

8. ábra

A $\text{RuCl}_2(m\text{SP}\Phi_2)_2$ és a piroszőlősav közötti egyensúlyi reakció mólaránygörbéje, és annak linearizált alakja. $[\text{Ru}]_0 = 1.66 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} , 0,1 mol dm^{-3} -es sósavoldat. $d = 1$ cm, $\lambda = 510$ nm, $T = 60$ °C

bonil-oxigénjén keresztül kötődik a ruténiumhoz, ez lehetővé teszi a telítetlen kötés hidrogénezését. A két foszfint tartalmazó komplexekben viszont két üres koordinációs hely van. Ezekben a komplexekben lehetőség van arra, hogy a piroszőlősav – a piruvátokomplexek körében gyakori módon¹⁰ – kétfogú ligandumként, karbonil- és karboxil-oxigénjén keresztül kötődjön a központi fémionhoz. Ezeknek a feltételezéseknak az igazolása csak a komplexek szerkezetvizsgálatával lehetséges.

A szerzők köszönetüket fejezik ki Balogh Judit okleveles középiskolai tanárnak a kísérleti munkában való közreműködéséért.

¹⁰ K. K. Sen Gupta, A. K. Chatterjee: J. inorg. nucl. Chem., 38. 875. 1976.

Összefoglalás

Gázvolumetriás módszerrel tanulmányoztuk a *m*-szulfo-fenil-difenil-foszfín ($m\text{SP}\Phi_2$) ruténium komplexei $[\text{HRuCl}(m\text{SP}\Phi_2)_3, \text{HRu}(\text{OAc})(m\text{SP}\Phi_2)_3]$ által katalizált piroszőlősav-hidrogénezés kinetikáját vizes oldatban. A tapasztalati sebességi egyenlet alapján javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára. Megállapítottuk, hogy a katalitikusan aktív komplexek a három foszfint tartalmazó hidridokomplexek. A folyamat sebességmeghatározó lépése a három foszfint tartalmazó piruvátokomplexek reakciója a dihidrogénnel. Kinetikai és egyensúlyi mérésekkel kimutattuk, hogy a piroszőlősav katalitikusan inaktív vegyületeket képez a két foszfint tartalmazó ruténiumkomplexekkel.

Water-soluble ruthenium phosphine complexes, III. Kinetics of the hydrogenation of pyruvic acid catalyzed by ruthenium complexes of *m*-sulphophenyl-diphenylphosphine. Z. Tóth, F. Joó and M. T. Beck

The ruthenium complexes of *m*-sulphophenyl-diphenyl-phosphine ($m\text{SP}\Phi_2$) catalyze the hydrogenation of pyruvic acid in aqueous solution. The kinetics of the reaction has been investigated gas-volumetrically. Based on the empirical rate law a reaction mechanism is suggested. It was found, that the catalytically active compounds are the tris-phosphine hydride complexes. The rate determining step is the reaction of dihydrogen with the intermediates, formed in the reaction of the ruthenium-hydrides and pyruvic acid. Kinetic and equilibrium measurements have shown that pyruvic acid gives catalytically inactive complexes with the bis-phosphine ruthenium species.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizika Kémiai Tanszék.
Érkezett: 1979. VI. 27.

A hidrogén-cianid disszociációs állandójának ionerősség-függése

GÁSPÁR VILMOS és BECK MIHÁLY

Bevezetés

A hexaciano-vas(II) fotokémiai akválódásának leírására végzett modell-számításaink során szükségessé vált a hidrogén-cianid disszociációs állandójának ismerete különböző, nagy (0,1–2,0) ionerősségek esetén¹. Az irodalomban található adatok azonban csak a Debye–Hückel-féle elmélet érvényességi határán belül ismeretesek^{2, 3, 4}.

¹ A hexaciano-vas(II) fotokémiai akválódásának kinetikája. Előadásként elhangzott a XIV. Komplexkémiai Kollokviumon, 1979. május 22–24, Mátrafüred.

² Stability constants of metal-ion complexes. London, The Chemical Society, Burlington House, W. 1. 1964.

Jelen munkánkban a hidrogén-cianid disszociációs állandójának ionerősség-függéséről számolunk be, nagy ionerősségek (1–0,1–5,0) esetén. A 25 °C-on érvényes egyensúlyi állandót (K_d) cianid-szelektív- és kombinált elektród együttes alkalmazásával nyert adatok alapján a titrálási görbe linearizált formájából számítottuk⁵.

³ J. H. Boughton, R. N. Keller: J. inorg. nucl. Chem., 28. 2851. 1966.

⁴ J. J. Christensen, H. D. Johnston, R. M. Izatt: J. Chem. Soc. (A), 454. 1970.

⁵ A. Ivaska: Analysis of weak acids and their binary mixtures by potentiometric acid-base titrations. Academic Dissertation, Åbo Akademi, Åbo, Finland.

Kísérleti rész

A módszer alapja

A potenciometrikus titrálás során V_0 (cm^3) kiindulási térfogatú, c_{CN^-} teljes cianid koncentrációjú nátriumcianid-oldatot (kb. $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), pontosan meghatározott koncentrációjú (c_{sav}) perklórsav-oldattal titrálunk. A hozzáadott sav térfogatát V -vel jelölve (cm^3), az elektronneutralitási-, a tömegmegmaradási-egyenletek és az ekvivalens térfogatot meghatározó: $V_0 c_{\text{CN}^-} = V_{\text{eq}} c_{\text{sav}}$ összefüggés alapján a titrálási görbe linearizált alakjához jutunk:

$$\frac{V_0 + V}{C_{\text{sav}}} [\text{CN}^-] = V_{\text{eq}} - \frac{1}{K_d} \frac{V_0 + V}{C_{\text{sav}}} [\text{CN}^-][\text{H}^+] \quad (1)$$

A kételektródos módszer előnye, hogy a kiindulási teljes cianid koncentráció pontos ismerete nem szükséges az egyensúlyi állandó számításához.

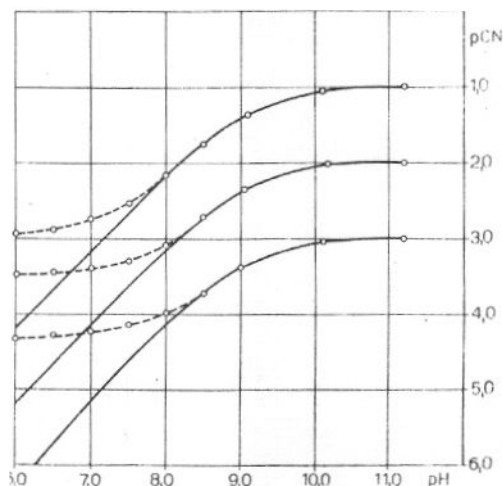
A kísérleti adatoknak, azaz a cianid-szelektív elektródból és a telített kalomel elektródból álló galvánelem e. m. e. abszolút értékének (mV) és a pH-nak a figyelembevételével a számítás alapját jelentő $y = mx + b$ egyenes egyenletében:

$$b = V_{\text{eq}}, \quad m = -\frac{1}{K_d}$$

$$y = \frac{V_0 + V}{C_{\text{sav}}} \cdot 10^{\frac{\text{mV} - 369,29}{58,12}} \quad \text{és}$$

$$x = \frac{V_0 + V}{C_{\text{sav}}} \cdot 10^{\frac{\text{mV} - 369,29}{58,12}} \cdot 10^{-\text{pH}}$$

lesz. Az $(x; y)$ adatpárokat csak a titrálási görbe ekvivalencia pont előtti szakaszából számíthattuk, mivel a cianid-szelektív elektród cianid-funkciója $\text{pH} = 8,5$ érték alatt a pH csökkenésével egyre nagyobb mértékben tér el az elméletileg várttól (1. ábra).



1. ábra

A cianid-szelektív elektród cianid-funkciójának pH függése. ——— 10^{-1} , 10^{-2} és $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ teljes cianid koncentrációk esetén számított pH-pCN görbék; - - - - - a fenti koncentrációk alkalmazásakor mért pH-pCN értékek

Az egyensúlyi állandó értéke az $(x; y)$ adatpárookra a legkisebb négyzetek elvével illesztett egyenes meredekségéből számítható.

Felhasznált anyagok, módszer

A $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nátriumcianid törzsoldatot frissen készítettük alt. NaCN (Reanal)-ból és műanyag edényben, sötét, hűvös helyen tároltuk. A perklórsav oldatot 60%-os pro analysi perklórsavból (Merck) hígítással készítettük, koncentrációját alt. KHCO_3 -ra (Reanal) történő titrálással határoztuk meg, metilorange indikátor jelenlétében.

Az ionerősség beállítására alt. $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck)-ből készített törzsoldatot alkalmaztunk. Minden oldatot frissen forralt kétszer desztillált vízzel ($\text{pH} = 6,5 - 6,9$) készítettünk és N_2 atmoszférában tartottunk.

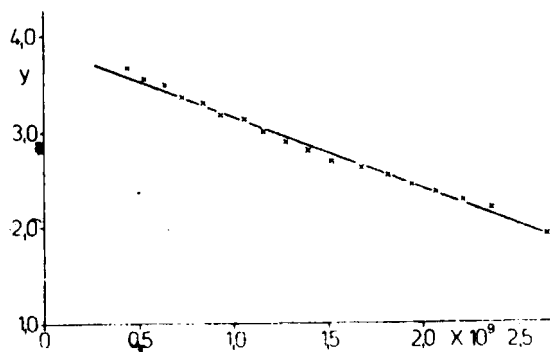
A titrálásokat egy 100 ml térfogatú, kettős falú, termosztálható edényben végeztük $t = 25^\circ \text{C}$ -on ($\pm 0,1^\circ \text{C}$). Az edényt jól záró fedő borította, melyen keresztül az elektródokat és az „A” típusú 10 ml-es bürettát lehetett az oldatba vezetni. A keverésre mágneses keverőbotot alkalmaztunk.

A potenciometrikus méréseket OP-711-I-Radelkis ion-szelektív és telített nátrium-kloriddal töltött K 401 kalomel elektródokkal, OP-201 Universal pH-mérővel; a pH mérést telített nátrium-kloriddal töltött GK 2301 B Radiometer kombinált üvegelektroddal és PHM-51 Radiometer pH-mérővel végeztük.

Kísérleti eredmények

Annak illusztrálására, hogy a titrálási görbe linearizálásával az adott kísérleti körülmények között, az ekvivalencia ponttól távoli szakaszban is valóban lineáris kapcsolat áll fenn a mérési hibahatáron belül, a 2. ábrán 1,0 ionerősség esetén kapott $(x; y)$ adatpárokat mutatunk be. A lineáris kapcsolat a $0,1 - 5,0$ ionerősség tartományban érvényes volt. Az egyenesekből számított egyensúlyi állandók negatív logaritmusát a következő táblázat tartalmazza (3 mérés átlaga):

I	$\bar{p}K_d$
0,00	$9,21 \pm 0,01^4$
0,10	$9,06 \pm 0,02$
1,00	$8,88 \pm 0,02$
3,00	$8,81 \pm 0,02$
5,00	$8,78 \pm 0,02$



2. ábra

$I = 1,0$ ionerősség (NaClO_4) alkalmazásakor kapott kísérleti eredmények alapján számított $(x; y)$ adatpárokat. $x =$

$$= \frac{V_0 + V}{C_{\text{sav}}} \cdot 10^{\frac{\text{mV} - 369,29}{58,12}} \cdot 10^{-\text{pH}} \quad y = \frac{V_0 + V}{C_{\text{sav}}} \cdot 10^{\frac{\text{mV} - 369,29}{58,12}}$$

A kísérleti eredmények az elmélettel összhangban azt mutatják, hogy az ionerősség növekedésének hatására a hidrogén-cianid disszociációs állandója növekedik. A növekedés mértéke legnagyobb a fotokémiai reakciók során is alkalmazott 0–2,0 ionerősség tartományban.

Összefoglalás

Meghatároztuk a hidrogén-cianid disszociációs állandóját különböző nagy (0,1–5,0) ionerősségek esetén, cianid-szelektív- és üveg-elektrod együttes alkalmazásával, $t = 25 \pm 0,1$ °C-on. A számításokat a titrálási görbe ekvivalencia pontjától távoli szakaszban nyert adatok alapján, linearizált forma alkalmazásával végeztük. Az ionerősség növelésének hatására a disszociációs állandó jelentősen növekedik.

The influence of ionic strength on the protonation constant of hydrogen-cyanide. V. Gáspár and M. T. Beck

The protonation constant of hydrogen-cyanide was determined at several high ionic strengths in the range from 0.1 to 5.0 M NaClO₄, using cyanide selective and glass electrodes. The linearised form of the titration curve ranging to the equivalence point was used for calculations. The dissociation constant highly increases with increasing ionic strength.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai-Kémiai Tanszék.

Érkezett: 1979. VII. 3.

Az etilénoligomerizáció vizsgálata, I.

Az azo-etán termikus bomlásával iniciált etilénoligomerizáció

ÁCS GÁBOR, TÓTH GÉZA, PÉTER ANTAL és HUHN PÉTER

Korábbi munkánkban¹, a propionaldehid-etilén rendszer vizsgálatakor, a másodlagos termékek képződését az etilén oligomerizációs reakciójával értelmeztük. Az ezen tanulmány során felvetődött kérdések arra ösztönöztek, hogy az etilgyök és az etilén közötti reakciót alacsonyabb hőmérsékleteken is vizsgáljuk, amelyekeken egyrészt elhanyagolható az etilgyökök bomlása, másrészt szembetűnőbbek az etilénoligomerizáció jellegzetes folyamatai. Az említett okokból vizsgáltuk az azo-etán termikus bomlásával iniciált etilénoligomerizációt. A modell tanulmányozása a fentebbieknél tágabb probléma, nevezetesen a szénhidrogénpirolízis nagyobb konverzióknál szerepet játszó másodlagos folyamataiba való betekintés lehetőségével bíztat.

A kitűzött cél megközelítése érdekében az azo-etán termikus bomlását részben szén-14 izotóppal jelzett etilén jelenlétében tanulmányoztuk.

Kísérleti metodika

A méréseket konvencionális sztatikus nagyvákuum rendszerben végeztük. A 400 cm³ térfogatú hengeres reakcióedény szupremax üvegből készült, $\pm 0,5$ °C pontossággal való termosztálására egy bronz béléű kemence szolgált. A hőmérsékletet kromel-alumel termoelemmel mértük. A készülékben a szakaszok között csapok helyett teflonbetétes Young-szelepeket alkalmaztunk, ezzel elkerültük az anyagoknak a csapzsírban való oldódását.

A reakciókat gázkromatográfiás analízissel követtük. Az egyes anyagok analizésére a következő kolonnák és kísérleti körülmények mutatkoztak alkalmasnak:

¹ Tóth G., Ács G., Huhn P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79. 493. 1973. Ács G., Tóth G., Huhn P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79. 496. 1973. Ács G., Tóth G., Huhn P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79. 514. 1973.

Metán, etán, etilén: 1,6 m hosszú, 4 mm belső átmérőjű szilikagél kolonna, 60 °C izoterm hőmérsékleten, a hidrogén vívőgáz áramlási sebessége 35 cm³/perc.

Propán, propilén, bután, 1-butén: 2 m hosszú, 4 mm belső átmérőjű 1,5% szilikonolajjal fedett aktivált alumínium-oxid kolonna, 60 °C izoterm hőmérsékleten, a hidrogén vívőgáz áramlási sebessége 35 cm³/perc. Detektor: hővezetőképességi cella.

Nitrogén: 1,5 m hosszú, 4 mm belső átmérőjű 5 A molekulaszűrő kolonna, 60 °C; a hidrogén áramlási sebessége 30 cm³/perc, a detektor katarométer.

Azo-etán: 2,0 m hosszú, 4 mm belső átmérőjű, 20% squalanenal fedett Chromosorb W kolonna, 60 °C; a hidrogén áramlási sebessége 30 cm³/perc, a detektor katarométer.

C₃ C₆ szénhidrogének: 7,0 m hosszú, 2 mm belső átmérőjű Durapak kolonna; hőmérséklete: 10 perces izoterm szakasz után 50 °C-ról 4 °C/perc sebességgel 95 °C-ra való felfűtés, majd újabb 10 perces izoterm szakasz. A nitrogén áramlási sebessége 25 cm³/perc, lángionizációs detektor.

A radioaktivitást egy TRI-CARB Flow Detector segítségével folyamatosan mértük és regisztráltuk. A gázkromatográfából kilépő gázt egy antracén tartalmazó műanyag (tri-fluor-monoklór-polietilén) cellán vezettük át, amely két koincidencia kapcsolásban levő elektronsokszorozó ablakai között helyezkedett el. Az antracén béta-sugárzás hatására bekövetkező szcintillációját az elektronsokszorozók érzékelték, majd ezek elektromos jelét rateméter fogta fel. A rateméterhez egyrészt egy számláló, másrészt egy két-csatornás regisztráló készülék csatlakozott. Ez utóbbi egyik csatornájára a kromatográf jelét, másik csatornájára pedig az aktivitásmérő jelét kapcsoltuk. Így egy diagramon, egymással csaknem fedésben kaptuk meg a kromatogramot és a radiogramot.

(Az aktivitásmérő számlálót annyi ideig működtettük, míg az írőberendezés kirajzolta egy-egy komponens jelét. A kapott impulzusszámot a háttér értékével korrigáltuk, amely általában 40 cpm volt. Az egy percre vonatkoztatott impulzusszámot úgy kaptuk meg, hogy a mért impulzusokat osztottuk a mintának a cellában való tartózkodási idejével, ami a cella szabad gáztérfogatának és az áramlás térfogati sebességének hányadosával adható meg. A kísérleteinknél használt cella alaptérfogata 10 cm³, antracénnel való töltés után a szabad gáztérfogat 7,3 cm³ volt.)