

Vízmentes vas(II)-klorid szolvatációjának tanulmányozása metanol-formamid-elegekben Mössbauer-effektus segítségével

VÉRTES ATTILA, BURGER KÁLMÁN* és SUBA LÁSZLÓNÉ

Korábbi dolgozatainkban^{1,2} rámutattunk arra, hogy a Mössbauer-effektus alkalmas egy- és több komponensű oldószerkelegyekben lejátszódó szolvatációs jelenségek tanulmányozására. Jelen dolgozatunkban a különböző összetételű metanol-formamid-elegekben oldott vas(II)-klorid Mössbauer-spektrumait közöljük, illetve ezek alapján néhány megállapítást teszünk az oldat szerkezetére.

A mérések kivitelezése

A Mössbauer-spektrumok felvételére szolgáló, általunk felépített mérőberendezést már korábbi dolgozatunkban ismertettük³. Sugárforrásként a „The Radiochemical Centre Amersham” által gyártott „CTD 3” jelű rozsdamentes acélba diffundáltatott 5 mCi ⁵⁷Co izotóp szolgált.

A méréseket folyékony levegő hőmérsékletén végeztük. Az oldatok készítéséhez felhasznált vegyszerek analitikai tisztaságúak voltak.

A vas(II) oxidációjának megakadályozására az oldószereken — oldás előtt — 40 percig hidrogéngázt buborékolattunk keresztül.

Az oldatok koncentrációja 0,7 mól/1000 g oldószer.

Az oldatok készítésénél minden esetben a kész oldószerkelegyekben oldottuk a vízmentes vas(II)-kloridot.

A mérési eredmények és következtetések

A Mössbauer-spektrumokat az 1. ábra tartalmazza. (A tiszta metanolos, illetve formamidos oldatok spektrumait már korábbi dolgozatunkban közöltük².) A spektrumok legfontosabb paramétereit az 1. táblázat sorolja fel.

Az 1. ábrán bemutatott spektrumokon jól látszik, hogy azok mindegyike két kvadrupólusfelhasadást mutató spektrum superpozíciójából tevődik össze. Ebből egyértelműen arra következtethetünk, hogy az oldatokban a vas két, egymástól eltérő szerkezetű szolvátburokban van jelen. A kisebb kvadrupólusfelhasadással (ΔE) bíró spektrumrész a tiszta formamidos oldatban mért ΔE -hez közel eső értéket mutat (1. az 1. táblázatot). Tehát ez valószínűleg egy teljesen vagy nagyrészt formamidmolekulákból álló szolvátburoktól származó vonalpár. A nagyobb ΔE a metanolmolekulákból felépülő szolvátburokkal hozható kapcsolatba, ugyanis ez a tiszta metanolos oldat ΔE értékéhez esik közel (1. táblázat).

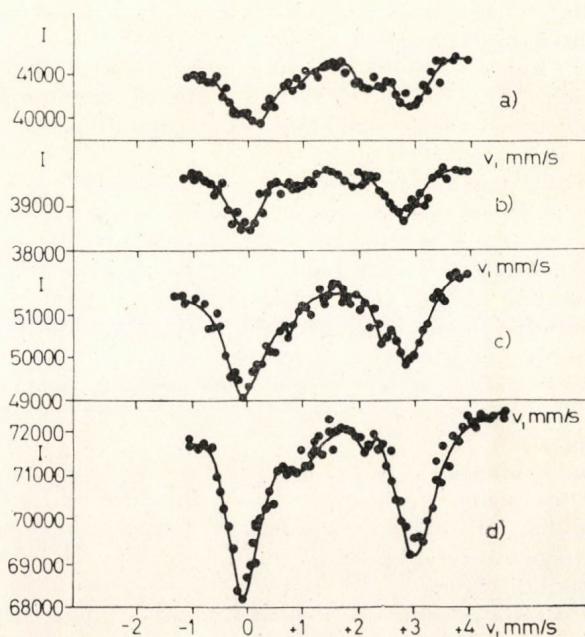
Meg kell jegyezni, hogy a nagyobb és kisebb ΔE értékek nem azonosíthatók teljesen a tiszta metanolos oldatban levő $\Delta E = 3,58 \pm 0,05$ mm/s és a tiszta formamidos oldathoz tartozó $\Delta E = 1,89 \pm 0,05$ mm/s kvadrupólusfelhasadás-érték-

* Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szeretlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

¹ Vértés A.: Magy. Kém. Folyóirat, 75. 175. 1969.

² Burger K., Vértés A. és N. Czákó I.: Magy. Kém. Folyóirat, sajtó alatt.

³ Soós J. és Vértés A.: Magy. Kém. Lapja, 23. 690. 1968.



1. ábra

A különböző összetételű metanol-formamid-elegekben oldott FeCl₂ Mössbauer-spektrumai: a) 20,04 s.-% metanol + 79,96 s.-% formamid; b) 37,60 s.-% metanol + 62,40 s.-% formamid; c) 59,00 s.-% metanol + 41,00 s.-% formamid; d) 79,50 s.-% metanol + 20,50 s.-% formamid

1. táblázat

Az elegy összetétele, s.-%		Mössbauer-paraméterek	
metanol	formamid	ΔE^* , mm/s	δ^* , mm/s
0,00	100,00	1,89	1,43
20,04	79,96	2,80	1,50
		1,45	
37,60	62,40	2,86	1,41
		1,36	
59,00	41,00	2,92	1,40
		1,60	
79,50	20,50	3,10	1,47
		1,45	
100,00	0,00	3,58	1,34

* A mérések pontossága $\pm 0,05$ mm/s.

ekkel. (Az izomereltolódás-értékek (δ) az elegyekben és a tiszta oldószerekben a hibahatáron belül azonosak.) A kvadrupólusfelhasadás-értékeknek a tiszta oldószerekben és az elegyekben mért különbsége származhat egyrészt onnan, hogy a kétféle szolvátburok nem csak metanol- vagy csak formamidmolekulákból áll, hanem esetleg „vegyes szolvátburok” kialakulása is végbemegy. Másrészt a kvadrupólusfelhasadás ilyen mérvű változását az is okozhatja, hogy a lefagyasztott oldószerkelegyek kristályszerkezete eltér a lefagyasztott tiszta metanol, illetve formamid kristályszerkezetétől és ezek a kristálystruktúrákban levő különbségek a

vasmag körüli töltéseloszlás szimmetriájában is eredményezhetnek kisebb mérvű eltéréseket.

Fentiek szerint — a Mössbauer-spektrumok alapján — nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy a metanol-formamid-elegyekben vegyes vagy tiszta szolvátburok keletkeznek-e, hanem csak azt lehet bizonyosan megállapítani, hogy kétféle szolvátburok van jelen.

Figyelemreméltó jelenség, hogy a spektrumok kisebb ΔE értékekhez tartozó vonalainak intenzitása minden elegyösszetételnél (formamid s.-% > 50 esetén is) kisebb, mint a nagyobb ΔE -hez tartozó vonalak területe. Feltételezve, hogy a viszálkódésmentes abszorpció valószínűsége (f) azonos oldószerelegyben mindkét szolvátburokra nézve azonos — ez azt jelenti, hogy a nagyobb ΔE értékhez tartozó (metanolos) szolvát viszonylagos mennyisége minden esetben nagyobb, mint a kisebb ΔE értékhez tartozó szolváté. Ez a körülmény azért látszik meglepőnek, mert a formamid dipólusmomentuma ($\mu_{\sim 450\text{K}^\circ} = 3,25$) jóval nagyobb, mint a metanolé ($\mu_{\sim 450\text{K}^\circ} = 1,70$), és ennek alapján a formamid intenzívebb szolvátáló hatása lenne várható. Viszont a metanol oxigénje valóban erősebb Lewis-bázisnak tekinthető, mint a formamid donatoromja, ami e jelenséggel összhangban van.

Látható azonban a spektrumokból, hogy az elegyben a formamid mennyiségének csökkenésével a kisebb ΔE értékhez tartozó vonalpár viszonylagos intenzitása csökken. Ebből a kétféle szolvát-komplex egyensúlya látszik.

A spektrumok kisebb mérvű aszimmetriája valószínű onnan származik, hogy a hidrogénes kezelés ellenére a vas(II)-klorid kis hányada oxidálódik és a vas(III)-tól származó vonalak szuperpozíciójának következtében a kisebb sebességekhez tartozó vonalak intenzitása kismértékben megnő. Ez a körülmény azonban a vas(II)-höz tartozó nagyobb intenzitású vonalak kiértékelését nem zavarja.

Összefoglalás

Különböző összetételű metanol—formamid-elegyekben oldott FeCl_2 Mössbauer-spektrumait határoztuk meg. A mérések alapján megállapítható, hogy a fenti elegyekben a vas(II) körül kétféle, egymással egyensúlyban levő szolvátburok alakul ki.

A study of the solvation of iron(II) chloride in mixtures of methanol and formamide by the Mössbauer method. A. Vértes, K. Burger and M. Suba

The Mössbauer spectra of FeCl_2 dissolved in methanol-formamide mixtures and frozen at liquid nitrogen temperature were recorded.

It was shown that two different types of solvated iron species are in equilibrium in the frozen solutions.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

Érkezett: 1968. VIII. 12.

Polimerek eliminációs mechanizmusú degradációja, II.¹

Az elimináció valószínűségszámítási tárgyalása eleve adott polimerszekvensek feltételezésével

KELEN TIBOR, GALAMBOS GYÖRGY*, TÜDŐS FERENC* és BÁLINT PÁLNIÉ

Közleményünk I. részében¹ ismertettük a PVC termikus degradációjára vonatkozó kísérleti eredményeinket és az azok, valamint irodalmi adatok alapján a folyamat értelmezésére kialakított modellt. E modell főbb vonásai a következők:

a) A degradációs folyamat iniciáló lépése a random, a polimermolekula szempontjából unimolekulás (egy monomeregységben végbemenő) bomlási reakció, sebességi állandója: α [1/idő].

b) A lánchnövekedés aktivált unimolekulás bomlási reakciólépések sorozatában megy végbe; e reakció sebességi állandója: β [1/idő].

Az aktiválás csak egy, a fej-láb kapcsolódás által meghatározott irányban terjed.

c) A lánctörés folyamatát képezi:

1. vagy a reakcióláncnak a polimer eleve adott szekvensei végére jutása (meghatározza a polimerszekvensek σ valószínűségi tényezővel jellemezhető eloszlása),

2. vagy az aktiválás továbbterjedését záró reakciólépésnek, azaz a reakció olyan kimenetelének bekövetkezése, amelynek terméke nem aktíválja a szomszédos monomeregységet (meghatározza az ilyen bomlási módot jellemző δ valószínűségi tényező).

Közleményünk I. részében ismertettük e modell reakciókinetikai tárgyalását, amelyet a polimer eleve adott szekvenseinek feltételezése alapján végeztünk el, a sebességi állandók értékére vonatkozó $\beta \gg \alpha$ egyszerűsítő megszorítás segítségével.

Jelen közleményünkben a modell valószínűségszámítási tárgyalását ismertetjük, ugyancsak a polimer eleve adott szekvenseinek feltételezése alapján, mind a sebességi állandók értékeire vonatkozó megszorítások nélkül, mind az egyszerűsített modell esetében.

A tárgyalás alapjait képező valószínűségszámítási összefüggéseket (függeléként), valamint az aktiválás továbbterjedését záró reakciólépés feltételezése alapján végzett valószínűségszámítási tárgyalást közleményünk III. részében ismertet-

* Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

¹I. közlemény: Kelen T., Bálint G., Galambos Gy. és Tüdős F.: Magy. Kém. Folyóirat, 75. 273. 1969.