

A sémában a glikolsavon keresztül haladó utat az egyszerűség kedvéért nem tüntettük fel. Az oxálsav esetében irreverzibilis kemiszorpcióról nem beszélhetünk, így a sémában sem írhatunk fel ilyen reakciókat.

A fázishatáron feltüntetett mindkét irányba mutató nyilak természetesen nem azt jelentik, hogy a reakciók lejátszódásakor feltétlenül adszorpciós egyensúly alakul ki. Ezek a nyilak csupán arra utalnak, hogy az egyes komponensek képződésük során feltétlenül kerülnek olyan állapotba is, amikor deszorpciójuk a felületről nem végtelenen gátolt. Az, hogy milyen mértékű lesz az egyes közti termékek felhalmozódása az oldatban az a reakciósebességek, a deszorpció és transzportssebességek nagyságának arányától függ. Az itt közölt mechanizmuskép lényege az, hogy a kemiszorpció és a kemiszorbeált molekulák oxidációja csak mellékreakcióként szerepel. A kísérleti eredmények mindenesetre elég egyértelműen bizonyítják, hogy valóban ez a helyzet, s a mélyreható kemiszorpciós változások csak alárendelt szerepet játszanak az etilénglikol és oxidációs köztitermékeinek oxidációjában.

Összefoglalás

Az etilénglikol elektrooxidációját vizsgáltuk savas közegben platinázott platinaelektrodon. A korábbi irodalmi állításokkal ellentétben megállapítottuk, hogy az oxidációs reakció első lépésében glikolaldehid képződik, s a glikolaldehidre vonatkoztatott áramkihasználás nem túlságosan nagy pozitív potenciálokon 70–80%-ot is elérhet. A glikolaldehid további oxidációja glioxált, glioxálsavat és oxálsavat eredményez. E megállapítások alapján módosítani kell az etilénglikol oxidációjának mechanizmusára vonatkozó korábbi elképze-

léseket. Az etilénglikol oxidációs származékainak oxidációjára vonatkozó korábbi eredményekre támaszkodva e potenciosztatikus polarizációs görbék alakját azzal magyaráztuk, hogy a glikolaldehidet eredményező dehidrogéneződési reakció nem, de a mellékreakcióban keletkező kemiszorbeált molekulákra vonatkoztatott borítottság, azaz a reakció számára hozzáférhető hely nagysága függ az elektród potenciáljától.

Studies on the electrochemical behaviour of ethylene glycol and its oxidized derivatives at platinum electrodes, VI. Oxidation of ethylene glycol.
G. Inzelt and G. Horányi

The electrochemical oxidation of ethylene glycol at platinized platinum electrodes was studied in acidic media. It has been stated that glycol aldehyde is the primary product of the oxidation process. This statement is at variance with previous data given in the literature. The current efficiency with respect to the formation of glycol aldehyde attains 70–80% at not too high potentials. Further oxidation of glycol aldehyde results in glyoxal, glyoxalic acid, oxalic acid. On the basis of these results the views concerning the mechanism of the oxidation of ethylene glycol should be revised.

The shape of the polarization curves was explained by the assumption that the reaction step resulting in glycol aldehyde did not depend on the potential, but the coverage with respect to the chemisorbed molecules formed in a side reaction i.e. the free sites available for the reaction was a function of the potential.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Erkezett: 1978. VI. 7.

A dicián és a cianidion közötti kölcsönhatás

BECK MIHÁLY, GÁSPÁR VILMOS és D. P. GOEL

Bevezetés

A halogenidionok és a halogének közötti kölcsönhatás során a jól ismert trihalogénionok keletkeznek. Érdekes, hogy az irodalomban alig található adat arra vonatkozóan, hogy van-e hasonló kölcsönhatás a különböző pszeudohalogenid-ionok és a megfelelő pszeudohalogén molekulák között is. Erre a problémára a dicián különböző ciano-komplexekkel való reakciói tanulmányozása kapcsán figyeltünk fel.

A hidrogén-cianid és a dicián reakciója során különböző heterociklusos vegyületek, illetve diimino-borostyánkósav-dinitril képződik nemvizes közegben^{1, 2}. Feltételezzük, hogy a reakció mechanizmusában $(CN)_3^-$ összetételű köztitermék szere-

pet játszik³, ez azonban nem tekinthető a trihalogénion analógiájának. Megkíséreltük, hogy a reverzibilis kölcsönhatásra vonatkozóan adatokat szerezzünk vizes közegben. A kölcsönhatás tanulmányozásában az okozza a legfőbb nehézséget, hogy a dicián vizes oldatban meglehetősen gyorsan hidrolizál. A hidrolízis sebessége rohamosan nő a pH növekedésével, ezért a kölcsönhatást nem tanulmányozhatjuk cianid-szelektív elektróddal.

¹ R. W. Begland, A. Cairncross, D. S. Donald, D. R. Harter, W. A. Sheppard, O. W. Webster: J. Amer. Chem. Soc., 93. 4953. 1971.

² D. W. Wiley, O. W. Webster, E. P. Blanchard: J. Org. Chem., 41. 1889. 1976.

³ T. Austad, S. Esperas: Acta Chem. Scand., A 28. 892. 1974.

A kölcsönhatás kimutatására, illetve a stabilitási állandó meghatározására gyorskeverő technika alkalmazásával spektrofotometriás méréseket, valamint extrakciós kísérleteket végeztünk. Szerves oldszerekben ui. a cianid bomlása lényegesen lassabb.

Kísérleti rész

A diciánt Hahn⁴ módszerével állítottuk elő és az extrakciós mérésekhez ciklohexánban, a gyorskeverő alkalmazásával végzett spektrofotometriás kísérletekhez pedig etanolban nyeltük el. A dicián koncentrációját lúgos hidrolízis után cianid-szelektív elektród alkalmazásával határoztuk meg.

A cianidoldatokat közvetlenül a mérés előtt készítettük, műanyag edényben, sőtétben tárolt tömény nátrium-cianid oldatok hígításával. Az ionerősséget nátrium-perkloráttal állítottuk be állandó értékre.

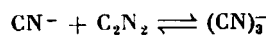
Ciklohexános oldatban a diciánnak 222 nm-en van jellemző elnyelési sávja, melyen a moláris abszorbancia értéke 13. A dicián megoszlási hányadosát (D) ciklohexán és víz, valamint látszólagos megoszlási hányadosát (D') ciklohexán és vizes cianidoldat között a ciklohexános fázis extrakció előtti és utáni fényelnyelésének méréseiből számítottuk. Az extrakció során a két fázis térfogatát azonosra választottuk, a cianidkoncentrációt 0,1–2,0 mol dm⁻³ tartományban változtattuk, a ciklohexános fázisban a dicián koncentrációja $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ volt. Az ionerősség értéke 3,0 volt. Az egyensúlyi cianidion-koncentráció meghatározását hidrogénion-koncentráció mérésére vezettük vissza, az anyagmérlegben elhanyagoltuk a (CN)₂ képződését: $T_{CN^-} = [CN^-] + [HCN]$.

A spektrofotometriás mérésekhez házi készítésű gyorskeverő berendezéssel ellátott Hitachi-Perkin Elmer 139 spektrofotométert alkalmaztunk. A keverő és a regisztráló együttes holtideje ~3 s. A mérést a kölcsönhatás termékére jellemző 275 nm-en, 0,5 mm-es réssel $25 \pm 0,1$ °C-on végeztük. Az értékeléshez az abszorbancia-idő görbéből a $t = 0$ időpontra extrapolált abszorbancia értékeket (A_0) használtuk fel. A reakciót a dicián etanolos oldatának és a nátrium-cianid, valamint az ionerősség beállítására használt nátrium-perklorát vizes oldatának összekeverésével végeztük. Az etanolos oldatban a dicián koncentrációja 0,01–0,07 mol dm⁻³ tartományban; a vizes oldatban a cianid koncentrációja 0,025–0,5 mol dm⁻³ értékhatárok között változott, az ionerősség pedig minden esetben egységnyi volt.

Eredmények és értékelésük

A dicián ciklohexános oldatát vizes cianidoldattal extrahálva az eredetileg szintelen vizes fázis megsárgult, majd hosszabb állás után barna csapadék vált ki. A halvány sárga színű vizes fázis spektrumában 350 nm-en egy új váll, és 288 nm-en egy új csúcs jelentkezett. Hasonló spektrális változást kaptunk ha az etanolos diciánoldatot vizes cianidoldattal kevertük össze. Ekkor 275 nm-en mérhető egy új csúcs és 310–320 nm-en egy váll, melyek intenzitása nőtt az idő előrehaladtával.

A dicián és a cianidion közötti kölcsönhatás tehát egy gyors és egy ezt követő lassú folyamatra különíthető el. Feltételezzük, hogy a gyors reakció a kevésbé stabilis tricianidion képződése, míg a lassú folyamat a különböző, és nem egyértelműen definiált szerves vegyületek képződéséhez rendelhető. A



reakció egyensúlyi állandójának (K) kicsinysége esetén a termék fényelnyelésének maximumán

mért és zérus időre extrapolált abszorbancia értékét a következő egyenlet adja meg:

$$A_0 = \varepsilon K \cdot T_{CN^-} \cdot t_{C_2N_2} \cdot d$$

ahol d a kuvetta hossza, T_{CN^-} a cianidion, $T_{C_2N_2}$ a dicián eredeti koncentrációja, ε pedig a tricianidion moláris abszorbanciája.

1. táblázat

$K\varepsilon$ számítása a gyorskeverő technikával végzett spektrofotometriás mérés eredményeiből (a kuvetta vastagsága: $d = 0,76$ cm)

T_{CN^-} mol · dm ⁻³	$T_{C_2N_2}$ mol · dm ⁻³	A_0/d cm ⁻¹	$K\varepsilon$ mol ⁻² · dm ⁶ · cm ⁻¹
0,025	0,0346	0,064	73,99
0,035	0,0346	0,097	80,10
0,045	0,0692	0,298	95,70
0,050	0,0692	0,328	94,80
0,100	0,0105	0,063	60,00
0,125	0,0105	0,099	75,68
0,150	0,0158	0,227	95,64
0,200	0,0105	0,120	57,30
0,300	0,0158	0,351	74,05
0,400	0,0158	0,491	77,69

$$\overline{K\varepsilon} = 78,50 \pm 13,0 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ cm}^{-1}$$

Az 1. táblázat a különböző cianid- és diciánkoncentrációkból, illetve a zérus időre extrapolált és 1 cm-re átszámított abszorbancia (A_0/d) értékekből számított $K\varepsilon$ értékeket tartalmazza. Az egyensúlyi állandóra vonatkozó feltevésünk helyességét igazolja, hogy $K\varepsilon$, bár nagy szórással, de egy átlagérték: $\overline{K\varepsilon} = 78,5$ körül változik és a változásnak nincs határozott iránya. Ebből egyben az is adódik, hogy a tricianidion képződési folyamat egyensúlyi állandója 0 és 1 között van.

Az extrakciós módszerrel nyert egyensúlyi állandó ezzel a következtetéssel összhangban álló eredményre vezetett. A dicián megoszlási hányadosának

$$D = \frac{[C_2N_2]_0}{[C_2N_2]_v}$$

látszólagos megoszlási hányadosának

$$D' = \frac{[C_2N_2]_0}{[C_2N_2]_v + [(CN)_2]}$$

és az egyensúlyi cianid koncentráció ismeretében, az egyensúlyi állandó a következő egyenlet alapján számítható

$$K = \frac{D}{D' - 1} \cdot \frac{1}{[CN^-]}$$

A 2. táblázat a kísérleti adatokat, illetve az ezekből származtatott egyensúlyi állandókat tartalmazza. \overline{K} értékére nagyon jó közelítéssel $0,3 \pm 0,03$ mol⁻¹ dm³ adódik.

Úgy véljük, hogy a két módszerrel nyert adatok azt bizonyítják, hogy a cianid és a dicián kölcsönhatásával kevésbé stabilis tricianidion képződik. Ha a mért adatokban ugyanis a dicián és

⁴ C. Hahn: Ber., 68. 1974. 1935.

2. táblázat

A tricianid-képződési reakció egyensúlyi állandójának számítása az extrakciós mérések eredményeiből

A_1	A_2	D	$[\text{CN}^-] \cdot 10^3$ mól · dm ⁻³	A_3	D'	D/D'	K mól ⁻¹ dm ³
0,380	0,092	0,32	8,8	0,090	0,310	1,03	0,34
0,380	0,092	0,32	28,2	0,086	0,293	1,09	0,33
0,380	0,092	0,32	48,2	0,082	0,275	1,16	0,33
0,335	0,081	0,32	72,9	0,070	0,264	1,21	0,29
0,540	0,115	0,27	95,8	0,092	0,205	1,32	0,33
0,335	0,081	0,32	122,0	0,063	0,232	1,38	0,31
0,540	0,115	0,27	195,7	0,080	0,174	1,55	0,28

$$D = 0,30 \pm 0,03$$

$$K = 0,31 \pm 0,03$$

A_1 — a ciklohexános fázis abszorbanciája extrakció előtt,
 A_2 — a ciklohexános fázis abszorbanciája vizes oldattal történt extrakció után,

A_3 — a ciklohexános fázis abszorbanciája vizes cianid-oldattal történt extrakció után,

$D = A_2/A_1 - A_2$ — a megoszlási hányados a ciklohexános és vizes fázis között (feltétel, hogy a két fázis térfogata azonos),

$D' = A_3/A_1 - A_3$ — a megoszlási hányados a ciklohexános és vizes cianidoldat között (feltétel, hogy a két fázis azonos térfogatú),

$I = 3,0$ nátrium-perkloráttal beállítva

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1978. VI. 12.

a cianid közötti reakciók további folyamatai tüköröződnének, akkor ezek természete miatt az egyensúlyi állandóra több nagyságrenddel nagyobb értékeket kellett volna kapni.

Összefoglalás

A dicián és a cianid közötti reakciók első lépéseként a kevésbé stabilis $(\text{CN})_3^-$ ion képződik. A stabilitási állandó értéke oly kicsiny, hogy spektrofotometriás módszerrel csak a K_e értéke határozható meg. Extrakciós módszerrel K értékére 25 °C-on 3,0 ionerősségű oldatban $0,31 \pm 0,03$ mól⁻¹ dm³ érték adódik.

A reversible interaction between cyanide ion and cyanogen. M. T. Beck, V. Gáspár and D. P. Goel

The first step in the reaction between cyanide ion and cyanogen is the formation of the rather unstable tricyanide ion. The value of the stability constant is too low to be determined spectrophotometrically, only the K_e product can be obtained by this method. By liquid-liquid distribution $0,31 \pm 0,03$ mole⁻¹ dm³ was obtained for the stability constant at 25 °C, $I = 3$ M.

Hidrogénhidás poli(vinil-alkohol) gélek komplex vizsgálata*, I.

Oldhatósági vizsgálatok

GYÖRGYINÉ-EDELÉNYI JUDIT, NAGY MIKLÓS és BOGNÁR JÁNOS**

A poli(vinil-alkohol) (PVA) egyike azon szintetikus polimereknek, amelyek alkalmas körülmények között — pl. tömény oldatban — könnyen gélesednek, s e folyamat megfordíthatósága arra mutat, hogy a keletkezett vázszerkezetet nem kémiai kötések tartják össze.

A gélesedés lejátszódhat már tiszta vizes oldatban, de felléphet különféle adalékanyagok pl. színezékek, több hidroxilcsoportot tartalmazó aromás vegyületek, bizonyos kicsapószerkezetek (pl. glicerin, etilén-glikol stb.) hatására is^{1,2}. Ez utóbbiak valószínűleg csak elősegítik a polimer láncok közötti tapadási helyek keletkezését, de maguk nem vesznek részt kialakításukban. Az egyes adalékanyagok hatásmechanizmusára vonatkozóan azonban nincsenek mélyreható ismeretek.

A tudományos igénnyel végzett vizsgálatok közül kiemelkedik *Shibatani*³ munkája, aki a PVA

* Elhangzott az MTA Műanyagfizikai Munkabizottság 1977. októberi ülésén.

** BUDALAKK Festék- és Műanyaggyár, Budapest.

¹ J. G. Prichard: Poly(vinyl alcohol). Basic Properties and Uses. Polymer Monographs Vol. 4. Gordon and Breach Science Publishers, London, 1970.

² C. A. Finch: Polyvinyl Alcohol. Properties and Applications. John Wiley and Sons, London, 1973.

³ K. Shibatani: Polymer J., 1. 348. 1970.

gélek keletkezését a polimer láncok alkalmas helyei közötti biner asszociációként tárgyalva megállapította, hogy a sebességszabó folyamat a göcképződés. Eredményei szerint a tapadási helyeket 5–10 szindiotaktikus egységből álló sztereoblokk alkothatja.

Más vizsgálatok arra mutattak, hogy a kicsapószer—oldószer rendszerekben először mikro-fázisseparatoráció játszódik le, majd a polimerben dús zónák (szupermolekuláris elemek) belsejében végbemenő rendeződési folyamat eredményeként 30–70 nm átlagos méretű krisztallitok alakulnak ki⁴.

*Takahashi*⁵ és *Ogasawara*⁶ a PVA-t ataktikus és krisztallit képzésére hajlamos szindiotaktikus szekvenciákból álló kopolimereknek tekintették, mely vizes oldatban termoreverzibilis gélesedésre hajlamos. A keletkezett gél tapadási helyei a szindiotaktikus szekvenciák alkotta krisztallitok, melyek méretére a gél oladási hőmérsékletéből *Takahashi* által javasolt egyenlet alapján következtettek.

Ami a tapadási helyek kötési erősségét illeti, erre — a polimer-oldat = gél átalakulást egyensúlyi folyamatnak tekintve — főként a gélesedés átmeneti hőmérsékletének (T_{gel}^{at}) méréséből következtettek. Így *Gembickij* és munkatársai⁷ a kötési