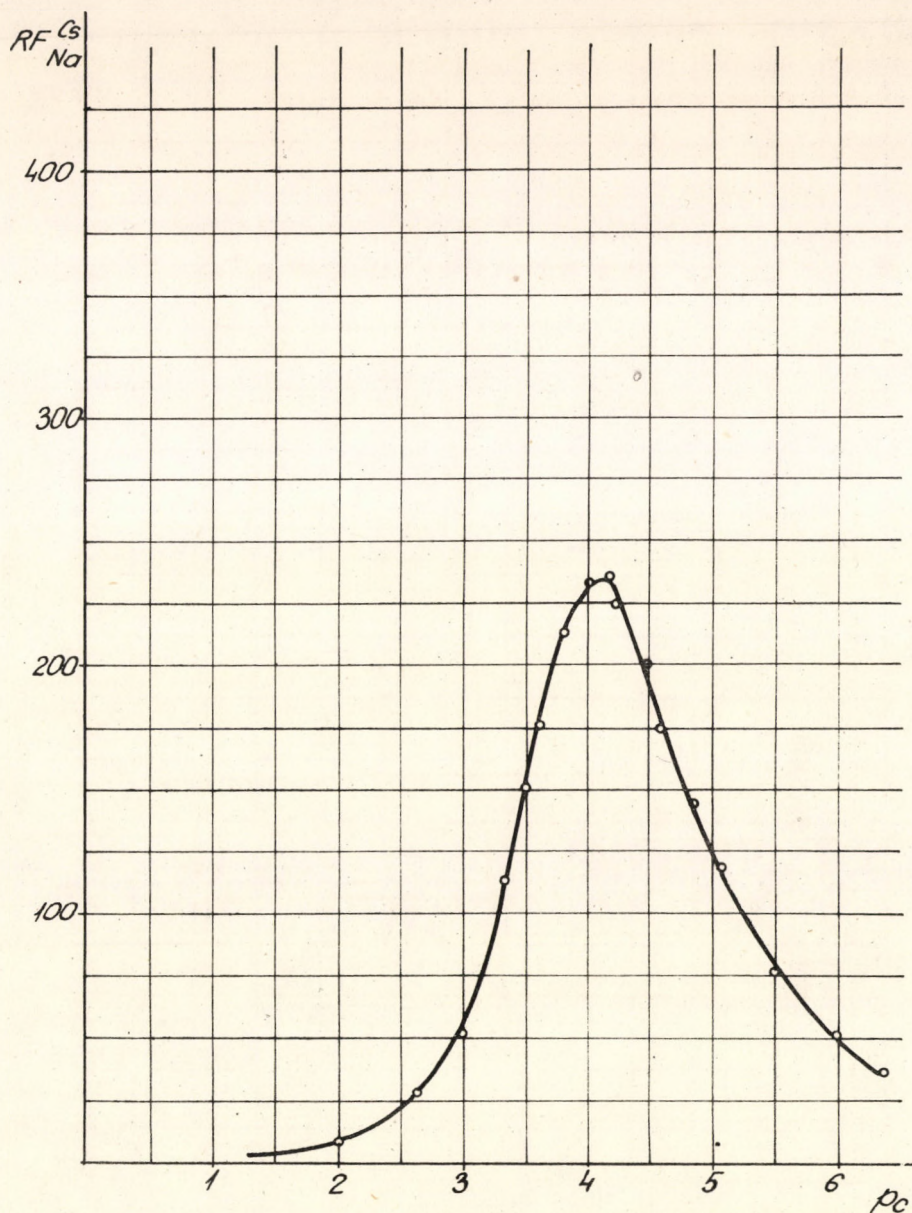
A mérési eredményeket az 1., 2. és 3. ábrán tüntettük fel: az ábrázolásnál az ionkoncentrációt a mólkoncentráció negatív logaritmusaként $/p_c/$ vettük fel.



1. ábra

Az elkülönítési tényező változása az ionkoncentrációval a Tl-Na rendszerben

Az ábrákból kitűnik, hogy a Tl-Na és a Cs-Na esetében RF értéke elég tetemes és a jelentkező maximum igen éles. Az Ag-Na rendszer esetében a görbe lefutása kevésbé meredek.



2. ábra

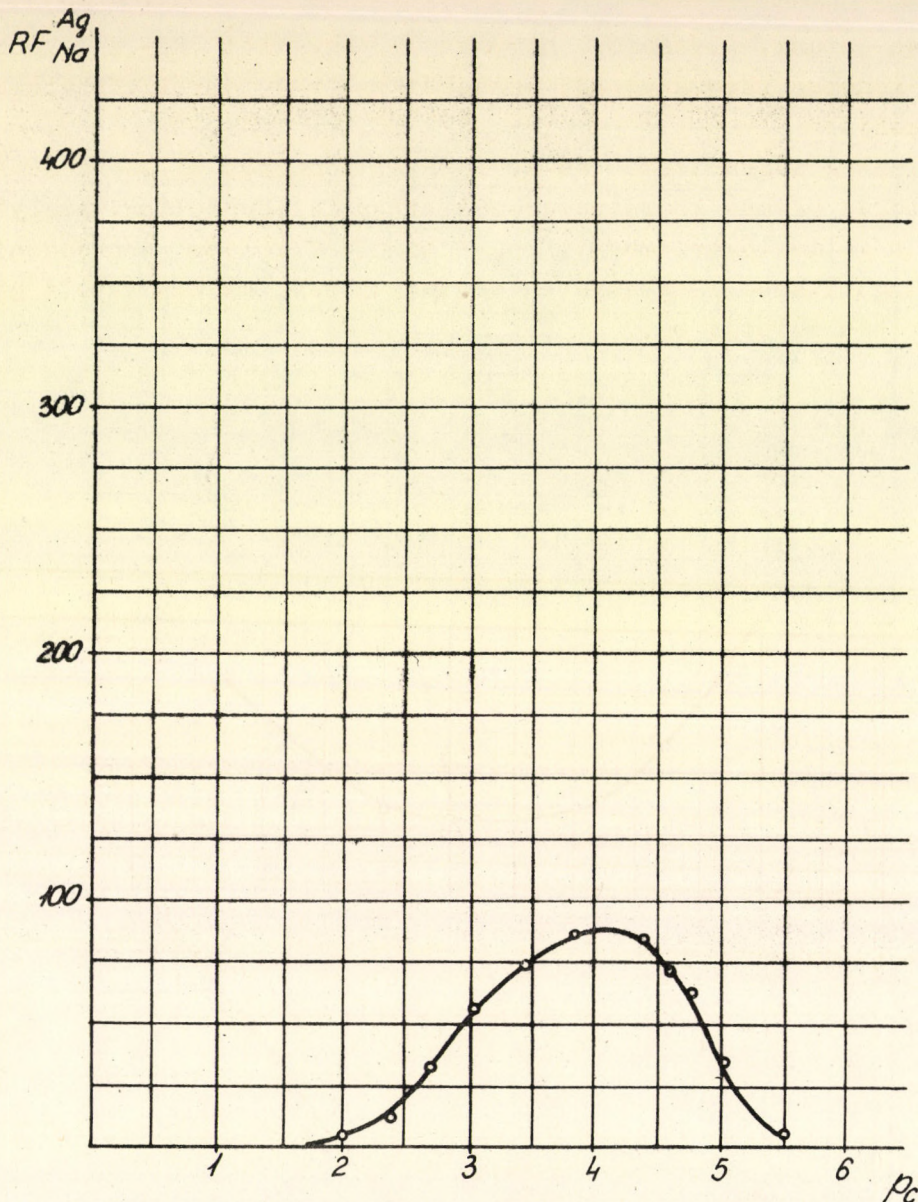
Az elkülönítési tényező változása az ionkoncentrációval a Cs-Na rendszerben

A maximumok jelentkezése elméletileg nem indokolható. Ha ugyanis tekintetbe vesszük, hogy

$$RF = \frac{c_A^0}{c_A} = 1 + K_B^A \left(\frac{1 - y_A}{y_A} \right) \quad \dots/2/$$

és hogy a kiindulási oldatban tiszta A komponens van jelen, akkor az egyszerű anyagmérleg a következőképpen írható fel:

$$V(c_A^0 - c_A) = V(c - c_A) = m y_A \quad \dots/3/$$



3. ábra

Az elkülönítési tényező változása az ionkoncentrációval az Ag-Na rendszerben

/2/ és /3/ összevetéséből, és $\frac{c}{m} = q$ jelölést bevezetve kapjuk, hogy

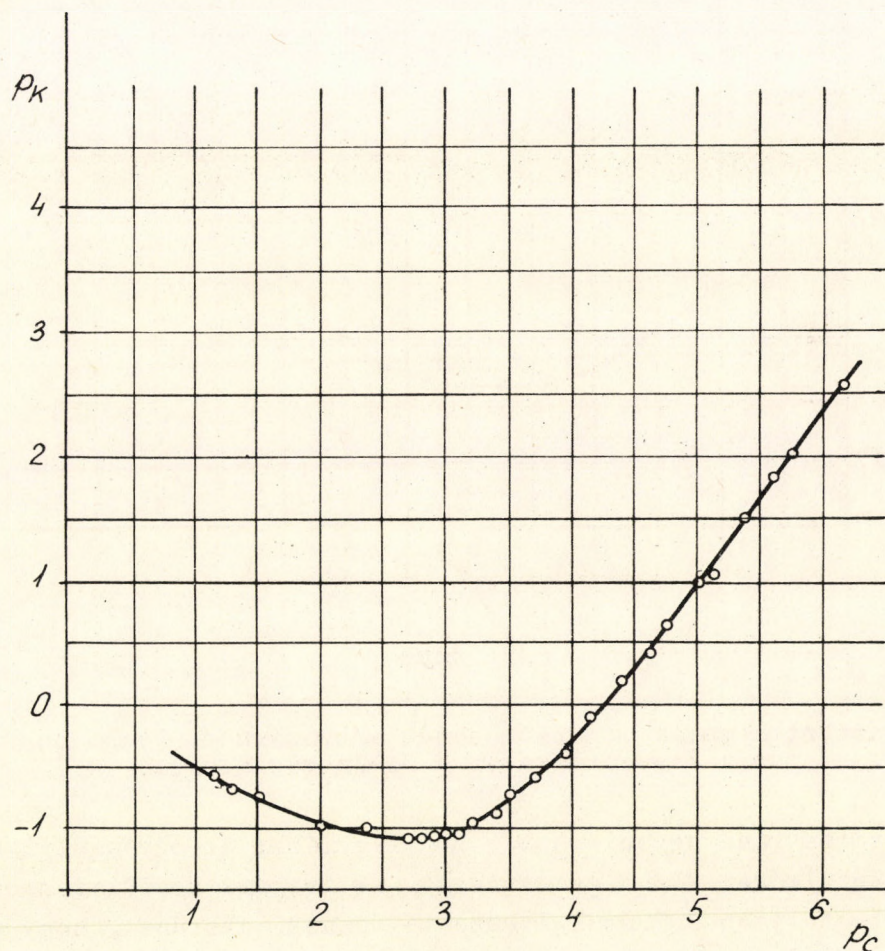
$$K_B^A = \frac{q (RF - 1)^2}{1 + (1 - q) (RF - 1)} \quad \dots/4/$$

/4/-et átrendezve és RF-re megoldva az

$$RF = 1 + \frac{K_B^A}{2} \left(\frac{1 - q}{q} \right) + \sqrt{\left(\frac{K_B^A}{4} \right)^2 \frac{(1 - q)^2}{q^2} + \frac{K_B^A}{q}} \quad \dots/5/$$

összefüggéshez jutunk. Látható, hogy az /5/ egyenlet RF-re a koncentráció változásával monoton függvényt ad; ez tehát az 1.-3. ábrák görbéinek maximumát nem indokolja.

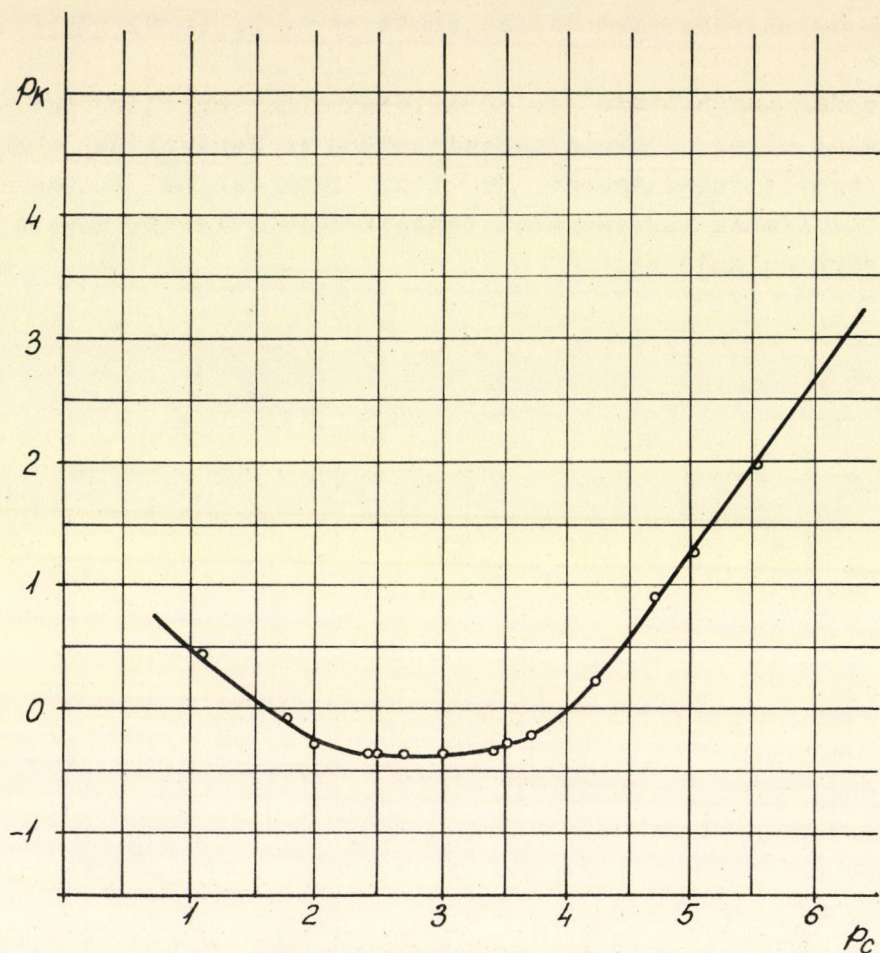
A jelenség magyarázata és az értékek könnyebb ellenőrzése érdekében a kapott pontokat olyan koordinátarendszerben is ábráztuk, amelyben a tömeghatástört negatív logaritmusát, p_K -t az oldat teljes ionkoncentrációjának negatív logaritmusára függvényében tüntettük fel. Az így kapott görbét a 4., 5. és 6. ábra mutatja be.



4. ábra

A tömeghatástört negatív logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával a Tl-Na rendszerben

Az ábrákból világosan kitűnik, - és hasonló megállapítást tettek nemrégiben LEVIN és munkatársai is /2/, - hogy a minimumon átmenő görbék nagy p_C értékekhez tartozó jobboldali lineáris szakasza ellentmondani látszik a tömeghatás törvényének.

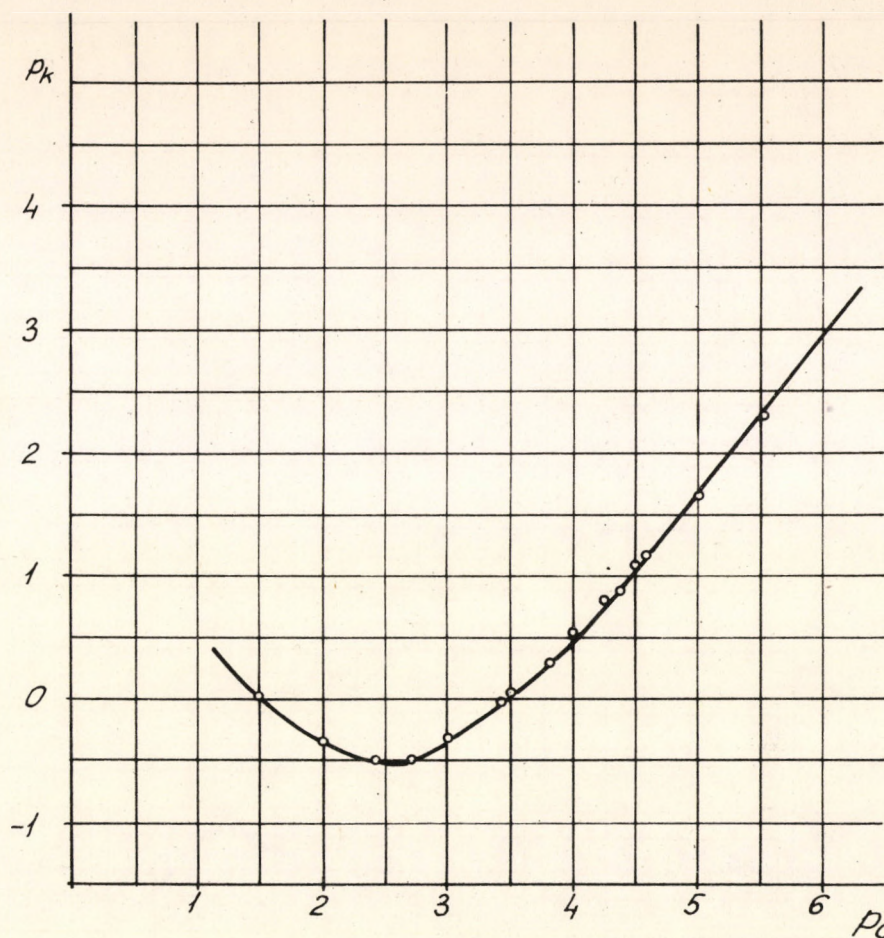


5. ábra

A tömeghatástört negatív logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával a Cs-Na rendszerben

Tekintetbe véve ugyanis azt, hogy egyrészt az egyensúlyi méréseknél tapasztaltak értelmében /1/ a gyantafázis aktivitási koefficiensei hányadosának értéke legfeljebb 0,7 és 1,7 közt változhat, másrészt, hogy a tömeghatástört értéke a $p_K - p_C$ görbék egyenes szakaszán az oldatkoncentráció csökkenésével párhuzamosan nagyságrendekkel csökken, világos, hogy a termodinamikusan egyensúlyi állandó a kísérleti adatok alapján nem marad konstans.

Az ellentmondás magyarázata feltehetően az, hogy /5/ értelmében a RF-et meghatározó tényezők közül q értéke nem konstans; ennek oka minden bizonnyal az, hogy a gyanta-kapacitás az ionkoncentráció függvénye, ami egyezsersmind mindkét fázis összetételében, valamint az oldószerfázis összionkoncentrációjában változásokat okoz. Ezek a változások korrekciók bevezetését teszik szükségessé, amelyek részletes tárgyalására következő dolgozatunkban térünk ki.



6. ábra

A tömeghatástört negatív logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával az Ag-Na rendszerben

Itt kell megemlítenünk, hogy a mérési pontok a kis p_c értékeknél csak pontatlanul határozhatók meg; ennek oka azonban nem az aktivitás-mérés-sel kapcsolatos, hanem az oldhatósági viszonyok romlásával.

A mérési adatok további ellenőrzését teszi lehetővé a $\log y_a - p_c$ összefüggés grafikus ábrázolása. Így a 7., 8. és 9. ábra alapján az

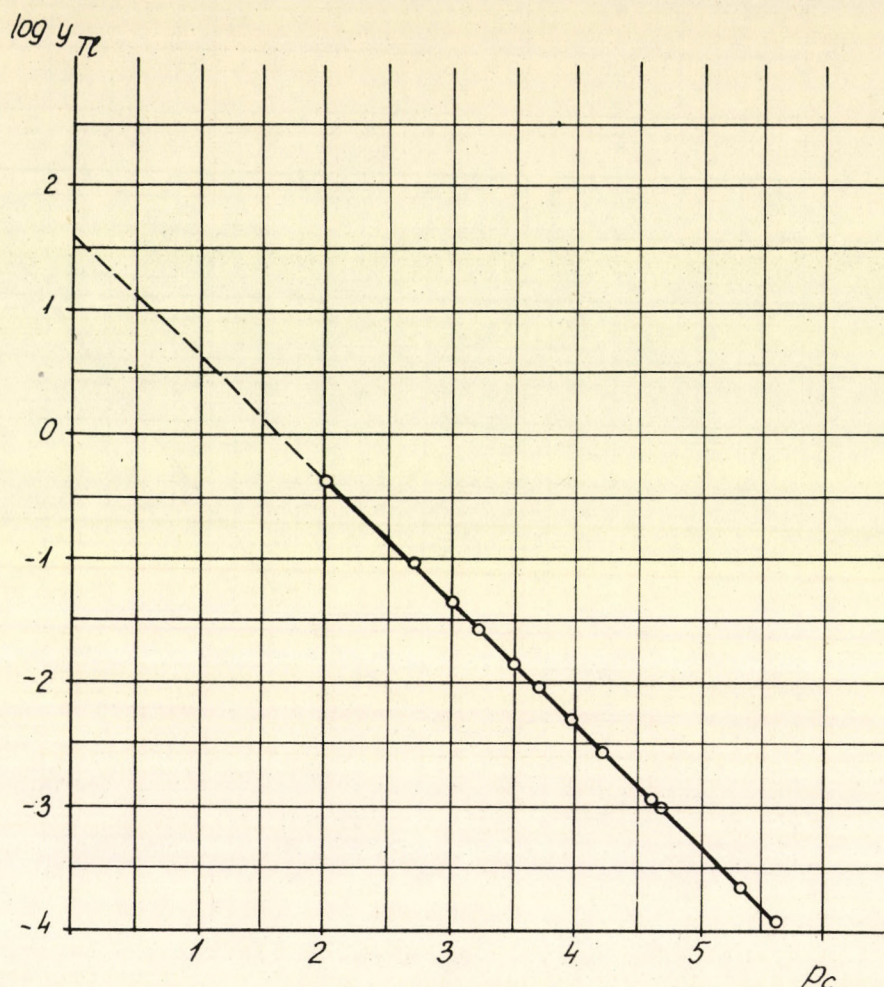
$$y_A = e^{a-bp_c} \quad \dots/6/$$

alaku összefüggést kapjuk.

A /6/ egyenletnek az egyes rendszerekre érvényes konstansait az alábbiakban foglaljuk össze:

I. táblázat

Rendszer	a	b
Tl-Na	3,68	2,30
Cs-Na	3,80	2,32
Ag-Na	3,73	2,31



7. ábra

A Tl ion gyantafázisban jelentkező molaritástörtje logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával a Tl-Na rendszerben

Formailag azonos egyenletet kapunk, ha a /3/ egyenletet az alábbiak szerint alakítjuk át:

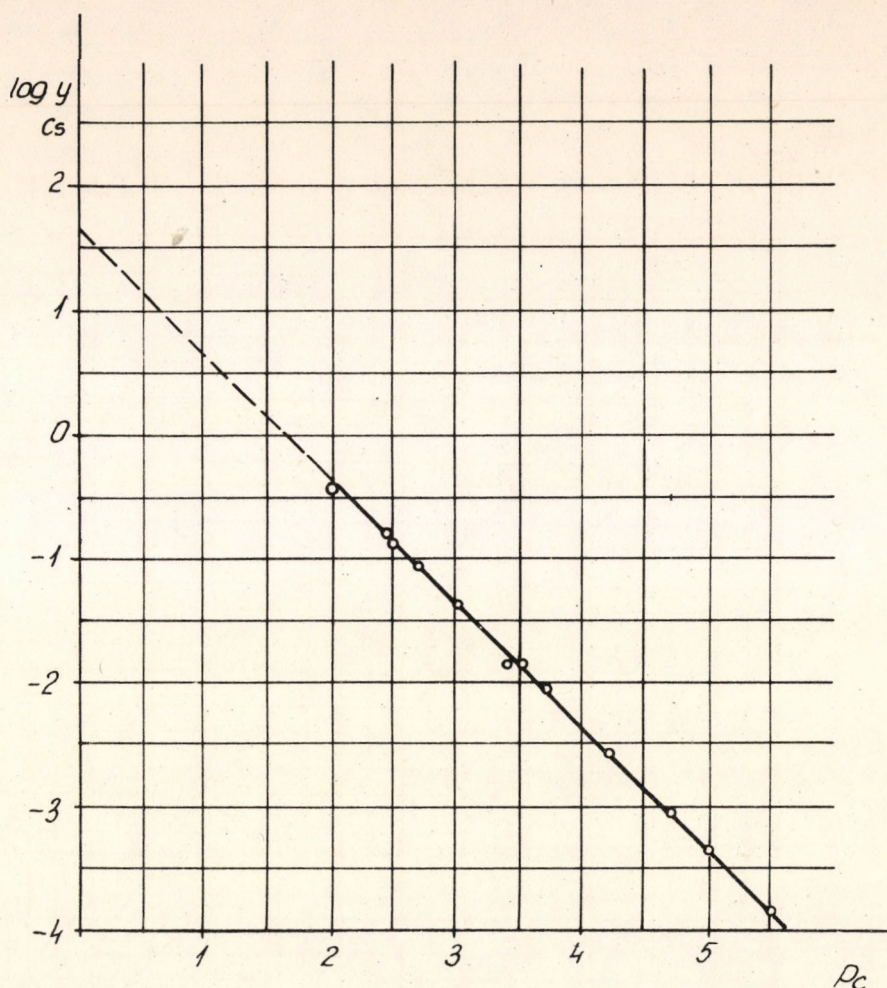
$$y_A = \frac{c}{m} \left(\frac{RF-1}{RF} \right) \quad \dots/7/$$

Fenti egyenletet exponenciális alakban írva fel kapjuk, hogy

$$y_A = e \left[2,3 \left(\log \frac{V}{m} + \log \frac{RF-1}{RF} \right) - 2,3 p_c \right] \quad \dots/8/$$

/15/ és /17/ összevetéséből látható, hogy $b = 2,3$ /azaz a $\ln - \log$ átszámítási tényező/, és

$$a = 2,3 \left[\log \frac{V}{m} + \log \left(\frac{RF-1}{RF} \right) \right] \quad \dots/9/$$



8. ábra

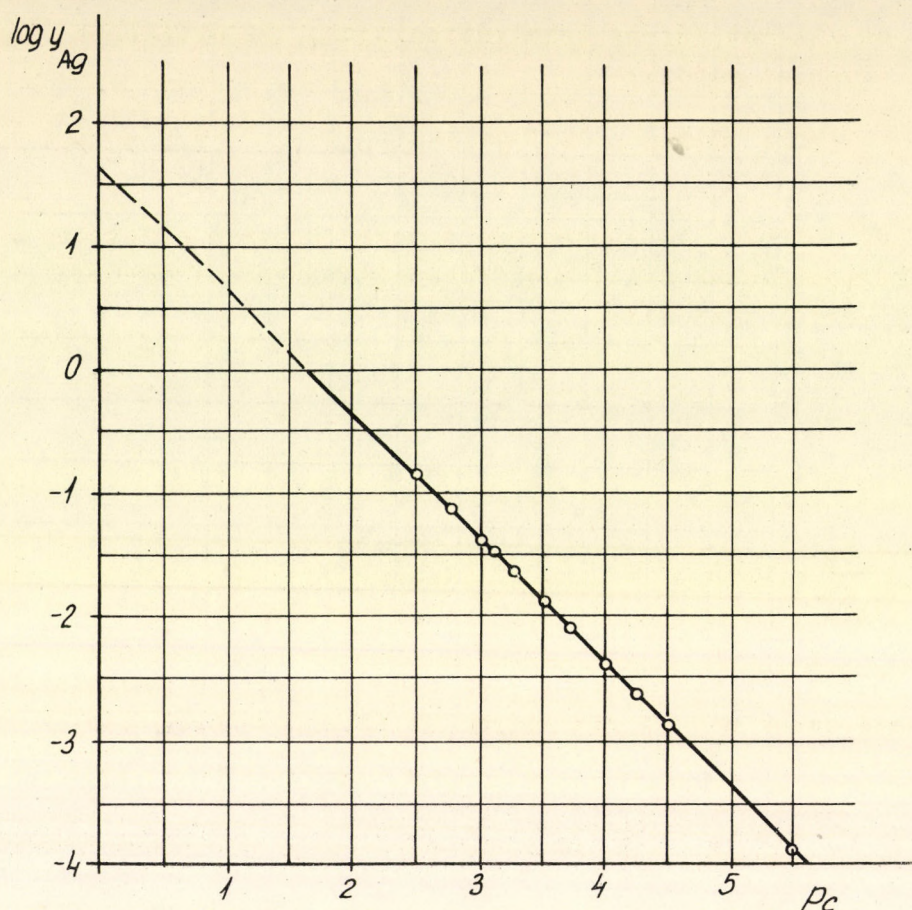
A Cs ion gyantafázisban jelentkező molaritástörtje logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával az Cs-Na rendszerben

A 4.- 9. ábrák lehetőséget biztosítanak arra, hogy segítségével tetszőleges p_c -nél RF értékét, valamint RF_{max} és az RF_{max} -hoz tartozó ionkoncentráció értékét pontosan meghatározhassuk.

RF értékének numerikus meghatározására analitikai függvénykapcsolatot kerestünk az RF és p_c értékpárok között.

Mint ahogy K_B^A , valamint y_A -nak az ionkoncentrációtól való függése a 4. - 6., ill. 7. - 9. ábrák alapján ismert, tetszőleges p_c -hez meghatározhatjuk RF értékét úgy, hogy K_B^A és y_A -nak az ionkoncentrációval való változását egyenletbe foglaljuk.

Az y_A -ra vonatkozó értékek a /6/ ill. /8/ egyenlettel számíthatók, míg a 7. - 9. ábrák görbéinek megfelelő szakasza az alábbi általános egyenlettel approximálható:



9. ábra

Az Ag ion gyantafázisban jelentkező molaritástörtje logaritmusának változása az ionkoncentráció negatív logaritmusával a Cs-Na rendszerben

$$p_K = \alpha' + \beta' \log p_c + \gamma' \log^2 p_c \quad \dots/10/$$

ill. K_B^A -ra felírva

$$K_B^A = e (\alpha + \beta \log p_c + \gamma \log^2 p_c) \quad \dots/11/$$

ahol az empirikus konstansok a vizsgált rendszerekben az alábbiakban adódtak:

II. táblázat

Rendszer	α	β	γ
Tl-Na	-12,5	66,9	- 74,8
Cs-Na	-25,5	104,0	-102,6
Ag-Na	- 7,0	42,1	- 54,0

Ha /6/-ot és /11/-et /2/-be behelyettesítjük, RF értékének meghatározására az alábbi egyenlet adódik:

$$RF = 1 - e^{(\alpha + \beta \log p_c + \gamma \log^2 p_c) (1 - e^{2,3 p_c - a})} \quad \dots/12/$$

Az RF_{\max} -hoz tartozó ionkoncentráció meghatározása érdekében a /12/ egyenletet differenciálnunk kell; a differenciálhányadost zérussal téve egyenlővé a kívánt p_c -érték kiadódik:

$$\frac{d RF}{d p_c} = (-K_B^A)' + (K_B^A)' e^{(2,3 p_c - a)} + K_B^A 2,3 e^{(2,3 p_c - a)} = 0 \quad \dots/13/$$

ahol

$$(K_B^A)' = \frac{d K_B^A}{d p_c} = 0,43 \left(\frac{2 \gamma \log p_c + \beta}{p_c} \right) K_B^A \quad \dots/14/$$

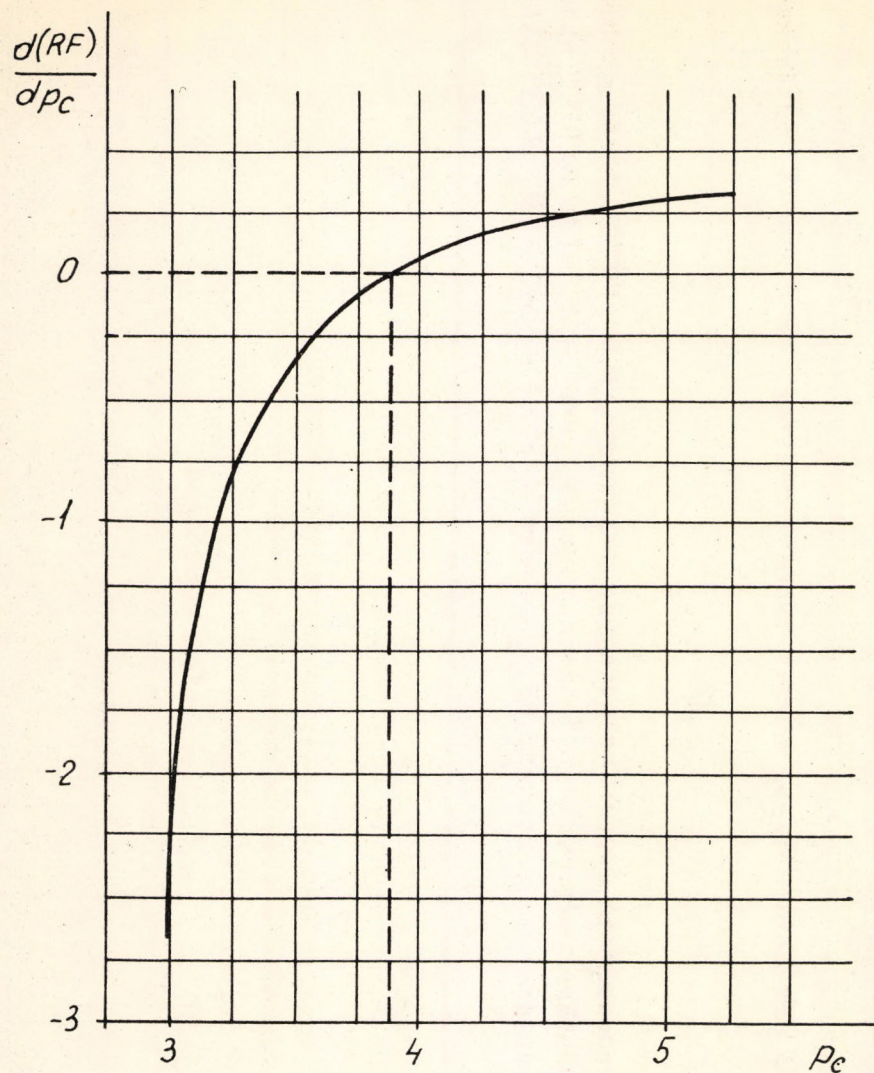
Mínt hogy /13/ p_c -re közvetlenül nem oldható meg, a szélsőérték helyét grafikusán határozzuk meg. A /13/ egyenlet átrendezésével kapjuk, hogy

$$\frac{d RF}{d p_c} = 1 + \frac{2,3 K_B^A}{(K_B^A)'} - e^{(a - 2,3 p_c)} = 0 \quad \dots/15/$$

p_c különböző értékeit /15/-be sorra behelyettesítve, és a kapott értékeket

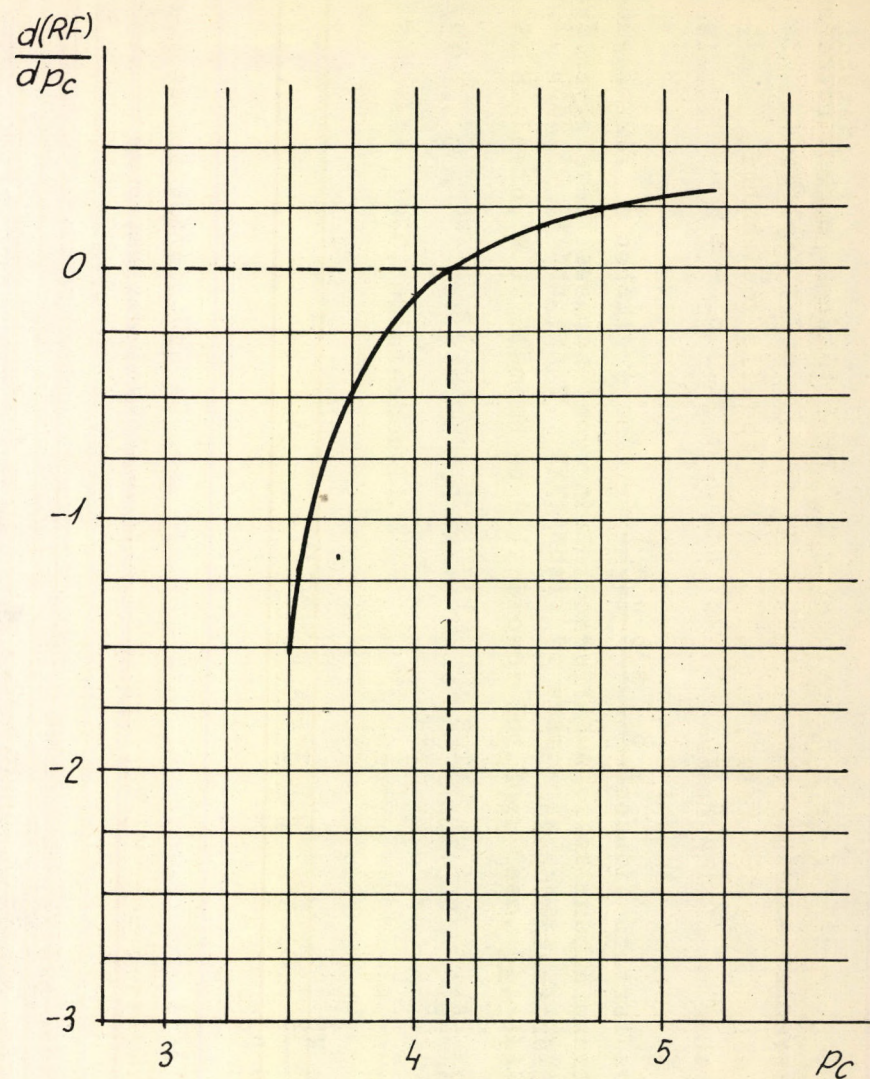
$$\frac{d RF}{d p_c} - p_c$$

koordinátarendszerben ábrázolva az egyes rendszerekre a 10.-12. ábrák görbéi adódnak, amelyeknek zérussal való metszéspontja közvetlenül adja az RF_{\max} -hoz tartozó p_c -értékeket; e pontban RF_{\max} értéke a /12/ egyenlettel számítható.



10. ábra

Az RF_{max} -hoz tartozó ionkoncentráció értékének grafikus meghatározása a Tl-Na rendszerben.



11. ábra

Az RF_{max} -hoz tartozó értékének grafikus meghatározása a Cs-Na rendszerben

ÖSSZEFOGLALÁS

Egyszerű módszert dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi, hogy hig oldatokban néhány kísérletileg meghatározott adatból kiindulva tetszőleges ionkoncentrációnál számítás útján határozzuk meg az elkülönítési tényező, RF értékét, az RF - p_c görbe maximumának pontos helyét, valamint RF_{max} értékét, ami oldatok selektív ionmentesítésénél /radioaktiv oldatok dekontaminálásánál/ az optimális feltételek meghatározását teszi lehetővé.

Alkalmazott jelölések

- c molaritás gmól/liter oldat
 p_c molaritás negatív logaritmusa: $-\log c$
 y_A A komponens molaritástörtje gyantafázisban: $\frac{c_A}{c_A + c_B}$
 K_B^A A és B komponensekből összetevődő rendszerre vonatkozó, a megfelelő molaritástörtek hányadosaként kifejezett moláris tömeghatástört:

$$\frac{y_A}{y_B} \frac{c_B}{c_A}$$

p_K tömeghatástört negatív logaritmusa: $-\log K_B^A$

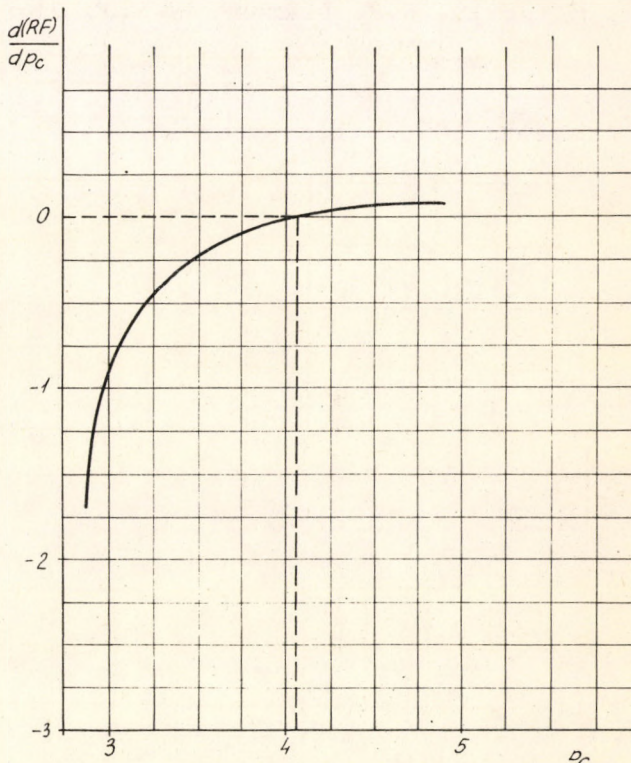
RF az /1/ egyenletben definiált elkülönítési tényező

RF_{max} az elkülönítési tényező maximális értéke

a, b a /6/ egyenlet konstansai

$\alpha', \beta', \text{ és } \gamma'$, a /10/ egyenlet konstansai

$\alpha', \beta \text{ és } \gamma$ a /11/ egyenlet konstansai



12. ábra

Az RF_{max} -hoz tartozó koncentráció értékének grafikus meghatározása az Ag-Na rendszerben

Indexek:

- A preferált ion
o kiindulási állapot

I r o d a l o m

1. Jász Á. és Lengyel T.: KKKI Közl. 5. szám,
2. H. Levin, W.J. Diamond és B.J. Brown: Ind.Eng. Chem. 51, 313 /1959/

Érkezett: 1960. szeptember 14.

A Tl-Na, Cs-Na és Ag-Na RENDSZER IONCSERÉLŐ EGYENSULYÁNAK VIZSGÁLATA
DOWEX 50 WX 8 MÜGYANTÁN

Jász Árpád és Lengyel Tamás

Bevezetés

A radioaktív anyagok kezelésénél jelentkező speciális tisztítási, ill. szétválasztási feladatok megoldására az utóbbi időben egyre elterjedtebben használt ioncserélő mügyanták általános alkalmazásának az szab határt, hogy az eddig nyilvánosságra került számos kísérleti adat birtokában sem sikerült még az ioncserélő mügyanták működésére vonatkozóan átfogó érvényű elméletet felállítani, ill. az iont tartalmazó oldat és a gyantafázis között kialakuló egyensúlyi viszonyokat tisztázni. Ehhez még igen sok, megfelelő pontossággal végrehajtott egyensúlyi mérésre van szükség, különösen az extrém hig oldatok, valamint a több ionból összetevődő rendszerek esetében.

Munkánk során célul tűztük ki a vizes oldatokban végbemenő ioncserélő folyamatok termodinamikai vizsgálatát. A vizsgálatokat radioaktív nyomjelzőkkel folytattuk le, mert ezek alkalmazása megfelelő pontosságot biztosít még nagy hígítások esetén is, sőt egyes kísérletek kiértékelését egyedül ez a módszer teszi lehetővé.

Kísérleti körülmények

Vizsgálataink során Dowex 50 WX 8 jelű mügyantát, p.a. tisztaságu vegyszereket és háromszor desztillált, $2 \cdot 10^{-6}$ mho/cm fajlagos vezetőképességű vizet használtunk fel.

Az oldatokat úgy készítettük, hogy tömény törzsoldatokat jól zárható polietilén edényekben a kívánt mértékűre hígítottunk. Az oldatok tárolása és a kísérletek lefolytatása egyaránt polietilén edényzetben történt, mert üvegedény használata esetén az üveg komponenseivel lejátszódó kis mértékű ioncserével kellett volna számolnunk.

A nyomjelzéshez az Országos Atomenergia Bizottság által importált és szállított izotópokat használtuk fel, amelyeket a lehető legnagyobb fajlagos aktivitásban alkalmaztunk.

Az egyes kísérletekhez szükséges gyanta előkészítését a szokásos módon végeztük, azaz oszlopon hatszoros salétromsavas mosással tisztítottuk, ammóniumrodanid oldattal vasmentesítettük, végül vizes mosás után salétromsavval hidrogénformába vittük, majd vízzel mostuk és $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on sulyállandóságig szárítottuk.

A hidrogén-formából a megfelelő bázisu gyantát koncentrált oldattal való hatszori kétórás egyensúlyi érintkeztetéssel és ciklusonként desztillált vízzel való öblítéssel állítottuk elő.

A telítés befejeztét az oldat p_H -jének művelet közbeni mérésével ellenőriztük; amikor az már állandó $p_H = 7$ értéket vett fel, ami 3 - 4 ciklus után következett be, a gyanta a megfelelő ionnal telítetté vált. Ezután még kétszeri telítési ciklust végezve biztosítottuk a teljes konverziót.

A gyantának a különféle ionokra vonatkozó kapacitását radioaktív nyomjelzéssel, a Na esetében közvetlen NaOH-os titrálással is megállapítottuk, és lényeges különbséget nem tapasztaltunk; a kapott értékek átlagosan 4,2 mmol/g.H-gyantának adódtak.

Vizsgálatokat folytattunk arra vonatkozóan, hogy az ilyen módszerrel megállapított kapacitás-érték valóban az ioncserélő kapacitásnak felel meg, vagy pedig ez a kapacitás-érték csak látszólagos, és kialakításában a gyanta felületén bekövetkező egyszerű fizikai adszorpció is szerepet játszik. Ennek érdekében elkészítettük a különböző bázisu gyanták aktiv kationnal jelzett és desztillált vízzel öblített változatát, és a gyantafajtákat huzamosabb ideig desztillált vízzel érintkeztettük.

A desztillált vízzel való érintkeztetés után az oldatban aktivitást nem sikerült kimutatni, ami azt bizonyítja, hogy a kísérletekhez felhasznált gyanták csupán ioncserével kötött iont tartalmaztak, és vízzel eltávolítható adszorbeált ionokat nem, azaz a meghatározott kapacitás a valóban ioncserével megkötött értékeknek felel meg.

A kísérletekhez való felhasználás előtt a száraz állapotban bemért gyantát 48 óráig vízzel duzzasztottuk, hogy az egyensúly beállítását ezzel meggyorsítsuk.

Sztatikus egyensúly-mérési módszert alkalmaztunk, mert az nagyobb pontosságot és gyorsabb vizsgálatot tesz lehetővé, mint a dinamikus módszer és a radioaktív mérés technika szempontjából is előnyösebb.

A kísérletek során 0,275 g hidrogén-formájú gyantának megfelelő mennyiségeket és 50 ml oldatot mértünk be 100 ml-es polietilén poharakba. Az egyensúlyi érintkeztetés megkönnyítésére plexiből készült vibrokeverőt alkalmaztunk, amely az egyensúlyi helyzet beállítását általában néhány óra alatt biztosította.

Az egyensúly elérése után a folyadékfázisból aliquot részt kipipetáltunk, ezt centrifugáltuk, és a tiszta oldat aktivitását merülő típusu GM csővel, folyadékfázisban határoztuk meg. A gyanta kapacitásának, valamint a kioldási oldat koncentrációjának és fajlagos aktivitásának ismeretében ebből a mért aktivitásból mind a gyantafázis, mind az oldószerfázis egyensúlyi összetétele számítható volt.

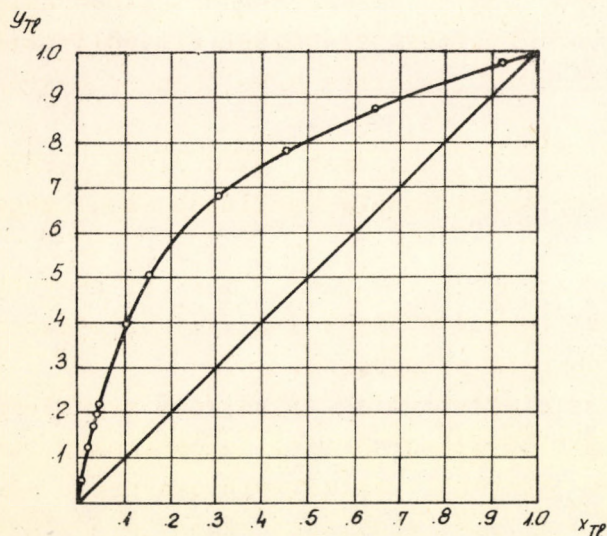
Az összionkoncentrációt valamennyi kísérletnél 0,05 mol/liter értékre állítottuk be.

Mérési eredmények

Az egyensúlyi mérések alkalmasak arra, hogy a kapott eredményekből a GIBBS-DUHEM összefüggés felhasználásával az egyes komponensek aktivitási koefficienseit a gyantafázisban meghatározzuk, az oldószerfázist az adott ionkoncentrációnál ideálisnak tételezve fel. Amint arra a későbbiekben utalunk, ez a feltételezés egyes irodalmi adatoknak ellentmondóan nem teljesen korrekt /1/.

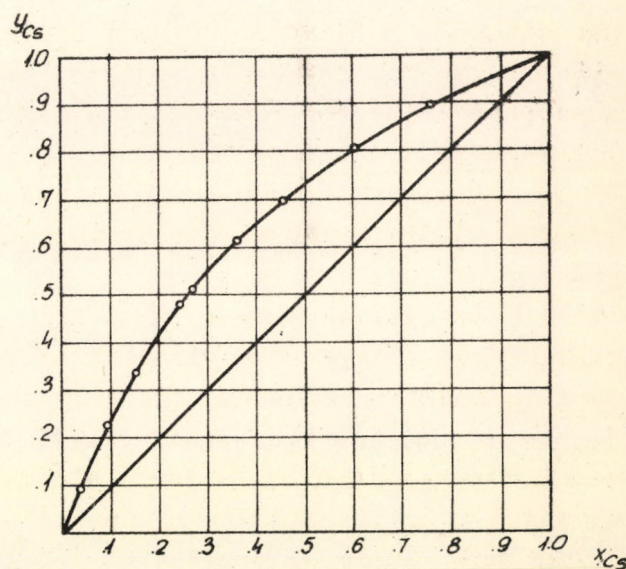
Ugyancsak e mérésekből számítható az ioncserés folyamat egyensúlyi állandója is a közvetlen kísérleti úton kapott tömeghatástörtek ismeretében.

A következőkben tárgyalt három biner rendszernél, a Tl-Na, a Cs-Na és az Ag-Na rendszernél 25 °C-on lefolytatott mérésekből szerkesztett, az 1., 2. és 3. ábrán látható egyensúlyi görbék közel szimmetrikus lefutása arról tanuskodik, hogy e rendszerek az ideális állapottól nem térnek el nagy mértékben.



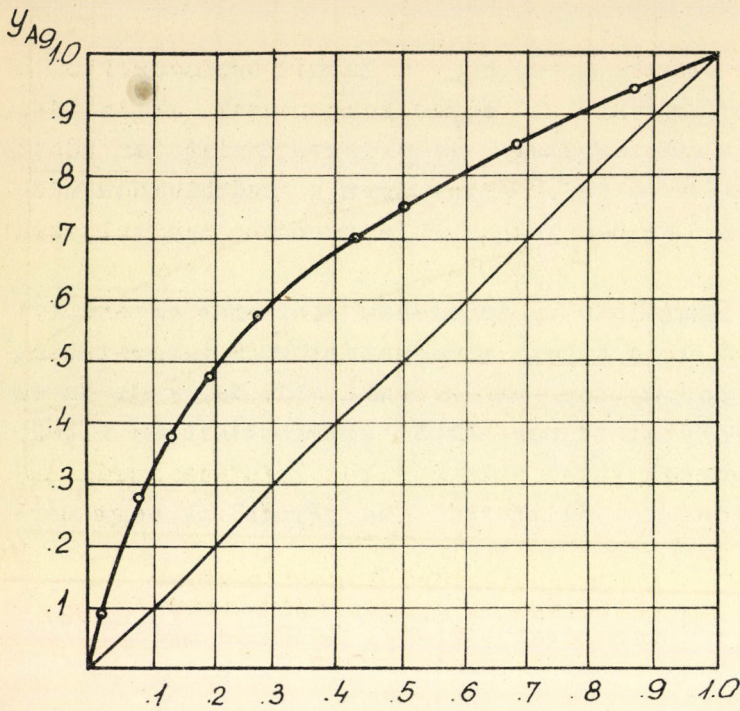
1. ábra

A Tl-Na rendszer ioncserés egyensúlya 25 °C-on Dowex 50 WX 8 ioncserélő mügyantán, 0,05 mól/liter ionkoncentrációnál



2. ábra

A Cs-Na rendszer ioncserés egyensúlya 25 °C-on Dowex 50 WX 8 ioncserélő mügyantán, 0,05 mól/liter ionkoncentrációnál



3. ábra

Az Ag-Na rendszer ioncserés egyensulya 25 C^o-on Dowex 50 WX 8 ioncserélő műgyantán, 0,05 mól/liter ionkoncentrációnál

A kísérleti adatok értékelése

Az egyensulyi pontokból az egyes rendszerek esetében meghatároztuk a K tömeghatástört értékének a gyantafázis összetételének függvényében megmutatkozó változását. A kapott eredményeket a 4. ábrán tüntettük fel. Egörbék alapján lehetőség nyílik a gyantafázisú aktivitási koeficiensek számítására, amit már ARGERSINGER kimutatott /2/.

A kísérleti adatokból a legkisebb négyzetek módszerével szerkesztett görbéket az alábbi empirikus polinómmal approximáltuk:

$$\log K_{Na}^{Tl} = 0,810 + 0,081 y_{Tl} - 0,389 (y_{Tl})^2 \quad /1/$$

$$\log K_{Na}^{Cs} = 0,445 + 0,016 y_{Cs} - 0,055 (y_{Cs})^2 \quad /2/$$

$$\log K_{Na}^{Ag} = 0,720 + 0,173 y_{Ag} - 0,196 (y_{Ag})^2 \quad /3/$$

Az aktivitási koeficiensek számítását az alábbiak szerint végezzük:

Kiindulásul felírjuk a GIGGS-DUHEM egyenletet

$$y_A d \ln f_A + y_B d \ln f_B = 0 \quad /4/$$

ahol f_A és f_B A, ill. B komponens aktivitási koeficiensét jelenti a gyantafázisban, és definíció szerint a tiszta komponens aktivitási koeficiensét tekintjük 1-nek.

Az egyensulyi állandó definíciója alapján, ideális oldószerfázis esetén, a

$$K_{aB}^A = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \cdot \frac{f_A}{f_B} = K_B^A \frac{f_A}{f_B} = \text{konst.} \quad /5/$$

egyenletből következik, hogy

$$d \ln f_A = d \ln f_B - d \ln K_B^A \quad /6/$$

ahol K_B^A a gyantafázis összetételének /1/ - /3/ szerinti függvénye.

A /6/ egyenletet /4/-be helyettesítve, és figyelembe véve, hogy

$$y_A + y_B = 1 \quad /7/$$

írható, hogy

$$/y_A + y_B/ d \ln f_B = d \ln f_B =$$

$$= y_A d \ln K_B^A = d /y_A \ln K_B^A/ -$$

$$- \ln K_B^A d y_A$$

A /8/ egyenletet integrálva és dekadikus logaritmusra térve át kapjuk, hogy

$$\log f_B = y_A \log K_B^A - \int_0^{y_A} \log K_B^A d y_A \quad /9/$$

Az A komponens aktivitási koefficiensére ugyancsak /4/ és /6/, valamint /9/ összevetéséből kapjuk, hogy

$$\log f_A = - y_B \log K_B^A + \int_{y_A}^1 \log K_B^A d y_A \quad /10/$$

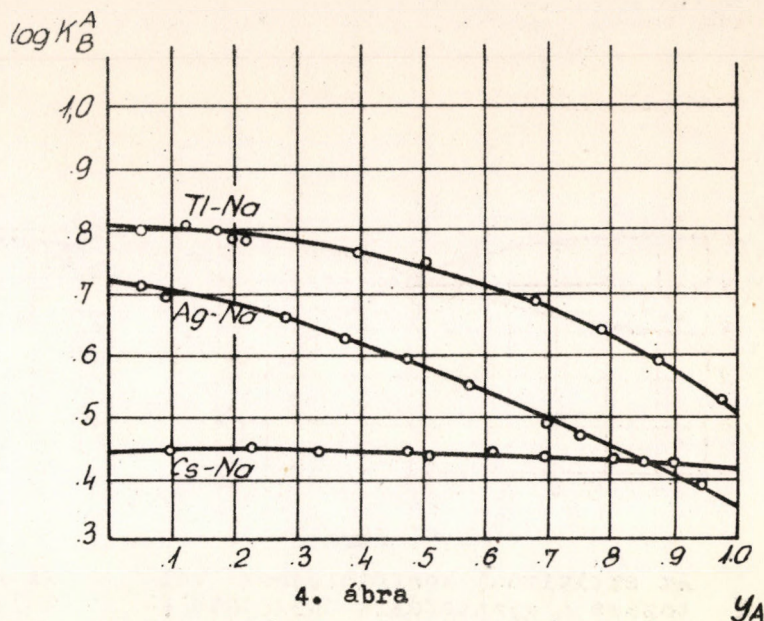
A /9/ és /10/ egyenlet tehát közvetlenül felhasználható az aktivitási koefficiensek meghatározására a gyantafázisban, ha a biner rendszerben az oldószerves fázist kis ionkoncentráció esetén ideálisnak tételezzük fel.

Az aktivitási koefficienseknek az összetételtől való függését az egyes rendszereknél az 5., 6., és 7. ábrán tüntettük fel.

Az /5/ egyenlet segítségével az adott oldatbeli koncentráció esetére meghatároztuk az egyes ioncserés folyamatok egyensúlyi állandóit, amelyek numerikus értékeit az alábbiakban közöljük:

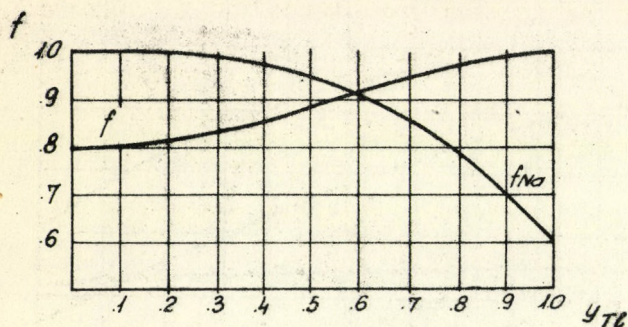
I. táblázat

Rendszer	K_a
Tl-Na	5,24
Cs-Na	2,27
Ag-Na	3,68



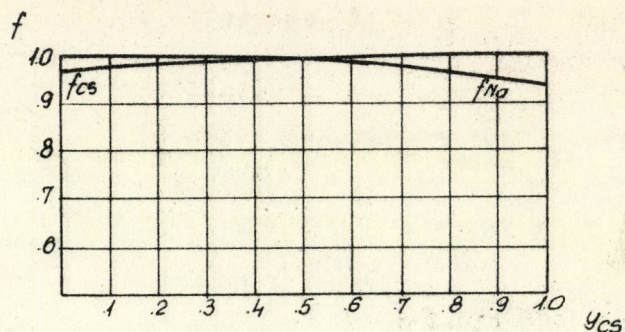
4. ábra
A tömeghatástört logaritmusának változása a gyantafázis összetételével a Tl-Na, Cs-Na és Ag-Na rendszerben

/8/



5. ábra

Az aktivitási koefficiensek változása a gyantafázis összetételével a Tl-Na rendszerben

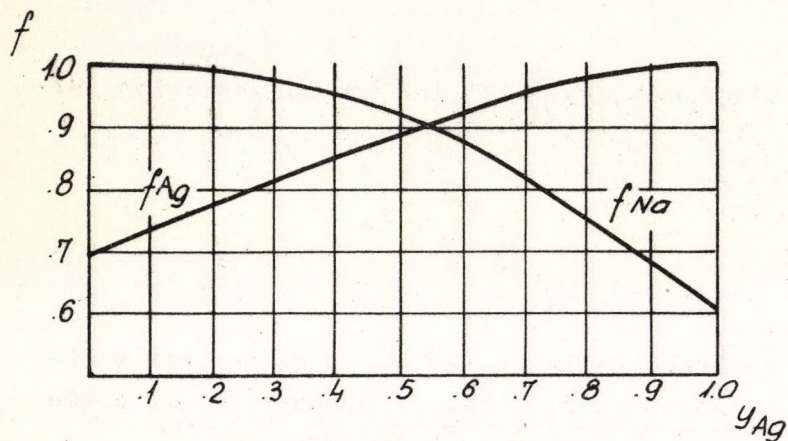


6. ábra

Az aktivitási koefficiensek változása a gyantafázis összetételével a Cs-Na rendszerben

A számítások jellegéből következik, hogy a kapott eredmények termodinamikusan konzisztensek.

ÖSSZEFOGLALÁS



7. ábra

Az aktivitási koefficiensek változása a gyantafázis összetételével az Ag-Na rendszerben

Radioaktív nyomjelzőkkel vizsgálatokat folytattunk biner, egyértékű elektrolit-rendszerek vizes oldatokban végbemenő ioncserélő folyamatainak egyensúlyára vonatkozóan Dowex 50 WX 8 ioncserélővel.

A vizsgált rendszerekben a GIBBS-DUHEM egyenlet integrálásával meghatároztuk a gyantafázis aktivitási koefficienseit és az ioncserés reakciók egyensúlyi állandóit.

I r o d a l o m

1. F.Helfferich: Ionenaustauscher /Verlag Chemie, Weinheim/ 1959.
2. W.J. Argersinger, A.W. Davidson: J. Phys. Chem. 56, 92 /1952/

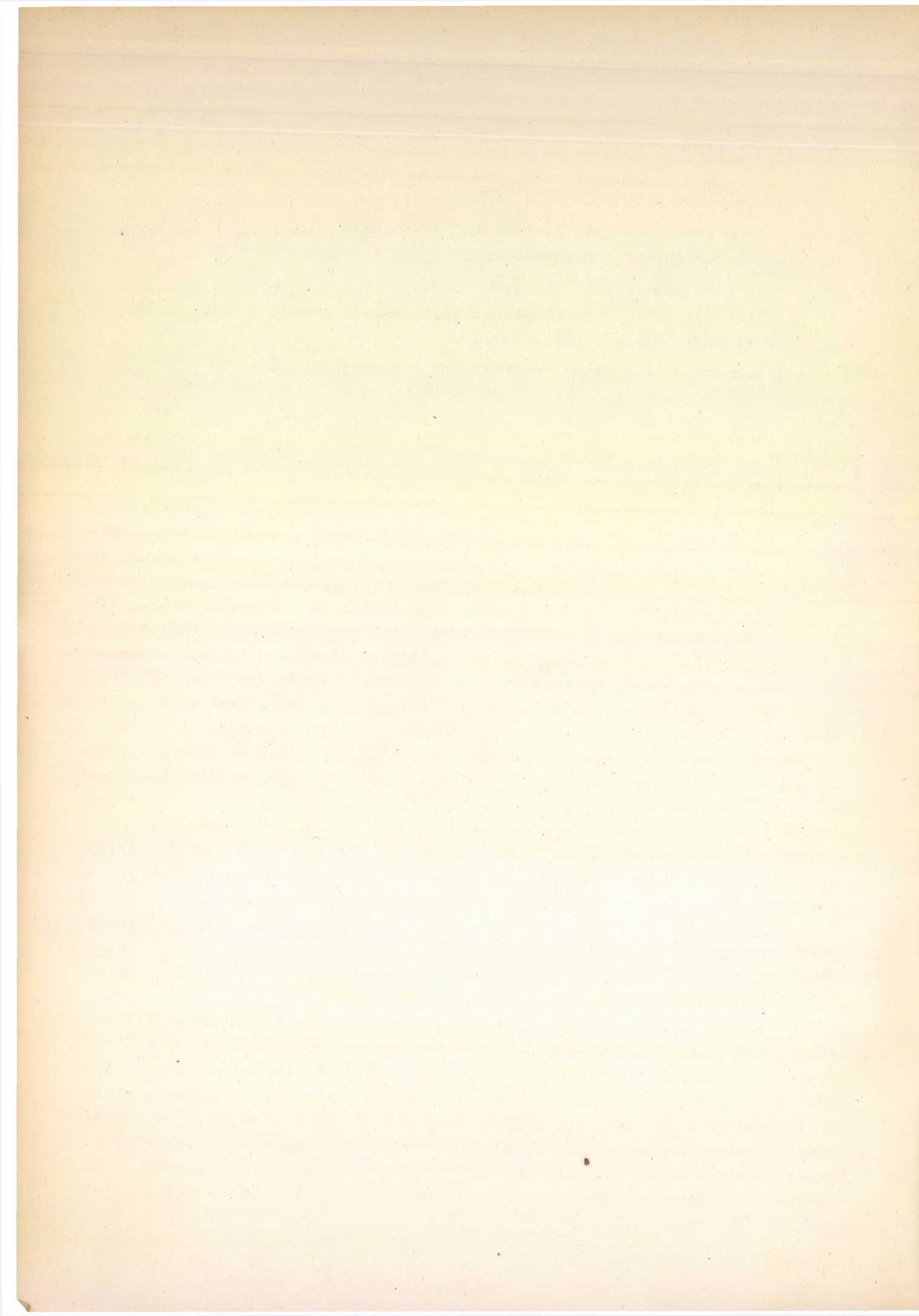
Alkalmazott jelölések

- y_A A komponens molaritástörje a gyantafázisban
- K_B^A A és B komponensekből összetevődő rendszerre vonatkozó, az /6/ egyenletben definiált tömeghatástört.
- K_{aB}^A A és B komponensekből összetevődő rendszerre vonatkozó, az /5/ egyenletben definiált termodinamikus egyensúlyi állandó, ideális oldószerfázist tételezve fel.
- f_A A komponens aktivitási koefficiense a gyantafázisban

Indexek:

- A preferált ion
- B kevésbé preferált ion

Érkezett: 1960. szeptember 14.



AZ EZÜST OXIDJAIRÓL

Palágyi Tivadar és Náray-Szabó István

BEVEZETÉS

Az ezüstoxidok összetételét és szerkezetét sokan tanulmányozták. Az ilyen tárgyú első dolgozatok még a múlt század végén jelentek meg, de az utóbbi évek során is több közlemény foglalkozott ezzel a tárgykörrel. A téma részletes bibliográfiája megtalálható GRAFF és STADELMAIER /1/ cikkében.

Alább ismerttetendő vizsgálataink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az ezüstnek gyakorlatilag csak háromféle oxidja létezik. Az irodalomban viszont ennél jóval több ezüstoxidról olvashatunk.

Biztosan ismert összetételűnek tekinthetjük az ezüst/I/oxidot. Ez az Ag_2O összegképletű, barnásfekete színű vegyület egyértelműen meghatározott röntgenképpel rendelkezik; elemi cellájában lapcentrált köbös elrendezésű ezüst atomok és tércentrált köbös elrendezésű oxigén atomok találhatók.

Az ezüst/II/oxid sötét szürkésfekete anyag. Az utóbbi évek során többen /1 - 3/ megállapították, hogy monoklin szerkezetű, ami annyit jelent, hogy ha az ezüst/I/oxid ezüst/II/oxiddá alakul át, az ezüst atomok vagy ionok köbös elrendezése eltorzul vagy megszűnik. Bizonyos kérdések azonban még felderítetlenek ezen a téren. Egyes szerzők /1, 4/ monoklintól eltérő röntgenképet kaptak elektrolitikus oxidációval, valamint ózonizálással előállított ezüstoxidok esetében. JONES és THIRSK /5/ szerint itt az ezüst/II/oxid lapcentrált köbös alakjáról van szó, míg GRAFF és STADELMAIER /1/ e röntgenkép alapján magasabb ezüstoxid jelenlétére következtetnek.

Az ezüstöt és oxigént 1:1 arányban tartalmazó oxid összegképletét egyes cikkekben /6-8/ Ag_2O_2 -nek, míg másutt /1, 9, 10/ AgO -nak írják. Nézetünk szerint elegendő kísérleti anyag áll rendelkezésre /4, 11-14/ annak egyértelmű megállapításához, hogy ez a vegyület nem peroxid.

Az ezüst/III/oxidra vonatkozólag a helyzet még meglehetősen tisztázatlan, ezért ezt részletesebben tárgyaljuk meg. E vegyület létezését általában közvetett úton bizonyítják /11, 15/. BRAEKKEN /16/ már 25 évvel ezelőtt megállapította, hogy lapcentrált köbös szerkezetű, azonban az elemi cella élhosszára az anyag előállítás módjának függvényében kissé különböző értékeket kapott. Rámutatott, hogy az eltérő körülmények között végzett anódos oxidációval nyert ún. peroxi-vegyületek, pl. az ezüstperoxinitrát és az ezüstperoxidfluorid röntgendiagramja közel azonos, holott az összetételek

nem egyformák. Ez adszorbeált anionok, ill. ezüstszók jelenlétével magyarázható. STEHLIK et. al. /17/ szerint is erős ingadozást mutatnak a rácsállandók, amit a rácsban levő oxigén-hibahelyekkel magyaráznak. GRAFF és STADELMAIER /1/ megállapították, hogy az ezüstnitrátos és az ezüstfluoridos fürdőben anódikus oxidációval kapott vegyület olyan röntgendiagramot ad, amely az AgO és egy magasabb ezüstoxid vonalainak keverékéből áll, és az utóbbi oxid vonalai megegyeznek a BRAEKKEN /16/ által Ag_2O_3 -ra, ill. a ZVONKOVA és ZSDANOV /18/, valamint a SWANSON et. al. /19/ által $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ -re vonatkozólag közöltekkel. Utóbbi szerzők /18, 19/ a vizsgált anyagot nem elemezték, és csupán NOYES-re /9/ támaszkodnak, aki szerint az ilyen anyag ezüstnitrát és ezüstoxid komplex vegyülete; így valószínű, hogy röntgenfelvételeik ezüstnitráttal szennyezett ezüst/III/oxidról készültek. GRIGORJEVA és SIMANOVICS /20/ szerint az ezüstszulfát oldat elektrolízisének terméke $\text{Ag}_7\text{SO}_{12}$ összetételű ezüstperoxiszulfát. BOKIJ és SZMIRNOVA /21/ szerint az ezüstperoxinitrát ionos peroxid vegyület.

JONES és társai /22/ megállapítják ugyan, hogy ezüstlemez anódikus polarizációjának végén keletkezik olyan ezüstoxid, amelyben az ezüst kettőnél magasabb vegyértékű, azonban ennek jelenlétét röntgenvizsgálattal nem tudták kimutatni, és az ezüst-oxigén arányra sem kaptak biztos értéket. RÄDLEIN /23/ sem tartja az Ag_2O_3 összetételt egyértelműen meghatározottnak. DIRKSE és WERKEMA /24/ szerint az Ag_2O_3 létezése kétséges, különösen lugos oldatokban.

A szakirodalom egybehangzó állítása szerint az ezüst/III/oxidot tiszta állapotban még nem állították elő, ami egyrészt azzal magyarázható, hogy bomlékony, másrészt anionokat tart megkötve. Ennek megfelelően pl. a nitrátfürdőben előállított ezüstoxid képletét több szerző /9, 25 - 27/ $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ -ként adja meg. NOYES et. al. /13/ szerint a salétromsavas ezüstnitrát oldatok anódikus oxidációjával előállított vegyület valójában $\text{AgONO}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{AgO}$ összetételű. CSÁNYI és SOLYMOSI /28/ a peroxiszulfáttal előállított vegyület összetételét $2\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ képlettel adják meg, amelyből hosszabb állás közben végbemenő bomlás során $\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{AgO} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4$ összetételű anyag keletkezik. Ugyanezek a szerzők a savanyu ezüstnitrát oldatban ózonnal előállított termék összetételét $\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{AgO} \cdot \text{AgNO}_3$ képlettel jelölik.

Ózonos oxidációval mások is próbáltak előállítani ezüst/III/oxidot. NOYES et al. /29/ szerint az ózon hatására képződő ezüst/III/ion hidrolízis következtében ezüst/I/ionná redukálódik. NOYES, HOARD és PITZER /13/ savas oldatban vizsgálták ózon és ezüstszók reakcióját, és arra a következtetésre jutottak, hogy az ezüst majdnem kizárólag 2-értékű állapotban van jelen. Hasonló megállapításra jutottak NOYES, PITZER és DUNN /30/ is. NOYES és KOSSIAKOFF /31/ szerint a magasabb oxidációs fokú ezüstvegyületeket a víz oxigénfejlődés közben elbontja, és ezért nem állítható elő ózonos oxidációval ezüst/III/oxid. SCHWAB és HARTMANN /4/ szerint ózon és ezüst reakciójakor ezüst/II/oxid mellett ezüst/III/oxid is keletkezik.

A felsorolt három ezüstoxidon kívül a szakirodalomban még számos ezüstoxidról olvashatunk.

STEHLIK és WEIDENTHALER /32/ megállapítják, hogy az 1-, 2- és 3-vegyértékű ezüstoxidon kívül az ezüstoxid-készítmények rendszerint tartalmaznak ezüstszuboxidot is, amely az ezüst/I/oxid bomlástermékeként van jelen. STEHLIK et al. /17/ szerint szintén észlelhető ezüstszuboxid, amelynek képletét Ag_4O -ként adják meg. JONES és THIRSK /5/ szerint az AgO mintákban lapcentrált köbös elemi cellájú ezüstszuboxid is van jelen, amely valószínűleg a magasabb oxid részleges elbomlása útján képződik. VLACH és STEHLIK /7/ viszont azt állítják, hogy az Ag_2O_2 -hez vagy Ag_2O_3 -hoz keverten előforduló, eddig szuboxidnak tekintett vegyület Ag_4O_3 összetételű. Ez megegyezik BERTHELOT /33/ 60 évvel korábbi elképzelésével.

WALES és BURBANK /34/ anódikusan oxidált ezüstlemezeket vizsgáltak, és kétségesnek tartják azokban ezüstszuboxid jelenlétét.

DeBOER és VAN ORMONDT /35/ Ag_3O_4 összetételű oxid előállításáról írnak. HIGSON /36/ $Ag_3O_4 \cdot xAg_2SO_4$ összetételűnek tartja az ezüstnitrát és káliumperszulfát reakciójával nyert csapadékot.

GUNTZ /37/ megállapítása szerint az Ag_2O Ag_4O -ra és oxigénre bomlik, LEWIS /38/ szerint viszont nem létezik ilyen vegyület.

KISÉRLETI RÉSZ

A különböző ezüstoxidok létezésének tisztázása céljából az alábbi módokon számos preparátumot állítottunk elő, és ezeket Müller-Philips-féle röntgendifraktométerrel vizsgáltuk. Minthogy minden vegyület kristályos fázisa jellegzetes röntgendiagramot ad, és több fázis egyidejű jelenléte a difraktogramot nem befolyásolja, ha nincs jelen elegykristály-képződmény, ezért a különböző vegyületeket biztosan ki lehet egymás mellett mutatni, sőt az egyes komponensekről félkvantitatív adatok is nyerhetők.

Az alábbiakban az ezüstoxidok előállítási módjait, valamint röntgenvizsgálati eredményeit adjuk meg.

1. Ezüstnitrát oldatot csöpögtettünk káliumhidroxid oldathoz. A kapott barnásfekete színű csapadékot mostuk, szűrtük és szárítottuk. Készítményünk kevés fémzüstöt is tartalmazott, minthogy ilyen szennyeződés nélkül nehéz Ag_2O -t előállítani; a gyenge ezüst-vonalakat kalibrálásra használtuk fel.

2. Ezüstporból préselt és szinterelt, porózus, 0,5 mm vastag lemezeket 35 %-os káliumhidroxid oldatban anódosan oxidáltunk 10 mA/cm^2 áramsűrűséggel, 24 órán keresztül, platina katód felhasználásával. Oxidálás után cink elektródok között 1,0 V végfeszültségig kisütöttük, majd ezt a töltési-kisütési eljárást kétszer megismételve, a zonos körülmények között 24 órán át töltöttük, végül mostuk és exszikkátorban szárítottuk a lemezeket.

Az így kapott vegyület olyan difraktogramot adott, amelyben legerősebben az Ag_2O vonalak, azok mellett pedig a fém ezüst vonalai is jól kivehetően mutatkoztak. AgO -tól és Ag_2O_3 -tól származó vonalak alig voltak kimutathatók.

3. A 2. alattihoz hasonló módon jártunk el, de az utolsó töltést 48 órán keresztül folytattuk.

A kapott difraktogram nagyon hasonló a 2.-es készítményhez.

4. Ezüstporból préselt, 0,5 mm vastag lemezeket 20 órán keresztül anódikusan oxidáltunk 0,5 n HNO_3 oldatban, platina katód felhasználásával, 150 mA/dm^2 áramsűrűséggel.

A difraktogram szintén a 2.-es készítményéhez hasonló.

5. 1,5 mól AgNO_3 -at és 0,5 mól HNO_3 -at tartalmazó oldatban előzetesen katódnak kapcsolt és ennek következtében ezüst kristályokkal bevont felületű, 1 mm átmérőjű, spirálisan tekert, kb. 15 cm hosszú platinahuzalt szobahőmérsékleten anódikusan oxidáltunk 60 percen keresztül, katódként ezüstporból préselt lemezt, szeparátorként pedig üvegszövetet alkalmazva a két elektród között. A kapott terméket vízzel mostuk és exszikkátorban szárítottuk. Ilyen módon fekete oktaédereket is kaptunk, amelyek alkalmasak voltak egyes-kristály felvételek készítésére. A difraktogram AgO és egy kevés Ag_2O_3 jelenlétét mutatta. A diagramok indexelése alapján lapcentrált köbös, kitűnően meghatározható rácsot kaptunk; ezeket az eredményeket szerzők egyike külön dolgozatban fogja közölni /39/.

Eredményeink azt bizonyítják, hogy az Ag_2O_3 jól definiált fázis, ám- bár teljesen tisztán még nem sikerült előállítani, mert nem állandó összetételű vegyület, hanem bizonyos homogenitási tartománya van.

6. Az 5. alattihoz hasonló módon jártunk el, de az oxidálást 3 órán keresztül folytattuk, és a fürdő AgNO_3 -tartalmát elektrolízis közben pótoltuk.

Az eredmény az 5. alattihoz hasonló volt, jobb kitermeléssel.

7. 8 mól AgF -et és 0,6 mól HF -et tartalmazó oldatot szobahőmérsékleten anódikusan oxidáltunk 90 percen keresztül 1 A/dm^2 áramsűrűséggel, platinalemezből készített és spirálisan tekert anód és platina csésze katód alkalmazása mellett. A terméket vízzel mostuk és exszikkátorban szárítottuk. A difraktogram erős Ag_2O_3 vonalakat mutatott. AgO jelenlétét nem tudtuk kimutatni. A termék fluor-tartalma 1,3 % volt, ami 8 % AgF -nek felel meg.

8. Telített káliumperszulfát-oldathoz ezüstnitrátot sztöchiometrikus arányban tartalmazó oldatot öntöttünk szobahőmérsékleten, majd a kapott csapadékot vízzel mostuk, szűrtük és exszikkátorban szárítottuk.

A difraktogram az AgO és az Ag_2O_3 vonalait közel azonos intenzitásban mutatta. Az Ag - és az Ag_2O -vonalak hiányoztak; ezzel szemben jól kivehető Ag_2SO_4 -vonalakat kaptunk.

9. A 8. alattihoz hasonló módon jártunk el, de az összeöntött oldatok hőmérséklete 80 C° volt, és a kapott csapadékot desztillált vízzel többször forraltuk és dekantáltuk szűrés előtt. A készítményt 120° -on vákuumban egy órán keresztül szárítottuk.

A difraktogram erős és éles AgO-vonalakat, továbbá néhány gyenge Ag₂O-vonalat mutatott. Az Ag₂O₃ vonalai hiányoztak.

10. A 9. alattihoz hasonló módon jártunk el, de a káliumperszulfát oldatot ekvivalens mennyiségű káliumhidroxiddal lugosítottuk.

A készítmény főleg AgO-t tartalmazott sok Ag₂SO₄-gyel; Ag₂O csak nyomokban volt jelen.

11. Telített ezüstnitrát oldatot ózonnal oxidáltunk. Az ózont úgy állítottuk elő, hogy oxigénpalackból távozó oxigént tömény kénsavoldaton vezetünk keresztül, majd a száraz gázt két koaxiális üveghenger fala között csendes elektromos kisülésnek vetettük alá. A két henger fala közötti távolság 6 cm, a belső cső átmérője 4 cm volt. Elektrolitként 2n kénsav oldatot használtunk. 220 V-os, 50 periódusu váltóáram feszültségét 110 VA névleges teljesítményű transzformátor segítségével 11 500 V-ra alakítottuk át, és ezzel a feszültséggel működtettük az ózonizátort. A primer feszültséget potenciométerrel változtattuk. Az ezüstnitrát oldatot gázmosópalackban helyeztük el, és így buborékolattuk át rajta az ózont.

A difraktogram nagyon erős Ag₂O₃-vonalakat és csak gyenge AgO-vonalakat mutatott; másmilyen ezüstoxid nem volt jelen. A legerősebb Ag₂O₃-, ill. AgO-vonalak intenzitás-arányaiból arra lehet következtetni, hogy az anyag 85 - 90 % Ag₂O₃ -at tartalmazott.

12. A 11. alattihoz hasonló módon jártunk el, de az ezüstnitrát oldat pH-ját kb. 6,5-re növeltük káliumhidroxid oldat hozzáadásával. Ilyen módon csupán egészen kevés csapadékot kaptunk.

Az eredmények megtárgyalása

A fentebb leírt készítmények difraktogramjaiban minden egyes vonalat egyértelműen tudtunk indexelni. A kapott vegyületekben csupán háromféle ezüstoxid; Ag₂O, AgO és Ag₂O₃ volt kimutatható. Ezek mellett szennyezésként Ag és Ag₂SO₄ is előfordult; az utóbbit könnyen el tudtuk távolítani.

A kapott eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy csupán a fenti három ezüstoxid létezik, és - ellentétben STEHLIK, VLACH és WEIDENTHALER /7, 17, 32/, valamint régebbi szerzők /1. az "Egyéb ezüstoxidok" fejezetét/nézetével - egyéb ezüstoxidok, így pl. Ag₄O₃ összetételű oxid vagy Ag₄O képletű szuboxid nem fordulnak elő.

Az ún. ezüstperoxi-vegyületek, pl. Ag₇NO₁₁ stb. létezése - ellentétben régebbi szerzők feltevésével - erősen kérdéses, minthogy itt csupán nem jól definiált összetételű adszorpciós vegyületekről van szó, amelyeknek alapvegyülete az Ag₂O₃, valamint az AgO.

Az ezüst/I/oxid /Ag₂O/ teljesen tisztán nehezen állítható elő, mert szárítás közben némi bomlást szenved, azonban ezüst-szennyezése gyakorlatilag jelentéktelen, ha alacsony hőmérsékleten /85° C alatt/ szárítjuk.

Az ezüst/II/oxid /AgO/ ezüstnitrát és káliumperszulfát reakciójával tisztán előállítható, ha a készítményt desztillált vízzel többször kiforraljuk.

Az ezüst/III/oxidot /Ag₂O₃/ a fentebbi 7.-es és 11.-es módszerrel kb. 85-90 %-os tisztasággal lehet előállítani.

Egyéb módszerekkel keverékek, ill. adszorpciós vegyületek képződnek, amelyeknek "összegképlete" nem tekinthető elfogadhatónak, minthogy nagymértékben függ a reakciókörülményektől.

ÖSSZEFOGLALÁS

Különböző módokon ezüstoxidokat állítottunk elő, és ezeket röntgen - difraktométerrel vizsgálva, a jelenlevő vegyületeket identifikáltuk és viszonylagos mennyiségüket becsültük.

Ilyen módon háromféle ezüstoxid: Ag₂O, AgO és Ag₂O₃ jelenlétét tudtuk kimutatni. Az ún. ezüstperoxid-vegyületek csupán adszorpció útján keletkezett, szennyezett anyagok.

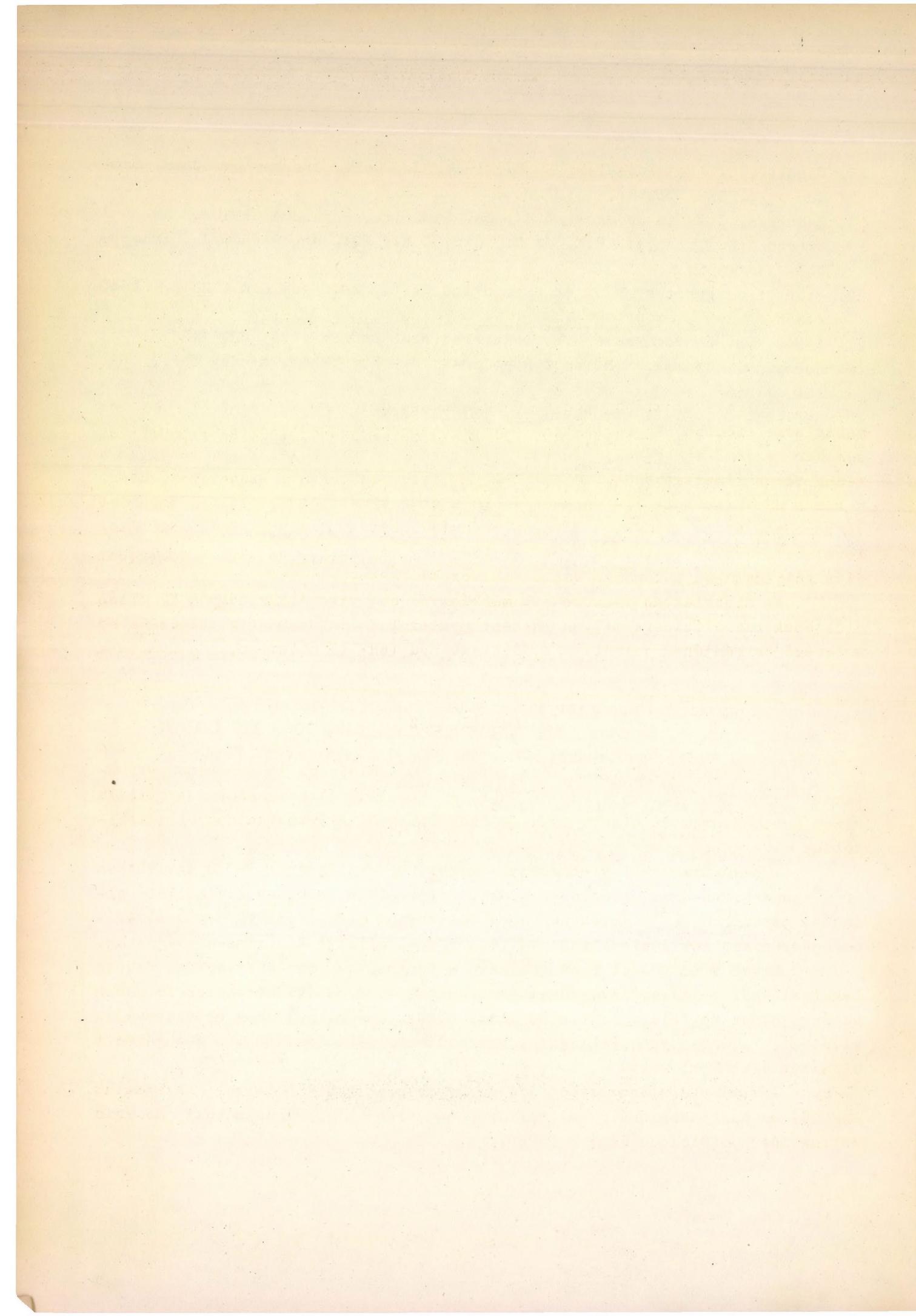
Fentieken kívül más ezüst oxid nem volt kimutatható.

I r o d a l o m

1. Graff, W.S. és Stadelmaier, H.H., J. Electrochem. Soc., 105, 446 /1958/.
2. McMillan, J. A., Acta Cryst., 7, 640 /1954/.
3. Scatturin, V., Bellon, P. és Zannetti, R., Ricerca sci, 27, 2163 /1957/.
4. Schwab, G.M. és Hartmann, G., Z. anorg. allg. Chem., 281, 183 /1955/.
5. Jones, P. és Thirsk, H.R., Trans, Faraday Soc., 50, 732 /1954/.
6. Denison, I. A., Trans. Electrochem. Soc., 90, 387 /1946/.
7. Vlach, J. és Stehlik, B., Coll. Czechoslov.Chem.Comm., 25, 676 /1960/.
8. Jirsa, F., Z. anorg. allg. Chem., 148, 130 /1925/.
9. Noyes, A. A., De Vault, D., Coryell, C.D. és Deahl, T. J., J. Am.Chem.Soc. 59, 1326 /1937/.
10. Bank, J.F. és Garrett, A.B., J. Electrochem. Soc., 106, 612 /1959/.
11. Yost, D.M., J. Am. Chem. Soc., 48, 152 /1926/.
12. Barbieri, G. A., Atti. accad. Lincei, 13, 882 /1931/.
13. Noyes, A. A., Hoard, J. J. és Pitzer, K.S., J. Am. Chem. Soc., 57, 1221 /1935/.
14. Nejdning, A.B. és Kazarnovszkij, I.A., Dokl. Akad. Nauk SzSzsR, 78, 713 /1951/.
15. Carman, P.C., Trans. Faraday Soc., 30, 566 /1934/.
16. Braekken, H., Kgl. Norske Videnskab. Selskab. Forh., 7, 143 /1935/.

17. Stehlik, B., Weidenthaler, P. és Vlach, J., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 24, 1581 /1959/.
18. Zvonkova, Z.V. és Zsdanov, G.S., Zs. Fiz.Him., 22, 1284 /1948/.
19. Swanson, H.E., Fuyat, R.K. és Ugrinic, G.M., Nat.Bur. Standards Circ.539, Vol. IV /1955/.
20. Skanavi-Grigorjeva, M.S. és Simanovics, I.L., Zs.Obscs.Him., 26, 1540 /1956/.
21. Bokij.G.B. és Szmirnova,N.N.,Dokl.Akad.Nauk SzSzsZR, 96, 821 /1953/.
22. Jones, P., Thirsk, H.R. és Wynne-Jones, W.F.K., Trans.Faraday Soc., 52, 1003 /1956/.
23. Rädlein, G., Z. Elektrochem., 61, 727 /1957/.
24. Dirkse, T.P. és Werkema, G.J., J. Elektrochem. Soc., 106, 88 /1959/.
25. Sulc, O., Z. anorg. Chem., 12, 89 /1896/.
26. Mulder, E. és Heringa, J., Rec. Trav. Chim., 15, 235 /1896/.
27. Tanatar, S.L., Z. anorg. Chem., 28, 331 /1901/.
28. Csányi, L. és Solymosi, F., M. Kém. F., 59, 327 /1953/.
29. Noyes, A. A., Coryell, C.D., Stitt, F. és Kossiakoff, A., J. Am.Chem.Soc. 59, 1316 /1937/.
30. Noyes, A.A., Pitzer, K.S. és Dunn, C.L., ibid., 57, 1229 /1935/.
31. Noyes, A. A. és Kossiakoff, A., ibid., 57, 1238 /1935/.
32. Stehlik, B. és Weidenthaler, P., Coll. Czechoslov. Chem. Commun.,24,1416 /1959/.
33. Berthelot, A., C. R., 132, 897 /1901/.
34. Wales, C. P. és Burbank, J., J. Electrochem. Soc, 106, 885 /1959/.
35. DeBoer, J.H. és Van Ormondt, J., 579 817 sz. angol szab. /1946/.
36. Higson, G.I., J. Chem. Soc., 119, 2048 /1921/.
37. Guntz, A.A., C.R., 128, 996 /1899/.
38. Lewis, G.N, Z. physik. Chem., 55, 449 /1906/.
39. Náráy-Szabó, I., megjelenés alatt.

Érkezett: 1960.augusztus 5.



KJ VIZES OLDATA RADIOLIZISÉNEK TANULMÁNYOZÁSA

Safarik Imre és Botár László

KJ vizes oldatában ionizáló sugárzások hatására J_2 válik ki, amelynek mennyisége azonban nagymértékben függ a besugárzás körülményeitől. A jelenleg már régóta ismeretes, de az eddig közölt vizsgálatok nem vezettek a mechanizmus tisztázásához. Pedig az elméleti szempontból nem érdektelen, mivel a vizes KJ oldatban a J^- -ionok oxidációja és a kivált J_2 redukciója egyaránt végbemehet, és az aránylag könnyen meghatározható J_2 mennyiségéből értékes következtetéseket vonhatunk le az egyidejűleg végbemenő oxidációs és redukációs folyamatokra különböző viszonyok között.

Az alábbiakban ismertetett munkánkban azt vizsgáltuk, hogy a KJ vizes oldatának radiolizisére milyen hatást gyakorol a dózissebesség változása és a levegő oxigénjének jelenléte erősen savanyu ($pH < 1$) oldatban.

KISÉRLETI RÉSZ

A vizsgálandó oldatok készítéséhez p.a. minőségű KJ-t és H_2SO_4 -t, valamint lugos KmO_4 -el és savas $K_2Cr_2O_7$ -el tisztított háromszor desztillált vizet használtunk. Az oldott oxigént tisztított N_2 átáramoltatásával távolítottuk el.

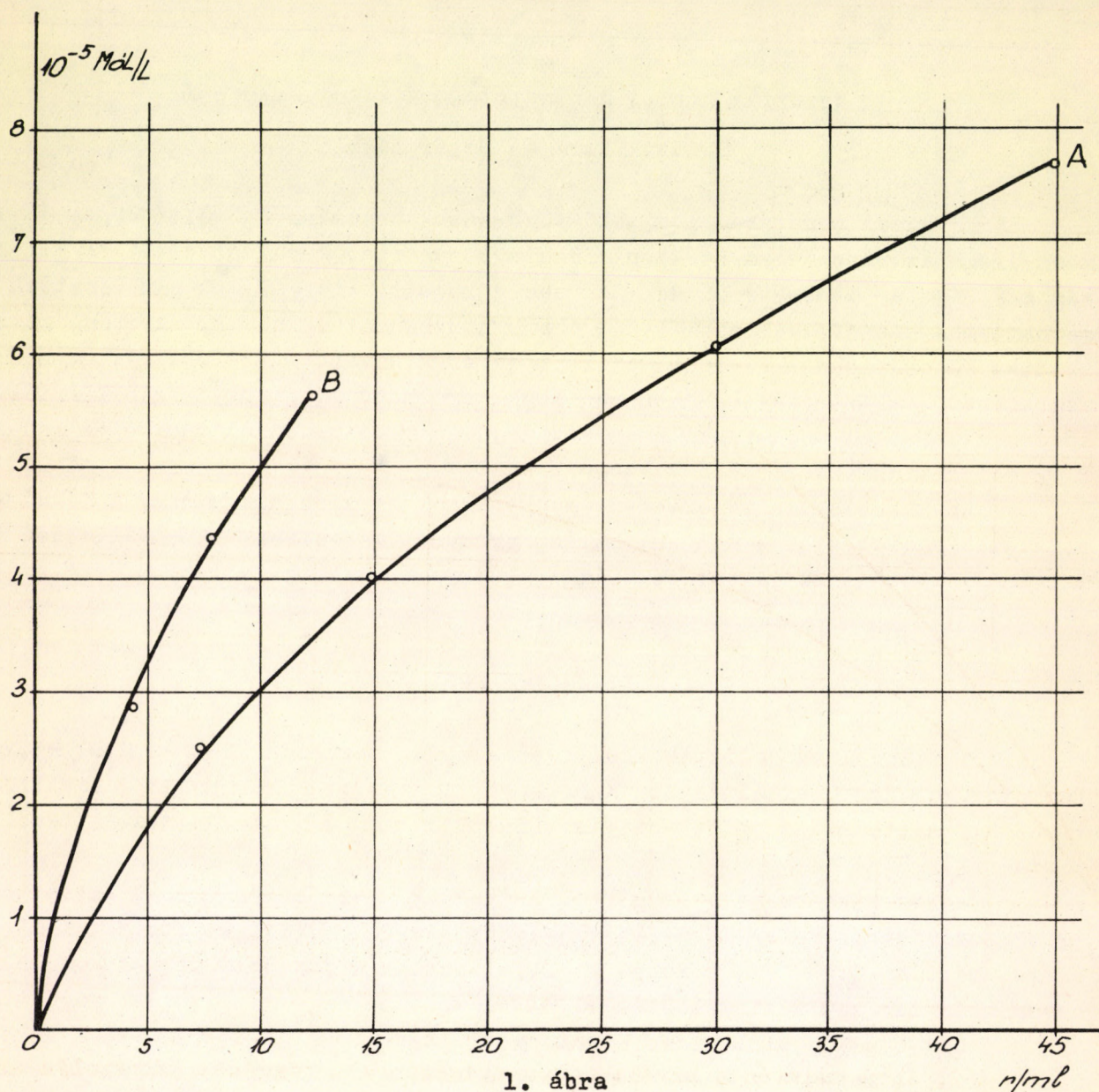
A besugárzásokat γ -sugárral végeztük, az Intézet 60 C aktivitású 60 C° sugárforrásával. A dózissebességet Fricke-féle $FeSO_4$ -es dozimetrláló oldattal mértük, $G(Fe^{3+})$ értékének az általánosan elfogadott 16,5-t vettük. A besugárzásokat két dózissebességgel, 8,3 r/mp-, illetve 2,3 r/mp-el végeztük.

Mivel a KJ oldat igen érzékeny a fényre, a besugárzásokhoz fekete lakkfestékekkel befestett üvegvékettákat használtunk. Előkísérleteink folyamán sugárzásoknak megfelelő időtartam alatt (max. 2 óra) nem okoz számottevő J_2 kiválást, ezért ilyen jellegű korrekciót nem alkalmaztunk. A besugárzott oldattérfogat 5 ml volt.

A kivált J_2 mennyiségét SzF-4 kvarc-spektrofotométerrel határoztuk meg 289 $m\mu$ hullámhossznál. A kalibrációs görbe alapján számított moláris extinkciós koefficiens értéke 14840.

Kísérleti eredmények

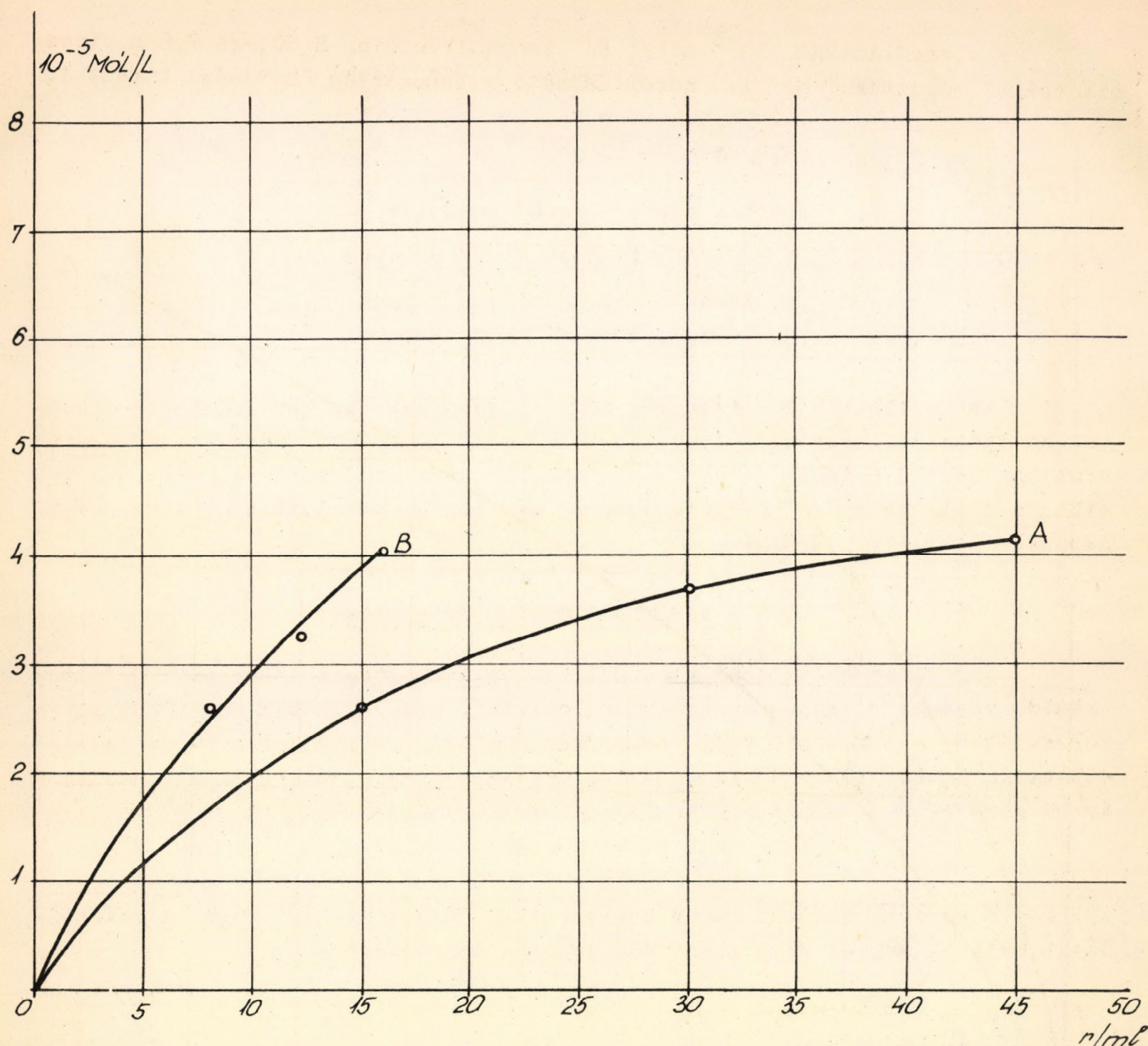
A vizsgálatokat 10^{-3} mól/l KJ koncentrációju, H_2SO_4 -re 0,8 n vizes oldatokkal végeztük. Az 1. ábrán látható a besugárzás hatására kivált J_2



1. ábra

r/ml

mennyiségének függése az abszorbeált dózis nagyságától O_2 jelenlétében két különböző dózissebesség esetén. Az ,A, görbét nagyobb 8,3 r/mp dózissebességgel, a felette haladó, ,B, görbét kisebb, 23 r/mp dózissebességgel vettük fel. A görbék menetéből kitűnik, hogy a kivált J_2 mennyisége egyik esetben sem változik lineárisan a dózissal, és azonos nagyságu abszorbeált dózis esetén több J_2 válik ki, ha a dózissebesség kisebb.



2. ábra

A 2. ábra szintén a kivált J_2 mennyiségének a függését ábrázolja az abszorbeált dózis nagyságától, de az oldatból besugárzás előtt eltávolítottuk az oldott oxigént. A görbék alakja az 1. ábra görbéihez hasonló. A nagyobb, 8,3 r/mp dózissebességgel felvett, A, görbe az esetben is alacsonyabb, a 2,3 r/mp dózissebességgel felvett, B, görbe alatt húzódik, tehát az O_2 távollétében is gyorsabb a J_2 kiválása kisebb dózissebességnél.

Az egyes görbékből kiszámított G-értékeket az 1. táblázat foglalja össze. (A G-érték a 100 eV abszorbeált energiára eső molekulák számát jelenti.)

1. Táblázat

G-érték 0 - 1000 r között

	1. ábra	2. ábra
,A, görbe	4,97	2,49
,B, görbe	12,90	4,35

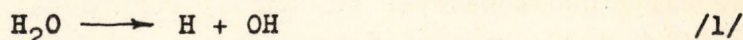
G-érték 10000 - 12000 r között

	1. ábra	2. ábra
,A, görbe	2,33	1,45
,B, görbe	3,10	2,20

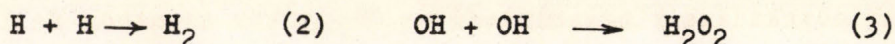
Az 1. táblázatból látható, hogy a G-értékek az oxigénmentes oldatban az egész dózistartományban kisebbek, mint az oldott oxigént tartalmazó oldatban mért G-értékek, vagyis O_2 távollétében a J_2 kiválás hatásfoka kisebb. A dózissebesség növelése azonban ugy az O_2 jelenlétében, mint távollétében csökkenti G értékét.

A kísérleti adatok tárgyalása

Híg vizes oldatokban a radiolízis primer folyamatában csak a vízmolekulák vesznek részt, az alacsony koncentráció következtében az oldott anyag molekuláris és a fotonok vagy részecskék közötti kölcsönhatás valószínűsége elhanyagolható. Az ionizáló sugárzás hatására a H_2O molekulák elbomlanak H és OH gyökre,

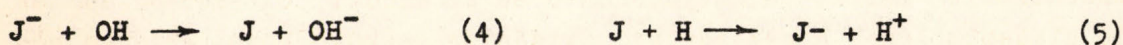


A H és OH gyökök további sorsa a kísérleti körülményektől függ. A rekombináció mellett még az alábbi két folyamat is lejátszódhat,



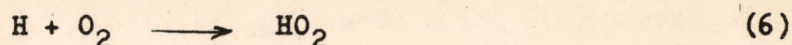
mégpedig attól függően, hogy milyen valószínűséggel találkozhat két azonos gyök egymással. Például nagyobb dózissebesség esetén az időegységben több H és OH gyök képződik, a (2) és (3) reakciók valószínűsége is megnő /1/.

A (2) és (3) reakciók mellett az oldott anyaggal is reagálhatnak a képződött H és OH gyökök. J^- -ionok esetében az alábbi reakciók mehetnek végbe, /2/



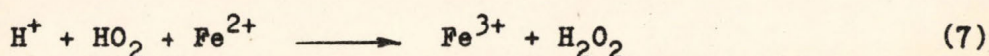
Ha a (4) és (5) reakció egyaránt végbemehet, J_2 kiválás nem észlelhető, ha csak a (3) reakcióban képződött H_2O_2 nem oxidálja a J^- ionokat.

Az oldatban jelenlevő O_2 hatására azonban megváltoznak a viszonyok, amennyiben az O_2 reagál a H atomokkal és az (5) redukciós reakció nem megy végbe.



Ezzel magyarázható, hogy oldott O_2 jelenlétében lényegesen nagyobb a J_2 kiválás hatásfoka /3/.

Véleményünk szerint azonban, melyet ismerttetett vizsgálataink eredményei is alátámasztanak, az oldott O_2 szerepe nemcsak a H atomok redukáló hatásának a kiküszöbölése. Ismeretes az irodalomból, hogy a HO_2 gyök savanyu közegben oxidálja a Fe^{2+} -ionokat, /4/



Mivel a $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ reakció normál redox pontenciálja 0,77 V, a $2 J^- \rightarrow J_2 + 2 e$ reakcióé pedig 0,53 V, a HO_2 gyökök a mi kísérleti körülményeink között ($pH < 1$) oxidálják a J^- -ionokat. Tehát az oldott O_2 jelenléte az oldatban nemcsak az (5) reakció kiküszöbölése, hanem a (7) reakcióval analog oxidációval is növeli a J_2 kiválás hatásfokát.

Az 1. ábrából látható, hogy O_2 jelenlétében a dózissebesség csökkenésével a J_2 -kiválás sebessége nő. Ezt azzal magyarázzuk, hogy kisebb dózissebességnél a H_2O_2 képződése (3) alapján kisebb valószínűséggel megy végbe, több OH gyök vesz részt az oxidációban. (Előkísérleteink szerint a H_2O_2 még 0,8 n H_2SO_4 oldatban is csak lassan oxidálja a J^- -ionokat.)

Az a körülmény, hogy a J_2 -kiválás hatásfoka O_2 távollétében is nő a dózissebesség csökkenésével (2. ábra), arra mutat, hogy a H atomok redukáló hatása 0,8 n H_2SO_4 koncentráció esetében csak alárendelt jelentőségű. Ugyanis a dózissebesség csökkenésével a (2) reakció valószínűsége csökken, több H atom redukálhat. Ezért a H atomok számának növekedésével csökkennie kellene a J_2 -kiválás hatásfokának, vagy legalább is változatlan maradna, ha a H atomok számának növekedése kiegyenlitené az OH gyökök számában fellépő növekedés hatását. Ebben az esetben a dózissebesség csökkenésével a J_2 -kiválás hatásfoka is csökkenne vagy csak kismértékben változna. A 2. ábra két görbéje közötti nagymértékű különbség azonban arra mutat, hogy O_2 távollétében is az OH gyökök számának megnövekedésével magyarázható a J_2 -kiválás hatásfokának változása a dózissebességgel.

Az ismerttetett kísérleti eredmények és megfontolások alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a H atomok redukáló hatása a J^- -ionokra 0,8 n H_2SO_4 koncentráció mellett elhanyagolható és az oldott O_2 szerepe nem az (5) reakció kiküszöbölése, hanem egy új oxidációs reakció következtében növeli meg a J_2 -kiválás hatásfokát. A kérdés végleges eldöntéséhez természetesen még további vizsgálatok szükségesek.

I r o d a l o m

1. C.J. Hochanadel, J. Phys. Chem. 56, 587 /1952/
2. E.J. Hart, Rad. Research 1, 53 /1954/
3. V.A. Proszkurnyin, személyes megbeszélés /1960/
4. A.O. Allen, Rad. Research 1. 85 /1954/

Érkezett: 1960. október 17.

A kiadásért felelős: Schay Géza igazgató

Megrendelve: 1960. XI.8. Pédányyszám: 330

Készült Rotaprint eljárással az MSZ 5601-54 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok
szerint 20,25 (A/5) ív terjedelemben 63 ábrával

60-3397 — FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT, BUDAPEST