

szonylag csekély hidrolizálási készsége és magas forrpointja előnyösen felhasználható. A tetraizopropoxiszilán viselkedése eltér a felsorolt vulkanizáló anyagokétól. A bekeverés után már 1–2 perccel megnő az anyag viszkozitása, majd néhány napig kenhető konzisztenciájú. Hosszabb idő elteltével lassú térhálósodás észlelhető, mely végül gumiszerű anyagot eredményez.

A vulkanizálódást bizonyos vegyületek, pl. butilalkohol, acetilaceton stb. megakadályozzák, illetve késleltetik. A vulkanizálódás idejét ennek a hatásnak felhasználásával a gyakorlat érdekeinek megfelelően befolyásolhatjuk, amint ezt alábbi kísérletünk demonstrálja.

100 g 30 % γ - Al_2O_3 -ot tartalmazó, Si—OH végcsoportokkal lezárt dimetilpolisziloxánt feloldotunk 100 ml toluolban, majd a keverékhez 40 ml butanolt adtunk. Felhasználás előtt 5 ml hexaetoxidisziloxánt, 1 ml metilhidrogénpolisziloxánt és 2 ml dibutilóndilaurátot kevertünk a diszperzióhoz. Az így nyert oldatba mártott tárgyak felületén kb. 30 perc alatt gumibevonat alakult ki, ugyanakkor az oldat 24 óránál tovább is felhasználható maradt.

Kísérleteink alapján a hidegen vulkanizálódó szilikongumi felhasználása indokoltnak látszik az elektrotechnikában olyan helyeken, ahol a melegen vulkanizált gumi beépítése nehézségekbe ütközik. Minthogy folyékony állapotban kerül alkalmazásra, a felületi egyenetlenségeket, réseket pontosan kitölti, ezért lezárási célokra ajánlható. Csekély tapadási készsége kis tárgyak, érmek pontos lenyomatának elkészítését teszi lehetővé, ezen a tulajdonságán alapszik a fogtechnikában való alkalmazása is.

180 °C alatt keményedő műanyagok esetében öntőformaként használható.

A hidegen vulkanizálódó szilikongumi hazai előállításának megindulása számos technikai probléma megoldására alkalmas segédanyagot fog szolgáltatni.

Összefoglalás

A szobahőmérsékleten vulkanizálható szilikongumi mechanikai tulajdonságai elsősorban a töltőanyagtól függenek. A vulkanizálás idejét a töltőanyag, a vulkanizálószer, az alkalmazott katalizátor minősége és mennyisége, valamint az alapanyag molekulásúlya szabja meg. A vulkanizálódás inhibitorokkal késleltethető.

Über die Prüfung der die Eigenschaften des kaltvulkanisierenden Siliconkautschuks bestimmenden Faktoren. P. Gömöry und F. Török

Die mechanischen Eigenschaften des kaltvulkanisierenden Siliconkautschuks hängen in erster Reihe von dem Füllstoff ab. Die Vulkanisationszeit wird von dem Füllstoff, von dem Vulkanisationsmittel, von der Qualität und von der Menge des angewendeten Katalysators, sowie von dem Molekulargewicht des Ausgangspolymers bestimmt. Die Vulkanisation kann durch Inhibitoren verlangsamt werden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános- és Szervetlen-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1960. XII. 27.

Új szelektív mikromódszerek a fémanalízisben, II.

Kis mennyiségű nikkeltérfogatos meghatározása 1:24 egyenérték-súlyviszony szerint

BURGER KÁLMÁN

A nikkeltérfogatos meghatározására kidolgozott analitikai eljárások közül azok, melyek a vízben gyakorlatilag oldhatatlan nikkeldimetilglioxim csapadék képződésén alapulnak, igen szelektívek¹. A dimetilglioxim ugyanis a nikkeltérfogatos ionon kívül csak a palládium(II) ionnal képez csapadékot. Míg az előbbi ammóniás (esetleg acetáttal pufferolt) közegben, utóbbi gyengén sósavas közegben választható le kvantitatíve. A palládiumdimetilglioxim ammóniában jól oldódik. Ily módon a reakcióelegy kémhatásának változtatásával a nikkeltérfogatos iontól is elválasztható. A vas(II), a kobalt(II) és réz(II) ionok dimetilglioximmal képezett színes komplexei vízben oldódnak, és csak igen nagy koncentrációban zavarják a nikkeltérfogatos leválasztását.

A nikkeldimetilglioxim képződésén alapuló analitikai eljárások gyakorlati alkalmazásával és szelektivitásának kérdésével széles irodalom fog-

lalkozik². A módszerek nagy része súly szerinti mérésen alapul. Fotometriásan 0,01–0,1 mg nikkeltérfogatos mérhető a nikkeltérfogatos ion dimetilglioximmal képezett vízben oldódó, színes komplexe segítségével³. Műszeres (elsősorban amperometriás) végpontjelzés segítségével a nikkeltérfogatos ion közvetlenül is megtitrálható alkoholos dimetilglioxim oldattal⁴. *Tougarinoff*⁵, majd *Furmann* és *Flagg*⁶ a leszűrt és kimosott nikkeldimetilglioxim csapadékot savban oldották. A dimetilglioximot savas főzéssel a megfelelő ketonra és hidroxilaminra hidrolizálták, majd utóbbit oxidimetriásan meghatározták. *Tou-*

² F. J. Welcher : Organic Analytical Reagents, III. D. Van Nostrand Company, Inc. New York, 1947. 176–201. o.

³ A. P. Rollet : Compt. Rend., 183. 212. 1926.

A. M. Mitchell and M. G. Mellon : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17. 380. 1945.

⁴ Z. S. Muchina : Zavodskaya Lab., 14. 194. 1948.

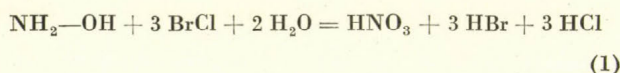
⁵ M. B. Tougarinoff : Ann. soc. sci. Bruxelles, 54. B 314. 1934.

⁶ N. H. Furmann and J. F. Flagg : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12. 738. 1940.

¹ O. Brunck : Z. angew. Chem., 20. 834. 1907.

garinoff vas(III) oldattal dinitrogénoxidá oxidálta a hidroxilamint, és a keletkező vas(II)-t mérte meg permanganometriásan. A nikkelt egyenértékűsége ennél az eljárásnál az atomsúly negyede ($A/4$). Furmann és Flagg bromáttal salétromsavvá oxidálták a hidroxilamint. Ily módon a nikkelt egyenértékűsége az atomsúly huszonnegyed része ($A/24$). Ez az eljárás a szerzők (és saját tapasztalataink) szerint is csak 0,1 n méretben használható, és 10 ml-nél kisebb mérőoldat fogyása esetén $+4-5\%$ -os hibával terhelt. Csak 20 ml-nél nagyobb mérőoldat fogyása (5–10 mg Ni) esetén ad kielégítő eredményeket. Ily módon a kis egyenértékűsége által biztosított előny veszendőbe megy.

Egy előbbi alkalommal eljárást dolgoztunk ki a hidroxilamin meghatározására brómkloros oxidációja alapján⁷. A reakciót az alábbi egyenlet szemlélteti:



Az oxidáció 0,01 n méretben is alkalmasnak bizonyult a hidroxilamin mérésére.

Figyelembe véve a nikkeldimetilglioxim csapadék kis oldékonyságát, sósavas oldása és a dimetilglioxim hidroxilaminra és a megfelelő ketonra történő hidrolízise után, fenti reakciót kis mennyiségű nikkelt térfogatossághatározására alkalmazhattuk.

Tekintettel arra, hogy 1 nikkelt atom 2 dimetilglioxim molekulával képez csapadékot, és 1 dimetilglioximból 2 hidroxilamin hasítható le, továbbá a hidroxilamin brómkloros oxidációjával a nitrogén atom oxidációs szám-változása 6 ($-I \rightarrow +V$), a nikkelt egyenértékűsége fenti meghatározás során az atomsúly huszonnegyed része ($A/24$).

1 ml 0,01 n BrCl 24,45 μg nikkelt mér.

Az eljárás a nikkeldimetilglioxim csapadék-képződés szelektivitásával rendelkezik, és így lehetőséget nyújt kis mennyiségű nikkelt meghatározására jóformán az összes fém mellett.

Kísérleti rész

1. A hidroxilamin bomlásának vizsgálata 20%-os sósavas közegben forralás hatására.

Mint az 1. táblázatból kitűnik, 20%-os sósavas oldatban 10 perces, vagy azt meghaladó forralás

1. táblázat

A hidroxilamin bomlásának vizsgálata
(20%-os sósavas főzés hatására)

Sósavas főzési idő, perc	Lemért $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, mg	Talált $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	
		mg	%
0	8,780	8,780	100,0
1	8,780	8,780	100,0
5	8,780	8,780	100,0
10	8,780	8,595	97,9
15	8,780	8,062	91,8

hatására a hidroxilammóniumklorid részleges bomlást szenved. A hidroxilamin tartalmát a bevezetőben vázolt brómkloros oxidáció segítségével határoztuk meg. A jodometriás mérést az erősen savanyú közegben a reakcióelegyben oldott oxigén zavaráná. Ezért a sósavas főzés után lehűtött oldathoz 0,5–1 g káliumhidrogénkarbonátot adtunk.

2. A dimetilglioxim hidrolízisének vizsgálata

Mint a 2. táblázatból látható, mind 0,1, mind 0,01 n méretben a dimetilglioxim már 1 perces forralás hatására kvantitatíve hidroxilaminra és a megfelelő ketonra (illetve utóbbi bomlástermékeire) hidrolizál.

2. táblázat

A dimetilglioxim hidrolízisének vizsgálata

Hidrolízis idő, perc		Lemért di- metilglioxim, mg	Talált dimetilglioxim	
szobahő- mérsékleten	forrás hő- mérsékleten		mg	%
1	60	1,043	0,484	46,4
		1,043	0,729	69,9
1	5	1,043	1,043	100,0
	1	1,043	1,043	100,0
	1	0,1043	0,1043	100,0

3. A nikkelt térfogatossághatározása

Az eljárás leírása:

Kémszerek:

0,01 n (bromát : 2 bromid) mérőoldat (analitikai pontossággal lement 0,2784 g káliumbromátot és 0,3967 g káliumbromidot 1000,0 ml-re oldunk),

0,01 n nátriumtioszulfát mérőoldat,

1%-os dimetilglioxim oldat (etanolban),

hidegen telített vizes nikkeldimetilglioxim oldat,

20%-os (azeotróp) sósav,

2 n ammóniumhidroxid,

káliumjodid,

1%-os keményítő oldat (0,1% szalicilsavval lebontott és tartósított).

A kémszerek analitikai tisztaságúak.

A 75–250 μg nikkelt tartalmazó, legfeljebb 5 ml térfogatú oldatrészletet analitikai pontossággal 25 ml-es főzőpohárba mérjük, és forralás közben 0,2 ml 1%-os dimetilglioxim (alkoholos) oldatot és 1 ml 2 n ammóniumhidroxidot csepegtetünk bele. Kb. 5 percig enyhén forrásban tartjuk, majd 10 percig hűlni hagyjuk. Ezután a csapadékos folyadékot G3-as üvegszűrőre öntjük, és az anyalúgot leszívátjuk. A pohárban visszamaradó és a szűrőre került csapadékot 2×6 ml forró, hidegen telített vizes dimetilglioxim oldattal és 2 ml hideg vízzel kimossuk, majd 6 ml forró 20%-os sósavban feloldjuk. A poharat és a szűrőt 2×6 ml 20%-os sósavval kimossuk. A 100 ml-es pohárban összegyűjtött sósavas oldatot felforraljuk, és kb. 1 percig forrásban tartjuk, majd kb. 10 pernyi hűlés után kvantitatíve Schulek-féle brómozó lombikba mosjuk át, és desztillált vízzel 100–150 ml-re hígítjuk. A reakcióelegyben oldott oxigén zavaró hatásának kiküszöbölése céljából kb. 0,5 g káliumhidrogénkarbonátot szórunk az oldatba. (Ha a csapadék feloldására nagyobb mennyiségű só-

⁷ Burger K., Gaizer F. és Schulek E.: Talanta, 5. 97. 1960

savat használtunk, megfelelően növelnünk kell a káliumhidrogénkarbonát mennyiségét is.) Ezután annyi 0,01 n (bromát : 2 bromid) mérőoldatot pipetázunk a lombikba, hogy a sósav hatására keletkező brómklór* 100%-ot meghaladó feleslegben legyen jelen. A lombikot megnedvesített csapos feltétjével azonnal elzárjuk. 15 perc múlva a lombikot a csap alatt lehűtjük (vákuum képződik), és 10 ml frissen készített 5%-os káliumjodid oldatot a csapos feltéten keresztül a reakcióelegybe juttatunk. A kiváló jódot 0,01 n nátriumtioszulfát mérőoldattal keményítő indikátor mellett várokozás nélkül megtitraljuk.

1 ml 0,01 n brómklór 24,45 μg nikkelt mér (log 38 828). Az eljárásnak -2% -os hibája van (3. táblázat).

A 0,01 n méretben (75–250 μg Ni) jelentkező maximálisan 2% -os negatív hiba oka a csapadék oldékonysága. 0,1 n méretben (0,75–2,5 mg Ni) az egyirányú negatív hiba eltűnik (4. táblázat).

3. táblázat

Nikkel meghatározása 0,01 n méretben

Lemért Ni, μg	Lemért 0,01 n BrCl, ml	Fogyott 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ml	Elhasznált 0,01 n BrCl, ml	Talált Ni, μg	$\Delta \mu\text{g}$	$\Delta\%$
80,04	9,96	6,75	3,21	78,48	-1,56	-1,95
80,04	20,00	16,76	3,24	79,22	-0,82	-1,02
135,0	20,00	14,54	5,46	133,5	-1,5	-1,11
135,0	20,00	14,59	5,41	132,3	-2,7	-2,0
271,6	29,96	18,96	11,00	269,0	-2,6	-0,96
271,6	29,96	18,94	11,02	169,4	-2,2	-0,81

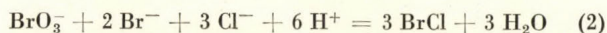
Az előírás, 0,1 n méretben végezve a meghatározást, a következőkben módosul:

Legfeljebb 10 ml térfogatban 2 ml 1%-os dimetilgloxim oldattal végezzük a lecsapást. A kémhatás beállítására a semleges oldathoz 2 ml 2 n ammóniumhidroxidot adunk. A hidroxilamin brómklóros oxidációjához 5 perces reakcióidőre van szükség. Egyébként az előző előírás szerint járunk el.

1 ml 0,1 n BrCl 0,2445 mg nikkelt mér (log 38 828).

Az eljárás hibája $\pm 1\%$ (4. táblázat).

* A mérőoldatból sósav hatására az alábbi egyenlet szerint képződik a brómklór:⁸



⁸ Schulek E., Burger K.: Talanta, I. 219. 1958.

4. táblázat

Nikkel meghatározása 0,1 n méretben

Lemért Ni mg	Lemért 0,1 n BrCl, ml	Fogyott 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ml	Elhasznált 0,1 n BrCl, ml	Talált Ni, mg	Δ mg	$\Delta\%$
0,8004	9,96	6,69	3,27	0,7995	-0,0009	-0,11
0,8004	20,00	16,75	3,25	0,7946	-0,0058	-0,72
1,350	20,00	14,50	5,50	1,345	-0,005	-0,37
2,716	29,96	18,77	11,19	2,736	+0,020	+0,74
2,716	29,96	18,80	11,16	2,723	+0,007	+0,26

Összefoglalás

A szerző új szelektív térfogatós eljárást dolgozott ki kis mennyiségű (75–250 μg) nikkelt meghatározására.

A nikkelt tartalmat nikkeldimetilgloxim alakban választja le. A kimosott csapadékot 20%-os sósavban feloldja és egyenértéknyi mennyiségű hidroxilamin képződése közben hidrolizálja. A hidrolizátum hidroxilamin tartalmát brómklóros oxidációval határozza meg (a brómklór a hidroxilamin salétromsavvá oxidálja).

A nikkelt egyenértékűsége a meghatározás során az atomsúly huszonegyed része. 1 ml 0,01 n brómklór 24,45 μg nikkelt mér.

New selective micromethods in the analysis of metals, II. Volumetric determination of small amounts of nickel at an equivalent ratio of 1:24. K. Burger

A new selective volumetric method was evolved by the author for the determination of minute amounts (75 to 250 μg) of nickel.

Nickel is precipitated as nickel dimethylglyoxime. The washed precipitate is dissolved in 20% hydrochloric acid and hydrolysed during formation of an equivalent amount of hydroxylamine. The content of hydroxylamine is determined in the hydrolysate by oxidation with bromine chloride. (Namely, hydroxylamine is oxidised by bromine chloride to nitric acid.)

The equivalent of nickel ranges in the suggested method 1/24 of the atomic weight.

1 ml of 0,01 N BrCl is equal to 24,45 μg of Ni.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1960. XII. 28.

Biner ioncserés egyensúlyok vizsgálata radioizotópokkal

JÁSZ ÁRPÁD és LENGYEL TAMÁS

A radioaktív izotópok felhasználásának rohamos terjedése szükségessé teszi a radioaktív hulladékok elválasztásának, dúsításának és eltávolításának korszerű megoldását. Ezek a műveletek a szokásos kémiai és fizikai módszerekkel álta-

lánban nem, vagy csak rossz hatásokkal valósíthatók meg.

A radioaktív anyagok kezelésénél jelentkező speciális tisztítási, illetve szétválasztási feladatok megoldására az utóbbi időben egyre elterjedtebben