

egyenlet szerkezetileg igen hasonlít *Blickle*¹⁹ egészen más kiindulási alapon kapott

$$U - U_m = \text{konst.} (\varepsilon^2 - \varepsilon_m^2) \quad (14)$$

formulájához. A kettő közötti eltérés a kezdőpont körül lényegtelen, nagyobb kiterjedésnél eléri a 30%-ot.

Az összefüggés pontos alakjának megkereséséhez ki kellene mérni az üregvándorlási sebességet a befolyásoló tényezők függvényében. Ez meglehetősen nehézkesnek mutatkozott, ezért fordított eljárást választottunk. Elfogadtuk helyesnek *Beránek* egy görbés ábrázolási módját és ennek alapján megszerkesztettük az összefüggést.

A relatív közegsebességet ábrázolva a relatív ágykiterjedés függvényében az (5) egyenlet szerint, a görbe egyes pontjaihoz az origóból húzott egyenes iránytangense a relatív üregvándorlási sebesség. Ezt ismét a relatív ágykiterjedés függvényében ábrázolva azt látjuk, hogy kis ágykiterjedéseknél értéke 0,5 körül van, a nagy kiterjedésű ágyakban fokozatosan növekszik 1-ig.

Az előbbi vizsgálatok alapján továbbra is megtartottuk az ürestérfogati hányaddal való arányosságot, így kaptuk:

$$U_b = \varepsilon (U_M - U_m) \quad (15)$$

Ezzel az ágykiterjedést leíró egyenletet:

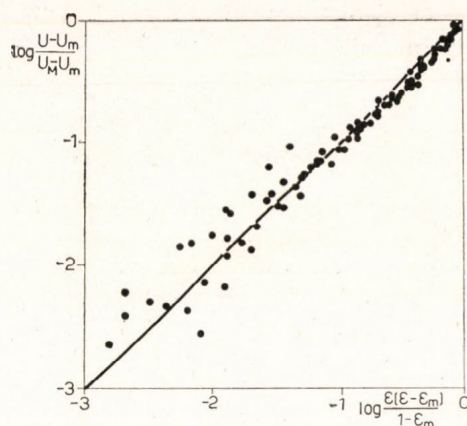
$$\frac{U - U_m}{U_M - U_m} = \frac{\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_m)}{1 - \varepsilon_m} \quad (16)$$

A (16) képlet helyességének vizsgálatára az 1. táblázatban összefoglalt kísérleti adatokat dolgoztuk fel. Az összes adatokat egy koordináta rendszerben ábráztuk a 2. ábrán.

A feldolgozott adatok felölelik a teljes szokásos szemcseméret tartományt. Ezen belül különféle anyagú, fajsúlyú és felületű szemcséket tartalmaznak.

A kísérleti adatok sokkal jobban megközelítik az elméleti görbét, mint előző próbálkozásunkban¹⁸, amikor gázos adatokat használtunk fel. A formula eszerint műszaki célokra kielégítő pontosságú.

¹⁹ *Blickle T.*: Veszprémi Vegyip. Egyetem Közl., 1. 155. 1957.



2. ábra
Általánosított ágykiterjedés diagram

Összefoglalás

A folyadékkal lazított szemcsés ágyak kiterjedésének leírására egy igen egyszerű és a teljes használatos szemcseméret intervallumra érvényes formulát vezettünk le a lyukelmélet alapján. A lazított ágyat egyetlen paraméterrel, az üregvándorlási sebességével jellemeztük. Ez csak a szemcsék és a közeg adataitól függ, melyeket ismét egyetlen karakterisztikus számba foglaltunk összes.

Expansion der Wirbelschichten in Flüssigkeiten auf Grund der Löchertheorie. P. Szolcsányi

Es wurde eine sehr einfache und den ganzen üblichen Korngrößenbereich umfassende Formel zur Beschreibung der Expansion der Wirbelschichten in Flüssigkeiten auf Grund der Löchertheorie abgeleitet. Die Wirbelschicht wird mit einem einzigen Parameter, mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Hohlräume charakterisiert. Dies hängt nur von den Eigenschaften des körnigen Gutes und des Mediums ab, die wieder in einem einzigen charakteristischen Zahlwert zusammengefasst sind.

Veszprémi Vegyipari Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1960. VII. 21.

A brómklór alkalmazása az analitikában

A hidroxilamin meghatározása

A bromát és sósav között lezajló reakció vizsgálata

BURGER KÁLMÁN, GAIZER FERENC és SCHULEK ELEMÉR

A hidroxilamin általános karbonil-csoport reagens. Kénsavas vagy sósavas sójának analitikai meghatározása általában savkomponense alapján történik. *Rupp* és *Mäder*¹ alkalmaztak először brómos oxidációt e vegyület meghatározására. Vizsgálataik szerint a bróm a hidroxilamint salétromsavvá oxidálja. *Kurtenacker* és munkatársai^{2, 3}

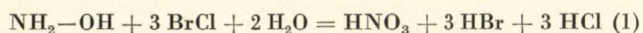
rámutattak, hogy fenti eljárás csak igen kevés hidroxilamin mérésére alkalmas. Sok anyag esetén a brómos oxidáció nem ad egyértelmű eredményeket, a reakciótermékek között a salétromsav mellett nitrogénoxidok is találhatóak. *Kurtenacker* és *Wagner*² a hidroxilamin meghatározására az erősen sósavas közegben végrehajtott bromátos oxidációt tartotta a legalkalmasabbnak. A szerzők szerint ebben a reakcióban a bromát és sósav egymásra hatása során keletkező naszcensz klór az aktív ágens, mely a hidroxilamint salétromsavvá oxidálja.

¹ *E. Rupp* und *H. Mäder*: Arch. d. Pharm., 251. 295. 1913.

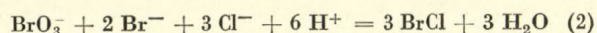
² *A. Kurtenacker* und *J. Wagner*: Z. anorg. Chem., 120. 261. 1922.

³ *A. Kurtenacker* und *R. Neusser*: Z. anorg. Chem., 131. 27. 1923.

A brómklór analitikai alkalmazásának vizsgálata során a hidroxilamin brómklóros oxidációjával is foglalkoztunk. Már előkísérleteink során meggyőződünk arról, hogy a brómklór (ha feleslegben van) a hidroxilamint az alábbi egyenlet értelmében mennyiségileg salétromsavvá oxidálja.



Fenti reakciót a hidroxilamin analitikai meghatározására kívántuk alkalmazni. Méréseinkhez olyan 0,1 n bromát mérőoldatot⁴ használtunk, mely az alábbi egyenlet értelmében egyenértéknyi mennyiségű bromidot tartalmaz:



A brómozó lombikba mért hidroxilaminhoz e mérőoldatot feleslegben adtuk. Sósavas savanyítás hatására a (2) egyenlettel jelölt reakció zajlik le, és a keletkező brómklór az (1) egyenlet szerint oxidálja a hidroxilamint. A brómklór feleslegét jodometriásan mértük vissza. A hidroxilamin egyenértéksúlya a reakcióban a molekulásúly egyhatoda.

A brómklór és hidroxilamin analitikai körülmények között lezajló reakciójának vizsgálata során megállapítottuk, hogy

1. a brómklór (ha 100%-ot meghaladó feleslegben van jelen) a hidroxilamint már 3 perc alatt egyértelműen kvantitatíve salétromsavvá oxidálja;

2. a reakcióidő növelése az eredményeket nem befolyásolja;

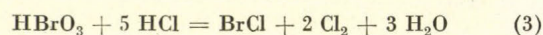
3. savanyításra a legelőnyösebb 5 vagy 10 ml 20%-os sósav;

4. a brómklór felesleg változtatása (100% felett) az eredményeket nem befolyásolja. A 100%-ot meghaladó brómklór feleslegre azért van szükség, mert az oxidáció során a brómklór bromiddá redukálódik, utóbbi a brómklórt elemi brommá redukálja, és ezzel a reakciót lefékezi. A 100%-nál nagyobb brómklór felesleg a biztosíték, hogy a reakció teljes lefutásáig brómklór van az oldatban.

Fenti vizsgálataink alapján a brómklóros oxidációval 0,1 n méretben 3–12 mg hidroxilamin-hidrokloridot $\pm 0,5\%$ -os pontossággal sikerült meghatároznunk (1. táblázat). (0,01 n méretben hasonló pontossággal 0,3–1 mg hidroxilamin-hidroklorid is meghatározható.)

Vizsgálat tárgyává tettük a Kurtenacker-féle², a hidroxilamin meghatározására szolgáló bromometriás eljárást is. Elsősorban azt kívántuk eldönteni, hogy az erősen sósavas közegben (40 ml 1 : 1 arányban hígított sósav) voltaképpen mi az aktív agens.

Megvizsgáltuk ezért a bromát és sósav között lezajló reakciót. A brómklór mérőoldat esetleges bromát tartalmának meghatározására kidolgozott eljárásunk⁴ segítségével megállapítottuk, hogy 20 ml térfogatban 10 ml 0,1 n bromát oldathoz 5 ml 20%-os sósavat öntve, a reakcióelegy 5 perc múlva bromátot már nem tartalmaz. A sósav koncentráció növelésével a reakció sebessége még nő. A reakciótermékek arányát is meghatároztuk. A reakció során keletkező brómklórt és elemi klórt halogénianidokká alakítottuk és a jodometriásan inaktív klórcián mellett a brómciánt jodometriásan megmértük. Vizsgálataink szerint a bromát (brómsav) és sósav között (utóbbi feleslege jelenlétében) kvantitatíve az alábbi reakció zajlik le:



A reakció sebessége a sósav koncentráció növelésével nő. A reakció kinetikájával más alkalommal fogunk foglalkozni.

A hidroxilamin brómklóros oxidációjának ismertetében megvizsgáltuk a vegyület klóros és brómsavas (HBrO_3) oxidációját is. Megállapítottuk, hogy az elemi klór analitikai körülmények között kb. ugyanolyan sebességgel oxidálja salétromsavvá a hidroxilamint, mint a brómklór. A brómsavas oxidáció tanulmányozásához olyan körülményeket kellett biztosítanunk, amelyek kizárják a brómklór, elemi bróm vagy elemi klór képződésének lehetőségét. Ezért az oxidációt kénsavas közegben a halogénid ionok megkötését szolgáló higany(II) ionok jelenlétében végeztük. Megállapítottuk, hogy ilyen körülmények között a reakció igen lassan megy végbe, nem is egyértelmű, reakcióegyenlettel nem is írható le⁵.

Vizsgálataink szerint a sósavas közegben bromáttal végzett oxidációknál sohasem a brómsav (HBrO_3), hanem a bromát és sósav egymásra hatása során keletkező brómklór és elemi klór az aktív komponens. A Kurtenacker-féle² hidroxilamin meghatározási eljárásnál is utóbbiak oxidálják a hidroxilamint salétromsavvá.

1. táblázat

Lemért hidroxilamin-HCl, mg	0,1 n BrCl, ml	Fogyott 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ml	0,1 n BrCl fogyás, ml	Reakcióidő, perc	Savanyítás, 20% HCl, ml	Talált hidroxilamin-HCl, mg	Δ mg	$\Delta\%$
2,971	9,96	7,40	2,56	5	5	2,965	-0,006	-0,2
5,010	9,96	5,63	4,33	5	5	5,015	+0,005	+0,1
9,862	20,00	11,48	8,52	5	5	9,869	+0,007	+0,1
9,862	20,00	11,50	8,50	5	10	9,846	-0,016	-0,2
9,862	20,00	11,50	8,50	10	10	9,846	-0,016	-0,2
9,862	20,00	11,46	8,54	10	5	9,892	+0,030	+0,3

⁴ E. Schulek és K. Burger : Talanta, 1. 219. 1958.⁵ E. Schulek, K. Burger and J. Laszlovszky: Talanta, 7. 51. 1960.

Kísérleti rész

A hidroxilamin meghatározása brómklóros oxidáció útján

Kémszerek:

0,1 n mérőoldat (2,7835 g káliumbromát és 3,9670 g káliumbromid 1000,0 ml-re oldva),
20%-os sósav,
káliumjodid,
0,1 n nátriumtioszulfát mérőoldat,
1%-os (0,1% szalicilsavval lebontott és tartósított) burgonyakeményítő oldat.

A kémszerek analitikai tisztaságúak.

A 3–12 mg hidroxilammóniumkloridot tartalmazó oldatrészletet analitikai pontossággal Schulek-féle brómozó lombikba mérjük, majd annyi 0,1 n mérőoldatot mérünk hozzá analitikai pontossággal, hogy a sósavval történő savanyítás hatására keletkező brómklór 100%-nál nagyobb feleslegben legyen jelen. A reakcióelegy térfogatát ezután desztillált vízzel 30–40 ml-re egészítjük ki. A brómozó lombik kehelyszerűen kiszélesedő nyakába 5–10 ml 20%-os sósavat öntünk, mely a dugó meglazításakor a reakcióelegybe csurog. 5 perces brómozási idő eltelte után ugyanilyen módon 10 ml frissen készített 5%-os káliumjodid oldatot juttatunk a lombikba. A kivált jódot várákozás nélkül keményítő indikátor mellett 0,1 n nátriumtioszulfát mérőoldattal megtitráljuk.

1 ml 0,1 n mérőoldat 1,1583 mg hidroxilammóniumkloridot mér (egyenértékű: a molekulasúly egyhatoda).

A módszer 0,01 n méretben is használható.

Az eljárás pontossága: $\pm 0,5\%$.

Vizsgálatainkhoz Merck p. a. hidroxilammóniumkloridot használtunk.

A bromát és sósav között lejátszódó reakció vizsgálata

Kémszerek:

0,1 n bromát mérőoldat,
20%-os sósav (desztillált, bromidmentes),
káliumcianid,
káliumjodid,
20%-os nátronlúg,
1%-os (0,1% szalicilsavval lebontott és tartósított) keményítőoldat.

A kémszerek analitikai tisztaságúak.

10 ml 0,1 n bromát oldatot desztillált vízzel 20 ml-re egészítettük ki, majd 5 (további kísérletekben 10 és 20) ml 20%-os sósavval megsavanyítottuk. 5 perc várákozás után annyi 20%-os nátronlúgot adtunk az oldathoz, hogy kb. 2 ml lúgfelesleg legyen, majd kb. 0,5 g káliumcianidot oldottunk fel a reakcióelegyben. Az oldat brómklór és klór tartalma a cianiddal brómcian és klórcian képződése közben reagál. Utóbbiak a lúgos közegben cianát és bromid, illetve klorid ionokra hidrolizálnak és azáltal jodometriásan inaktívvá válnak. Az oldat bromát tartalma 5 perc múlva jodometriásan mérhető.

Vizsgálataink szerint a reakcióelegy a bromát és sósav oldatok összeöntése után 5 perc múlva már nem tartalmazott bromátot.

A reakciótermékek arányának meghatározása céljából a bromát és sósav között lejátszódó reakció teljes lezajlása után kb. 0,20 g káliumcianidot oldottunk fel a savanyú oldatban. Kb. 10 perc alatt a brómklór még savanyú oldatban is kvantitatív brómcianánná és klorid ionná alakult, míg az elemi klórból klórcian és klorid ion képződött. A cianidfelesleg tartalmazó oldatban a klórcian $[\text{Cl}(\text{CN})_2]^-$ komplex alakban van jelen, mely nagy stabilitása miatt jodometriásan inaktív, és így mellette a brómcian jodometriásan mérhető.

Mérési adataink szerint a bromát és sósav egymásra hatásakor keletkező reakciótermékek pontosan egyharmada (33,35%) brómklór és kétharmada (66,65%) elemi klór (3) egyenlet].

A hidroxilamin oxidációja elemi klórral

Az e vizsgálathoz szükséges pontosan ismert mennyiségű klórt tartalmazó klóros víz részleteket a Schulek-féle bróm-

klór-készülék⁶ segítségével mértük hozzá a hidroxilammóniumklorid oldathoz. A klór feleslegét jodometriásan mértük vissza.

Mérési adataink szerint elemi klórral analitikai körülmények között 5 percig tartó oxidációval a bemért anyag 98,7%-át határoztuk meg. Figyelembe véve, hogy az adott kísérleti körülmények között kb. 1–2%-os szórás nehezen kerülhető el, a klóros oxidációt kvantitatívnak fogadhatjuk el.

A hidroxilamin oxidációja brómsavval (HBrO₃)

Kb. 0,2 g higanyoxidot néhány ml 50%-os kénsavban oldottunk, a hidroxilammóniumklorid vizes oldatát ebbe az oldatba csurgattuk, majd hozzámértük a szükséges mennyiségű 0,1 n bromát mérőoldatot. A bromát feleslegét 5–6 (egy másik kísérletben 30) perc múlva jodometriásan mértük vissza.

A mérési adatok nagy szórást mutattak, s analitikai értékességük nem volt lehetséges. A brómklóros oxidáció egyenértékűsúlyával számolva még 30 percig tartó oxidációval is a bemért anyag egy negyede volt csak mérhető.

Összefoglalás

A szerzők megvizsgálták a hidroxilamin brómklórral, elemi klórral, sósavas közegben bromáttal és higany(II) ionok jelenlétében brómsavval történő oxidációját. A brómklóros oxidációt e vegyület analitikai meghatározására alkalmazták.

A bromát és sósav közötti reakció beható vizsgálata során megállapítást nyert, hogy e vegyületek sósav felesleg jelenlétében igen gyorsan brómklór és elemi klór képződése közben reagálnak. A szerzők a reakciótermékek arányát is meghatározták. E vizsgálatok alapján értelmezhető volt a Kurtenacker-féle, a hidroxilamin meghatározására szolgáló analitikai eljárás.

Analytical uses of bromine chloride. Determination of hydroxylamine. Contributions to the bromic acid—hydrochloric acid reaction. K. Burger, F. Gaizer and E. Schulek

The oxydation of hydroxylamine by bromine chloride, by elementary chlorine, in a medium of hydrochloric acid by bromate and bromic acid was investigated by the authors. Oxidation by bromine chloride was utilized for the analytical determination of hydroxylamine.

The examination in detail of the reaction of bromate with hydrochloric acid proved that, in the presence of excess hydrochloric acid, these compounds quickly react under formation of bromine chloride and elementary chlorine. Also the proportion of the reaction products was determined by the authors. On the basis of the results of these investigations it was possible to present an interpretation of the analytical method suggested by Kurtenacker for the determination of hydroxylamine.

Budapest. Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1960. VII. 25.

⁶ E. Schulek and E. Pungor: *Analyt. Chim. Acta*, 5, 237, 1951.