

külön kalibráló görbét kell felvenni). A vizsgálandó minta mennyiségét, illetve a szén-dioxidot elnyelő bárium-hidroxid térfogatát kell úgy változtatni, hogy a reakció a konduktométeren jól észlelhető jelet okozzon és lehetőleg ne lépjünk ki a 2. ábrán jelzett linearitási tartományból (ellenkező esetben a kiértékelés hosszadalmasabb). A jelenleg elérhető mérési érzékenység — melyet a legnagyobb reakcióedény (250 cm³) és a legkisebb mérőedény (25 cm³) használata mellett a konduktométer skáláján még pontosan leolvasható változás (0,5 mS) szab meg — 15 µg szén kimutatása. A határkoncentráció 15 µg : (250 cm³ × 10⁶) = 6 · 10⁻⁸. A kimutatási határ számottevő csökkentése csak speciális, kisméretű elektróda konstruálásával érhető el, ami lehetővé tenné a jelenlegi legkisebb mérőedény térfogatának további csökkentését.

A szerző köszönetét fejezi ki a Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet vezetőségének a dolgozatban foglalt eredmények közlésének engedélyezéséért, valamint Dr. Hangos István tudományos tanácsadónak és Varga Katalin tudományos munkatársnak a munka során nyújtott támogatásáért. A mérések kivitelezésében nyújtott segítségért köszönet illeti Tekula Endre technikust.

Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizika Kutató Intézete.
Érkezett: 1978. I. 5.

Összefoglalás

Egyszerű, könnyen megvalósítható módszert dolgoztunk ki nagy tisztaságú vizek szervesanyag-tartalmának meghatározására. Ennek lényege, hogy a szervesanyag-tartalmat ezüst-nitrát katalizátor segítségével szobahőmérsékleten széndioxiddá alakítjuk peroxi-diszulfáttal, savas közegben. A felszabaduló gázt híg bárium-hidroxid oldatba vezetjük, melyben mérjük a bárium-karbonát kiválás okozta vezetőképesség-változást. A módszer 15 µg kimutatási határig ±10%-os hibával alkalmazható.

Method for determination of TOC in super-Q water. A. Klug

A simple routine method has been developed for the determination of the organic matter in waters. The method is based on a wet silver-catalysed chemical oxidation of the organic compounds by peroxydisulfate. The carbon dioxide evolved was absorbed in dilute barium-hydroxide solution and the change in conductivity due to the precipitated barium carbonate was measured.

The method is applicable down to a detection-limit of 15 µg C, within an error of ±10%.

Glicin képződése a koordinált dician hidrolízisekor

BECK MIHÁLY, GÁSPÁR VILMOS és LING JOLÁN

A diciankomplexekre vonatkozó adatok kicsiny száma¹⁻⁴ ellenére igen valószínű, hogy megfelelő körülmények között, általában számolhatunk a cianidion és a dician együttes koordinációjával. Mivel a kémiai fejlődés első időszakában mind a hidrogén-cianid, mind pedig a dician a legközönségesebb anyagok közé tartoztak valószínű, hogy ebben az időszakban diciánt tartalmazó átmenetifém-komplexek is előfordultak az „őslevesben” és számításba kell vennünk e komplexek reakcióit a prebiotikus szintézisek szempontjából.

Ezzel kapcsolatos kísérletek során egy új dician-komplexet állítottunk elő és hidrolízisekor glicin képződését tapasztaltuk.

Kísérleti rész

A CuC₃N₃H₃O összetételű komplex előállítása

Eredetileg a Tobia által leírt diciano-dician-réz(I) komplex nátriumsóját¹ kívántuk előállítani, de Tobia kísérleteit kvantitatívan nem tudtuk reprodukálni, az általa leírt

komplex csak igen kis mennyiségben képződött. Jó eredménnyel állítottuk elő viszont a CuC₃N₃H₃O összetételű komplexet a következő módon.

60 cm³ jéggel hűtött 10,0 mólos nátrium-cianid-oldatba állandó keverés és hűtés közben 1,5 mólos réz-szulfátoldatot csepegtettünk. Az oldat először lila színűvé vált, majd megbarnult és bőséges csapadék kiválás volt megfigyelhető. A réz(II) szulfát hozzáadását addig folytattuk, míg az oldatban a Cu : CN arány az 1 : 3 értéket érte el. Az oldatot három napig hűtőszekrényben állni hagytuk, majd a kivált barna-fekete csapadékot centrifugálással és szűréssel választottuk el. Hideg vízzel alaposan mostuk, míg a lecspepítő oldat színtelen nem lett. Súlyállandóságig foszfor-pentoxid fölött szárítottuk.

A komplex réztartalmát spektrofotometriásan és atomabszorpciós módszerrel, a C, N, O, H tartalmát pedig elematár analízissel határoztuk meg. A jelzett képlet alapján számított és a talált értékek a következők:

	Cu	C	N	O	H
számított:	39,7	22,4	26,1	9,9	1,9%
talált:	39,8	21,8	25,8	8,0	1,6%

A komplex hevítésekor hidrogén-cianidot, diciánt és vizet ad le. A komplex nujolban és KBr-ban felvett IR-spektrumában 2125 cm⁻¹-nél nagy intenzitású sáv, míg 2160 cm⁻¹-nél egy váll jelentkezik. Feltűnő, hogy 2330 cm⁻¹ körül nincsen elnyelés, ami valószínűvé teszi, hogy a dician híd-ligandumként szerepel a komplexben. A nagy intenzitású sáv egyértelműen a koordináldott cianidionokhoz rendelhető, a 2160 cm⁻¹-nél észlelt inflexió mind a híd-ligandumként, mind pedig az egyfogú ligandumként kötődő dicianál összeegyeztethető.

E tapasztalatok alapján pontos szerkezetet ugyan még nem rendelhetünk a komplexhez, az azonban bizonyos, hogy

¹ S. K. Tobia, M. F. El-Shahat: J. Chem. Soc. (A), 2444. 1968.

² G. Favero, B. Corain, P. Rigo, A. Turco: Gazzetta Chim. Ital., 103. 297. 1973.

³ G. M. Tom, H. Tauhe: J. Amer. Chem. Soc., 97. 5310. 1975.

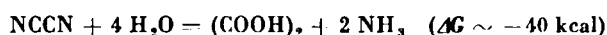
⁴ M. Bressan, G. Favero, B. Corain, A. Turco: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7. 203. 1971.

abban mind cianidion, mind pedig dician koordinálódik. Valószínű, hogy a dician híd-ligandumként köt össze két Cu(I)-iont azaz a komplex képlete: $\text{H}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A komplex részletes szerkezetvizsgálatát a jövőben kívánjuk elvégezni, e közleményben azonban csak a komplex sajátos hidrolízisével foglalkozunk.

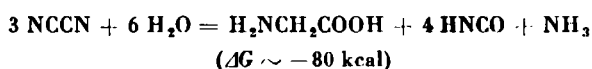
A komplex 0,1 g-ját 25 cm³ 1,0 mólos sósavban való főzéssel hidrolizáltuk és a reakcióelegyet a szokásos papír-kromatográfiás és vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel vizsgáltuk. Csak glicin képződését észleltük. A glicin mennyisége 3 mg volt, egy mól koordinált dician hidrolízisekor 0,13 mól glicin képződött.

A glicinképződés értelmezése

Mint ismeretes, a dician kétféle módon hidrolizál:



A glicin képződésére a következő diszproporcionálódási reakciót kell feltételeznünk:



Mindhárom reakció esetében a közelítőleg számított Gibbs-energia változás nagy negatív értékű, azaz a komplexképződés irányító hatásával kell számolni.

Érdeemes rámutatni, hogy glicin képződését észlelték a dician és hidrogén-jodid reakciójában⁵:



Noha aligha valószínű, hogy a vizsgált komplexnek szerepe volt a kémiai fejlődésben, a hidro-

⁵ A. Emmerling: Ber., 6. 1351. 1873.

líziskor észlelt aminosav-képződés jelzi, hogy a különböző átmenetifém ionok diciankomplexinek kémiai tulajdonságait prebiotikus szempontból is célszerű megvizsgálni.

Összefoglalás

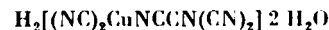
Egy új dician tartalmú rézkomplexet állítottunk elő, melynek összetétele $\text{CuC}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}$, valószínű szerkezete pedig



A vegyület sósavas hidrolízisekor a dician jelentős mennyisége glicinné alakul. Ez az eredmény a diciankomplexek esetleges szerepére hívja fel a figyelmet a prebiotikus szintézisekben.

Formation of glycine in the hydrolysis of coordinated cyanogen. M. T. Beck, V. Gáspár and J. Ling

A new cyanogen-containing complex of the composition $\text{CuC}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}$ has been prepared and characterized. Its probable structure is



When it is boiled with hydrochloric acid, a considerable part of cyanogen is hydrolysed to glycine. This result indicates the potential role of cyanogen complexes in prebiotic syntheses.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1978. VI. 12.

Néhány redoxireakció entalpiaváltozásának meghatározása

ORBÁN MIKLÓS, SZABÓ KATALIN és ÓDOR ZSUZSANNA

A kémiai reakciók nagy részét jelentős entalpiaváltozás (100–500 kJ/mól) kíséri. A reakcióhő-adatokból a kötése erősségre következtethetünk, ugyanakkor a hőmérséklet, illetve hőmennyiség-változás mérése alapján a reakció lejtésének mértéke, továbbá a reagáló anyagok koncentrációja is meghatározható.

Számos semlegesítési, csapadékképződéses és komplexképződéses reakció entalpiaváltozása ismert és az ilyen típusú folyamatokon alapuló kalorimetriás koncentrációmérés területe is kidolgozott^{1–3}. A redoxireakciók termometriás titrálási célokra való felhasználása ugyanakkor jelentéktelen. A klasszikus redoximetriás reagensek közül eddig a KMnO_4 ^{4,5}, peroxivegyületek (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)^{6,9}, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ⁷, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ⁸, a $\text{I}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

rendszer⁹ és az aszkorbinsav nyert kevésszámú termometriás alkalmazást. Entalpia-adatokat csupán Fe(II), Sn(II) és Ti(III) oxidációjára vonatkozóan találunk.

Célul tűztük ki néhány analitikailag fontos redoxireakció entalpiaváltozásának meghatározását, továbbá az entalpia és az egyéb termodinamikai paraméterek közötti kapcsolat vizsgálatát. A szakirodalom nem közöl egyetlen utalást sem a KBrO_3 -tal oxidálható redoxirendszerek reakcióhőiről, sem pedig termometriás alkalmazási lehetőségeiről. A jelen munka e rendszerekre vonatkozó méréseinket és megállapításainkat ismerteti.

⁴ P. T. Priestley, W. S. Sebborn, R. F. W. Selman: *Analyst*, 88. 797. 1963.

⁵ I. Sajó, B. Sipos: *Z. Anal. Chem.*, 222. 23. 1966.

⁶ J. Barthel, N. G. Schmahl: *Z. Anal. Chem.*, 207. 1965.

⁷ F. J. Miller, P. F. Thomason: *Anal. Chim. Acta*, 21. 1959.

⁸ P. T. Priestley: *Analyst*, 88. 194. 1963.

⁹ E. J. Billingham, I. H. Rees: *Anal. Chem.*, 36. 1148. 1964.

¹ H. J. V. Tyrrell, A. E. Beezer: *Thermometric Titrimetry*. Chapman and Hall Ltd, London, 1968.

² L. S. Bark, S. M. Bark: *Thermometric Titrimetry*, Pergamon, 1969.

³ Sajó I.: *Termometria*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971.