

érvényes. A (11) egyenlet partikuláris megoldása:

$$c^* = -\frac{k_0}{V_1} l \quad (12)$$

mint arról közvetlen behelyettesítés útján meggyőződhetünk. A megfelelő homogén egyenlet:

$$A_1 \frac{d^2 c_h}{dl^2} - V_1 \frac{dc_h}{dl} = 0 \quad (13)$$

integrálásával a következő inhomogén, elsőrendű differenciálegyenlethez jutunk:

$$A_1 \frac{dc_h}{dl} - V_1 c_h = C_1 \quad (14)$$

Ennek általános megoldása:

$$c_h = -\frac{C_1}{V_1} + C_2 e^{\frac{V_1}{A_1} l} \quad (15)$$

Következésképpen a (11) egyenlet általános megoldása az alábbi alakban írható fel:

$$c(l) = -\frac{k_0}{V_1} l - \frac{C_1}{V_1} + C_2 e^{\frac{V_1}{A_1} l} \quad (16)$$

Ennek segítségével a már szokásos úton eljuthatunk a következő peremfeltételig:

$$-A_2 \frac{dc(O^+)}{dl} + V_2 c(O^+) = \frac{V_2}{V_1} (j_0 + k_0 L^*) \quad (17)$$

Látható, hogy ez a (17) peremfeltétel csak annyiban tér el a közismert Danckwerts-féle feltételtől, amennyiben figyelembe veszi a belépő komponensáramnak a nulladrendű reakció következtében előálló csökkenését. ($L^* < 0$ lévén a

zárójelben levő összeg tulajdonképpen különbség.) Mindezek után önkéntelenül felvetődik a kérdés: lehetséges-e az első- és (vagy) nulladrendűtől eltérő reakciókat is figyelembe venni a diffúziós modellek peremfeltételeiben. Erre a kérdésre fentiek alapján csak azt válaszolhatjuk, hogy ha sikerül valamely konkrét összefüggés mellett a modellegyenlet általános megoldását felírunk, akkor hosszabb-rövidebb levezetések árán már minden esetben eljuthatunk a keresett peremfeltételhez.

Összefoglalás

Stacionárius állapotú, izoterm reaktorok egydimenziós, diffúziós modellje peremfeltételeit vettük le arra az esetre nézve, amikor a reaktorba belépő és ebből eltávozó elegyben is történik kémiai átalakulás. Ez az eset különösen jelentős a szuszpendált katalizátort tartalmazó több fázisú, folyamatos működésű ipari reaktorok modellezésében.

Моделирование химических реакторов, VII. Граничные условия диффузионных моделей многофазных реакторов. И. Холдерит

В данной работе выводятся граничные условия одномерной диффузионной модели изотермического реактора стационарного состояния в случае, когда химическое превращение происходит в приводе к реактору и/или в выходящей из него смеси. Подобный случай имеет особое значение при моделировании многофазных промышленных реакторов непрерывного действия, работающих с суспендированным катализатором.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai-Technológiai Tanszéke.
Érkezett: 1972. X. 18.

4- β -D-Glükoziloxi-dezoxibenzoinek előállítása és átalakítása 7- β -D-glükoziloxi-izoflavonokká

BOGNÁR REZSŐ és LÉVAI ALBERT

Az izoflavon-glikozidok szintézisére eddig ismert és alkalmazott módszerek közös jellemzője, hogy előállítják az izoflavon-aglikont és különböző védőcsoportokkal — *p*-nitro-benzil-¹, benzil-², benzoil-³ vagy acetyl-⁴ — blokkolják azokat a hidroxilcsoportokat amelyek glikozilezését el kell kerülni. A glikozilezést aceto-halogén-cukrokkal végzik eltávolítják a védőcsoportokat és az acetátok elszap-

panosítása után a megfelelő izoflavon-glikozidokat kapják.

Wessely és munkatársai⁵ az *ononin*, Zemplén és munkatársai a *szoforikozid*⁶ és a *szoforabiozid*⁷ szerkezetfelderítése során azt találta, hogy az izoflavon-glikozidok heterogyűrűje lúgos hidrolízis hatására felnyílik és 2-hidroxi-dezoxibenzoín-glikozidok képződnek. Ezt a reakciót később Szabó⁸ részletesebben is vizsgálta.

¹ R. Bognár and V. Szabó: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 4. 383. 1954.

² L. Farkas, M. Nógrádi, H. Wagner und L. Hörhammer: Chem. Ber., 101. 2758. 1968.

³ L. Farkas, M. Nógrádi, G. Mezey-Vándor and V. A. Gottsegen: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 60. 293. 1969.

⁴ H. Wagner, L. Hörhammer, W. Böhringer und L. Farkas: Chem. Ber., 100. 101. 1967.

⁵ F. Wessely und F. Lechner: Monatsh. Chem., 57. 395. 1931.

⁷ G. Zemplén und R. Bognár: Ber., 75. 482. 1942.

⁶ G. Zemplén, R. Bognár und L. Farkas: Ber., 76. 267. 1943.

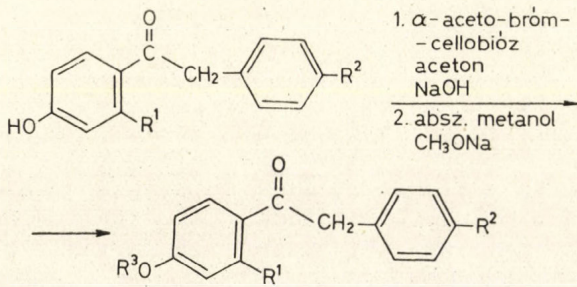
⁸ Szabó V.: Kandidátusi disszertáció, Debrecen, 1958.

Mivel a legtöbb izoflavonszintézis kiindulási anyaga 2-hidroxi-dezoxibenzoin, így a lebontási terméként kapott vagy szintetikusán előállított 2-hidroxi-dezoxibenzoin-glikozidok kiindulási anyagai lehetnek az izoflavon-glikozidok előállításának, amennyiben a gyűrűzárást sikerül megvalósítani a glikozidkötés felhasadása nélkül.

Tudomásunk szerint eddig csupán a 2-hidroxi-4-(tetra-O-acetil-β-D-glükóziloxi)-dezoxibenzoinból kiindulva *Zemplén* és munkatársai⁹ állítottak elő ezen az úton 2-metil-7-β-D-glükóziloxi-izoflavont.

Jelen közleményünkben a 4-β-D-glükóziloxi-dezoxi-benzoinok előállításával és 7-β-D-glükóziloxi-izoflavonokká történő átalakításával kapcsolatos kísérleteinkről számolunk be.

Négy különböző dezoxibenzoin — 4-hidroxi-(I), 2,4-dihidroxi-(II), 2,4-dihidroxi-4'-metoxi-(III) és 2,4-dihidroxi-4'-nitro-dezoxibenzoin (IV) — reagáltunk acetonos oldatban nátrium-hidroxid jelenlétében α-aceto-bróm-glükózzal és a 4-(tetra-O-acetil-β-D-glükóziloxi)-dezoxibenzoinokat (V–VIII) kaptuk. Az acetátokat (V–VIII) metanolos oldatban nátrium-hidroxiddal elszappanosítva 4-β-D-glükóziloxi-dezoxibenzoinokat (IX–XII) nyertünk.

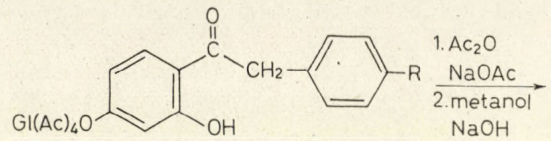


Az R¹, R² és R³ jelentését az 1. táblázatban adtuk meg.

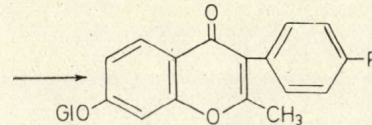
Az előállított dezoxibenzoin-glikozidok izoflavon-glikozidokká történő átalakítására két — az

aglükonok szintézisére ismert — módszer alkalmazhatóságát vizsgáltuk meg.

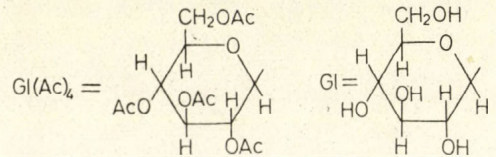
A 2-metil-izoflavonok előállítására leírt¹⁰ ecetsavanhidrid–nátrium-acetáttal végrehajtott gyűrűzárási reakciót a VI, VII és VIII esetében végeztük el.



VI–VIII

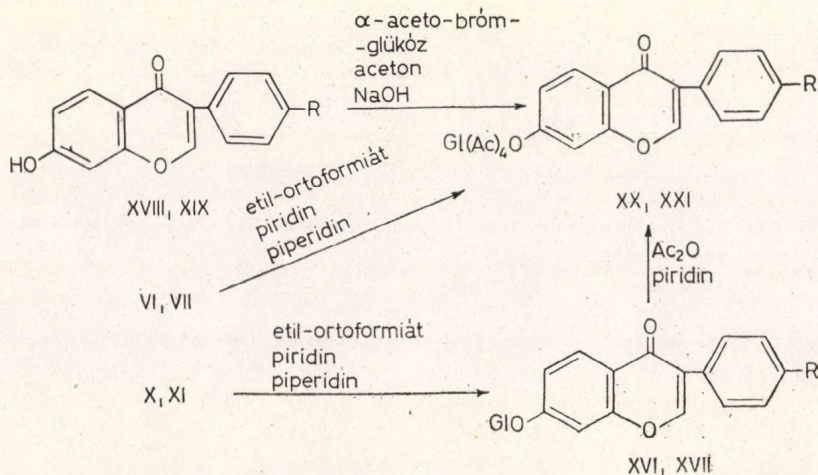


XIII–XV



A kapott termékek minden esetben amorf anyagok voltak, amelyekből a várt 2-metil-7-(tetra-O-acetil-β-D-glükóziloxi)-izoflavonokat nem tudtuk egységes anyagként kinyerni. Ez a tapasztalatunk megegyezik *Zemplén* és munkatársai⁹ eredményével, és azzal indokolható, hogy a reakcióban nemcsak izoflavon, hanem a 2-hidroxi-dezoxibenzoin keton- és enolacetátja is képződhet^{11–13}.

Az amorf acetátokat metanolos oldatban nátrium-hidroxiddal rövid ideig forraltuk és 2-metil-7-β-D-glükóziloxi-izoflavonokat (XIII, XIV, XV) kaptunk. Ilyen körülmények között ugyanis nem-



⁹ G. Zemplén, L. Farkas und A. Bien: Ber., 77. 452. 1944.

¹⁰ W. Baker and R. Robinson: J. Chem. Soc., 127. 1981. 1925.

¹¹ T. Széll, L. Dózsai, K. Zarándy and K. Menyhart: Tetrahedron, 25. 715. 1969.

¹² V. Szabó und A. Lévai: Acta Phys. Chim. Debrecina, 15/16. 181. 1970.

¹³ V. Szabó, E. Farkas und A. Lévai: Acta Phys. Chim. Debrecina, 15/16. 191. 1970.

csak a glükózid-acetátok elszappanosodása, hanem a Baker—Venkataraman-transzformáció is megtörténik^{11, 13}, és a kapott izoflavon-glükózidok előállíthatók és kristályosan kinyerhetők.

Mivel elsősorban természetes izoflavon-glikozidok előállítására alkalmas eljárást kívántunk ezen az úton találni, a másik, a Venkataraman¹⁴ által kidolgozott etil-ortoformiáttal piridines közegben piperidin katalizátor jelenlétében történő gyűrűzárást találtuk célravezetőnek.

A módszer kis változtatással — a reagensek mennyiségének és a reakcióidőnek megnövelése — alkalmazhatónak bizonyult 2-hidroxi-4- β -D-glükóziloxi-dezoxibenzoinek (X, XI), illetve 2-hidroxi-4-(tetra-O-acetil- β -D-glükóziloxi)-dezoxibenzoinek gyűrűzárására (VI, VII), és így a várt 7- β -D-glükóziloxi-izoflavonokat (XVI, XVII), valamint ezek tetra-O-acetátjait (XX, XXI) nyertük.

Összehasonlításként 7-hidroxi- (XVIII) és 7-hidroxi-4'-metoxi-izoflavonból (XIX) — a már ismert módon⁹ — és a XVI, XVII ecetsavanhidrid—piridin elegyben történő acetilezésével is előállítottuk a 7-(tetra-O-acetil- β -D-glükóziloxi)- (XX) és a 7-(tetra-O-acetil- β -D-glükóziloxi)-4'-metoxi-izoflavont (XXI). A különböző úton előállított termékek minden szempontból azonosnak bizonyultak.

Így célkitűzésünknek megfelelően sikerült megvalósítani az egyik természetes izoflavon-glikozid, az ononin (7- β -D-glükóziloxi-4'-metoxi-izoflavon, XVII) egy új szintézisét. Az ononint az *Ononis spinosa*-ból^{5, 15}, majd a *Trifolium pratense*-ből¹⁶ és a *Baptisia australis*-ből¹⁷ izolálták, szintézisét pedig Zemplén és munkatársai⁹ valósították meg.

Köszönetet mondunk a spektrumok felvételéért és az értékeléshez adott segítségért R. Dávid Éva, Dinya Zoltán és Szabó Sándor kollégáknak, az analízisek elvégzéséért az analitikai laboratórium munkatársainak, valamint a kísérleti munkákhoz nyújtott lelkiismeretes segítségéért Hajnal Sándorné vegyésztechnikusnak. Munkánk a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki.

Kísérleti rész

A közölt olvadáspontok nem korrigáltak.

Az ultraibolya-spektrumokat UNICAM SP 800 készüléken etanolos oldatban, az infravörös-spektrumokat UNICAM SP 200 G készüléken KBr tablettában vettük fel

4-(Tetra-O-acetil- β -D-glükóziloxi)-dezoxibenzoinek előállítása

10 mmól dezoxibenzoint (I—IV) oldottunk 20 cm³ acetóban és hozzáadtunk 12 mmól α -aceto-bróm-glükózt és 6 cm³ 2 n NaOH-oldatot. 24 órán át szobahőmérsékleten ráztuk az elegyet, majd vízbe öntöttük és 10%-os ecetsavval semlegesítettük az oldatot. A kivált olajos anyagot etanolból kristályosítottuk és fehér kristályos terméket (V—VIII) kaptunk.

¹⁴ V. R. Sathe and K. Venkataraman: Curr. Sci., 18. 373. 1949.

¹⁵ Hlasivetz: J. Prakt. Chem., 65. 415. 1855.

¹⁶ G. Schultz: Naturwiss., 52. 517. 1965.

¹⁷ K. R. Markham, W. T. Swift and T. J. Mabry: J. Org. Chem., 33. 462. 1968.

4- β -D-Glükóziloxi-dezoxibenzoinek előállítása

2 mmól 4-(tetra-O-acetil- β -D-glükóziloxi)-dezoxibenzoint (V—VIII) oldottunk 20 cm³ metanol és 10 cm³ n NaOH-oldat elegyében. 10 percig vízfürdőn forraltuk és 10%-os ecetsavval semlegesítettük az oldatot. Az oldatból lehűtés után kivált fehér kristályos terméket (IX—XII) szűrtük és metanolból kristályosítottuk.

Az előállított anyagok (V—XII) fizikai állandóit és analízisadatait az 1. és a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2-Metil-7- β -D-glükóziloxi-izoflavon (XIII)

1 g VI-ból Zemplén és munkatársai⁹ szerint végrehajtva a gyűrűzárást, 0,4 g (53%) fehér kristályos anyagot kaptunk. Op.: 118—120 °C, $[\alpha]_D = -38,5^\circ$ (piridinben, $c = 0,7$) (irodalmi⁹ op.: 104—114 °C, $[\alpha]_D = -40,1^\circ$ piridinben), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (lg ϵ): 233 (4,35), 287 (3,91).

Analízis (C₂₂H₂₂O₈ · H₂O, 432,40):
Számított: C: 58,66%, H: 5,77%
Talált: C: 58,48%, H: 5,66%

2-Metil-7- β -D-glükóziloxi-4'-metoxi-izoflavon (XIV)

A XIII előállításánál alkalmazott körülmények között 1 g VII-ből 30 cm³ ecetsavanhidriddel és 3 g nátrium-acetáttal amorf acetátot kaptunk, amelyet 25 cm³ metanol és 7 cm³ n NaOH-oldat elegyében hidrolizáltunk, és keletkezett 0,3 g (40%) fehér kristályos anyag. Op.: 202—204 °C, $[\alpha]_D = -26,6^\circ$ (piridinben, $c = 0,3$), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (lg ϵ): 248 (4,28), 293 (4,02).

Analízis (C₂₃H₂₄O₉ · H₂O, 462,42):
Számított: C: 59,69%, H: 5,62%, OCH₃: 6,70%
Talált: C: 59,38%, H: 5,59%, OCH₃: 6,71%

2-Metil-7- β -D-glükóziloxi-4'-nitro-izoflavon (XV)

A XIII és XIV előállításánál alkalmazott körülmények között 1 g VIII-ből kaptunk 0,25 g (33%) fehér kristályos anyagot. Op.: 242—243 °C, $[\alpha]_D = -30,0^\circ$ (piridinben, $c = 0,5$), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (lg ϵ): 222 (4,12), 282 (3,92).

Analízis (C₂₂H₂₁O₁₀N, 459,39):
Számított: C: 57,51%, H: 4,57%, N: 3,05%
Talált: C: 57,40%, H: 4,53%, N: 3,08%

7- β -D-Glükóziloxi-izoflavon (XVI)

0,5 g X-et 2 cm³ etil-ortoformiát, 2 cm³ absz. piridin és 3 csepp piperidin elegyében 14 órán át forraltunk és jégre öntöttük a reakcióelegyet. A kivált terméket metanolból kristályosítottuk és 0,2 g (40%) fehér kristályos anyagot kaptunk. Op.: 188—190 °C, $[\alpha]_D = -33,3^\circ$ (piridinben, $c = 0,45$) (irodalmi⁹ op.: 178—179 °C, $[\alpha]_D = -36,4^\circ$ piridinben), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (lg ϵ): 250 (4,32), 298 (3,89).

Analízis (C₂₁H₂₀O₈ · H₂O, 418,37):
Számított: C: 60,28%, H: 5,26%
Talált: C: 60,80%, H: 5,14%

7- β -D-Glükóziloxi-4'-metoxi-izoflavon (XVII)

A XVI előállításánál alkalmazott körülmények között 1 g XI-ből kaptunk 0,3 g (30%) fehér kristályos anyagot. Op.: 228—230 °C, $[\alpha]_D = -23,3^\circ$ (piridinben, $c = 0,6$) (irodalmi⁹ op.: 245 °C, $[\alpha]_D = -24,2^\circ$ piridinben), $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (lg ϵ): 260 (4,42), 305 (3,87).

Analízis (C₂₂H₂₂O₉, 430,40):
Számított: C: 61,39%, H: 5,11%, OCH₃: 7,20%
Talált: C: 61,51%, H: 5,15%, OCH₃: 7,17%

7-(Tetra-O-acetil- β -D-glükóziloxi)-izoflavon (XX)

a) 2 g VI-ot 20 cm³ etil-ortoformiát, 30 cm³ absz. piridin és 10 csepp piperidin elegyében 24 órán át forraltunk,

I. táblázat

Az előállított dezoxibenzoin-glükozidok fizikai állandói

	R ¹	R ²	R ³	Op., °C	Irodalmi op., °C	Kitermelés, %	[α] _D	Irodalmi [α] _D
V	H	H	Gl(Ac) ₄	156–158	—	30	–34,1° (piridinben, c = 0,8)	—
VI	OH	H	Gl(Ac) ₄	159–160	159 ⁹	37	–33,0° (kloroformban, c = 1)	–24,3° (kloroformban) ⁹
VII	OH	OCH ₃	Gl(Ac) ₄	152–153	—	20	–36,5° (piridinben, c = 0,6)	—
VIII	OH	NO ₂	Gl(Ac) ₄	148–150	—	17	–25,0° (kloroformban, c = 1)	—
IX	H	H	Gl	159–160	—	77	–41,9° (piridinben, c = 0,9)	—
X	OH	H	Gl	181–182	181–182 ⁹	85	–34,4° (piridinben, c = 1)	–67,1° -kloroformban) ⁹
XI	OH	OCH ₃	Gl	175–176	176 ⁹	70	–34,0° (piridinben, c = 0,5)	—
XII	OH	NO ₂	Gl	221–223	—	81	–27,7° (piridinben, c = 0,5)	—

2. táblázat

Az előállított dezoxibenzoin-glükozidok ultraibolya-spektrum- és analízisadatai

	Összegképlet	Mólsúly	Analízis						λ ^{EtOH} _{max.} (nm) (lg ε)
			Számított			Talált			
			C%	H%	Ac%	C%	H%	Ac%	
V	C ₂₈ H ₃₀ O ₁₁	542,52	61,96	5,53	30,9	61,79	5,48	31,3	212 (4,08), 264 (4,13)
VI	C ₂₈ H ₃₀ O ₁₂	558,52	60,21	5,37	30,8	60,37	5,19	30,4	216 (4,16), 270 (4,12), 320 (3,80)
VII	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₃	588,55	59,18	5,44	29,2	58,70	4,89	28,9	224 (4,16), 270 (4,14), 318 (3,82)
VIII	C ₂₈ H ₂₉ O ₁₄ N	603,50	55,81	4,68	28,5	55,57	4,82	27,9	216 (4,16), 274 (4,25), 310 (3,91)
IX	C ₂₀ H ₂₂ O ₇	374,38	64,17	5,88	—	63,63	6,04	—	212 (4,08), 268 (4,15)
X	C ₂₀ H ₂₂ O ₈	390,38	61,53	5,64	—	60,94	5,73	—	216 (4,14), 274 (4,08), 320 (3,77)
XI	C ₂₁ H ₂₄ O ₉	420,40	60,03	5,68	—	59,96	5,63	—	218 (4,17), 272 (4,15), 320 (3,83)
XII	C ₂₀ H ₂₁ O ₁₀ N	435,37	55,17	4,82	—	56,21	5,41	—	216 (4,17), 278 (4,27), 310 (3,93)

majd jégre öntöttük a reakcióelegyet. A kivált terméket metanolból kristályosítottuk, és 0,8 g (40%) fehér kristályos anyagot kaptunk. Op.: 156–157 °C.

b) 0,2 g XVI-ot 5 cm³ ecetsavanhidrid és 2 cm³ absz. piridin elegyében acetileztünk és keletkezett 0,2 g (71%) acetát. Op.: 156–157 °C.

c) 2 g XVIII-at reagáltattunk α-aceto-bróm-glükózzal *Zemplén* és munkatársai⁹ szerint, és kaptunk 1,2 g (25%) XX-at. Op.: 156–157 °C [α]_D = –26,7° (kloroformban, c = 1,0) (irodalmi⁹ op.: 154–156,5 °C, [α]_D = –14,8°, kloroformban), λ^{EtOH}_{max.} (nm) (lg ε): 248 (4,41), 296 (3,90).

Analízis (C₂₉H₂₈O₁₂, 568,51):

Számított: C: 61,26%, H: 4,92%, Ac: 30,2%

Talált: C: 61,30%, H: 4,86%, Ac: 30,6%

7-(Tetra-O-acetil-β-D-glükóziloxi)-4'-metoxi-izoflavon (XXI)

a) A XX előállításánál alkalmazott körülmények között 1,5 g VII-ből kaptunk 0,8 g (51,6%) XXI-et, op.: 186–187 °C.

b) 0,3 g XVII-et 10 cm³ ecetsavanhidrid és 5 cm³ absz. piridin elegyében acetileztünk és keletkezett 0,25 g (61%) acetát. Op.: 186–187 °C.

c) 2 g XIX-et reagáltattunk α-aceto-bróm-glükózzal *Zemplén* és munkatársai⁹ szerint, és 0,8 g (18%) fehér kristályos anyagot kaptunk. Op.: 186–187 °C, [α]_D = –26,0° (kloroformban, c = 0,5) (irodalmi⁹ op.: 183–184,5 °C, [α]_D = –27,5°, kloroformban), λ^{EtOH}_{max.} (nm) (lg ε): 260 (4,43), 300 (3,88).

Analízis (C₃₀H₃₀O₁₃, 598,54):

Számított: C: 60,20%, H: 5,01%, Ac: 28,7%

Talált: C: 60,16%, H: 5,04%, Ac: 27,4%

A különböző úton [a), b), c)] előállított termékek keverék-olvadáspont-csökkenést nem mutattak.

Összefoglalás

Különböző 2,4-dihidroxi-dezoxibenzoinokból és α-aceto-bróm-glükózból acetonos oldatban nátrium-hidroxid jelenlétében ismert módon 4-(tetra-O-acetil-β-D-glükóziloxi)-dezoxibenzoinokat, ezekből pedig megfelelő 4-β-D-glükóziloxi-dezoxibenzoinokat állítottunk elő.

Az előállított dezoxibenzoin-glükozidokat *Zemplén* és munkatársai módszere szerint ecetsavanhidrid–nátrium-acetáttal történő gyűrűzárással 2-metil-7-β-D-glükóziloxi-izoflavonokká, valamint *Venkataraman* módszere szerint piridines oldatban piperidinkatalizátor jelenlétében etil-ortoformiáttal pedig 7-β-D-glükóziloxi-izoflavonokká és azok tetra-O-acetátjaivá alakítottuk át. Ezzel megvalósítottuk az *ononin* (XVII) új szintézisét.

Die Herstellung von 4-β-D-Glucosyloxy-desoxybenzoinen und deren Umwandlung in 7-β-D-Glucosyloxy-isoflavone. R. Bognár und A. Lévai

Die Reaktion von verschiedenartig substituierten 2,4-Dihydroxy-desoxybenzoinen mit α-Ace-

tobromglucose in Aceton, in Anwesenheit von NaOH lieferte 4-(Tetra-O-acetyl- β -D-glucosyloxy)-desoxybenzoin, deren Verseifung 4- β -D-Glucosyloxy-desoxybenzoin ergab.

Die hergestellten Desoxybenzoinglucoside wurden durch Ringschluß mit Essigsäureanhydrid/Natriumacetat in 2-Methyl-7- β -D-glucosyloxy-isoflavone sowie mit Orthoameisensäureäthylester in

Pyridin mit Piperidin als Katalysator in 7- β -D-Glucosyloxy-isoflavone und deren Tetra-O-acetate umgesetzt. Damit wurde eine neue Synthese des *Ononins* (XVII) verwirklicht.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1972. X. 25.

Párolgási folyamatok tanulmányozása forgó korongos színeképelemzési módszerrel

LAKATOS ISTVÁN

A párolgási folyamatok tanulmányozása az emissziós színeképelemzésben általában modellezési nehézségbe ütközik. Alapvető problémát jelent, hogy a szikraközben a vizsgálandó anyag elgőzölgesi folyamatát és jelenségeit el kell választani a gerjesztési folyamatoktól és jelenségektől. A modellezés feladata ilyen feltételek mellett az, hogy a párolgási folyamatok tanulmányozásához olyan vizsgálati mintákat biztosítsunk, amelyek azonos atomi összetételűek és többnyire csak az elgőzölges sebességében különböznek egymástól.

A természetes szénhidrogének fémtartalmának vizsgálatakor felhasznált¹ halogénezett szénhidrogének közös tulajdonsága, hogy hatásuk és viselkedésük a plazmában azonos², és oldószerhatásuk a kapott adatok szerint egyetlen fizikai tulajdonságra, a párolgáshők különbségére vezethető vissza³. Ez végeredményben a modellezési probléma megoldását jelentette, illetve a forgó korongos színeképelemzési módszer szerves közegben történő alkalmazása a párolgási folyamatok tanulmányozásának új útját nyitotta meg.

Kísérleti körülmények

A párolgási folyamatok tanulmányozása során a forgó korongos módszer kloroformos, szén-tetrakloridos, diklór-metános, triklór-etilénés, tetraklór-etilénés, bromoformos és vizes közegben történő alkalmazására került sor. Az alkalmazott oldószerek REANAL- és Merck-gyártmányok voltak, analitikailag legtisztább minőségben.

A kísérletek során felhasznált modelloldatok kobaltva nézve 1 g/dm³ koncentrációjúak voltak. A fémet acetyl-acetonát-kobalt(III) diketonkomplex alakjában vittük oldatba, amelyet laboratóriumunkban szintetizáltunk megadott receptúra szerint⁴.

A felvételi körülmények a következők voltak:

Spektrográf: Zeiss Q-24 kvarcspektrográf
Gerjesztési mód: nagyfeszültségű szikragerjesztés
Gerjesztőberendezés: HFO-2 Feussner-rendszerű szikragerjesztő

Gerjesztési paraméterek:
önindukció: 1,5 mH
kapacitás: 6,0 nF
Elektrodok anyaga: nagy tisztaságú színeképszén
Felső elektród: Ringsdorff RWO (3 mm átmérőjű belső furattal)
Alsó elektród: Elektrokarbon, SU-401 típusú korongelektród
Elektródtávolság: 2 mm
Fordulatszám: 6 és 10 ford./perc
Megvilágítás: háromlencsés közbenső leképezés
Fényrekesz nyílása: 5 mm
Részélesség: 10 μ m
Előszikráztatási idő: 0,5 perc
Megvilágítási idő: 2,0 perc
Színeképlemez: Gevaert Scientia 34 B 50
Lemez méret: 6 \times 24 cm
Kidolgozás: 5 perc előhívás Kodak D 19 előhívóban, 20 °C-on;
10 mp megszákítás 2,5%-os ecetsavoldatban;
10 perc rögzítés savanyú fixirben;
15 perc mosás desztillált vízben
Színeképvonal-fotométer: Zeiss G-II gyorsfotométer

A kísérleti eredmények és értelmezésük

A forgó korongos színeképelemzési módszer szerves közegben történő alkalmazásával sikerült körülhatárolni az oldószerek azon fizikai tulajdonságát, amely a vonalintenzitásokat döntően meghatározza³. Megállapítást nyert, hogy a vonalintenzitások fordítottan arányosak a párolgáshővel és az oldószerhatás matematikailag beépíthető a Scheibe—Lomakin-egyenletbe:*

$$I = \frac{A^x}{\Delta H^b} c^n = A c^n \quad (1)$$

ahol A^x az A -tól csak $\frac{1}{\Delta H^b}$ -ben különbözik.

* Jelölések:

I a színeképvonalak intenzitása
 ΔH az oldószerek fajlagos párolgáshője, cal/g
 Y a színeképvonalak intenzitás-logaritmus
 b a párolgási kitevő, állandó
 c a koncentráció
 A, A^x, n a Scheibe—Lomakin-egyenlet állandói

¹ Lakatos I., Lakatosné Szabó J., Millyéné Tóth J., és Wagner O.: V. Anyagvizsg. Kong., Budapest, 1970. III. 97. o.
² J. W. McTaggart: Plasma Chemistry in Electrical Discharges. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1967.

³ Lakatos I.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 318. 1972.

⁴ T. Moeller: Inorganic Syntheses, Vol. V. McGraw-Hill, New York, 1957.