

kén-hidrogén lehasadását nem tudtuk meggátolni akkor sem, ha a reakciót a levegőtől elzárva nitrogénáramban hajtottuk végre. A reakcióelegyben átbuborékoló nitrogént kadmium-acetát-oldatban felfogva, jodometriásan határoztuk meg a lehasadó H_2S mennyiségét. A hidrazin-hidrátos bontásnál a polimer kéntartalmának mintegy 10%-át fogtuk fel csapadék formájában.

Összefoglalás

A vinil-tioacetát polimerizációkinetikájának jellemzője az igen nagy mértékű láncátadási folyamat a monomermolekulára ($C_M = 0,056$ 60 °C-on), amelynek eredményeképpen $d-\pi$ konjugációban rezonanciastabilizált gyökök keletkeznek. Ezt alátámasztja a 2-acetoxi-etil-tioacetátnak a vinil-tioacetát monomerrel menő láncátadási állandójával azonos nagyságrendű ($C_S = 0,0132$ 60 °C-on) láncátadási állandója vinil-acetát polimerizációjában a folyamat egyidejű retardálása mellett. Vinil-tioacetát kopolimerizációs állandói segítségével (N-vinil-szukcin-imiddel, N-vinil-ftál-imiddel és N-vinil-karbazollal) meghatározott $Q = 1,67$ és $e = -1,34$ értékekből megállapítható, hogy a vinil-acetáthoz képest mindkét érték jóval nagyobb, vagyis az oxigénatom kénrel történő helyettesítése növeli a monomer reakcióképességét ($d-\pi$ -konjugáció eredménye) és a keletkező gyök elektronegativitását, ami a kén nagyobb elektrondonor jellegéből következik. A kopolimerek (VTA—VSI és VTA—VFI) hidrazin-hidrátos kezelésekor levegőn gyorsan oxidálódó szabad —SH- és —NH₂-csoportokat viselő polimereket sikerült előállítani.

Synthesis, polymerisation and copolymerization of vinylthioacetate. Gy. Hardy, J. Varga, K. Nyitrai, I. Czajlik and L. Zubonyai

The polymerization of the vinylthioacetate may be characterized by a considerable great chain-transfer to the monomer molecule ($C_M = 0,056$ at 60 °C). As a result of the chain-transfer there are formed in $d-\pi$ conjugation resonance-stabilized radicals. This is supported by the fact, that the chain-transfer constant mentioned before has the same order of magnitude than that one which was obtained in the polymerization of vinylacetate for 2-acetoxy-ethylthioacetate ($C_S = 0,0132$ at 60 °C), when the process is simultaneously retarded by the later compound. With the aid of the copolymerization-constants of vinylthioacetate (copolymers formed with N-vinylsuccinimide, N-vinylphthalimide and N-vinylcarbazole) were determined the $Q = 1,67$ and $e = -1,34$ values. It may be established that each of them are much greater than the values for vinylacetate, — namely the change of the oxygen atom to sulfur increases the monomer-reactivity (as a result of $d-\pi$ conjugation) and also the electronegativity of the resulting radical, later due to the higher electron donor character of the sulfur. The treatment of the copolymers (vinylthioacetate — N-vinylsuccinimide and vinylthioacetate — N-vinylphthalimide) with hydrazine-hydrate form polymers containing easily oxidizable free —SH and —NH₂ groups.

Budapest, Műanyagipari Kutató Intézet,
Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag- és Gumiipari
Tanszéke.

Érkezett: 1963. X. 17.

A palládium(II)-klorid-komplexek vizsgálatáról

A lépcsőzetes stabilitási állandók meghatározása

BURGER KÁLMÁN

A palládium(II)-klorid-komplexek összetételével és stabilitási állandóival kapcsolatos irodalmi adatok igen ellentmondóak. *Sundaram* és *Sandell*¹ spektrofotometriás vizsgálatok alapján arra következtettek, hogy a palládium(II) maximális koordinációs száma a kloridkomplexben 6. *Scsukarjov* és munkatársai², majd *Jörgensen*³ ugyancsak spektrofotometriás vizsgálatok segítségével ezt a megállapítást cáfolták és egyértelműen bizonyítani tudták, hogy a maximális koordinációs szám 4. Következtetéseik összhangban vannak *Templeton*⁴

régebbi potenciometriás vizsgálatainak eredményeivel is.

A komplexek stabilitási állandóinak meghatározásával többen is foglalkoztak. *Templeton*⁴ palládiumelektród segítségével potenciometrikusán mérte kloridtartalmú palládium(II)-oldatokban a szabad palládium(II)ion-koncentrációt. Mérési adataiból kiszámította a $PdCl_4^{2-}$ bruttó stabilitási állandóját^{4, 5}. *Fernelius*⁶ és munkatársai, majd *Scsukarjov*² és munkatársai spektrofotometriás módszerrel határozták meg a palládium(II)-klorid-komplexek lépcsőzetes stabilitási állandóit. Közölt adataik között azonban közel két nagyságrend eltérés van, ami a vizsgált oldatok különböző ionerősségével és p_H -jával nem indokolható. Mindketten az abszorpciós spektrum 400 nm hullám-

¹ A. K. Sundaram and E. B. Sandell: J. Amer. Chem. Soc., 77. 855. 1955.

² S. A. Scsukarjov, D. A. Lobanov, M. D. Ivanova, M. A. Kononova: Vesztnik Leningradzkogo Univ., 10. 152. 1961.

³ C. K. Jörgensen: Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Pergamon Press, London, 1962.

⁴ D. H. Templeton, G. W. Watt and E. S. Garner: J. Amer. Chem. Soc., 65. 1608. 1943.

⁵ W. M. Latimer: Oxidation potentials. Prentice-Hall Inc., New York, 1953.

⁶ H. A. Droll, B. P. Block and W. C. Fernelius: J. Phys. Chem., 61. 1000. 1957.

hossz közelében levő részén dolgoztak, ahol mind az összes palládium(II)klorid-komplex, mind a palládium(II)-ion kis extinkciós koefficienssel abszorbeálja a fényt. Figyelembe véve továbbá, hogy pontos számításokhoz a kis kloridkoncentrációjú oldatokban ismerni kell a szabad kloridkoncentráció értékét is, ami a spektrofotometriás mérési adatokból csak nehézkesen és közelítő pontossággal kapható meg, fenti eljárás csak nagyon bizonytalan eredményeket adhat. Jørgensen⁷ az ultraibolya tartományban (279 és 223 nm) végzett abszorpciós spektrofotometriás mérések segítségével határozta meg a negyedik komplex (PdCl₄²⁻) konszekutív stabilitási állandóját.

A palládium(II)-dimetil-glioxim-rendszer oldószerek-extraktív vizsgálata⁸ során szükségesnek mutatkozott a palládium(II)-klorid-komplexek stabilitási állandóinak ismerete. Az irodalmi adatokban található ellentmondások (1. táblázat)

1. táblázat

A palládium(II)-klorid-komplexek az irodalomban közölt és e munkával nyert stabilitás állandói

Szerzők:	Fernelius és munkatársai ⁶	Scsukarjev és munkatársai ²	Templeton és munkatársai ^{7, 8}	Jørgensen ^{7, 9}	Burger és Dyrssen ⁸	E munka
log K ₁	6,2 ± 0,1	4,34			3,88 ± 0,09	3,88
log K ₂	4,7 ± 0,1	3,54			3,03	3,06 ± 0,04
log K ₃	2,5 ± 0,1	2,68 (2,79)		0,8	2,18	2,14 ± 0,05
log K ₄	2,6 ± 0,1	1,68 (1,83)			1,34 ± 0,02	1,34 ± 0,05
log β ₄	16,0 ± 0,4	12,24	12,3 (13,2)		10,43	10,42 ± 0,2
Ionerősség (m)	0,440	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0
[H ⁺]	0,208	0,6	0,8	1,0	1,0	1,0
C°	21	20	25	25	25	25

szükségessé tették a palládium(II)-klorid-rendszer beható vizsgálatát.

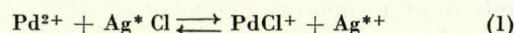
Az előzőekben érintett nehézségek (különösen a szabad kloridkoncentráció ismeretének hiánya) a spektrofotometriás módszer alkalmazását e feladat teljes megoldására nehézkessé teszik. A magasabb komplexek (PdCl₃⁻, PdCl₄²⁻) lépcsőzetes stabilitási állandóinak az ultraibolya tartományban végzett fotometriás mérésekkel történő meghatározása már könnyebben megoldható. Potenciometriás eljárással alkalmas palládiumelektrod segítségével a szabad palládium(II)ion-koncentráció, másodfajú ezüst—ezüst-klorid elektrod alkalmazásával a szabad kloridion-koncentráció meghatározása volna lehetséges.

A palládium(II)ion-koncentráció mérésére alkalmas reverzibilis palládiumelektrod előállítására Templeton⁴ dolgozott ki eljárást. A Templeton-féle elektrod, saját tapasztalataink szerint is, 2 · 10⁻³—10⁻⁸ mól/l koncentrációtartományban jó eredménnyel használható. Az első lépcsőzetes stabilitási állandó potenciometriásan történő meghatározása mégis lehetetlenné vált, mivel az ezüst—ezüst-klorid elektrod palládium(II)ion jelenlétében

a kis kloridkoncentrációjú oldatok kloridtartalmának meghatározására nem volt alkalmas. Vizsgálataink szerint a palládium(II)ion az ezüst-kloriddal palládium-klorid és ezüstion képződése közben reagál. A palládium(II)-klorid-komplex első stabilitási állandóját éppen e reakción alapuló oldékonyági vizsgálattal sikerült meghatároznunk⁸.

Oldékonyági vizsgálat⁸

A jelzett ezüstöt ^{110m}Ag tartalmazó ezüst-klorid-csapadék és a palládium(II)ion közötti alábbi reakció képezte vizsgálatunk tárgyát.



Alkalmas módon meghatároztuk az ezüst-klorid oldékonyágát különböző palládium(II)ion-koncentrációjú oldatokban. A

$$K_1 = [\text{PdCl}] [\text{Pd}^{2+}]^{-1} [\text{Cl}^-]^{-1} \quad (2)$$

stabilitási állandó meghatározása az alábbi egyenletekkel jelölt összefüggések alapján történt:

$$[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}} = [\text{Pd}^{2+}] + [\text{PdCl}^+] \quad (3)$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{össz}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] \quad (4)$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{össz}} = [\text{AgCl}] + [\text{PdCl}^+] + [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{össz}} = [\text{Cl}^-]_{\text{össz}} \quad (6)$$

A (4), (5) és (6) egyenletből

$$[\text{PdCl}^+] = [\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] \quad (7)$$

A (2) és (3) egyenletből

$$[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}} = [\text{PdCl}^+] (K_1^{-1} [\text{Cl}^-]^{-1} + 1) \quad (8)$$

A (7) és (8) egyenletet összevonva és a kloridion-koncentrációt ([Cl⁻]) az oldékonyági szorzatból (K_{so} = [Ag⁺] [Cl⁻]) behelyettesítve

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}^+]^2 K_{\text{SO}}^{-1} - 1}{[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}} - [\text{Ag}^+] + K_{\text{SO}} [\text{Ag}^+]^{-1}} \quad (9)$$

A (9) egyenlet alapján 1 mólos perklorosav oldatban 25,0 C° hőmérsékleten végzett mérési adatokból számított K₁ stabilitási állandó

$$\log K_1 = 3,88 \pm 0,09$$

értéknek adódott. A kísérleti körülmények pontos leírását és a mérési adatokat a palládium(II)-dimetil-glioxim vizsgálatával foglalkozó dolgozatunkban⁸ közzétettük.

⁷ C. K. Jørgensen : Techn. Rep. DA-91, 508-EUC-247. 1958.

⁸ K. Burger, D. Dyrssen : Acta Chem. Scand., 17. 1489. 1963.

Fotometriás vizsgálat

Jörgensen³ megállapítása szerint 279 nm hullámhosszon a palládium(II)-klorid-komplexek közül kizárólag a PdCl_4^{2-} komplex abszorbeál fényt. Meghatároztuk a palládium(II)-klorid-rendszer extinkcióját 279 nm hullámhosszon a klorid-koncentráció függvényében (2. táblázat). Az extink-

A mérési adatokból $\varepsilon_4 - \varepsilon_3 = 1,10$. A (14) egyenletbe behelyettesítve és átrendezve

$$\varepsilon - \varepsilon_4 = \frac{-1,10}{1 + K_4 [\text{Cl}^-]} \quad (15)$$

A (15) egyenlet alapján a K_4 állandó kiszámítása céljából a kloridkoncentráció logaritmusa függvényében ábrázolt extinkcióértékeket az

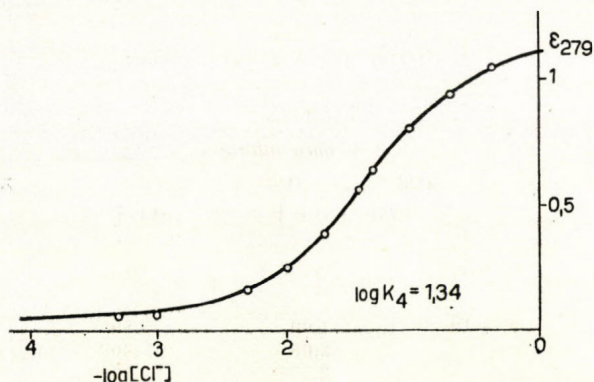
2. táblázat

Különböző kloridkoncentrációjú palládium(II)-oldatok extinkciója 279 nm hullámhosszon

$[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}}$	$[\text{Cl}^-]_{\text{össz}}$	ε_{279}	$[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}}$	$[\text{Cl}^-]_{\text{össz}}$	ε_{279}
$1,32 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-1}$	1,120	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	1,042
	$4,0 \cdot 10^{-1}$	1,050		$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,797
	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,949		$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,563
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,808		$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,265
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,620		$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,161
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,391		$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,064
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,253		$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,049
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,165		$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,033
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,088		$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,023
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,070			

cióértékeket a kloridkoncentráció logaritmusa függvényében ábrázoltuk (1. ábra). A

$$K_4 = [\text{PdCl}_4^{2-}] [\text{PdCl}_3^-]^{-1} [\text{Cl}^-]^{-1} \quad (10)$$



1. ábra

Kloridtartalmú palládium(II)-oldatok 279 nm hullámhosszon mért extinkciója a kloridkoncentráció logaritmusa függvényében ábrázolva

stabilitási állandót az alábbi egyenletekkel jelölt összefüggések alapján készült normalizált görbe segítségével kaptuk meg.

Nagy kloridkoncentrációjú oldatokban

$$[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}} = [\text{PdCl}_3^-] + [\text{PdCl}_4^{2-}] \quad (11)$$

$$[\text{PdCl}_4^{2-}] = K_4 [\text{PdCl}_3^-] [\text{Cl}^-] \quad (12)$$

Az extinkció és a koncentrációk között a következő összefüggés írható fel:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_3 [\text{PdCl}_3^-] + \varepsilon_4 [\text{PdCl}_4^{2-}]}{[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}}} \quad (13)$$

ahol ε_3 és ε_4 a megfelelő extinkciós koefficiensek. A (11), (12) és (13) egyenletekből

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_4 [\text{Cl}^-]}{1 + K_4 [\text{Cl}^-]} \quad (14)$$

alábbi normalizált görbéhez illesztettük (1. ábra)

$$Y = \frac{1,10}{1 + 10^a} \quad (16)$$

$$X = a \quad (17)$$

A (15) és (16) egyenlet értelmében $a = 0$ helyen

$$-\log [\text{Cl}^-] = \log K_4 = 1,34 \quad (18)$$

Idézett munkánkban⁸ a K_1 és K_4 értékekből a Dyrssen—Sillén-féle két paraméteres közelítés⁹ segítségével számított K_3 és K_4 értékeket használtuk fel. Tekintettel az így kapott értékek és az irodalmi adatok közötti ellentmondásra (1. táblázat) szükségesnek látszik a palládium(II)-klorid-rendszer behatóbb vizsgálata.

Potenciometriás vizsgálatok

A Templeton-féle⁴ palládiumelektród segítségével megmértük különböző kloridion-koncentrációjú palládium(II)-oldatokban a szabad palládium(II)ion-koncentrációt (3. táblázat). Másodfajú ezüst—ezüst-klorid-elektrodot alkalmazva meghatároztuk a szabad kloridion-koncentrációt azokban az oldatokban, amelyekben a $[\text{Cl}^-]_{\text{össz}}$: $[\text{Pd}]_{\text{össz}}$ arány 1,5 felett volt (4. táblázat).

A 4. táblázat mérési adataiból megszerkesztettük a Bjerrum-féle¹⁰ képződési görbe $\bar{n} = 1$ feletti szakaszát (2. ábra). A Bjerrum-féle félértékiértékelési módszer (half \bar{n} method) a következő stabilitási állandókat adta:

$$\log K_2 = 3,05$$

$$\log K_3 = 2,17$$

$$\log K_4 = 1,32$$

⁹ D. Dyrssen, L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., 7. 663. 1953.

¹⁰ J. Bjerrum: Metal amine formation in aqueous solution. Copenhagen, 1941.

3. táblázat

Kloridtartalmú palládium(II)-oldatok szabad palládium(II)-ion-tartalma

[Pd ²⁺] _{össz}	[Cl ⁻] _{össz}	[Pd ²⁺]
1,99 · 10 ⁻³	1,07 · 10 ⁻¹	5,05 · 10 ⁻¹⁰
	7,03 · 10 ⁻²	2,75 · 10 ⁻⁹
	1,35 · 10 ⁻²	1,36 · 10 ⁻⁶
	8,68 · 10 ⁻³	7,33 · 10 ⁻⁶
	7,32 · 10 ⁻³	1,50 · 10 ⁻⁵
1,33 · 10 ⁻³	4,05 · 10 ⁻³	1,10 · 10 ⁻⁴
	3,43 · 10 ⁻²	2,14 · 10 ⁻⁸
	1,36 · 10 ⁻²	5,57 · 10 ⁻⁷
	1,09 · 10 ⁻²	1,16 · 10 ⁻⁶
	8,42 · 10 ⁻³	2,88 · 10 ⁻⁶
6,60 · 10 ⁻⁴	6,02 · 10 ⁻³	8,98 · 10 ⁻⁶
	3,92 · 10 ⁻³	3,44 · 10 ⁻⁵
	1,98 · 10 ⁻³	2,09 · 10 ⁻⁴
	1,57 · 10 ⁻³	3,26 · 10 ⁻⁴
	2,06 · 10 ⁻²	4,71 · 10 ⁻⁸
	1,00 · 10 ⁻²	4,52 · 10 ⁻⁷
	7,94 · 10 ⁻³	9,13 · 10 ⁻⁶
	5,66 · 10 ⁻³	2,43 · 10 ⁻⁶
	3,76 · 10 ⁻³	7,52 · 10 ⁻⁶
	1,98 · 10 ⁻³	3,79 · 10 ⁻⁵
	9,61 · 10 ⁻⁴	1,54 · 10 ⁻⁴

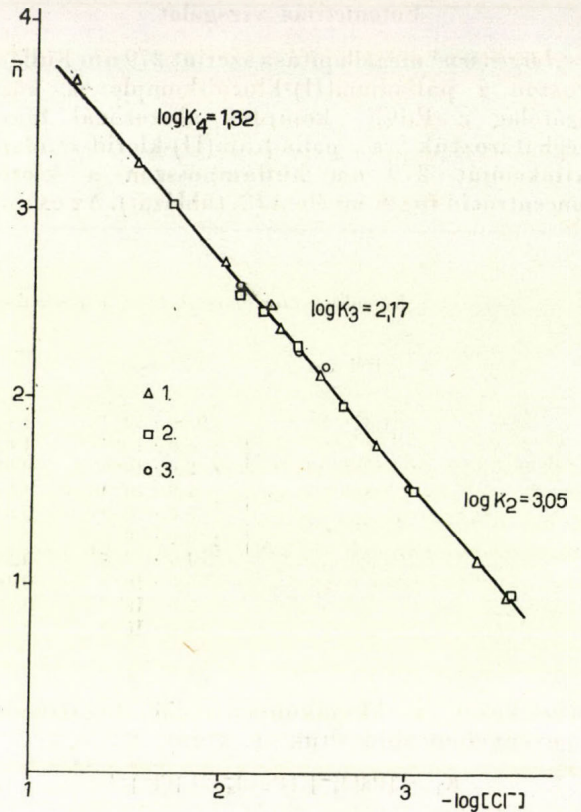
4. táblázat

Kloridtartalmú palládium(II)-oldatok szabad kloridion-koncentrációja

[Pd ²⁺] _{össz}	[Cl ⁻] _{össz}	[Cl ⁻]	\bar{n}
1,99 · 10 ⁻³	1,07 · 10 ⁻¹	1,00 · 10 ⁻¹	2,60
	7,03 · 10 ⁻²	6,30 · 10 ⁻²	
	1,35 · 10 ⁻²	8,32 · 10 ⁻³	
	8,68 · 10 ⁻³	4,18 · 10 ⁻³	
	7,32 · 10 ⁻³	3,00 · 10 ⁻³	
1,33 · 10 ⁻³	4,05 · 10 ⁻³	1,00 · 10 ⁻³	2,26
	6,80 · 10 ⁻²	6,31 · 10 ⁻²	
	3,43 · 10 ⁻²	3,00 · 10 ⁻²	
	1,36 · 10 ⁻²	1,00 · 10 ⁻²	
	1,09 · 10 ⁻²	7,58 · 10 ⁻³	
6,60 · 10 ⁻⁴	8,42 · 10 ⁻³	5,25 · 10 ⁻³	2,71
	6,02 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻³	
	3,92 · 10 ⁻³	1,58 · 10 ⁻³	
	1,98 · 10 ⁻³	4,57 · 10 ⁻⁴	
	1,57 · 10 ⁻³	3,00 · 10 ⁻⁴	
1,99 · 10 ⁻³	2,06 · 10 ⁻²	1,86 · 10 ⁻²	3,03
	1,00 · 10 ⁻²	8,31 · 10 ⁻³	
	7,94 · 10 ⁻³	6,31 · 10 ⁻³	
	5,66 · 10 ⁻³	4,17 · 10 ⁻³	
	3,76 · 10 ⁻³	2,45 · 10 ⁻³	
1,33 · 10 ⁻³	1,98 · 10 ⁻³	9,75 · 10 ⁻⁴	1,985
	1,57 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻⁴	
	2,06 · 10 ⁻²	1,86 · 10 ⁻²	
	1,00 · 10 ⁻²	8,31 · 10 ⁻³	
	7,94 · 10 ⁻³	6,31 · 10 ⁻³	
6,60 · 10 ⁻⁴	5,66 · 10 ⁻³	4,17 · 10 ⁻³	2,47
	3,76 · 10 ⁻³	2,45 · 10 ⁻³	
	1,98 · 10 ⁻³	9,75 · 10 ⁻⁴	
	1,57 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻⁴	
	2,06 · 10 ⁻²	1,86 · 10 ⁻²	
1,99 · 10 ⁻³	1,00 · 10 ⁻²	8,31 · 10 ⁻³	2,56
	7,94 · 10 ⁻³	6,31 · 10 ⁻³	
	5,66 · 10 ⁻³	4,17 · 10 ⁻³	
	3,76 · 10 ⁻³	2,45 · 10 ⁻³	
	1,98 · 10 ⁻³	9,75 · 10 ⁻⁴	
1,33 · 10 ⁻³	1,57 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻⁴	2,26
	1,98 · 10 ⁻³	9,75 · 10 ⁻⁴	
	1,57 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻⁴	
	2,06 · 10 ⁻²	1,86 · 10 ⁻²	
	1,00 · 10 ⁻²	8,31 · 10 ⁻³	
6,60 · 10 ⁻⁴	7,94 · 10 ⁻³	6,31 · 10 ⁻³	2,26
	5,66 · 10 ⁻³	4,17 · 10 ⁻³	
	3,76 · 10 ⁻³	2,45 · 10 ⁻³	
	1,98 · 10 ⁻³	9,75 · 10 ⁻⁴	
	1,57 · 10 ⁻³	3,16 · 10 ⁻⁴	

A képződési görbe közel lineáris volta és a stabilitási állandó értékek közel azonos aránya azt bizonyítja, hogy a rendszerben nincs domináló komplex.

A Bjerrum-féle kiértékelő módszer esetleges hibájának kiküszöbölése (a log K_n—log K_{n-1} különbségek viszonylag kicsinyek) és az oldékony-sági mérésekből kapott K₁ értékének ellenőrzése céljából a 3. és 5. táblázat mérési adataiból a



2. ábra
A Bjerrum-féle képződési görbe

5. táblázat

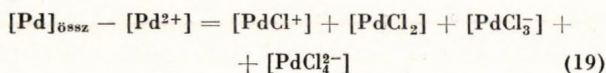
A 3. ábra adatai

$$f = \frac{[\text{Pd}^{2+}]_{\text{össz}} - [\text{Pd}^{2+}]}{[\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2} - \frac{\beta_1}{[\text{Cl}^-]}$$

[Pd ²⁺] _{össz}	-log [Cl ⁻]	log f
1,99 · 10 ⁻³	1,00	8,596
	2,08	7,308
	2,379	7,140
	2,523	7,082
	3,000	6,978
1,33 · 10 ⁻³	1,523	7,837
	2,000	7,366
	2,12	7,281
	2,28	7,188
	2,50	7,094
6,60 · 10 ⁻⁴	2,81	7,013
	3,34	6,955
	1,73	7,603
	2,08	7,308
	2,20	7,228
	2,38	7,111
	2,611	7,048
	3,011	6,976
	3,50	6,950

Sillén-féle¹¹ görbe illesztési (curve-fitting) grafikus kiértékelési eljárás segítségével is kiszámítottuk a stabilitási állandókat. Ez a meghatározás az alábbi módon történt.

¹¹ L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., 10. 186. 1956.



$$[\text{PdCl}^+] = \beta_1 [\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-] \quad (20)$$

$$[\text{PdCl}_2] = \beta_2 [\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 \quad (21)$$

$$[\text{PdCl}_3^-] = \beta_3 [\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^3 \quad (22)$$

$$[\text{PdCl}_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^4 \quad (23)$$

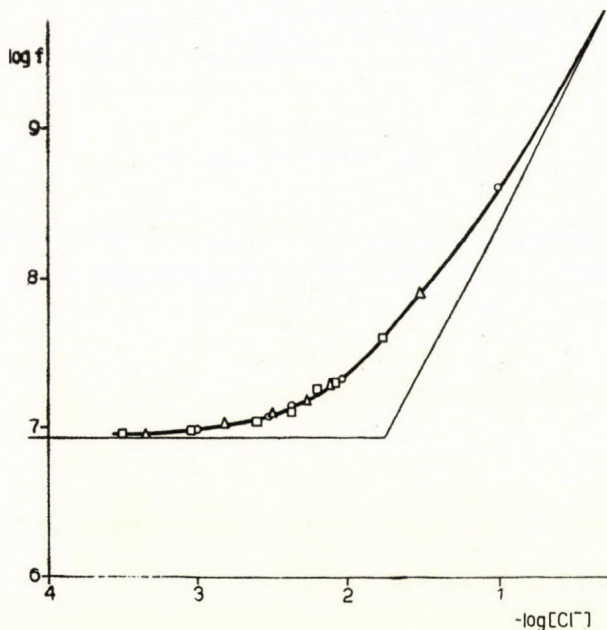
ahol

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1 K_2; \beta_3 = K_1 K_2 K_3; \beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (24)$$

A (19)–(24) egyenletekből

$$f = \frac{[\text{Pd}]_{\text{össz}} - [\text{Pd}^{2+}]}{[\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2} \frac{\beta_1}{[\text{Cl}^-]} = \beta_2 + \beta_3 [\text{Cl}^-] + \beta_4 [\text{Cl}^-]^2 \quad (25)$$

A 3. és 4. táblázat mérési adataiból és az oldékonysági mérések segítségével nyert β_1 értékéből ($\beta_1 = 7,59 \cdot 10^3$) kiszámítottuk a (25) egyenlet bal oldalát képező kifejezést (f) és a kapott adatok logaritmusát ábráztuk a kloridkoncentráció logaritmusában (5. táblázat, 3. ábra).



3. ábra

$$\text{Az } f = \frac{[\text{Pd}]_{\text{össz}} - [\text{Pd}^{2+}]}{[\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2} - \frac{\beta_1}{[\text{Cl}^-]} \text{ kifejezés}$$

logaritmusában a kloridkoncentráció logaritmusában ábrázolva

$$y = \log f \quad x = \log [\text{Cl}^-] \quad (26)$$

Az így kapott pontokat a következő normalizált görbesorhoz illesztettük (4. ábra)

$$X = \log v = x + p_1 \quad (27)$$

$$Y = \log (1 + pv + v^2) = y + p_2 \quad (28)$$

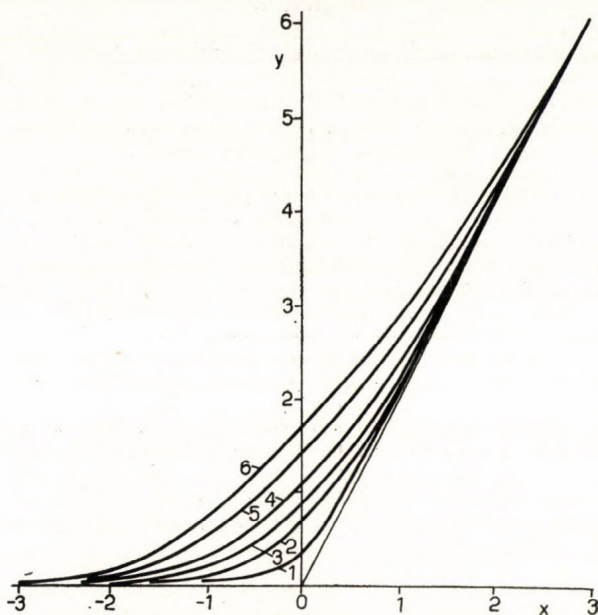
A (19)–(28) egyenletekből kitűnik, hogy

$$X = 0 \text{ helyen } x_0 = -p_1 = 0,5 \log \beta_2 - 0,5 \log \beta_4 \quad (29)$$

$$Y = 0 \text{ helyen } y_0 = -p_2 = \log \beta_2 \quad (30)$$

$$\log p = \log \beta_3 - 0,5 \log \beta_2 - 0,5 \log \beta_4 \quad (31)$$

vagy a (29), (30) és (31) egyenletekből



4. ábra

Sillén-féle normalizált görbesorozat

$$[Y = \log (1 + pv + v^2); X = \log v]$$

$$1. p = 0; 2. p = 2,5; 3. p = 5;$$

$$4. p = 10; 5. p = 25; 6. p = 50$$

$$\log \beta_2 = -p_2 \quad (32)$$

$$\log \beta_3 = p_1 - p_2 + \log p \quad (33)$$

$$\log \beta_4 = 2p_1 - p_2 \quad (34)$$

A 3. ábra pontjai ahhoz a görbéhez illeszkedtek, melyet $p = 2,5$ értékkel szerkesztettünk; a normalizált görbe $X = 0$ és $Y = 0$ helyein $-p_1 = -1,74$ és $-p_2 = 6,94$ értékeknek adódtak. Ezekből az adatokból a (32), (33) és (34) egyenletek alapján számított β_n értékek és az ezeknek megfelelő K_n konzekutív stabilitási állandók a következők:

$$\log \beta_2 = 6,94$$

$$\log \beta_3 = 9,08$$

$$\log \beta_4 = 10,42$$

$$\log K_2 = 3,06 \pm 0,04$$

$$\log K_3 = 2,14 \pm 0,05$$

$$\log K_4 = 1,34 \pm 0,05$$

Az egymástól független oldékonysági, spektrofotometriás és kétféle potenciometriás (palládium(II)- és kloridion-meghatározás) mérések eredményeinek egyezése a kapott értékek helyességét igazolja.

Ezek az értékek a két paraméteres közelítéssel számított K_2 és K_3 állandók, valamint a spektrofotometriásan meghatározott K_4 állandó értékével is jó egyezést mutatnak. Így a palládium(II)-dimetil-glioxim-komplex ezek alapján számított stabilitási állandója⁸ is pontosnak tekinthető.

¹² Burger K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

Kísérleti rész

Az összes mérések 1 mólos perklórsav alapoldatban 25 °C hőmérsékleten történtek.

Műszerek: A spektrofotometriás méréseket Beckman DU kvarc, egyes méréseket Hilger H700 fotoelektromos spektrofotométerrel végeztük. 1 cm-es kvarcküvetéket használtunk. A fényforrás hidrogénlámpa volt.

A potenciometriás méréseket Radiometer PHM 3i és Orion KTS 2518/S pH-mérőkkel végeztük. A palládium(II)-ionkoncentráció meghatározásához a Templeton-féle⁴ „szivacsos” palládiumelektrodot, a kloridion-koncentráció mérésére másodfajú ezüst—ezüst-klorid-elektrodot alkalmaztunk, a viszonyító elektrod mindkét esetben „Wilhelm-híd” volt.

Kémszerek: A vizsgálatokhoz használt kémszerek analitikai tisztaságúak.

A perklórsav (p. a. Merck) kloridmentességét radiometriás mikro kloridmeghatározási eljárásunkkal¹² ellenőriztük.

A perkloráton kívül más aniont nem tartalmazó perklórsavas palládium(II)-perklorát-oldatunkat Berecki—Biedermann előirata szerint¹³ analitikai tisztaságú palládium(II)-nitrátból állítottuk elő. Az oldat palládium(II)-tartalmát palládium-dimetil-glioxim-csapadék alakjában súly szerint határoztuk meg.

Összefoglalás

A szerző alkalmas reverzibilis elektrodok segítségével potenciometrikan meghatározta különböző klorid- és palládium(II)-tartalmú oldatokban a szabad palládium(II)ion- és szabad kloridionkoncentrációt. Mérési adataiból és egy oldékony-sági vizsgálatsorozat segítségével függetlenül meghatározott K_1 stabilitási állandóból kiszámította a palládium(II)-klorid-komplexek K_2 , K_3 és K_4 konsekutív stabilitási állandóit. A mérési adatok értékelése a Sillén-féle görbe illesztési módszer (curve fitting) elve alapján történt.

Az egymástól független oldékony-sági, spektrofotometriás és kétféle potenciometriás mérések eredményeinek egyezése a szerző adatainak helyességét bizonyítja.

¹³ C. Berecki-Biedermann: Proc. 7 ICCG 1962. 161.

A 25 °C-on 1 mólos perklórsav-alapoldatban végzett mérési adatokból számított stabilitási állandók: $\log K_1 = 3,88 \pm 0,09$, $\log K_2 = 3,06 \pm 0,04$, $\log K_3 = 2,14 \pm 0,05$, $\log K_4 = 1,34 \pm 0,05$.

Untersuchung der Palladium(II)chlorid-Komplexe. Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten. K. Burger

Es wurden die Stabilitätskonstanten der Palladium(II)-chlorid-Komplexe bestimmt. Der Verfasser hat die freie Palladium(II)-Ionenkonzentration mittels einer reversiblen Palladium-Elektrode und die freie Chloridionkonzentration mittels einer Silber—Silberberchlorid-Elektrode in chloridhaltenden Palladium(II)-Lösungen gemessen. Mit Anwendung der aus Löslichkeitsmessungen bestimmten $K_1 = [\text{PdCl}][\text{Pd}^{2+}]^{-1}[\text{Cl}^{-}]^{-1}$ Konstanten wurden aus den potentiometrischen Messungen die successiven Stabilitätskonstanten (K_2 , K_3 , K_4) der Palladiumchlorid-Komplexe berechnet. Die K_4 Konstante wurde auch aus UV spektrophotometrischen Messungen bestimmt. Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde die »curve fitting« Methode von Sillén gebraucht.

Das gute Übereinstimmen der unabhängig mittels verschiedener Methoden bestimmten Werte beweist ihre Zuverlässigkeit.

Die in der 1 molaren Perchlorsäure bei 25 °C bestimmten Konstanten sind: $\log K_1 = 3,88 \pm 0,09$; $\log K_2 = 3,06 \pm 0,04$; $\log K_3 = 2,14 \pm 0,05$; $\log K_4 = 1,34 \pm 0,05$.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervet- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1963. X. 18.

Lágy β -sugárzó izotópok mérése folyadékszintillátorral, egysatornás mérőberendezésben, II.

Trícium mérése víz és szénhidrogén formában

FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA, LÉVAY BÉLA és SALAMON ANDRÁS

Előző cikkünkben¹ ismertettük az EKCO N 664 A típusú egysatornás folyadékszintillátoros berendezéssel +10 °C-on végzett zaj- és foszforeszcenciavizsgálatainkat. Arra a megállapításra jutottunk, hogy a berendezés —20 °C helyett +10 °C-on is jól használható, ha a fényelektromos elektronszorzót hűtőköpennyel vesszük körül, amelyben csapvíz áramlik. Ekkor 1000-szeres erősítésen, 5 V diszkriminátorállásban, 1600 V munkafeszültségen a fotoelektromos elektronszorzó zaja kb. 4000 impulzus/100 s. Ha tehát nem túlságosan kis aktivitású tríciumtartalmú mintákat mérünk, a berendezés +10 °C-on üzemeltethető.

¹ Ormos Gy., Fodorné Csányi P.: Magy. Kém. Folyóirat, 69. 198. 1963.

A gyár által készített küveták foszforeszcenciája igen erős (10^5 impulzus/100 s nagyságrendű), lecsengési sebessége lassú, és a maradék foszforeszcencia több óra után is túlságosan nagy ahhoz, hogy a küvetákat sorozatmérésre alkalmazni lehessen. Az általunk készített, alumínium reflektorral bevont küveták foszforeszcenciája lényegesen kisebb volt. A ¹⁴C-izotóp mérési körülményeinek megfelelő 250-szeres erősítésen és 1600 V-on 400—800, az oldószerként használt — nátriumról desztillált — toluolé 400—600 impulzus/100 s 2 órai sötétben tartás után. Így a fenti mérési körülmények között az elektronszorzó zajértékéhez 800—1400 impulzus/100 s foszforeszcencia adódik hozzá. A naponta végezhető mérések számát végeredményben a foszforeszcenciasugárzás lecsengési ideje szabja meg, a berendezés kapa-