

VYUŽITIE TERMOCHROMICKÝCH VLASTNOSTÍ
 $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ NA ZVIDITELENIE ULTRAZVUKU

J. TÖLGYESSY, P. KOVÁCS

Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V priebehu chemických procesov sa menia niektoré vlastnosti reakčného prostredia (napr. stlačiteľnosť, vodivosť, rozptyl svetla atď.) a v dôsledku toho sa mení aj rýchlosť šírenia zvuku. Zmena rýchlosti šírenia zvukových vln je určená zmenou absorpčných vlastností hmotného prostredia. Pretože rýchlosť ultrazvuku sa dá pomerne jednoducho zmerať, máme možnosť sledovať tieto zmeny. Na základe toho zo zmeny rýchlosti ultrazvuku (v ďalšom len UZ) a z veľkosti absorpcie môžeme usúdiť na priebeh chemickej reakcie. Vzhľadom na toto použitie zaraďujeme meranie rýchlosti UZ medzi analytickej metódy.

Pri práci s UZ sa zistila analógia UZ lúčov so svetelnými lúčmi. Pri prechode z opticky redšieho prostredia do opticky hustejšieho sa UZ lúče lámu. Takto pomocou zvukových šošoviek možno dosiahnuť sústredenie účinkov UZ do malého priestoru [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7], čo je pri práci s UZ niekedy veľmi žiadúce.

Na sledovanie smeru šírenia UZ vln je vypracovaných niekoľko metód, ktoré sa zakladajú: 1. na mechanických, 2. tepelných a 3. chemických účinkoch UZ.

Vo svojej práci sme sa zaoberali zviditeľnením UZ na základe jeho tepelných účinkov. Touto problematikou sa zapodievali najmä P. J. Ernst a CH. W. Hoffmann [8], po nich H. H. Rust [9], ktorí z preskúšaných termochromov (jodid ortutnato-strieborný, jodid ortutnato-mednatý, oxydovaný roztok škrobu a jodidu draselného, trifenylnetyl \rightleftharpoons hexafenyletán, termokolór I, chlorid mednatý) za zlúčeninu s najvýhodnejšími vlastnosťami pokladajú jodid ortutnato-strieborný $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$. Farebná zmena je reverzibilná a nastáva od 40 °C vyššie, keď žltá farba komplexu prechádza cez oranžovú až na tehlovočervenú. Potrebné zvýšenie teploty na prebehnutie farebnej zmeny $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ nastáva absorpciou UZ energie v prostredí zvukového indikátora. Pri ozvučovaní udaného prostredia sa dodaná energia vo forme UZ žiarenia mení v kinetickú energiu hmotných čiastočiek, pričom spočiatku ide o zvýšenie tepelného molekulového pohybu, čo vyvoláva bodové zvýšenie teploty. Preto vonkajšie teplotné prejavy nemusia súhlasiť s intermolekulovými teplotnými zmenami, ktoré dosahujú pomerne vysoké hodnoty.

Pretože citlivosť UZ indikátora závisí od absorpcie UZ vln, zlúčenina, ktorá najviac pohlcuje UZ energiu, bude najlepším nosičom pre $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$.

P. J. Ernst a CH. W. Hoffmann pomocou nitrocelulóзовého laku ako lepidla naniesli $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ na hárok pevného, tenkého, lesklého papiera. Lepšie výsledky dosiahol H. H. Rust, ktorý používal trojfázový systém:

- a) CCl_4 ako disperzné médium,
- b) $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$,
- c) sklenené guľôčky o \varnothing 2 mm, ktoré zväčšujú absorpčnú schopnosť a zabraňujú rozplynutiu zvukových obrazov.

Ďalej preparoval filtračnú platňu z jenského filtra zrnitosti G O, Ø 90 mm, hrúbka 10 mm látkovým systémom tetrachlórmetán — $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$.

Naše pokusy smerovali k tomu, aby sme pripravili UZ indikátory vyššej citlivosti.

Experimentálna časť

Zariadenie: Pri pokusoch sme používali ultrazvukový generátor „Chirana 100 W“, ktorý je napájaný zo siete striedavým prúdom 220 V pri spotrebe ca 600 W max. Vysokofrekvenčný výkon privedený na kremeň o Ø 50 mm a o $f = 1 \text{ Mc}$ bol ca 250—300 W. Frekvenčný rozsah oscilátora $\pm 50 \text{ kc}$.

Nad kremeň UZ generátora bola postavená kadička naplnená 200 ml parafínového oleja (o teplote 36 °C), ktorý sa ako médium používal na prenášanie UZ.

Príprava $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$: Pri príprave sme postupovali podľa K. Rosenberga [10], ktorý miešal AgJ s HgJ_2 v prostredí absolútneho etylalkoholu.

Príprava pevných disperzných systémov s $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$

Vzorka č. 1. Filtračnú platňu z jenského filtra 17 G 1 sme preparovali zmesou: nitrocelulóзовý lak + CCl_4 + $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$.

Vzorka č. 2. Jemne rozprášený polymetylmetakrylát sme rozpustili v benzéne a v ňom dispergovali $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$. Takto pripraveným disperzným systémom sme preparovali filtračný papier.

Vzorka č. 3. V metylmetakryláte sme dispergovali $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ a za použitia benzoylperoxydu ako katalyzátora sme vykonali polymerizáciu v bloku.

Vzorka č. 4. Acetylcelulóзовý film sme potiahli vrstvou $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ dispergovaného v polymetylmetakryláte rozpustenom v benzéne.

Vzorka č. 5. Vrstvu sklenej vaty sme zaliali nitrocelulóзовým lakom, v ktorom bol dispergovaný $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$.

Sledovanie závislosti doby objavenia sa farebnej zmeny od druhu disperzného média

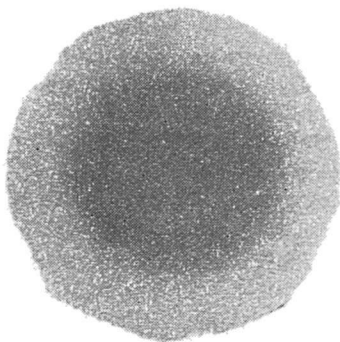
Vzdialenosť vzorky od zdroja bola 1 cm.

| č. vzorky | hrúbka vzorky v mm | poloha | prúd oscilačnej elektrónky v mA | napätie V | doba v sek. |
|-----------|--------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------|-------------|
| 1 | 5 | kolmá na smer šírenia UZ vln | 140 | 1390 | 73 |
| 2 | 0,2 | kolmá na smer šírenia UZ vln | 150 | 1400 | 6 |
| 3 | 3 | kolmá na smer šírenia UZ vln | 160 | 1400 | 18 |
| 4 | 0,6 | kolmá na smer šírenia UZ vln | 180 | 1420 | 2,5 |
| 5 | 2 | kolmá na smer šírenia UZ vln | 170 | 1410 | 3 |

Farebná škvrna na vzorke č. 1, vyvolaná účinkom UZ lúčov, po prerušení ožarovania vykazovala maximálnu trvanlivosť, čo nám umožnilo zachytiť ju fotograficky (obr. 1).

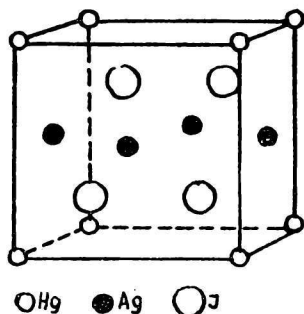
Ako z nameraných hodnôt vyplýva, vzorka č. 4 sa zo všetkých pripravených UZ indikátorov ukázala najcitlivejšou. Je teda výhodné zvoliť ako disperzné médium pre $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ polymetylmakrylát rozpustený v benzéne a naniest ho na acetylcelulóзовý film. Takto pripravený UZ indikátor má väčšiu citlivosť ako UZ indikátory pripravené spomínanými autormi.

Príčinou farebnej zmeny $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ pri teplotách nad 40°C je polymorfia. Štruktúra $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ je na obr. 2 a 3 [11, 12].

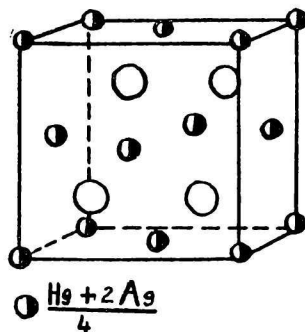


Obr. 1.

Na obr. 2 je kryštálová štruktúrna mriežka $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ pri teplotách pod 40°C a na obr. 3 nad touto teplotou. Atómy Ag a Hg si čiastočne vymenia miesto, pričom súčasne vstupuje Hg alebo Ag do predtým neobsadeného stredu základnej plochy kocky. Pritom tu nejde o okamžitú premenu jednej mriežky na druhú, ale nová mriežka je pohyblivá, z čoho vyplýva, že nejstúva presne vyhraná teplota prechodu z jednej modifikácie do druhej, ale širšia prechodná oblasť. Pretože nejde o pevnú, ale pohyblivú mriežku, je táto nestála a v závislosti od teploty reverzibilná.



Obr. 2.



Obr. 3.

Súhrn

V článku sú opísané nové spôsoby prípravy UZ indikátorov za využitia farebnej zmeny $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$. Autori dosiahli najlepší výsledok pri použití metylmetakrylátu ako disperzného média na acetylcelulóзовom filme.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕРМОХРОМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА ПРОЯВЛЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА

Я. ТӨЛГИЕССИ, П. КОВАЦ

Кафедра аналитической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

В статье описаны новые способы приготовления UZ индикаторов, используя цветное изменение $\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$. Авторы получили наилучшие результаты при употреблении метилметакрилата как дисперсионного медиума на ацетилцеллюлозовом фильме.

Поступило в редакцию 2/XII. 1954

ÜBER DIE BENÜTZUNG DER THERMOCHROMATISCHEN EIGENSCHAFTEN DES $\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$ ZUR SICHTBARMACHUNG DES ULTRASCHALLS

J. TÖLGYESSY, P. KOVÁCS

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

In dem Artikel werden neue Verfahren zur Herstellung von Indikatoren für Ultraschall beschrieben, welche die Änderung des Farbtones des $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ benützen. Die Autoren erzielten das beste Ergebnis unter Verwendung von Methylmethacrylat als disperses Medium auf Acetylcellulosefilm.

In die Redaktion eingelangt den 2. XII. 1954

LITERATÚRA

1. Hopwood, *Nature* 128, 748 (1931).
2. Bez—Bardilli, *Physik* 96, 761 (1935).
3. Giacomini, *Alta Frequenza* 7, 660 (1938).
4. Pohlmann, *Physik* 113, 697 (1938).
5. Ernst, *J. Sci. Instrum.* 22, 238 (1945).
6. Fox, Griffing, *J. Acoust. Soc. Amer.* 21, 52 (1949).
7. Griffing, Fox, *J. Acoust. Soc. Amer.* 21, 348 (1948).
8. Ernst, Hoffmann, *J. Acoust. Soc. Amer.* 24, 207 (1952).
9. Rust, *Angew. Chem.* 64, 308 (1952).
10. *Experimentierbuch I*, 166 (A. Hölder, Wien 1908).
11. Ketelaar, *Disertation*, Amsterdam 1933; *Trans. Faraday Soc.* 34, 874 (1938).
12. Hüchel, *Structural Chemistry of Inorganic Compounds II*, Amsterdam 1951, 672.

Došlo do redakcie 2. XII. 1954