

Összefoglalás

A káliumklorát Os(VIII) nyomok jelenlétében érzékenyen oxidálja a 3,3'-dimetilnaftidin redoxi indikátort. A katalitikus reakció sebessége 2,3 p_H-nál maximumot mutat. A hatás alapján a szerzők érzékeny osmium-kimutatást dolgoztak ki. A reakcióval 0,001 γ OsO₄ mutatható ki 1 : 10⁹ határhígítás mellett.

Miskolc, Nehézipari Műszaki Egyetem Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1960. VI. 25.

Submikroanalytischer Nachweis von Osmium mittels der Kaliumchloratoxydation von 3,3'-Dimethyl-naphtidin. J. Bognár und Sz. Sárosi

Kaliumchlorat oxydiert bei Anwesenheit von Os(VIII)-Spuren den 3,3'-Dimethylnaphtidin Redoxindikator empfindlich. Die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion erreicht ein Maximum bei p_H 2,3 Auf Grund dieser Wirkung arbeiteten die Verfasser einen empfindlichen Osmium-Nachweis aus. Mit dieser Reaktion können 0,001 γ OsO₄ bei einer Grenzverdünnung von 1 : 10⁹ nachgewiesen werden.

Automatikus időmérő berendezés kapillárviszkoziméterekhez

ERDEY-GRÚZ TIBOR, BERKY DÉNES, KAPOSÍ OLIVÉR ÉS ROZSONDAI BÉLA

A fizikai-kémiai kutatás egyik fontos eszköze a viszkozitásmérés. Oldatok és folyadékelegyek szerkezetére vonatkozó kutatások a viszkozitásnak a szokásosnál jóval pontosabb mérését teszik szükségessé. A precíziós mérésekre legalkalmasabb kapillárviszkoziméterekben ezért igen pontosan kell meghatározni a folyadék kifolyási idejét. A pontosság növelése bizonyos határon túl csak az időmérés automatizálásával valósítható meg.

Az irodalomban számos idevágó módszert írtak le, a félig automatizált berendezésektől a teljesen automatizáltakig. Pl. Riley és Seymour¹ filmfelvételt készít a folyadék meniszkuszáról, amint az a viszkoziméter jelen áthalad, mellé fényképezve egy szinkronóra számlapját. A jelen való áthaladás pillanata interpolálással állapítható meg. A módszerek másik csoportja²⁻⁵ eme időpont jelzésére azt a tény használja fel, hogy a jelet hordozó csövet merőlegesen keresztező fénynyaláb intenzitása, illetve haladási iránya megváltozik, amikor a csőben a folyadék helyét levegő foglalja el. Hogy ez az effektus alkalmas legyen a kifolyási idő automatikus mérésére, azt az optikai változást, amelyet a meniszkusznak a fénynyalábon való áthaladása okoz, elektromos impulzussá kell átalakítani. Ez történhet fotocellával, fényelemmel, fényellenállással és fototranzisztorral. Így a kifolyás kezdetét és végét egy-egy impulzus jelzi, s a köztük eltelt idő különböző időmérő berendezésekkel határozható meg, pl. elektromos szinkronórával, ingaórával kalibrált kronográffal, nagy pontosságú elektromos indítású stopórával.

Ezek a mérések többnyire nehezen hozzáférhető, finommechanikai eszközöket igényelnek, és a kiértékelés sokszor hosszadalmas.

¹ J. L. Riley and G. W. Seymour : Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed., 18. 387. 1946.

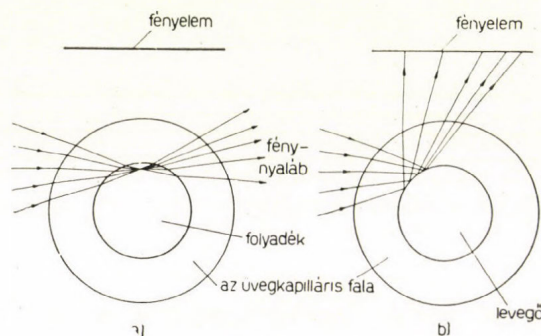
² G. Jones and S. K. Talley : J. Amer. Chem. Soc., 55. 624. 1933.

³ G. Jones and S. M. Christian : J. Amer. Chem. Soc., 61. 82. 1939.

⁴ P. Tuomikoski : Suomen Kemistilehti, 28. B 141. 1955.

⁵ G. Goldfinger and W. Greatbatch : Instruments and Automation, 30. 88. 1957.

Az általunk kidolgozott módszer elvileg a Jones² által leírt optikai effektuson alapszik (1. ábra), de az időmérésben és más technikai rész-

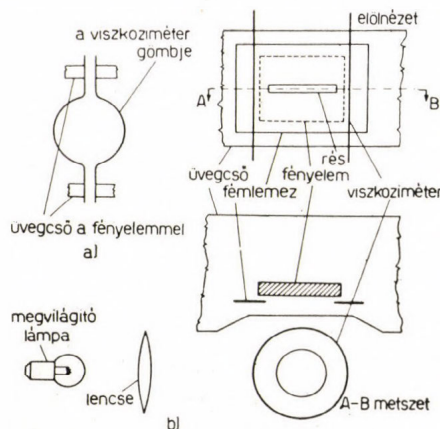


1. ábra

A fény útja a) a meniszkusz áthaladása előtt és b) a meniszkusz áthaladása után

letekben eltér attól. Az időmérésre alkalmas elektromos jelek kiváltására a viszkoziméter csöve mellé helyezett fényelemek* szolgálnak.

A fényelemek egy-egy olyan üvegcsőben vannak elhelyezve, amelynek a viszkoziméter felé néző oldala sík felületűre lapított (2. ábra). A



2. ábra

A fényelemek elhelyezése

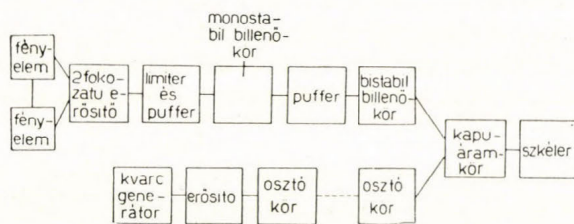
* Se 45 szelénfényelem, Konverta, Budapest.

fényelemeket fémlemez takarja, amelyen egy 0,5 mm széles rés van. Az üvegcsőveket Polikon ES* gyantával tömítettük, amely egyrészt rögzíti a fényelemeket és a hozzavezetéseket, másrészt megóvja az oxidációtól és a termosztát vizétől. Az üvegcsőveket mereven a viszkoziméterhez rögzítettük, nehogy a két fényelem egymáshoz képest elmozduljon, ami a kifolyás közben mért folyadékterefogat megváltozását vonná maga után. A fényforrás egy-egy 6 V-os, 3 W-os (akkumulátorral táplált) égő, külön a felső, külön az alsó fényelem magasságában. A vízszintesen irányított izzószálat egy-egy lencse a viszkoziméter csővére képezi le, anélkül, hogy számottevő felmelegedést idézne elő (amit külön mérésekkel ellenőriztünk).

Azt az időt, amely alatt a meniszkusz elhalad a két fényelem között, elektronikus berendezéssel mérjük. Az időmérés elektronikus berendezéssel előállított s pontosan állandó frekvenciájú impulzusok automatikus számlálása útján történik. A számlálást a fényelemekről érkező időjel automatikusan indítja, illetve állítja meg. A mérés eredménye a számlálón közvetlenül leolvasható.

Az elmondottakból következik, hogy a mérés pontosságát elsősorban a számlált impulzusok közötti időtartamnak, tehát az impulzusok frekvenciájának állandósága szabja meg. A megfelelő állandóságú frekvenciát kvarcgenerátorral állítottuk elő, amelynek időbeni frekvenciaváltozása, laboratóriumi viszonyok között, különösebb rendszabályok (pl. termosztálás) nélkül sem több, mint az alapfrekvéncszám $5 \cdot 10^{-5}$ -szöröse.

Elektronikus mérőberendezésünkben (3. ábra)



3. ábra

Az időmérő berendezés blokk-sémája

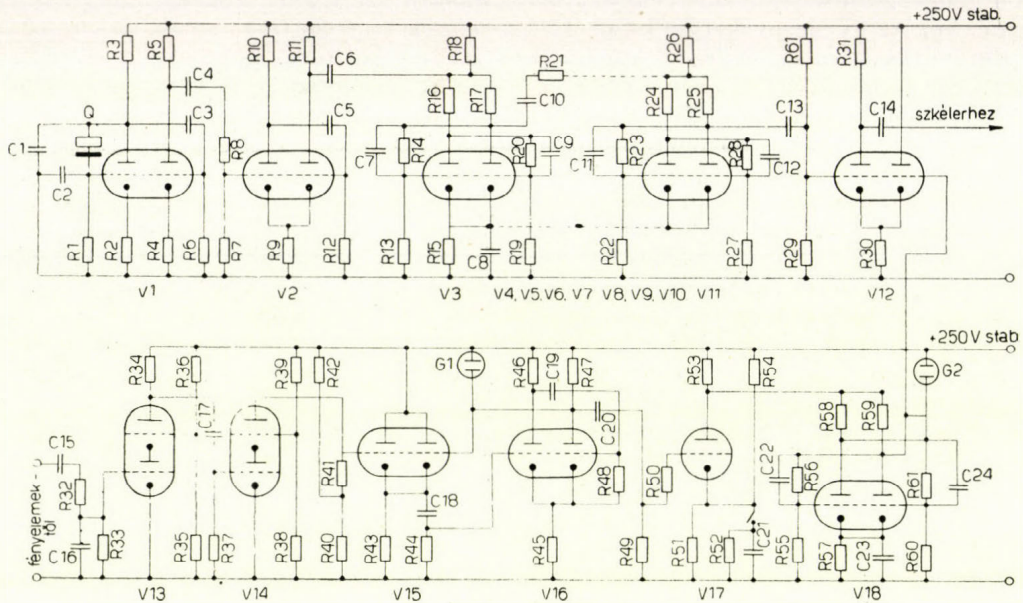
egy rendelkezésünkre álló 100 kHz alapfrekvéncszámú kristályt használtunk, bár előnyösebb lett volna kisebb rezgéscsámú kristály, mivel az általunk használt (eredetileg sugárcsámérési célokra készült) 100-as skéler maximálisan 1000 impulzust képes másodpercenként számlálni. Ezért a kristály másodpercenkénti 100 000 rezgését kilenc egymást követő frekvenciaosztó fokozatban addig feleztük, míg az utolsó fokozatban 195,312 Hz frekvenciájú, tehát egymást kb. 0,005 másodpercenként követő impulzusokat kaptunk. Az impulzusforrás és a számláló közé olyan kapuáramkört helyeztünk el, amely megfelelő vezérlőjel hatására az impulzusok útját a számláló felé nyitja, illetve zárja. Ezeket a vezérlő jeleket a fényelemekről jövő időjelek váltják ki, megfelelő erősítő és alakító áramkörök közbeiktatásával.

Ezekre azért van szükség, mert egyrészt a fényelemeken az optikai hatás következtében fellépő feszültségváltozás mindössze néhány mV nagyságrendű, másrészt a feszültség időbeni változása olyan, hogy közvetlenül nem alkalmas a kapuáramkör vezérlésére. Ezért a sorba kötött fényelemek által adott feszültséglökést két fokozatú erősítővel több volt nagyságrendűvé erősítjük. Az erősítő olyan, hogy viszonylag lassan lefolyó feszültségváltozásokat is átvigyen, ami szükséges akkor, ha a folyadék meniszkusza lassan halad el a fényelemek előtt. Az erősítőt olyan fokozat követi (limiter és puffer), amely egyrészt csak meghatározott polaritású és amplitudójú feszültséglökéseket enged át, másrészt megakadályozza a további fokozatok visszahatását az erősítőre. Előbbire azért van szükség, hogy az erősítőben keletkező zavarok és definiálatlan feszültségingadozások ne jussanak át, utóbbi a berendezés üzembiztonságát növeli.

A limiter fokozat után egy monostabil billenőkör következik, amely a fényelemek által keltett és a limiteren átjutó feszültséglökés hatására kb. 3 mp időtartamú négyszögjelet, tehát hirtelen feszültségváltozást idéz elő. A 3 mp időtartam alatt a billenőkör további feszültséglökésekre érzéketlen, tehát, ha a meniszkusz áthaladása vagy az erősítőben lejátszódó elektromos folyamatok többszörös feszültséglökést adnának is, ez a készülék működését nem zavarja. A négyszögjel keletkezésére és megszűnésére fellépő hirtelen feszültségváltozásból differenciálás útján egy-egy rövid impulzust állítunk elő. A következő pufferfokozatnak az a célja, hogy csak a négyszögjel keletkezéséből származó impulzust engedje át egy bistabil billenőkörre. A bistabil billenőkört az jellemzi, hogy két cső anódfeszültségei közül az egyik maximumon, a másik minimumon van. A beérkező indító jel hatására a csővek anódfeszültségeinek állapota felcserélődik, és úgy marad mindaddig, míg egy következő jel a rendszert vissza nem billenti eredeti állapotába. Az egyik cső anódja közvetlen összeköttetésben van a kb. 200 Hz-es impulzussorozattal és a számláló között elhelyezett kapuáramkörrel, amely a billenőkör anódjának állapota szerint nyitja meg vagy zárja el az utat a számláló felé. Ha gondoskodunk arról, hogy a mérés megkezdésekor az impulzusok útja zárva legyen, akkor az első fényelemről érkező időjel hatására a kapuáramkör kinyit, a számlálás megkezdődik, és tart mindaddig, amíg a második fényelemről érkező időjel a kapuáramkört le nem zárja. A közben eltelt időt a megszámlált impulzusok regisztrálják. A részletes kapcsolási rajzot a 4. ábra mutatja.

A fent leírt berendezés feloldóképessége mintegy 0,01 mp, mivel a számlált impulzusok kb. 0,005 másodpercenként követik egymást, és a kapuáramkört működtető billenőkörök stb. működési ideje mikrosec. nagyságrendű. Mint már jeleztük, az időmérés pontosságát a kvarckristály frekvenciaállandósága szabja meg függetlenül a mérés időtartamától, ellentétben pl. a rúgós mérőórákkal, ahol a relatív hiba függ a rúgós felhúzásának mértékétől.

* Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest.



4. ábra

Az időmérő berendezés részletes kapcsolási rajza

Adatok az időmérő berendezés elektromos kapcsolási vázlatához:

R 1	500 k	R 32	500 k	C 1	100 p
R 2	3,3 k	R 33	12 M	C 2	51 p
R 3	220 k	R 34	150 k	C 3	100 p
R 4	1,2 k	R 35	60 k	C 4	100 p
R 5	100 k	R 36	220 k	C 5	50 p
R 6	470 k	R 37	10 M	C 6	100 p
R 7	22 k	R 38	120 k	C 7	56 p
R 8	100 k	R 39	470 k	C 8	200 n
R 9	1,5 k	R 40	220 k	C 9	56 p
R 10	22 k	R 41	100 k	C 10	100 p
R 11	22 k	R 42	22 k	C 11	56 p
R 12	100 k	R 43	470 k	C 12	56 p
R 13	270 k	R 44	12 M	C 13	100 p
R 14	560 k	R 45	5 k	C 14	1 n
R 15	1,1 k	R 46	220 k	C 15	100 n
R 16	20 k	R 47	20 k	C 16	10 n
R 17	20 k	R 48	3,3 M	C 17	100 n
R 18	10 k	R 49	24 k	C 18	100 n
R 19	270 k	R 50	100 k	C 19	500 n
R 20	560 k	R 51	12 k	C 20	100 p
R 21	22 k	R 52	470 k	C 21	20 n
R 22	270 k	R 53	24 k	C 22	50 p
R 23	560 k	R 54	110 k	C 23	20 n
R 24	20 k	R 55	220 k	C 24	50 p
R 25	20 k	R 56	470 k		
R 26	10 k	R 57	15 k		
R 27	270 k	R 58	33 k		
R 28	560 k	R 59	33 k	G 1	110 V glimm
R 29	24 k	R 60	220 k	G 2	110 V glimm
R 30	75 k	R 61	470 k	Q	100 kHz kristály
R 31	22 k	R 62	100 k		
V 1 — V17	ECC 81				
V 18	ECC 82				

A kvarekristály $5 \cdot 10^{-5}$ nagyságrendű frekvenciaállandóságát összehasonlítva a kifolyási időben pl. $\pm 0,002 \text{ C}^\circ$ hőmérsékletváltozás hatására (vizes oldatok esetén) előálló mintegy $4 \cdot 10^{-5}$ relatív hibával látható, hogy az időmérő berendezés hibája nem nagyobb a viszkozitásmérésnél fellépő egyéb hibáknál.

A készülék elektronikus része felépítésében általában nem kényes, mérvadó a szkélerek építésének gyakorlata (cső- és alkatrész-szimmetria

stb.). Üzembiztonság szempontjából fontos a megfelelő árnyékolás és földelés, a csövek stabilizált feszültséggel való táplálása, de mindenekelőtt a fénylemek időben egyenletes megvilágítása és védelme nedvességtől.

E mérőrendszer előnyei: 1. szubjektív hiba nem lép fel, 2. a mechanikus elemek kiküszöbölése lehetővé teszi az időmérés és leolvasás hibájának csökkentését (esetünkben $0,01 \text{ sec.}$ -ig), 3. a készülék egyszerűen kezelhető, a kifolyási idő a szkélerek impulzusokban közvetlenül leolvasható és végül 4. a készülék felépítéséhez szükséges alkatrészek a kereskedelemben beszerezhetők.

A berendezés pontosságát a táblázatban közölt mérési adatok mutatják. Kétszer desztillált víz kifolyási idejét mértük módosított Ubbelohde-féle kapillárviszkoziméterben $25 \pm 0,002 \text{ C}^\circ$ -on.

I. táblázat

Impulzusszám	sec.	Eltérés az átlagtól sec.-ban
I. 73 803	377,87	-0,01
73 804	377,88	0,00
73 805	377,88	0,00
73 806	377,89	+0,01
73 805	377,88	0,00
73 803	377,87	-0,01
73 803	377,87	-0,01
73 804	377,88	0,00
73 806	377,89	+0,01
73 805	377,88	0,00
átlag: 73 804	377,88	
II. 73 805	377,88	+0,01
73 802	377,87	0,00
73 802	377,87	0,00
73 802	377,87	0,00
73 805	377,88	+0,01
73 803	377,87	0,00
átlag: 73 803	377,87	

A II.-vel jelölt adatok a viszkoziméter termosztátból való kiszerezése és a kétszer desztillált víz cseréje után mért értékek. Látható, hogy az újratöltés után mért kifolyási idők hibahatáron belül megegyeznek az előbb mért értékekkel.

Összefoglalás

Automatikus időmérő berendezést szerkesztettünk kapillárisviskoziméterekhez, amely kvarcgenerátorral keltett impulzusok számlálásán alapszik. A meniszkusz áthaladását két fényelem érzékeli, a bennük keletkezett feszültséglökés elektronikus úton automatikusan megindítja és megállítja a számlálást. Az időmérés 0,01 sec.-ra pontos. A legkisebb mérhető időtartam kb. 3 sec.

Automatic timing device for capillary viscometers. T. Erdey-Grúz, D. Berky, O. Kaposi and B. Rozsondai

An automatic timing device has been developed to measure the time of flow of liquids in a capillary viscometer. Impulses, given by two photoelectric cells at the moment of the transit of the meniscus, start and stop the counting of the oscillations of a quartz-oscillator. The timing error is not more than 0,01 sec.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Érkezett: 1960. VIII. 27.

Perjodatos oxidációk, II.

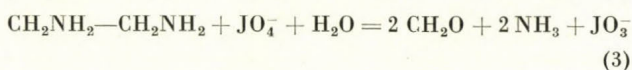
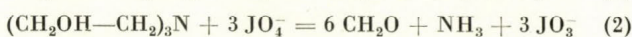
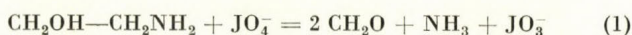
Etanolamin és etiléndiamin meghatározása a perjodatos oxidáció során keletkező formaldehid és ammónián keresztül

MAROS LÁSZLÓ, PERLNÉ MOLNÁR IBOLYA és SCHULEK ELEMÉR

Az α -aminoalkoholok perjodatos oxidációját Nicolet és Shinn¹ írta le először a szerinnel és treoninnal végzett vizsgálatokkal kapcsolatban. A primer, szekunder és terciér aminoalkoholok, valamint az α -diamino vegyületek perjodatos oxidációját Fleury, Courtois és Grandchamp² behatóan tanulmányozta. Vizsgálataik szerint a primer és szekunder α -aminoalkoholok gyorsan, a tercierek igen lassan reagálnak perjodáttal. Az α -diaminok lassan oxidálhatók, s az oxidációt mellékreakciók kísérik. A szerzők az oxidációkat gyengén lúgos ($p_H = 7,5-8$) oldatban végezték. Az etanolamin mérésére Fleury és Guitard³ módszert írt le, melyben a perjodát feleslegét és az oxidáció során keletkező formaldehidet méri.

Előző közleményünkben⁴ a szerin és a treonin meghatározására három módszert javasoltunk. A meghatározások a perjodatos oxidáció során keletkező aldehidek, ammónia, valamint a perjodát feleslegének mérésén alapulnak.

Az α -aminoalkoholokkal és az α -diaminokkal kapcsolatban az etanolamin, a trietanolamin és az etiléndiamin perjodatos oxidációja során keletkező formaldehid és ammónia meghatározását végeztük el. E három vegyület oxidációja az alábbi egyenletekkel jellemezhető.



¹ B. H. Nicolet and L. A. Shinn: J. Amer. Chem. Soc., 61. 1615. 1939.

² P. Fleury, J. Courtois, M. Grandchamp: Bull. Soc. Chim. France, 88. 1949.

³ P. Fleury, H. Guitard: Bull. Chim. Biol., 28. 651. 1946.

⁴ Maros L., P. Molnár I. és Schulek E.: Magy. Kém. Folyóirat, 66. 321. 1960.

Az 1. táblázatban az oxidáció során keletkező formaldehid mennyiségét tüntettük fel az oxidáció idejének függvényében. A reakciót nátriumhidrogénkarbonátos oldatban végeztük szobahőmérsékleten.

1. táblázat

Az oxidáció ideje, perc	Az oxidáció során keletkezett formaldehid egyenérték, %		
	etanolamin	etiléndiamin	trietanolamin
5	99,5	4,5	3,2
10	100,1	17,5	4,6
30	100,0	28,5	6,2
60	100,0	54,0	12,8

E vizsgálatok szerint az etanolamin jól mérhető a perjodatos oxidációban keletkező formaldehidet keresztül. A formaldehidet az általunk javasolt „hidrogénszulfitos—cianidos” jodometriás módszerrel^{5, 6, 7} mértük. A meghatározás elve röviden a következő. A perjodatos oxidáció után a perjodátot és jodátot hidrogénszulfittal redukáljuk, s az aldehidet aldehidbiszulfittá alakítjuk. A hidrogénszulfittal feleslegének jód oldattal történő oxidációja után az aldehidbiszulfidot lúgos oldatban cianiddal bontjuk. A bontás során keletkező, s az aldehiddel egyenértékű szulfidot savanyítás után, pentán záró folyadék használata mellett jód oldattal közvetlenül titráljuk.

Mint a táblázatból kitűnik, a trietanolamin és az etiléndiamin hidegen lassan reagál perjodáttal. A forralás közben végzett oxidáció mindhárom vegyület esetében lényegesen gyorsabb. Lúgos

⁵ Maros L.: Magy. Kém. Folyóirat, 64. 41. 1958.

⁶ Schulek E. és Maros L.: Magy. Kém. Folyóirat, 64. 480. 1958.

⁷ Maros L. és Schulek E.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 361. 1959.