

Kémiai Közlemények

29 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

29. KÖTET 1. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRŰZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII. Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V. Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I. Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI

LENGYEL BÉLA

A SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG TAGJAI

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

29. KÖTET

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1968

TARTALOMJEGYZÉK

29. kötet 1. szám: 1968. január 15
29. kötet 2. szám: 1968. március 5
29. kötet 3. szám: 1968. május 13
29. kötet 4. szám: 1968. június 15

Ambró Irén lásd *Bálintné* ... 101
Bajusz Sándor és *Medzihradszky Kálmán:* Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise, I. A köztitermék előállítása ... 369
Bajusz Sándor lásd *Medzihradszky Kálmán* ... 379
Bálintné Ambró Irén: Tanulmányutam a Német Demokratikus Köztársaságban ... 101
Bareš, Černý, Fried és *Pick:* Fizikai-kémiai számítások c. könyvének bírálata *(Kiss Lászlótól)* ... 197
Bodor Endre: Bírálat Kollár György és Kiss Júlia „Általános és szervetlen kémiai praktikum" c. könyvéről ... 327
Borha Zoltán lásd *Pogány Gabriella* ... 125
Černý lásd *Bareš* ... 197
Cervone, C. lásd *Sartori, G.* ... 331
Cserép György lásd *Földiák Gábor* ... 999
Csillag László: Az epoxigyanták térhálósításának mechanizmusáról ... 35
Czencz Mária lásd *Winkler Gábor* ... 77
Deák Gyula: Névvel jelölt reakciók a szerves kémiában c. könyvének bírálata *(Kucsman Árpádtól)* ... 433
Dobó János: Gyakorlati sugárkémia c. könyvének bírálata *(Kósa-Somogyi Istvántól)* 105
Doleschall Gábor lásd *Hornyák Gyula* ... 245
Erdey László: Beszámoló a IUPAC prágai 24. konferenciájáról és a hozzá csatlakozó 21. kongresszusról ... 425
Farkas Lóránt lásd *Nógrádi Mihály* ... 25
Fodor Mária: Újabb eredmények és készülékek a mikro elemanalízisben (Összefoglaló értekezés) ... 387
Földiák Gábor: Szénhidrogének preparatív sugárhatáskémiája (Összefoglaló értekezés) 291
Földiák Gábor: Az ionizáló sugárzás alkalmazása a kémiai és rokoniparban (Beszámoló) 430
Földiák Gábor, Cserép György és *Stenger Vilmos:* A sugárhatáskémiai kutatások helyzete Jugoszláviában ... 191
Freund Mihály: A kőolajipar és -tudomány fejlődése a Mexikóban tartott V. Petróleum Világkongresszus tükrében ... 187
Fried lásd *Bareš* ... 197
Furlani, C. lásd *Sartori, G.* ... 331
Geleji Frigyes lásd *Ódor Gézáné* ... 351
Gergely Arthur: A stabilitási állandók számítására szolgáló egyes grafikus eljárások ... 145
Hargittai István: Beszámoló a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Elemorganikus Intézetében tett látogatásról ... 323
Haskó Lajos lásd *Korach Mór* ... 263
Hornyák Gyula, Doleschall Gábor, Nyitrai József és *Lempert Károly:* Adatok az 1,2,4-triazin kondenzált származékainak kémiájához ... 245

Imre Lajos: Nagy hígítású ionkeverékek adszorpciója platinafelületen 217
Kiss Júlia lásd *Kollár György* 327
Kiss László: Bareš, Černý, Fried és Pick: Fizikai-kémiai számítások c. könyvének bírálata 197
Kliment Györgyné: Bírálat G. Natta és I. Pasquon „A kémiai technológia alapelvei" c. könyvének I. kötetéről 328
Kocskina, A.: Polimerek tanulmányozása infravörös módszer segítségével 107
Kollár György és *Kiss Júlia :* Általános és szervetlen kémiai praktikum c. könyvének bírálata *(Bodor Endrétől)* 327
Korach Mór 80 éves *(Polinszky Károlytól)* 199
Korach Mór és *Haskó Lajos:* Kémiai technológiai folyamatok gráf-elméleti leképezése (Összefoglaló értekezés) 263
Korányi György: Üvegfelületek kémiai kezelése (Összefoglaló értekezés) 407
Kósa-Somogyi István: Bírálat Dobó János: Gyakorlati sugárkémia c. könyvéről 105
Kucsman Árpád: Bírálat Deák Gyula: Névvel jelölt reakciók a szerves kémiában c. könyvéről 433
Lázár János, Mód László és *Vinkler Elemér:* A Millon-reakció lefolyásának közelebbi vizsgálata 257
Lempert Károly lásd *Hornyák Gyula* 245
Lempert-Sréter Magda: Vizsgálatok az 1,5-diketonok körében 207
Medzihradszky Kálmán és *Bajusz Sándor:* Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise, II. A köztitermékek kondenzációja, a fragmensek biológiai hatása 369
Medzihradszky Kálmán lásd *Bajusz Sándor* 379
Mód László lásd *Lázár János* 257
Moser Miklós: Adatok a szilikátkémiai alapkutatás kialakulásához és fejlődéséhez. A Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin és ennek utódja, a Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg, története és működése (Összefoglaló értekezés) 161
Nagy Miklós: Polivinilalkohol híg oldatainak viszkozimetriás vizsgálata 1
Natta, G. és *Pasquon, I.:* A kémiai technológia alapelvei c. könyve I. kötetének bírálata *(Kliment Györgynétől)* 328
Nógrádi Mihály és *Farkas Lóránt:* Az *Iva* növényfajokból izolált néhány flavon szerkezetfelderítése mágneses magrezonancia és szintézisek segítségével 25
Nyitrai József lásd *Hornyák Gyula* 245
Ódor Gézáné és *Geleji Frigyes:* A polipropilén szál szerkezete és ojthatósága közötti összefüggés vizsgálata 351
Az Osztály hírei 89, 181, 319, 421
Pasquon, I. lásd *Natta, G.* 328
Pick lásd *Bareš* 197
Pogány Gabriella, Borha Zoltán és *Székelyné Pécsi Zsuzsa:* Vizsgálatok műanyag alapú nyomóklisék előállítására 125
Polinszky Károly: Korach Mór 80 éves 199
Sartori, G., Furlani, C. és *Cervone, C.:* A ligandumtér állapotból kiinduló lumineszcencia vizsgálata. Adatok a belső konverzió mechanizmusának ismeretéhez 331
Siklós Pál lásd *Winkler Gábor* 57
Stenger Vilmos lásd *Földiák Gábor* 191
Sütő József lásd *Winkler Gábor* 57, 77
Szabó Elek: Az aktivációs analízis hazai helyzete és fejlesztése (Összefoglaló értekezés) 307
Szabó Zoltán: Beszámoló a berlini Katalizis Kollokviumról és angliai utamról 95
Szabó Zoltán: Max Bodenstein és a láncreakcióelmélet további fejlődése 343
Székelyné Pécsi Zsuzsa lásd *Pogány Gabriella* 125
Vinkler Elemér lásd *Lázár János* 257
Winkler Gábor, Siklós Pál és *Sütő József:* Olefinek megtisztítása acetilén és diénszennyezésektől, I. Katalitikus hidrogénezés (Összefoglaló értekezés) 57
Winkler Gábor, Czencz Mária és *Sütő József:* Olefinek megtisztítása acetilén- és diénszennyezésektől, II. Szelektív adszorpció és egyéb eljárások (Összefoglaló értekezés) ... 77

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 1—24

POLIVINILALKOHOL HÍG OLDATAINAK VISZKOZIMETRIÁS VIZSGÁLATA*

NAGY MIKLÓS

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1966. október 28-án

1. Bevezetés

A polimermolekulák konformációs jellemzőinek (méretének, alakjának stb.) felderítésére használt számos módszer közül a viszkozimetriát metodikai egyszerűsége, pontossága teszi az egyik leggyakrabban használt mérési eljárássá.

Mint ismeretes, a jellemző viszkozitás és a molekulasúly között a

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] = KM^a \qquad (1$$

összefüggés áll fenn [1]; ebben η az oldat, η_0 az oldószer viszkozitása, c a polimer koncentráció, $[\eta]$ a jellemző viszkozitás, K és a adott polimer homológ soron belül az oldószer—polimer rendszerre jellemző és a molekulasúlytól független állandók.

A jellemző viszkozitás, a molekulasúly és a molekula mérete közötti általános összefüggés vizsgálata KUHN [2], DEBYE, BUECHE [3], KIRKWOOD, RISEMAN [4] és ZIMM [5] nyomán a

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle \bar{h}^2 \rangle^{3/2}}{M} \qquad (2)$$

egyenlethez vezetett, amelyben $\langle \bar{h}^2 \rangle$ a statisztikus láncvégtávolság négyzetes átlaga (a továbbiakban közepes hossz), Φ pedig állandó.

A lineáris polimerek statisztikus elméletének megfelelően

$$\langle \bar{h}_0^2 \rangle = nl^2 \frac{1 - \cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \frac{1 + \cos \bar{\varphi}}{1 - \cos \bar{\varphi}} ; \qquad (3)$$

itt n a láncelemek száma $\left(n = \frac{M}{m}, M \text{ a polimer, } m \text{ a monomer molekulasúlya}\right)$,

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 1966. május 30-i ülésén elhangzott előadás rövidített szövege.

l a kötési hossz, ϑ a lánc „vázát" alkotó atomok vegyértékszöge, $\bar{\varphi}$ a kötések körüli rotáció átlagos szöge.

A kísérleti tapasztalatok jó közelítéssel igazolták a fent megadott összefüggéseket.

A (2) és (3) egyenlet összehasonlításával, a $\bar{h} \sim M^{1/2}$ miatt $a = 0{,}50$ adódik, de — amint azt számos polimer—oldószer rendszeren végzett vizsgálatok kimutatták —, az a kitevő értéke lineáris polimermolekulák esetében 0,50 és 0,8 között változik. A 0,50 értéktől való eltérést, hidrodinamikai számítások alapján, a gombolyodott polimermolekula részleges hidrodinamikai átjárhatóságának tulajdonították [2, 3, 4, 5].

Ezt az elképzelést azonban kísérleti úton eddig nem sikerült igazolni. További elméleti megfontolások alapján FLORY [6] feltételezte, hogy a polimermolekula minden esetben át nem járható, és a 0,50-től való eltérés annak a következménye, hogy a (3) egyenletben szereplő közepes hossz csak ideális, kölcsönhatásoktól mentes állapotban arányos a molekulasúly négyzetgyökével. FLORY [6] statisztikus termodinamikai megfontolások alapján a következő összefüggéseket adta meg:

$$\langle \bar{h}^2 \rangle = \alpha^2 \langle \bar{h}_0^2 \rangle \tag{4}$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) M^{1/2}. \tag{5}$$

A (4) és (5) egyenletben $\langle \bar{h}^2 \rangle$ a reális, oldatban meghatározott közepes hossz, α a molekuláris expanziós faktor, $\langle \bar{h}_0^2 \rangle$ a kölcsönhatásoktól mentes ún. perturbálatlan közepes hossz, ψ az entrópia paraméter, T a hőmérséklet, Θ az ideális vagy Flory-féle hőmérséklet és

$$C_M = (27/2^{5/2}\pi^{3/2})(\bar{v}^2/N_A^2 V_1)(\langle \bar{h}_0^2 \rangle / M)^{-3/2}, \tag{6}$$

ahol $\bar{v}$ a polimer parciális fajtérfogata, N_A az Avogadro-szám, V_1 az oldószer móltérfogata, a többi betű jelentése ismert. A (4), (5) és (2) egyenletek összehasonlításával több fontos következtetést vonhatunk le.

a) A (2) és (4) egyenletből az

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle \bar{h}_0^2 \rangle^{3/2}}{M} \cdot \alpha^3 \tag{7}$$

összefüggést kapjuk.

b) Amennyiben $T = \Theta$, az (5) egyenlet jobb oldala zérus, ebből egyértelműen az $\alpha = 1$ egyenlőség adódik és a (7) egyenlet

$$[\eta]_\Theta = \Phi \frac{\langle \bar{h}_0^2 \rangle^{3/2}}{M} \tag{8}$$

alakú lesz. Mivel adott polimer homológ soron belül a $\langle \bar{h}_0^2 \rangle / M$ hányados állandó, a (8) egyenletből a következő összefüggés adódik:

$$[\eta]_\Theta = \Phi \left(\frac{\langle \bar{h}_0^2 \rangle}{M} \right)^{3/2} \cdot M^{1/2} = K_\Theta M^{1/2} \tag{9}$$

a (8) és (9) egyenletben $[\eta]_\Theta$ a Θ-állapotban mért jellemző viszkozitás, K_Θ pedig csak belső szerkezeti paraméterektől (kötési hossz, vegyértékszög stb.) függő állandó.

c) A (7) és (8) egyenlet alapján:

$$[\eta]/[\eta]_\Theta = \alpha^3 \tag{10}$$

Ez az egyenlet lehetőséget ad α kísérleti meghatározására.

d) Ha $\alpha \gg 1$, az (5) egyenletben az α^3 tag elhanyagolható, amiből $\alpha \sim M^{0,1}$, és tekintetbe véve a (7) egyenletet, az $[\eta] \sim M^{0,80}$ arányosság következik.

A fentiek alapján FLORY elméletének jelentőségét a következőképpen foglalhatjuk össze. A híg polimeroldatokban végzett vizsgálatok szerint Θ-körülmények között az oldószer—polimer kölcsönhatásra jellemző második viriálegyüttható és az oldódáskor fellépő többlet kémiai potenciálváltozás zérus. Ilyen körülmények között, eltekintve az elméletben szereplő elhanyagolásoktól, az oldott polimermolekula kvázi-ideálisan viselkedik. Mint FLORY [6] kimutatta, Θ-állapot nemcsak a hőmérséklet változtatásával, hanem megfelelően választott oldószer-kicsapószer eleggyel is megvalósítható. (A Θ-hőmérséklet és Θ-összetétel meghatározására az irodalomban számos módszert találhatunk [6, 7].) Θ-állapotban, hidrodinamikai mérések alapján meghatározhatjuk K_Θ értékét, amelyből értékes következtetéseket vonhatunk le a polimer szerkezeti felépítésére vonatkozóan.

Az (5) egyenlet kapcsolatot teremt a jellemző viszkozitás és az oldat termodinamikai paraméterei között, s egyúttal egyszerű kísérleti módszert ad e tulajdonságok tanulmányozására, szemben a nagy kísérleti nehézségekkel járó közvetlen termodinamikai vizsgálatokkal.

A Flory-elmélet alapján jól értelmezhető az (1) egyenletben szereplő a kitevő 0,50 és 0,80 közötti változása.

A Θ-hőmérséklet és Θ-összetétel meghatározása hosszadalmas munka. Bizonyos esetekben a Θ-hőmérséklet magasabb lehet, mint az oldat forráspontja [8]. Célszerűnek látszott ezért olyan módszer kidolgozása, amelynek segítségével termodinamikai szempontból jó oldószerekben ($\alpha > 1$, $T > \Theta$) mért adatok alapján számítható a polimer szerkezetére jellemző K_Θ, és az összefüggés lehetőséget ad az oldószer—polimer kölcsönhatás tanulmányozására.

A polimer lánc-modelleken végzett újabb vizsgálatok eredményeinek felhasználásával és FLORY elméletének finomításával KURATA és STOCKMAYER [9]

a következő összefüggést adták meg:

$$[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = K_\Theta^{2/3} + 0{,}363\Phi B[M^{2/3}/[\eta]^{1/3} \cdot g(\alpha)] \tag{11}$$

amelyben

$$K_\Theta^{2/3} = \Phi^{2/3} A^2; \tag{12}$$

$$A^2 = \frac{\langle \bar{h}_0^2 \rangle}{M}; \tag{13}$$

$$B = \frac{\beta}{c^2 m^2}, \tag{14}$$

és

$$g(\alpha) = \frac{8\alpha^3}{(3\alpha^2 + 1)^{3/2}}. \tag{15}$$

A (11), (12), (14) egyenletekben a Φ állandó [lásd (2) egyenlet] jelenlegi legvalószínűbb elméleti értéke $2{,}87 \cdot 10^{23}$ cgs [5], β a termodinamikai körülményektől függő kizárt térfogat, m a monomer molekulasúlya, c pedig egy numerikus állandó; c azt fejezi ki, hogy milyen kapcsolatban van egymással a reális polimermolekulát felépítő, és az ezzel ekvivalens szegmens-modellben levő láncelemek hossza; c értéke hajlékony polimerek esetében közelítőleg kettő. A többi betű jelentése ugyanaz, mint az előzőkben.

A szerzők a (11) egyenletet számos polimer—oldószer rendszerre alkalmazták, és az esetek többségében jó egyezést kaptak a közvetlenül Θ-állapotban meghatározott K_Θ értékekkel. A (11) egyenletben szereplő B pedig felhasználható az oldószer—polimer kölcsönhatás jellemzésére. $T = \Theta$ esetén $B = 0$.

Vizsgálataink célja a viszonylag kevéssé tanulmányozott, vízben oldható polimerek híg oldataiban fellépő kölcsönhatási és szolvatációs viszonyoknak, az individuális molekula tulajdonságainak, az elméleti összefüggések adta lehetőségek szerinti kvantitatív jellemzése volt.

A modellanyagként választott polivinilalkohol kedvező tulajdonságai (áttekinthető kémiai szerkezet, könnyű frakcionálhatóság, tisztíthatóság) jelentős mértékben megkönnyítették a kísérletek végrehajtását. A n-propanol—víz elegyek alkalmazásával pedig a vízhez képest kevésbé poláris, de vízzel minden arányban elegyedő, egyszerű kémiai felépítésű kicsapószer hatását kívántuk vizsgálni.

2. Kísérleti anyagok és módszerek

2.1. A vizsgált anyagok

A kísérletekhez felhasznált polivinilalkohol (PVA) frakciókat Rhodoviol 25/100 jelzésű ipari termékből állítottuk elő. Mivel az eredeti minta 8—9 mól % acetáttartalmú volt, frakcionálás előtt metanol—víz elegyben, lúg jelenlétében hidrolizáltuk, majd a reakcióelegyet fenolftalein indikátor mellett sósavval semlegesítettük. A reakció teljes végbemeneteléről az

észterszám meghatározása alapján győződtünk meg. A hidrolizált terméket kb. 0,1—0,3 mm vastagságú filmekké öntöttük, ezután az elektrolitok eltávolítása céljából a filmeket hideg desztillált vízben áztattuk. A filmek tisztaságát a hamutartalom meghatározásával ellenőriztük: ez $\approx 0{,}05\%$ volt.

Az ily módon tisztított filmekből n-propanol—víz elegyekben végzett kioldásos és kicsapásos frakcionálással tíz frakciót állítottunk elő, amelyek közül hatot ($M : 2{,}7 \cdot 10^4$—$3{,}3 \cdot 10^5$) választottunk ki vizsgálataink céljaira.

A frakciókat filmek alakjában tároltuk.

A frakcionáláshoz puriss., a viszkozitás mérésekhez desztillált p. a. Reanal gyártmányú n-propanolt használtunk. Az oldószer tisztaságát sűrűségmérésekkel ellenőriztük.

2.2. Oldatok készítése

A vizsgálatokhoz szükséges 5, 10, 20, 30, 37 tf. %-os n-propanol—víz elegyek teljes mennyiségét előre elkészítettük. A felaprított PVA filmet vákuumos szárítószekrényben 50°-on szárítottuk, majd analitikai mérlegen mérőlombikba mértük. Az oldószerelegy ráöntése után a mintákat 90—100°-os vízfürdőn oldottuk, s a mérőlombikot 25°-os termosztátban jelig töltöttük.

Méréseink során a PVA koncentrációját 0,2—0,6 g/100 ml között változtattuk.

2.3. A precipitációs pont meghatározása

A precipitációs pont meghatározásának jelentősége vizsgálataink szempontjából kettős. A precipitációs pont — elhanyagolva a polimer-koncentrációtól való függést — egyrészt megadja a különböző molekulasúlyú frakcióknál alkalmazható maximális propanol-koncentrációt, másrészt a frakciók molekulasúlyának, ill. jellemző viszkozitásának ismeretében jó közelítéssel meghatározható a polimeroldatok vizsgálatánál kitüntetett szerepet játszó Θ-oldószer összetétele is. A precipitációs pont várható értéke az előkísérletek alapján 40—53 tf.% n-propanol közé esett, s pontos értékét a következőképpen határoztuk meg:

Az adott molekulasúlyú PVA frakcióból olyan oldatokat készítettünk, amelyekben a n-propanol koncentrációt a fenti két érték között változtattuk, míg a PVA koncentrációt állandó — 0,6 g/100 ml — értéken tartottuk. A precipitációs pontot a nefelométerrel még éppen észlelhető zavarosság-növekedés adta. A vizsgált mintákat $25 \pm 0{,}01°$-on termosztáltuk.

2.4. A jellemző viszkozitás meghatározása

A viszkozitásméréseket függő folyadékoszlopos, módosított Fitz-Simons típusú viszkoziméterben végeztük.

A viszkoziméter legfontosabb adatai:

Mérőgömb térfogata: 1,50 ml
Kapilláris sugara: 0,022 cm
Kapilláris hossza: 20,0 cm
Desztillált víz kifolyási ideje 25°-on: 157,0 s
Alsó folyadéktartály térfogata: $\approx$ 150 ml.

Kalibrációs méréseink szerint a kinetikus energia korrekció elhanyagolható volt. Tájékoztató jellegű méréseink alapján a jellemző viszkozitás meghatározásánál nem kellett figyelembe vennünk a sebesség-gradiens hatását sem.

Az oldatok hígítása, keverése, termosztálása a viszkoziméterben történt. A termosztátfürdő hőmérsékletének ingadozása minden esetben $\pm 0{,}01°$ volt.

A jellemző viszkozitást az $\eta_{sp}/c = f(c)$ függvény alapján, grafikus extrapolációval határoztuk meg. A meghatározás pontossága átlagosan 2—3% volt.

$[\eta]$ értékét legalább két párhuzamos mérés számtani középértékéből számítottuk.

2.5. A Θ-oldószer-elegy összetételének meghatározása

A Θ-oldószer-elegy pontos összetételét különböző molekulasúlyú és koncentrációjú PVA oldatok zavarossági titrálásokkal kapott precipitációs pontjainak ismeretében számoltuk. A PVA koncentrációja 0,01—0,40 g/100 ml, a frakciók molekulasúlya pedig $3 \cdot 10^4$—$2{,}5 \cdot 10^5$ között változott.

Adatainkat Flory [6] és Elias [7] módszerével értékeltük. A Flory-féle módszer lényege abban áll, hogy a háromszög-diagramban ábrázolt precipitációs pont értékek alapján meghatározott, s az adott molekulasúlyú frakcióra vonatkozó kritikus szételegyedési pontokat a kicsapószer-koncentráció függvényében végtelen molekulasúlyra extrapoláljuk.

Elias szerint a precipitációs pontban mért polimerkoncentráció és kicsapószer-koncentráció logaritmusa között lineáris összefüggés áll fenn. A lg $c_{pol} = 0$ koncentrációra való extrapoláció, függetlenül a felhasznált minták molekulasúlyától és molekulasúly eloszlásától, a kérdéses polimer—oldószer—kicsapószer rendszerre vonatkozó Θ-összetételt adja.

A két eltérő módszerrel nyert érték jól egyezett, Θ-összetételre 25°-on 43 tf. % n-propanol, 57 tf. % víz adódott.

3. Kísérleti eredmények

3.1. A frakciók molekulasúlyának meghatározása

A bevezetésben ismertetett célkitűzésnek megfelelően meghatároztuk a frakciók jellemző viszkozitását vízben és különböző összetételű n-propanol—víz elegyekben. Az elméleti összefüggések alkalmazásához szükséges molekulasúlyokat 30°-on, vizes oldatban végzett viszkozitásméréseink adataiból számítottuk a következő egyenlet alapján [10]:

$$[\eta] = 4{,}28 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}64} \tag{16}$$

A fenti egyenletben a jellemző viszkozitás egysége: 100 ml/g.

Az ily módon meghatározott jellemző viszkozitások, a számított molekulasúlyok, továbbá két frakció esetében ellenőrzésképpen Θ-oldószerben végzett ultracentrifugás kísérletek eredményei az I. táblázatban találhatók.

I. táblázat

A vizsgált frakciók jellemző viszkozitása és molekulasúlya

Frakciók	$[\eta]_{30°}$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w$ 25° (u.c.)
I.	0,290 ±0,003	28 070	
II.	0,426 ±0,004	50 270	41 500
III.	0,800 ±0,016	135 260	119 900
IV.	1,01 ±0,020	196 660	
IV.A	1,25 ±0,040	250 000	
V.:	1,24 ±0,050	266 860	
VI.	1,45	339 770	

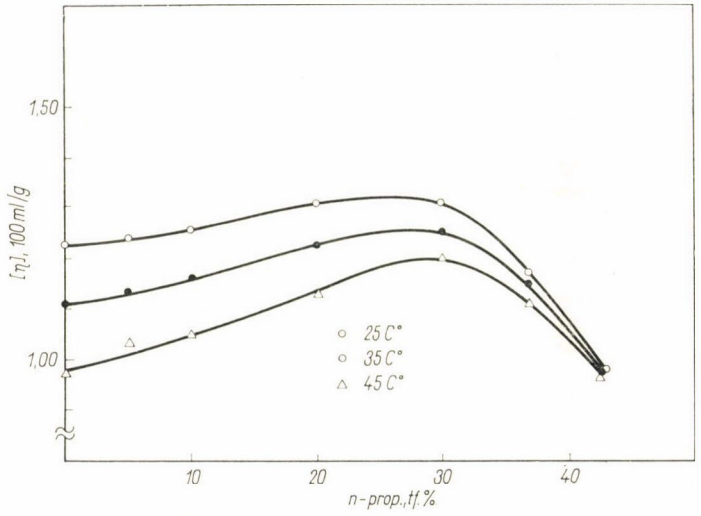
A jellemző viszkozitás meghatározásának pontossága a frakciók molekulasúlyának növekedésével csökkent. A IV., V. és VI. frakció jellemző viszkozitását négy párhuzamos mérés számtani közepe alapján adtuk meg, mivel e minták esetében az öregedési jelenségek során kiváló gélrészecskék erősen zavarták a viszkozitásméréseket.

Amint az I. táblázat adataiból látható, a II. és III. frakció szedimentációs egyensúlyi módszerrel kapott molekulasúlya a kísérleti hibán belül megegyezik a jellemző viszkozitásból számolt molekulasúllyal.

A frakciók homogenitására vonatkozóan — főként kísérleti nehézségek miatt — nem végeztünk vizsgálatokat, a gondosan végzett frakcionálás alapján feltételeztük azonban, hogy a minták polidiszperzitása nem nagy.

3. 2. *A jellemző viszkozitás függése a n-propanol koncentrációtól és a hőmérséklettől, kölcsönhatási viszonyok*

A IV/A frakcióval végzett előzetes méréseink alapján megállapítottuk, hogy a jellemző viszkozitás a n-propanol-koncentráció növelésével maximumfüggvény szerint változik. A görbe maximuma $\approx$ 25 tf.% n-propanol—víz összetételnél van, a precipitációs pontnak megfelelő, maximális n-propanol-koncentráció pedig 43 tf.%.



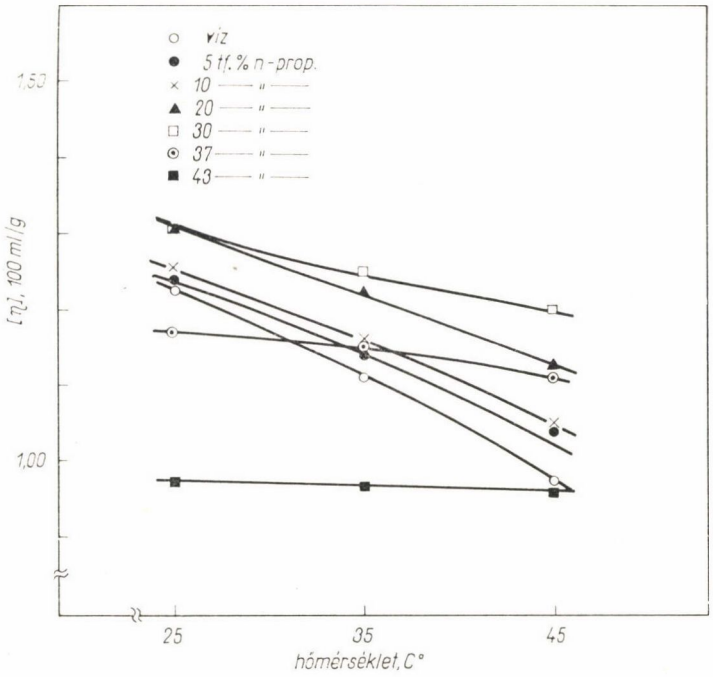
1. ábra. A jellemző viszkozitás változása a n-propanol-koncentráció függvényében IV/ A. frakció

A jellemző viszkozitás hőmérséklettől való függésének tanulmányozása céljából méréseket végeztünk 35- és 45°-on is. A hőmérséklet emelésének hatására a jellemző viszkozitás — kivéve a 43 tf.%-os elegyet — minden esetben csökken. 43 tf.%-os elegyben, a vizsgált hőmérséklettartományban $[\eta]$ közelítőleg független a hőmérséklettől (2. ábra).

35 és 45°-on az $[\eta] = f(c_{prop.})$ görbék relatív maximuma (az adott hőmérsékleten vízben meghatározott jellemző viszkozitásra vonatkoztatva) nagyobb, mint 25°-on (1. ábra).

Az észlelt effektus molekulasúlytól való függésének vizsgálatát az I.—VI. számú mintákkal végeztük 25°-on. Mérési eredményeink alapján a 3. ábrán látható görbesorozatot kaptuk. Mint az ábrán látható, a maximum nagysága nagy mértékben függ a molekulasúlytól.

A maximum nagyságának változásán kívül a görbék maximum előtti és utáni szakaszának menete is a molekulasúly függvénye; a molekulasúly növekedésével különösen a leszálló ág meredeksége nő rohamosan.



2. ábra. A jellemző viszkozitás függése a hőmérséklettől különböző összetételű n-propanol—víz elegyekben
IV/ A. frakció

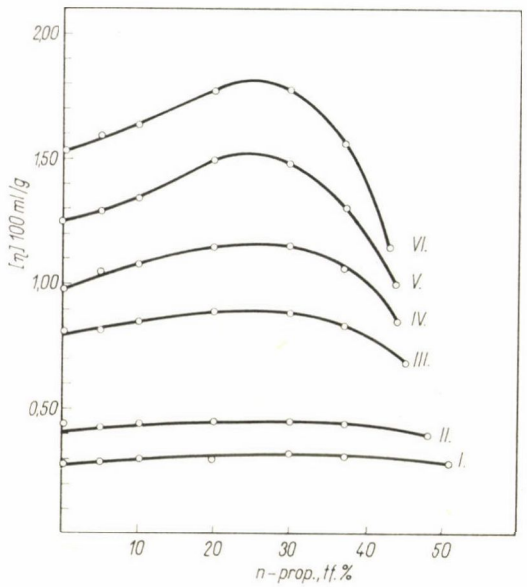
Az adott molekulasúlyú frakcióknál alkalmazható maximális n-propanol-koncentráció a precipitációs pont molekulasúlyfüggésének megfelelően változik. Míg az I. frakció esetében a precipitációs pont 51 tf.% n-propanol-koncentrációnál van, a legnagyobb molekulasúlyú VI. frakcióra vonatkoztatva ez 43,5 tf.%-ot tesz ki.

A görbesorozat jellegéből következik, hogy létezik egy olyan molekulasúly, amely alatt a termodinamikai körülmények megváltoztatásával a polimermolekulák mérete nem változik, és a nagyobb molekulasúlyú frakciók esetén még jó oldószerként viselkedő oldószerelegyben mért jellemző viszkozitás értéke a molekulasúly csökkenésével közeledik a precipitációs pontban mért jellemző viszkozitás értékéhez. Ez a megfigyelés összhangban van az irodalom-

ban található kísérleti adatokkal [11]. (E kritikus molekulasúly értéke PVA esetében közelítőleg $1-2 \cdot 10^4$.)

A bevezetésben elmondottak és az eddig ismertetett kísérleti eredmények összevetése egyértelműen azt mutatja, hogy bár a n-propanol a PVA-nak nem oldószere, a n-propanol-víz elegyek — a n-propanol koncentrációjától függően — jobb oldószerei a PVA-nak, mint a tiszta víz.

A bevezetésben láttuk azt is, milyen módon jellemezhetjük többé-kevésbé kvantitatíve a híg polimeroldatok termodinamikai tulajdonságait meghatározó legfontosabb tényezőt: az oldószer—polimer kölcsönhatást.



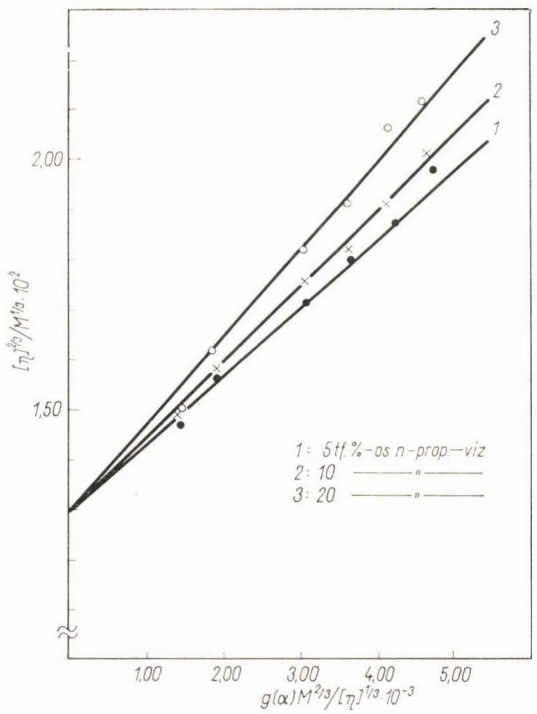
3. ábra. A jellemző viszkozitás függése a n-propanol-koncentrációtól különböző molekulasúlyú frakciók esetén
PVA-frakciók, 25°

Kísérleti adataink lehetővé tették, hogy a jellemző viszkozitás és a termodinamikai paraméterek kapcsolatát leíró elméleti összefüggések felhasználásával a vizsgált rendszerekre kiszámíthassuk a χ kölcsönhatási együttható értékeit.

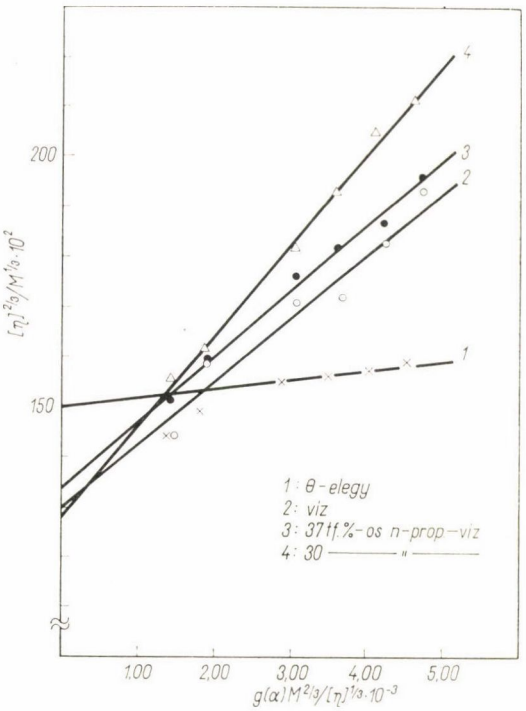
Számításainkat KURATA és STOCKMAYER [9] nyomán a következő módon végeztük. Első lépésként az $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$ értékeket ábrázoltuk az $M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ értékek függvényében. A lineárisok közös tengelymetszete $K_\Theta^{2/3}$ közelítő értékét adta, amelyből a molekulasúlyok ismeretében kiszámítottuk az egyes frakciók $[\eta]_\Theta$ értékeit. Az utóbbiak segítségével meghatároztuk a frakciók α expanziós faktorait minden oldószerelegyben, majd ezeket az értékeket a (15) összefüggésbe helyettesítve számítottuk a $g(\alpha)$ függvény értékeit. Ezután az $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$-t a $g(\alpha)$ $M^{2/3}/[\eta]^{1/3}$ függvényében ábrázoltuk. Így a 4., ill. 5. ábrán

látható lineárisokat kaptuk. A lineárisok tengelymetszete, kivéve a 43 tf.%-os n-propanol—víz elegyre vonatkozó egyenest, a kísérleti hibán belül azonos. A mérési pontok szórása az egyenesek körül nem nagyobb, mint amit általában az irodalomban találhatunk.

A (11) egyenlet jellemző értékeinek számítását analitikus úton, a legkisebb négyzetek módszerével végeztük. A (11) egyenlet iránytangensében szereplő B értékből a (14) és a



4. *ábra.* K_Θ és B meghatározása a (11) egyenlet alapján



5. *ábra.* K_Θ és B meghatározása a (11) egyenlet alapján

$$\beta = 2\ V_1(1/2-\chi) \tag{17}$$

egyenletek segítségével számítottuk a χ kölcsönhatási együtthatókat. A (17) összefüggésben β a kizárt térfogat, V_1 az oldószer móltérfogata. B számításához a $\Phi = 2{,}87 \cdot 10^{23}$ értéket fogadtuk el, β-át pedig $c = 2$ feltételezéssel, $m = 44$ (monomer molekulasúly) figyelembevételével számoltuk.

Az elmondottak alapján meghatározott tengelymetszetek ($K_\Theta^{2/3}$), iránytangensek ($0{,}363 \cdot \Phi \cdot B$) és χ értékek a II. táblázatban találhatók.

A $K_\Theta^{2/3}$ átlagos értéke $1{,}29 \cdot 10^{-2}$ volt, s a 0, 5, 10, 20, 30 és 37 tf.%-os n-propanol—víz elegyekben kapott $K_\Theta^{2/3}$ értékek eltérése az átlagtól $\pm 2\%$.

Amint a II. táblázatban látható, a χ értékek a n-propanol-koncentráció függvényében minimum-görbe szerint változnak. A legkisebb χ, ennek megfelelően a legnagyobb oldószer—polimer kölcsönhatás a 20 tf.%-os n-propanol—víz elegyben mutatkozik, maximális értékét pedig a 43 tf.%-os n-propanol—víz elegyben éri el. Az utóbbi jól megközelíti az ideális oldószerre vonatkozó 0,50 értéket.

II. táblázat

A Kurata-Stockmayer elmélet felhasználásával számított adatok

C_{prop}, tf%	0	5	10	20	30	37	43
$K_\Theta^{2/3} \cdot 10^2$	1,30	1,28	1,28	1,27	1,29	1,34	1,50
$0{,}363 \cdot \Phi \cdot B \cdot 10^6$	1,29	1,42	1,55	1,82	1,80	1,31	0,23
χ	0,34	0,33	0,32	0,32	0,33	0,38	0,48

Hajlékony fonalmolekulák esetében a Kuhn—Mark—Houwink egyenlet a kitevőjének nagysága a termodinamikai körülményektől függ: maximális értéke nagyon jó oldószerben FLORY [6] szerint 0,80; KURATA és STOCKMAYER [9] elméletének megfelelően ez a határérték 1.

Számításaink ellenőrzése céljából a szokásos $\lg [\eta] = f(\lg M)$ ábrázolásmód alapján a különböző összetételű elegyekben meghatároztuk az a kitevőket. A $\lg [\eta] - \lg M$ összefüggések a 6. és 7. ábrán láthatók, a számított kitevőket pedig a III. táblázat tartalmazza.

III. táblázat

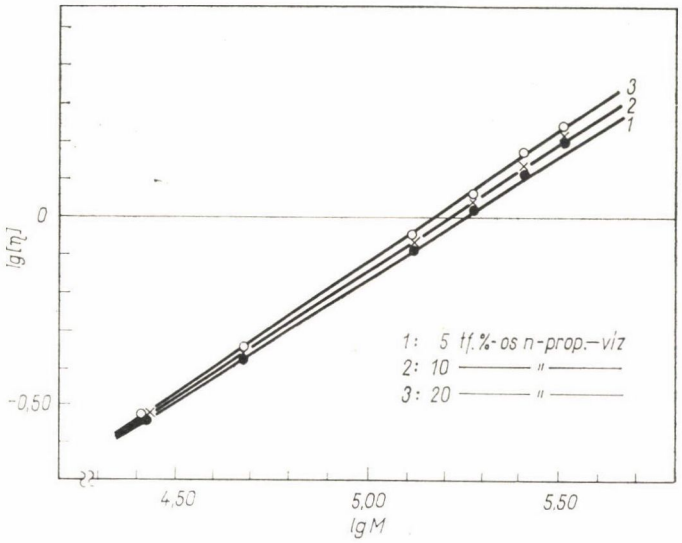
Az a kitevő értékei különböző összetételű n-propanol—víz elegyekben

C_{prop}, tf%	0	5	10	20	30	37	43
a	0,64	0,66	0,67	0,71	0,69	0,64	0,50

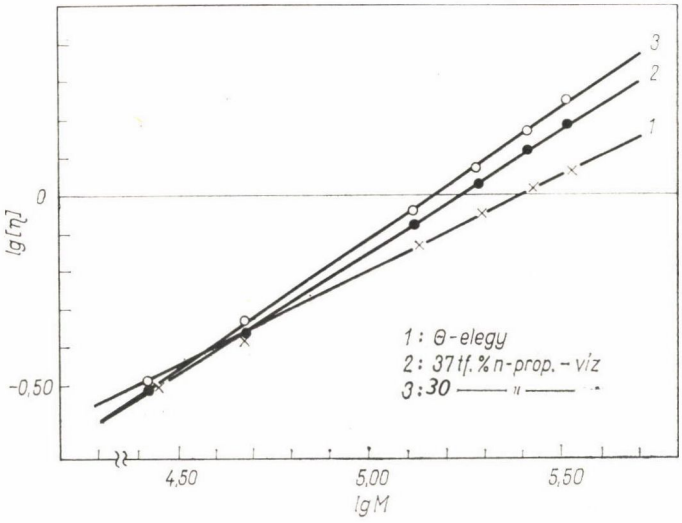
Az a kitevő tehát a n-propanol-koncentráció függvényében maximumgörbe szerint változik. Legkisebb értéke 43 tf.%-os elegyben 0,50, maximális értéke 20 tf.%-os elegyben 0,71.

Az a kitevő és a χ kölcsönhatási együttható közötti összefüggés a 8. ábrán látható, amely szerint a két érték között arányosság áll fenn. Megkíséreltük ábrázolni az $a = f(\chi)$ függvényt, s a pontok olyan lineárist adtak, amelynek $\chi = 0$-ra extrapolált értéke közelítőleg 1 (9. ábra). Más közelítéssel ettől eltérő határértéket kaphatunk, amely azonban feltehetően $\geq 0{,}80$.

Mivel nem rendelkeztünk kisebb χ, ill. nagyobb a kitevőkre vonatkozó adatokkal, így a jelen rendszerek esetében az elmélet által megadott határértéket nem tudtuk megfelelően ellenőrizni.



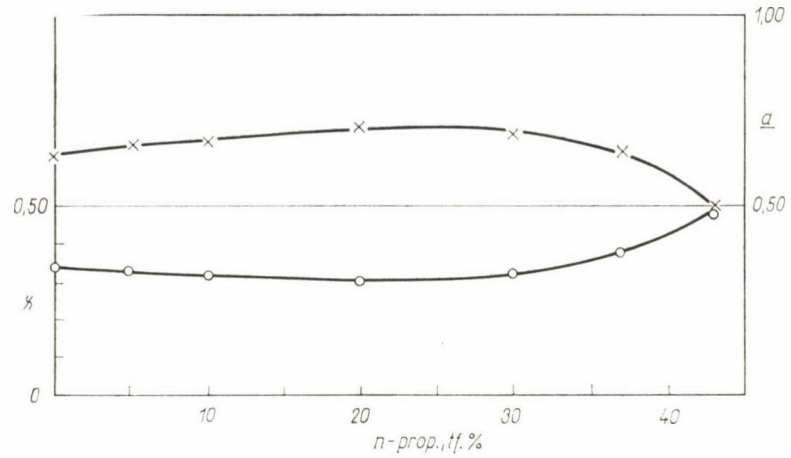
6. ábra. A lg $[\eta] = f$ (lg M) a n-propanol—víz elegyekben



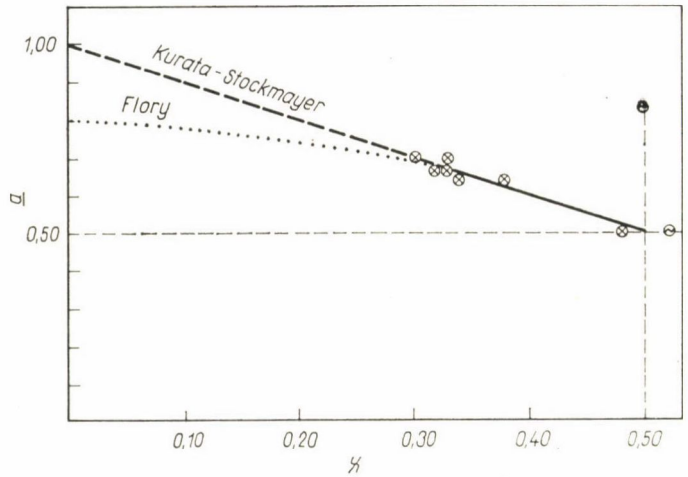
7. ábra. A lg $[\eta] = f$ (lg M) a n-propanol—víz elegyekben

3.3. Θ-oldószer-elegyben végzett vizsgálatok

Mint az előzőekben láttuk, Θ-körülmények megvalósítása lehetővé teszi, hogy eltekinthessünk az oldószer—polimer kölcsönhatástól. Ilyen feltételek mellett az oldott makromolekulák hidrodinamikai szempontból egységesen viselkednek, s e tulajdonságaikat csupán szerkezeti felépítésük befolyásolja.



8. ábra. Az *a* kitevő és a χ kölcsönhatási együttható változása a n-propanol-koncentráció függvényében



9. ábra. Az *a* kitevő és a χ kölcsönhatási együttható közötti összefüggés

Ez tehát azt jelenti, hogy egy adott molekulasúlyú frakció $[\eta]_\Theta$ értéke adott hőmérsékleten, függetlenül a Θ-oldószer minőségétől, mindig ugyanaz.

Erősen poláris oldószer—polimer rendszerek esetében jelentős eltérés adódhat a jó oldószerben mért adatokból extrapolált $K_\Theta^{2/3}$ alapján számított K_Θ érték és a Θ-oldószerelegyben végzett mérésekből számolt K_Θ között. Az eltérés oka valószínűleg az, hogy a poláris polimer és oldószer molekulák közötti dipól kölcsönhatások, ill. szterikus hatások befolyásolhatják a vegyértékkötés körüli rotáció átlagos szögét, $\overline{\varphi}$-t, ennek következtében a molekula perturbálatlan dimenzióit [12].

Az 5. ábrán látható módon a kétféle oldószerrendszerre vonatkozó $K_\theta^{2/3}$ értékek között mintegy 15% a különbség. A 0, 5, 10, 20, 30, 37 tf.%-os n-propanol—víz elegyben mért adatokból számított $K_\Theta^* = 1{,}45 \cdot 10^{-3}$, míg a Θ-oldószerre vonatkozó K_Θ érték $1{,}84 \cdot 10^{-3}$. A K_Θ^* és a frakciók molekulasúlya ismeretében számított $[\eta]_\Theta^*$, valamint a 43 tf.%-os elegyben kísérletileg meghatározott $[\eta]_\Theta$ értékek a IV. táblázatban találhatók.

IV. táblázat

A $K_\Theta^* = 1{,}45 \cdot 10^{-3}$ érték felhasználásával számított és Θ-oldószer-elegyben kísérletileg meghatározott jellemző viszkozitások

Frakciók	$[\eta]_\Theta$	$[\eta]_\Theta^*$	eltérés %
I.	0,290	0,236	20
II.	0,420	0,321	25
III.	0,740	0,523	30
IV.	0,900	0,631	30
V.	1,02	0,735	28
VI.	1,15	0,830	31

Az eltérés a mért és számított értékek között átlagosan $\approx 27\%$.

A (11) összefüggés alapján jó és Θ-oldószerben, illetve a (9) összefüggés alapján Θ-oldószerben meghatározott K_Θ értékek az V. táblázatban láthatók.

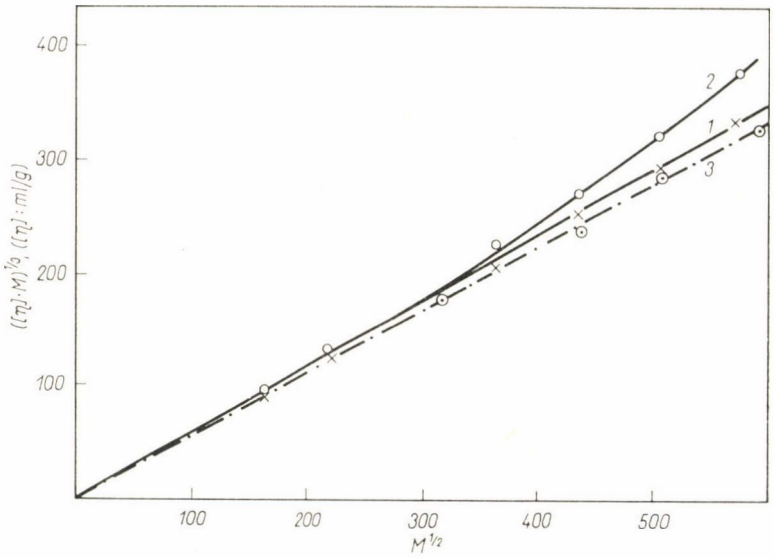
V. táblázat

A különböző módszerekkel kapott K_Θ értékek

	(11) egyenlet		(9) egyenlet	Irodalom
	jó oldószer K_Θ^*	Θ-oldószer K_Θ	Θ-oldószer K_Θ	víz, 30° és 80° K_Θ
$K_\Theta \cdot 10^3$	1,45	1,84	2,00	1,65 [13] 2,22 [9]

A jellemző viszkozitás, a molekulasúly és a molekula közepes mérete közötti általános érvényű (2) összefüggés matematikai átalakításával kapott egyenletet felhasználva ábrázoltuk a $([\eta]M)^{1/3} = f(M^{1/2})$ függvényt. A 10. ábrán az 1. lineáris Θ-oldószer elegyre, a 2. görbe 10 tf.%-os n-propanol—víz elegyre, a szaggatott 3. lineáris pedig vízben, 80°-on végzett mérésekre vonatkozik. Ez utóbbit MATSUO és INAGAKI [13] adatai alapján számítottuk.

Mint látható, a Θ-oldószerben mért adatok, az elméletnek megfelelően, az origón átmenő lineárist adnak. 10 tf.%-os n-propanol—víz elegyben a pontok eltérnek a lineáristól, mivel jó oldószerben már nem áll fenn arányosság a molekula lineáris mérete és a molekulasúly négyzetgyöke között.



10. ábra. A (2) egyenlet linearizált alakja PVA frakciók esetén

3.4. A nátrium-szulfát hatása különböző összetételű PVA—n-propanol—víz rendszerekre

Feltételezhető, hogy a PVA szolvátburka és az oldószer „közeg" között a kölcsönhatási viszonyok által megszabott egyensúly áll fenn. Ez esetben olyan adalék jelenléte, amely a PVA-t jobban szolvatáló komponenst elvonja, megváltoztatja a szolvatációs viszonyokat. Az oldott polimermolekula szolvatációjának megváltozása a molekula közepes méretének, ennek következtében a jellemző viszkozitásnak megváltozását eredményezi.

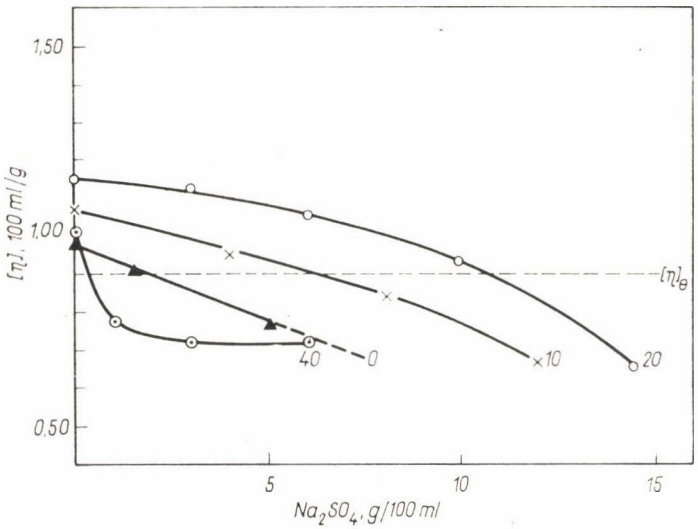
Kísérleti tapasztalataink szerint a nátrium-szulfát mint nagy hidratációs hőjű, erős elektrolit, n-propanol—víz elegyekből is elvonta a vizet fázis-szétválás közben. Mivel a nátrium-szulfát tiszta n-propanolban nem oldódik, feltételeztük, hogy e terner rendszerek esetében az Na_2SO_4—víz kölcsönhatás dominál.

Vizsgálatainkat a IV. frakcióval végeztük. Oldószerként vizet és a 10, 20, 40 tf.%-os n-propanol—víz elegyet választottuk. Az oldószerelegyek esetében a 10 és 20 tf.%-os elegy PVA-ra nézve a jó, míg a 40 tf.%-os elegy a rossz, közelítőleg Θ-oldószert képviselte.

Mérési eredményeink a 11. ábrán láthatók, amelyen a jellemző viszkozitás és a Na_2SO_4-koncentráció közötti összefüggést tüntettük fel az említett oldószerek esetében. Az egyes görbékhez írt számok a n-propanol tf.%-ban kifejezett koncentrációját jelentik.

Az erős elektrolit jelenlétében végzett viszkozitásmérések során nem tapasztaltunk elektroviszkózus hatást, s így a lineáris extrapolációt a $c = 0$ koncentrációra minden nehézség nélkül elvégezhettük.

A 11. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy nátrium-szulfát hatására a jellemző viszkozitás minden esetben csökken. A csökkenés mértéke és a görbék jellege függ a n-propanol-koncentrációtól. (Vizes oldatban a kiváló PVA gélrészecskék miatt csak 5 g/100 ml Na_2SO_4-koncentrációig tudtunk viszkozitást



11. ábra. Na_2SO_4 hatása különböző összetételű oldószerelegyekben

mérni. A szaggatott vonallal jelzett szakasz a görbe valószínű menetét jelzi a precipitációs pontig.)

A különböző oldószerelegyekben alkalmazható maximális Na_2SO_4-koncentráció esetén kapott jellemző viszkozitások átlagosan 25%-kal kisebbek, mint a Θ-oldószer-elegyben meghatározott érték.

4. A kísérleti eredmények értékelése

4.1. Kölcsönhatási viszonyok és az oldatok szerkezete

A jellemző viszkozitás, adott molekulasúlyú frakció esetén, az oldott polimermolekula lineáris méretének köbével arányos, tehát a molekula méretének már kis változása a jellemző viszkozitás észlelhető megváltozását vonja maga után. (Egyszerű számítással kimutatható, hogy a statisztikus láncvégtávolság 1%-os változásának hatására a jellemző viszkozitás a kísérleti hibát meghaladó mértékben változik.) Mivel a polimermolekula mérete függ a termo-

dinamikai körülményektől — híg oldatban a polimermolekula konformációs jellemzőit mintegy „termodinamikai indikátornak" tekinthetjük —, a jellemző viszkozitás meghatározása hasznos felvilágosítást adhat a polimermolekula környezetében bekövetkező változásokról. A végtelen hígításra történő extrapoláció miatt ui. elhanyagolhatjuk a polimermolekulának az oldat egészére gyakorolt hatását, másrészt viszont a molekulák között fellépő erőknek a távolságtól való erős függése következtében elegendő tekintetbe vennünk a szomszédos molekulák közötti kölcsönhatást. Ez az elhatárolás különösen poláris polimer—oldószer rendszerekben indokolt, ahol jelentős eltérések adódhatnak az „oldószerközeg" és a polimermolekula közvetlen környezete, a szolvátburok között.

Oldószerelegyekben bonyolultabbak a viszonyok, mint egyszerű oldószerek esetén. Az oldószerelegy komponensek kémiai felépítésének, kölcsönhatásának figyelembevétele olyan nehézséget támaszt mind elméleti, mind kísérleti szempontból, hogy jelenleg legfeljebb az egyszerűsítő feltételek mellett végzett számítás, illetve a rendszerek sokoldalú kísérleti vizsgálata ad felvilágosítást a polimer—oldószer—nem oldószer elegyek állapotáról.

A PVA—víz—n-propanol elegyekben fellépő bruttó kölcsönhatást a Kurata—Stockmayer elmélet alapján számított χ kölcsönhatási együtthatókkal jellemeztük. A polimeroldatok statisztikus termodinamikai elméletének megfelelően [6] a $(\chi-1/2)$ mennyiség híg oldatban arányos az elegyedéskor bekövetkező kémiai potenciál változással. Mint a VI. táblázat adataiból látható, e mennyiség PVA—víz—propanol elegyek esetén negatív, és értéke függ a víz—n-propanol elegyek összetételétől.

VI. táblázat

A $(\chi - 1/2)$ értéke PVA—n-propar -víz elegyekben

C_{prop}, tf%	0	5	10	20	30	37	43
$(\chi-1/2)$	−0,16	−0,17	−0,18	−0,20	−0,17	−0,12	−0,02

Az $(\chi-1/2)$ legnagyobb 10 és 30 tf.% n-propanol-koncentrációk között, a 43 tf.%-os összetételnél pedig jól megközelíti a PVA-ra nézve ideális oldószerelegyre vonatkozó zérus értéket.

A kémiai potenciál változás két összetevőjét, az entalpia és entrópia tagot Flory [6] elméletének felhasználásával a jellemző viszkozitás hőmérsékletfüggéséből számítottuk. Az (5), (6) és (10) egyenletek alapján nyertük a

$$\psi = \frac{\Delta S}{R v_2^2} \tag{18}$$

entrópia paramétert, és Θ értékét. A (18) kifejezésben R az egyetemes gáz-

állandó, ΔS az elegyedéskor bekövetkező entrópiaváltozás, v_2 a polimer térfogati törtje. (v_2 nem az oldat egészére vonatkozik, hanem egy olyan kicsiny térfogatra, amely a polimermolekulának csak egy részét tartalmazza. v_2 értelmezését lásd részletesebben [6].)

A $\varkappa$ entalpia paramétert pedig a

$$\varkappa = \psi \frac{\Theta}{T} \tag{19}$$

összefüggés alapján számítottuk, amelyben

$$\varkappa = \frac{\Delta H}{RTv_2^2}. \tag{20}$$

A (19) és (20) egyenletekben ΔH az elegyedési entalpia, T a hőmérséklet, Θ a Flory-féle hőmérséklet K°-ban. A többi betű jelentése ugyanaz, mint az előzőkben. A kölcsönhatási viszonyokat a továbbiakban $\varkappa$-val és ψ-vel, illetve a kémiai potenciál változással arányos ($\varkappa - \psi$) mennyiséggel jellemezzük. A különböző összetételű víz—n-propanol elegyekre vonatkozó $\varkappa$ és ψ, illetve $\varkappa - \psi$) értékek a VII. táblázatban és a 12. ábrán láthatók.

VII. táblázat

Termodinamikai paraméterek értékei PVA—n-propanol—víz elegyekben

c_{prop}, tf.%	0	10	20	30	37	Irodalom, víz [8]
$\psi \cdot 10^2$	−5,83	−5,67	−5,44	−3,32	−1,13	−2,40
$\varkappa \cdot 10^2$	−6,18	−6,24	−6,15	−4,12	−1,59	−3,20
$(\varkappa - \psi) \cdot 10^2$	−0,35	−0,57	−0,71	−0,80	−0,46	−0,80

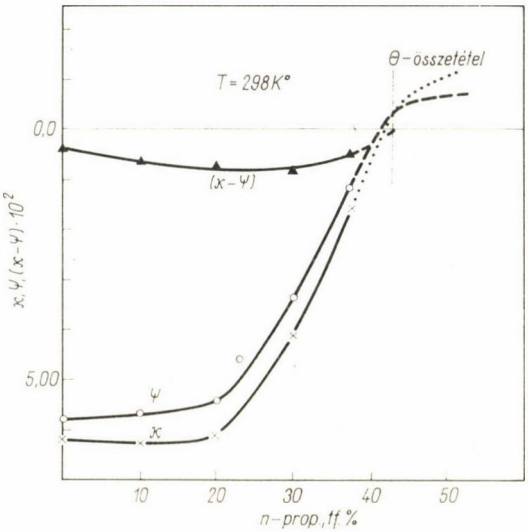
A vizes oldatban meghatározott $\varkappa$ és ψ nagyságrendileg megegyezik az irodalmi adatokkal [8]. A számszerű értékek közötti eltérés valószínűleg a minta előéletétől függő aggregációs folyamatoknak tulajdonítható.

Összehasonlítva a VI. táblázatban található ($\chi - 1/2$) és a VII. táblázat, illetve 12. ábra ($\varkappa - \psi$) értékeit, látható, hogy e két módszerrel számított és az elegyedési folyamatra jellemző mennyiségek lefutása az n-propanol-koncentráció függvényében gyakorlatilag azonos.

Polimer—oldószerrendszerek esetén a ψ általában pozitív [6], erősen poláris oldószerekben azonban az oldott polimermolekula szegmensei körül elhelyezkedő oldószermolekulákból rendezett tartomány alakulhat ki, aminek következtében az elegyedéskor fellépő entrópia-növekedés kompenzálódhat [14].

A fentiek alapján a PVA oldódása és szolvatációja a nem oldószer n-propanol jelenlétében a következőképpen értelmezhető.

A n-propanol-koncentráció növelésével 20 tf.%-ig kis mértékben növekedik az entrópia paraméter, ami azzal van összefüggésben, hogy a n-propanol ebben a koncentrációtartományban fellazítja a víz szerkezetét. (Etanol—víz elegyekben a víz parciális fajtérfogata közelítőleg 15 tf.% etanol koncentrációnál a maximális, és nagyobb, mint a tiszta víz fajtérfogata [15].) Tájékoztató jellegű sűrűségméréseink alapján víz—n-propanol elegyekben ez $\approx$ 10 tf.%-nál következik be. A vízmolekulák közötti asszociátumok egy részének megszűnése



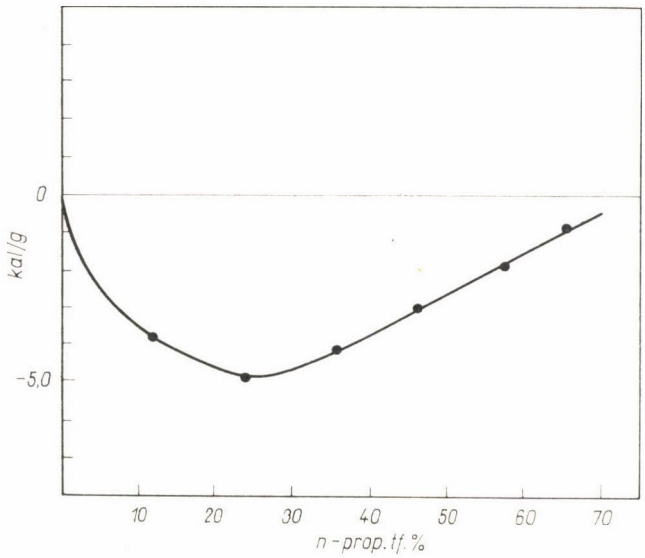
12. ábra. Termodinamikai paraméterek változása a n-propanol-koncentráció függvényében

lehetővé teszi a PVA-molekulák jobb szolvatációját, a PVA és az oldószerelegy közötti kölcsönhatás növekedését. Ez a hatás szemléletesen úgy értelmezhető, hogy a n-propanol-molekulák apoláris szénlánca környezetében levő vízmolekulák a PVA-molekulákra nézve energetikai szempontból kedvezőbb helyzetben vannak, mert a szénlánc és a vízmolekulák közötti kölcsönhatás sokkal kisebb, mint a vízmolekulák közötti kölcsönhatás. A n-propanol és a víz közötti növekvő (13. ábra, [16]) kölcsönhatás eredményeképpen pedig megkezdődik az n-propanol-molekulák beépülése a szolvátburokba.

20 tf.%-nál nagyobb n-propanol-koncentrációknál az entrópia paraméter rohamosan növekedik, egyben csökken az exoterm elegyedésre jellemző $-\varkappa$ értéke is. Az entrópia erőteljesebb növekedése azzal magyarázható, hogy nő a szolvatációban részt vevő n-propanol-molekulák száma. A kémiai potenciálváltozásra jellemző ($\varkappa - \psi$)-különbség mintegy 20—30 tf.% n-propanol-koncentrációnál éri el minimumát, jó egyezésben a Kurata—Stockmayer-elmélet alapján számított adatokkal.

Az utolsó pontnál, 37 tf.% n-propanol-koncentráció esetén már jelentősen csökken az oldóhatást kifejtő vízmolekulák száma, és bár a víz—n-propanol kölcsönhatás is kisebb, a $(\varkappa - \psi)$ a maximális érték felére csökken.

Nagyobb n-propanol-koncentrációnál (43 tf.%), a vizsgált hőmérséklettartományban a jellemző viszkozitás független a hőmérséklettől, japán szerzők [17] adatai szerint azonban az $[\eta]$ itt növekedik a hőmérséklet emelésével. Ez azt jelenti, hogy mind a $\varkappa$, mind a ψ előjelet vált, átkerül a pozitív tarto-



13. ábra. Elegyedési hő változása a n-propanol-koncentráció függvényében

mányba, s az oldódás főként az entrópia-növekedés hatására következik be (12. ábra jobboldali része).

A PVA-ra nézve híg PVA—víz—n-propanol rendszerek szolvatációs viszonyait Na_2SO_4 jelenlétében végzett viszkozitásmérésekkel is vizsgáltuk. Mivel a PVA Na_2SO_4-ra vonatkozó precipitációs pontja a különböző összetételű víz—n-propanol elegyekben a n-propanol-koncentráció függvényében maximumgörbe szerint változott, szemben a monoton csökkenő víz—n-propanol—Na_2SO_4 fázisszétválással, feltételeztük, hogy a kölcsönhatások sorrendje a következő: Na_2SO_4—víz $\gg$ n-propanol—víz $>$ PVA—víz $>$ Na_2SO_4— n-propanol $>$ PVA—n-propanol.

Tiszta víz esetén a bekövetkező jellemző viszkozitáscsökkenés azzal magyarázható, hogy a Na_2SO_4 dehidratálja a PVA-molekulákat, s ezzel a gombolyodottság növekedését idézi elő. A 10 és 20 tf.%-os elegy, mint azt a termodinamikai értelmezésnél láttuk, erősebb kölcsönhatásba lép a PVA-val, mint a tiszta víz. Itt a Na_2SO_4 vízelvonó hatása csak nagyobb Na_2SO_4-koncentrációk-

nál éri el azt az értéket, mint vízben. Emellett a Na_2SO_4-nak nemcsak a PVA szolvátburkában levő vizet kell elvonni, hanem a n-propanol által megkötött vizet is, tehát a n-propanol jelenléte eleve csökkenti a Na_2SO_4 dehidratáló hatását, s a PVA precipitációja csak nagyobb Na_2SO_4 koncentrációnál következik be, mint vízben. 40 tf.%-os elegyben azonban már 2% Na_2SO_4 hatására erősen csökken a jellemző viszkozitás, jelezve, hogy a szolvátburokban levő víz mennyiségének kis mértékű csökkentése a szolvatációs egyensúly olyan mértékű eltolódását eredményezi, ami a jellemző viszkozitást a precipitációs pontnak megfelelő értékre csökkenti.

A fentiek alapján a híg PVA-oldatok szerkezetére vonatkozó elképzelésünk a következőképpen foglalható össze.

Tiszta vízben a PVA-molekula erősen hidratált állapotban van. A vízmolekulák a polimer szegmensei körül a víz asszociatív tulajdonságának és az -OH oldalcsoportok orientáló hatásának következtében egy viszonylag nagy kiterjedésű rendezett tartományt alkotnak.

A tiszta állapotban PVA-ra nézve nem oldószer n-propanol koncentrációjának növelésével a vízmolekulák energetikai szempontból olyan helyzetbe kerülnek, ami a PVA-molekulák jobb hidratációját segíti elő, a n-propanol—víz kölcsönhatás növekedésével pedig a n-propanol is részt vesz a szolvatációban. A n-propanol és a PVA-molekulák között a kapcsolat minden valószínűség szerint H-híd kötés útján jön létre. A H-híd kötés képződése mellett szól az a makroszkopikusan észlelhető jelenség, hogy n-propanol jelenlétében ($C_{prop.} > 5$ tf.%) a híg PVA-oldatok stabilitása megnövekedik, a kissé zavaros vizes oldat teljesen víztiszta lesz. Ez csak azzal magyarázható, hogy a PVA-molekulák közötti aggregátumok képződéséhez vezető H-híd kötések helyett a PVA-molekulák és a n-propanol között keletkezik H-híd. E kapcsolat létrejöttének valószínűségét növeli egyrészt az, hogy a n-propanol-molekulák diffúziója a PVA hidroxilcsoportjaihoz gyorsabb, mint a szegmensek diffúziója, másrészt híg ($c_{PVA} < 0{,}6$ g/100 ml) PVA-oldatban 5 tf.% n-propanol koncentráció felett a n-propanol-molekulák száma sokkal nagyobb, mint a PVA-szegmensek száma. Ezek alapján feltételezhető az is, hogy a $C_{prop.} < 20$ tf.% koncentrációknál jelentkező jellemző viszkozitás növekedésében szerepet játszik a PVA-molekula intra- és intermolekuláris H-híd kötéseinek felszakadása, illetve új H-híd kötések létrejötte.

Ha a n-propanol koncentrációját 30 tf.%-nál nagyobb értékre növeljük, a n-propanol mennyisége a szolvátburokban is nő, csökkentve a víz kémiai potenciálját a PVA-molekulák környezetében. Ez a molekula közepes statisztikus méretének, ennek következtében a jellemző viszkozitásnak a csökkenését vonja maga után. Adott hőmérsékleten a szolvátburok n-propanol-tartalma valószínűleg határértékhez tart.

Vizsgálataink során nem állt rendelkezésünkre olyan mérési módszer, amelynek segítségével tanulmányozhattuk volna a híg PVA-oldatokban leját-

szódó aggregációs folyamatokat, az aggregátumok képződésének és megszűnésének mechanizmusát, az aggregációt megszabó egyéb paraméterek hatását. A PVA-oldatok (és általában az erősen poláris polimer—oldószer rendszerek) szerkezetében fontos szerepet játszó aggregáció vizsgálata, megfelelő mérési metodika kidolgozásával együtt még további kísérleti és elméleti munkát igényel.

Végül ismételten hangsúlyozni szeretnénk: a három komponensű polimer—oldószer-elegy rendszerek elméleti tárgyalása rendkívüli nehézségekbe ütközik. Ezen a területen viszonylag kevés a kísérleti anyag, s az eredmények értékelése vagy a polimer—oldószer rendszerekre levezetett elméletek alkalmazásával, vagy pedig az egyes rendszerek és komponenseik specifikus tulajdonságainak ismeretében csak kvalitatív módon lehetséges.

4.2. A PVA-molekula jellemzői híg oldatban

a) A K_Θ érték

Amint az elméleti részben láttuk, a K_Θ adott polimer homológ soron belül állandó és jellemző a polimermolekula szerkezeti felépítésére. A K_Θ közvetlen meghatározása vízben oldható polimerek esetén különösen nehéz, mivel e polimerek Θ-hőmérséklete vizes oldatban magasabb lehet, mint az oldat forráspontja [8].

A PVA esetén két módszert alkalmaztunk: egyrészt a Kurata—Stockmayer-elmélet segítségével jó oldószerben mért adatokból számítottuk a K_Θ értékét (K_θ^*), másrészt a Θ-körülményeket megfelelően választott oldószer—nem oldószer összetétellel valósítva meg, K_Θ értékét közvetlenül is meghatároztuk.

A két egyenlet alapján számított K_Θ az irodalomban található értékek között mozog, a K_Θ^* pedig 12%-kal kisebb, mint a MATSUO és INAGAKI által megadott $1{,}65 \cdot 10^{-3}$. Mint az V. táblázatból látható, a két irodalmi adat között is meglehetősen nagy az eltérés ($\approx 30\%$), ami valószínűleg a PVA molekulasúly-meghatározásánál fennálló nehézségekkel kapcsolatos.

Annak ellenére, hogy a frakciók molekulasúlyát nem határoztuk meg abszolút módszerrel, adataink egyezése az irodalmi értékekkel jónak mondható. Jelentős eltérés adódott azonban a K_Θ^* és K_Θ között: a Θ-oldószerelegyre vonatkozó érték 28%-kal nagyobb. Japán szerzők [18] kísérleti adatai szerint közelítőleg ekkora az eltérés kis mértékben uretánozott PVA esetén, ugyancsak n-propanol—víz Θ-oldószerelegyben, 30°-on. Mivel C—C kötések esetén mind az l kötési hossz, mind a ϑ vegyértékszög adott, a K_Θ értékben bekövetkező változás a rotáció átlagos szögének, $\bar{\varphi}$-nek változásával kapcsolatos. Ha

$$\sigma^2 = \frac{1 + \cos\bar{\varphi}}{1 - \cos\bar{\varphi}}, \tag{21}$$

akkor a (3) és (9) kifejezések segítségével és figyelembe véve, hogy $n = \frac{M}{m}$ (m a monomer molekulasúlya), illetve szénlánc esetén $\frac{1 - \cos\vartheta}{1 + \cos\vartheta} = 2$, egyszerű összefüggést kaphatunk σ-ra:

$$\sigma = \frac{m^{1/2}}{\sqrt{2}\, l} \cdot \left(\frac{K_\Theta}{\Phi}\right)^{1/3}, \tag{22}$$

illetve PVA esetén:

$$\sigma = 2{,}46 \cdot \left(\frac{K_\Theta}{\Phi}\right)^{1/3}. \tag{23}$$

A fenti összefüggésbe $K_\Theta^* = 1{,}45 \cdot 10^{-3}$-at helyettesítve ($\Phi = 2{,}87 \cdot 10^{21}$) $\sigma = 1{,}97$, ami ugyancsak jól egyezik az irodalomban található 1,87 [13], ill. 2,04 [9] σ-értékkel. A $K_\Theta = 1{,}84 \cdot 10^{-3}$-mal számolva $\sigma = 2{,}14$.

Kiindulva előző feltételezésünkből, hogy ti. a n-propanol H-híd kötéssel kapcsolódik a PVA-molekulák hidroxilcsoportjaihoz, érthetővé válik a Θ-oldószerelegyben kapott nagyobb K_Θ érték: az OH-csoportokhoz kapcsolódott n-propanol-molekulák valószínűleg szterikus okok miatt csökkentik a rotáció átlagos szögét.

Fenti elképzelésünket bizonyítja az a tény, hogy a különböző összetételű n-propanol—víz elegyekben a nátrium-szulfátra vonatkozó precipitációs pontokban mért jellemző viszkozitások jól megközelítik a K_Θ^* alapján számított $[\eta]_\Theta^*$ értéket (IV. táblázat, IV. frakció és 11. ábra), erős elektrolit hatására ugyanis a H-híd kötések jelentős része felbomlik.

b) $[\eta] = f(M)$ függvények

A különböző összetételű n-propanol—víz elegyekre vonatkozó a kitevők a lineáris polimerek hidrodinamikai és termodinamikai viselkedésének megfelelően változtak. A Kuhn—Mark—Houwink típusú egyenlet konstansait csak két esetben számítottuk ki: Θ-oldószer-elegyben, ahol

$$[\eta]_\Theta = 2{,}00 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0{,}50} \tag{24}$$

egyenlet érvényes, s ez egyértelműen bizonyítja, hogy a 43 tf.%-os n-propanol—víz elegy valóban Θ-oldószer (a II. és III. frakció esetében végzett ultracentrifugás kísérletek eredményeként a második viriálegyüttható zérus volt), illetve 20 tf.%-os n-propanol—víz elegyben, amelyre a

$$[\eta]_{25^\circ} = 2{,}09 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}71} \tag{25}$$

egyenlet vonatkozik. Ez utóbbit különösen gyakorlati célokra alkalmazhatjuk előnyösen, mivel ebben az elegyben nem észleltünk öregedési jelenségeket, az oldat hosszú időn át stabilis maradt.

HOZZÁSZÓLÁSOK

SZŐR PÉTER: A jellemző viszkozitás meghatározásánál sikerült-e minden esetben lineáris extrapolációt végezni?

NAGY MIKLÓS: Igen. A megadott koncentráció-tartományt a következő szempontok figyelembevételével választottuk. Tapasztalataink szerint a 0,6 g/100 ml felső határ alatt az $\eta_{sp}/c-c$ függvény minden esetben lineáris. Az alsó határt az η_{rel} meghatározásának pontossága és a híg polimeroldatokban fellépő anomális viszkozitás-viselkedés szabta meg.

NAGY LAJOS GYÖRGY: Hogyan lehet kísérleti úton meghatározni a Θ-hőmérsékletet?

NAGY MIKLÓS: A Θ-hőmérséklet meghatározására számos módszer ismeretes. Ezek közül alapvető a polimer—oldószer fázisegyensúly termodinamikai vizsgálata alapján kapott összefüggés, amely szerint a Θ-hőmérséklet végtelen molekulasúlyra vonatkozó kritikus szételegyedési hőmérséklet. A különböző molekulasúlyú frakciók fázisdiagramban meghatározott kritikus szételegyedési hőmérsékleteit tehát végtelen molekulasúlyra kell extrapolálni.

Mivel az oldott polimermolekula Θ-hőmérsékleten kvázi-ideálisan viselkedik (második viriálegyüttható zérus, $a = 0{,}50$), ily módon a második viriálegyüttható és az a kitevő hőmérséklet-függésének ismeretében is meghatározható a Θ-hőmérséklet.

SZŐR PÉTER: Végeztek-e vizsgálatokat a χ kölcsönhatási együttható más módszerrel, pl. duzzadásméréssel történő meghatározására?

NAGY MIKLÓS: Erre vonatkozóan nem végeztünk vizsgálatokat.

IRODALOM

1. KUHN, W.: Kolloid-Z. **62,** 260; (1933) **68,** 2; (1934) **76,** 258 (1936); MARK, H.: Der feste Körper. Hirzel, Leipzig, 1938; HOUWINK, R.: J. Prakt. Chem. **157,** 15 (1940)
2. KUHN, W.: Helv. chim. acta **28,** 97 (1945)
3. DEBYE, P., BUECHE, A.: J. Chem. Phys. **16,** 573 (1948)
4. KIRKWOOD, J., RISEMAN, J.: J. Chem. Phys., **16,** 565 (1948)
5. ZIMM, B.: J. Chem. Phys. **24,** 269 (1956)
6. FLORY, J. P.: Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York, 1953.
7. ELIAS, H. G.: Makromol. Chem. **50,** 1 (1961)
8. SAKURADA, I., A. NAKAJIMA, H. TAKITA: Kobunski Kagaku **12,** 156 (1955)
9. KURATA, M., STOCKMAYER, W. H.: Fortschr. Hochpolym.-Forsch. **3,** 196 (1963)
10. MATSUMOTO, M., OYANAGI, Y.: Chem. High Polymers Japan **17,** 17 (1960)
11. ROSSI, C., BIANCHI, E.: Makromol. Chem. **41,** 31 (1960)
12. SCHULTZ, G. V., CANTOW, H. J., MEYERHOFF, G.: J. Polymer Sci. **10,** 79 (1953).
13. MATSUO, T., INAGAKI, M.: Makromol. Chem. **55,** 150 (1962)
14. PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A., MATHOT, V.: The molecular theory of solutions. XIV. és XV. fejezet. Amsterdam, 1957
15. ERDEY-GRÚZ TIBOR: A fizikai kémia alapjai. Budapest, 1958. 253. p.
16. PREISICH MIKLÓS: Vegyészek zsebkönyve, Budapest, 1959. 467. p.
17. NAITO, P., KOMINAMI, T.: Chem. High Polymers Japan **11,** 444 (1954)
18. SAKURADA, I., NAKAJIMA, A., SHIBATANI, K.: J. Polymer Sci. **2,** 3545 (1964).

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 25—34

AZ *IVA* NÖVÉNYFAJOKBÓL IZOLÁLT NÉHÁNY FLAVON SZERKEZETFELDERÍTÉSE MÁGNESES MAGREZONANCIA ÉS SZINTÉZISEK SEGÍTSÉGÉVEL*

NÓGRÁDI MIHÁLY, a kémiai tudományok kandidátusa

és FARKAS LORÁND, a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Alkaloid Kémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Érkezett 1966. november 15-én

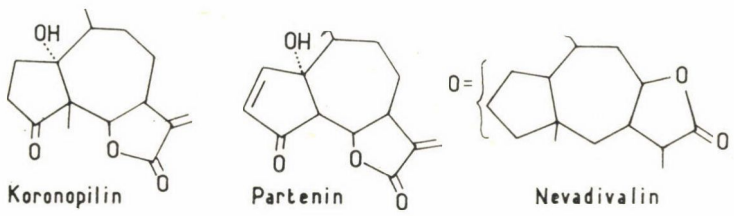
A természetes szerves vegyületek megismerésének folyamatában három szakaszt különböztethetünk meg. Az első a vegyületek izolálása, a második az új anyag szerkezetfelderítése, az utolsó pedig a felállított konstitúció igazolása szintézissel. A három fázis régebben ritkán valósulhatott meg egyszerre. Az izoláló feldolgozta a növényt, annak egy vagy több komponensét tiszta állapotban előállította, de legtöbbször megelégedett a termékek egyszerű jellemzésével. A szerkezetfelderítést és végül a szintézist rendszerint évekkel később, más kutatók oldották meg. A modern módszerek alkalmazása rendkívül meggyorsította mindhárom munkamenetet. Lehetővé vált, hogy a megfelelő kutatócsoportok összefogása esetén rövid időn belül eljussanak az izolálástól a szerkezetfelderítésig, sőt gyakran a szintézisig is. A szerzők egyikének (F. L.) nemrégiben alkalma volt egy évet eltölteni a Floridai Állami Egyetem Kémiai Intézetében. Az intézet egyik professzora, WERNER HERZ már évek óta foglalkozik a fészkesvirágú növények kémiai taxonómiájával, szorosabban véve azzal, hogy az egyes növényfajok rendszertani hovatartozását terpén jellegű alkotórészeik alapján tisztázza.

E vizsgálatok során az elmúlt évben számos terpén mellett néhány új flavont is izoláltak és így önként adódott az együttműködés lehetősége.

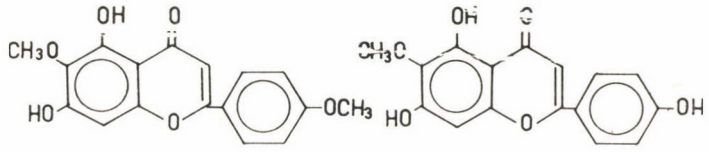
A két szakterületen dolgozók közös munkájának eredményeképpen viszonylag rövid időn belül sikerült három új flavon, a nevadenzin, az acerozin és az axillarin szerkezetfelderítése és szintézise. Ezeket a munkákat szeretnénk most ismertetni.

A Compositák családjába tartozó és egyedül a Sierra Nevada hegységben honos *Iva nevadensis* nevű növény kivonatának oszlopkromatográfiája során hat alkotórészt sikerült tiszta állapotban elkülöníteni. Ezek közül három szeszkviterpén lakton volt, a már ismert *koronopilin* és *partenin*, valamint az új és nem teljesen felderített szerkezetű *nevadivalin*.

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1966. szeptember 27-i ülésén elhangzott előadás.



A másik három vegyület a polifenolokhoz tartozott. Kettőt a már régebben ismert flavonokkal, a *pektolinarigeninnel* és a *hiszpidulinnal* azonosítottuk.

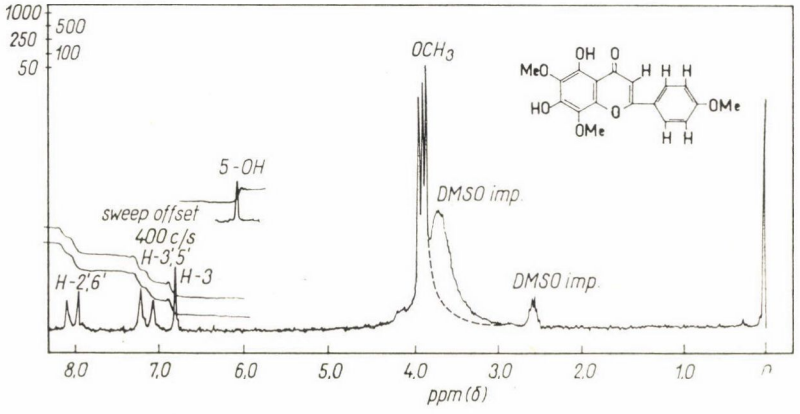


A harmadik komponens, amelyet a növény után *nevadenzinnek* neveztünk el, új természetes anyag volt. A nevadenzin szerkezetfelderítésére viszonylag elég nagy anyagmennyiség, mintegy 200 mg állt a rendelkezésünkre. A színreakciói szerint a flavonok közé sorolható nevadenzin összegképlete az elemi analízis szerint $C_{18}H_{16}O_7$ volt.

Ha a flavonvázat kiemeljük, anyagunkról kitűnik, hogy egy dihidroxi-trimetoxi-vegyület: $C_{15}H_7O_2(OH)_2(OCH_3)_3$.

A nevadenzin szerkezetére a legtöbb értesülést a mágneses magrezonancia (NMR) színképből szereztünk.

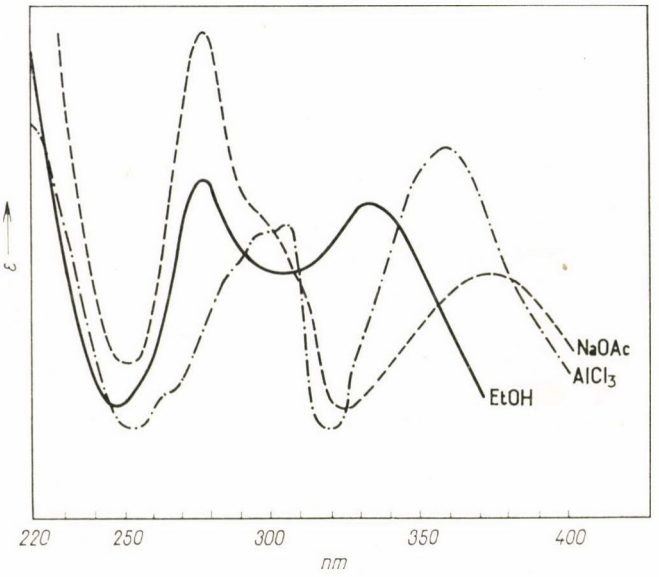
A színkép (1. ábra) elsősorban igazolja azokat a szerkezeti vonásokat, amelyeket az összegképlet alapján már korábban feltételeztünk: a három



1. ábra

metoxicsoportot, ezek egy-egy éles szinglettként jelentkeznek és öt, kettőskötésekhez kapcsolódó protont, ami viszont a spektrum aromás tartományához tartozó jelek integráljából tűnik ki.

Az NMR-spektrum vizsgálata alapján meghatározhatjuk a flavonvázhoz közvetlenül kapcsolódó hidrogének, s így természetesen az oxigének helyzetét is. Négy proton ugyanis egy szimmetrikus, ún. A_2B_2 típusú négyes jelcsoporthoz tartozik. A kvartett szimmetrikus alakjából arra következtethetünk, hogy két azonos helyzetű proton másik két — egymás közt szintén egyenértékű — protonhoz képest orto-helyzetben van. Az orto-helyzetet a jelek 8,5 Hz-nyi felhasadása bizonyítja. Kétszer két orto-helyzetű proton, amelyek közül kettő-kettő egyenértékű, a flavonvázon csak a B-gyűrűn foglalhat helyet, mégpedig 2′,3′- és 5′,6′-pozícióban. Az A-gyűrűn is elhelyezhetünk ugyan négy protont, de ezek mind különbözőek és így az előbbinél bonyolultabb jelet adnának.



2. ábra

Az ötödik és egyben utolsó maghoz kötött hidrogén természetesen izoláltan áll és így a színképen egyetlen éles csúcsot hoz létre. Analóg vegyületek spektrumával való összehasonlítás alapján ezt a csúcsot nagy valószínűséggel a 3-as helyzetű hidrogénhez rendelhetjük hozzá, de nem zárhatjuk ki teljesen a 8-as helyzetet sem. Így a nevadenzinben az oxigének 4′,5,6,7- és 8-helyzetben vannak.

A metilcsoportok elhelyezkedéséről egyelőre még semmit sem tudunk. Ha a nevadenzint acetilezzük és felvesszük az acetát NMR-spektrumát, akkor

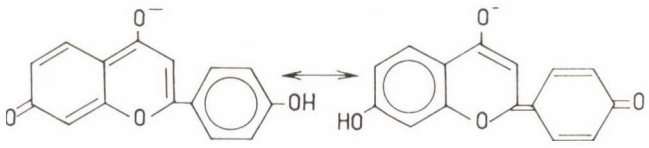
azt látjuk, hogy a B-gyűrű protonjait képviselő kvartett helyzete változatlanul marad. Ez csak akkor lehetséges, ha az acetilezés a B-gyűrűt nem érintette, azaz 4′-helyzetben metoxicsoport van.

Az NMR-színképből nyerhető utolsó információ az egyik hidroxira vonatkozik. Ez a karbonilcsoport szomszédságában és azzal hidrogénkötésben van.

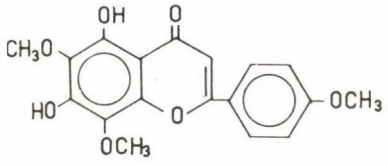
A rendkívül kevéssé árnyékolt proton jele messze az aromás tartományon túl, $\delta = 12{,}7$ p. p. m.-nél jelentkezik.

Az NMR-színkép elemzése után tehát csaknem a teljes szerkezet előttünk áll. Hátra van még két metilcsoport lokalizálása. Ehhez az ultraibolya spektrum jellegzetességei szolgáltatták a kulcsot.

A nevadenzin színképében a hosszúhullámhosszú sáv alkáli hatására nagymértékben eltolódik a vörös felé. Ez a tapasztalat szerint akkor következik be, ha vagy a 4′-es vagy a 7-es hidroxil szabad. E két hidroxil ionizációja folytán ugyanis p-kinoidális mezomer határszerkezetek alakulhatnak ki.



Mivel korábban kimutattuk, hogy a 4′-helyen metoxicsoport van, a színképi eltolódást csak az okozhatta, hogy a 7-es hidroxil szabad. A metilcsoportok elhelyezésére így már csak egyetlen lehetőségünk maradt — ezek a 6-os és a 8-as hidroxilon foglalnak helyet.



Nevadenzin

A nevadenzin tehát *5,7-dihidroxi-4′,6,8-trimetoxi-flavon.*

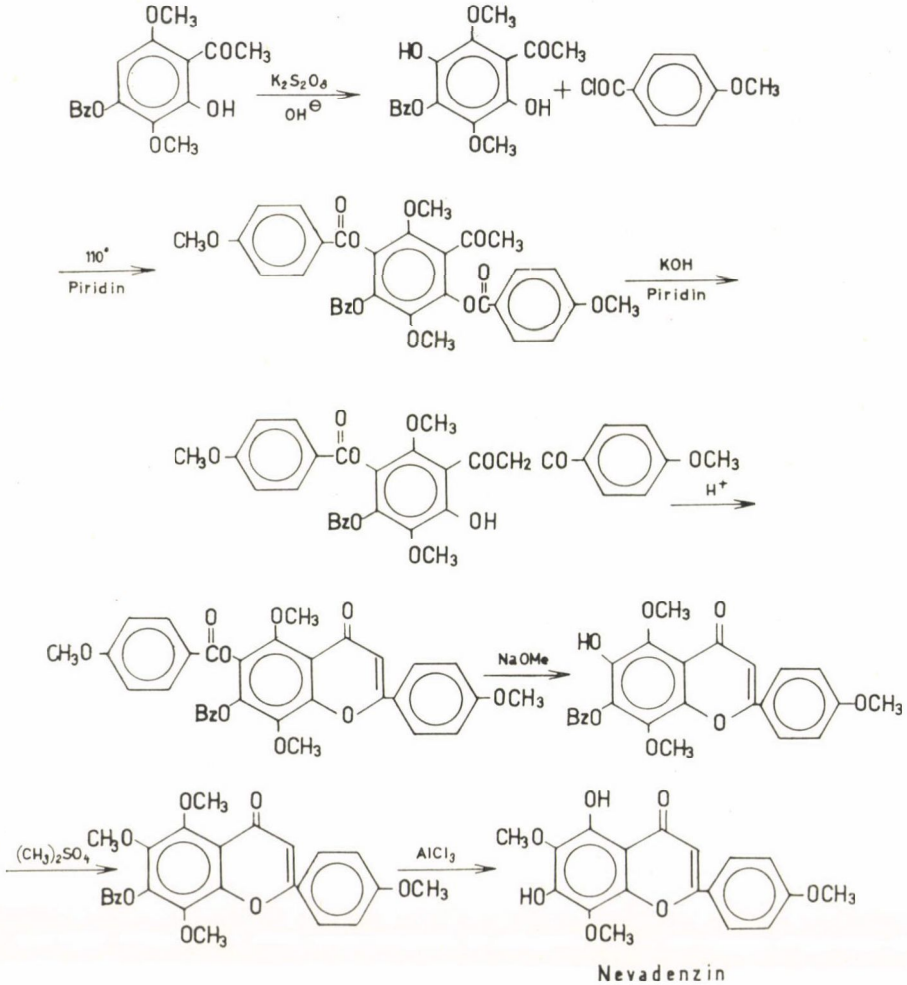
Amint láthattuk, a szerkezetfelderítést — egy egyszerű acetilezést leszámítva — minden kémiai beavatkozás nélkül, kizárólag spektroszkópiai módszerekkel végeztük el. Noha a nevadenzin így megállapított képletét igen valószínűnek tartottuk, mégis a tévedések kizárása érdekében hozzáláttunk ahhoz, hogy az új flavon szerkezetét kémiai módszerekkel is igazoljuk.

Az oxigének elhelyezkedésének felderítése céljából a nevadenzint teljesen metileztük. Az elképzelhető kilencvenkét különböző pentametoxi-flavon közül az NMR-színkép alapján három szóbajöhető szerkezetet válogathatunk ki: a 3,4′5,6,7-, a 3,4′5,7,8- és a 4′5,6,7,8-pentametoxi-flavont. Érdekes módon mindhárom vegyület olvadáspontja 152° és 158° közé esik. A 152—154°-on

olvadó nevadenzin dimetiléter a keverék o. p. alapján a 4′,5,6,7,8-pentametoxi-flavonnal, más néven tangeretinnel volt azonos. Ezzel az oxigének eloszlását tisztáztuk. A nevadenzin lúgos lebontásakor ánizssavat kaptunk, igazolva, hogy 4′-hidroxi metilezve van.

Az A-gyűrű szerkezetére a lebontás nem nyújtott támpontot. A színképi adatok helyességét itt a nevadenzin teljes szintézisével igazoltuk.

A szintézis kiindulópontja a 2-hidroxi-4-benziloxi-3,6-dimetoxi-acetofenon volt. Ez a vegyület pirogallolból hét lépésben ismert módon készíthető el. Lúgos közegben kálium-perszulfáttal reagáltatva egy második hidroxilt vihetünk be a molekulába. A gyantásodásra hajlamos dihidroxi-acetofenon sajnos igen rossz termeléssel képződik. Kézenfekvő volna, hogy a nevadenzin A-gyűrűjéhez még szükséges 6-os helyzetű metilcsoportot is beépítsük az acetofenon-molekulába. Mivel azonban a dihidroxi-acetofenonok részleges metile-



zése általában rossz termelésű reakció, és az alapanyagból csak igen kevés állt rendelkezésre, ezért a metilezést egy későbbi lépésre halasztottuk. A jövendő A-gyűrűt képviselő dihidroxi-acetofenont, a B-gyűrű helyettesítésének megfelelő szerkezetű ánizssav-kloriddal acileztük. A kapott diaciloxi-acetofenont piridinben porított kálilúggal melegítettük. Ekkor a karbonilhoz orto-helyzetű acilcsoport az acetilcsoportra vándorolt át és egy orto-hidroxi-dibenzoilmetán keletkezett. Ez a béta-diketon igen érzékeny vegyület és savas alkohollal melegítve vízvesztéssel rögtön flavonná zárul be. Ennek a flavonnak az az érdekessége, hogy mind a kálilúgos, mind a savas kezelés ellenére megtartotta észterkötésben levő második anizoilcsoportját. A felesleges funkciótól nátrium-metilátos katalitikus szappanosítással szabadultunk meg. Ennek az az előnye, hogy az oldatot megsavanyítva a hidroxiflavon kiválik, az ánizssav-metilészter viszont oldatban marad.

A 6-os helyzetű hidroxicsoportot most már versenytárs nélkül metilezhetjük. Ekkor jó termeléssel jutunk a 7-benziloxi-4′,5,6,8-tetrametoxi-flavonhoz, amely még 5-ös helyzetben egy felesleges metilcsoportot és 7-esen pedig egy benzilcsoportot tartalmaz. Alumínium-klorid éteres oldatának hatására mind a benzil-, mind pedig a karbonilcsoport szomszédsága folytán demetilező ágensekkel szemben érzékeny 5-ös metilcsoport lehasad és megkapjuk az 5,7-dihidroxi-4′,6,8-trimetoxi-flavont. Ez minden tekintetben azonos a természetes nevadenzinnel.

Az *Iva nevadensis*szel szoros rokonságban levő *Iva acerosa* kivonatának frakcionálásakor három alkotórészt izoláltunk. Az első, a már említett koronopilin nevű szekszviterpén lakton volt, a második pedig a nevadenzin. A harmadik és egyben legérdekesebb anyagból sajnos csak igen keveset, alig 10 mg-ot nyertünk ki. Az *acerozinnak* elnevezett, 239—241° olvadáspontú komponenst először a legtakarékosabb módszerrel, az ultraibolya spektroszkópiával vizsgáltuk meg. A vegyület színképe tiszta etanolban igen hasonlított a nevadenzinéhez, így feltételeztük, hogy flavonnal, éspedig a nevadenzinnel rokon flavonnal van dolgunk. A spektrum részleteire még visszatérünk.

Az NMR-színkép elkészítése nehézségekbe ütközött. Jó minőségű felvételhez mintegy 50 mg-nyi anyagra lett volna szükség, és nekünk összesen nem volt több mint 10 mg. Végül egy erősítőberendezés közbeiktatásával sikerült használható felvételhez jutnunk.

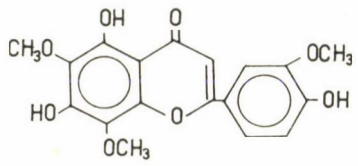
Az acerozin és a nevadenzin NMR színképének messzemenő hasonlósága alátámasztotta a két vegyület feltételezett rokonságát. Az acerozin is három metoxit és 3-as helyzetben hidrogént tartalmazott. Az A-gyűrűhöz kapcsolódó protonokra utaló jelet nem találtunk. Lényeges eltérést csak a B-gyűrűhöz tartozó csúcsoknál tapasztaltunk.

Itt a szimmetrikus kvartett helyett három egymástól különböző protonra utaló jelcsoportot észleltünk. A $\delta = 7{,}18$ p. p. m.-nél található magányos dublettet az 5′-proton jeleként értelmeztük, a $\delta = 7{,}55$ és $7{,}70$ p. p. m. közti

hármas jelet pedig a 2′- és a 6′-hidrogénekhez rendeltük hozzá. Így a B-gyűrűben két oxigén van és ezek valószínűleg a 3′- és a 4′-pozíciókat foglalják el. Az NMR-színkép ezen kívül még kimutatja egy kelátban kötött hidroxi jelenlétét is. Ezt a csoportot az ultraibolya színkép segítségével is felderíthetjük: alumínium-klorid hatására az abszorpció jellegzetesen megváltozik. Nátrium-etilátos oldatban szintén tekintélyes batokrom eltolódás mutatkozott, ami arra utal, hogy a molekulában szabad 7-es vagy 4′-es hidroxi, esetleg mindkettő van.

Mivel az acerozinban összesen négy, maghoz kötött proton található és három metoxicsoport, a molekula szükségképpen három hidroxicsoportot kell hogy tartalmazzon, azaz a vegyület trihidroxi-trimetoxi-flavon.

Átvizsgáltuk az irodalomban leírt trihidroxi-trimetoxi-flavonokat és azt találtuk, hogy már ismeretes egy, az acerozin szerkezeti sajátságait mutató és vele azonos olvadáspontú flavon. A 240°-on olvadó 4′,5,7-trihidroxi-3′,6,8-trimetoxi-flavont, a *szudachitint* a japán HORIE és munkatársai 1961-ben fedezték fel a *Citrus sudachi* gyümölcsében.



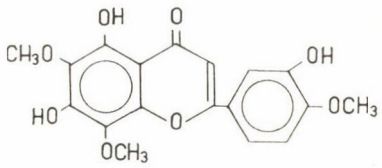
Szudachitin

Megkíséreltük, hogy a japán kutatóktól természetes szudachitint szerezzünk. Ez nem sikerült, és így kénytelenek voltunk a szükséges összehasonlító mintát szintetikus úton előállítani.

A szintézis végrehajtásánál a nevadenzinre kidolgozott utat követtük. Savkomponensként a B-gyűrű szerkezetének megfelelően 3-metoxi-4-benzil-oxi-benzoil-kloridot használtunk.

Ez esetben és még egy további példában is újból azt tapasztaltuk, hogy a második és nem-vándorló acilcsoport sem a lúgos átrendeződés, sem a savas gyűrűzárás során nem hasad le. Így bebizonyosodott, hogy a korábban biztonságosan csak egy hidroxilt tartalmazó intermedierekre alkalmazható Baker—Venkataraman-féle átrendeződés több szabad hidroxicsoport esetére is kiterjeszthető. A szintetikus szudachitin az *Iva acerosa*-ból kivont flavonnal keverék-olvadáspont meghatározáskor meglepetésünkre tekintélyes depressziót adott. Így anyagunkról kiderült, hogy mégis új természetes vegyület és joggal nevezhetjük acerozinnak. A szintetikus szudachitin birtokában összehasonlíthattuk a két anyag ultraibolya- és NMR-színképét. Az NMR-színképek csak lényegtelen és nem jellegzetes eltérést mutattak, az ultraibolya spektrumok is csak egyetlen fontos vonásban különböztek, mégpedig a lúgos eltolódás mértékében. Ez a szudachitinnél 25 mμ-nal nagyobb volt, mint az acerozin esetében, jelezve,

hogy a két vegyület a 7-es vagy 4′-es hidroxil szubsztitúciójában különbözik egymástól. Ha az acerozinban a 7-es hidroxil metilezve volna, akkor a B-gyűrűben orto-hidroxi-csoportnak kellene lenni. Ezt viszont a spektrum egyéb jellegzetességei kizárják, így csak az a lehetőség marad, hogy az acerosinban a 4′-hidroxi metilezve van és helyette a 3′-hidroxi szabad.



Acerozin

Az acerosin feltételezett szerkezete tehát *3′,5,7-trihidroxi-4′,6,8-trimetoxiflavon*. Ezt a szerkezetet a szudachitin analógiájára végrehajtott teljes szintézissel is igazoltuk.

A harmadik és az itt tárgyalt utolsó új flavon az *Iva axillaris* alkotórésze az *axillarin*. Ebből szerencsére az acerozinnál lényegesen több, mintegy 160 mg állt rendelkezésünkre, úgyhogy a spektrumok felvétele mellett származékok elkészítésére is tellett. A szabad vegyületnek és etiléterének NMR-színképét a következő táblázat mutatja.

Az axillarin és az etil-axillarin NMR-színképe

Axillarin	Etil-axillarin			Értelmezés
	1,43,	tr,(J=7) }	12H	CH_2-CH_3
	1,47,	tr,(J=7) }		CH_2-CH_3
3,83, s, 3H	3,71,	s,	3H	OCH_3
3,87, s, 3H	3,78.	s,	3H	
	4,05,	kv,(J=7)	8H	CH_2-CH_3
5,51, s, 1H	5,51,	s,	1H	H—8
	6,76,	d,(J=9,5)	1H	H—5′
	7,40,	m,	2H	H—2′,6′
13,1, s, 1H				OH—5

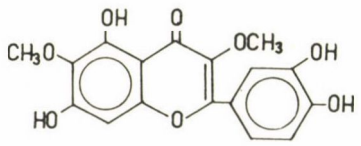
s = szinglet, d = dublett, tr = triplett, m = multiplett

A két színkép jól kiegészíti egymást. Mindkettőből kitűnik, hogy az axillarinban két metoxicsoport van. Az etiléter az integráció szerint 12 C-metil protont és 8 metilén protont tartalmaz, ez négy etilcsoportnak felel meg. Ebből következik, hogy a szabad flavonban négy hidroxi van. A B-gyűrűhöz tartozó protonok ugyanolyan jelcsoportot adnak, mint az acerosin és a szudachitin megfelelő protonjai. Ebből arra következtethetünk, hogy az axillarin B-gyűrűje is 3′- és 4′-helyen helyettesítve van. Megjegyzendő, hogy a spektrumnak ez a része a tetraetiléternél sokkal élesebben jön ki, ezért csak

utóbbit tüntettük fel. Az említetteken kívül még egy aromás proton található a molekulában, mégpedig a hozzátartozó csúcs helyzetéből ítélve az A-gyűrűben 8-as helyzetben. Az NMR-színkép tehát kielégítő felvilágosítást nyújt az oxigének eloszlására vonatkozóan. Ezek a 3,3′,4′,5,6-os és 7-es helyzetben találhatók. Ugyanezt igazolja a teljes metilezés is, amely az irodalomból ismert 3,3′,4′,5,6,7-hexametoxi-flavonhoz vezet.

Az NMR-színkép viszont alig mond valamit a hidroxi- és metoxicsoportok kölcsönös viszonyáról. Ennek tisztázására az ultraibolya színképeket kell segítségül hívni. A színkép alumínium-klorid hozzáadásakor erősen eltolódik a vörös felé, ami a ketoncsoporttal szomszédos hidroxira utal. Ez a hidroxi 3-as vagy 5-ös helyzetben lehet, esetleg mindkettőben. Bórax hozzáadásakor is tapasztalunk eltolódást. Ez a jelenség viszont orto-dihidroxi-csoport jelenlétében következik be. Végül nátrium-acetát adalék esetén a rövidebb hullámhosszú sáv 10 mμ batokrom eltolódást szenved, ami a szabad 7-es hidroxi következménye. A spektrumok adta strukturális lehetőségek jó részét egy színreakcióval kizárhatjuk. Az axillarin nem adja a vicinális trihidroxicsoportokra jellemző Bargellini-féle próbát.

A rendelkezésre álló adatokból valószínűsíthetjük a metilcsoportok helyét. Ha feltételezzük, hogy az 5-ös hidroxicsoport szabad, akkor — mivel tudjuk, hogy a 7-es is szabad — az egyik metilcsoportnak a 6-os oxigénen kell helyet foglalnia, különben a molekulában vicinális trihidroxicsoport lenne. Az orto-dihidroxi-csoport ezek után már csak a B-gyűrűn helyezhető el, s így a maradék metilcsoport a 3-as oxigénen van



Axillarin

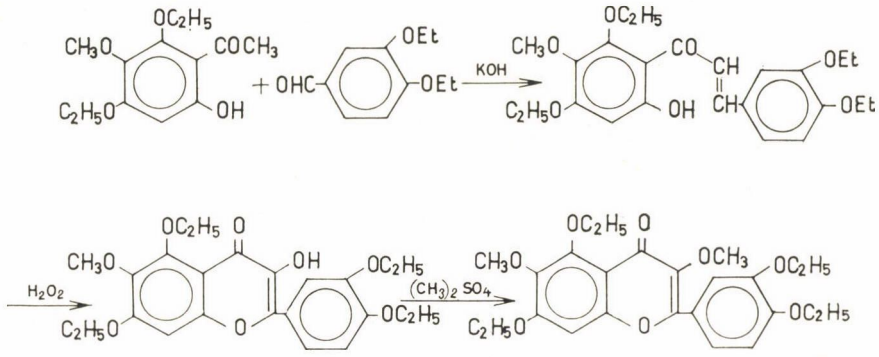
Az axillarin valószínű szerkezete a színképek analízise alapján tehát *3′,4′,5,7-tetrahidroxi-3,6-dimetoxi-flavon.*

Az alternatív 3-hidroxi-5-metoxi-szerkezet a flavonok körében igen ritka és így valószínűtlen. Hangsúlyoznunk kell, hogy csak valószínűtlen, de nem kizárt. Indokolt volt tehát, hogy a spektrumok segítségével felállított képletet preparatív úton is megerősítsük.

Erre legalkalmasabbnak az axillarin-tetraetiléter szintézise látszott. A szerkezet helyességét ez éppenolyan kifogástalanul igazolja,mint a szabad vegyület szintézise, amannál viszont lényegesen egyszerűbb.

A szintézist a következő módon végeztük el:

2-hidroxi-4,6-dietoxi-5-metoxi-acetofenonból és 3,4-dietoxi-benzaldehidből kalkont készítettünk. A kalkont forró lúgos metanolban hidrogén-peroxid-



dal a megfelelő flavonollá oxidáltuk. A flavonol egyetlen szabad hidroxiljának metilezésével elkészült a 3′,4′,5,7-tetraetoxi-3,6-dimetoxi-flavon, amely azonosnak bizonyult az axillarin tetraetiléterével. Így az axillarinra színképi adatok alapján felállított képletet szintézissel is bizonyítottuk.

Megemlítjük még, hogy nemrégiben magának a szabad axillarinnak a szintézisét is sikerült megvalósítanunk, ennek ismertetésére azonban most nem kerül sor.

Köszönetet mondunk WERNER HERZ professzornak a szívélyes együttműködésért, valamint DR. VISNAWATHAN SUDARSANAMnak és REINHARDT RÜGERnek a kísérletekhez nyújtott segítségéért.

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 35—56

AZ EPOXIGYANTÁK TÉRHÁLÓSÍTÁSÁNAK MECHANIZMUSÁRÓL*

CSILLAG LÁSZLÓ, a kémiai tudományok kandidátusa

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. december 1-én

1. Bevezetés

Az epoxigyanták az iparilag igen értékes műanyagok közé tartoznak, gyors és széles körű elterjedésük számos jó tulajdonságukkal magyarázható. Bizonyos alkalmazási területeken azonban az epoxigyanták nem tudják minden vonatkozásban kielégíteni az egyre fokozódó igényeket, és ezért tulajdonságaik javításának kérdése ma is aktuális kutatási téma.

Az epoxigyanták tulajdonságai természetesen döntően az „alapgyanta" (lineáris poliéter) kémiai felépítésétől függnek. Kétségtelen azonban, hogy a tulajdonságok kialakításában ezen túlmenően jelentős szerepe van a térhálósított termék szerkezetének, tehát a térhálósító reagens és a tárhálósítási mód megválasztásának is.

A tulajdonságok javításával kapcsolatos feladatok közé tartozik például a hőállóság és a rugalmasság növelése. A hőállóság javításában eredményeket értek el bizonyos újabb térhálósító reagensek alkalmazásával. A rugalmasság problémáját viszont általában ún. reaktív hígítók bevitelével igyekeznek megoldani. Ezek olyan kismolekulájú alifás vagy aromás mono- vagy diepoxid vegyületek, amelyek a térhálósítás során részt vesznek a reakcióban és beépülnek a rendszerbe. Érthető tehát, hogy a kutatók nagy figyelmet fordítanak a térhálósodás mechanizmusának tanulmányozására.

A térháló kémiai felépítéséről vannak bizonyos elképzelések korábbi munkák alapján. Ezek a kutatások azonban a kémia hagyományos módszereivel és nem-térhálósodó modellvegyületek felhasználásával folytak, így nem is adhattak kielégítő választ a folyamat egészével kapcsolatos kérdésekre. Csak az utóbbi időkben kezdték korszerűbb módszerekkel ellenőrizni a reális körülmények között végbemenő térhálósodási folyamatot. Az ilyen irányú kutatásokat azonban megnehezíti az is, hogy az epoxigyanták igen bonyolult, nem mindig egyértelműen definiált szerkezetű anyagok, és emiatt a kísérleti eredmények kiértékelése sok esetben igen nehéz.

Munkánk alapjául az az elgondolás szolgált, hogy egyszerűbb, jól definiált, szabályos felépítésű és térhálósodásra is képes diepoxidoknak korszerűbb

* Az MTA Műanyagkémiai Munkabizottságának 1966. október 10-i ülésén elhangzott előadás.

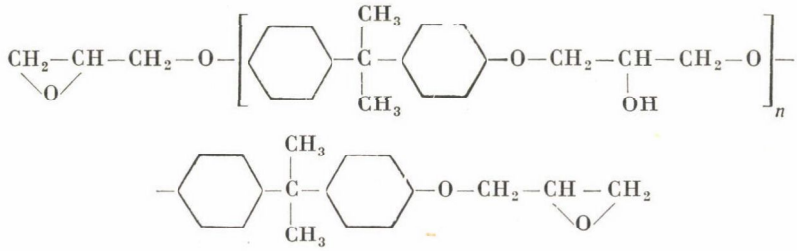
módszerekkel történő vizsgálata az eddigieknél több ismerethez juttathat bennünket. Modellvegyületek gyanánt kémiailag tiszta dián-diglicidiléter mellett alifás diglicidilétereket választottunk. Ez utóbbiak vizsgálata azért is időszerű, mert ezek a vegyületek néhány év óta mint reaktív hígítók váltak ismeretessé, s a mai napig nem jelent meg az irodalomban olyan publikáció, amely az alifás diglicidiléterek térhálósodásának szisztematikus vizsgálatával foglalkoznék.

A munkák során alkalmazott módszerek — mint pl. infravörös spektroszkópia, derivatográfia stb. — ma már nem tekinthetők újaknak, de ilyen jellegű vizsgálatokhoz való felhasználásuk és a kísérletek értékelése a különböző módszerek eredményeinek kombinálása útján kétségtelenül bizonyos értelmű metodikai útkeresést jelentett.

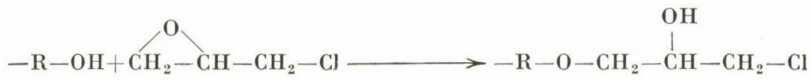
2. Rövid irodalmi áttekintés

Az epoxigyantáknak ma két típusa ismeretes: glicidiléter típusú gyanták, amelyek polikondenzáció útján jönnek létre és az epoxidált gyanták, amelyek telítetlen vegyületek (monomerek, vagy polimerek) olefinkötéseinek oxidálása útján keletkeznek.

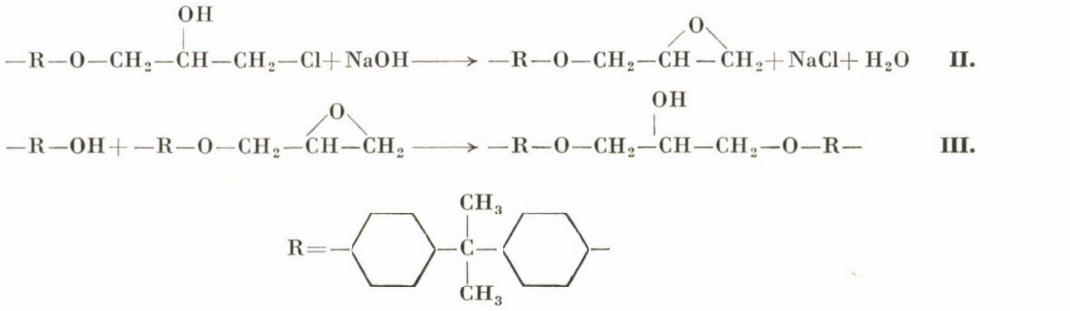
Az aromás-alifás diglicidiléter gyanták mintegy 30 éve ismeretesek és igen elterjedtek, az alifás diglicidiléterek és az epoxidált termékek viszont csak az utóbbi években fejlődtek ki. A világszerte nagyipari mértekben előállított és gyakorlati jelentőségre szert tett epoxigyanták csaknem kizárólagos képviselői a 4,4′-izopropilidén-fenol-di-(2,3-epoxi-propil)-éter (triviális nevén: dián-diglicidiléter) alapú gyanták, amelyek a dián és az epi-klórhidrin polikondenzációjának termékei. Általános képletük:



A dián és az epi-klórhidrin alkálikus közegben lefolytatott kondenzációjakor a fenolátcsoport — a Schotten—Baumann reakcióval ellentétben — az epoxicsoporttal reagál és egy glicerin-klórhidrin-éter képződik **(I)**. Ez az alkáli hatására glicidiléterré **(II)** alakul át, és ez az epi-klórhidrinnel analóg módon. ismét egy fenolátcsoporttal reagál aromás glicerinéter **(III)** képződése mellett



I.

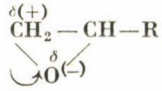


Ha tehát difenol reagál epi-klórhidrinnel, akkor aromás-alifás poliéter képződik.

A főreakció mellett számos mellékfolyamat is végbemehet, amelynek részleteire itt bővebben nem térünk ki.

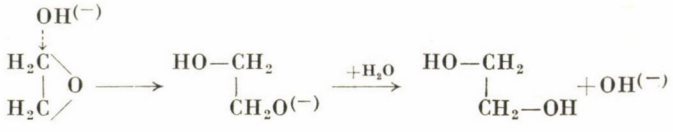
A térhálósítás az epoxigyanták legfontosabb funkciós csoportjának, az epoxicsoportnak a reakcióin alapszik.

Az epoxigyűrű különlegesen reakcióképes csoport. Magyarázza ezt egyrészt a háromtagú gyűrű jelentős belső feszültsége (feszülési energia 13 kcal/mól) [1], másrészt az oxigénatom nagy elektronsűrűsége okozta poláros jellege (dipólmomentum: 2,9 Debey), és a C—O kötés lazított állapota. Ez utóbbi még fokozódik elektrofil reagensek esetében, amikor az oxigén donorként szerepel.

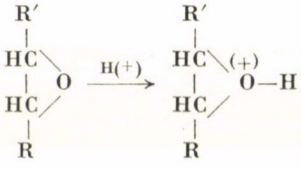


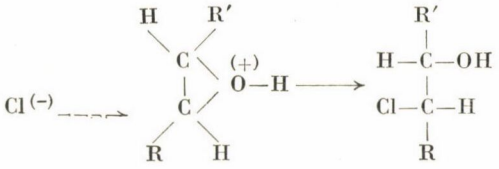
E faktorok együttes hatása folytán az epoxicsoport annyira labilis szerkezetű, hogy a legkisebb külső polarizáló hatásra felnyitódik és ionos mechanizmus szerint reagál [2—4].

A gyűrű felnyílása vizes közegben S_{N2} folyamat:



Savas közegben az oxigén koordinatíve megköti a protont, majd a nukleofil rész támadása az egyik C-atomra felnyitja a gyűrűt:



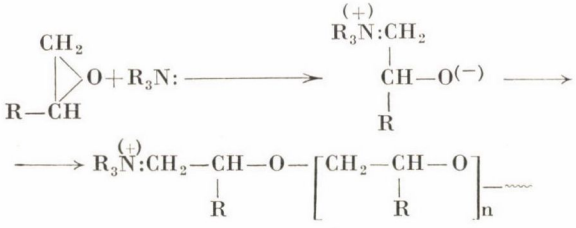


Az epoxicsoport analóg módon képes reagálni alkoholokkal, fenolokkal, karbonsavakkal, primer és szekunder aminokkal, tehát általában aktív hidrogént tartalmazó vegyületekkel, az:



általános séma szerint.

Fontos megemlíteni azt is, hogy ismeretes az epoxivegyületeknek akár nukleofil, akár elektrofil reagensek hatására történő 1, 2-aktiválódása és ionos polimerizációban való részvétele is:



Az epi-klórhidrin és dián alapon felépülő diepoxid-gyanták térhálósításához gyakorlatban használt vegyületek két alapvető kategóriába sorolhatók.

Az egyik csoportba tartoznak azok a térhálósító reagensek, amelyek aktív hidrogénvándorlással és nukleofil addícióval reagálnak: ezek a vegyületek sztöchiometrikus arányban vesznek részt a reakcióban. E kategórián belül is két nagy csoportja van a térhálósító vegyületeknek: a dikarbonsav-anhidridek és az aminvegyületek. A leggyakrabban használt dikarbonsav-anhidridek: a ftálsav-, a tetra- és hexahidro-ftálsav-, a maleinsav-, a piromellitsav-anhidrid, valamint a hexaklór-endometilén-tetrahidroftálsav-anhidrid (HET-anhidrid), stb.

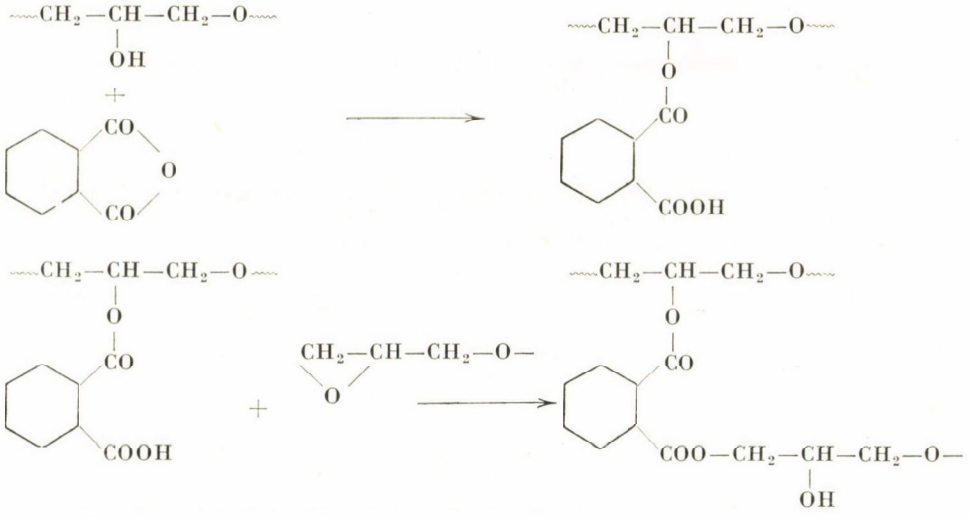
Az epoxigyantákat térhálósító aminvegyületek közül leginkább használatos alifás aminok: a dietilén-triamin, trietilén-tetramin, általában a polietilén-poliaminok, etilén-diamin, hexametilén-diamin stb.; az aromás aminok közül pedig főleg a m-fenilén-diamin, a diamino-difenil-metán és a diamino-difenil-szulfon használatosak.

A másik csoportba tartoznak a katalizátorok. Ezek általában kötetlen elektronpárral vagy elektronhiánnyal rendelkező vegyületek, amelyek az

epoxicsoportot ionos polimerizációra késztetik. Ilyenek például: a tercier aminok, mint pl. trietil-amin, dimetil-anilin, tri-dimetil-amino-metil-fenol, stb., továbbá a Lewis-féle savak, mint pl. BF_3 és komplexei, mint BF_3-dihidrát-, BF_3-(tetrahidro-furán)-komplex, de főleg amin komplexei, mint pl. BF_3-(monoetil-amin)-komplex, vagy az utóbbi években ismeretessé vált aminboránok és boroxinok [5]. Megjegyzendő, hogy a katalizátorok már korábban ismeretesek voltak, mint az epoxicsoportot aktiváló anyagok, és ezért gyorsítóként alkalmazták őket az anhidrid, vagy amin hálósítókkal együtt. Önálló alkalmazásuk, azaz a katalitikus térhálósítás azonban csak az utóbbi években fejlődött ki.

Shechter és Wynstra [6, 7], Fisch és Hofmann [8], Narracott [9], Swain [10], O'Neil-Cohl [11], Szuvorovszkaja [12], Lee és Neville [13] kutatásai és publikációi nyomán alakult ki az az általános elképzelés a térhálósítási folyamatok kémiai mechanizmusáról, amely ma érvényben van. Ez a kép röviden a következő:

Dikarbonsav-anhidridek esetén a térhálósítási folyamat első lépéseként a diepoxidlánc —OH csoportja reagál az anhidriddel, majd második lépésként a hidrogénvándorlás útján keletkezett karboxilcsoport aktív hidrogénje nyitja fel a másik diepoxidlánc epoxicsoportját, miközben új hidroxilcsoport jön létre:



A főreakció mellett (különösen magasabb hőmérsékleten) a hidroxilcsoport közvetlenül az epoxicsoporttal is reagálhat:

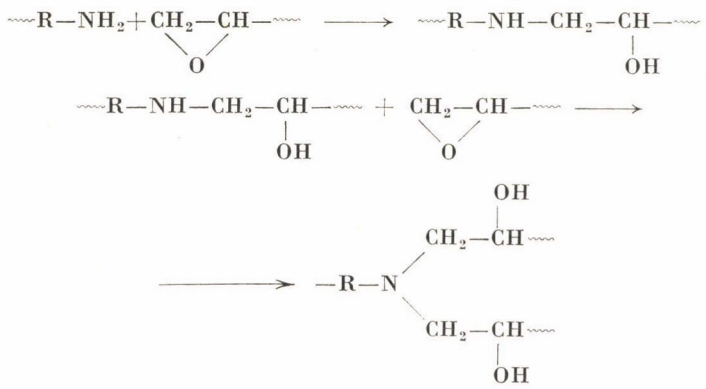


A hidroxil- és karboxilcsoportok között történő reakciónál felszabaduló víz

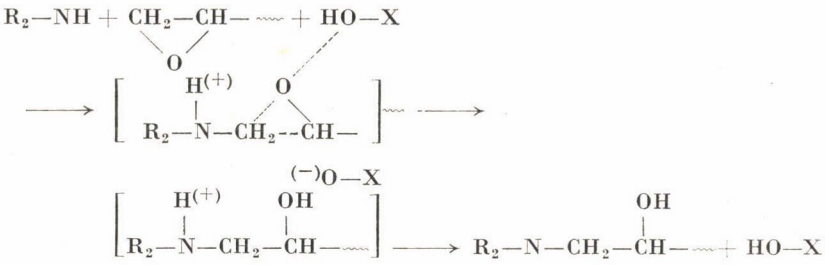
pedig a dikarbonsav-anhidridet, a monoésztert vagy esetleg magát az epoxicsoportot hidrolizálhatja:



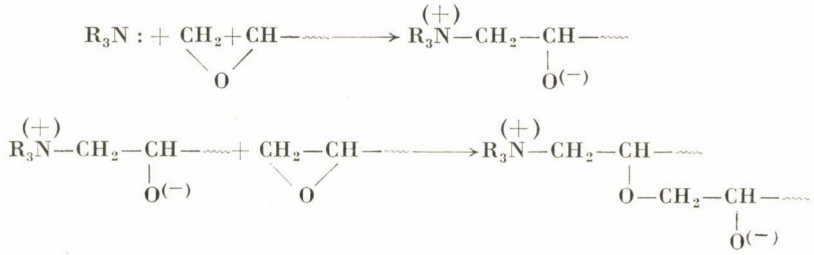
Primer és szekunder aminok esetében feltételezik az aminvegyület aktív hidrogénjeinek vándorlását ugyancsak új —OH csoportok képződése mellett:



Itt meg kell említeni, hogy C. G. SWAIN feltételezése szerint —OH csoportok jelenléte hidrogénkötés képződése mellett katalitikusan hat a szekunder aminok reakciójára:



Katalizátorok esetében az epoxicsoportok ionos polimerizációja megy végbe. Pl: tercier aminokkal



Fel lehet tételezni, hogy a primer és a szekunder aminok reakciói során képződött tercier aminok hatással lehetnek a reakció menetére, ennek mértéke azonban függ a szterikus hatásoktól.

DANNENBERG és munkatársai [14—16] alkalmazták először az infravörös spektroszkópiát az epoxicsoportok térhálósítás közbeni változásának vizsgálatára. Később LISSNER [17] az aminokkal és PIROZSNAJA [18] anhidridekkel történő térhálósítási folyamat teljes menetét ellenőrizték infravörös spektroszkópiával, vizsgálták a reakció körülményeit, különös tekintettel a térhálósító vegyület mennyiségére. Utóbbi szerzők az epoxicsoportokon kívül az amin-, ill. anhidridcsoportok változását is regisztrálták.

A legutóbbi években (a mi kísérleteink ebben az időben már folyamatban voltak) jelent meg MORIMOTO [19], valamint BLAGONRAVOVA és munkatársainak [20] közleménye arról, hogy infravörös spektroszkópia segítségével mérték az epoxicsoportok koncentrációjának változását a térhálósítás idejének függvényében, és így kinetikai görbéket vettek fel különböző alifás és aromás aminokkal, ill. BF_3-éteráttal végzett térhálósítás menetéről. HARROD [21] ugyancsak infravörös spektroszkópiával kimutatta hidrogénkötések keletkezését a térhálósítási reakcióban. E szerző szerint ezek nagyobb része O—H.....N és kisebb része O—H.....O típusú kötés.

E kutatásokkal körülbelül egyidőben KOVARSZKAJA és AKUTYIN [22—25] munkatársaikkal megállapították, hogy a termomechanikai görbék felvétele értékes információkat adhat a térhálósítási folyamat menetéről, és ezt a módszert használták epoxigyanták vizsgálatára is. A térhálósítás fokát nagyrugalmassági egyensúlyi modulus meghatározásával ellenőrizték.

3. Modellvegyületek és kísérleti metodika

A kísérleti munkát modellvegyületeken végeztük. Szintetizáltunk különböző lánchosszúságú alifás diglicidilétereket (C_6—C_{12}), valamint diándiglicidilétert. A munkához használt diglicidilétereket és jellemző adataikat az I. és II. táblázat tartalmazza.

I. táblázat

Kémiai név	Rövid elnevezés	Jel
Bisz-(2,3-epoxi-propil)-éter	Diglicidiléter	DG
Etilénglikol-di-(2,3-epoxi-propil)-éter	Etilénglikol-diglicidiléter	EDG
1,3-Propilénglikol-di-(2,3-epoxi-propil)-éter	Propilénglikol-diglicidiléter	PDG
1,6-Hexametilénglikol-di-(2,3-epoxi-propil)-éter	Hexametilénglikol-diglicidiléter	HDG
4,4′-Izopropiliden-fenol-di-(2,3-epoxi-propil)-éter	Dián-diglicidiléter	DDG

II. táblázat

Diglicidil-éter	Epoxi-ekvivalens elméleti	Epoxi-ekvivalens talált	Forráspont C°/torr	Törésmutató 20°-on	Viszkozitás (cP) 20°-on	Olvadáspont	Fajsúly 20°-on
DG	65	68—69	90°/9	1,4461	4,2	—	1,119
EDG	87	89—90	122°/0,7	1,4535	6,3	—	1,121
PDG	94	98—100	127°/0,6	1,4528	8,0	—	1,089
HDG	115	118—119	132°/0,2	1,4550	9,8	—	1,030
DDG	170	171—172	232°/0,19	1,5711	—	41,8	—

3.1. Preparatív rész

A sor első tagját, a diglicidilétert epi-klórhidrinből állítottuk elő bórsav jelenlétében dimetil-anilin katalizátorral. Az elegyet 100°-on 10 órán át forraltuk visszafolyó hűtővel. Lehűtés után a kapott diklórhidrin-elegyet benzollal hígítottuk és 40%-os nátrium-hidroxiddal kezeltük dehidrohalogénezés céljából. Semlegesítés, mosás után vákuumban rektifikáltuk.

A többi alifás diglicidilétert epi-klórhidrinből és a megfelelő diolokból szintetizáltuk BF_3-éterát katalizátor jelenlétében. A reakció 50—60°-on 5 órán át folyt. A további kezelés az előbbivel azonos volt.

A dián-diglicidilétert kis molekulájú epoxigyantából finom vákuum-frakcionálással állítottuk elő.

Vizsgálatainkban térhálósítószerként desztillált, kémiailag tiszta alifás aminokat használtunk:

— etilén-diamint (EDA) és hexametilén-diamint (HMDA), amelyeknek azonos számú funkcióscsoportjai vannak, de egymástól molekulaláncholosszban különböznek,
— dietilén-triamint (DETA) és trietilén-tetramint (TETA), amelyeknél a létrejött térhálóban a csomópontok közötti láncholosz azonos, de különböznek egymástól szekunder amincsoport-tartalomban

A reakció komponenseit sztöchiometrikus arányban elegyítettük és a vizsgálatokat 20—60° közötti hőmérsékleti intervallumban, esetenként 4—4 különböző hőmérsékleten végeztük.

A kiindulási anyagok szisztematikus kombinálásával eltérő kémiai szerkezetű térhálósított rendszereket hoztunk létre.

3.2. Infravörös spektroszkópia

A térhálósítás menetét infravörös spektroszkópiával követtük. A vizsgálatokat UR 10-es műszeren végeztük, speciálisan erre a célra készített temperálható küvettafoglalat alkalmazásával, amellyel állandó hőmérsékletet lehetett tartani. A reakció előrehaladását az epoxicsoport koncentrációváltozása, tehát az epoxicsoport-sáv optikai sűrűségváltozása alapján észleltük. Az összekevert reakciókomponenseket a küvettába behelyeztük és megfelelő hőmérsékleten, meghatározott időközökben (10 perc) felvettük az elnyelési sáv spektrumát. A spektrumot a 4520 cm^{-1} hullámszámnál mértük.

3.3. Fiziko-mechanikai mérések

A modellelegyek térhálósodásának menetét a rendszer fiziko-mechanikai tulajdonságainak változása alapján is ellenőriztük. A keményedés folyamatát, amely a cseppfolyós állapotból a szilárd állapotba gélállapoton vezet keresztül, feltételesen két szakaszra bontottuk. I. szakasz — a folyamat kezdetétől a gélesedés megindulásáig; erre a szakaszra jellemző az elegy viszkozitásváltozása. II. szakasz — a kaucsukrugalmas állapot kezdetétől a megszilárdulásig; erre a szakaszra jellemző a reverzibilis deformáció nagyságának változása. Az I. szakaszban a viszkozitásméréseket Höppler Rheo-viszkoziméterrel végeztük. A reakcióelegy viszkozitás értékeit meghatározott időközönként (10 perc) mértük és az idő függvényében ábrázoltuk. A II. szakaszban a reverzibilis deformáció csökkenését Höppler-konzisztométeren mértük. Amikor a fémküvettába behelyezett minta a térhálósodás közben kaucsukszerűvé vált, megkezdtük a méréseket, és a mintát 10 percenként 10—10 mp-ig tartó 5 kg/cm^2 nyomással terheltük. Az egyenlő időközönként mért deformáció-értékeket az idő függvényében ábrázoltuk. A kapott görbék leírják a térhálósodási folyamat befejező szakaszát az adott kísérleti körülmények között.

3.4. Termomechanikai mérések

Egyrészt a kapott térhálósított termékek jellemzése, másrészt az utólagos térhálósodási folyamatok észlelése céljából a térhálósított termékek mintáin termomechanikai méréseket végeztünk. A termomechanikai görbéket Höppler-konzisztométerrel az ismert módon vettük fel 10 kg/cm² terhelés és percenként 1° hőmérséklet-emelés mellett. A vizsgálatra kerülő mintákat a megszilárdulás után, a termomechanikai mérés előtt különböző utóhatásoknak tettük ki. A minták egy része 25°-on állt a megszilárdulástól számítva 48 óráig, 14 napig, ill. 30 napig az idő tényező hatásának megfigyelésére. A minták másik részét a megszilárdulástól számított 48 óra, ill. 30 nap múltán 100°-on 6 órán át hőkezeltük.

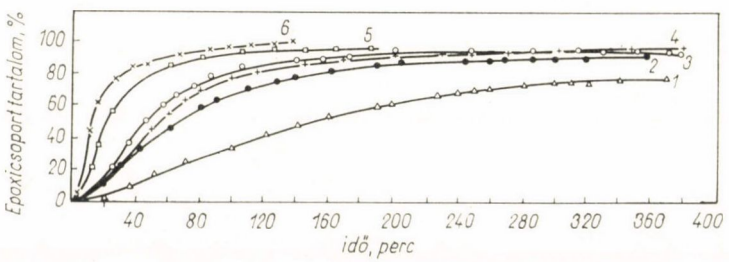
3.5. Derivatográfia

A térhálósított mintákat derivatográfon is megvizsgáltuk. A vizsgálat célja egyrészt a különböző szerkezetű és különböző módon térhálósított termékek kvalitatív összehasonlítása volt termikus stabilitás szempontjából, másrészt utólagos térhálósodási folyamatok észlelése esetlegesen jelentkező hőeffektusok alapján. A gyakorlati alkalmazhatóság szempontjait is szem előtt tartva a derivatográfiás vizsgálatokat levegőáramban végeztük; a fűtési program 6°/perc, a felső hőmérsékleti határ 600° volt.

4. Az eredmények értékelése

Kísérleteink során az előzőekben ismertetett diepoxidok és poliaminok valamennyi kombinációját megvizsgáltuk különböző hőmérsékleteken. A munka célja az volt, hogy tájékozódjunk a kiindulási komponenseknek, valamint a hőmérsékletnek a reakció sebességére és a konverzió mértékére gyakorolt hatásáról.

Az infravörös spektroszkópia segítségével felvett kinetikai görbék általában azt mutatják, hogy a reakció lefutása valamennyi vizsgált esetben hasonló jellegű: a folyamat jelentékeny indukciós periódus nélkül indul, öngyorsuló jellegű és erősen lelassul az epoxicsoportok 60—70%-ának reakcióba lépése után. A reakció maximális sebessége általában 25—50%-os konverzió körül észlelhető. Ezt a jelleget jól illusztrálja az 1. ábrán látható görbesereg, amely az etilénglikol-diglicidiléter különböző hőmérsékleteken lefolytatott térhálósításának időbeli menetét ábrázolja. Ugyanilyen lefutású görbéket kaptunk a vizsgált variációk mindegyikénél. A görbék meredeksége és a konverzió mértéke igen nagy különbségeket mutatott a reakció körülményeitől



1. ábra. EDG térhálósodásának kinetikai görbéi különböző hőmérsékleteken az epoxicsoportok optikai sűrűségének változása alapján. (Térhálósítás: DETA).
1. — 20°; 2. — 30°; 3. — 35°; 4. — 40°; 5. — 50°; 6. — 60°

függően. A kísérleteinkben szereplő különböző esetekben a konverzió 50—100% között mozgott.

A reakciósebesség értékelésére célszerűen a folyamat félidejét választottuk összehasonlítás alapjául, vagyis azt az időt, amely alatt az epoxicsoportok 50%-a reagál. A kísérleteinknél mért félidőket a III. táblázatban rendeztük. A táblázat adatai azt mutatják, hogy a három vizsgált tényező közül a digilicidiléter komponens gyakorolja az alapvető befolyást a reakció menetére, ami úgy értendő, hogy a diglicidiléterek különben azonos reakciókörülmények mellett determinálnak bizonyos időtartományokat.

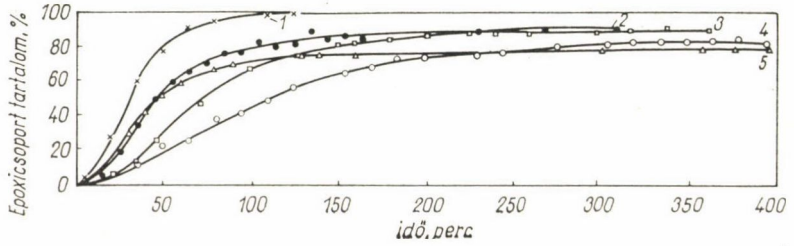
III. táblázat

Digicidil-éter	Amin	20°	30°	35°	40°	50°	60°
DG	EDA	134	55	36	27	—	—
	DETA	114	56	38	31	—	—
	TETA	180	92	55	33	—	—
	HMDA	152	88	60	34	—	—
EDG	EDA	170	65	47	22	—	—
	DETA	150	68	56	46	22	12
	TETA	250	108	90	61	—	—
	HMDA	230	120	85	51	—	—
PDG	EDA	—	—	—	—	—	—
	DETA	285	142	95	73	—	—
	TETA	—	—	—	81	—	—
	HMDA	—	—	—	55	—	—
HDG	EDA	—	203	—	84	65	39
	DETA	—	255	165	110	—	—
	TETA	—	200	—	136	59	35
	HMDA	—	205	—	67	59	41
DDG	EDA	240	105	—	41	26	—
	DETA	217	93	—	48	24	—
	TETA	350	105	—	54	28	—
	HMDA	225	100	—	45	23	—

Ezzel függ össze az is, hogy csak az etilénglikol-diglicidiléter esetében sikerült a folyamatot olyan viszonylag széles hőmérsékleti intervallumban ellenőrizni (20°—60°), mint ahogy azt az 1. ábra görbéi mutatják, mert a többi diglicidilétereknél a reakció túlzott hevessége vagy lassúsága miatt egyes hőmérsékleti értékek a gyakorlati munka szempontjából kiestek. A reakciósebességben jelentkező igen nagy különbségek jellemzésére két szélső eset példáját érdemes megemlíteni: a térhálósítás teljes ideje diglicidiléter és etilén-diamin esetében 50°-on néhány perc, viszont hexametilén-glikol-diglicidiléter és hexametilén-diamin esetében 20°-on több mint 24 óra.

A diglicidiléterek szerkezeti különbözőségéből eredő hatás értékelésére, a nagyszámú kísérletből kiválasztottuk az egyébként azonos körülmények között lefolytatott térhálósítások kinetikai görbéit és közös koordinátában ábrázoltuk. Ez látható a 2. ábrán, amelyből az alábbi következtetések vonhatók le: az alifás diepoxidok közül a legnagyobb sebességgel a diglicidiléter lép reakcióba, azt követően az etilénglikol-, majd a propilénglikol-, és végül a hexametilénglikol-diglicidiléter. Ez azt jelenti, hogy az alifás diglicidiléterek reakcióképességére vonatkozóan egyértelmű sorrendet lehet megállapítani, amely szerint a reakcióképesség a molekulalánc növekedésével csökken.

Méréseink eredményeiből az is megállapítható továbbá, hogy a reakció előrehaladásának foka, tehát az epoxicsoportok konverziója szintén alapvetően



2. ábra. A különböző diglicidiléterek térhálósodásának kinetikai görbéi az epoxicsoportok optikai sűrűségének változása alapján. (Térhálósítás: DETA, 40°)
1. — DG; 2. — EDG; 3. — PDG; 4. — HDG; 5. — DDG

a diglicidiléter kémiai szerkezetétől függ; a 2. ábrán szereplő esetben, az adott reakciófeltételek mellett ez az érték 80—100% között mozog.

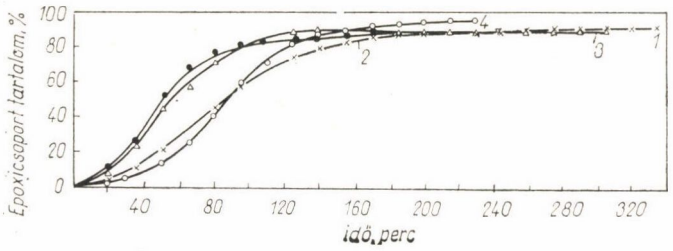
A kísérlet tárgyát képező diepoxidsorozat aromás tagja, a dián-diglicidiléter — ahogyan azt várni is lehet — eltérő módon viselkedik. Mint a 2. ábrából is látható, igen nagy aktivitással lép reakcióba, miután azonban az epoxicsoportok kb. 50%-a már reagált, a reakció jelentősen lelassul és a konverzió csak viszonylag kis értéket ér el. A dián-diglicidiléter viszonylag nagy reakciósebességével szemben mutatkozó csekély konverzió arra enged következtetni, hogy az aromás gyűrű szterikus nehézségeket jelent a térháló kialakulásában.

Vizsgálat tárgyává tettük a rendszerek másik komponensének, az aminoknak a hatását is a reakció menetére. Olyan határozott összefüggéseket nem sikerült megállapítani, mint a diglicidiléterek esetében; az általunk vizsgált aminok szerkezetbeli különbözősége valószínűleg kisebb mértékben befolyásolja a térhálósodás menetét, és így csak tendenciákat figyelhettünk meg.

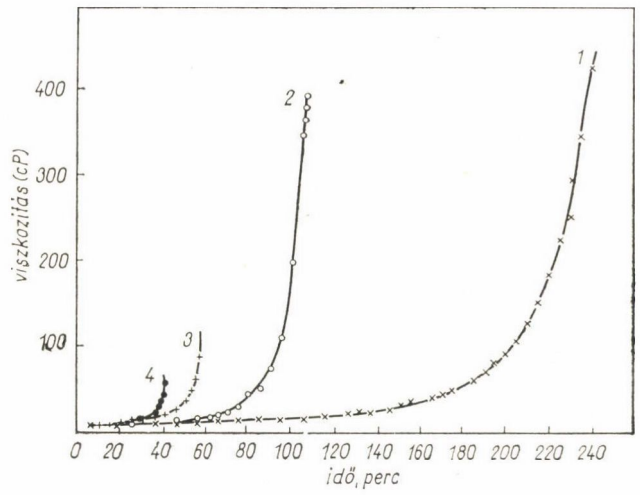
A nagyszámú kísérlet alapján mégis arra lehet következtetni, hogy a térhálósodás sebessége mind az aminlánc-, mind a szekunder amincsoport-tartalomnak a csökkenésével növekszik. Erre utalnak pl. a 3. ábrán feltüntetett görbék is, ahol az látható, hogy a diglicidiléter térhálósítása nagyobb

sebességgel megy etilén-diamin és dietilén-triamin, mint hexametilén-diamin és trietilén-tetramin hálósítók esetében.

A különböző hőmérsékleten felvett görbék alapján grafikus módszerrel meghatároztuk a folyamat bruttó aktiválási energiaértékét, és a különböző diglicidiléterekre vonatkozóan 12—17 kcal/mól értéket kaptunk.



3. ábra. DG térhálósodásának kinetikai görbéi különböző alifás aminokkal az epoxicsoportok optikai sűrűségének változása alapján. (Térhálósítás: 30°).
1. — EDA; 2. — DETA; 3. — TETA; 4. — HMDA

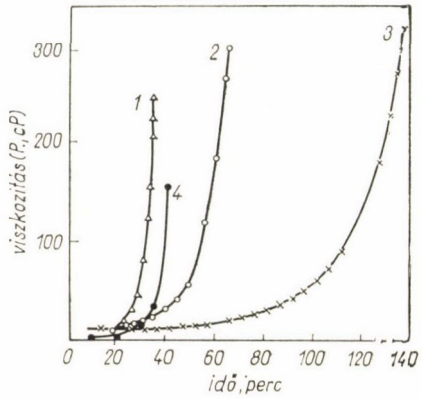


4. ábra. DG, DETA-nal képezett elegyének viszkozitás-változása a térhálósodás kezdeti szakaszában, különböző hőmérsékleteken.
1. — 20°; 2. — 30°; 3. — 35°; 4. — 40°

Az infravörös vizsgálatokkal párhuzamosan ellenőriztük a térhálósítás menetét a viszkozitás- és deformáció-mérés kombinált módszerével is. Azt találtuk, hogy a makroszkopikus rendszer fiziko-mechanikai viselkedésében igen jól tükröződnek azok a főbb megállapítások vagy összefüggések, amelyeket az infravörös spektroszkópia felhasználásával az epoxicsoportok koncentrációváltozása alapján tettünk.

A térhálósítási folyamat I. szakaszában felvett vizskozitási görbék jellegzetes alakját láthatjuk a 4. ábrán, amely diglicidiléternek dietilén-tri-

aminnal történő térhálósítása közben a különböző hőmérsékletek mellett mért viszkozitásváltozásokat mutatja. A kezdetben igen lassan emelkedő viszkozitási értékek hirtelen, ugrásszerűen megnövekednek, és ez nyilvánvalóan a gélképződés megindulásával áll összefüggésben. Ezért a görbe alsó és felső szárához húzott érintők metszéspontjából az abszcisszára bocsátott merőleges megadja a gélesedési időt. A gélesedési időt mi a viszkozitási görbék jellemző értékének tekintettük. Azon túlmenően, hogy ennek az értéknek az epoxigyanták feldolgozásánál gyakorlati jelentősége is van, a térhálósodási folyamatok sebességének összehasonlítási alapjául szolgálnak.



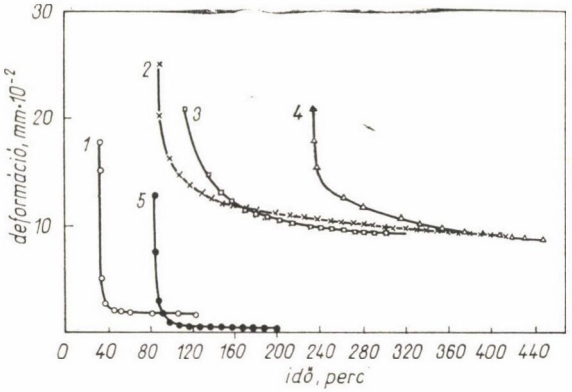
5. ábra. Különböző diglicidiléterek DETA-nal képezett elegyének viszkozitás-változása a térhálósodás kezdeti szakaszában. (Térhálósítás: 40°).
1. — EDG; 2. — PDG; 3. — HDG; 4. — DDG

Az 5. ábrán látható a különböző diglicidiléterek viszkozitásváltozási görbéi azonos térhálósítási körülmények között. A görbék alapján megállapított gélesedési idők ugyanazt az aktivitási sorrendet adják a diglicidiléterekre vonatkozóan, mint az infravörös spektroszkópia.

Ha az így kapott gélesedési időket összefüggésbe hozzuk az infravörös spektroszkópiával kapott kinetikai görbékkel, akkor megállapítható, hogy a gélképződés megindulásának ideje az epoxicsoportok 30—50%-os átalakulásának felel meg. Ez tehát azt jelenti, hogy az epoxicsoportok kb. 40%-a a reakció kezdeti időszakában láncnövekedésre fordítódik.

Az eddigiekben tárgyalt szabályszerűségek ugyanúgy jelentkeznek a térhálósodási folyamat II. szakaszában is, mint ahogy azt a viszkozitási görbéknél láttuk. A II. szakaszban felvett görbék (lásd: 6. ábra) a reverzibilis deformáció csökkenését mutatják, és a megszilárduló rendszer kaucsukrugalmas és rugalmas deformációjának változását együttesen ábrázolják. Természetes, hogy a görbék kezdeti szakaszán leolvasható értékekben a kaucsukrugalmas deformáció dominál.

A görbék kezdetének időpontja megegyezik a térhálósodási folyamat ama időpontjával, amikor a rendszer — megszilárdulása közben — kaucsukrugalmas állapotúvá alakul. Amikor a reverzibilis deformáció értéke az idő függvényében állandóvá válik, akkor a térhálósítási folyamat az adott hőmérséklet és terhelés mellett befejezettnek tekinthető. A görbék alapján két jellemző érték olvasható le a koordinátákról: a térhálósodási folyamat teljes ideje és a deformáció állandósult értékének nagysága. Ez utóbbi az azonos körülmények között lefolytatott mérések esetén utal a térhálósított rendszer rugalmasságára.



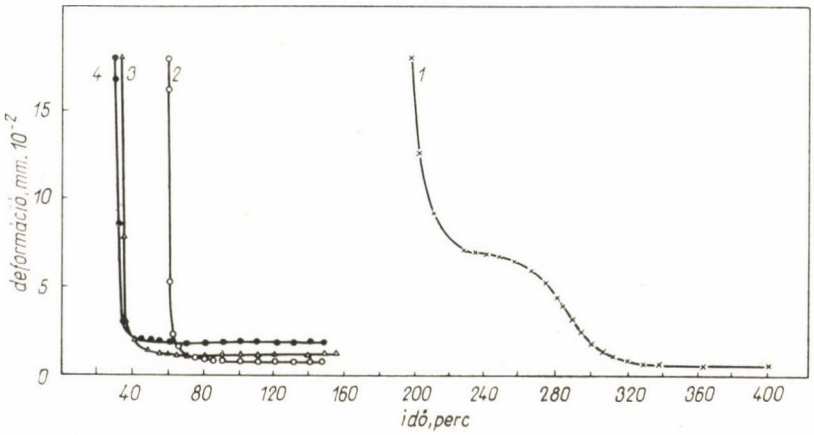
6. ábra. Különböző diglicidiléterek DETA-nal képezett rendszerének deformáció-változása a térhálósítás befejező szakaszában. (Térhálósítás: 40°).
1. — DG; 2. — EDG; 3. — PD 4 G;. — HDG; 5. — DDG

A 6. ábrán ilyen deformációgörbéket láthatunk, amelyek az egyes diglicidiléterek azonos körülmények között lefolytatott térhálósodásának befejező szakaszát szemléltetik. Ha ezeknek a görbéknek alapján megállapítjuk a térhálósodási folyamatok végét és ezeket az időket a diglicidiléterekre nézve értékeljük, akkor ugyanazt az aktivitási sorrendet kapjuk, mint a korábbiakban. Legrövidebb időtartam adódik a diglicidiléter esetében, sorrendben következő a dián-diglicidiléter stb. és leghosszabb a hexametilénglikol-diglicidiléternél.

A 6. ábrából az is látható, hogy a legkisebb reverzibilis deformációja a diglicidiléter és a dián-diglicidiléter megszilárdult termékének van, a sor másik három tagjának reverzibilis deformációja jóval nagyobb; ez azt jelenti, hogy a hosszabb alifás láncú diglicidiléterek rugalmasabb szerkezeteket eredményeznek, ahogyan azt várni is lehet.

Érdekes megemlíteni, hogy vizsgálataink során néhány esetben olyan görbéket is kaptunk, amelyeknek alakja eltért a 6. ábrán feltüntetett görbékétől.

A 7. ábrán a 20°-on felvett görbe lépcsőzetességet mutat, ami azt jelenti, hogy a rendszer megszilárdulása közben átmeneti ideig kaucsukrugalmas állapotban marad. A befejező szakasznak ilyen lépcsőzetessége infravörös spektroszkópiával nem volt kimutatható. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a térhálósodási folyamat befejező szakaszában, amikor a maradék epoxicsoport-tartalom már csak 1—2%, akkor az infravörös spektroszkóp érzékenysége már nem elegendő a folyamat finomságának kimutatására. Ezzel magyarázzuk azt is, hogy infravörös spektroszkópia alapján, az esetek nagyobb részében, rövidebb térhálósodási időket mértünk, mint deformációs görbékkel.



7. *ábra.* DG—EDA rendszereinek deformáció-változása a térhálósítás befejező szakaszában, különböző hőmérsékleteken.
1. — 20°; 2. — 30°; 3. — 35°; 4. — 40°

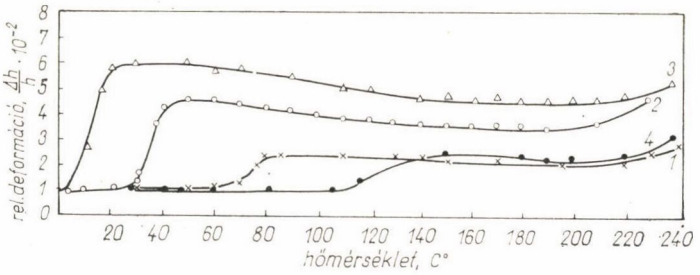
A térhálósított rendszereket megvizsgáltuk termomechanikai viselkedés és termikus stabilitás szempontjából.

Vizsgálatainkból megállapítható, hogy a kiindulási anyagok szerkezete jelentősen befolyásolja a strukturálódott termék termomechanikai tulajdonságait. Ez a megállapítás azonban elsősorban a diglicidiléter-komponensre vonatkozik, mert a kísérleteinknél alkalmazott aminkomponensek hatása alárendeltebbnek bizonyult.

A diglicidiléter-komponens vonatkozásában jelentős különbségek mutatkoznak egyrészt az aromás, illetve alifás jelleg között, másrészt az alifás szerkezetűek egymás közötti összehasonlításában a szénlánc hosszától függően. Az alifás diglicidiléter alapú rendszereknél az üvegesedési hőmérséklet (*Tg*) értéke jóval alacsonyabb, mint a dián-diglicidiléter alapúak esetében. Az alifás szerkezetű rendszereknél ez az érték 3°—76°, az aromás szerekezetűeknél 71°—115°. Az alifás alapú rendszerek egymás közötti összehasonlításánál az látszik, hogy rövidebb szénlánchoz nagyobb *Tg* értékek tartoznak és megfordítva. Ezeket az összefüggéseket jól mutatja a 8. ábra, amelyen feltüntettük

különböző alifás és aromás szerkezetű diglicidiléthereknek, azonos körülmények között történő térhálósítása után felvett termomechanikai görbéit. Az üvegesedési hőmérsékletek és a kaucsukrugalmas amplitúdó alapján látszik, hogy az alifás diglicidiléterek rugalmasabb szerkezetet eredményeznek, mint az aromás alapúak, és ez annál fokozottabb, minél hosszabb az alifás lánc.

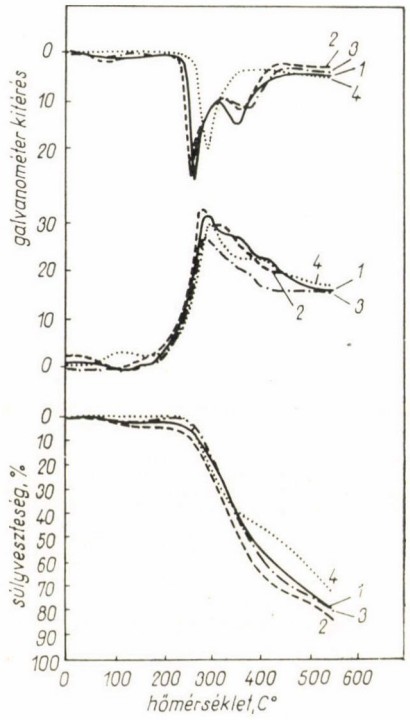
A térhálósított termékeket derivatográfiás vizsgálatnak is alávetettük. A levegőáramban végzett vizsgálatoknál a termikus destrukció és az oxidáció folyamata paralel folyik, és ez jól modellezi a gyakorlati alkalmazásoknál fellépő hőigénybevétel körülményeit. A kapott derivatogramok általános jellege valamennyi minta esetében közel azonos volt, és azzal jellemezhető, hogy adott körülmények között a bomlás általában 200° felett kezdődik és 250°—350° között nagyrészt lezajlik.



8. ábra. Különböző térhálósított diglicidiléterek termomechanikai görbéi. (Térhálósítás: DETA, 30°). 1. — DG; 2. — EDG; 3. — HDG; 4. — DDG

Ha a kapott derivatogramokat részletesen elemezzük, akkor azt tapasztalhatjuk, hogy az alifás és aromás szerkezetű strukturált termékek között a termikus stabilitás vonatkozásában is különbségek észlelhetők. A 9. ábra a vizsgált, azonos körülmények között térhálósított diglicidiléterek derivatogramját mutatja a hőmérséklet függvényében. A 9. ábrán jól látható, hogy a dián-diglicidiléter bomlási hőmérséklete és a bomlás maximális sebességének hőmérséklete nagyobb, mint az alifás termékeké, a bomlással járó súlyveszteség viszont kisebb. — Az ábrán bemutatott görbék olyan mintákkal készültek, amelyeket hexametilén-diaminnal 30°-on térhálósítottunk és 14 napi állás után vizsgáltunk. Ebben az esetben — ahogy az ábrából látható — az alifás termékek bomlási hőmérséklete 249°, az aromásoké 260°. A bomlás maximális sebességének megfelelő hőmérséklet alifások esetében 252°—254°, az aromás minta esetében 285°. A súlyveszteség etilénglikol-diglicidiléter esetében 85%, hexametilénglikol-diglicidiléter esetében 81%, diglicidiléter esetében 80%, a dián-diglicidiléter esetében 73%. Érdekes megemlíteni, hogy a DTG görbék csúcsainak száma szerint az alifás diglicidiléthereknél a bomlás két vagy három lépésben megy végbe, a dián-diglicidiléter bomlása pedig egy lépésben történik.

A DTA görbék értékelése igen nehéz; a levegőáramban végzett vizsgálatoknál jelentkező égéshő oly nagy, hogy elfedi a többi hőeffektust. Lényeges azonban megjegyezni azt a megfigyelésünket, amely az ábrán is jól látható, hogy — eltérően az alifás diglicidiléterek DTA görbéitől — az aromás diglicidiléter DTA görbéjén 100° és 105° közötti hőmérsékletnél egy kisebb mértékű exoterm hatás jelentkezik. Ennek az értelmezésére az alábbiakban még visszatérünk.



9. ábra. Különböző térhálósított diglicidiléterek derivatogramjai. (Térhálósítás: HMDA, 30°)
1 .— DG; 2. — EDG; 3. — HDG; 4. — DDG

Azok a következtetések, amelyeket a 8. és 9. ábrán bemutatott esetekből levontunk, más körülmények között térhálósított minták esetében is fennállnak. Termikus vizsgálataink jellemző számértékeit összefoglalóan a IV. táblázat tartalmazza, amelyből egyértelműen kitűnik, hogy az alifás diglicidiléterek hőállósága mind mechanikai, mind kémiai értelemben kisebb, mint az aromás szerkezetűeké.

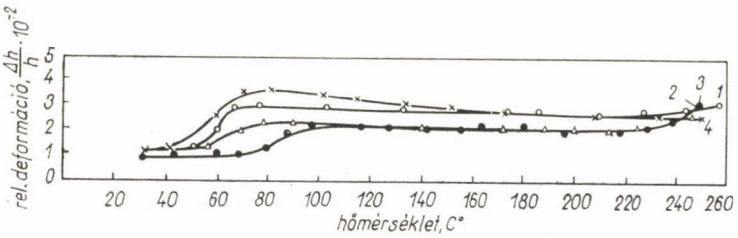
A termikus vizsgálatokat értékeltük az aminok szempontjából is. A derivatográffal végzett vizsgálatoknál gyakorlatilag nem észleltünk különbségeket az aminok szerkezetétől függően, és így azt állapíthatjuk meg, hogy a mi kísérleteinkben szereplő aminvegyületek szerkezete közötti különbségek a termikus

stabilitásban nem jelentkeznek. A termomechanikai vizsgálatoknál kimutatható volt, hogy az aminoknak van bizonyos mérvű hatása a termékek üvegesedési hőmérsékletének, ill. elasztikus tulajdonságainak kialakításában.

IV. táblázat

A diglicidiléter szerkezete	Üvegesedési hőmérséklet C°	Bomlási hőmérséklet C°	Maximális bomlási sebesség hőmérséklete C°	Súlyveszteség %
aromás	71—115	250—270	267 -300	66—73
alifás	3—76	225—250	250—275	78—89

A 10. ábrán láthatók például a diglicidiléternek különböző aminokkal térhálósított termékei esetében felvett termomechanikai görbék. Ezek a görbék azt mutatják, hogy *Tg* hexametilén-diamin esetében 45°, etilén-diamin esetében 52°, dietilén-triamin esetében 56°, és trietilén-tetramin esetében 76°. Ebből a sorrendiségből arra a következtetésre lehetne jutni, hogy a strukturált rendszer elasztikussága egyfelől az aminok lánchosszának csökkenésével, másfelől a szekunder amincsoport tartalom növekedésével csökkenő tendenciát mutat.



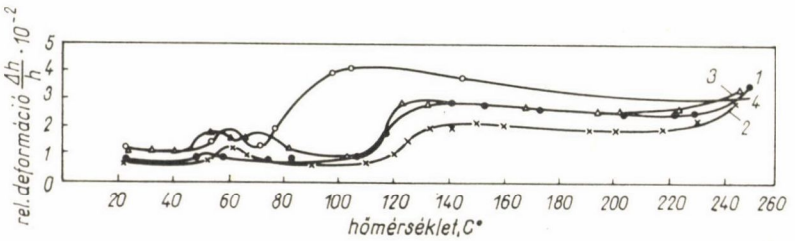
10. ábra. Különböző aminokkal térhálósított DG termomechanikai görbéi. (Térhálósítás: 30°). 1. — EDA; 2. — DETA; 3. — TETA; 4. — HMDA

Ez a sorrendiség azonban nem minden esetben jelentkezett következetesen. A 11. ábra például ugyanilyen körülmények között térhálósított rendszerek termomechanikai görbéit mutatja dián-diglicidiléter esetében és ott azt látjuk, hogy az etilén-diamin, dietilén-triamin és trietilén-tetramin termékeinél a *Tg* értékek igen közel esnek egymáshoz (110°—114°) és csak hosszú alifás láncú hexametilén-diamin terméke különbözik rugalmasság tekintetében a többeiktől.

E jelenség okát azzal magyarázzuk, hogy az etilén-diamin, dietilén-triamin és trietilén-tetramin által létrehozott térháló csomópontjai közti szegmens mérete azonos, és hajlékonyságukban is csak minimális különbség van. A viszonylag egyszerűbb molekulájú diglicidiléter esetében, ezek az árnyalati különbségek is jelentkezni tudnak. A viszonylag bonyolultabb molekulájú dián-diglicidiléternél azonban a termomechanikai tulajdonságok kialakításá-

ban az éter-komponens hatása dominál és elfedi az említett, viszonylag kicsiny különbségeket, így csak a sokkal hosszabb alifás láncú hexametilén-diamin tud elasztifikáló hatást kifejteni.

A termomechanikai görbék értékelésénél általában figyelembe kell venni azt, hogy a térhálósított rendszerek tulajdonságainak kialakításában igen sok tényező szerepel. Ebben a komplex hatásban két fő tényezőt ki kell azonban emelni: a térhálósodás fokát és a szegmensek molekulaszerkezetét. Érdekes rámutatni például arra, hogy a 2. ábra szerint a hexametilénglikol-diglicidiléter és a dián-diglicidiléter azonos körülmények között, közel azonos epoxicsoport konverzió mellett (80%) térhálósodik. Ennek alapján feltételezhető, hogy a



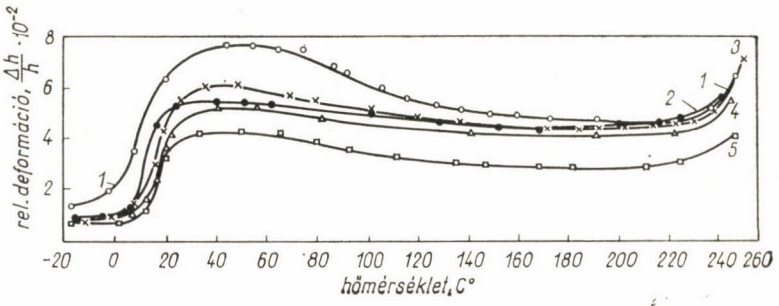
11. ábra. Térhálósított DDG görbéi. (Térhálósítás: 30°).
1. — EDA; 2. — DETA; 3. — TETA; 4. — HMDA

térhálósodás foka közel azonos. Ugyanakkor a 8. ábránláttuk a két diglicidiléter termomechanikai tulajdonságaiban jelentkező különbséget, és minthogy a térhálósodás foka feltehetően azonos, ezért ezt a különbséget a csomópontsűrűséggel és a szegmensek szerkezeti különbözőségével magyarázzuk. Olyan esetben viszont, mint amit pl. a 12. ábra illusztrál — ahol szerkezeti azonosság áll fenn és a termomechanikai tulajdonságok az utókezeléstől függően változnak — ez a változás nyilvánvalóan a térhálósodás különböző mértékére vezethető vissza.

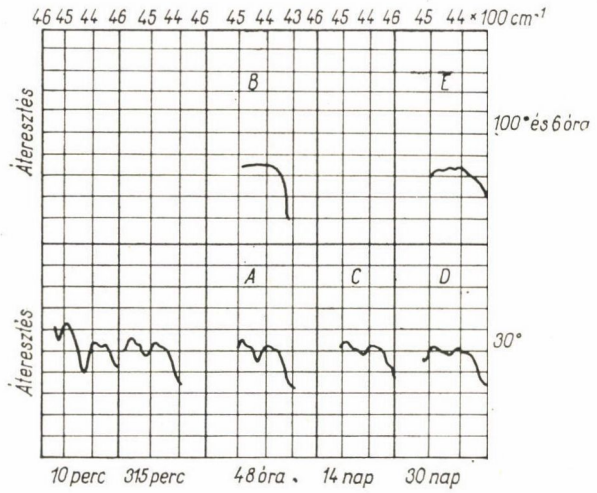
A termomechanikai görbék elemzése útján még további következtetések is levonhatók. A legtöbb esetben az 50°—60° alatt történő térhálósítás mellett nem képződnek véglegesen kialakult, megállapodott szerkezetek. A termomechanikai görbék azt mutatják, hogy a 60°—100° közötti hőmérsékleti intervallumban utótérhálósodás megy végbe. Ez a hőmérsékleti intervallum az alifás alapú minták esetében a *Tg* érték fölé esik és a kaucsukrugalmas deformáció mértékének a hőmérséklet emelésével együttjáró fokozatos csökkenésében jelentkezik (lásd: 12. ábra). A dián-diglicidiléter alapú minták esetében viszont ez a hőmérsékleti intervallum a *Tg* értékek alá esik és a termomechanikai görbének egy kisebb csúcsában jelentkezik (lásd: 11. ábra). A hexametilénglikol-diglicidiléter esetében az utótérhálósodási folyamat lassan, vontatottan megy végbe, a dián-diglicidiléter esetében ellenben gyorsan zajlik le, és a deformálódás amplitúdója mintegy 15°—20° hőmérsékleti intervallumra korlátozódik.

Ha feltételezzük, hogy az utótérhálósodás a maradék epoxicsoportok utólagos reakcióbalépése által megy végbe, akkor az említett különbség összhangban áll a korábban megállapított aktivitással.

Jogos az a feltételezés, hogy az utótérhálósodási folyamatok, legalábbis részben, a maradék epoxicsoportok reakciója alapján mennek végbe. A 13.



12. ábra. Térhálósított HDG termomechanikai görbéi. (Térhálósítás: DETA, 30°, utókezelés-sel). 1., 3., 4. — 48^h., 336^h., ill. 720^h.; állás szobahőmérsékleten. 2., 5. — 48^h., ill. 720^h után 100°C-on hőkezelés

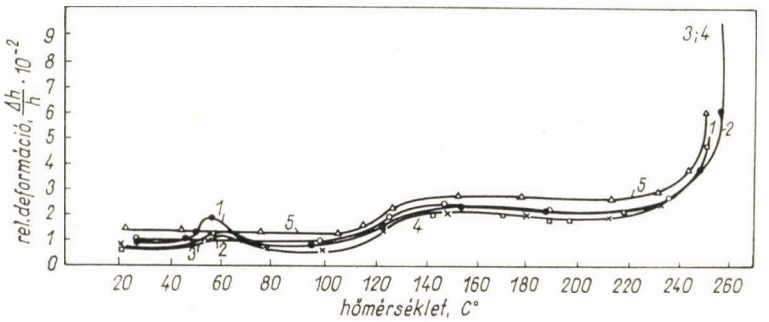


13. ábra. Az epoxicsoport infravörös abszorpciójának változása az utókezelés függvényében

ábra mutatja pl. az epoxicsoport-tartalom változását utókezelés hatására, infravörös spektroszkópiával ellenőrizve. Az ábrából kitűnik, hogy az utókezelés hatékonyságától függően csökken ugyan a maradék epoxicsoport-tartalom, de teljesen csak a hőkezelés hatására tűnik el.

A maradék epoxicsoportok reakcióját természetesen exoterm hőhatás kíséri. Ez azonban csak a dián-diglicidiléterek DTA görbéin észlelhető, amikor az utóreakció viszonylag kicsiny felszabaduló hőmennyisége rövid időre, szűk

hőmérsékleti intervallumra koncentrálódik. Ez magyarázza azt a korábban már említett DTA csúcsot, amely a dián-diglicidiléterek derivatogramján 100° körül jelentkezik. A 14. ábra olyan téhálósított dián-diglicidiléterek termomechanikai görbéit mutatja, amelyeknek egyik része utókezelt, a másik része nem. A DTA görbén jelentkező csúcs alappontjának hőmérséklete megegyezik azzal a hőmérséklettel, amelynél a termomechanikai görbe kis csúcsa — azaz a rugalmas deformáció — az utótérhálósodás következtében csökkenni kezd.



14. ábra. Térhálósított DDG termomechanikai görbéi. (Térhálósítás: DETA, 30°, utókezelés sel.) 1., 3., 4. — 48^h., 336^h., ill. 720^h állás szobahőmérsékleten. 2., 5. — 48^h., ill. 720^h után 100°-on hőkezelés

A 14. ábrán látható, hogy azoknál a mintáknál, amelyek utólagos hőkezelés alatt álltak, a szóban forgó „elő-deformáció" nem jelentkezik. Ugyanígy hiányzik a DTA görbének is az említett kis exoterm csúcsa hőkezelt minták esetében.

A fentiekben ismertetett kísérleti anyag is azt bizonyítja, hogy az epoxivegyületek térhálósodásának mechanizmusa ma még korántsem mondható tisztázott kérdésnek. Azok az irodalomból ismeretes mechanizmus sémák, amelyek a különböző funkcióscsoportok közötti kémiai reakciókat írják le, kielégítőek a térhálósodási folyamat kezdeti időszakában meginduló elemi folyamatok jellemzésére. A térhálósodás egésze azonban az elemi folyamatoknak igen bonyolult komplexuma, és tanulmányozásukat különösen nehézzé teszi az a körülmény, hogy folyékony állapotból szilárd állapotba átalakuló közegben mennek végbe.

Éppen ezért ma még egy sor igen fontos kérdés maradt tisztázatlanul, mint pl. a konkurráló folyamatok kinetikájának egymáshoz való viszonya (láncnövekedés-térhálósodás, primer-szekunder amincsoportok reakciója, stb.), a kialakuló tercier aminok és hidrogénkötések szerepe a térháló kialakításában, a csomópontsűrűség meghatározása, vagy olyan lényeges kérdés, mint a megszilárdulást követő utólagos folyamatok, amelyeknek fontosságára éppen a jelen munka is ráirányítja a figyelmet. Mindebből következik, hogy az epoxigyanták térhálósodási folyamatának vizsgálata további kutatómunkát tesz szükségessé.

Befejezésül köszönetet mondok M. Sz. AKUTYIN egyetemi tanárnak (Mengyelejev Kémiai Technológiai Intézet, Moszkva) és DR. HARDY GYULA egyetemi tanárnak, a Műanyagipari Kutató Intézet igazgatójának, azért a figyelemért, amellyel munkánkat kezdettől fogva végigkísérték, és értékes tanácsaikért, amellyel azt segítették. Köszönetemet fejezem ki továbbá SZTANKAI GIZELLA, VASVÁR JÁNOS és KLING FERENC tudományos munkatársaknak, akik a kísérleti munkában odaadóan vettek részt.

ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgáltuk különböző alifás diglicidiléterek és a dián-diglicidiléter térhálósodási folyamatát. Megállapítottuk, hogy a kezdetben öngyorsuló folyamat az epoxicsoportok 60—70%-ának átalakulása után lelassul. A reakcióképesség alifás diglicidilétereknél a lánchossz növekedésével csökken. A maximális reakciósebesség a 25—50%-os epoxicsoport-konverziónál jelentkezik, ez egybeesik a gélképződés megindulásával. A dián-diglicidiléter reakcióképessége a folyamat kezdeti szakaszán igen nagy, a konverzió mértéke azonban kisebb az alifás diepoxidokénál; ezt feltehetően az aromás gyűrű szterikus gátlása magyarázza. A térhálósítás bruttó aktiválási energiája 12—17 kcal/mól. A dián-diglicidiléter térhálósított termékei kevésbé rugalmasak, de hőállóbbak, mint az alifás alapú termékek. Kimutattuk, hogy a térháló teljes kialakulásához utólagos temperálás szükséges, a térhálósodás a maradék epoxicsoportok reakcióbalépése útján megy végbe.

IRODALOM

1. PARKER, R. E.; ISAACS, N. S.: Chemical Reviews **59,** 729 (1959)
2. BRUCKNER GY.: Szerves Kémia, II. k. Budapest, 1954. Tankönyvkiadó, p. 171
3. FODOR G.: Szerves Kémia, I. k. Budapest, 1960. Tankönyvkiadó, p. 571
4. CSICSIBABIN, A. E.: Osznovnie nacsala organicseszkoj himii. II. k. Moszkva, 1958, GHI p. 509
5. LEE, H.; NEVILLE, K.: SPE Journal **16,** 315 (1960)
6. SHECHTER, L.; WYNSTRA, I.: Ind. and Eng. Chem. **48,** 86 (1955)
7. SHECHTER, L., WYNSTRA, I., KURKJY, R. P.: Ind. and Eng. Chem **48,** 94 (1955)
8. FISCH, W., HOFMANN, W.: J. Polymer Sci. **12,** 497 (1954)
9. NARRACOTT, E. S.: Brit. Plastics **26,** 120 (1953)
10. SWAIN, C. G.: J. Am. Chem. Soc. **70,** 1119 (1948)
11. O'NEIL-COHL: Himicseszkoje i szpektroszkopicseszkoje isszledoványije reakcii epokszidnüh szmol na poverhnoszti pokrütij. Doklád na szimpoziume po epokszidnüm szmolám v Londone v aprele 1956.
12. SZUVOROVSZKAJA, N. A.: Him. Nauka **4,** 303 (1959)
13. LEE, H.; NEVILLE, K.: Epoxy Resins. London, 1957. Mc Graw-Hill Book Company, Inc. p. 41
14. DANNENBERG, H.; HARP, W. R.: Anal, Chem. **28,** 86 (1956)
15. DANNENBERG, H.: SPE Journal **15,** 875 (1959)
16. DANNENBERG, H.: SPE Journal **3,** 1 (1963)
17. LISSNER, O.: Farbe und Lack **1,** 14 (1960)
18. PIROZSNAJA, L. N.: Plaszt. Masszü **6,** 56 (1961)
19. MORIMOTO, K.; NAKANO, A.; INAMI, A.: Kogyo Kagaku Zasski **67,** 848 (1964).
20. NEPOMNJASCSIJ, A. N.; BABUSKIN, A. A.; BLAGONRAVOVA A. A.; GAVRILINA, Sz. A.: Zs. Fizicseszkoj Himii **38,** 2462 (1964)
21. HARROD, J. F.: J. Polymer Sci. Part A. **1,** 385 (1963)
22. KOVARSZKAJA, B. M.; GOLUBENKOVA, L. I.; AKUTYIN, M. Sz.; SZLONYIMSZKIJ, G. L.: Koll. Zsurn. **18,** 697 (1956)
23. GOLUBENKOVA, L. I.; KOVARSZKAJA, B. M.; AKUTYIN, M. Sz.; SZLONYIMSZKIJ, G. L.: Koll. Zsurn. **20,** 34 (1958)
24. GOLUBENKOVA, L. I.; KOVARSZKAJA, B. M.; LEVANTOVSZKAJA, I. I.: AKUTYIN, M. Sz.: Vüszokomol. Szoegy. **1,** 103 (1959)
25. GOLUBENKOVA, L. I.; KOVARSZKAJA, B. M.; AKUTYIN M. Sz.: Vüszokomol. Szoegy. **1,** 109 (1959)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 57—76

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

OLEFINEK MEGTISZTÍTÁSA ACETILÉN- ÉS DIÉNSZENNYEZÉSEKTŐL I.

KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉS

WINKLER GÁBOR, SIKLÓS PÁL, a kémiai tudományok kandidátusa és SÜTŐ JÓZSEF

(Tiszai Vegyi Kombinát, Tiszaszederkény, és Budapesti Műszaki Egyetem, Kémiai Technológia Tanszék)

Érkezett 1967. április 5-én

Az olefineket ipari méretekben az egész világon cseppfolyós, illetve gázhalmazállapotú szénhidrogének pirolízisével állítják elő.

A pirolízis eredményeképpen kapott gázelegy (az ún. pirogáz) összetétele széles határok között változhat a nyersanyag és a pirolízis paramétereinek függvényében. Közös jellemzője minden pirogáznak, hogy a paraffinok és olefinek mellett szén-monoxidot, szén-dioxidot, kén-hidrogént tartalmazhat. Jellemző pirogáz összetételt mutat az I. táblázat. A továbbfeldolgozáshoz az egyes olefinekre általában a többi szénhidrogéntől elkülönítve, tiszta állapotban van szükség. Az elválasztás leggyakrabban alacsony hőmérsékleten, nyomás alatt végzett frakcionált lepárlással történik.

E műveletek vázlatos felsorolása az 5. ábrán (63. oldal) látható. Egy modern gázszétválasztó üzem részletesebb folyamatábráját az acetonos abszorpcióval foglalkozó következő közleményünkben ismertetjük.

Az olefinek rektifikálásakor a diének, valamint a hármas kötésű szennyezések egy része az olefin frakcióban marad. Ugyanakkor az olefinek további

I. táblázat

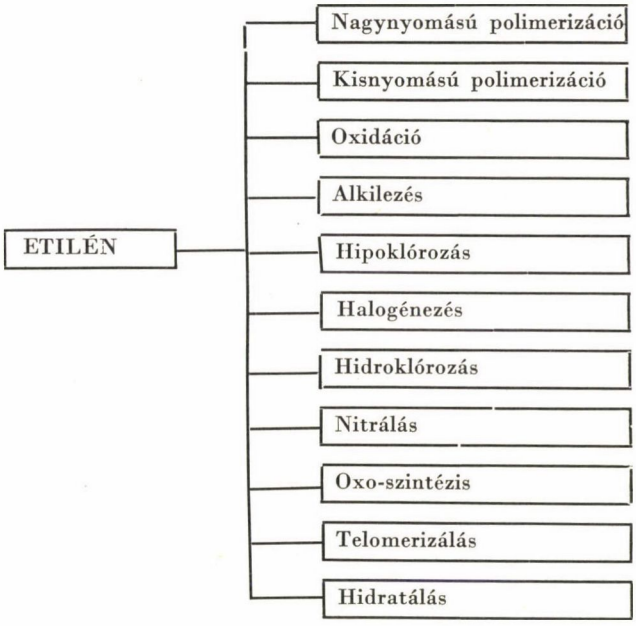
75—145° forrásponthatárú paraffin-naftén bázisú benzin nagyhőmérsékletű vízgőzös pirolízisének termékei (20°-on vízgőzzel telítve)

Komponens	tf%
H_2	14—20
CH_4	28—44
C_2H_6	4—6
C_2H_4	22—32
C_2H_2	0,1—0,5
C_3H_8	0,25—0,35
C_3H_6	4,9—7,3
C_3H_4	0,07—0,14
C_4H_{10}	0,45—1,05
C_4H_8	0,95—2,15
C_4H_6	1,05—2,3
C_5 és magasabb	2,4—3,6

feldolgozása szempontjából feltétlenül szükséges e szennyezések eltávolítása. Ennek alátámasztására vizsgáljuk meg a két legnagyobb mennyiségben gyártott olefin, az etilén és a propilén feldolgozási irányait és az egyes feldolgozási technológiák igényeit az olefinfrakció tisztaságával szemben.

1. Az etilénfeldolgozás főbb irányai, minőségi követelmények

Az etilén feldolgozási irányait az 1. ábra mutatja. A különböző lehetőségeken belül az etilénfelhasználás megoszlása országonként igen különböző.



1. ábra. Az etilénfeldolgozás főbb irányai

A Szovjetunióban pl. az etilént elsősorban etanolon keresztül butadiénné dolgozzák fel, bár az etanol részaránya a petrolkémia fejlődésével párhuzamosan jelentősen csökken, ezt mutatja a II. táblázat is [1].

II. táblázat

Etilén felhasználásának megoszlása a Szovjetunióban

Előállított termékek	%-os részesedés	
	1959	1965
Etanol	78,0	40,2
Sztirol, polietilén	3,6	24,2
Etil-klorid	1,8	2,0
Diklór-etán	7,3	2,8
Egyéb (elsősorban etilén-oxid)	9,3	30,8

Az Egyesült Államokban etilén-oxid (29%) mellett a másik fő termék a polietilén (27%) és az etanol (20%) [2], további 12% megy klórozásra [4].

Franciaországban és Olaszországban az 50-es évek végéig a polietilén, az NSZK-ban pedig az etilén-oxid volt a főtermék. A legutóbbi években ezzel szemben egész Nyugat-Európában a klórozás (vinil-klorid gyártása diklóretánon keresztül) kezd előtérbe lépni [3].

Az etilén tisztaságára vonatkozó követelmények a polimerizációnál a legszigorúbbak, az acetilénszármazékok és konjugált kettőskötésű vegyületek mennyisége együttesen nem haladhatja meg a 0,001 tf%-ot (10 tf p.p.m.-et).

A direkt oxidációnál igen fontos, hogy az olefinfrakció ne tartalmazzon reakcióképes szénhidrogén szennyeződéseket, amelyek kellemetlen melléktermékeket adnak. Ezért az acetiléntartalomnak itt is 0,001 tf%-nál kisebbnek kell lennie.

Ha az etilént hipoklórossavval oxidálják etilén-klórhidrinen keresztül etilén-oxiddá, akkor nemcsak tiszta etilénből lehet kiindulni, hanem olyan gáz is felhasználható, amely csak 10 tf% etilént tartalmaz, sőt az utóbbi időben számos sikeres kísérletet tettek 2 tf%-nál kisebb etilénkoncentrációjú kokszgáz hipoklórozására is. E reakcióknál ugyancsak fontos követelmény azonban az acetilének és diolefinek eltávolítása, mert ezek itt is káros mellékreakciókra vezetnek.

Az etilén halogénezését nagy szelektivitású katalizátorokkal végzik, így nyersanyagként pirogáz, sőt kokszgáz is megfelel, az acetilént és származékait azonban ebben az esetben is feltétlenül el kell távolítani, mert a nehézfém-katalizátorokkal robbanásveszélyes komplexet képeznek.

Az oxo-szintézis nem igényel koncentrált olefint, a nagy nyomáson végrehajtott reakció miatt azonban az acetiléntartalomnak 0,01 tf%-nál kisebbnek kell lennie.

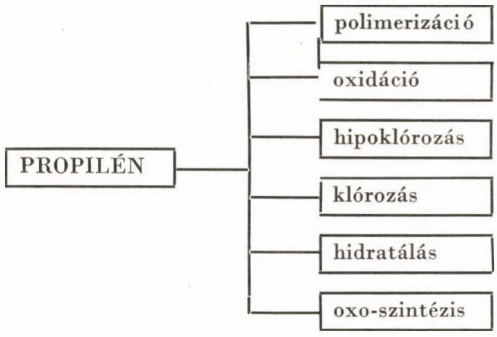
A kénsavas hidratálás nem igényes a nyersanyaggal szemben, de a korszerű direkt hidratáció nyersanyagának összes egyéb olefintartalma legfeljebb 0,1 tf% lehet, ezen belül az acetilének és diének mennyisége nem haladhatja meg a 0,002 tf%-ot (20 p.p.m.)

Hasonlóan nagy koncentrációjú tiszta etilént igényel a telomerizáció és alkilezés is.

2. A propilén-feldolgozás fontosabb irányai, minőségi követelmények

A propilén feldolgozására a 2. ábrán látható fontosabb ipari eljárások használatosak.

A Szovjetunióban jelenleg a propilént elsősorban fenol, aceton, izopropanol és metil-sztirol előállítására használják fel. A jelenlegi 5 éves terv végére a propilén-felhasználás megoszlása a III. táblázat adatai szerint fog alakulni [5].



2. ábra. A propilénfeldolgozás főbb irányai

A propilén feldolgozása az etilénhez hasonlóan acetilénszármazékoktól mentes nyersanyagot igényel, azzal a különbséggel, hogy itt az oxidációnál és a klórozásnál a kisebb nyomás, illetve hőmérséklet miatt kevésbé szigorúak az előírások. Még ezekben az esetekben sem haladhatja meg azonban az összes acetilén- és diénszennyeződés mennyisége a 0,01 tf%-ot (100 p.p.m.-et).

III. táblázat

A propilén felhasználásának 1970-re tervezett megoszlása a Szovjetunióban

Előállított termékek	%-os részesedés
Aceton (kumolon keresztül)	36,3
Izopropanol	8,6
Butanolok (oxo-szintézis)	26,3
Polipropilén	12,9
Glicerin	12,8
Egyéb	3,1

A Szovjetunió Össz-Szövetségi Szabványügyi Hivatala az 1962-ben Leningrádban tartott petrolkémiai konferencián javasolta, hogy az olefinekből előállított termékek szabványosításával kapcsolatban rögzítsék a nyersanyagként felhasználható etilén, illetve propilén tisztaságát. Ezen belül mindkét olefin acetilén- és diénszennyezés tartalmát 0,002 tf%-ban (20 p.p.m.) javasolták maximálni [16].

3. Az eltávolítandó szennyezések

A monoolefinek mellől feltétlenül eltávolítandó acetilén-, illetve diénszennyezéseket a IV. táblázat tartalmazza.

E vegyületek mindig keletkeznek a pirolízis során. A pirogázban levő acetilén mennyisége 0,3—10 tf%, a metil-acetiléné 0,1—1 tf%, a propadiéné 0,05—1 tf%, a butadiéné pedig 0,7—5 tf% között változhat. A nagyobb szén-

atomszámú hármas kötésű vegyületek keletkezésük után rögtön elbomlanak, bár egyes szerzők szerint a pirogázban nyomokban marad vinil-acetilén és ciklopentadién is [14]. Ez utóbbiak azonban, ha nem is bomlanak el, javarészt a pirokondenzátumba mennek át [15].

IV. táblázat

Hármas kötésű és dién-szénhidrogének (C_2—C_5) forrpontja és normál képződési szabad entalpiája

Megnevezés	Összképlet	Forráspont C°; 760 torr	Képződési szabad entalpia cal/mól	Irodalom
Acetilén	C_2H_2	—83,6	50 000	6,9
Metil-acetilén	C_3H_4	—23,23	46 313	7,9
Propadién (allén)	C_3H_4	—34,32	48 370	8,9
1,3-Butadién (divinil)	C_4H_6	— 4,47	36 010	9,13
1,2-Butadién	C_4H_6	+10,84	47 430	9,10
Butenin (vinil-acetilén)	C_4H_4	+ 5,0	—	11
1,3-Butadiin (diacetilén)	C_4H_2	+10,3	—	12
1,2-Pentadién	C_5H_8	+44,86	49 100	9
1,cisz-3-Pentadién	C_5H_8	+44,07	35 920	9
1,transz-3-Pentadién	C_5H_8	+42,03	34 580	9
1,4-Pentadién	C_5H_8	+25,97	40 900	9
2,3-Pentadién	C_5H_8	+48,26	47 910	9
Izoprén	C_5H_8	+34,07	34 850	9
1-Pentin	C_5H_8	+40,23	50 160	9
2-Pentin	C_5H_8	+56,12	46 410	9
3-Metil-1-butin	C_5H_8	+29	49 120	9
transz-3-Pentén-1-in	C_5H_6	+52	—	9

V. táblázat

C_2 és C_3 szénhidrogének forráspontjai

Megnevezés	Forráspont C°; 760 torr
Etilén	—103,9
Etán	— 88,3
Acetilén	— 83,6
Propilén	— 47,7
Propán	— 42,1
Propadién	— 34,32
Metil-acetilén	— 23,23

Forráspont és relatív illékonyság tekintetében a hármas kötésű vegyületek igen közel állnak az azonos szénatomszámú olefinekhez, amint azt a 3. ábra, illetve V. táblázat szemléltetően mutatja. Így a forráspont alapján való szétválasztás nehézségekbe ütközik. További nehézséget okoz az a körülmény, hogy az acetilén és származékai az azonos szénatomszámú magasabb telített-

ségű szénhidrogénekkel azeotrópot képeznek. Ezek tulajdonságait a 4. ábra és a VI. táblázat mutatja.

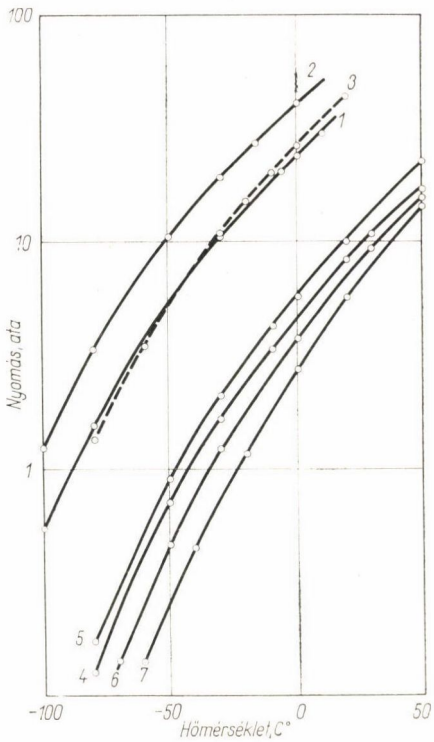
VI. táblázat

Azeotróp elegyek adatai

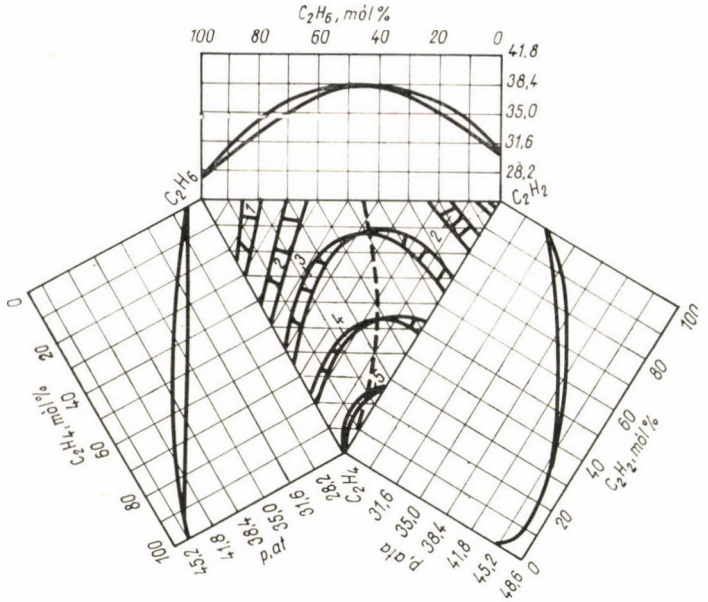
Azeotrop elegy megnevezése	Az elegy forráspontja C°; 760 torr	Az elegy alkintartalma, s%
	minimális forráspontu azeotrop	
Acetilén—etilén	—94,5	40,7
Acetilén—etán	—60,1	14,3
Metil-acetilén—propán		

Mindezek figyelembevételével külön kell gondoskodni az acetilénszennyezések eltávolításáról. Erre a következő eljárások használhatók:

1. Hidrogénezés. 2. Abszorpciós tisztítás



3. ábra. C_2- és C-$_3$szénhidrogének tenzió görbéi
1. etán, 2. etilén, 3. acetilén, 4. propán, 5. propilén, 6. propadién, 7. metil-a cetilén

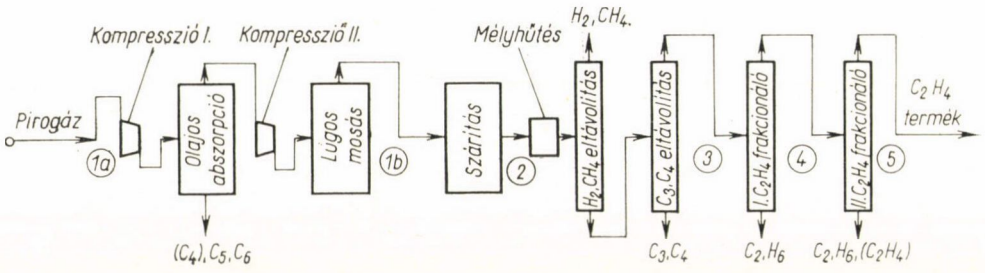


4. ábra. Az etán-acetilén-etilén rendszer gőz-folyadék egyensúlya 4,44°-on. 1. 31,6 ata, 2. 35,0 ata, 3. 38,4 ata, 4. 41,8 ata, 5. 45,2 ata

4. A hidrogénezés ipari megvalósítása

Az acetilén hidrogénezését a gázszétválasztás több műveleti helyén lehet megvalósítani:

1. Szárítás előtt a nyersgázban
   a) komprimálás előtt
   b) a kompresszor tetszés szerinti fokozata után, de feltétlenül az aromások eltávolítása után.
2. Szárítás után, de hűtés előtt a pirogázban.
3. Az első etilén-frakcionáló előtt.
4. A második frakcionáló kolonna nyersanyagában.
5. A nagy tisztaságú termék-etilénben.



5. ábra. A hidrogénezés lehetséges műveleti helyei

A lehetséges helyeket az 5. ábrán látható blokksémán tüntettük fel. Mindegyik megoldásnak vannak bizonyos előnyei és hátrányai.

4.1. Hidrogénezés a C_2-frakció elkülönítése előtt

A szárítók előtti (1. hely az 5. ábrán) acetilén eltávolításnak legnagyobb előnye, hogy a hidrogénezéshez szükséges hidrogént a nyersanyag már eleve tartalmazza. A rendelkezésre álló hidrogén nemcsak az acetilén, hanem az olefinek hidrogénezésére is elegendő, ezért a hidrogénezést olyan körülmények között és olyan katalizátorral kell végezni, amelyek nagy szelektivitást biztosítanak az acetilénkötés hidrogénezésében. A katalizátor szelektivitása az üzemi körülményektől függ. Érdekes jelenség, hogy aránylag kis mennyiségű kénvegyület vagy szén-monoxid növeli a katalizátor szelektivitását. Túlságosan nagy kénkoncentráció azonban a legtöbb katalizátor aktivitását csökkenti és károsan befolyásolja az acetilén eltávolítását. Gőz beadagolása rendszerint növeli a szelektivitást és csökkenti a katalizátornak a polimerképződés következtében fellépő elkokszosodását.

A szárítás és a savanyú gázok eltávolítása előtti acetilén-hidrogénezésnek további előnye, hogy a nyomokban néha jelenlevő erősen telítetlen vegyületek és az oxigén a hidrogénezés során szintén eltávolíthatók. Ha a gáz jelentős mennyiségű kén-hidrogént tartalmaz, a hidrogénezés a lúgos mosás után végzendő, így csökken a katalizátorral érintkezésbe jutó kén mennyisége.

Az acetilénnek az említett helyeken történő eltávolítása azzal a hátránnyal jár, hogy nagymennyiségű gázt kell feldolgozni, ami a reaktor és a hőcserélő berendezések méreteinek megnövekedését okozza, és nagyobb katalizátor-térfogatot igényel, mint a tisztítás későbbi szakaszaiban történő acetilén-eltávolításnál. Ezzel szemben a végtermékben vagy a közbenső frakciókban történő hidrogénezéskor kevesebb acetilént kell hidrogénezni, az acetilén egy része ui. eltávozik az egyéb gázokkal.

A pirogázban végzett hidrogénezés legfontosabb problémája a kellő szelektivitás biztosítása. Ha ui. acetilént etilén jelenlétében hidrogéneznek, akkor párhuzamosan a következő reakciók játszódnak le:

$C_2H_2 + H_2$	=	C_2H_4	−42 810 kcal/kg mól	(1)
$C_2H_2 + 2H_2$	=	C_2H_6	−76 728 kcal/kg mól	(2)
$C_2H_4 + H_2$	=	C_2H_6	−33 918 kcal/kg mól	(3)
$C_2H_2 + yH_2$		nagyobb molekulasúlyú telítetlen olefinek, szilárd polimerek, kátrányok		(4)

Mind a négy reakció erősen exoterm. Az acetilén-homológok megfelelő szénatomszámú olefinek jelenlétében való hidrogénezésére hasonló reakciók írhatók fel.

Úgy kell tehát vezetni a hidrogénezést, hogy kizárólag — illetve lehetőség szerint a többi reakció mellett több nagyságrenddel gyorsabban — az (1)

reakció játszódjék le. Ezt a megfelelő katalizátor kiválasztásával és a hidrogénezés paramétereinek megfelelő megválasztásával érik el.

4.1.1. Katalizátorok

Számos iparilag alkalmazott katalizátorról van tudomásunk, még több laboratóriumi körülmények között végrehajtott katalizátor-vizsgálatról adnak hírt, de a legtöbb esetben a katalizátor pontos összetételét nem ismertetik.

Reitmeier és Flemming [17] például nikkel- és kobalt-molibdát katalizátorokat írnak le, de gyakorlati használatra kobalt-nikkel-króm katalizátort ajánlanak. Dreher [18] ezzel szemben előnyben részesíti a nikkel-molibdátot. Nagy hátrányuk a molibdát-alapú katalizátoroknak, hogy — bár kellő szelektivitást biztosítanak — az acetilén hidrogénezésekor a (4) reakció lép előtérbe, s így az acetilénnek mintegy 50%-a polimerizálódik [14]. A polimerek egy része a katalizátoron marad, amit időnként regenerálással eltávolítanak, egy részüket a gázáram gőz állapotban magával viszi, amely azután az acetilén reaktor utáni hűtőben kondenzál. Hasonló jelenséget tapasztaltak a szovjet VNIINEFTEHIM intézetben nikkel-kovaföld katalizátorral. A katalizátor ipari méretekben való kipróbálásakor 130—150 órai üzem után elkokszosodott [19]. Ezzel szemben más szerzők kielégítő eredményeket kaptak kobalt-molibdát katalizátorokkal [27, 28]. Ez utóbbiak szerint a kobalt-molibdát katalizátorok általában jó szelektivitásúak: az acetilén és származékai 1—2 tf%-ról 0,001—0,002 tf% (10—20 p.p.m.) alá csökkenthetők, miközben az etilénnek kb. 1—3%-a alakul etánná. Gyakorlatilag a propilén és butilén nem hidrogéneződik. Az acetilén hidrogénezésének termékeit kobalt-molibdát katalizátoron 2,8 ata nyomáson és 260°-on a VII. táblázat tünteti fel.

VII. táblázat

Acetilén szelektív hidrogénezése kobalt-molibdát katalizátoron

Komponensek	Mól % a pirogázban	
	hidrogénezés előtt	hidrogénezés után
Metán	35,6	35,6
Etán	2,4	2,9
Etilén	36,7	36,2
Propán	0,5	0,5
Propilén	10,9	10,7
n-Bután	0,6	0,6
Butének	0,5	0,5
Butadién	0,2	0,2
Hidrogén	11,2	9,0
Acetilén	0,8	0,0

Ezeknek a katalizátoroknak az élettartama 1—2 év. Jóllehet aktivitásuk csak kis mértékben csökken, de porlódásuk tapasztalható, ami élettartamukat korlátozza.

Az USA-ban korábban kiterjedten alkalmazták a kobalt-molibdát típusú katalizátorokat [23], ezzel párhuzamosan — elsősorban a DuPont cég üzemeiben, — nikkelvegyületekből álló katalizátor is elterjedt [24].

A szovjet NIISzSz számos, általánosan használt hidrogénező katalizátort próbált ki, többek között az ammóniaszintézis vas-katalizátorát, promótoros vas-katalizátort, kobalt- és alumínium-molibdátot, nagy nikkeltartalmú króm-nikkel kontaktot. Megállapították, hogy valamennyi ipari általános hidrogénező katalizátor alkalmatlan a pirogázban való szelektív hidrogénezésre [20]. Az okot abban látják, hogy a katalizátorban levő aktív komponensek koncentrációja túl nagy. Ennek alapján megfelelően passzivált alumínium-króm-nikkel katalizátort dolgoztak ki, amellyel félüzemi méretekben a VIII. táblázatban látható eredményeket kapták. A nikkel-króm katalizátor használatát nyugati szerzők is ajánlják [21, 22].

VIII. táblázat

Pirogáz hidrogénezése alumínium-króm-nikkel katalizátoron

Térsebesség: 1000 óra^{-1}
H_2-koncentráció: 14,5%

Hőmérséklet, C°	C_2H_2		Olefintartalom csökkenése, %
	hidrogénezés előtt tf%	hidrogénezés után ppm	
133	0,19	1	0,2
133	0,20	1	0,2
130	0,19	1	0,2
128	0,19	1	0,2
110	0,15	1	0,3
107	0,17	1	0,3
120	0,16	2	0,3
120	0,18	3	0,3

A jelek szerint az USA-ban is kiszorítja a molibdát-típusú katalizátorokat a nikkel-króm-kobalt katalizátor [25], amelynek fő előnye a nagy szelektivitás. Egy nikkel-króm katalizátor ipari alkalmazásának eredményeit mutatja a IX. táblázat [26].

IX. táblázat

A pirogáz hidrogénezése nikkel-króm katalizátoron

Komponensek	Mól % a pirogázban	
	hidrogénezés előtt	hidrogénezés után
Butánok és butének	3,46	3,50
Etilén	38,10	39,00
Hidrogén	49,18	49,50
Szén-monoxid	8,00	8,00
Acetilén	1,26	0,00—0,01

A nikkel-kobalt-króm katalizátor sok tekintetben különbözik a molibdát-típusú katalizátoroktól. A gázösszetétel, a hidrogén és etilén parciális nyomása, valamint a kontakt idő tág határok közötti változásának a szelektivitásra gyakorolt hatása aránylag kis hőmérséklet-változtatással kompenzálható. A gáz kéntartalmának aktivitást csökkentő hatása ellensúlyozható a gázbevezetés hőmérsékletének 5—55°-os növelésével, ha a kéntartalom nem nagyobb 0,6—1,2 g/Nm^3-nél. A reaktor belépő és kilépő hőmérséklete közötti különbség 2—4-szer nagyobb, mint a kobalt-molibdát katalizátornál. Ez a jelenség, valamint az, hogy lényegesen kevesebb polimer képződik, arra mutat, hogy a nikkel-kobalt-króm katalizátor elsősorban hidrogénező katalizátor, és a katalizátoron csak minimális polimerizáció megy végbe.

A legutóbbi időben kezdenek elterjedni pirogázban való szelektív hidrogénezés céljára is a nemesfém katalizátorok, amelyeket eddig csak frakcióban való hidrogénezésre használtak. Korábban az volt a felfogás, hogy a nemesfém katalizátorok szelektivitása pirogázban végzett hidrogénezésnél csekély.

Ma azonban már számos üzemben használnak palládium- illetve platinatartalmú katalizátorokat erre a célra. Így pl. a Leuna Werke 7747 jelű palládium-katalizátorával sikerült 140—165° hőmérsékleten, atmoszferikus nyomáson 2500 óra^{-1} térsebességgel pirogázban végzett hidrogénezéssel a 0,4 tf% acetiléntartalmat 0,0005 tf%-ra csökkenteni [14]. A Hoechst gendorfi telepén üzembe helyezett etiléngyárban is pirogázban való hidrogénezést alkalmaznak szilikagélre felvitt palládium-katalizátorral. Az üzemi mérések eredményeit a X. táblázat tartalmazza [29].

X. táblázat

A pirogáz hidrogénezése palládium-katalizátoron

	A belépő gázban tf%	A kilépő gázban tf%
N_2	0,6	0,7
H_2	21,0	15,1
CO	1,8	1,9
CH_4	21,6	23,3
C_2H_6	1,8	2,3
C_2H_4	34,4	40,5
C_2H_2	3,9	—
C_3H_8	0,1	0,1
C_3H_6	6,8	8,3
C_3H_4 metil-acetilén	0,9	—
C_3H_4 allén	0,2	0,1
C_4H_{10}	nyomok	nyomok
C_4H_8	1,6	3,3
C_4H_6 (butadién)	1,3	nyomok
C_5 és magasabb	4,0	4,4

4.1.2. A pirogázban való hidrogénezés paraméterei

A szükséges szelektivitás eléréséhez a megfelelő katalizátor kiválasztásán kívül biztosítani kell az optimális paramétereket is. A reakcióelegyet a katalizátortól függően 90—210°-ra kell előmelegíteni, hogy az acetilénvegyületek hidrogénezési reakciójának aktiválási energiáját biztosítsák. Ezután már magától játszódik le a reakció, amelynek során nagymennyiségű hő fejlődik. Gondoskodni kell a megfelelő hőelvezetésről, nehogy a nehezebben aktiválható olefin-hidrogéneződési reakciók is meginduljanak. A hőelvezetést általában vízgőz befuvatásával oldják meg.

Fontos tényező a szelektivitás szempontjából a térsebesség is. Ennek hatása abban nyilvánul meg, hogy nagyobb térsebesség kisebb kontakt időt eredményez, így nincs meg a lehetőség az olefin-hidrogéneződés megindulására. Az optimális térsebesség a katalizátortól, a pirogáz összetételétől, a reaktor konstrukciójától függ, annyi azonban megállapítható, hogy a szokásos 500—3000 óra^{-1} érték felső határán mozog, sőt helyenként 5000 óra^{-1}-t is javasolnak.

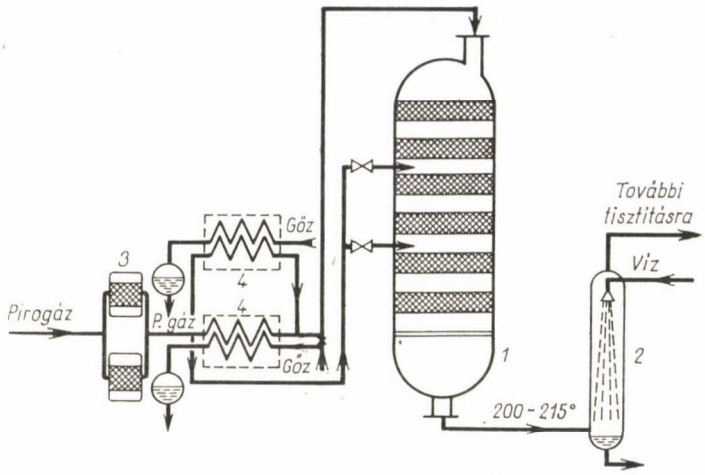
4.1.3. Reaktorkonstrukciók

Etilén acetiléntartalmának szelektív hidrogénezését fix katalizátorral végzik. Némely esetben a katalizátort csőköteges reaktorban használják, amely hatásos hőelvezetést tesz lehetővé. Általában azonban a hidrogénezést tálcás reaktorban végzik, ahol nem gondoskodnak a hidrogénezési reakció folyamán felszabaduló hő elvezetéséről, hanem vízgőzbefúvással akadályozzák meg a túlzott felmelegedést. A reaktorok mérete és alakja változó, a típust rendszerint gazdasági megfontolások határozzák meg.

A komprimálás előtti hidrogénezést 1,1—1,2 ata nyomáson végzik, a reaktor hőmérséklete kb. 240°. A pirolízis gázokat a reaktor előtt vízgőzzel 180°-ra előmelegítik, mivel a kis acetiléntartalom hidrogénezése során felszabaduló hő kis teljesítőképességű reaktorok esetén nem elegendő a hőmérséklet adott szinten való tartására.

Egy kis nyomású reaktor elvi vázlata a 6. ábrán látható [30].

A reaktor (1) szigetelt, hat tálcás függőleges készülék, cserélhető kazettákkal, melyek szemcsés katalizátorral vannak töltve. A gáz felülről lefelé áramlik át a katalizátorágyon. A kokszszűrők (3) a katalizátort mérgező olaj és gyanta eltávolítására szolgálnak. A berendezés két — polimeresedés és gyantásodás esetén átkapcsolható — előmelegítőt (4) tartalmaz. A mosótoronyban (2) a gáz 30—40°-ra hűl le. Üzemeltetés szempontjából az ilyen tálcás tányéros kolonna felel meg leginkább az acetilén eltávolítására. A reaktor átmérője általában nem haladja meg a 3 métert. Ismeretesek ipari példák az acetilén hidrogénezésének csőreaktorban történő végrehajtására is, kamrás megoldással azonban gyakrabban találkozunk.

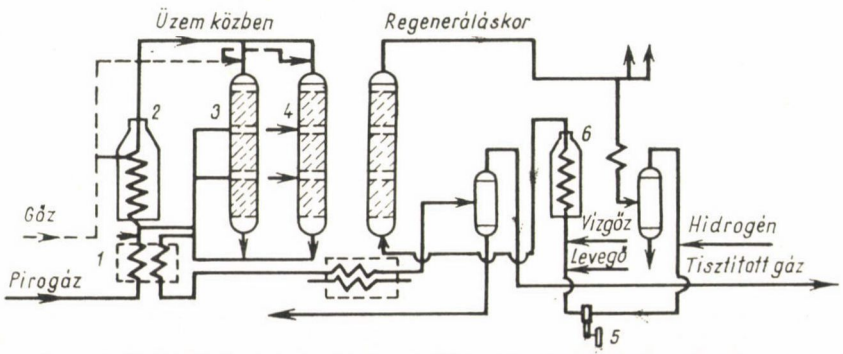


6. ábra. A komprimálás előtti acetilén-hidrogénezés vázlata 1. reaktor, 2. mosótorony, 3. koksszűrők, 4. átkapcsolható előmelegítők

A reaktor-konstrukcióknál a hőelvezetéshez nem mindig szükséges speciális berendezés, mivel a reakcióhőt néha maga a gáz elvezeti. Az esetek többségében a szelektivitás biztosítására a többtálcás szerkezeten kívül még megfelelő víz- vagy gőzbefúvásról is gondoskodni kell.

Az acetilén-hidrogénezés másik, elsősorban az USA-ban elterjedt eljárása a 7. ábrán látható. A berendezést rendszerint a kompresszor második és harmadik vagy harmadik és negyedik fokozata közé építik be.

A pirogázt az (1) hőcserélőben a hidrogénezett gázzal előmelegítik, csőkemencében (2) a reakció hőmérsékletére hevítik és felülről lefelé vezetik a reaktorba (3—4). A hőmérsékletet a reaktor belsejében hideg pirogáz hozzávezetésével szabályozzák. A katalizátor regenerálását forró hidrogénnel vég-



7. ábra. Az acetilén nagyobb nyomáson történő hidrogénezésének folyamatábrája. 1. hőcserélő, 2. csőkemence, 3.-4. reaktor, 5. kompresszor, 6. csőkemence

zik, amelyhez vízgőzt és levegőt adnak. A regenerálás céljára a hidrogént kompresszorral (5) recirkuláltatják, felmelegítése csőkemencében (6) történik.

Az acetilénnek a termék-etilénben történő hidrogénezése a fentebb leírtakról csak a hidrogén-adagolás módjában különbözik, ami lényegesen bonyolultabb ebben az esetben, mivel ezen múlik a szelektivitás. A pirogáz hidrogénezésekor általában sem a propilén, sem a butilének nem hidrogéneződnek vagy polimerizálódnak. A hidrogénezett butadién mennyisége az acetilén-eltávolítás mélységétől függ. Az acetilén teljes eltávolításakor (0,0005 tf% alá) a butadién legnagyobb része butánná hidrogéneződik. Ha a hidrogénezést olyan térsebességgel és hőmérsékleten végzik, hogy 0,01 tf%-nál több acetilén marad hidrogénezetlenül, a butadiénnek mindössze 0—5%-a hidrogéneződik. Ha a butadién kinyerése kívánatos, akkor a hidrogénező reaktort olyan körülmények között üzemeltetik, hogy a gázban 0,01 tf%-nál több acetilén maradjon, ezt azután a termék-etilénből kell eltávolítani.

Az acetilén *szárítás utáni, de hűtés előtti* eltávolítása (az 5. ábrán 2. hely) azért előnyös, mert rendelkezésre áll a gázban az acetilén hidrogénezéséhez szükséges hidrogén, és a folyamat nyomás alatt megy, így nagyobb térsebességet tesz lehetővé, tehát kisebb reaktortérfogat és kevesebb katalizátor elegendő.

A nyomás alatt végzett hidrogénezés hátrányai: a katalizátor szelektivitása csökken (az acetilénnel együtt az etilén egy része is hidrogéneződik) és ismételt szárítás szükséges, mivel a szelektivitás növelésére vízgőzt kell beadagolni.

Az irodalom nem ismertet olyan üzemet, amelyben ezen a ponton hidrogéneznének.

4.2. A C_2-frakció hidrogénezése

Ha az acetilént *az első frakcionáló egységbe betáplált nyersanyagból* távolítják el (5. ábra 3. hely), akkor a kezelendő gáz térfogata kisebb, mint a bármely előző lépcsőben jelenlevő mennyiség 40%-a. Ennek következtében kisebb reaktortérfogat és kevesebb katalizátor elegendő. Mivel a gázból már eltávolították a C_2-nél nagyobb szénatomszámú vegyületekkel együtt a gyantaképzésre hajlamos anyagok nagy részét, ritkábban kell a katalizátort regenerálni. A szelektivitást a hidrogén adagolásával szabályozzák, ez azonban igen bonyolult. A hidrogénezés nemesfém katalizátorokkal történik, ezek azonban drágák és érzékenyek a gázban levő kénvegyületek mérgező hatására. A hidrogénezést követő frakcionáláskor az acetilénből a reaktorban keletkező polimereket és a hidrogéngáz maradékát eltávolítják.

Az ezen a ponton történő hidrogénezésnek az a hátránya, hogy a hidrogén-szükségletet külső forrásból kell fedezni. A legnagyobb hátrány az, hogy a részben lehűtött nyersanyag hidrogénezése nagyobb hőmérsékleten történik

és utána ismét le kell hűteni, ami energetikailag nagyon kedvezőtlen és az összes hűtési terhelést megnöveli. Ha a katalizátor szelektivitásának növelésére vagy a polimerek lerakodásának csökkentésére a reaktorba vízgőzt is adagolnak, akkor a gázt emellett még ismét szárítani is kell.

A második frakcionáló egység előtti (az 5. ábrán 4. hely) hidrogénezésnek ugyanazok az előnyei és hátrányai, mint az előzőekben ismertetett első frakcionáló előtti hidrogénezésnek. Az acetilénnek e pontok bármelyikén történő eltávolítása azt a közös előnyt nyújtja a termék-etilénből való eltávolítással szemben, hogy a polimereket, kátrányt, etánt vagy nem reagált hidrogént a tisztítás következő szakaszában eltávolítják. A szakirodalom azonban nem ismertet olyan üzemeket, amelyekben a hidrogénezést e két hely valamelyikén végeznék.

Az *acetilén nagy tisztaságú etilénből történő eltávolításának* (az 5. ábra 5. helye) az az előnye, hogy minimális mennyiségű gázt kell feldolgozni és így a készülék méretei és a katalizátor mennyisége tovább csökkennek.

Mivel a végtermék nem tartalmaz gyantákat és polimereket, a katalizátort ritkán kell aktiválni. A hidrogén-adagolás szabályozásának lehetősége biztosítja a viszonylag nagy szelektivitást. A reaktorba nagy tisztaságú hidrogént kell vezetni, mert ellenkező esetben a termék szennyeződik és kiegészítő frakcionálás válik szükségessé. A hidrogén mennyisége függ az etilénben levő acetilén mennyiségétől, amit az etilén eredete és a megelőző tisztítás módja határoz meg. Ha szénhidrogének termikus pirolíziséből származik az etilén, acetiléntartalma 0,5—2 tf%, ha finomítók véggázát dolgozták fel, 1 tf%-nál kevesebb. A végtermék acetilén-szennyezésének néhány tízezred tf%-ra való csökkentéséhez általában 2—3 mól hidrogén szükséges acetilénmólonként.

Még kis etilénüzemekben is gazdaságtalan lehet a tisztított palackos hidrogén használata, ezért speciális hidrogén-előállító berendezés szükséges, ami — figyelembe véve a hidrogén tisztaságával szembeni követelményeket — csak elektrolitikus, tehát bonyolult és drága eljárással működhet.

Aránylag nagy mennyiségű acetilén hidrogénezésekor etilénen kívül más szénhidrogének is keletkeznek, amelyek károsan hatnak például a polietilén-gyártáskor használt katalizátorokra és rontják a termék minőségét. Ezért néha még külön utófrakcionálást is beiktatnak a hidrogénezés után. Az e ponton történő acetilén-hidrogénezésre általában nemesfém katalizátorokat használnak. Több ipari üzem ismeretes, amelyben e ponton nyomnyi mennyiségű acetilént hidrogéneznek a tisztítás során.

4. 3. A C_3-frakció hidrogénezése

A propilén megtisztítását az acetilénszármazékoktól még korántsem valósították meg olyan mértékben, mint az etilénnél, bár a propilénnél is

nagyon kívánatos a szóban forgó szennyezések eltávolítása a feldolgozás előtt A propilén kémiai átalakításainál az erősebben telítetlen propilénkísérők ugyanúgy reakcióba lépnek és melléktermeket képeznek, amelyeket a kívánt főterméktől el kell választani. Ezek az elválasztások itt is általában nehezebben hajthatók végre és költségesebbek, mint a szennyezések eltávolítása a propilénből.

Az acetilénszármazékok gázfázisú hidrogénezése alkalmazható a propilénnél is [31]. A C_3-frakció szelektív gázfázisú hidrogénezése azonban nehezebb, mint a C_2-frakcióé.

A C_3-frakcióból nemcsak a metil-acetilént, hanem izomerjét, az allént (propadiént) is el kell távolítani, úgyhogy nemcsak a propilén és metil-acetilén hidrogéneződése közötti különbséget kell figyelembe venni, hanem a propilén és allén között levőt is.

További nehézséget okoz, hogy a C_3-szennyezések polimerizációs hajlama is nagyobb a hidrogénezés körülményei között, mint az acetiléné. A C_3-szennyezések polimerizációja olajszerű és részben magas forrásontú termékekhez vezet, amelyek már nem illékonyak és így a katalizátorra rakódnak és aktivitását csökkentik. Ez azt jelenti, hogy a katalizátort viszonylag rövid időközönként kell regenerálni, amit rendszerint magasabb hőmérsékleten történő levegő-átvezetéssel végeznek. A C_3-frakció gázfázisban való hidrogénezésénél a hőmérséklet általában 100—200°, a nyomás 5—10 ata. A hidrogénezendő anyaghoz az eltávolítandó szennyezésekre vonatkoztatva 100—300% hidrogént adagolnak. Gyakran alkalmazott katalizátor az aktív alumínium-oxidra felvitt palládium.

Bizonyos műveleti hátrányokkal is számolni kell, ha a nem kívánatos kísérő anyagok eltávolítására C_3-frakciók gázfázisú szelektív hidrogénezését iparilag alkalmazzák. A tisztítandó C_3-frakció legtöbbször folyékony formában érkezik a gázelválasztásból és a kémiai továbbfeldolgozás előtt folyékonyan kell tárolni. Ha a szelektív hidrogénezés gázfázisban történik, akkor a tisztítandó C_3-frakciót el kell párologtatni, majd a tisztított anyagot cseppfolyósítani, ami jelentős energiafelhasználást jelent.

A szelektív gázfázisú hidrogénezés közvetlenül a C_3-frakcionáló kolonnához is kapcsolható és ekkor a C_3-frakciót a kolonnafejnél gőz állapotban lehet tartani. A két különböző folyamat összekapcsolása ilyen körülmények között azonban rendkívül nehéz. Ezenkívül a propilén gyakran különböző eredetű, ezért tisztítás előtt központi helyen cseppfolyósítják. Amint már említettük, a gázfázisú hidrogénezésnél magas forráspontú olaj keletkezik, amelyet a kémiai továbbfeldolgozás előtt el kell távolítani. Ez történhet redesztillációval vagy a frakciónak adszorbenssel való kezelésével.

A hidrogénezés szelektivitását a hidrogénadagolással szabályozzák. Itt nagyon szűk határokat kell betartani, mert túlzott hidrogénadagolás a propilénnek propánná való hidrogéneződéséhez vezet, míg túl kevés hidrogén

jelenlétében a nem-kívánatos szennyeződéseket csak részben lehet eltávolítani és az olajszerű polimerizátum képződése fokozódik.

Általában azzal kell számolni, hogy minden egyes mól szennyezés hidrogénezésével együtt hozzávetőlegesen 2 mól propilén hidrogéneződik propánná.

4.3.1. Hideg hidrogénezés

A C_3-frakció hidrogénezésének említett hátrányai arra ösztönözték a kutatókat, hogy megvizsgálják, hogyan lehet a szelektív hidrogénezést technikailag kedvezőbbé tenni. Mindenekelőtt kívánatosnak látszott a hidrogénezést folyékony fázisban végezni, mivel így elmarad a nyersanyag elpárologtatása, majd a hidrogénezett termék cseppfolyósítása.

Bebizonyosodott, hogy folyadék-fázisban a hidrogénezés nagy szelektivitást érhet el, emellett a folyadékfázis könnyű kezelhetősége nagyon előnyös. Az eljárásnál a C_3-frakciónál igen nagy térsebesség érhető el (10—20 kg C_3 frakció/liter katalizátor óránként). A reaktor térfogata a folyadékfázisú hidrogénezés esetében a gázfázisú hidrogénezéshez szükséges reaktortérfogatnak kb. tized része. A hidrogénezést legelőnyösebb +10—15°-on végezni. A szelektivitás (hidrogénezés mélységének) szabályozása a hidrogénnyomás beállításával történik [32]. Általában 5—16 ata nyomáson dolgoznak. A reaktort elhagyó reakciótermékek elválasztóba kerülnek. A folyékony reakciótermékek oldóképessége többnyire elegendő a beadagolt hidrogén szennyeződéseinek eltávolítására [31].

A folyadékfázisú hidrogénezéshez is megfelelőnek bizonyult a hordozóra felvitt palládium katalizátor. Jó eredményeket értek el viszonylag kis (50 m^2/g-nál kisebb) belső felületű katalizátor-hordozókkal — mint pl. alumínium-oxiddal.

A katalizátor-hordozók tetszőleges alakúak lehetnek, 3—7 mm nagyságban. A katalizátort fix ágyban helyezik el a függőleges henger alakú reaktortérben. A katalizátorok hosszú élettartamúak. Ha aktivitásuk csökkenne, akkor a katalizátorokat egyszerű módon 450—500°-on levegővel történő leégetéssel lehet regenerálni.

A folyadékfázisú hidrogénezéskor nem keletkezik olaj, legfeljebb csekély mennyiségben C_6-szénhidrogének képződnek, így a polimerek eltávolítása nem szükséges, a hidrogénezett termék közvetlenül kémiai felhasználásra kerülhet, illetve 99%-os töménységűre dúsítható.

A tisztítandó C_3-frakciónak kontaktmérgektől — elsősorban kén-hidrogéntől — mentesnek kell lennie. A kén-hidrogén eltávolítása a C_3-frakcióból általában a gázszétválasztás folyamán megtörténik, amikor a propiléntartalmú gázt lúggal mossák.

A C_3-frakcióban levő vízcseppek hátrányosan befolyásolják a katalizátor aktivitását, ezért a gázt előzőleg szárítani kell (a cseppfolyósítást amúgy is szárítás előzi meg).

A felhasználásra kerülő hidrogén sem tartalmazhat kén-hidrogént és szén-monoxidot. Kis mennyiségű szén-monoxid eltávolítására alkalmas az ismert, katalitikus metánná alakítás (metanizálás). A hidrogént kísérő inert gázok, mint pl. a nitrogén és a metán nem befolyásolják a hidrogénezést, de a reaktorba való belépéskor a hidrogéntartalomnak 50%-nál nagyobbnak kell lennie [33].

A Bayer A. G. leverkuseni festékgyára kísérleti üzemében a folyadékfázisban végzett szelektív hidrogénezéssel kapott jó eredmények az Erdöl Chemie Dormagenban létesített üzemében nagy méretben is beigazolódtak. Az eljárásra a „hideg hidrogénezés" elnevezést vezették be.

A kb. 0,6% allént és 0,8% metil-acetilént tartalmazó C_3-frakciót „hideg hidrogénezéssel" annyira meg lehetett tisztítani, hogy a hidrogénezett termék allént mindössze 0,002 tf%-nál kisebb (kimutatási határ), metil-acetilént pedig 0,001 tf%-nál (többnyire 0,0005 tf%-nál) kisebb mennyiségben tartalmazott. Az így megtisztított C_3-frakció kifogástalanul alkalmas a további kémiai feldolgozásra.

A C_3-frakció tisztításának a dormageni üzemből származó adatait a XI. táblázat tartalmazza.

XI. táblázat

A C_3-frakció hideg hidrogénezése

Komponensek	Betáplálás (kg)		Termék (kg)
	C_3-frakció	H_2	
H_2	—	1,0	0,01
CH_4	—	0,5	0,5
C_2H_6	5,7	—	5,9
C_3H_8	43,3	—	50,7
C_2H_4	0,3	—	0,05
C_3H_6	937,5	—	944,3
Allén	5,4	—	—
Metil-acetilén	7,4	—	—
Ciklopropán	0,2	—	0,1

Az adatokból kitűnik, hogy a nem-kívánatos szennyezések tökéletes eltávolításánál 937,5 kg propilénből (100 s%) a tisztítás után 944,3 kg (azaz 100,73 s%) propilén keletkezett. Ezek szerint a szennyezések egy része propilénné alakult. A táblázatból látható továbbá, hogy a nyersanyagban levő etilén tekintélyes része is hidrogéneződik. A C_3-frakcióban oldódó kis mennyiségű hidrogén és metán kigőzöléssel egyszerűen eltávolítható és a gázelválasztásba visszavezethető. Az alkalmazott eljárásnál a katalizátor nem károsodik. A dormageni üzemben a katalizátort több mint egy évig használták anélkül, hogy aktivitása észrevehetően csökkent volna. A katalizátor terhelhetősége üzemi körülmények között nagyon rugalmas. A térsebességet tág határok között lehet változtatni a hidrogénezés eredményeinek romlása nélkül.

Látható, hogy a hideg hidrogénezés művelete rendkívül egyszerű, mindössze annyiból áll, hogy a C_3-frakciót elgőzölögtetés nélkül kevés hidrogénnel keverve átnyomatják a reaktoron. A dormageni berendezés 3 reaktorból áll, amelyekből az egyik tartalék. A két másik reaktor terhelése egyenként 40 000 t/év C_3-frakció, de kiderült, hogy ennél lényegesen nagyobb teljesítményre is képesek.

A nagy teljesítmény ellenére az üzem igen kis méretű. A C_3-frakciók hideg hidrogénezését a Dormagenben működő nagyüzem eredményei alapján megoldottnak tekinthetjük [31].

A hideg hidrogénezés nemcsak a C_3-frakciók tisztítására, hanem más tisztítási folyamatokra is alkalmazható, melyek közül itt csak megemlítünk néhányat [32]:

Acetilén származékok eltávolítása a C_4-frakcióból.

Butadién eltávolítása (különösen maradék butadién-butén frakciókból).

Diolefinek (gyantaképzők) eltávolítása krakkbenzinből vagy frakcióiból.

Az acetilén hidrogénezéssel való eltávolításának gazdaságosságát — összehasonlítva az abszorpciós tisztítással — következő közleményünkben vizsgáljuk.

Köszönetünket fejezzük ki Ackermann László adjunktusnak és Czencz Mária tanár segédnek munkánk elkészítésében nyújtott segítségükért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az etilén és propilén mély hőmérsékletű desztillálással történő tisztításakor az acetilén, ill. a metil-acetilén és propadién nem távolítható el teljesen. E vegyületek kiküszöbölésére többek között a szelektív katalitikus hidrogénezés használatos. A hidrogénezést vagy a pirogázban, vagy az egyes olefin frakciókban hajtják végre. Részletesen tárgyaljuk a pirogázban történő hidrogénezés szelektivitásának kérdését, összehasonlítjuk a különböző megoldások előnyeit és hátrányait, az egyes műveleti helyeken használható hidrogénező katalizátorokat, néhány reaktort, valamint az alkalmazott hőmérsékletet és térsebességet.

IRODALOM

1. Fedorenko, N. P., Lifsic, J. T.: Himija i Tehnologija Topliv i Maszel **46,** 11. sz. (1961)
2. Lukjanov, P. J., Baszisztov, A. G.: Piroliz nyeftjanogo szürja. 1962. Gosztoptehizdat p. 6.
3. Reis, T.: A petrolkémiai eljárások kiválasztásának gazdasági szempontjai. Előadás a Budapesti Petrolkémiai Konferencián. 1965
4. Chem. Techn. **16,** 373 (1964)
5. Bastakov, T.: Vesztnyik tehnyicseszkoj i ekonomicseszkoj informacii **17,** 10. sz. (NIITEHIM, 1961)
6. Maas, O., Wright, C. H.: J. Am. Chem. Soc. **43,** 1098 (1921)
7. Cohn, J. B., Kistiakowsky, G. B., Smith, E. A.: J. Am. Chem. Soc. **61,** 1868 (1939)
8. Kistiakowsky, G. B., Ruhott, J. R., Smith, H. A.: J. Am. Chem. Soc. **58,** 146 (1936)
9. Tatevszkij, V. M.: Fiziko-himicseszkije szvojsztva individualnüh uglevodorodov, 1960. Gosztoptehizdat
10. Aston, J. G., Szasz, G. J.: J. Am. Chem. Soc. **69,** 3108 (1947)
11. Gragson, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 3344 (1953)
12. Niewland, J. A.: J. Am. Chem. Soc. **53,** 4197 (1931)
13. Rossini, F. D.: Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. 1953

14. BLUME, H., MÜNZIG, J., STÜRZT, H.: Chem. Techn. **14,** 214 (1962)
15. KONAREVA, Z. P.: Himicseszkaja Promüslenoszty **27,** 4. sz. (1964)
16. ZLOTIN, L. J.: Sztandartizacija **9,** 3. sz. (1964)
17. REITMEIER, R. E., FLEMING, H. W.; Chem. Eng. Progr. **54,** 12. sz. 48 (1958)
18. 2 910 513. sz. USA szabadalom
19. MARKEVICS, Sz. M., BERGER, J. O.: Vesztnyik tehnyicseszkoj i ekonomicseszkoj informacii **90,** 11 sz. (NIITEHIM 1962).
20. MARKEVICS, Sz. M.: Zs. Anal. Himii **16,** 489 (61); J. Catalysis **3,** 98. (63)
21. 1 836 927. sz. USA szabadalom
22. BOWEN, K. T., HOWLETT, T. W.: J. Soc. Chem. Ind. **69** (1950. III.)
23. 2 735 897. sz. USA szabadalom
24. 2 511 453. sz. USA szabadalom
25. Catalysts and Chemicals Ind. Louisville Kentucky, brochure (1958)
26. FLEMING, H. W.: Petroleum Refiner **32,** 138(1953)
27. 2 802 889. sz. USA szabadalom
28. Fiat Report 875 sz. (1947).
29. HIRSCHBECK, J., RUMMERT, G.: Erdöl und Kohle **19,** 110 (1966).
30. KLIMENKO: Polucsenyije etilena iz nyeftyi i gaza. 1962. Gosztoptehizdat p. 127.
31. KRÖNIG W.: Erdöl und Kohle **15,** 176 (1962)
32. ANDERSON H. C. és munkatársai: Ind. Eng. Chem. **52,** 901 (1960)
33. 1 075 106. sz. NSZK szabadalom

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 77—88

OLEFINEK MEGTISZTÍTÁSA ACETILÉN- ÉS DIÉNSZENNYEZÉSEKTŐL, II.*

SZELEKTÍV ABSZORPCIÓ

WINKLER GÁBOR, CZENCZ MÁRIA és SÜTŐ JÓZSEF

(Tiszai Vegyi Kombinát, Tiszaszederkény, és Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszék)

Érkezett 1967. április 5-én

Az előző közleményben [1] ismertetett katalitikus hidrogénezés mellett az acetilén és származékai eltávolítására használatos másik fő módszer a szelektív abszorpció.

1. Az oldószer megválasztása

Számos vegyület van, amely jól és szelektíven oldja az acetilént. Ezek az oldószerek két csoportra oszthatók, amint az az I. táblázatból kitűnik. Az egyik csoport forráspontja a víz forráspontja alatt van, a másik csoporté

I. táblázat

Az acetilén-elválasztás szelektív oldószerei

Oldószer	Forráspont (1 atm) C°	Olvadáspont	Sűrűség $d_4^{15,6}$	C_2H_2 oldhatósága*
Metilál	44	—104,5	0,856	27,2
Etil-formiát	54	—79,0	0,926	21,5
Aceton	56,5	—94,4	0,794	27,1
Metil-acetát	57,0	—98,7	0,928	26,8
Etil-acetát	77,0	—82,4	0,904	22,7
Metil-propionát	79,7	—87,5	0,919	16,6
Aceto-nitril	81,6	—43,3	0,785	17,8
1,4-Dioxán	101,0	11,8	1,037	19,7
Morfolin	127,9	4,8	1,004	19,2
Propionsav	141,0	—21,9	0,995	26,8
Dimetil-formamid	152,8	—61,2	0,955	40,5
Acetonil-aceton	193,0	— 9,8	0,973	17,6
Butiro-lakton	206,0	52,2	1,131	17,1
N-metil-pirrolidon	202,0	—24,2	1,033	44,2

* Nm^3 gáz/m^3 oldószer 15,6°-on, 1 atm. nyomáson.

* I. közlemény: Kémiai Közlemények **29**, 57 (1968).

ennél lényegesen magasabb. Ez utóbbiakat akkor használják, ha aránylag kis nyomású gázokat dolgoznak fel, vagy amikor a tiszta acetilént is ki akarják nyerni. Az illékonyabb vegyületek akkor használatosak, ha az acetilént hulladékként távolítják el és a műveletet nagyobb nyomáson kisebb hőmérsékleten végzik.

Az alacsony forráspontú oldószerek termikusan stabilak és olcsón visszanyerhetők. A magasabb forráspontú vegyületek rendszerint nem hőállóak, atmoszferikus forráspontjukon bomlásra hajlamosak, ezért sztrippelésük csak vákuumban valósítható meg, ami növeli a berendezés és a művelet költségeit.

Kedvező fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint ára miatt az alacsony forráspontú oldószerek csoportjából az aceton a legalkalmasabb az acetilén eltávolítására.

A magasabb forráspontú oldószerek közül elsősorban a dimetil-formamidot használják. Forráspontja atmoszferikus nyomáson 152,8°, így mélyhűtés nélkül lehet acetilén-abszorbensként használni.

2. Acetonos abszorpció

Szénhidrogének acetonban való oldhatóságára számos adat áll rendelkezésre [2, 3, 4, 5, 6, 7,8], amelyek alkalmasak többé-kevésbé pontos számítások és tervezések elvégzésére.

Több komponensű rendszer esetén az oldhatósági viszonyok H. C. SCHUTT szerint a következőképpen számíthatók [9]:

$$H_i = \frac{22\,400 \cdot \varrho_s}{\alpha_i \cdot M_s} \cdot \left(1 + X_i + \sum_1^n X_n\right)$$

és

$$K_i = \frac{22\,400 \cdot \varrho_s}{\pi \cdot \alpha_i \cdot M_s} \cdot \left(1 + X_i + \sum_1^n X_n\right)$$

ahol H_i a Henry törvény állandója, ϱ_s a sűrűség, α_i a Bunsen-féle oldhatósági faktor, M_s a molekulasúly, X_i az oldott anyag/oldószer mólaránya, X_n az összes oldott anyag/oldószer mólaránya, K_i az egyensúlyi állandó $= y_i/x_i$, x a móltört a folyadékban, y a móltört a gőzben, π a rendszer nyomása.

Az indexek jelentése: s oldószerre, i a legjobban oldódó gázkomponensre, 1, 2 . . . n a többi gázkomponensre utal.

A Henry-törvényre és az egyensúlyi állapotra adott fenti összefüggések arra az esetre vonatkoznak, amikor az oldószerben oldott komponensek nem növelik annak oldó hatását. Bár az itt közölt összefüggések nem általánosan

elfogadottak [10, 11], a rendelkezésre álló egyensúlyi adatok elemzése azt mutatta, hogy acetilénszármazékok acetonban való oldására a gyakorlatilag előforduló koncentrációhatárok között érvényesek.

Különösen erősen illékony oldószer használatakor az oldószer parciális nyomását is figyelembe kell venni:

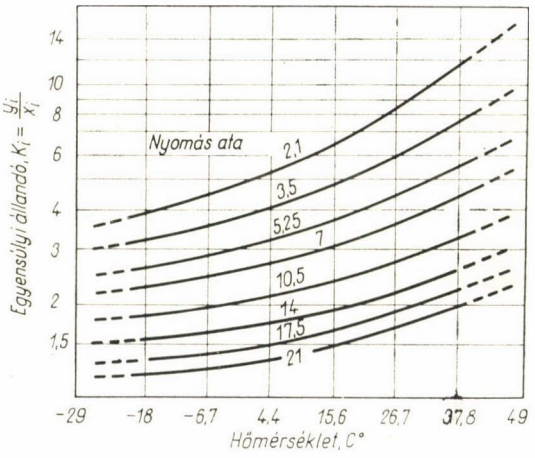
$$P_s = \gamma P_s x_s = \frac{\gamma P_s}{\left(1 + X_i + \sum_1^n X_n\right)}$$

az egyensúlyi állandó pedig:

$$K_s = \gamma \cdot \frac{P_s}{\pi}$$

ahol P_s = a tiszta vegyület gőznyomása, γ aktivitási koefficiens.

Az aceton—acetilén rendszer egyensúlyi állandójának számított értékeit (K_i) a nyomás és hőmérséklet függvényében az 1. ábrán szemléltetjük [9].



1. ábra. Acetilén egyensúlyi állandója aceton—acetilén rendszerben

Ha éles elválasztást akarunk elérni az acetilén és az etilén között, vagy az acetilént mint terméket nagy tisztaságban akarjuk kinyerni, akkor az abszorpciós rendszer méretezéséhez tányérról tányérra történő számítást kell végezni. Ehhez ismerni kell az abszorpciós hőket, hogy a hőmérsékletváltozás meghatározható legyen. Szénhidrogének acetonban való oldáshőjének megállapításához a legjobb kiindulási pontként maguk az oldhatósági adatok vehetők. A számítás a Clausius—Clapeyron egyenlethez hasonló kifejezéssel végezhető el:

$$\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{MH_s}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

vagy

$$H_s = \frac{R}{M} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

ahol: T_1 T_2 az abszolút hőmérséklet, R a gázállandó, H_s az abszorpciós hő, M a molekulasúly, α a Bunsen-féle oldhatósági faktor.

Az oldáshő számításánál a fenti egyenlet esetében feltételezzük, hogy a gőz fajlagos térfogata jóval nagyobb mint az oldott anyag parciális térfogata a folyadékban. Ez a feltétel az acetonos abszorpció minden műveleti fázisában teljesül, mivel a nyomások a rendszerben előforduló komponensek kritikus nyomásánál lényegesen alacsonyabbak. A II. táblázat néhány acetonra vonatkozó oldáshőt tartalmaz.

II. táblázat

Oldáshők acetonban

Vegyület	Hőmérséklet-határ C°		Oldáshő kcal/kg
Acetilén	—17,8-tól	38-ig	157,6
Etilén	—17,8-tól	38-ig	119,5
Etán	—17,8-tól	38-ig	108,7
Metil-acetilén	—17,8-tól	10-ig	157,9
	10-től	38-ig	135,1
Szén-dioxid	—17,8-tól	10-ig	93,1
	10-től	38-ig	89,5

2.1. Az acetonos mosás ipari megvalósítása.

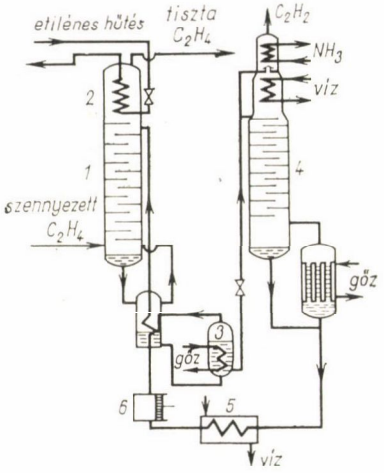
A petrolkémiai ipar kialakulásának idején, mintegy 30 évvel ezelőtt alkalmazták először az acetonos abszorpciót az etiléntartalmú gázok acetilénszennyezésének eltávolítására. Az abszorpciót az etilén és az illékony oldószer veszteségének csökkentése érdekében több lépcsőben oldották meg [12].

Az abszorpció vázlatát a 2. ábra tünteti fel.

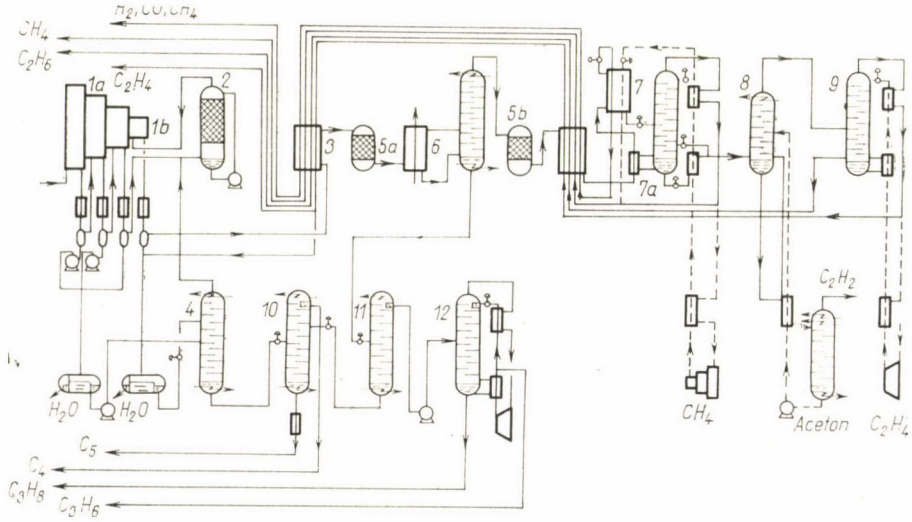
A frakcionáló abszorberben (1) 4 ata nyomáson, —65°-on az acetilén teljesen elnyelődik az acetonban, miközben jelentős mennyiségű etilén is oldódik. Az abszorber felső részében deflegmátor (2) van elhelyezve, az alsó részéhez pedig kiforraló (3) csatlakozik. A telített aceton a deszorberbe jut (4). A regenerált acetont hűtés (5) után a (6) szivattyú visszajuttatja a ciklusba, az acetilén pedig távozik a rendszerből (7).

Az ipari megvalósítások közül csak a Linde cég eljárására [13] térünk ki, mivel európai viszonylatban ez a legelterjedtebb és a szelektív hidrogénezés

legnagyobb versenytársa. Többek között ezt az eljárást alkalmazzák a Salzgitter cég által a Szovjetunióba és Pakisztánba szállított több polietilénüzemben [14]. Az eljárás folyamatábrája a 3. ábrán látható.



2. ábra. Az acetonos abszorpció vázlata.
1. frakcionáló abszorber, 2. deflegmátor, 3. kiforraló, 4. deszorber, 5. hűtő, 6. szivattyú



3. ábra. Mélyhőmérsékletű rektifikációs gázszétválasztás folyamatábrája acetonos abszorpció esetén
1a. több fokozatú kompresszor, 1b. nyersgáz üzemi nyomásának beállítása, 2. mosótorony, 3. hőcserélő (előhűtés), 4. előlepárló kolonna, 5a. előszárító, 5b. utószárító, 6. C_3-frakció elválasztó, 7. mélyhőmérsékletű hőcserélő, 7a. metánmentesítő kolonna, 8. acetonos mosó, 9. etilénkolonna, 10. C_4—C_5 frakció elválasztó kolonna, 11. C_3—C_4 elválasztó kolonna, 12. propilén propán elválasztó kolonna

A pirolizis eredményeképpen keletkezett és a kátránytól megtisztított nyersgáz, amely C_1—C_5-szénhidrogéneket, kén-hidrogént, hidrogént, szén-dioxidot és vízgőzt tartalmaz, az (1) többfokozatú kompresszorba kerül. Az egyes fokozatok után a gázt lehűtik és a kondenzálódott olajat, kátrányt és vizet leválasztják. Az üzemi nyomásra komprimált nyersgáz a (2) mosótoronyba kerül, ahol nátronlúg-oldat keringetésével kimossák belőle a kén-hidrogént és szén-dioxidot, valamint a szerves kénvegyületeket. Ezután a gázt a C_1- és C_2-frakciókkal való ellenáramú hőcsere révén 0°-ra előhűtik, ekkor a gázban lévő C_4 és magasabb szénhidrogének, valamint a víz javarésze kondenzálódik, a kondenzátumot a gáztól elválasztják. A hőcserélő eltömődésének megakadályozására párhuzamosan több átkapcsolható készülék van beépítve, ezek időközönként kimelegíthetők. A víztől elválasztott szénhidrogén kondenzátum az ammóniával hűtött és propilénnel fűtött kolonnába (4) kerül, amelynek fejtermékét (a kondenzátumban maradt C_3-szénhidrogének) visszaadják a nyersgázba. A fenékterméket a (10) kolonnában szétválasztják C_4, ill. C_5 és magasabb frakciókra. A nehezebb szénhidrogénektől ilymódon megtisztított gázt a (3) hőcserélőből az (5a) átkapcsolható előszárítóban kb. —20° harmatpontig szárítják. Ezt követően az ammóniás hűtésű (6) kolonnában leválasztják a gázból a C_3-frakciót, amelyet a (11) kolonnában megtisztítanak a C_4-maradéktól, majd a (12) igen nagy tányérszámú kolonnában szétfrakcionálnak propilénre és propánra. A (6) kolonna fejtermékeként távozó gáz tartalmazza a hidrogént, metánt, a C_2-frakciót és az inert komponenseket. Ezt a gázt —100° harmatpontig (5b) utószárítják.

A száraz gáz ezután a mély hőmérsékletű részbe kerül. Itt először a hideg termékekkel, majd a C_2-frakcióval hőcseréltetik, végül metán elpárologtatásával —100° alá hűtik, amikor az egész C_2-frakció kondenzál. A folyadékot a (7a) metánmentesítő oszlopban megtisztítják a visszamaradt metántól. Az oszlopnak saját nyitott metán-hűtőköre van.

A C_2-frakciót ezután a (8) abszorberben acetilénmentesítik.

Az abszorber középső részén betáplált acetonban az acetilén mellett az etán, illetve az etilén egy része is oldódik. A telített aceton a kiforralóba kerül, ahol kb. 0°-ra felmelegítik, ezzel az elnyelt etán és etilén legnagyobb részét kiűzik az acetonból és visszavezetik az abszorberbe. Az etilénveszteség ennek során kb. 0,6%. Ezután az acetont a deszorberben regenerálják, majd telített hideg acetonnal való hőcserélés után szivattyúk segítségével visszajuttatják az abszorberbe. Az aceton szállítását nem célszerű gravitációs úton megvalósítani, mivel a mosási hőmérséklet közel van az aceton dermedéspontjához, és így kis sebességeknél fellép a befagyás veszélye.

Az abszorberben felszabaduló oldáshő jelentős hidegenergia-veszteséget okoz, amit cseppfolyós C_2-frakciónak az abszorber tetején elhelyezett deflegmátorban való elpárologtatásával kompenzálnak. Ez egyben biztosítja az oszlop tetején távozó acetilénmentes C_2-frakció részleges kondenzációját is.

Az így kapott reflux az aceton betáplálási helye fölötti néhány tányéron az acetongőzök maradékát teljesen kimossa a távozó gázokból. Ez igen fontos, mivel az etilénben levő aceton (vagy egyéb oxovegyület) ugyancsak káros a polimerizáció során. A hideg abszorpció termékgázának acetontartalma 0,001 tf %-nál kisebb, ami teljesen kielégítő.

Az ilymódon minden szennyezéstől megtisztított etán—etilén elegyet az (9) etilénkolonnában szétfrakcionálják. A kolonna nyitott etilén-hűtőkörrel üzemel. A hűtőkörből történik a termék folyamatos elvétele.

Az acetilénnek az etán—etilén elegy szétválasztása előtt való eltávolítása azzal a hátránnyal jár, hogy a feldolgozandó gázmennyiség és ezáltal a szükséges oldószer mennyisége viszonylag nagy, és így a nagyobb beruházási költségek mellett az üzemeltetés is drágább, elsősorban a nagyobb hidegenergiaveszteség miatt. További hátrány, hogy amennyiben az acetilén egyszer a mosóoszlop tetején áttör az etán—etilén szétválasztásba, akkor ott hosszabb ideig szennyezi a tiszta etilént, mert megkötődik és csak lassan deszorbeálódik.

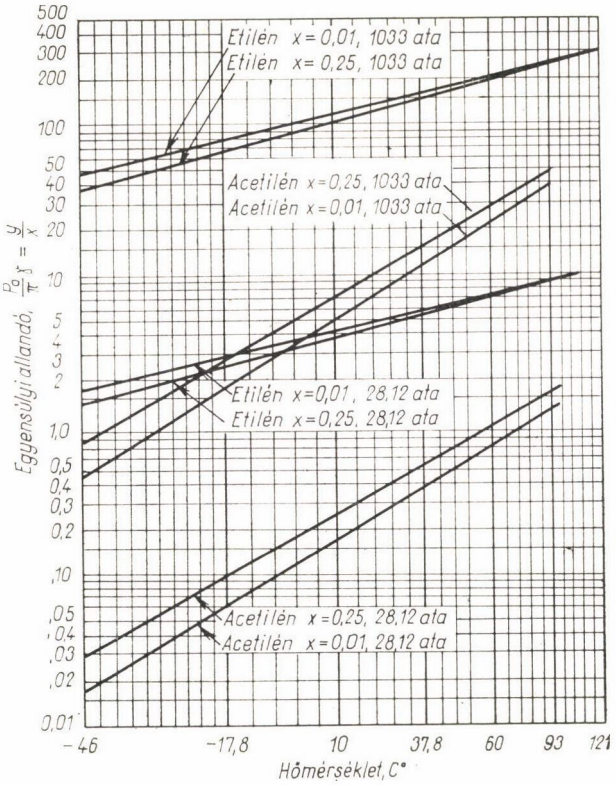
Ha az acetonos mosást az etilénoszlop után kapcsolják, az még energiaigényesebb, mint az előző eljárás. Ezenkívül ebben az esetben az egész rendszer hidegszükségletét fedező cirkuláltatott etilén (amit a termékből vesznek el, tehát már acetilénmentes) — ha refluxként feladják az etilén-kolonna tetejére — újból acetilénnel szennyeződik. Ily módon a mosóoszlopban nemcsak a termék-etilént, hanem a cirkulációs etilént is állandóan acetilénmentesíteni kell.

A fent említett hátrányok kiküszöbölésére több szabadalom látott napvilágot [15, 16]. Egyik szellemes megoldás a BECHER által módosított Linde eljárás [16]. Ennek lényege acetiléntartalmú etilén cirkuláltatása hűtögépes rendszer szerint. A C_2-frakciót rektifikálással megszabadítják az etántól, majd szelektív oldószerrel acetilénmentesítik az etán—etilén forráspontja felett, atmoszferikusnál nagyobb nyomáson. Az etilénkolonna fejtermékeként kapott acetiléntartalmú etilént komprimálják, ezután az etilén ellenáramban önmagát lehűtve két áramra oszlik. Az egyik részáram hőcseréléssel az etilénoszlop fenéktermékének hatására cseppfolyósodik, azután egy részét az etilénoszlop fejére irányítják refluxként. A másik részáramot az ugyancsak cirkuláltatott oldószerrel kimossák. A hőcserélőben az etilénoszlop fenéktermékével cseppfolyósított acetiléntartalmú etilén egy részét expandáltatják és a mosóoszlop tetején levő deflegmátorban a felszálló gázalakú acetilénnel és acetonnal elpárologtatják.

3. Dimetil-formamidos (DMF) eljárás

A magas forráspontú oldószerek, így a DMF is, elsősorban akkor jöhetnek számításba az acetilén eltávolítására, ha az olyan koncentrációban van

jelen, hogy termékként való kinyerése gazdaságos. Európai viszonylatban azonban ez az eljárás kevésbé terjedt el, ezért itt csak röviden érintjük. A DMF—acetilén—etilén terner elegy egyensúlyi adatait a 4. ábrán mutatjuk be [17, 18, 19]. A diagramból látszik, hogy —50°-on és 28 ata nyomáson az etilén DMF-ben való oldhatósága 65—70-szer kisebb, mint az acetiléné. A hőmérsék-



4. ábra. DMF-acetilén-etilén elegy egyensúlyi adatai

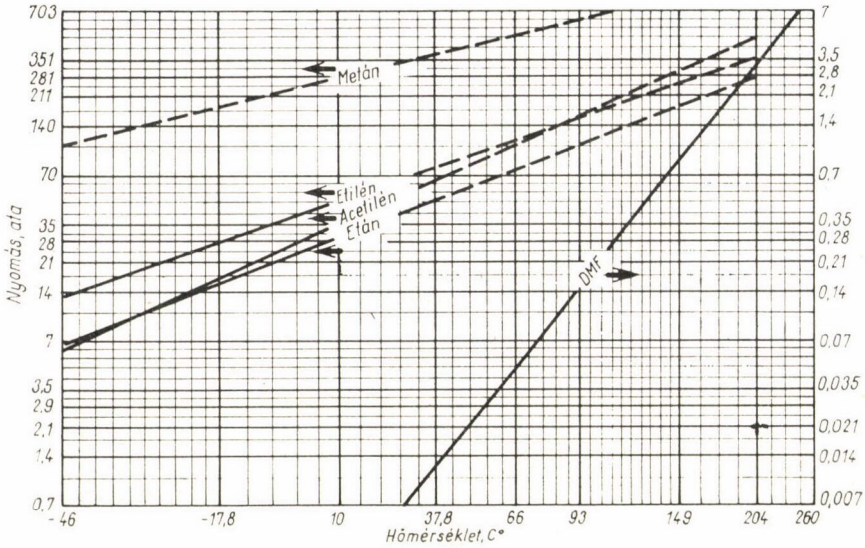
letnek +30°-ig való emelésével ez az arány 13-ra csökken, ez azonban még elegendő az acetilén szelektív eltávolításához. A gáznyomásoknak a hőmérséklettől való függését az 5. ábra szemlélteti.

A DMF-os eljárás egy tipikus ipari megvalósítását [20] a 6. ábrán mutatjuk be.

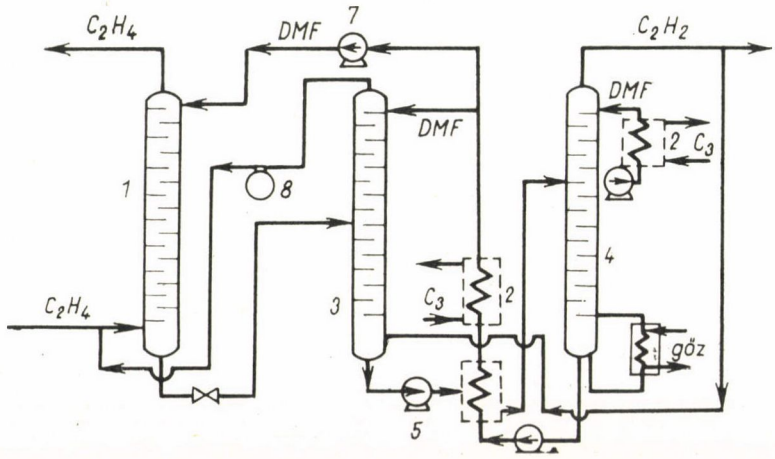
Az (1) abszorberbe a (2) abszorbens hűtőben előzőleg lehűtött DMF jut. A deszorpció két fokozatban történik: a (3) deszorberben a nyomás csökkentésével, a (4) deszorberben pedig a telített DMF oldat melegítésével. Az abszorbenst az (5, 6, 7) szivattyúk szállítják, a gáz recirkuláltatása a (8) kompresszorral történik. Mint látható, ennél az eljárásnál a DMF regenerálása lé-

nyegesen bonyolultabb, ami csak akkor kifizetődő, ha az acetilént melléktermékként értékesítik.

Számos egyéb DMF abszorpciós eljárás ismeretes, amelyekre itt csak utalunk [21, 22, 23, 24].



5. ábra. Gőznyomások függése a hőmérséklettől



6. ábra. DMF-os abszorpció folyamatábrája.
1. abszorber, 2. hűtők, 3—4. deszorber, 5—7. szivattyúk, 8. kompresszor

4. Az acetilén katalitikus hidratálása és aminálása

A teljesség kedvéért említünk meg további két acetilén-eltávolítási eljárást, amelyek egyelőre iparilag még nem valósultak meg.

Az acetilén *katalitikus hidratálással* való eltávolításánál [25] az acetiléntartalmú gázelegyet higany(II)-só vizes oldatával kezelik, miközben az acetilén hidratálódik és acetaldehiddé alakul. A higany(II)-só [pl. higany(II)-szulfát] híg kénsavas oldata katalizálja a hidratálást. Vas (II)-só jelenléte elősegíti a katalizátor működését, meghosszabbítja élettartamát. Az ily módon előállított katalizátor oldatokat nagyon könnyű regenerálni levegő vagy oxigén 100°-on történő átvezetésével.

Az eljárás úgy is megvalósítható, hogy az acetiléntartalmú nyers etilént levegővel vagy oxigénnel együtt vezetik át a katalizátor oldatán és a megtisztított etilént folyamatosan eltávolítják. Egyidejűleg végbemegy az oldat regenerálása is. A katalizátor oldatát azonban célszerűbb az etilén eltávolítása után levegő átvezetéssel regenerálni.

A hidratálás hőmérséklete szobahőfoktól az oldat forráspontjáig, a nyomás atmoszferikustól több atmoszféráig változhat. Bebizonyosodott, hogy legcélszerűbb 60—100° közötti hőmérsékleten és 1—7 ata nyomáson dolgozni. Adott katalizátornál a reakciókörülmények helyes kiválasztásával elérhető, hogy a gáz egyszeri átvezetésével az acetilénnek több mint 90%-át eltávolítsuk.

Az előkezelt gázelegyből az acetaldehid eltávolítható a gáz hűtésével és abszorpcióval vagy az acetaldehid nátrium-hidrogén-szulfitos átalakításával. Az acetaldehid 21°-on forr, így magasabb reakcióhőmérséklet esetén könnyen kidesztillálható. Alacsonyabb hőmérsékleten akkor célszerű dolgozni, ha az aldehidet az oldatban akarjuk hagyni. Az eljárás folyamatosan és szakaszosan is megvalósítható.

Az acetilén *aminálással való eltávolításának*[26] alapja az a reakció, amely szerint az acetilén ammóniával heterociklikus vegyületek (α- és γ-pikolin) képződése közben reagálhat. A reakció már 400°-nál alacsonyabb hőmérsékleten lejátszódik $Al_2O_3—ZnCl_2$ katalizátor jelenlétében. Hasonlóképpen reagálnak ammóniával az acetilén-homológok is. Ugyanakkor az olefin-szénhidrogének és az ammónia reakciója csak 450—550°-on megy végbe jelentős sebességgel, így az etilén- és propiléntartalom gyakorlatilag változatlan marad. Ezzel ellentétben a hidrogénezéssel történő acetilén-eltávolításkor az értékes olefinek egy része is hidrogéneződik.

Kísérleteket végeztek ipari pirogázzal 350°-on atmoszferikus nyomáson, 56 $óra^{-1}$ térsebességgel, az ammónia mennyisége a pirogáz súlyának 10%-a volt. Ily módon a pirogáz acetiléntartalma 0,25%-ról 0,001%-ra csökkent. Az acetilénen kívül a C_4 és magasabb szénhidrogének is átalakulhatnak, ami nem kívánatos. Ezért az acetilén eltávolítását mindig a C_4 és nehezebb szénhidrogének elválasztása után kell végezni.

5. Gazdasági megfontolások

A katalitikus hidrogénezés és a szelektív abszorpció egyaránt alkalmas az acetilén olyan mértékű eltávolítására, hogy a termék a legszigorúbb követelményeket is kielégítse.

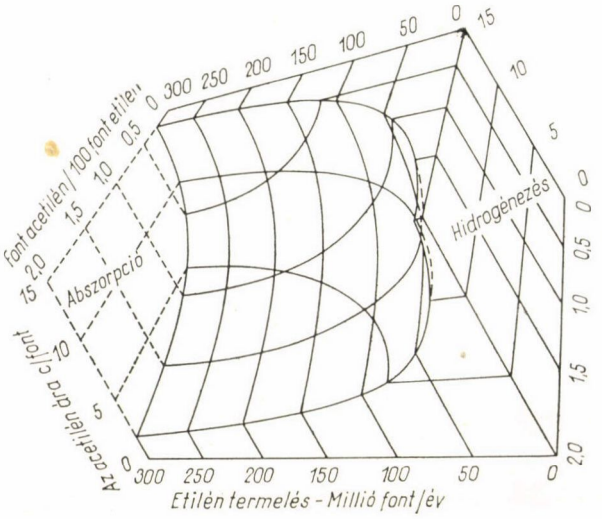
Az acetilén abszorpciós úton történő eltávolításának fő előnye, hogy a kinyert acetilén melléktermékként értékesíthető, és csak elhanyagolható etilénveszteség lép fel. Hátránya a nagyobb beruházási szükséglet.

A hidrogénező módszer fő előnye a kisebb beruházási igény. Ezen belül a pirogázban való szelektív hidrogénezés további előnye az elenyészően csekély üzemeltetési költség.

Az eljárás hátránya, hogy a gázban levő butadién általában elvész, emellett az etilén 1—2%-a hidrogéneződik és az acetilén nem hasznosítható.

Ügyes összehasonlítási lehetőséget nyújt a 7. ábra [27], ahol a két módszert elválasztó görbült felület jelenti azt a határt, ahol a beruházások 30%-os megtérülése még jelentkezik a szerzők kalkulációja szerint.

A 7. ábra vizsgálatából kitűnik, hogy a hidrogénezés akkor előnyösebb acetilén-eltávolító eljárás, ha az acetilén mennyisége csekély és az acetilén olcsó. Ez általában a kis etilénüzemekre jellemző. A hidrogénezést választják, ha az acetilént évi 45 000 tonnánál kisebb mennyiségben állítják elő könnyű nyersanyagból, pl. etánból, propánból, és a melléktermékként keletkező acetilén ára kg-onként 10 centnél kisebb.



7. ábra. A hidrogénezés és az abszorpció összehasonlítása gazdaságossági szempontból

Az abszorpció akkor előnyösebb, ha az acetilén mennyisége nagy, ha az acetilén ára eléri legalább az etilén árát, és az etilénüzem nagy. Az abszorpciós eljárás előnyösebb, ha az etilént 65 000 t/év-nél nagyobb mennyiségben állítják elő C_4 vagy nehezebb nyersanyagból és az acetilén ára több mint 10 cent/kg.

Köszönetünket nyilvánítjuk Siklós Pál docensnek és Ackermann László adjunktusnak munkánk elkészítésében nyújtott segítségükért és értékes tanácsaikért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az etilént és propilént szennyező acetilén, ill. metil-acetilén és propadién nemcsak katalitikus hidrogénezéssel, hanem szelektív oldószerek segítségével is eltávolítható.

Az abszorpcióra víznél alacsonyabb forráspontú és víznél magasabb forráspontú oldószereket, pl. acetont, ill. dimetil-formamidot használnak. A szerzők ismertetik néhány ilyen üzem működését, majd összehasonlítják, hogy milyen körülmények mellett előnyösebb és gazdaságosabb az acetilén katalitikus hidrogénezése, illetve szelektív kioldása.

IRODALOM

1. WINKLER G., SIKLÓS P., SÜTŐ J.: Kémiai Közlemények **29,** 57 (1968)
2. BRAMELD, V. E., CLARK, M. T.: J. Soc. Chem. Ind. **65,** 58 (1946)
3. FELSING, W. A., DURBAN, F. A.: J. A. Chem. Soc. **48,** 2885 (1926)
4. HOLEMANN, P., HASSELMANN, R.: Chem. Ing. Techn. **25,** 466 (1953); Chem. Ing. Techn. **25,** 735 (1953)
5. HORIUTI, J.: Scientific Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) **17,** 125 (1931)
6. JAMES, J. H.: Ind. Eng. Chem. **5,** 115 (1913)
7. RAY T., EASON K. P.: Dev. Rep. Bur. of Ind. Chem. Univ. of Texas (1948)
8. SEIDELL, A.: Solubilities of Organic Compaunds Vol. II (1941); Supplement (1952) New York, van Nostrand Co.
9. SCHUTT, H. C.: Chem. Eng. Progr. **56,** No. 1, 53 (1960)
10. FRIEND, L., ADLER, B. S.: Chem. Eng. Progr. **53,** 452 (1957)
11. STANTON, W. H.: Petroleum Refiner **38,** 209 (1959)
12. 2 250 925. sz. USA szabadalom
13. BALDUS, H., LINDE, G.: Erdöl u. Kohle **16,** 104 (1963)
14. Salzgitter Industrieban GmbH, Informationsschrift N 660, 20 (1965)
15. 1 095 809. sz. NSZK szabadalom
16. 1 155 435. sz. NSZK szabadalom
17. Du Pont de Nemours Co. Inc. Grasseli Chemical Dep. DMF Product Information, A-6011 (1954)
18. SONDERS, C., BROWN, S.: Ind. Eng. Chem. **24,** 519 (1932)
19. SHERWOOD: Absorption and Extraction, Chapt. IV. 110, Mc.Graw-Hill
20. 2 805 733. sz. USA szabadalom
21. 3 004 629. sz. USA szabadalom
22. 3 106 462. sz. USA szabadalom
23. 1 198 812. sz. NSZK szabadalom
24. 3 095 293. sz. USA szabadalom
25. 1 196 641. sz. NSZK szabadalom
26. TALISZMAN, L. V., SZTYEPANOV, R. G., OSZTANKOVA, N. N.: Himija i Tehnologia Topliv Maszel **11,** 11. sz. 13 (1966)
27. STANTON, W. H.: Petroleum Refiner **38,** 177 (1959)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályvezetőségi ülés. Az OV 1967. szeptember 12-én tartott ülésén foglalkozott azzal, hogy a TFT és a Koordináló Bizottságok megszűnése folytán hogyan valósuljon meg az Osztály területén a kutatások koordinálása és ellenőrzése. Az alapelvek megvitatása, rögzítése után az OV megbízta NAGY FERENC levelező tagot, hogy egy kislétszámú aktívára támaszkodva dolgozzon ki a feladat ellátására vonatkozó javaslatot és azt terjessze az OV elé.

Az Osztályvezetőség megállapodott továbbá az Osztályhoz tartozó állandó bizottságok személyi összetételében.

Végül konkrét javaslattal fordult a NIM-hez az együttműködés szervezett kialakítására.

*

Az Osztály, valamint a Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság közreműködésével került sor a XIV. Nemzetközi Spektroszkópiai Kollokvium lebonyolítására 1967. augusztus 7—12 között Debrecenben.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1967. szeptember hó 18-án tartott ülésén megvitatta az 1969. évi Koordinációs Kémiai Szimpózium előkészítésével kapcsolatos feladatokat. Az ülésen BECK MIHÁLY beszámolt az IUPAC Egyensúlyi Adatok Bizottsága 1967. évi üléséről.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1967. szeptember 26-án tartott előadóülésén az alábbi előadások hangzottak el:

MAKLEIT SÁNDOR és BOGNÁR REZSŐ akadémikus (KLTE Szerves Kémiai Intézet, Debrecen): Amino-morfidok és aminokodidok előállításának és térkémiájának vizsgálatáról.

SZABÓ LAJOS, TŐKE LÁSZLÓ és SZÁNTAY CSABA (BME Szerves Kémiai Intézet, Budapest): Vizsgálatok az alloberbán-vázat tartalmazó vegyületek körében.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság szeptember 28—29-én Budapesten tartott ülésszakán az alábbi előadásokat tartották:

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): Kvantitatív fázismeghatározás keverékekben.

P. A. REBINDER akadémikus (Lomonoszov Egyetem, Kolloidkémiai Tanszék, Moszkva): Dispergierung und Bildung von Koagulations-strukturen in dispersen Systemen.

GILDE FERENCNÉ (JATE Kolloidkémiai Laboratórium, Szeged): Kaolinok ülepedésének vizsgálata.

JUHÁSZ ZOLTÁN (Országos Érc- és Ásványbányászati Vállalat, Budapest): Szilikátásványok mechanokémiai vizsgálata.

*

S. L. MANDELSTAM levelező tag, a SZUTA Spektroszkópiai Bizottságának elnöke az Osztály vendégeként 1967. augusztus hóban egy hetet töltött hazánkban és vett részt a Debrecenben, augusztus 7—12 között megrendezett XIV. Nemzetközi Spektroszkópiai Kollokviumon.

*

N. M. EMANUEL akadémikus, a SZUTA tudományos főtitkárhelyettese, a SZUTA Kémiai Fizika Intézetének igazgatóhelyettese, a Moszkvai Állami Lomonoszov Egyetem Kémiai Kinetika Tanszékének vezetője a „Szovjet tudomány és technika 50 éve" kiállítás alkalmával 1967. szeptember havában Magyarországon tartózkodott. Az Osztály és a Magyar Kémikusok Egyesülete rendezésében szeptember 14-én „Láncreakciók és szerepük a tudományban és a technikában" címmel előadást tartott. Itt tartózkodása alkalmával meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, a Veszprémi Vegy-

ipari Egyetemet és Debrecenben a Kossuth Lajos Tudományegyetemet.

*

R. G. PARR professzor (John Hopkins University, Baltimore, USA) az Osztály meghívására 1967. szeptember havában egy hetet töltött hazánkban és előadóként vett részt a Debrecenben rendezett Nemzetközi Kvantumelméleti Iskola munkájában.

*

P. A. REBINDER akadémikus, a moszkvai Lomonoszov Egyetem Kolloidkémiai Tanszékének vezetője — aki az Eötvös Loránd Tudományegyetem vendégeként tartózkodott hazánkban — 1967. szeptember 28-án előadást tartott a Kolloidkémiai Munkabizottság ülésén.

*

BRUCKNER GYŐZŐ akadémikust a Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina (Halle a. d. Saale) tagjává választotta.

*

SCHAY GÉZA akadémikus az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) magyarországi szervezetének elnöke képviselte Magyarországot az IUPAC XXIV. Konferenciáján, amelyre 1967. augusztus 27. és szeptember 3. között Prágában került sor. A Konferencia SCHAY GÉZÁT a Kolloid- és Felületi Kémiai Szekció tagjává választotta.

*

ERDEY LÁSZLÓ akadémikust az IUPAC XXIV. Konferenciája (Prága, 1967. aug. 27—szept.3) az Analitikai Szekció Elnökségébe választotta. ERDEY LÁSZLÓ a konferenciához csatlakozó XXI. Kongresszuson az „Automatizálás az analitikai kémiában" tárgykörű szekció egyik elnöke volt és munkatársaival több előadást tartott.

*

FREUND MIHÁLY akadémikus 1967. június 26. és 28. között részt vett Frankfurt am Mainban az „Európai Vegyipari Találkozó" keretében rendezett kongresszuson és az ACHEMA Nemzetközi Vegyipari Kiállítás megnyitásán, ahol a vezetése alatt álló Magyar Ásványolaj és Földgáz Kisérleti Intézet önálló kiállítással szerepelt.

*

TÉTÉNYI PÁL, az MTA Izotóp Intézetének igazgatója 1967 szeptemberében a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség XI. Közgyűlésén (Bécs) a magyar küldöttség vezetőjeként vett részt és a Közgyűlésen kifejtette a magyar kormány álláspontját a hasadó anyagot termelő berendezések nemzetközi ellenőrzése vonatkozásában.

*

T. M. BABCSINICER tud. munkatárs (A SZUTA Elemento Organikus Intézete, Moszkva) 1967 júniusában négy hetet töltött hazánkban. Tanulmányútja során tapasztalatcserét folytatott az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében és a Műanyagipari Kutató Intézetben.

*

B. KURTYEV, a BTA levelező tagja, a Bolgár Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Osztályának titkára 1967 júniusában két hétig tartózkodott hazánkban és a diasztereoizomer aminoalkohol és hasonló vegyületek sztereokémiai tanulmányozása tárgyában folytatandó közös kutatások programját tárgyalta meg az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében.

*

W. HANKE tud. munkatárs (Institut für anorganische Katalyseforschung der DAW, Berlin) 1967 augusztus hóban két hetet töltött Magyarországon tanulmányúton. Meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét és Szegeden a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékét.

*

G. MÜLLER-URI laboratóriumvezető (DAW, Physikal. Methoden d. Analyt. Chemie am Institut für Physikalische Chemie, Berlin) rövid tanulmányúton volt hazánkban 1967 augusztus havában, meglátogatta az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékét és részt vett a Debrecenben rendezett XIV. Nemzetközi Spektroszkópiai Kollokviumon.

*

H. STACH és A. GROSSMANN tud. munkatársak (DAW, Institut für Physikalische Chemie, Berlin) 1967. szeptember hóban egy hetes tanulmányúton voltak hazánkban, meglátogatták az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét.

*

J. STEHLÍČEK tud. munkatárs (A Csehszlovák Tudományos Akadémia Makromolekulás Intézete, Prága) 1967 szeptemberében egy hetes magyarországi tanulmányútja során felkereste a Műanyagipari Kutató Intézetet és a BME Szerveskémiai Technológiai Tanszékét.

*

D. GUTSCHICK tud. főmunkatárs (Institut für anorganische Katalyseforschung d. DAW Berlin) 1967 szeptember havi egyhetes látogatása során felkereste az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét és Szegeden a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékét.

*

H. RÜDIGER tud. munkatárs (DAW, Forschungsinstitut für metallische Spezialwerkstoffe, Dresden) 1967. szeptember havi tíznapos magyarországi tanulmányútja során tapasztalatcserét folytatott a BME Általános Kémiai Tanszékén és az MTA Műszaki Analitikai Kutató Csoportjánál.

*

W. ROMANOWSKI tud. munkatárs (A Lengyel Tudományos Akadémia Alacsonyhőmérséklet és Szerkezetkutató Intézete, Wroclaw) 1967 szeptemberében egy hetet töltött hazánkban, meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét és Szegeden a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékét.

*

TÜDŐS FERENC tud. osztályvezető 1967. június 12 és 17. között az IUPAC Nemzetközi Makromolekuláris Konferenciáján vett részt Brüsszelben és előadást tartott „A gyökös polimerizáció néhány elemi reakciójának tanulmányozása MSR-módszerrel" címmel.

*

BECK MIHÁLY tud. osztályvezető (Az MTA Oldatreakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged) mint az IUPAC Egyensúly Adatok Bizottságának tagja 1967 szeptemberében részt vett az IUPAC XXIV. Konferenciáján Prágában.

*

BLICKLE TIBOR igazgatóhelyettes (Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) 1967 szeptemberében a IV. Kristályosítási Szimpóziumon vett részt Usti nad Labem-ban, előadást tartott „Kristályosítás tanulmányozása habkolonnában" címmel.

*

NÉMETH JENŐ tud. osztályvezető (Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) 1967 június hóban a Frankfurtban megrendezett ACHEMA Kongresszuson vett részt.

*

CZÁRÁN LÁSZLÓNÉ tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1966. október és 1967. május között a Német Demokratikus Köztársaságban volt tanulmányúton. Kiküldetésének célja a Német Tudományos Akadémia adlershofi tudományos központja keretében működő Szervetlen Katalíziskutató Intézetben folyó katalitikus és elektronmikroszkópos munkák megismerése volt.

*

PINTÉR ISTVÁN tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 júniusában egy havi franciaországi tanulmányútja során a C.N.R.S. Természetes Szerves Anyagok Kémiája Intézetében (Institut de la Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette) alkalmazott szerkezetvizsgálati és szintétikus módszereket tanulmányozta.

*

SZIMÁN OSZKÁR tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 júniusában egyhónapos tanulmányúton járt Finnországban, ahol a helsinki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén a nukleofil szubsztitúciós reakciókra a különféle közegek által gyakorolt hatást tanulmányozzák.

*

MAKLEIT SÁNDOR tud. munkatárs (Az MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja Debrecen) 1967 május—június havában a bécsi Collegium Hungaricum vendégeként a bécsi Egyetem Analitikai és Szerves Kémiai Intézetében folytatott tanulmányokat és az aristolochiasav-IV szintézisével foglalkozott.

*

RADICS LAJOS tud. főmunkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 júniusában egyhónapos tanulmányúton volt a Szovjetunióban, amelynek során a SZUTA Kémiai Kinetika és Égési Folyamatok Intézetével fennálló tudományos együttműködés eredményeinek értékelésével és az együttműködés további feladatainak előkészítésével foglalkozott.

*

DOBOS SÁNDOR tud. munkatárs (Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) 1967. július havában háromhetes kiküldetésben volt a Német Szövetségi Köztársaságban, melynek során a Perkin Elmer cég tanfolyamán vett részt, ahol az infravörös spektroszkópia új módszereivel ismerkedett.

*

NÓGRÁDI MIHÁLY tud. munkatárs (Az MTA Alkaloid Kémiai Kutató Csoportja Budapest) 1967 júliusában háromhetes franciaországi tanulmányúton vett részt. Párizsban két hetet töltött a Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle munkáját tanulmányozva. Lyonban meglátogatott a flavonoidkémiával foglalkozó több intézményt.

*

FARKAS ISTVÁNNÉ tud. munkatárs (Az MTA Antibiotikum Kémiai Kutató Csoportja, Debrecen) 1967 június hóban kéthetes tanulmányúton volt az NDK-ban és a Német Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Inté-

zetében gázkromatográfiás vizsgálatokat folytatott.

*

MORLIN ZOLTÁN tud. munkatárs (Az MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma) 1967 július havában néhány napot Angliában töltött, kiküldetésének célja a Nemzetközi Krisztallográfiai Unio és az angol Fizikai Társulat által közösen rendezett Elektrondiffrakciós Konferencián való részvétel.

*

BÉRCZES TIBOR tud. főmunkatárs (Az MTA Gázreakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged) 1967 július havában a Chemical Society (London) Swansea-i Gázreakciókinetikai Szimpóziumára nyert kiküldetést.

*

FÖLDIÁK GÁBOR igazgatóhelyettes, CSERÉP GYÖRGY és STENGER VILMOS tud. munkatársak (Az MTA Izotóp Intézete) 1967 július hóban egyhetes jugoszláviai tanulmányútjuk során a sugárhatás-kémiai kutatással foglalkozó intézmények munkájával ismerkedtek Belgrádban, Zágrábban és Ljubjanában.

*

DOMSA KÁROLY tud. munkatárs (Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete) 1967 július havában Romániában töltött 10 napot, tanulmányútja során a román akadémia temesvári és kolozsvári intézeteiben folyó komplexkémiai kutatásokkal ismerkedett.

*

VAJDA MIKLÓS tud. főmunkatárs (Az MTA Polipeptidkémiai Kutató Csoportja) 1967 augusztusában 10 napot töltött a Német Szövetségi Köztársaságban. Kiküldetésekor az OPTON cégtől megrendelt spektropolariméter kezelését tanulmányozta.

*

MARKÓ LÁSZLÓ tanszékvezető egyetemi docens, kutatócsoport-vezető (Az MTA Petrolkémiai Kutató Csoportja, Veszprém) 1967 augusztus hóban a Münchenben rendezett Nemzetközi Fémorganikus Konferencián vett részt és előadást tartott.

*

CZUPPON ALFRÉD, SCHULTZ GYÖRGY, BLAZSÓ MARIANNE tud. munkatársak (Az MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma) 1967 szeptemberében a Csehszlovák Tudományos Akadémia Makromolekuláris Kémiai Intézetében a „Polimerek spektroszkópiája" címmel rendezett nyári iskolán vettek részt.

*

PAULIK FERENC tud. munkatárs (Az MTA Műszaki Analitikai Kémiai Kutató Csoportja) 1967 szeptemberében az IUPAC XXI. Kongresszusán (Prága) „Az automatizálás az analitikai kémiában" tárgykörű szekció munkájában vett részt és tartott előadást.

*

VARGA JÓZSEF egy. adjunktus (BME Műanyag és Gumiipari Tanszék) 1967 június 26-án védte meg „Az N-vinil-szukcin-imid folyadék és szilárd fázisú sugárzásos polimerizációja" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense TÜDŐS FERENC és AZORI MÁRIA volt. A bíráló bizottság megállapította, hogy VARGA JÓZSEF értekezésével a szilárd fázisú polimerizáció lefolyásához értékes adatokat szolgáltatott, igazolta, hogy az NVSI szilárd fázisban is gyökös mechanizmus szerint polimeresedik. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

PAÁL ZOLTÁN tud. munkatárs (Az MTA Izotóp Intézete) 1967 szeptember 13-án védte meg „A fémekkel katalizált dehidrociklizáció mechanizmusának vizsgálata" című kandidátusi értekezését, amelyet KALLÓ DÉNES és PETRÓ JÓZSEF opponált. A bíráló bizottság megállapította hogy PAÁL ZOLTÁN munkája, a fémmel katalizált dehidrociklizáció mechanizmusának vizsgálata, jelentős és jelentőségében még egyre növekvő nagyipari eljáráshoz kapcsolódik. Jelölt a szerzők többsége által támogatott nézettel szemben, amely szerint a gyűrűzáródás megelőzi a dehidrogénezést, vizsgálataiból az ellenkező következtetésre jutott és ezt kellőképpen valószínűsíti. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KELEN TIBOR tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 szeptember 14-én védte meg „Az üvegben oldott gázok és az üvegszerkezet néhány összefüggése" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA volt. A bíráló bizottság megállapította, hogy KELEN TIBOR a gázok és az üvegoldvadék kölcsönhatásának vizsgálatára új kísérleti eljárásokat dolgozott ki és eredményeit az üveg finomszerkezete elméletének továbbfejlesztésére sikeresen alkalmazta. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SIMONYI MIKLÓS tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 szeptember 18-án védte meg „Gyökös cserereakciók kinetikájának és mechanizmusának vizsgálata polimerizációs módszerrel" c. kandidátusi értekezését, amelyet MÁRTA FERENC és DOBÓ JÁNOS opponált. A bíráló bizottság megállapította, hogy SIMONYI MIKLÓS elsőként alkalmazta sikeresen az inhibíciós módszert a hidrogén-leszakadással járó cserereakció kinetikájának tanulmányozására. A mechanizmus érvényességét sokoldalúan és meggyőzően bizonyította a tanulmányozott elemi lépés esetében. A bíráló bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

FARSANG GYÖRGY egy. adjunktus (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) 1967 szeptember 25-én védte meg „A szénpasztaelektród elektroanalitikai alkalmazási lehetőségei" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense PUNGOR ERNŐ az MTA levelező tagja és DÉVAY JÓZSEF volt. A bíráló bizottság megállapította, hogy FARSANG GYÖRGY új, szilikonolajjal készült szénpasztaelektródot és új polarizációs módszert dolgozott ki, amely a voltammetriás technika fejlesztéséhez jelentős hozzájárulást jelent. A bíráló bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Beszámoló a berlini Katalízis Kollokviumról és angliai utamról

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

A berlini Kollokvium „Katalytische Wirksamkeit und Struktur von Feststoffen" tárgykörben került megrendezésre és rajta a tárgykör számos neves külföldi kutatója jelent meg, így: R. BRDIČKA, P. JIRU, V. PONEC Prágából, W. A. ROITER Kiev-ből, D. D. ELEY és G. C. BOND Nagy-Britanniából, A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER Lengyelországból, J. B. NICOLESCU Bukarestből, valamint G. BLIZNAKOV Szófiából. Népes volt a magyar résztvevők csoportja is: rajtam és SOLYMOSI FRIGYESen kívül, akiket a Kémiai Tudományok Osztálya küldött ki, még hatan voltak jelen, viszont a Kollokvium sajnálattal vette tudomásul, hogy három illusztris külföldi résztvevő: Sz. Sz. ROGINSZKI, G. K. BORESKOV (Szovjetunió) és S. J. TEICHNER (Villeurbanne) akadályoztatása miatt nem jelenhetett meg. A résztvevők legnagyobb részét természetesen az NDK kutatói tették ki: H. BREMER, H. GRUNZE, R. LANDSBERG, W. SCHIRMER, P. A. THIESSEN és K. WENKE profeszorokkal az élén. Már ez a felsorolás is mutatja, hogy a Kollokvium megismétlése volt az öt évvel ezelőtti találkozónak.

A Kollokviumon részint hosszabb referátumok, részint rövidebb beszámolók hangzottak el a területről. Második előadásként hangzott el az én beszámolóm „Einige Oberflächeneigenschaften von Oxidkatalysatoren" címmel, amelyben azokról a vizsgálatokról, ill. eredményekről beszéltem, amelyekben sikerült a katalizátorok felületi rétegét a tömbanyag tulajdonságaitól függetlenül tanulmányozni és amely eredmények a heterogén katalízisben egy új mechanizmus, a felületi elektronsűrűség által irányított katalitikus reakció koncepcióját vetették fel az eddig az elektronikus tényező csaknem kizárólagosan érvényesnek tartott mechanizmusa mellett. Az előadást követő vita messze túlnyúlt a beütemezett időn.

D. D. ELEY, a nottinghami egyetem professzora a palládium-arany-ötvözeteken lefolyó katalízisről tartott összefoglaló előadásban igyekezett átfogó képet nyújtani — saját vizsgálataikat is beleszőve — ennek az elméletileg és gyakorlatilag egyaránt fontos katalizátornak a működéséről. I. P. NICOLESCU bukaresti professzor az alumínium-oxid katalizátorok működését ismertette és ezzel olyan kardinális kérdést érintett, amely igen széles diszkussziónak képezte alapját. Nagyon érdekes volt K. WENCKE asszonynak és munkatársainak a hordozott fémkatalizátorok tulajdonságairól szóló beszámolója, amely probléma a szegedi kutatócsoportban is évek óta felszínen levő kérdés. Ugyancsak sok közös gondolatot találtunk K. WENCKE másik előadásában is, a ZnO-tartalmú keverékoxidok szerkezete és katalitikus aktivitásáról szóló beszámolójában. W. A. ROITER a katalitikus hatásosság és a termodinamikai jellemző számok közötti összefüggéseket kívánta megvilágítani. Sajnos a heterogén reakciók kinetikájának tanulmányozása még nem elég egzakt ahhoz, hogy kategorizálást lehessen végrehajtani, de ROITER professzor törekvéseit igyekeztem a homogén gázreakciók terén elért eredményeinkre való hivatkozással alátámasztani. J. HABER és J. DEREN előadása a króm-oxid katalizátorokról a króm különböző oxidációs állapotainak előfordulását és ezeknek a katalízis elektronelméleté be való beillesztését taglalta. Különösen érdekes volt világos okfejtése és nagyfokú szemléletessége folytán G. C. BOND előadása az MO-elméletnek a szilárd felületek katalitikus sajátságainak magyarázatában.

A Kollokvium a szokásos társadalmi rendezvényekkel — beleértve a hajókirándulást is — egészült ki. A résztvevők egy tudományosan jól sikerült, rendezésben pedig mintaszerű összejövetel emlékével távoztak.

Közvetlenül berlini utamhoz kapcsolódott a Magyar Tudományos Akadémia és The Royal Society között létrejött egyezmény alapján elhatározott látogatásom az Egyesült Királyságba (U. K.). Az előzetes tervezés során igen gazdag programot hoztam javaslatba. A Royal Society külügyi osztálya erőfeszítésének köszönhető, hogy a zsúfolt munkaterv súrlódásmentesen megvalósult.

Londonba június 5-én érkeztem meg Berlinből. Másnap délelőtt Dr. D. C. MARTIN, a Társaság főtitkára (Executive Secretary), Dr. R. W. J. KEAY helyettes titkár, valamint Mr. J. DEVERILL fogadtak. Bár a látogatás formális volt, meleg, barátságos légkörben zajlott le.

Ezután kerestem fel G. C. BOND-ot, a Johnson, Matthey and Co. Ltd. osztályvezetőjét, akivel ezt a látogatást berlini találkozásunk alkalmával beszéltem meg. A Társaság igazgatóságának fogadása után bepillantást nyertem ennek a nemesfémekkel az U. K.-ban olyan sokoldalúan foglalkozó kutató- és termelő-cégnek munkájába.

A következő nap Oxfordban látogattam meg a Fizikai Kémiai Intézetet, amelynek vezetője R. E. RICHARDS, F. R. S. professzor. Itt találkoztam H. W. THOMPSON professzorral, a Royal Society külügyi titkárával, R. P. BELL professzorral és többek között még C. J. DANBYvel, aki még leginkább képviseli az intézet előző vezetőjének, HINSHELWOOD professzornak kutatási programmját a gázreakciók kinetikai vizsgálatában. A laboratórium vezetőjének fő kutatási területe az NMR vizsgálatok a kémiai problémák területén, felhasználva állandó, elektro- és szupravezető mágneseket az egyenáramú tartománytól a mikrohullámú frekvenciákig terjedően. Modell-anyagai komplex szerves molekulák, további területe a szervetlen komplexek tulajdonságai, elektrolitoldatok szerkezete, továbbá a rendkívül gyors reakciók sebességének kutatása. R. P. BELL professzor, aki egyébként több évtizedes oxfordi működését most fogja felcserélni a stirlingi egyetemen a szervetlen kémiai tanszék elfoglalásával, továbbra is oldatok kinetikájával foglalkozik, különös tekintettel a gyors reakciókra és az izotóp effektusokra, szóval azokkal a kutatásokkal, amelyek neki már régóta világhírnevet szereztek. H. W. THOMPSON, az Intézet egyik legrégibb tagja, spektroszkópiai kutatásokkal foglalkozik — főképpen az infravörösben — és Raman-spektrumokkal. A kutatások célja molekuláris szerkezetek meghatározása, elsősorban a hidrogénhídkötések megállapítása. Neki és munkatársainak sikerült az ultravörös technikát szinte hihetetlen méretekben kiterjeszteni a nagy hullámhosszak felé és a spektroszkópot néhány hullámszám felbontóképességűvé tenni. Külföldön tartózkodott L. E. SUTTON, aki a molekulák elektromos dipólusmomentumaival, a szerkezettel, sztereokémiával, más szóval az elektronok delokalizációjának következményeivel foglalkozik.

Megemlíthetem még a laboratórium kutatási területei közül az oldatokban lefolyó igen gyors reakciók kutatásának elektrokémiai módszerét a kétgyűrűs elektródok felhasználásával, amely nagy érzékenysége folytán nemcsak aktiválási energia meghatározásokat, hanem izotóp effektusok felderítését is lehetővé teszi. R. F. BARROW 2000°-on, sőt még ennél magasabb hőmérsékleten vizsgálja kétatomos molekulák (mint pl. PbO) elektronspektrumait. B. A. COLES az E. S. R. módszert a maser sokszorozóval és elektronikus technikával odáig finomította, hogy még igen rövid élettartamú szabad gyököknek a tulajdonságait is képes tanulmányozni az eddigieknél sokkal nagyobb hígításokban is. R. P. H. GASSER a 10^{-10} torrnál nagyobb vákuumok technikájának alkalmazásával felületi effektusokat, mint pl. abszorpciót, tanulmányoz. R. P. WAYNE a gázok fotokémiájával foglalkozik és a gerjesztett molekulák reaktivitásával abban a vonatkozásban, hogy az atmoszféra legfelső rétegeiben milyen reakciók játszódhatnak le.

Oxfordi látogatásomnak számomra legfontosabb része volt a C. J. DANBYvel folytatott beszélgetés. Ő az eredeti gázreakciókinetikai kutatásokat a tömegspektrométeres technika felhasználásával a molekulák ionizációjának, átrendeződésének és disszociációjának folyamataira terjesztette ki. Az általa sok éven át folytatott, a szerves molekulák termikus szétesésének kineatikáját és ezek akadályozását tanulmányozó kísérletek többé-kevésbé már megszűnőben vannak. Személyes beszélgetésünk során DANBY elismerte, hogy a homogén gázreakciók akadályozásának magyarázatára kialakított régebbi, az oxfordi iskola által oly hosszú ideig képviselt álláspont tulajdonképpen már régebben átalakulóban volt az általam képviselt irányba, de ezt az átalakulást lassította HINSHELWOOD professzor állásfoglalásának merevsége.

Június 8-án a The Imperial College of Science and Technology-ban, a Chemical Engineering Department vezetőjének, A. R. UBBELOHDE professzornak voltam a vendége, ahol találkoztam még D. A. DOWDEN és GAYDON profeszorokkal is. UBBELOHDE professzor jelenleg a szilárdfázisok fizikai kémiájával foglalkozik, de ebben is középpont az új grafitvegyületek előállítása és tanulmányozása. Sikerült neki nemcsak az eddig ismert alkáli elemeket mint pl. a káliumot vagy nátriumot a grafit rácsába bevinni, hanem különösen érdekes ötvözetet a céziummal, sőt az NO_3-gyökkel is előállítani. Ezek a grafitvegyületek valóban méltán nevezhetők ötvözeteknek, mert tökéletesen fémes tulajdonságúak, beleértve ebbe a fémfényt és a nagy elektromos vezetőképességet is. A problémának kétségtelenül nagy kötéselméleti fontossága van, de a gyakorlati jelentőség még nem alakult ki teljesen.

Ezen a napon hangzott el utam során az első előadás: „On the mechanism of the homogeneous chain catalysis and inhibition" címmel. Itt is — mint általában a többi előadáson is — egy-egy meglátogatott Departmentnek az érdeklődő tagjai vettek részt 30—50 között ingadozó létszámmal. Az előadást követő vita során kitűnt, hogy a már említett merev oxfordi felfogás az Imperial College-on belül is az én javamra változott meg.

A következő napon Leedsbe repültem, ahol P. GRAY professzornak a vendége voltam, a Department of Physical Chemistryben. A Department munkaterülete 8 nagyobb és néhány kisebb csoportra osztható fel. GRAY professzor vezetése mellett négy alcsoportban részint gyökreakciók (CF_3, O-atom NH és NR gyökök) tanulmányozásával, főképpen a metilgyök támadásának helyével az aminokon és hidrazinokon, a különböző helyek reakcióképességének vizsgálatával foglalkoznak. Ezek az elemi reakciók elsősorban a hidrogén- és deutériumatomok leszakítását jelentik, és az aktiválási energiák meghatározásából a felszakított kötés erősségére következtetnek. GRAY professzornak ez — különösen az aminok vonatkozásában — régi kutatási területe, és nagyrészben járult ahhoz hozzá, hogy ezeknek a molekuláknak a reakcióképességét a molekula különböző helyein közelebbről megismerjük. GRAY professzor másik munkaterülete a gázrobbanások hőmérsékleti hatásainak kísérleti mérése. Erre a célra egy gömbalakú reakcióedénybe viszik be a robbanó gázelegyet és a tér különböző helyein rendkívül finom termoelemekkel regisztrálják a robbanásra készülő elegyben a hőmérséklet emelkedést. A robbanó, elegyek többnyire alkil-peroxidok, mintegy 10 torr nyomáson, 200° körüli hőmérsékleten. A termoelemes mérések világosan mutatják, hogy a robbanás kialakulásában a fal hűtőhatásának nincs lényeges szerepe, hanem ha hatás van, az csak a láncvivők letörésében jelentkezik. A robbanás tehát mint láncrobbanás jön létre, és erre csak később rakódik rá a termikus explózió. Hasonló kutatási cél lebeg ama vizsgálatok előtt is, amelyekben a szilárd szerves peroxidok és egyéb robbanószerek gyulladását, robbanását, valamint a lángok terjedését vizsgálják, nagysebességű fotográfia segítségével.

Tekintettel a szerves vegyületek és gyökök reakcióképességének kutatására, számomra már természetes volt, hogy a javasolt témák közül Leedsben a „The Consistency of Chemical Bond Strengths" került előadásra. Az előadást élénk vita követte, különösen az aktiválási energia kiszámítására javasolt egyenletemmel kapcsolatban.

Szorosan kapcsolódnak GRAY professzor személyes kutatásaihoz A. F. CARSON csoportjának vizsgálatai, amelyekben a forgó kaloriméterbomba mellett a differenciális reakciós kalorimetriás mérésekkel sikerült a szerves nitrogénligandumok komplexképződésében, valamint a fémorganikus vegyületek képződésében fellépő hőeffektusokat meghatározni. Nézetem szerint ezek a vizsgálatok rendkívül értékes adatokat szolgáltatnak a koordinációs kémia fejlődéséhez. A Department kutatásainak még mindig nagy részét teszi ki az előző vezető, DAINTON professzor által irányított radikációs kémiai kutatások folytatása. Ezek a sugárkémiai kutatások részint E. COLLINSON, továbbá P. B. AYSCOUGH vezetésével folynak. Az előbbi vezető csoportjában a sugárkémiai hatásokat a besugárzás alatt alkalmazott elektrosztatikus tér hatásával sokszorozzák. A második csoportban pedig a keletkezett részecskéket ESR módszerrel tanulmányozzák, így elsősorban a szolvatált elektron, továbbá a H és OH gyökök viselkedését, egyben befagyasztott gyökök alakjában is.

A Department egyik fontos kutatási területe a forró atomok és gyökök, illetve az ionmolekula reakciók vizsgálata, elsősorban az ion energiája függvényében. Ennek a témakörnek vezetője M. J. HENCHMAN.

Utam ezután Cambridgebe vezetett, ahol az Emmanuel College vendégszobájában nyertem elszállásolást. Mint érdekességet említem meg, hogy a több évszázados, sőt sokszor félévezredes kollégiumi falakon belül milyen, a mai civilizációnak megfelelő élet folyik, többek között abban, hogy a vendégszobának levegőkond cionáló berendezése is volt. A délelőttöt (június 12) a Fizikai Kémiai Department laboratóriumainak megtekintésével töltöttem, amelyeknek egy év óta J. W. LINNETT professzor, F. R. S. a vezetője, így az ő kutatásai csak kisebb részét teszik ki a Department különböző irányú munkáinak. Még az előző vezető, R. G. W. NORRISH kutatási területeit folytatják tovább THRUSH és CALLEAR. A. THRUSH a gyökreakciók, többek között az ózon elemi reakcióiban keletkező gyökreakciók kutatása révén, CALLEAR viszont a villámló fotolízis technikáját alkalmazza. Mindkét csoport folyamatosan gazdagítja az elemi reakciók kinetikai adataira vonatkozó ismereteinket, sokszor igen szellemes kémiai folyamatok kivitelezése útján.

Maga LINNETT professzor három kutatási irányban dolgozik, amelyek folytatásai régebbi oxfordi vizsgálatainak. Ezek egyrészt elméleti jellegűek és a molekulák elektronszerkezetére vonatkoznak, másrészt oxidációs folyamatokat vizsgál, amelyek oxigénatomok és redukciós folyamatokat, amelyek hidrogénatomok közbejöttével játszódnak le, de vizsgálatainak igen nagy területét képezik a molekulák közötti energiaátvitelre vonatkozó kutatások is. Az O- és H-atomok reakcióinak vizsgálata különös gyakorlati jelentőségű, többek között a korrózió értelmezése szempontjából is.

Ismeretes — LINNETT professzor budapesti látogatása alkalmával tartott erről előadást az Akadémián — hogy a második periódus elemeinél az elektron-oktett kialakulását ő nem 4×2, hanem 2×4 elrendezésben írja le, és ennek a gondolatnak kifejtéséről nemrégiben jelent meg könyve Methuen londoni kiadónál, jelenleg pedig számítógépek segítségével a kvantitatív számolások vannak soron.

Londonba visszatérve másnap G. PORTERt, F. R. S.-t, a Royal Institution igazgatóját látogattam meg. PORTER professzor is egy évvel ezelőtt cserélte fel sheffieldi tanszékét ezzel az új beosztásával, amelyet — anélkül, hogy a villámló fotolízises kutatásait legkisebb mértékben csökkentette volna — a legnagyobb lelkesedéssel és eredetiséggel lát el. A Royal Institution különleges angol intézmény, amelyben olyan elődök, mint DAVY, FARADAY, RUMFORD, DEWAR és legutóbb, közvetlenül előtte, Sir LAWRENCE BRAGG vezettek, akik — ma már többnyire közismert — kutatási eredményeik mellett mindig nagy lelkesedéssel foglalkoztak — különösen az iskolás gyermekek számára megrendezett — népszerű előadások tartásával. Elég itt csak FARADAYnek a „The chemical history of a candle" című, ma már klasszikusnak mondható, olcsó, „paperback" kiadásban is megjelent előadássorozatára hivatkoznom. Az Institution könyvtára a korabeli kémiai és fizikai munkák felbecsülhetetlen értékű gyűjteménye, múzeumainak tárgyai pedig — mint pl. Faraday indukciós tekercse — dokumentumai a természettudományos kutatás eredményeinek a szigetországban. Az Institution előadásait a brit televízió is rendszerint közvetíti, sőt brosúrák alakjában ki is adja. Éppen látogatásom napjának délutánján kezdődött egy új sorozat Newton mozgási törvényeiről, szellemesnél szellemesebb kísérletek illusztrációival. El kellett gondolkoznom fizikatanításunk eredményességéről, amikor többek között — csak rövid idő állt erre rendelkezésre — PORTER professzor egy forgó karosszékben ülve egy megpörgetett súlyos kerékpár kereket mint pörgettyűt kézbe tartva, demonstrálta a pörgettyű stabilizáló hatását vagy más kísérletben a szabadesés, az energiamegmaradás és az impulzus megmaradásának törvényszerűségeit.

PORTER professzor a Royal Institutionban berendezett kutató laboratóriumaiban tovább folytatja a villámló fotolízises vizsgálatait, éspedig több irányban. Változatlanul érdeklődésének középpontjában van a sugárzó energia felvételének és leadásának problémája, a triplett állapotok vizsgálata, de felhasználja a villámló fotolízist preparatív célokra is, amikor a keletkező új vegyület csak nagyon rövid ideig életképes gyökökből képződik, de ekkor mellékreakciók nélkül, tehát tisztán. A villámló fotolízises vizsgálatoknak további kiterjesztését és nagyfokú finomítását jelenti a nano-secundum időtartamú reakciók vizsgálata. Ez az időtartam már oly rövid, hogy bizonyos kioldási, triggerelési effektusokra a fény terjedési ideje a laboratóriumi asztal egyik végétől a másikig használható fel. Ezek a fotokémiai vizsgálatok nagy fotobiológiai jelentőségűek is.

A látogatás után Bristolba utaztam, ahol D. H. EVERETT professzor látott vendégül.

A bristoli egyetem kémiai intézete mind kutatási lehetőségeiben, de méginkább oktatási módszerében és felszereltségében még a brit egyetemek közül is kitűnik gazdagságával és sokoldalúságával, nem szólva a rendkívül szép és korszerű, dekoratív építészeti megoldásról, amely anélkül, hogy feleslegesen hivalkodó lenne, inkább teszi egy luxushotel benyomását, mint egy szokásos kémiai laboratóriumét. EVERETT professzor a kémiai tanszékek összességének vezetője, közelebbről a Department of Physical Chemistry igazgató professzora. Rendkívül sok helyet venne igénybe, ha azt a mintegy 37 témakört itt felsorolnám, amelyek a Department kutatásainak gerincét képezik. E témakörök vezetésében természetesen EVERETT professzoron kívül számos kiváló munkatárs is részt vesz, többek között F. S. STONE, aki két évvel ezelőtt mint az Akadémia vendége járt hazánkban. Magának EVERETT professzornak a munkaterülete röviden abban foglalható össze, hogy a molekuláris kölcsönhatásokat vizsgálja. Ebbe tartozik tehát az oldatoknak a termodinamikája, a nedvesítő hatás, a gázok adszorpciója szilárd felületeken és a szilárd anyagok pórus-szerkezete, a H_2 + Pd rendszer, fázisváltozások porózus rendszerekben és a hiszterézis jelenségeinek általános vizsgálata, oldatokból való adszorpció és a gázkromatográfia finomítása a differenciális gázkromatográfiára való áttéréssel. Láttam közelebbről EVERETT professzor tavaly Szegeden tartott előadásának kísérleti berendezését a polimerek termikus degradációjáról és az így keletkezett amorf szén szerkezetének vizsgálatára vonatkozóan. A precíziós kalorimetria, amely ebben az intézetben is igen jelentősen van képviselve, nemcsak a gázkromatográfia termodinamikai vonatkozásainak kutatását teszi lehetővé, hanem olyan kis hőhatások vizsgálatát is, amelyek a gázok elegyítésénél szerepet játszanak. Ebben a laboratóriumban is megtaláltam — éppúgy mint Oxfordban — az ultra nagyvákuum technika alkalmazását, elsősorban a fémfilmeken lejátszódó szorpciós jelenségek kutatásában.

A Departmentnek kétségtelenül egyik legérdekesebb kutatásai az F. S. STONE által vezetett, a fémoxidok kemiszorpciós és katalitikus hatásosságára, az átmeneti fémionoknak oxidokban, elsősorban molekulaszűrőkben mutatott optikai és mágneses tulajdonságaira, általában a szilárd állapotok kémiájára vonatkozó vizsgálatok. Anélkül, hogy a részletekbe belemehetnénk, megemlítem a TiO_2-nek mint katalizátornak a szerepét az etilén heterogén fotooxidációjában, amit az tesz lehetővé, hogy a TiO_2 már a közeli ultraibolyában abszorbeál, továbbá a rendkívül tiszta és finom elosztású réz és hidrogéncianid között lejátszódó kemiszorpció vizsgálatát, amely a karbonilokkal rokon vegyületek előállítását teheti lehetővé.

Már fentebb említettem a Department nagyszerű oktatási módszereit és felszereltségét.

Ez azt jelenti, hogy a hallgatók a fizikai kémiai gyakorlatok alatt a legkülönbözőbb modern fizikai kémiai méréseket végzik el. Többek között röntgenografikus szerkezetmeghatározás, NMR mérések, elektronmikroszkóp stb. szerepelnek a fizikai kémiai laboratórium forgószínpadán. A kutatást és az oktatást rendkívül nagy kapacitású és sokoldalú műszerész-, elektronikus és üvegfúvó-műhely segíti elő, amelyek szintén gazdagabban felkészültek, mint bármely más általam eddig látott egyetemi intézeté. A Departmentnek saját Elliot-503 számológépe van.

Bristoli előadásom a „Some surface properties of oxide catalysts" témáról szólt és élénk érdeklődést váltott ki a felületi jelenségeket kutatók körében. Nagy megelégedésemre szolgált az, hogy az illetékesek elfogadták a heterogén katalízisben új irányt jelentő koncepciómat a felületi elektronsűrűségnek a mechanizmust meghatározó szerepéről.

Bristolból Aberystwythbe mentem át A. F. TROTMAN-DICKENSON professzor meglátogatására. A Walesi egyetem aberystwythi Edward Davies kémiai laboratóriuma egy kis város nem nagy, de új épületekben működő egyetemének világhírű egysége. A fizikai kémiai részleg TROTMAN-DICKENSON professzor rövid, mintegy hatéves működése alatt fejlődött ki, ahol az elemi reakciók, főképpen gyökreakciók, kutatása folyik. TROTMAN-DICKENSON professzornak különös érzéke van arra, hogy bonyolult folyamatokat a lehető legegyszerűbb és ezért komplikációktól lehetőleg mentes körülmények között játszasson le. Éppen ezért illusztrációképpen részletesebben kitérek egynéhány ott vizsgált reakciótípus ismertetésére.

Közismert, hogy a hidrogénleszakítással járó transzfer reakciók mennyire központi szerepet játszanak a homogén gázreakciókinetikában. Miután a hidrogénatom és a metilgyök által történő leszakítások ma már meglehetősen kimerítően tanulmányozottak, ma a kevésbé közönséges gyökök transzfer reakciói képezik a vizsgálatok gerincét. Ezek közül a CF_3 gyököt már meg sem kell említenem, ez annyira régóta alkalmazott partner ezekben a reakciókban. Az aberystwythi Intézetben az NF_2-gyöknek, amelyet a tetrafluor-etilénből állítanak elő ($N_2F_4 \rightarrow 2NF_2$), hidrogénleszakítási

$$NF_2 + RH \rightarrow NF_2H + R, \text{ továbbá addíciós } NF_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4NF_2$$

folyamatait tanulmányozzák, de rátértek már az $SiCl_3$-gyök, továbbá a különböző alkilgyökök és a nitrogén-trifluorid közötti,

$$\text{pl.} \quad C_2H_5 + NF_3 \rightarrow C_2H_5NF_2 + F \text{ és } i\text{—}C_3H_7 + NF_3 \rightarrow C_3H_7NF_2$$

típusú elemi folyamatok vizsgálatára is. Igen érdekesek a szén-szuboxiddal (C_3O_2) folytatott fotolitikus vizsgálatok, amelyekben első lépésként a C_3O_2 molekula fény hatására szén-monoxidra és C_2O gyökre bomlik, ez pedig pl. propilén-oxiddal szén-monoxid képződése közben — az energetikai viszonyoktól függően — különböző nyílt és zárt láncú termékekhez vezet el. Mindezeknek a vizsgálatoknak az általános gázreakciókinetikai érdekességén kívül nagy jelentősége az, hogy olyan kötéserősségek meghatározását teszik lehetővé, amelyek eddig ismeretlenek voltak. További jellemzői ezeknek az elemi folyamatoknak a nagy exotermicitás, ami forró gyökök kialakulását eredményezi, s az energiatartalom függvényében különböző termékekhez vezet el. Mint látjuk, a molekulák energiatartalma, illetve ennek átvitele, ezekben a vizsgálatokban is jelentős szerepet játszik.

Hasonló területen, de már önállóan dolgozik az intézet egyik idősebb munkatársa, N. N. YOUNG, aki az organometallikus vegyületek reakcióit, elsősorban kötésviszonyait kutatja. Az elemi reakcióiban ugyancsak a CF_2 gyök az egyik reagáló partner. Az intézet másik idősebb munkatársa, M. DAVIES, a dielektromos veszteség és a kémiai szerkezet közötti összefüggéseket vizsgálja. Megfelelő klisztronok szerkesztésével rendkívül kiszélesített spektrumtartományban képes ezt végezni. E vizsgálatok keretében sikerült pl. A. KISZAnak, a wroclawi egyetem ösztöndíjasának a kétkomponensű ionos sóoldatokban a dielektromos állandót meghatározni, amit a fizikusok hosszú ideig lehetetlen feladatnak tartottak.

A fentiekben céloztam a fizikai kémiai laboratóriumnak a kötéserősségekkel kapcsolatos vizsgálataira. Itt az „On the consistency of chemical bond strengths" c. dolgozatomat adtam elő az intézet szemináriumán. Éppen 10 éves a kötéserősségek szomszédos atomcsoportok által számszerű dekrementumokban kifejezhető befolyásolásának és a konvencionális kötés alapértékek bevezetésének általam közölt gondolata. Előadásom így egyrészről hozzájárult a kötéserősség félempirikus kiszámításának jobb megismertetéséhez, másrészről diszkusszió alapjául szolgált a közben megállapított anomáliák sorozata. Előadásomban kitértem az aktiválási energia kiszámítására általam javasolt és csak egyetlen állandót tartalmazó

egyenlet ismertetésére is, amely olyan érdeklődést váltott ki, hogy TROTMAN-DICKENSON professzorral elhatároztuk a vonatkozó adatok állandó cseréjét.

Utam utolsó állomása Edinburgh volt, ahol az egyetem Sir E. HIRST professzor által vezetett Chemistry Departmentjének Fizikai Kémiai részlegének vezetőjénél, C. KEMBALL F. R. S. professzornál voltam vendég. KEMBALL professzor ez év tavaszán, mint az Akadémia vendége járt nálunk és keltett méltán feltűnést, egyrészt mint a Royal Society egyik legfiatalabb kémikus tagja, másrészt mint a heterogén katalízis világszerte elismert tekintélye. Az edinburghi egyetemen T. COTRELL, illetve TROTMAN-DICKENSON professzoroktól vette át a Fizikai Kémiai Osztály vezetését egy évvel ezelőtt. A laboratóriumban számos régi munkatárs is dolgozik, gyakorlatilag teljesen függetlenül KEMBALL professzor kutatásaitól. Legnevezetesebb ezek közül J. KNOX, aki a homogén gázreakciók, de ezen belül is a halogénezések és oxidációs folyamatok mechanizmusának kutatója. A másik önálló kutatási részleg D. TAYLOR vezetése alatt működik (a hangyasav heterogén katalitikus bomlásának mechanizmusa helyettesített zeolitokon és volfrám-bronzokon), továbbá független kutatási területet képvisel J. THYNNE, aki O, S, F és N atomokat tartalmazó gyökök elemi reakcióit, de különösképpen az ion—molekula reakciókat vizsgálja, továbbá W. P. DOYLE, aki a szervetlen szilárd anyagok abszorpciós spektrumát kutatja a láthatóban és ultraibolyában, sőt a szervetlen szilárd anyagok közötti reakció lefolyását is ezzel a mérési módszerrel követi. Különösen érdekes ezen a téren a króm(VI)-vegyületek hőbomlásának vizsgálata. A reflexió-képesség változásának mérésével követi a molibdén(VI)-oxidnak egyéb bázisos oxidokkal való reakcióját is.

E fenti, inkább összefoglaló ismertetés után kissé részletesebben szeretném bemutatni azokat a heterogén katalitikus reakciókat, amelyeket KEMBALL professzor és kutatócsoportja vizsgál, és amelyek főképpen a szerves molekulák izomeriációja, továbbá deutériumcseréje terén hoztak érdekes új eredményeket. A különböző fémoxidok katalitikus hatásossága mind az izomerizáció, mind a hidrogén-deutérium cserereakciójában fokozatos átmenetet mutat olyannyira, hogy pl. a titán-dioxidon csak 230—280° között lejátszódó reakció a magnézium-oxidon már —60°-nál is gyorsan végbemegy. A butadién izomerizációjánál helyettesített zeolitokon a következő hatásossági sorrendet állapították meg:

$$CeX > NiX > CrX > CuX > MnX > CoX > CaX > NaX$$

Különösen érdekesek voltak az aromás vegyületek deutériumcseréjével kapcsolatos vizsgálatok. Ezeket γ-alumínium-oxidon, alumínium-szilikáton vizsgálták és azt találták, hogy az egyébként gyorsan lefolyó reakciót bizonyos mono- és diszubsztitúciók rendkívüli mértékben akadályozzák. Az etilén és propilén deutériumcseréje között is nagy különbség van és ez minden bizonnyal a különböző kötéserősségű hidrogének jelenlétére vezethető vissza.

Mivel KEMBALL professzor csak kb. egy évvel ezelőtt vette át az edinburghi intézeti részleg vezetését, kutatóbázisának kiépítése most van folyamatban, de az általa máris elvégzett és a jövőre tervezett kísérletei — nézetem szerint — igen lényeges hozzájárulást fognak jelenteni a heterogén katalitikus folyamatok jobb megértéséhez. Alátámasztja ezt a nézetemet az a körülmény is, hogy a Kemball-féle kísérletekben olyan egyszerű modellanyagok szerepelnek, amelyeknek reakciói a mechanizmusra vonatkozóan egyértelmű megállapításokat tesznek lehetővé.

J. KNOX oxidációs és halogénezési reakcióiban sikerrel alkalmazza a kompetitív, két anyag párhuzamosan lefolytatott, reakciójának módszerét. Ekkor a pontos termékanalízis az elemi sebességi állandók viszonyát adja meg és ez a módszer — természetesen egy vonatkozási sebességi állandó ismeretében — sokkal pontosabb megállapításokat tesz lehetővé, mint az egyszerű reakció vizsgálata. Különösen érdekesek voltak azok a megállapításai, amelyeket az oxidációs reakciókban a HO_2, illetve az RO_2 gyökkel kapcsolatban tett. Éppen 10 éve annak, hogy a HO_2 gyök szerepével kapcsolatban az oxidációs reakciókra vonatkozóan néhány megállapítást tettem abban a vonatkozásban, hogy a láncfolytatásban, sőt az elágazásban való szerepét nem szabad figyelmen kívül hagyni. Örömmel láttam tehát KNOX mechanizmusaiban azokat az elemi reakciókat, amelyekben ez a szerep, illetve ezek a szerepek szinte központi helyet foglalnak el. A kinetikai adatok értelmezésében a kötéserősségek mind döntőbb tényezők és ez, azt hiszem, hogy lényegesen hozzá fog járulni a kötéserősségekre vonatkozó számítási módszerek alkalmazásához.

A Department-nek már van *time of flight* tömegspektrométere és rövidesen ESR spektrométert is kapnak. Termikus méréseket Stanton-termomérleggel végzik, amely 1500°-ig való vizsgálatokat is lehetővé tesz.

Edinburghban is a „Some surface properties of oxide catalysts" témáról adtam elő. A valóban szakértő hallgatóság figyelemmel kísérte fejtegetéseimet és fűzött hozzá megjegyzéseket.

Magam részéről összefoglalásul látogatásomat a következő két szempontból értékelem:

Először is, bár nem volt egészen meglepő, érdekes volt látni, hogy mennyire koncentrálják kutatási erőfeszítéseiket a legkülönbözőbb intézmények ugyanarra a témakörre. Elég régóta kísérem figyelemmel az U. K. egyetemein folyó fizikai kémiai kutatást ahhoz, hogy megállapíthassam, hogy a célkitüzésekben való fordulat korántsem véletlen műve. Míg 2—3 évtizeddel ezelőtt a reakciókinetika terén az egyszerű semleges részecskék között lejátszódó elemi folyamatok felderítése volt a cél, addig most ez a terület kibővült és az ion—molekula-reakciók foglalják el a központi helyet. Másrészről az energetikai vonatkozások, illetve az energiaátvitel problémája ma csaknem minden kutatóhelyen tekintélyes részét képezi a vizsgálatoknak. Pusztán az irodalom figyelemmel kísérése nem állította volna ezt az állapotot ennyire plasztikusan elénk. A kutatási erők ilyen országos irányítása egy-egy modern feladat megoldására sajnos nálunk ismeretlen — talán túl kicsi ország is vagyunk hozzá —, viszont kétségtelenül eredményt hozó, amit az is elősegít, hogy a tudományos konferenciákon nagyon is érdemleges diszkussziók alakulhatnak ki.

Másrészről hasznos volt számomra ez az út, mert a legkülönbözőbb helyeken sikerült a diszkussziók tisztítótűzébe állítanom a katalízisre vonatkozó koncepciómat és megállapíthattam azt, hogy a további kutatások irányán hol célszerű változtatni, illetve a megfogalmazásokat precízebbé tenni. Végül, de nem utolsó sorban, nagy örömömre szolgált, hogy megerősíthettem számos régi tudományos és baráti kapcsolatomat, ha még ezekben mélyítés egyáltalában lehetséges volt.

Tanulmányutam a Német Demokratikus Köztársaságban

BÁLINT TIBORNÉ AMRRÓ IRÉN aspiráns

(Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém)

Az 1966. év folyamán 6 hónapot töltöttem a Német Demokratikus Köztársaságban. A tanulmányút az aspiránsképzéssel kapcsolatos külföldi tanulmányi munkaút volt.

A fogadó fél a Drezdai Műszaki Egyetem Izotópalkalmazási Intézete volt. Az intézet igazgatója Prof. L. HERFORTH, aki a Drezdai Műszaki Egyetem jelenlegi rektora, 1962. óta vezeti az intézetet.

Az intézet 1963 óta az elektrotechnika és elektronika, továbbá a szénipar és energiatermelés izotópalkalmazási bázislaboratóriuma.

Az intézet témái egyrészt az izotópok ipari alkalmazása, másrészt a kémiai magtechnika területéhez tartoznak.

Az izotópok ipari alkalmazása terén korábban diffúziós folyamatokkal, majd radiometrikus eljárások kidolgozásával és ipari bevezetésével foglalkoztak. Az izotópok műszaki alkalmazásával az intézeten belül foglalkozókon kívül az intézethez tartozik a Pirna-Copitz-ban működő csoport is. Az ipari alkalmazások a sűrűségmérés, anyagszállítás, műszaki berendezésekben kialakuló folyamatok nyomjelző izotóptechnikai vizsgálata problémakörébe tartoznak. Az intézetben dozimetriai kutatás folyik termolumineszcens anyagok (LiF) és szerves vegyületek alkalmazása terén. A kifejlesztett termolumineszcens dozimeter már a kereskedelmi forgalomban is kapható.

A magtechnikai kutatásokkal foglalkozó csoport témáját ioncsere, extrakció és aktivációs analízis alkalmazásával ritka elemek és ritkaföldfémek technológiája és analitikája alkotja.

A tanulmányúton végzett tevékenységem az alábbiak szerint csoportosítható:

1. Aspiránsképzésem tematikai anyagához a ritkaföldfémek technológiájával kapcsolatos újabb módszerek megismerése, elsajátítása és továbbfejlesztése.
2. Ipari nyomjelzőtechnikai eljárások tanulmányozása.
3. Infravörös spektroszkópiai tanfolyam végzése és komplexképző ioncserélő műgyantákra vonatkozó kutatás.
4. Akadémiai izotóp- és egyéb egyetemi intézetek megtekintése.

1. Ritkaföldfémek technológiája. Extrakciós és megoszlási kromatográfiai módszerek

A Drezdai Műszaki Egyetem Institut für Anwendung Radioaktiver Isotope Szervetlen Technológiai Osztályán H. GROSSE-RUYKEN docens vezetésével mintegy 10 éve folynak kutatások ritkaföldfémek nagy tisztaságban történő kinyerésére. Az ezzel kapcsolatos tevékenység

korai időszakában erősbázisú kationcserélőt és különféle α-oxisav eluenseket alkalmaztak. Az 1958-as években megoszlási kromatográfiai elválasztási eljárás kidolgozására tértek át. A módszer rövid ismertetése:

Diklórdimetil-szilánnal hidrofobizált szilikagél hordozóra felvitt savanyú alkil-foszforsav (HP) képezi az álló fázist és különféle koncentrációjú sósav az eluenst. A savanyú alkilfoszforsavval a lantanidák az alábbi reakcióegyenlet szerint reagálnak:

$$Ln^{3+} + 3(HP)_2 \rightleftarrows LnP_3 \cdot (HP)_3 + 3H^+$$

A kémiai reakcióegyenletből kitűnik, hogy a kémiai egyensúly a hidrogénionkoncentráció harmadik hatványával arányos, ez képezi az elválasztás alapját. Az elúciónál alkalmazott sósav koncentrációját 0,1 m-től 10 m-ig lépcsősen változtatva 2,5 átlagos elválasztási tényezőt értek el.

Tanulmányutam folyamán egy cérium-oxalát alapanyagú gyógyszerkészítmény (Peremesin) nehéz ritkaföldfém-tartalmának kinyerésével foglalkoztam, amelyet a légi forgalomban és más helyeken fellépő egyensúlyi zavarok okozta hányinger ellen alkalmaztak.Vizsgálataim alapanyaga a kereskedelmi forgalomból kivont készáru volt, amelyet jelentős tóriumtartalma folytán jelentkező aktivitása miatt nem használhattak fel. A mintegy 10 mázsányi gyógyszert az intézet azzal a céllal vette át, hogy a nehéz ritkaföldfémeket nagy tisztaságban kinyeri és értékesíti. A rendelkezésemre bocsátott tabletták összetétele: 49% Ce, 13% La, 8% Pr, 23% Nd, 4% Sm, 2% Gd, 2% maradék volt. A 2%-ban a Gd-nél nagyobb rendszámú lantanidák és az ionsugara alapján ide tartozó ittrium részesednek.

A minta, amely gyakorlatilag oxalát alakban volt, még kötőanyagként, i'l. a „per os" alkalmazáshoz keményítőt és kevés kovasavat tartalmazott, amint azt már saját vizsgálataimmal megállapítottam.

A vegyes oxidokból a cérium zömét tercier butil-foszfátos (TBP) extrakcióval távolítottam el, a cérium nyomait pedig di-2-etil-hexil-foszforsavval (HDEHP). A nehéz lantanidák kinyerésére HDEHP és savanyú n-alkilfoszforsavak különféle koncentrációjú benzines oldatával — a vizes fázis salétromsavtartalmának változtatása mellett —, továbbá a két fázis térfogatarányára vonatkozóan végeztem extrakciós modellkísérleteket, amelyekben a megoszlási viszonyok megállapítására radioizotóp ritkaföldfémeket alkalmaztam.

Az ily módon kialakított rendszerből a cériumot HDEHP alkalmazásával nyertem ki. Az általam kidolgozott cériummentesítési eljárást hordozómentes cérium-izotóp szállítmányok cériumtartalmának tisztítására is sikerrel alkalmaztam.

A cériummentes ritkaföldfém-elegyből további feladat a nehéz ritkaföldfémek kinyerése volt.

Ez a művelet megoszlásos kromatográfiával történt.

Hordozóként dimetil-diklór-szilánnal hidrofobizált szilikagélt alkalmaztam, amelyet meghatározott mennyiségű HDEHP-vel vontam be.

Mintegy 100 elméleti tányérnak megfelelő oszlopot alkalmaztam, 50 torr túlnyomással és különböző koncentrációjú sósavval végezve az elúciót.

Az elúciós kísérletsorozatban egyrészt a hőfok, másrészt az eluens sósav koncentrációjának és a megoszlási állandónak változtatásával megállapítottam ama kromatográfiás feltételeket, amelyek mellett a nehéz lantanidákat tartalmazó frakció kinyerhető.

A fent ismertetett módszer alapján távozásom után az intézet munkatársai és egy doktorandusz az eljárásnak technológiai léptékben való alkalmazásával kezdett foglalkozni.

2. Ipari izotópos nyomjelzőtechnikai eljárások tanulmányozása

Az intézetnek egy 4 főből álló csoportja mintegy 4 éve foglalkozik ipari megbízások alapján nyomjelzőtechnikai vizsgálatokkal. A csoporthoz két mérnök, egy fizikus és egy laboráns tartozik. A csoporttal résztvettem Wolfenben a Farbenfabrikban folytatott kísérletsorozatban. Ennek folyamán egy folytonos dobszárítóban, folytonos keverőben, folytonos hengerszárítóban, folytonos golyósmalomban és egy porlasztós szárítóban felvettük a tartózkodási idő sűrűségfüggvényét.

3. Infravörös spektroszkópia

Az Institut für Spezielle Analyse igazgatója, Prof. E. Steger vezetésével évenként egyegy alkalommal nemzetközi résztvevők, főként a baráti országok számára 2 hetes infravörös és Raman-spektroszkópiai tanfolyamot tartanak. Minthogy ott-tartózkodásom alatt ilyen tanfolyam nem volt, Prof E. Steger hozzájárult ahhoz, hogy az ottani végzős vegyészhallgatókkal négyhetes fakultatív praktikumot végezzek, részt vegyek a gyakorlatokon és a professzor előadásain, azonkívül az intézet munkatársai számára tartott szemináriumokon.

A gyakorlatokhoz praktikumszerűen feldolgozva megkaptuk az útmutatást, a jegyzőkönyvvezetéshez szükséges formát és adatokat.

A gyakorlatokat egyénenként végeztük, napi 8 órai időtartammal.

A kísérleti részt infravörös spektrumok kiértékelése egészítette ki.

A gyakorlatok elvégzése után az intézet igazgatója kérésemre engedélyezte, hogy aspiránsi témámhoz kiegészítő kutatást végezzek. Ehhez személyi segítséget is (1 laboráns) biztosított. E tevékenység folyamán egy IDAA-típusú kelátképző ioncserélő műgyanta infravörös spektroszkópiájával foglalkoztam.

4. Intézetek megtekintése

Tanulmányutam folyamán alkalmam volt többek között néhány akadémiai intézetet is meglátogatni:

A) *Institut für Metallphysik und Reinstmetalle, der DADW zu Berlin*, Dresden. Az intézet nagy tisztaságú (a továbbiakban NT) elemek vizsgálatával foglalkozik. Az utóbbi évek folyamán a szilícium és alumínium, a látogatás időpontjában pedig magas olvadáspontú NT fémek, mint molibdén és volfrám fizikai vizsgálata volt a központi téma. Az intézet szervezeti felépítése a fémek nagy tisztaságban való előállítása, analitikája és vizsgálata érdekében az alábbi osztályokra tagozódik:

Preparatív Osztály

A fizikai- és fizikai analitikai osztályokon felhasználásra kerülő molibdén és volfrám egykristályok előállítása folyik.

Az *analitikai osztályon* a molibdén és volfrám főalkotók, továbbá azok nyomszennyezőinek kimutatását és meghatározását öt munkacsoport látja el:

a) Aktivációs analízis,

b) Spektroszkópia: emissziós és tömegspektroszkópia, spektrofotometria,

c) Elektrokémia: erősen komplexképző, nem amalgámképző fémek váltakozó áramú polarográfiája.

d) Gázanalitika: az intézetben kifejlesztett konstrukcióval a nagy tisztaságú Mo és W gázszennyezőinek megállapítása.

Az analitikai osztályon külön csoport foglalkozik Mo és W komplexek extrakciójával, TBP, amil-acetát extraháló szerek felhasználásával.

Sugárkémiai Osztály

Az osztályhoz két 60 Co sugárforrás (egyenként 2000 Ci-s) és egy 2 MeV-es Van der Graaf gyorsító (200 μA) tartozik. Az egyik sugárforrás „forró kamrának" (Heisse Kammer) van kiképezve, a másikat egy 7 cm-es sugarú kör kerületén elhelyezett 14 db aktivált kobalt rúd alkotja. A teljesítmény $6 \cdot 10^5$ R/óra.

A sugárforrásokat PVC és polietilén sugárpolimerizációjának, továbbá polietilén fóliák sugárkémiai vizsgálatára használják. Korábban végeztek ipari megbízásra sterilezési kísérleteket is.

B) *Institut für angewandte Isotopenforschung der DADW zu Berlin*, Berlin-Buch. 1955 júniusában alakult az intézet az akkori Orvosi Biológiai Intézetben. Itt indult meg először a második világháború után az NDK-ban a sugárzó izotópokkal való munka. Telephelye az elsődleges megbízó, a Német Tudományos Akadémia Rákkutató Intézete területén van. Tevékenysége a klinikai diagnosztikai és terápiás feladatokhoz igazodva fejlődött ki, nyílt és zárt sugárforrások előállítása formájában, amelynek során kutatási és ipari célra egyéb sugárforrások előállítására is berendezkedtek.

C) *Forschungstelle der Physik hoher Energien der DADW zu Berlin*, Zeuthen bei Berlin. Látogatásom célja az intézetben levő kaszkád-generátorral kapcsolatos sugárkémiai kutatási munka és eredmények megismerése volt.

Az intézet a besugárzás céljaira egy 2 MeV-es, 16 kaszkádból álló generátorral rendelkezik.

A besugárzás tárgya: műanyagfólia, cél a térhálósság foka és a dózis közti kapcsolat vizsgálata. Kidolgozták az ún. zsugorított fóliák készítésének technológiáját, amelynek a csomagolóiparban lenne jelentősége. A sugárhatáskémiai kutatások során gőzfázisú ojtásos polimerizációval is foglalkoztak. Ennek során a gázfázisú sztirolnak polietilénen kialakuló kopolimerizációját vizsgálták. Az ojtás fokának meghatározása gravimetriásan történik. A súlyméréshez kifejlesztettek egy elektromos automatikus mérleget. A mérleg folyamatos súlyváltozás mérésére és regisztrálására alkalmas.

D) *Institut für Physikalische Chemie der DADW zu Berlin*, Berlin-Adlershof. Az intézet izotóplaboratóriumát tekintettem meg.

A kutatási témák anyagátadási problémákkal foglalkoznak szilárd—szilárd és folyadék—olyadék rendszerekben, minden esetben szorosan kapcsolódva ipari problémákhoz.

A szilárd—szilárd kombinációban ipari megbízásra kopásvizsgálatokat végeznek, pl. elektromotorok szénkeféinek kopásvizsgálatát. A rotorral érintkező grafitkeféket atomreaktorban aktiválják és a keletkező ^{64}Cu aktivitása alapján végzik a kiértékelést.

Az egymással nem elegyedő folyadék—folyadék rendszerben kialakuló anyagátadás vizsgálata terén a hidrodinamikai instabilitással foglalkoznak. A jelenség vizsgálatára készített modellberendezésben egymással nem elegyedő folyadékrendszerben ^{144}Ce anyag transzportját vizsgálták különböző felületifeszültség-aktív adalékok jelenlétében.

Ez a téma voltaképpen kapcsolatba hozható a kémiának az intézetben kifejlődő egyik ágával, a mechanokémiával, nevezetesen ama kémiai folyamatok vizsgálatával, amelyekben a kötési energiát mechanikai energiával fedezik. Ebben a laboratóriumban láttam egy kis modellberendezést, amelyben ^{14}C-vel jelzett CO_2 fázis érintkezik fém (vas)-felülettel, amelyre egy kis motorral meghajtott kalapács ütéseket mér. Megállapították, hogy a fémfelület kémiailag megköti a C-t, amelynek koncentrációja, ill. mennyisége arányosan növekszik a kalapácsütések számával.

A jelenség további érdeklődésre tart számot olyan esetekben, ahol viszonylag nagy mennyiségű a mechanikailag lokálisan közölt energia.

E) *Institut für angewandte Radioaktivität der DADW zu Berlin*, Leipzig. Az intézet egyik tevékenysége mérési módszerek kidolgozása, amely általában radioaktív sugárzás és az anyag kölcsönhatásán, ionizáción, sugárabszorpción, ill. reflexión alapul. Az intézet ipari megbízásként 2—3 éves lejáratú kutatási témákat vállal. Ezek egyrészt az ásványolajiparból, másrészt a növényvédőszer-, káli-iparból stb. származnak. Ugyancsak ipari megbízásra egy csoportjuk üzemi berendezések nyílt izotópos beméréseit végzi. Az ipari hosszúlejáratú szerződéses munkáknál az az intézet álláspontja, hogy az ipari problémák megoldása olyan alapossággal történjék, hogy a munka tudományos színvonalát is biztosítsa. Az intézet osztályokra való tagozódása mellett a tematikai kérdésekben igen szoros kapcsolatot tart, bár két nagy csoportra: fizikai és kémiai osztályokra oszlik.

Fizikai osztályok

a) A sugáranalitikai osztályon készülékfejlesztési tevékenység folyik, a röntgenfluoreszcencia és β-visszaszórás alapján. A röntgenfluoreszcenciás berendezés szakaszos és folyamatos mérést tesz lehetővé a Mg-tól a Cu-ig. A készülékben a T sugárzása által történő gerjesztéssel a Mg és Cu közti elemek meghatározhatók. A készülék előnye: a röntgenfluoreszcenciás berendezésekben használatos röntgencső helyett a radioaktív sugárforrás kis terjedelme, a sugárintenzitás stabilitásánál természetesen a radioaktív bomlás figyelembevételével.

A működési elvről röviden: a sugárforrás által az elemzendő mintán fellépő fluoreszcens sugárzás az ionizációs kamrára, onnan lineáris erősítőn át az impulzus-analizátorra jut. A target 1 Ci nagyságrendű T-ot tartalmaz, a feladattól függően Zr-hoz, ill. Ti-hoz kötve 1 : 1 atomszámarányban.

A készülékre kidolgozott módszerek: PVC klórtartalmának meghatározása, műtrágya P- és Ca-, továbbá Al- és Ti-tartalmának meghatározása. Egy elemzés standard mérésekkel mintegy 5 percig tart. Ezen felül röntgensugárabszorpciós módszerrel eloxált réteg vastagságának mérését dolgozták ki.

b) Sugárhatások vizsgálata gázokon

Az osztály tevékenysége ionizációs detektorok kifejlesztése gázkromatográfiai célra. A detektor működési elve: a $^{90}Sr + {}^{90}Y$ sugárforrásból kilépő sugárnyaláb nyomán a gázkromatográfból kilépő gáz ionizációja a gáz kémiai összetételétől és koncentrációjától függ. Az ionizációs kamrában — amelyben a gázáramlás történik — képződő ionizációs áram megfelelő erősítés után regisztrálható.

c) Abszolút mérési módszerek kidolgozása és alkalmazása

Az intézetben előállított és egyéb radioizotópos standardok abszolút aktivitásának meghatározásával foglalkoznak.

Kémiai Osztályok

a) Aktivációs analízis osztály. Félvezetők és szcintillátorok (Se, ZnS) továbbá ásványolajok nyomelemeinek meghatározásával foglalkoznak, külső megbízásra.

b) Szerves osztály. Általában lágy β-sugárzó izotópokkal (T, ^{14}C) jelzett termékek útján ásványolajipari problémák, reformálás, krakkolás folyamatának, katalizátorok vizsgálatát végzik ipari üzemekkel együttműködve vagy megbízásos munkaként. Ezen az osztályon foglalkoznak még növényvédőszerek (inszekticidek, fungicidok), főleg foszforsavészterek vizsgálatával.

c) Ipari alkalmazások osztálya. Ipari megbízásként üzemi nyomjelző technikai vizsgálatok lefolytatásával foglalkozik. Az izotópok ipari alkalmazása terén megemlítendő a már le-

zárt kísérletek közül a káliiparban a hidraulikus kősószállításra lefolytatott vizsgálat. A kősó szemcseméretének a lúg-só relatív mozgására kifejtett hatását mérték.

A VEB Elektrokohle, Lichtenberg megbízásából grafitelektródok préselésénél fellépő folyamatok követésére dolgoztak ki módszert, ^{198}Au izotóppal.

F) *Zentralinstitut für Kernforschung (ZFK)* der *DADW zu Berlin, Rossendorf.* Az intézet Radiokémiai Osztályát látogattam meg.

Az intézet tevékenysége négy csoportra oszlik:

1. Izotóptermelés; 2. Analitikai vizsgálatok; 3. Elektródfolyamatok vizsgálata redoxirendszerben; 4. Vízelőkészítés és víztisztítás.

Az izotóptermeléssel kapcsolatos tevékenységük az atomreaktorban folytatandó neutronbesugárzások elvégzése megrendelésre, másrészt jelzett termékek előállítása klinikai célra, továbbá szerves vegyületek jelzése ^{35}S-sel és ^{14}C-vel.

Az analitikai osztályon spektrográfiai, lángfotometriai, nedves kémiai analitikai, klasszikus analitikai módszerek alkalmazása mellett igen jól felszerel aktivációs analitikai csoport működik, amely a ZFK műszerfejlesztési csoport korszerű tranzisztorizált készülékeivel rendelkezik.

Az osztály ipari megbízásból félvezetők, fémipari és szerkezeti anyagok elemzését végzi.

Egy csoport plutóniumkémiával foglalkozik, jelenlegi fázisában alapkutatás jelleggel.

Az elektródfolyamatokkal foglalkozó csoportban látogatásom idején a klóralkáli elektrolízis amalgám—oxigén elektródrendszerének vizsgálata folyt az amalgámbontás szempontjából. Vizsgálataik nyomán mintegy 20%-os energiamegtakarítás érhető el bizonyos feltételek betartásával.

KÖNYVBÍRÁLAT

Dr. Dobó János: *Gyakorlati sugárkémia.*

Budapest, 1967. Műszaki Könyvkiadó 176 oldal, 42 ábra + 6 fénykép.

Ára: 28,50 Ft.

A tízéves fejlődése alatt nemzetközi tekintélyre szert tett hazai sugárkémiai kutatások eredményeképpen megszületett a magyar nyelven megírt első sugárkémia könyv. Mind a sugárkémikusok, mind a magmakémiai módszereket valamilyen formában alkalmazó szakemberek már régóta hiányoltak egy átfogó, a sugárkémia lényegét összegező és a hazai adottságokat is figyelembe vevő könyvet. Dobó János munkája minden tekintetben kielégíti ezeket az igényeket.

A könyv 11 fejezetbe sűríti az elméleti és gyakorlati sugárkémia területén eddig elért eredményeket. A fejezetek a következők: I. Bevezetés, II. A sugárzás egységei, III. A sugárzás fajtái és az elnyelődés törvényei, IV. Sugárforrások, V. Dozimetria, VI. Elsődleges sugárkémiai folyamatok, VII. Az elsődleges és másodlagos termékek reakciói, VIII. Vegyi hatások különféle rendszerekben, IX. A sugárzás ipari alkalmazásai, X. Sugárállósági problémák az atomiparban, XI. Számítási példák.

A fejezetcímekből is látható, hogy a könyv — címének megfelelően — elsősorban a kísérletező, gyakorlati szakembereknek kíván segítséget nyújtani. Mivel a könyv a hazai szükségletek megértése alapján — a 176 oldalas terjedelem ellenére — teljességre törekszik, a sok idegen nyelvű könyvben összefoglalt és a nagyszámú folyóiratcikkben szétszórt anyagot természetszerűen csak nagyon sűrített formában tartalmazhatja. A szerző ezt a koncentrálást rendkívül jó érzékkel hajtja végre, röviden leírva mindazt, ami fontos és ami már elfogadottnak tekinthető.

A bevezetés kijelöli a sugárkémia helyét, kapcsolatát a többi tudományággal és röviden ismerteti a sugárkémia kialakulásának történetét. A II. és III. fejezet tartalmazza a sugárkémiában alkalmazott egységek szabatos leírását, valamint a különböző sugárzások és az anyag kölcsönhatásának törvényszerűségeit. Az egységek definíciói világosak, határozottak.

Külön érdeme ennek a fejezetnek, hogy a dózis fogalma körül évtizedek alatt kialakult bizonytalanságokat, fogalomzavarokat és átfedéseket sikerült a jelenlegi, nemzetközileg elfogadott egységek világos megfogalmazásával és értelmezésével kiküszöbölnie. A sugárzások elnyelődését tárgyaló rész az öncélú elméletieskedéstől mentes, egyszerűen áttekinthető, szemléletes és egyben elméletileg helyes képet ad a folyamatokról, ugyanakkor gyakorlati nézőpontja miatt hasznos felvilágosításokat és számolási módszereket ad a kísérletezők számára. Hasonló szellemben íródott a sugárforrásokat és a dozimetriai módszereket tárgyaló két fejezet is, amelyek didaktikai szempontból inkább a II. fejezet után kívánkoznának, amikor az elnyelődéstől kezdődően (II. fejezet) megszakítás nélkül követhetnénk a sugárzás útját és hatásait (VI. és VII. fejezet).

Az elsődleges folyamatok megértését és szemléltetését nagyon megkönnyíti a fejezet elején közölt 8. táblázat, amely szinte menetrendszerűen rögzíti a meglehetősen nagyszámú lehetséges eseményt. A szerző ebben, és korábban már a III. fejezetben is, megemlíti azt a közelítést, amely szerint a számításoknál feltételezik, hogy az elnyelt energia egyik fele ionizációra, másik fele pedig gerjesztésre fordítódik. Az indokolásra felhasznált elképzelés nem veszi figyelembe azt, hogy az ionok gerjesztett állapotban is keletkezhetnek és így a gerjesztési energia bizonyos részét is elvihetik.

A VII. és VIII. fejezet a különböző típusú sugárkémiai reakciókat, a fázisállapot hatását, az energiaátrendeződés problémáit, valamint az eddig vizsgált vizes oldatok és szerves rendszerek leglényegesebb eredményeit kívánja összefoglalni. Bár a szerzőnek itt is — mint a könyv egészében — sikerült a leglényegesebb vonásokra fordítani a figyelmet, a napjainkig felhalmozott elméleti és kísérleti anyag kivonata, bár mesteri, szükségképpen vázlatosnak tűnik. Ez a megjegyzés legkevésbé vonatkozik a sugárzásos polimerizációt ismertető részre, mivel itt a szerző közvetlen érdeklődési körének és intézetének tapasztalatai alapján néhány lapnyi terjedelemben is képes helyesen összegezni az elért eredményeket, és ugyanakkor felvillantani a legújabb elképzeléseket és problémákat. A vizes oldatok és szerves anyagok sugárkémiáját tárgyaló részben a hidratált, ill. szolvatált elektron felfedezése és tulajdonságainak vizsgálata után létrejött, az alapvető elképzelésekben több szempontból mélyreható változásokat kiváltó fejlődési folyamatot és eredményeit a szerzőnek nem sikerült a polimerekhez hasonló színvonalon ismertetnie.

A IX. és X. fejezet néhány ipari alkalmazás bemutatásával és a költségtényezők részletes elemzésével jól bizonyítja, hogy a sugárkémiai módszerek nemcsak anyagvizsgálati módszerként használhatók, hanem egyes esetekben mint ipari eljárások is nélkülözhetetlenek. A sugárkémia potenciális alkalmazhatósága tekintetében nem fest irreális képet, de helyesen érzékelteti, hogy az atomenergia békés célokra történő, mind szélesebb körű felhasználásának szükségszerűen magával kell hoznia a sugárkémia további fejlődését.

A XI. fejezetben közölt nyolc — részletesen kidolgozott — típuspélda hasznos segítségül szolgálhat a gyakorlatban előforduló számítások elvégzésénél.

A könyv tárgyalásmódja világos, áttekinthető, nyelvezete szabatos, magyaros. A szerző külön érdeme, hogy kerülte az idegen nyelvű szakkifejezések felesleges használatát, ezek helyett inkább új — és tegyük hozzá nyelvileg nagyon szerencsés — kifejezéseket alkotott. Tetszettek pl. a „sugárzás mennyisége", az „ojtásos polimerizáció", a „kitételi dózis", „teljes elnyelési együttható" szerző által adott kifejezései és a sugárkémia kifejezés következetes használata.* Ez a következetesség nem érvényesült a „nagyenergiájú" kifejezés használatával, amelyet váltakozva egybeírva és különírva találhatunk. Ugyanilyen szépséghiba a C rövidítés használata a curie jelölésére az elfogadott Ci helyett. A szerző által bevezetett szavak közül nem tetszett az „átmanipulálni" ige és az iners jelző. Helyettük megtette volna talán az „áthelyez" ige és az „inert" jelző használata is.

Örömmel vettem kezembe és megelégedéssel olvastam át Dobó János könyvét. Bizonyos vagyok benne, hogy a hazai sugárkémiai munkákat, lehetőségeket és igényeket is tükröző munkája hasznos segítség lesz nemcsak az e szakterületen dolgozó technikusok és kutatók, hanem mindazok számára, akik vizsgálataikhoz vagy ipari eljárásokhoz nagy energiájú sugárzásokat kívánnak felhasználni. Jó szolgálatot tehet a könyv az atomipar területén elhelyezkedő új szakemberek önképzésében és oktatásában is.

Kósa-Somogyi István

* Ennek kapcsán szeretném felhívni a Műszaki Kiadó figyelmét arra, hogy két, gyakorlatilag egyidőben megjelenő azonos témakörű könyv terminológiáját jó lett volna egyeztetni. Így többek között talán elkerülhető lett volna, hogy a Verescsinszkij és Pikajev „Bevezetés a sugárhatás-kémiába" c. könyv fordításában a fordítók által írt, „sugárkémia" szót következetesen sugárhatás-kémiára javítsák.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1967. X. 9. — Terjedelem: 9,25 (A/5) ív. 52 ábra

67.64521 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады:.

Надь, М.: Вискозиметрическое изучение разбавленных растворов поливинилового спирта 1

Ногради, М. и *Фаркаш, Л.:* Определение строения некоторых флавонов, изолированныхиз класса растений *Iva*, с помощью синтезов и метода ЯМР 25

Чиллаг, Л.: О механизме сшивки эпоксисмол 35

Рефераты

Винклер, Г., Шиклош, П. и *Шютё, Й.:* Очистка олефинов от ацетилена и диеновых примесей, I. Каталитическое гидрирование 57

Винклер, Г., Ценз, М. и *Шютё, Й.:* Очистка олефинов от ацетилена и диеновых примесей, II. Селективная адсорбция и другие методы 77

Новости Отделения химических наук 89

Отчеты

Сабо, З.: Отчет о берлинском Каталитическом Коллоквиуме и о поездке в Англию 95

Балинт Амбро, И.: Научная командировка в ДРГ 101

Рецензии

Коша-Шомоди, И.: Рецензия к книге Добо, Я.: Практикум по радиационной химии 106

CONTENTS

Lectures

Nagy, M.: Viscosimetric investigation of diluted solutions of polyvinylalcohol..... 1

Nógrádi, M. and *Farkas, L.:* Structure determination, by means of nuclear magnetic resonance and of synthesis, of some flavones isolated from various species of *Iva* 25

Csillag, L.: Mechanism of the cross-linkage of epoxy resins..... 35

Reviews

Winkler, G., Siklós, P. and *Sütő, J.:* Removal of acetylene and diene contaminants from olefins, I. Catalytic hydrogenation..... 57

Winkler, G., Czencz, M. and *Sütő, J.:* Removal of acetylene and diene contaminants from olefins. II. Selective adsorption and other processes..... 77

News of the Department of Chemistry 89

Reports

Szabó, Z. G.: Report on the Colloquium of Catalysis at Berlin, and on experiences in England 95

Bálint-Ambró, I.: Study trip to the German Democratic Republic 101

Book Review

Kósa-Somogyi, I.: Review of the book Practical Radiation Chemistry, by J. Dobó 106

20,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Nagy Miklós: Polivinilalkohol híg oldatainak viszkozimetriás vizsgálata 1

Nógrádi Mihály és *Farkas Lóránt:* Az *Iva* növényfajokból izolált néhány flavon szerkezetfelderítése mágneses magrezonancia és szintézisek segítségével 25

Csillag László: Az epoxigyanták térhálósításának mechanizmusáról 35

Összefoglaló értekezések

Winkler Gábor, Siklós Pál és *Sütő József:* Olefinek megtisztítása acetilén- és diénszennyezésektől, I. Katalitikus hidrogénezés 57

Winkler Gábor, Czencz Mária és *Sütő József:* Olefinek megtisztítása acetilén- és diénszennyezésektől, II. Szelektív adszorpció és egyéb eljárások 77

Az Osztály hírei 89

Beszámolók

Szabó Zoltán: Beszámoló a berlini Katalízis Kollokviumról és angliai utamról 95

Bálint Tiborné Ambró Irén: Tanulmányutam a Német Demokratikus Köztársaságban 101

Könyvbírálat

Kósa-Somogyi István: Bírálat Dobó János: Gyakorlati sugárkémia c. könyvéről 105

Megjelent 1968. január 15-én

Index: 26.497

Kémiai Közlemények

29 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

29. KÖTET 2. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I., Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 107—124

POLIMEREK TANULMÁNYOZÁSA INFRAVÖRÖS MÓDSZER SEGÍTSÉGÉVEL*

A. KOCSKINA

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. szeptember 26-án

Bevezetés

Az infravörös spektroszkópia az utóbbi évek egyik leghasznosabb és legtermékenyebb fizikai módszere a kis molekulák szerkezetének meghatározására. A nagy molekulasúlyú természetes és szintetikus anyagok tanulmányozása területén is annyira sikeresnek és termékenynek bizonyult, hogy jelenleg a röntgenográfia és a mágneses rezonancia mellett a legelterjedtebben használt módszer.

A polimerek infravörös spektrumainak elméleti tárgyalásával KRIMM [57] és ZBINDEN [109] munkái foglalkoznak.

Preparatív technika

A polimereket leginkább fólia alakjában vizsgálják. Több módon lehet fóliát készíteni. Gyakran az oldható polimerből megfelelő koncentrációjú oldatot készítenek és azt üvegre öntik. Az oldószer elpárolgása után lehúzzák a fóliát az üvegről. Ha a fólia nehezen távolítható el az üvegről, akkor azt vízbe helyezik, így könnyebben elválasztható. Néha — ha az oldószer nehezen párolog — a fóliát szárítószekrényben kell szárítani. Pl. a polietilén és polipropilén fóliát a következőképpen nyerik:

3%-os polipropilén oldatot készítenek xilolban úgy, hogy néhány percig 138°-on szilikonolaj-fürdőben melegítik. Teljes oldódás után a forró oldatot szárítószekrényben 135—138°-ra előmelegített vízszintes üveglapra öntik. Ezen a hőfokon az oldószer 5—6 perc alatt elpárolog. A fóliát ezután leválasztják az üvegről. Ha a fólia túl rideg és nehezen távolítható el, akkor az infravörös spektroszkópiában használatos cellák kálium-bromid vagy nátrium-klorid ablakán készítik el a fóliát. Az oldószeres fólia készítésekor arra kell ügyelni, hogy a mintában oldószer ne maradjon. Előfordulhat, hogy nem sikerül teljesen eltávolítani az oldószert és akkor ezt számításba kell venni a spektrum kiértékelésénél. Fólia előállítható megfelelő hőmérsékleten való sajtolással is. A fóliának elég vékonynak kell lennie. A nátrium-klorid prizma

* Az MTA Műanyagkémiai Munkabizottsága 1966. május 5-i ülésén elhangzott előadás.

tartományban kb. 5—20 μ-os fóliára van szükség; 650 cm^{-1}-nél kisebb, és 3500 cm^{-1}-nél nagyobb hullámszámnál az előbbinél vastagabb fólia kell.

Ha a polimer finom poralakú, akkor kálium-bromid pasztilla technikát lehet alkalmazni. Ekkor néhány mg (5—20 mg) polimert gondosan elkevernek 1 g spektrális tisztaságú száraz kálium-bromiddal, és ezt a keveréket présformában kipréselik. Mivel a nagy nyomás megváltoztathatja a polimer fizikai viszonyait és polimorf alakokat hozhat létre, erre a jelenségre idejében figyelni kell. A preparátum készítésére az ezüst-kloridot is fel lehet használni. A keveréket spektroszkópiailag átlátszó réteggé hengerlik. Szuszpenziós módszer is alkalmazható; szuszpendáló folyadékként leggyakrabban paraffinolajat használnak. Oldható polimereket gyakran oldatban vizsgálnak, ha találnak megfelelő oldószereket. Az infravörös spektroszkópiában legkedveltebb oldószerek: szén-tetrakloríd, kloroform, szén-diszulfid. Az oldószer spektruma ilyenkor kompenzálható. Szálasanyagok vizsgálatánál szükség van speciális mikrooptikára, amelynek segítségével a minták az általában használatos spektrométereken vizsgálhatók.

A továbbiakban áttekintést adunk az infravörös spektroszkópia fő irányzatairól a polimerek szerkezetének tanulmányozásában.

Keverék-rendszerek tanulmányozása

Bár a polimerkeverékben és kopolimerben levő különböző komponensek felismerése és mennyiségi meghatározása alapjában véve megoldható, alig lehetséges infravörös spektrumok alapján előre megmondani, milyen keverékrendszerrel van dolgunk, mivel a különbségek a homopolimerek spektrumaihoz képest általában nagyon kicsik. Kevéssé lehet következtetni a keresztkötések sűrűségére vagy a polimerkeverék — ojtásos polimer — vagy kopolimer jelenlétére. Egyes esetekben a kopolimerek spektrumaiban bizonyos abszorpciós sávok eltolódása és intenzitás-változása észlelhető a homopolimerek spektrumaihoz képest, amit a monomeregységek elrendeződésével lehet kapcsolatba hozni. Pl. sztirol-acenaftilén kopolimer esetében Überreiter és Krull [5] azt találták, hogy az acenaftilénhez tartozó 818 cm^{-1}-es abszorpciós sáv eltolódik és intenzitás-változás lép fel a kopolimerben levő acenaftilén tartalomtól függően.

Iwasaki [6] tanulmányozta tetrafluor-etilén és trifluor-klór-etilén kopolimer spektrumát. Összehasonlította különböző összetételű kopolimerek spektrumait a homopolimerek spektrumaival, és azt találta, hogy a trifluor-klór-etilénhez tartozó C—Cl sáv eltolódik a trifluor-klór-etilén rész növekedésével 950 cm^{-1}-től 970 cm^{-1}-ig. A 957 cm^{-1}-es sáv ABA összetételnek, a 967 cm^{-1}-es sáv ABB összetételnek és a 971 cm^{-1}-es sáv BBB összetételnek, tehát tiszta politrifluor-klór-etilénnek felel meg.

Mólsúly és végcsoport meghatározása

A várakozások ellenére az infravörös spektrumok kevés információt tudnak nyújtani a polimerizációs fokról. Oligomereket talán meg lehet különböztetni, de a kb. 10 monomeregységből álló vegyülettől kezdve a spektrumok igen nagy mértékben hasonlítanak egymáshoz. Kivételt képeznek azok a polimerek, amelyeknek a végcsoportjai intenzív karakterisztikus sávokkal rendelkeznek. A mólsúly növekedésével a végcsoport sávintenzitása csökken, tehát a végcsoport spektroszkópiai meghatározásából következtetni lehet a mólsúlyra.

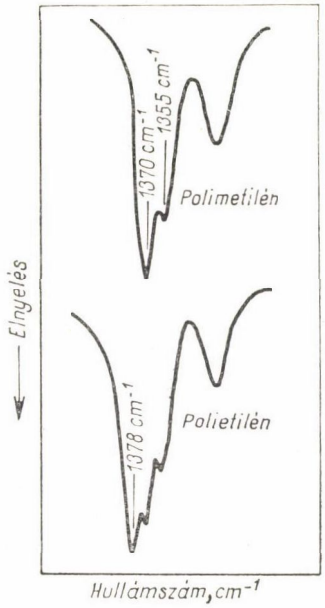
Ilyen meghatározásokat végzett SCHNELL [7] nagykristályosságú lineáris Philipps-polietilénnel. A frakcionált minták spektroszkópiai tanulmányozása kimutatta, hogy egy molekulára 1 vagy 2 végső kettőskötés esik. Tehát a vinilcsoport 909 cm^{-1}-es síkra merőleges deformációs sávja segítségével a mólsúlyt meg lehet határozni mind frakcionált, mind frakcionálatlan Philipps polietilénnel.

Elágazás tanulmányozása

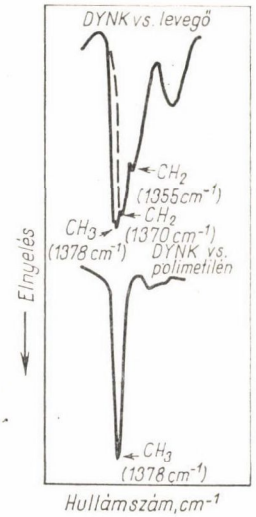
FOX és MARTIN [8] elsőkként mutatták ki, hogy a polietilén nem teljesen lineáris molekulaláncokból, hanem — az előállítási körülményektől függően (nagy vagy kis nyomás) — kisebb vagy nagyobb elágazó láncokból áll. Tanulmányozták a polietilént a CH vegyértékrezgés tartományában és azt találták, hogy a CH_3-csoport aszimmetrikus vegyértékrezgési sávjának intenzitása 2960 cm^{-1}-nél sokkal erősebb, mint ahogy ez a nem elágazó molekulaláncok CH_3-végcsoport számának megfelelne. Az n-paraffinokon végzett összehasonlító mérésekből meg lehet határozni a CH_3 és CH_2 elnyelés relatív intenzitásából az elágazások számát. Mivel az elágazás a polietilén technológiai tulajdonságait nagymértékben befolyásolja, sok kutató [9—13] foglalkozott ezzel a kérdéssel. CROSS, RICHARD és WILLIS [14] javasolt egy módszert, amely az 1378 cm^{-1}-es CH_3 szimmetrikus deformációs rezgési sáv intenzitásmérésén alapszik. A CH_3-csoportok meghatározása lineáris polietilén esetében — amikor a CH_3-tartalom kb. 6 CH_3-csoport/1000 C-atom, — nehézségekbe ütközik, mivel a CH_3-csoport elnyelési sávja 1378 cm^{-1}-nél a CH_2-csoport dublettel 1370 cm^{-1} és 1355 cm^{-1}-nél egybeolvad. Spektroszkópiai kompenzációs módszerrel — kompenzátorként lineáris, nagy mólsúlyú polietilén- vagy polimetilén-éket alkalmazva — kompenzálni lehet a zavaró metilén-dublettet és ily módon izolálni a CH_3 szimmetrikus deformációs rezgést [15].

Infravörös differenciál-spektroszkópia segítségével 1000 szénatomonként 0,5 CH_3-csoport jelenlétét még meg lehet határozni. Ezekből a mérésekből megállapították, hogy a normális nagynyomású polietilén kb. 20—30, a kisnyomású, Ziegler-módszer szerint előállított polietilén 6 és a Philipps-polietilén 3-nál kevesebb metil-végcsoportot tartalmaz 1000 szénatomonként.

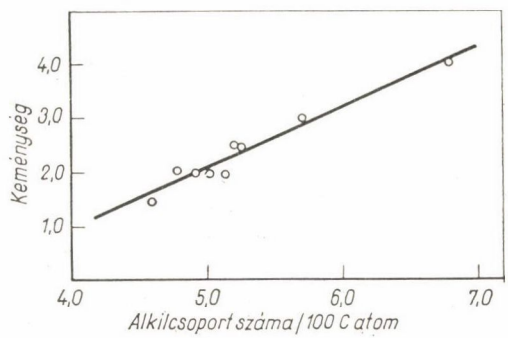
Ami az elágazás hosszát illeti, az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok arra mutatnak, hogy a CH_3-végcsoport nem közvetlenül a molekulalánchoz kapcsolódik, hanem hosszabb oldalláncot zár le. A polietilén infravörös



1. ábra. Polimetilén és polietilén infravörös spektrumai az 1370 cm^{-1} tartományban [16]



2. ábra. Polietilén metilcsoport-tartalmának meghatározása [16]

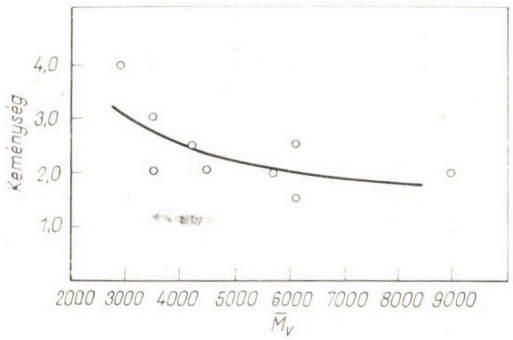


3. ábra. Polietilén-viasz keménysége az elágazás függvényében [17]

spektruma alapján meg lehet határozni az elágazás típusát is. Etil-elágazásnak a 770 cm^{-1}-es sáv, butil-elágazásnak a 745 cm^{-1}-es sáv felel meg. A polietilén infravörös módszerrel való tanulmányozásának eredményeképpen megállapították, hogy a polietilénben az elágazások főleg butil- és etil-alakban vannak, s WILLBOURN [15] szerint az etil-butil-elágazások aránya 2 : 1.

SIBILIA és PATERSON [17] tanulmányozták a polietilén-viasz keménységét az elágazás függvényében. Azt találták, hogy a polietilén-viasz keménysége főleg az elágazás fokától függ és a molekulasúly csak kismértékben befolyásolja ezt a tulajdonságot.

SMITH és munkatársai [18] tanulmányozták az etilén-propilén kopolimer metil-elágazásának befolyását a fajsúlyra és a merevségre. Kimutatták, hogy



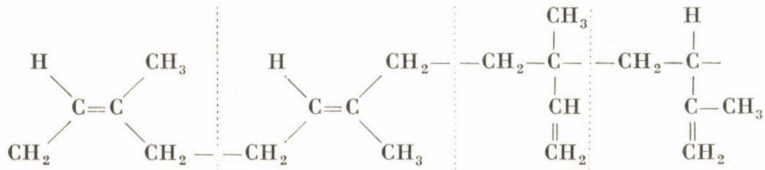
4. ábra. Polietilén-viasz keménysége a molekulasúly függvényében [17]

mindössze 60 metilcsoport/1000 C atom elég ahhoz, hogy a kopolimer fajsúlya 0,97 g/cm^3-ről 0,92 g/cm^3-re csökkenjen. Úgyszintén kimutatták, hogy 23 metil-elágazás/1000 C atom a felére csökkenti a merevséget.

A monomer-egységek elrendeződése makromolekulákban

Az infravörös spektroszkópia igen alkalmas a monomer-egységek makromolekulákban levő elrendeződésének tanulmányozására. Klasszikus példája ennek a poliizoprén és polibutadién tanulmányozása. Spektroszkópiai adatok szerint a természetes kaucsuk cisz-izoprén, míg az α- és β-guttapercsa transz-izoprén. Ezt a feltételezést megerősíti elsősorban az 1667 cm^{-1}-es C=C vegyérték rezgési sáv tanulmányozása polarizált infravörös sugárzással.

Izoprén $\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{C}=\overset{4}{CH_2}$ polimerizációjánál a következő monomer-egység konfigurációk lehetségesek:



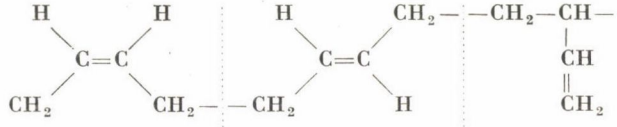
cisz-1,4 transz-1,4 1,2 3,4

A természetben előforduló poliizoprén gyakorlatilag csak cisz-1,4 vagy transz-1,4 egységekből áll, így a *Hevea* 97,8% cisz-1,4 és csak 2,2% 3,4 egységből áll,

ugyanakkor a balata 97,7% transz-1,4 és 1,3% 3,4 egységből [22]. Ezzel szemben a szintetikus termékek egyidejűleg tartalmazhatják mind a négy monomeregységet, amelyeknek mennyisége a polimerizációs körülményektől függ. A poliizoprén összetételének meghatározására több infravörös módszert közöl az irodalom [19—22, 90—94]. A poliizoprén infravörös spektrumát legújabban BINDER vizsgálta [95]. Főbb különbségek a különböző szerkezetekre vonatkozóan az 500 cm^{-1}—1200 cm^{-1}-es tartományban találhatók. Az 1,2 csatlakozásnak a 909 cm^{-1} elnyelési sáv felel meg, viszont a 887 cm^{-1}-nél levő elnyelési sáv 3,4 csatlakozásra mutat. Az 1,4 cisz- és transzkonfigurációk a 840 cm^{-1}-nél megjelenő sávval jellemezhetők; a sávok kontúrjai és intenzitásai azonban különböznek. Ez a tény adott lehetőséget a szintetikus poliizoprénben a cisz-1,4- és transz-1,4-tartalom meghatározására [19—21], — bár az eljárás nem nagyon pontos.

BINDER és RANSAW [22] módszert javasolt, amelynek segítségével a poliizoprénben levő 4 különböző szerkezetet meg lehet határozni. A cisz- és transz-konfiguráció meghatározását az 1130 cm^{-1} és az 1150 cm^{-1} sávok segítségével végezték el, az 1,2- és 3,4-kapcsolódást a 909 cm^{-1}-es és 888 cm^{-1}-es sáv segítségével határozták meg. Az 1130 cm^{-1}-nél megjelenő cisz-1,4 és az 1150 cm^{-1}-nél megjelenő transz-1,4 elnyelési sáv azonban a monomeregységek eloszlásától függ. KÖSSLER szerint [93] ezek a sávok eltolódnak 1140 cm^{-1}-ig abban az esetben, ha az 1,4-egység két másik monomeregység közé került, pl. a 3,4-egység közé. Tehát ezeket a sávokat csak kellő óvatossággal lehet használni a cisz-1,4- és transz-1,4-tartalom meghatározására. KÖSSLER és VODEHNAL [93] a poliizoprén izomer-összetételének meghatározására az 578 cm^{-1}-nél megjelenő cisz-1,4-sávot használja, kombinálva ezt a 980 cm^{-1}-es (transz-1,4) és 888 cm^{-1}-es (3,4-kapcsolódás) sávokkal.

Butadién polimerizációjánál a következő lánc-konfigurációk keletkezhetnek:



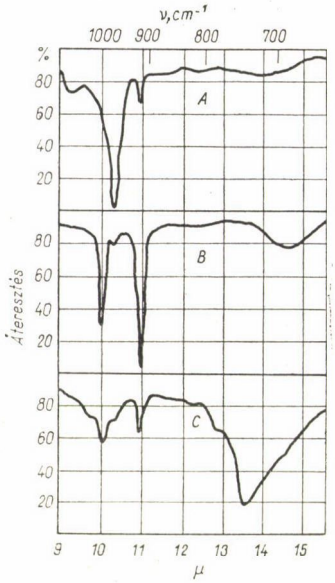
cisz-1,4 transz-1,4 1,2

A transz-, cisz- és 1,2-konfigurációknak a 967, 724 és a 914 cm^{-1}-es sávok felelnek meg [23, 24]. Az analízis pontossága 5%.

A kristályosság meghatározása infravörös elnyelési spektrumok alapján

A polimer kristályosság meghatározásának nagy jelentősége van a polimer molekula szerkezetének és technológiai tulajdonságainak tanulmányozása szempontjából. A kristályosság mértékét leggyakrabban röntgenográfiai és

denzitometriai módszerekkel határozzák meg. A polimerek kristályosodása közben sokszor új elnyelési sávok jelennek meg, amelyek nem találhatók az amorf polimer spektrumában. Ezeknek a sávoknak az intenzitása csökken a krisztallitok olvadása közben. Ezeket az elnyelési sávokat kristályos sávoknak nevezték el. Egyes esetekben ún. amorf sávok jelennek meg, amelyeknek az intenzitása a krisztallitok olvadásával növekszik. A kristályos sávok megjelenését jelenleg az elemi kristálycella atomjai között fellépő intermolekuláris



5. ábra. Polibutadién spektrumai
A) Nagy transz-1,4-tartalmú konfiguráció. *B)* Nagy 1,2-tartalmú konfiguráció. *C)* Nagy cisz-1,4 tartalmú konfiguráció [24]

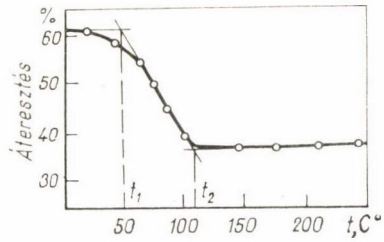
[26] vagy intramolekuláris [27] kölcsönhatással magyarázzák. Az amorf elnyelési sávok keletkezését valószínűleg a polimer amorf részében jelenlevő forgási izomerek okozzák, amelyek a polimerben levő krisztallitok olvadásakor megszaporodnak [28], másrészt a krisztallitok kiválasztási szabályainak a megsértésére vezethetők vissza. Az amorf elnyelési sávok segítségével a polimer kristályosságának fokát meg lehet határozni [28, 29, 30]. Polietilén esetében ez a módszer az 1300 cm^{-1} amorf elnyelési sáv intenzitásának különböző hőmérsékleten történő mérésein alapul.

A 6. ábrán látható e sáv áteresztésének változása a hőmérséklet függvényében. A sáv intenzitása az olvadás kezdetéig állandó. A t_1—t_2 tartományban végbemegy a krisztallitok olvadása és az amorf fázis növekedése, ami az 1300 cm^{-1} sáv áteresztésének csökkenéséhez vezet. A t_2 hőmérséklet felett a polietilén teljesen amorf állapotba kerül, és az amorf fázis $C_a = 1$.

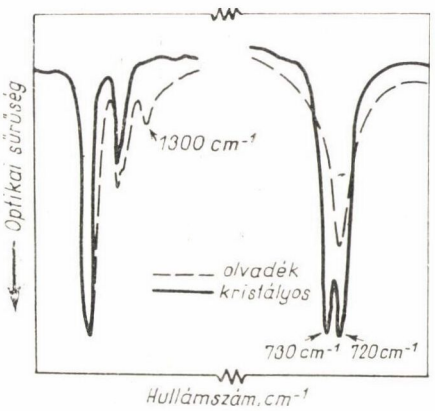
Egy másik hőmérsékleten, $t < t_2$-n, az amorf fázis koncentrációja

$$C'_a = \frac{E_2}{E_1},$$

ahol E_1 az 1300 cm^{-1} sáv optikai sűrűsége t_2 hőmérsékleten, E_2 pedig $t < t_2$ hőmérsékleten.



6. ábra. A polietilén 1300 cm^{-1} sáv áteresztése a hőmérséklet függvényében [28]



7. ábra. Amorf és kristályos polietilén infravörös spektrumai [31]

Ha C'_a ismert, akkor a kristályosság foka: $C = (1 - C'_a) \cdot 100$.

Ha a polimer spektrumában jól kiértékelhető amorf sáv nem található — mint pl. polipropilén esetében — akkor kristályos sávok segítségével határozzuk meg a kristályosság fokát. Mivel nem lehet a vizsgálandó anyagot 100%-os kristályos formában előállítani, szükség van a kristályos sáv intenzitásának kalibrálására. Ebben az esetben tehát a kristályosság abszolút meghatározására ismert kristályosságú mintákra van szükség, amelyeknek a kristályosságát pl. röntgenográfiai módszerrel vagy sűrűség-meghatározással mértük meg. Mint látható, a kristályosság meghatározása kristályos sávok segítségével — szemben az amorf sávok alapján való meghatározással — nem független módszer.

A 7. ábrán az amorf és kristályos állapotú polietilén spektrumai láthatók.

Az I. táblázat összefoglalja a különböző polimerekre jellemző „amorf" és „kristályos" sávokat.

A kristályos sávok intenzitásának tanulmányozása hasznosnak bizonyult annak kiderítésére, hogy milyen hatással van a duzzadás és hőkezelés a Nylon-6 kristályossági fokára [32, 33], továbbá a krisztallitok olvadáspontjának [32, 35] és olvadásuk kinetikájának kiderítésére.

1. táblázat

Kristályos állapotra érzékeny elnyelési sávok

Polimer neve	„Amorf" sáv (cm^{-1})	„Kristályos" sáv (cm^{-1})	Irodalmi utalások
Polietilén	1300	731, 1894	28, 29, 69—74
Polietilén-tereftalát	790, 898	1120, 1350	
	1125	972, 848	75—77, 38
Politetrafluor-etilén	780	—	77
Izotaktikus polipropilén	—	1170, 900	54—56, 86, 47
		843, 809	108
Izotaktikus polisztirol	—	1980, 1302	
		1260, 1195	
		920, 897	
		784, 620	
		499, 465	27, 51
Polivinilklorid	—	1428, 1226	
		633, 603	
		965	44, 102, 107
α- és β-guttapercsa	—	807, 754	
		865, 802	
		886, 880	35, 78
Nylon 6,6	1136	935	80
Nylon 6,10	1136	853	80
Nylon 6	—	930	35
Poliklórtrifluoretilén	657	490, 1290	81, 82
Polivinilalkohol	—	1146	84
Cellulóz	910	1430	85
Neoprén	—	953	79
1,4-transz-polibutadién	1345	1340, 1235	
	1310	1120, 1053	
		773	30, 87
1,4-transz-polipentadién		780, 865, 920	
	—	1025	87

Polimerek forgási izomériájának tanulmányozása

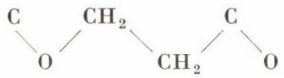
Elméletileg feltételezték, hogy a polimerláncokat úgy lehet tekinteni, mint amelyek néhány forgási izomerből állnak [34]. A forgási izoméria jelenségét spektroszkópiailag az egyszerű molekulákban jól megismerték az infravörös elnyelési spektrumok segítségével [36]. Ha a polimerben valóban van forgási izoméria, akkor a hőmérséklet vagy nyújtás változásával a forgási izomereknek át kell rendeződniök. Ebben az esetben a polimerek infravörös

spektrumában meg kell változnia a forgási izomerekre jellemző elnyelési sávok intenzitásának [37]. A polimerben levő forgási izoméria tanulmányozása két vonalon folyt:

1. A polimer spektrumában levő elnyelési sávok intenzitásának tanulmányozása a hőmérséklet függvényében.
2. A polimerek elnyelési sávjai intenzitásának tanulmányozása a nyújtástól való függésben.

A polietilén-tereftalát infravörös elnyelési spektrumának kiértékelését annak feltételezésével végezték, hogy a polimer amorf részében megfelelő forgási izomerek vannak [38—40]. Hasonló megfontolásokat vettek figyelembe a politetrafluor-etilén [41] és poliészterek [42, 43] spektrumainak kiértékelésénél. A forgási izoméria nagyon fontosnak bizonyult a polimer szerkezetének és fizikai-mechanikai tulajdonságainak szempontjából. A polietilén-tereftalát esetében ezzel a kérdéssel újabban HEFFELFINGER és SCHMIDT [96], továbbá WARD [97] foglalkozott részletesebben.

A polietilén-tereftalát molekulának

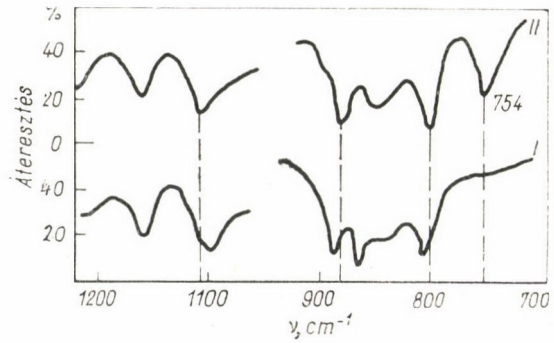


egysége a polimer amorf részében két forgási izomer — transz és gauche — formában létezik. A transz-forma kiterjedtebb a gauche-formához képest, és mind a kristályos, mind az amorf részben jelen van, a gauche-forma azonban csak amorf részben lehet. SCHMIDT [96] tanulmányozta a transz-gauche izomériát a polietilén-tereftalát orientált fóliáin és a polarizált infravörös sugárzásban végzett mérésekkel kimutatta, hogy a polietilén-tereftalát szerkezetének részletes leírására a polimerszerkezetnek kristályos és amorf részre való szétválasztása nem elegendő. A polimer amorf részében nyújtásra és hőkezelésre bekövetkező forgási izoméria nagyon erősen befolyásolja a polimerfólia tulajdonságait.

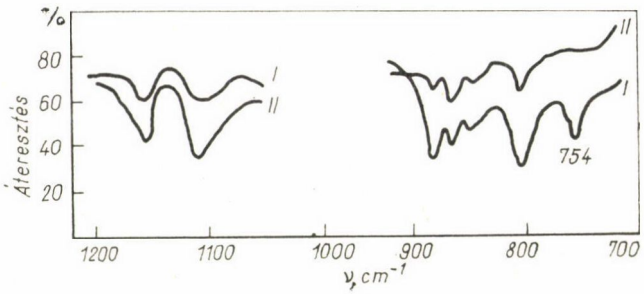
A PVC-spektrum tanulmányozása során megállapították, hogy a C—Cl kötés 690 cm^{-1}-es és 615 cm^{-1}-es vegyérték rezgési sávjai az összecsavarodott, ill. az egyenes láncú forgási izomereknek felelnek meg [44]. Később SHIPMANN és munkatársai [99] megállapították, hogy a PVC spektrumának a C—Cl vegyérték rezgési tartománya nagyon érzékeny a helyi konformációkra. A modellvegyületeken végzett vizsgálatok alapján [104, 106] kimutatták, hogy a C—Cl vegyérték rezgési frekvenciák korrelációban vannak azzal, hogy milyen a szomszédos C—C kötéseken keresztül a szekunder Cl-atomhoz képest a két transz helyzetű szubsztituens. Ennek alapján — tanulmányozva a helyi konformációkat — felvilágosítást kaphatunk a polimerlánc konfigurációiról [100—106].

A polimerek nyújtási mechanizmusának [45, 46] spektroszkópiai tanulmányozása arra enged következtetni, hogy ebben a folyamatban a rövidebb

láncú izomerek hosszabb láncú izomerekké alakulnak át. Érdekes eredményeket nyertek a guttapercsa nyújtásának [35] tanulmányozása során. Ismeretes, hogy a guttapercsa α- és β-kristályformában létezik. Röntgenográfiai adatok szerint az α- és β-forma két forgási izomert képvisel, mégpedig a β-forma forgási izomerjének egyenesebb lánc felel meg.



8. ábra. I. Nyújtatlan α-guttapercsa spektruma. II. Nyújtatlan β-guttapercsa spektruma



9. ábra. Nyújtott α-guttapercsa spektruma
I. A polarizált fény elektromos vektora a nyújtási irányra merőleges. II. A polarizált fény elektromos vektora a nyújtási iránnyal párhuzamos

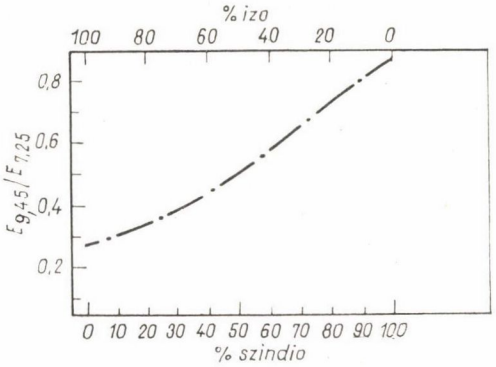
A 8. ábrán látható az α- és β-guttapercsa orientálatlan fóliáinak a spektruma. Amint a 9. ábrából látjuk, a nyújtott α-guttapercsa spektrumában megjelennek a nyújtatlan β-guttapercsára jellemző sávok, pl. a 754 cm^{-1}-es sáv, tehát az α-guttapercsa a nyújtás következtében β-guttapercsává alakul át, azaz hosszabb láncú izomer keletkezik.

A polimerek forgási izomereinek nyújtás hatására fellépő ilyen átalakulását más módszerekkel is bizonyították [46].

Sztereoreguláris polimerek

A sztereoreguláris polimerek tanulmányozásánál elsősorban arra törekednek, hogy valamilyen módszerrel meghatározzák, hogy az illető polimer

ataktikus, szindiotaktikus vagy izotaktikus-e, továbbá, hogy mennyiségileg megállapítsák a polimer sztereoregularitását. Sztereoreguláris polimerek infravörös tanulmányozása útján megállapították, hogy ezek a polimerek kristályos állapotban a megfelelő kristályos sávokkal jellemezhetők [47, 48]. Egyes polimereknél amorf állapotban is megvannak a spektroszkópiai különbségek az izo- és szindiotaktikus konformációk között. Fox és munkatársai szabadgyökös polimerizáció segítségével előállított polimetil-metakrilátot tanulmányoztak infravörös módszerrel, különböző hőmérsékleten, s e minták sztereospecificitását a 750—1060 cm^{-1} tartományban levő 6 sáv alapján meg tudták határozni.



10. ábra. 9,45 μ-os sáv relatív optikai sűrűsége a szindio- és izotaktikus polimetil-metakrilát keverék %-os tartalmának a függvényében

Baumann [50] kidolgozta a polimetil-metakrilát sztereospecificitásának infravörös vizsgálaton alapuló abszolút meghatározási módszerét. A szindiotaktikus frakció meghatározására a 9,45 μ-os sávnak a 7,75 μ-os belső standardhoz való arányát használta fel.

Tanulmányozták a polisztirol izotakticitását is az infravörös spektrumok alapján [51]. Kimutatták, hogy izotaktikus polisztirol spektruma nemcsak kristályos, hanem amorf állapotban is különbözik az ataktikus spektrumtól. Amorf izotaktikus polisztirol spektrumában 1259, 1314, 1278 cm^{-1} elnyelési sávok figyelhetők meg, amelyek az ataktikus polisztirol spektrumában eltűnnek. Megpróbálták meghatározni [52, 53] a PVC szindiotaktikus frakciójának relatív hányadát a 635 és 692 cm^{-1} elnyelési sáv optikai sűrűség arányának mérésével. Sok kutató [47, 54, 55] megkísérelte felhasználni a polipropilén infravörös spektrumát az izotakticitás meghatározására, az eddig közölt adatok azonban egymásnak ellentmondók. Ahhoz, hogy megfelelő módszert lehessen kidolgozni az izotakcitás meghatározására, szükséges az elnyelési sávok helyes hozzárendelése. Az eddig közölt módszerek a polipropilén izotakticitásának meghatározására éppen azért nem voltak megbízhatók, mert hibásan választották meg az izotaktikus sávot, vagy a belső standard sávot.

Legutóbb MIYAZAWA japán kutató végezte el [56] az izotaktikus polipropilén és különböző deutériumozott származékai sávjainak a hozzárendelését és elméleti számítások alapján a 998 cm^{-1}-es sávot a polipropilén izotaktikus helix konfigurációjához rendelte hozzá. Mi [108] ezt a sávot felhasználtuk a polipropilén izotakticitásának meghatározására. A fólia-vastagság belső standardjaként az 1460 cm^{-1}-es sáv intenzitását választottuk ki, mivel ennek a sávnak a fajlagos intenzitása a polipropilén összes típusaiban majdnem ugyanaz. Ez a sáv a CH_3-csoport aszimmetrikus deformációs rezgéséhez tartozik.

Az infravörös polarizált sugárzás alkalmazása

A polimerek szerkezetének vizsgálatával kapcsolatos számos feladat megoldására sikeresen alkalmazható az infravörös polarizált sugárzás. Ennek a módszernek fő előnye abban áll, hogy segítségével elvben meg lehet állapítani egyes kötések és csoportok irányait a főlánc irányához viszonyítva, úgyszintén különbözőképpen nyújtott mintákban a láncok orientációját. Figyelembe kell venni, hogy a kötés dipólmomentumának változási iránya — amelyet polarizált sugárzás segítségével határozunk meg — nem feltétlenül esik egybe magának a kötésnek az irányával. Azért még a legegyszerűbb vizsgálatok (monokristály) esetében is adatokat kell szerezni a dipólmomentum irányáról a kötés irányára vonatkozóan. Mivel az orientált polimerek általában nagyobb vagy kisebb rendezettségi tartományokat tartalmaznak, és a láncok irányai helyről helyre váltakoznak, csupán egészükben követnek egy irányt; ezért ahhoz, hogy a kísérleti adatokból hasznos eredményeket tudjunk nyerni, szükség van megfelelő modellre, amely a polimernek ezt az állapotát tükrözi. Legegyszerűbb fogalom — az orientáció átlagszöge. A polimert úgy tekintik, mintha minden polimerlánc ki lenne nyújtva és θ szöget zárna be a nyújtás irányával. Ha a normálrezgés átmeneti momentuma párhuzamos a száltengellyel, akkor a dikroizmus [58]

$$\frac{E\pi}{E\sigma} = 2\,\mathrm{ctg}^2\,\theta\,.$$

Merőleges átmeneti momentum esetében a száltengelyhez viszonyítva a dikroizmus:

$$\frac{E\pi}{E\sigma} = \frac{2\sin^2\theta}{2-\sin^2\theta}\,.$$

Általánosabb esetben, amikor az átmeneti momentum α szöget zár be a lánctengellyel, FRASER szerint [59, 60] ez az összefüggés a következőképpen alakítható át:

$$\frac{E\pi}{E\sigma} = \frac{2\,\mathrm{ctg}^2\,\alpha\cos^2\theta + \sin^2\theta}{\mathrm{ctg}^2\,\alpha\sin^2\theta + \dfrac{(1+\cos^2\theta)}{2}}\,.$$

FRASER javasolt még egy modellt, amely sok polimer esetében fizikailag reálisabbnak látszik. A nem teljesen orientált polimert úgy tekinti, mint amely két részből áll: az f rész teljesen orientált a nyújtási tengely irányában, az $(1-f)$ rész pedig teljesen orientálatlan.

Ebben az esetben a dikroizmus:

$$\frac{E\pi}{E\sigma} = \frac{f\cos^2\alpha + \frac{1}{3}(1-f)}{\frac{1}{2}f\sin^2\alpha + \frac{1}{3}(1-f)}$$

ahol f a következő összefüggésben van a θ orientáció átlagszögével:

$$f = 1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta \ .$$

ELLIOTT és munkatársai [61] grafikonokat közöltek, amelyek különböző α mellett összefüggést adnak meg a dikroizmus aránya és f között. Bizonyos konfigurációk esetében lehetséges az α szög kiszámítása. Ez történhet egymásra merőleges átmeneti momentumok esetében, ami gyakran előfordul polimereknél (CH_2 valens szimmetrikus és aszimmetrikus vegyérték rezgések). Ebben az esetben nincs szükség f értékre ahhoz, hogy α-t kiszámíthassuk [57].

Hidrogénkötés

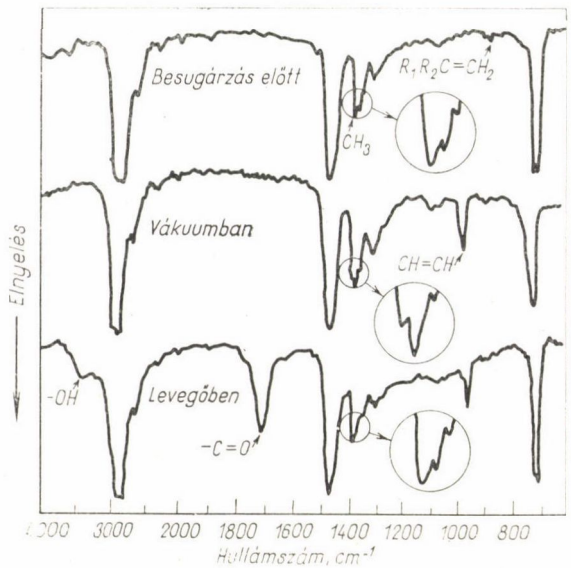
Az infravörös módszer alkalmazható a polimerekben levő inter- és intramolekuláris hidrogénkötések tanulmányozására. A hidrogénkötéssel összekapcsolt anyagban levő OH és NH vegyértékrezgéseknek széles, a kisebb hullámszámok irányába eltolódott, gyakran aszimmetrikus, bonyolult konturral rendelkező sávjai vannak.

Sok cikk foglalkozik [63—66] a poliamidokban levő hidrogénkötésekkel. Az *NH* vegyérték-rezgés — amely szabad állapotban 3430 cm^{-1}-nél abszorbeál —, a polimer spektrumában — az erős hidrogénkötés eredményeképpen — 3290 cm^{-1}-re tolódik. Az NH és C=O csoportok a molekulatengely irányához képest függőlegesen helyezkednek el. A polimernek mind a kristályos, mind az amorf részében levő hidrogénkötéseire a 3290 cm^{-1}-es sáv intenzitása jellemző. A polivinilalkohol és fenol-formaldehid gyantában levő hidrogénkötések tanulmányozása során kimutatták [67], hogy az üvegesedés mechanizmusát ezeknél a polimereknél az intermolekuláris hidrogénkötés határozza meg. Megállapították, hogy üvegesedés hőmérsékletén és a felett a hidrogénkötések felhasadnak, és a szabad hidroxilok száma szaporodik.

A fent említetteken kívül az infravörös spektroszkópiát sikeresen alkalmazzák a polimerek oxidációjának és degradációjának tanulmányozására. Sok szerző foglalkozik a polimerekben sugárzás hatására végbemenő folyamatok tanulmányozásával [17, 68].

Így pl. LUONGO és SALOVEY [68] tanulmányozták az elektronokkal besugárzott polietilén infravörös spektrumát. A 11. és 12. ábra azokat a változásokat mutatja, amelyek a besugárzott polietilénben észlelhetők.

A 11. ábrából látható, hogy vákuumban és levegőben történő besugárzás után a transz-típusú telítetlenség (964 cm^{-1}-es sáv) jelenik meg a polimer spektrumában. Vákuumban történő besugárzás után a CH_3-csoport tartalom



11. ábra. Besugárzás (500 MR) hatása polietilénre levegőn és vákuumban

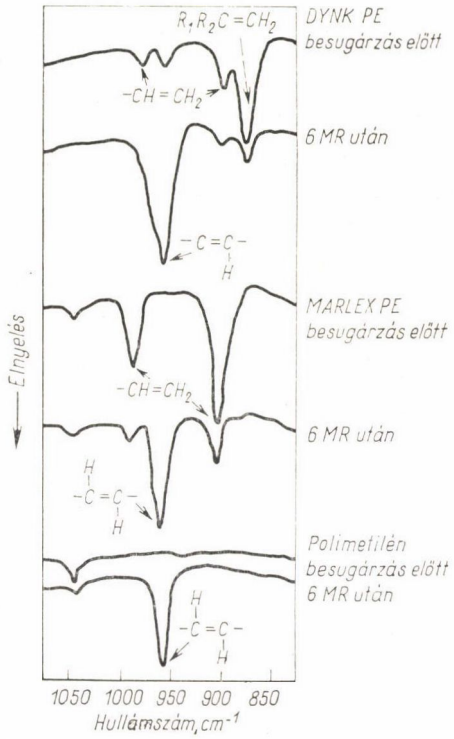
erős csökkenése észlelhető, levegőben történő besugárzásnál azonban alig van változás.

Ezenkívül változás észlelhető a 720—730 cm^{-1} dublettnél (kristályosság változása).

A 12. ábra a telítetlen csoportokra jellemző CH-síkra merőleges deformációs rezgési sávok megjelenési tartományát mutatja. DYNK polietilén esetében — amint látható a spektrumokból — besugárzás hatására a vinilidén csoportok száma (880 cm^{-1}) csökken, a transz-etilén csoportoké (964 cm^{-1}) pedig nő.

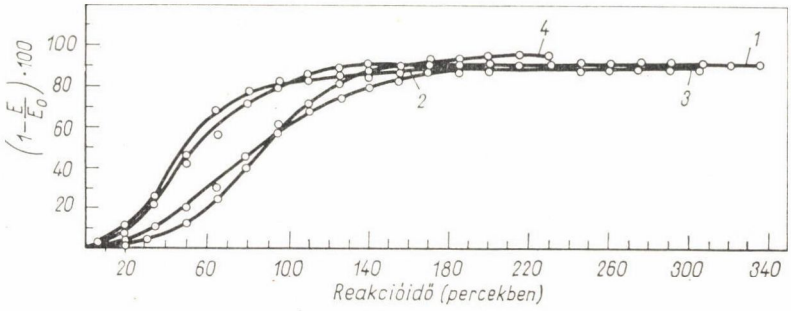
Marlex polietilénben majdnem az összes telítetlenség terminális viniltípusú (990 cm^{-1} és 910 cm^{-1}). Marlex-mintában a besugárzás után szintén gyorsan nő a transz-telítetlenség és csökken a vinilcsoport tartalom.

Polimetilén esetében besugárzás után szintén transz-telítetlenséghez tartozó sáv jelenik meg a spektrumban. Tehát a besugárzás eredményeképpen transz-telítetlenség jelenik meg és ez független a minta telítetlenségétől és elágazásától.



12. ábra. Három polietilén telítetlen csoportokra jellemző CH-síkra merőleges deformációs rezgési sávjainak megjelenési tartománya besugárzás előtt és után

1. DYNK PE, besugárzás előtt; 2. ugyanaz, 6 MR besugárzás után; 3. MARLEX PE, besugárzás előtt; 4. ugyanaz, 6 MR besugárzás után; 5. polimetilén, besugárzás előtt; 6. ugyanaz, 6 MR besugárzás után



13. ábra. Diglicidéter térhálósításának kinetikai görbéi

Az infravörös spektroszkópiát felhasználják kinetikai kérdések vizsgálatára is, így pl. intézetünkben vizsgálták epoxicsoportot tartalmazó alifás és aromás diglicidéterek térhálósításának kinetikáját [83]. Térhálósító-szerek: polifunkciós alifás aminok. Az epoxicsoport gyűrű vázrezgései 910 és 1200 cm^{-1}

körül jelennek meg. Minthogy egyéb jelenlevő csoportok sávjai zavarnak, a méréseket 4520 cm^{-1}-es felhangnál végezték.

A 13. ábrán ilyen, infravörös spektrum segítségével kapott kinetikai görbéket mutatunk be. Az ábra a diglicidéter 30°-on, különböző alifás aminokkal végrehajtott térhálósítását ábrázolja.

IRODALOM

1. Nakanishi, K.: Infrared absorption spectroscopy. Tokyo, 1962
2. Bellamy, L.: The infrared spectra of complex molecules. London, 1963
3. West, W.: Application of spectroscopy in chemistry. 1957
4. Csulanovszkij, V. M.: Bevezetés a molekulár spektrál analízisbe. Moszkva—Leningrád. 1951
5. Überreiter, K., Krull, W.: Angew. Chem. **69,** 557 (1957)
6. Iwasaki, M., Aoki, M., Okuhara, K.: J. Polymer Sci. **26,** 116 (1957)
7. Schnell, Gg.: Ergebn. exakt. Naturwiss. **31,** 270 (1959)
8. Fox, J. J., Martin, A. E.: Proc. Roy. Soc. **A-175,** 208 (1940)
9. Bryant, W. M. D., Voter, R. C.: J. Am. Chem. Soc. **75,** 6113 (1953)
10. Slowinski, E. J., Walter, H., Miller, R. L.: J. Polymer Sci. **19,** 353 (1956)
11. Elliott, A., Ambrose, E., Temple, R. B.: J. Chem. Physics. **16,** 887 (1948)
12. Rugg, F. M., Smith, J. J., Wartman, L. H.: J. Polymer Sci. **11,** 1 (1953)
13. Schnell, G.: J. Polymer Sci. **34,** 596 (1959) (Megjegyzés a diszkusszióhoz)
14. Cross, L. H., Richards, R. B., Willis, H. A.: Discuss. Faraday Soc. **9,** 235 (1950)
15. Willbourn, A. H.: J. Polymer Sci. **34,** 569 (1959)
16. Wood, D. L., Luongo, I. P.: Modern Plastics **38**/7 (1961)
17. Sibilia, J. P., Paterson, A. R.: J. Polymer Sci. Part **C/8,** 41 (1965)
18. Smith, W. S., Stoffer, R. L., Hannan, R. B.: J. Polymer Sci. **61,** 39 (1962)
19. Richardson, W., Sacher, A.: J. Polymer, Sci. **10,** 353 (1953)
20. Pokrowskij, E. I., Volkenstein, M. V.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR, **95,** 301 (1954)
21. Nelson, K. V.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Ser. Fiz. **18,** 741 (1954)
22. Binder, J., Ransaw, H.: Anal. Chem. **29,** 503 (1957)
23. Nyikitin, V. N.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Ser. Fiz. **17,** 643 (1953)
24. Silas, R. S., Yates, J., Thornton, V.: Anal. Chem. **31,** 529 (1959)
25. Nyikitin, V. N.: Zsurn. Vszeszojuznogo Him. Obs. **6**/4 (1961)
26. Krimm, S., Liang, C., Sutherland, G.: J. Chem. Physics **25,** 549 (1956)
27. Morero, D., Mantica, E., Ciampelli, F., Sianesi, D.: Supplemento al 15 cep 10 del. Nuovo Cimento **25,** 122 (1960)
28. Nyikitin, V. N., Pokrowskij, E. I.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Ser. Fiz. N. 6. 736 (1954)
29. Tobin, M. C., Carrano, M.: J. Polymer Sci. **24,** 93 (1957)
30. Nyikitin, V. N., Volkova, L. A., Mihajlova, N. V., Baklanova, J. G.: Vüszokom. Szoed. **7,** 1094 (1959)
31. Nichols, J. B.: Appl. Physics **25,** 840 (1954)
32. Volcsek, B. Z., Nyikitin, V. N.: Zsurn. Teor. Fiz. **24,** 1836 (1957)
33. Volcsek, B. Z.: Fiz Tverdogo Tela **1,** 803 (1959)
34. Volkenstein, M. V.: Zsurn. Fiz. Himi. **26,** 1072 (1952)
35. Volcsek, B. Z., Nyikitin, V. N.: Zsurn. Teor. Fiz. **28,** 1753 (1958)
36. Mizushima: Molekulák szerkezete és belső rotációja, 1954
37. Volkenstein, M. V., Pticin, O. B.: Zsurn. Teor. Fiz. **25,** 649 (1955)
38. Mijake, A.: J. Polymer Sci. **38,** 479 (1959)
39. Grime, D., Ward, J.: Trans. Faraday Soc. **54,** 959 (1958)
40. Liang, C., Krimm, S.: Molec, Spectr. **3,** 554 (1959)
41. Moynihan, R.: J. Am. Chem. Soc. **81,** 1045 (1959)
42. Kowasaki, A. és tsai.: Polymer, 1960, 1315 o.
43. Davison, W., Corrish.: J. Chem. Soc. **1955,** 2428
44. Simanouochi, T., Tsuchiya, S., Mizushima, S.: J. Chem. Phys. **30,** 1365 (1959)
45. Nyikitin, V. N., Volkenstein, M. V., Volcsek, B. Z.: Zsurn. Teor. Fiz. **25,** 2487 (1955)
46. Flory, P., Hoeve, C., Ciferi, A.: J. Polymer Sci. **34,** 337 (1958)
47. Luongo, J. P.: J. Appl. Polymer Sci. **3**/9, 302 (1960)
48. Tatsuo Miyazawa: Polymer Letters **2,** 847 (1964)

49. Fox, J. J. és munkatársai: J. Polymer Sci. **31,** 173 (1957)
50. Baumann, W. és munkatársai: Makromol. Chem. **36,** 81 (1959)
51. Tokedo, A. és munkatársai: Bull. Chem. Soc. Japan **32,** 1150 (1959)
52. Burleich, P.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 749 (1960)
53. Kasai, W., Tsutsumi, S.: Chem. High Polymers **17,** 187 (1960)
54. Brader, J. J.: J. Appl. Polymer Sci. **3**/9, 370 (1960)
55. Kissin, J., Cvetkova, V., Csirkov, N.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR. **152**/5, (1963)
56. Tatsuo Miyazawa, Yoshiko Ideguchi: Bull. Chem. Soc. Japan. **36**/9 (1963)
57. Krimm, S.: Fortschritt. Hochpolymer-Forschung Bd. 2. 51—172 (1960)
58. Theimer, O. H.: J. Chem. Physics **27,** 408 (1957)
59. Fraser, R.: J. Chem. Physics **21,** 1511 (1953)
60. Fraser, R.: J. Chem. Physics **24,** 89 (1956)
61. Bamford, C. H., Elliott, A., Hanby, W. E.: Synthetic Polypeptides, New York, Akademic Press (1956)
62. Elliott, A.: The infrared spectra of polymers. Advances in Spectroscopy. **1,** 214 (1959)
63. Nyikitin, V. N.: Izv. Akad. Nauk SzSzSzR, Ser. Fiz. N. 1. 92 (1956)
64. Nyikitin, V. N.: Zsurn. Fiz. Himii **23,** 775 (1949)
65. Elliott, A., Ambrose, E., Temple, R.: J. Chem. Physics **16,** 877 (1948)
66. Elliott, A.: J. Polymer Sci. Part C/7, 37 (1964)
67. Zsurkov, S. N., Levin, B. Ja.: Vesztnyik Leningr. Gosz. Univ. N. 3. 45 (1950)
68. Luongo, J. P., Salovey, R.: J. Appl. Polymer Sci. **7,** 2307 (1963)
69. Krimm, S.: J. Chem. Physics **22,** 567 (1954)
70. Stein, R. S., Sutherland, G.: J. Chem. Physics **22,** 1993 (1954)
71. Kaiser, R.: Naturwiss. **42,** 483 (1955)
72. Hendus, H., Schnell, Gg.: Kunststoffe **51,** 69 (1961)
73. Richards, R.: J. Appl. Chem. **1,** 370 (1951)
74. Buckley, G., Way, N.: J. Chem. Soc. **1952,** 370
75. Cobbs, W. H., Burton, R. L.: J. Polymer Sci. **10,** 275 (1953)
76. Thompson, A. B., Woods, D. W.: Nature **176,** 78 (1955)
77. Miller, R., Willis, H.: J. Polymer Sci. **19,** 485 (1956)
78. Sutherland, G., Jones, V.: Disc. Faraday Soc. **9,** 281 (1950)
79. Maynard, J., Mochel, W.: J. Polymer Sci. **13,** 235 (1954)
80. Starkweather, H. W., Moynihan, R. E.: J. Polymer Sci. **22,** 363 (1956)
81. Matsuo, H.: J. Polymer Sci. **21,** 331 (1956)
82. Volcsek, B. Z., Nyikitin, V. N.: Zsurn. Teor. Fiz. **26,** 1456 (1956)
83. Csillag, L.: Disszertáció, Budapest.
84. Todokoro, H., Seki, S., Nitta, I.: J. Chem. Physics **23,** 1351 (1959)
85. Conner, O., Dupre, E., Mitcham, D.: Textile Res. J. **28,** 382 (1958)
86. Heinen, W.: J. Polymer Sci. **38,** 545 (1959)
87. Natta, G., Porri, L., Corradini, P., Morero, D.: Chem. e Ind. **40,** 362 (1958)
88. Narita, S., Ichinohe, S., Enomoto, S.: J. Polymer Sci. **37,** 251 (1959)
89. Kawasaki, A. és munkatársai: Polymer 2 (1961)
90. Corrish, P.: Spectrochim. Acta **15,** 598 (1959)
91. Cunneen, J. és munkatársai: J. Polymer Sci. **40,** 1 (1959)
92. Schmalz, E. O., Geiseler, G.: Z. anal. Chem. **191,** 1 (1962)
93. Kössler, I., Vodehnal, J.: Coll. Czech. Chem. Communs. **29,** 2412 (1964)
94. Vodehnal, J., Kössler, I.: Coll. Czech. Chem. Communs. **29,** 2428 (1964)
95. Binder, J.: J. Polymer Sci. A-1, 37—46 (1963)
96. Heffelfinger, C. I., Schmidt, P. G.: J. Appl. Polymer Sci. **9,** 2661 (1965)
97. Ward, I. M.: Textile Res. J. **31**/7 (1961)
98. Schmidt, P. G.: J. Polymer Sci. A-1, 1271 (1963)
99. Shipman, I., Folt, V., Krimm, S.: Spectrochim. Acta **18,** 1603 (1962)
100. Krimm, S.: J. Polymer Sci. C/7, 3—18 (1965)
101. Krimm, S. és munkatársai: Polymer Letters **2,** 1009 (1964)
102. Enomoto, S. és munkatársai: J. Polymer Sci. A-2/12, 5355 (1964)
103. Masatami Takeda, Kazuyoshi Iimura: J. Polymer Sci, **57,** 383 (1962)
104. Shimanouchi, T. és munkatársai: Makromol. Chem. **86,** 43 (1965)
105. Tatsuo Miyazawa, Yoshiko Ideguchi: Polymer Letters **3,** 541 (1965)
106. Kazuyoshi Ilmura és munkatársai: Bull. Chem. Soc. Japan **37**/12 (1964)
107. Kawasaki, A. és munkatársai: Polymer 2 (1961)
108. Kocskina, A.: J. Polymer Sci. sajtó alatt
109. Zbinden, R.: Infrared spectroscopy of high polymers, New York—London, Academic Press, 1964

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 125—143

VIZSGÁLATOK MŰANYAG ALAPÚ NYOMÓKLISÉK ELŐÁLLÍTÁSÁRA*

POGÁNY GABRIELLA, BORHA ZOLTÁN és SZÉKELYNÉ PÉCSI ZSUZSA

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1966. október 27-én

1. Fotopolimerizáció

1.1. Bevezetés

A legrégebben ismert fotográfiai eljárásokban a fény hatására a megvilágítás intenzitásával arányos mennyiségű ezüsthaloid mikrokristályból az emulzióban rejtett kép jön létre, amely az előhívás során különböző redukálószerek hatására erősödik és láthatóvá lesz. A redukált ezüst stabilis fekete képet ad. Ilyenkor olyan nagymértékű a fotonhasznosítás, amilyent semmiféle más rendszerrel sem lehetett létrehozni. A fotopolimerizációs fényképezés még igen vékony rétegben is lényegesen eltér az ezüsthaloidok redukcióján alapuló fényképészeti folyamattól. A fotopolimerizációs folyamat is fény hatására következik be, de a megvilágítás megszűntével teljesen megáll. A megvilágítást követő előhívás nem erősíti meg a fotopolimerizációs képet, csak a meg nem világított részek eltávolítására szolgál. A megvilágítási idők hosszabbak, a fény intenzitása lényegesen nagyobb, mint a szokásos fényképészeti eljárásoknál, viszont a fotopolimer rétegvastagsága 1—2 mm-re is növelhető, s így nagy szilárdságú relief állítható elő. Az első fotopolimerizációs képkialakító rendszer GATES [1] nevéhez fűződik, aki metil-metakrilátból hő és fény kombinációval reliefet alakított ki.

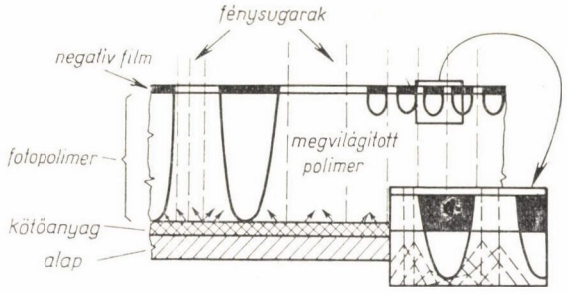
A „fotopolimerizáció" meghatározás egy sor fotokémiai reakcióra használatos. A jelen munka olyan rendszerrel foglalkozik, amelyben telítetlen monomerek szabadgyökös polimerizációja reliefképződéshez vezet. A monomerekben etilén-típusú telítetlenség van, az iniciálás 200—700 mμ hullámhosszúságú fénnyel történik. A fotopolimer-réteg kialakítása a felhasználási igénytől függ. Az 1. ábra általános képet nyújt a nyomólemezként — kliséként — alkalmazható fotopolimer-rétegről.

A fotopolimer vastagsága 1—1,5 mm. Szilárd filmként tapad fém- vagy műanyag-hordozólemezen kötőanyaggal, vagy egyes esetekben anélkül. A fotopolimer-réteg valamilyen lineáris makromolekulás vázból, telítetlen monomerből és fotoiniciátorból áll.

Háromdimenziós kép kialakítása úgy történik, hogy a fotopolimert erősen kontrasztos negatívon keresztül ultraibolya fénnyel világítják meg.

* Az MTA Műanyagkémiai Munkabizottságának 1966. május 5-i ülésén elhangzott előadás.

A monomer fotopolimerizációja — esetleg térhálósodása — az átlátszó negatív részek alatt teljes keresztmetszetben zajlik le. Megvilágítás után a nem polimerizált részek eltávolítása oldószerrel történik.



1. ábra. Fotopolimer klisé vázlata

1.2. Iniciálás és gyökképződés

A fotopolimerizáció első lépése a fotoiniciátor fényabszorpciója, amely gerjesztett szabad gyök képződéshez vezet.

A rendszer érzékenysége függ az iniciátor kvantum-hasznosításától, az iniciálás hatásfokától, valamint a polimerizáció sebességétől.

Általánosságban tehát

$$I + h\nu \rightarrow I^* \tag{1}$$

$$I^* \rightarrow R^{\cdot} \tag{2}$$

$$nM \xrightarrow{R^{\cdot}} M_n \tag{3}$$

A folyamat eredményeként a monomernek polimerré válásakor egy vagy több fizikai tulajdonság (keménység, oldhatóság stb.) megváltozik, ami az érzékelhető relief kialakulásához szükséges.

A fényelnyelés a reakciósor első és nagyon lényeges lépése. Az iniciátor és a fényforrás megválasztása döntő a folyamat szempontjából. A gerjesztett iniciátor létrehozása nagy hatásfokkal csak akkor lehetséges, ha az iniciátor ultraibolya elnyelési tartománya azonos az alkalmazott fényforrás hullámhossztartományával.

A gerjesztett iniciátor energiatöbblete kétféleképpen használódhat fel. A gerjesztett állapot reakcióit WOODWARD [2] és munkatársai tanulmányozták:

A) *A fotopolimerizáció szempontjából hatástalan reakciók* (gyökképződéshez nem vezetnek).

$$I^* \rightarrow I + \text{hőenergia} \tag{4}$$

A (4) reakció pl. molekulaütközés eredménye.

$$I^* \rightarrow I + h\nu \text{ (fluoreszcencia)} \tag{5}$$

Az (5) reakció olyan energiaátadást ír le, amelyben I* nagyobb hullámhosszú fényt sugároz ki és így jut eredeti energiaszintjére.

$$I^* \rightarrow B \tag{6}$$

A (6) reakció hatástalan termékké történő átalakulás pl. telítetlen vegyületek fotoizomerizációja [3], telítetlen vegyületek dimerizációja [4], stb.

B) *A gerjesztett állapot szabadgyök képző*, fotopolimerizációhoz vezető reakciói. A gerjesztett fotoiniciátor magasabb energiaszintű termék létrehozására alkalmas, az alábbi példák valamelyikével:

$$I^* \rightarrow {}^{\cdot}I^{\cdot} \text{ vagy } I^* + M \rightarrow {}^{\cdot}IM^{\cdot} \text{ (biradikális)} \tag{7}$$

A (7) reakció valamely biradikális közvetlen vagy közvetett keletkezését írja le. Melville, valamint Mochel, Crandall és Peterson [5—7] tanulmányozták az ilyen típusú fotopolimerizációt. Mochel metil-metakrilát fotopolimerizációját benzoinnal vagy benzoin-metiléterrel iniciálta.

$$I^* \rightarrow C^{\cdot} + D^{\cdot} \text{ (szétbomlás)} \tag{8}$$

A (8) reakció fotolitikus bomlást ír le. Ez a mechanizmus a bizonyos azovegyületek [7] és peroxidok [8] hatására végbemenő fotoiniciálási folyamatra jellemző. Ezek a rendszerek azonban szobahőfokon lassan hőpolimerizálnak is, s ezért csak abban az esetben alkalmazhatók, ha az iniciátor termikus bomlása az adott körülmények között nagyon lassú.

$$I^* + F \rightarrow I^{\cdot} + F^{\cdot} \text{ (elektronátadás)} \tag{9}$$

A (9) reakció a gerjesztett állapot oxidációs-redukciós reakciója és az iniciálásra képes gyökök keletkezésének egyik lehetősége. Ilyen pl. a Levinos [9] által javasolt fotopolimerizáció, amelyben cérium-ammónium-nitrát és oxálsav hatására a fenti mechanizmus szerint megy végbe a monomer polimerizációja. Oster [10—12], valamint Shepp [13—15] és munkatársai a fotoredukálható színezékek hatását tanulmányozták. Oster állítása szerint redukáló anyagok, pl. aszkorbinsav jelenlétében az eozin a színezék leuko-alakját szolgáltatja, és a polimerizáció a leuko-alak és az oxigén reakciójából származó szemikinon és hidroxil gyökök iniciáló hatására megy végbe. Shepp viszont számos színezékes szenzibilált polimerizációt közöl oxigén jelenléte nélkül. Delzenne [16] és munkatársai leírják akrilát monomerek eozinnal fotoszenzibilizált reakcióját, oxigén kizárásával.

$$I^* + RH \rightarrow HI^{\cdot} + R^{\cdot} \text{ (hidrogénátadás)} \tag{10}$$

A (10) reakcióhoz sorolhatjuk a hidrogénátadással járó összes reakciót, függetlenül attól, hogy az átadás közvetlen, vagy lépcsőzetes-e. Minden esetben két

gyök, HI· és R· képződik. A (10) reakciótípust WALKER és munkatársai [17] tanulmányozták. Iniciátorként fenantrakinont alkalmaztak, a fotopolimerizációt 410 mμ hullámhosszúságú fénnyel végezték.

1.3. Láncnövekedés és lánczáródás

Az iniciáló gyökök létrejötte után a láncnövekedés megindul, s a megvilágítás megszűntekor megáll. A növekedés exoterm folyamat, és a gyökös polimerizáció mechanizmusával írható le. Nem illékony, nagy molekulasúlyú, lehetőleg polifunkciós monomerek polimerizálása hozza létre azokat a fizikai változásokat, amelyek az ilyen rendszereket klisé kialakítására alkalmassá teszik, pl. akrilamidok, akrilátok, metakrilátok, glikol-diakrilátok, glikol-dimetakrilátok.

A megvilágítás ideje alatt a polimerizáció terjedésének — eltekintve a láncátadási reakcióktól — a lánczáródási reakció szab határt, amelynek következtében a gyökök megsemmisülnek vagy hatástalanokká válnak. Nagy lánczáródási sebességnél kis mólsúlyú polimerek nyerhetők, a relief kialakulása lassú. A fő lánczáródási reakció a gyök—gyök rekombináció és a gyök—inhibitor (pl. oxigén) reakció.

$$M_n\cdot + M_n\cdot \rightarrow M_n{-}M_n \qquad (11)$$

$$M_n\cdot + O_2 \rightarrow M_nO_2\cdot \qquad (12)$$

Inhibitor hiányában a (11) reakció határozza meg a növekedés mértékét. A gyök—gyök ütközés korlátozásával (pl. viszkozitást növelő előpolimer adagolásával) csökkenthető a gyökrekombináció, a gyök—gyök ütközés lehetőségével szemben a gyök—monomer ütközés valószínűsége nő. Olyan rendszerben, amelyben a gyökrekombináció a minimumra csökken, a lánczáródás fő tényezőjévé a gyök–oxigén reakció válik. A (12) reakció során képződő peroxigyökök inaktívak, keletkezésükkel a polimerizáció gyakorlatilag megáll. Ezért a fotopolimer relief kialakításánál az oxigén szerepe nagyon fontos.

1.4. Az oxigén szerepe a fotopolimerizációban

MCGRAW [18] foglalkozott részletesen az oxigén szerepével a fotopolimerizáció alatt.

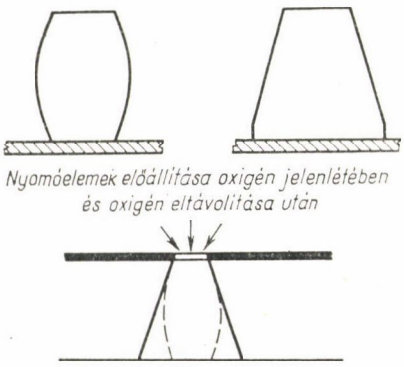
Az oxigén döntő szerepét a klisék készítése során a 2. ábra szemlélteti, mely izolált pont másolásához készült relief kialakulását mutatja be atmoszferikus oxigén jelenlétében és gyakorlatilag oxigén mentes fotopolimer esetében.

A bal oldalon látható profil kialakítása előtt a fotopolimert nem oxigénmentesítették, a jobb oldalon látható megvilágítását pedig 24 órás széndioxidos kondicionálás előzte meg.

A nyomóelemeknek több ezer nyomás és tisztítás után változatlanul képhűeknek kell lenniök. Nagyon lényeges tehát a relief profil kialakítása. Mechanikai stabilitás szempontjából egyértelműen a jobb oldalon látható elem a megfelelő.

Hogyan jön létre a kétféle profil az oxigéntartalomtól függően?

A fény útjában álló fotopolimer a behatoló fény egy részét abszorbeálja. A fényintenzitás a fotopolimer felületéről az alap felé haladva csökken. A belépő fény intenzitása a fotopolimer hordozólemezéig érve 1 mm vastag polimer-



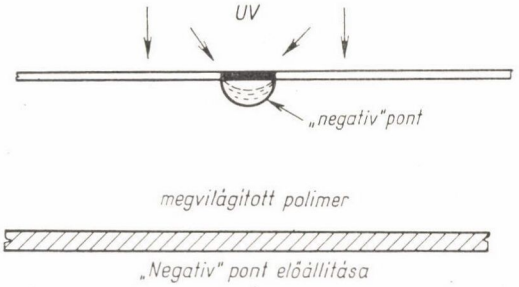
2. ábra

réteg esetén az eredetinek 5—10%-ára csökkenhet. A gyökképződés sebessége ennek függvényeként a fotopolimer keresztmetszetén az alap felé haladva csökken. Az oxigéntartalmú fotopolimerben az oxigénes lánczáródási reakció kerül túlsúlyba, különösen azon a területen, amely nem közvetlenül a fotonegatív átlátszó része alatt van, s ahová nem merőleges, hanem szórt, vagyis kisebb szög alatt behatoló fény jut. Ezen a területen kis molekulasúlyú, kevésbé oldószerálló polimer alakul ki. A megvilágítást követő oldási folyamatban ezeken a helyeken a fotopolimer részben oldódik, s ún. „pecsenye" (undercut) formájú profil alakul ki.

Kis oxigéntartalmú vagy oxigénmentes polimerben ezzel szemben a sugárzás által iniciált gyökképzés sebessége nagyobb, mint az oxigénnel való lánczárási reakció sebessége. Így megfelelően széles alapú reliefkép keletkezik (a fotopolimert 0,2—0,1% oxigéntartalmú inert gázban kondicionálták).

Felmerült az a kérdés, hogy a megvilágítási idő megnyújtásával az előbbi hatás nem küszöbölhető-e ki? Vastagabb — pl. 1 mm-es — fotopolimer esetén ez a módszer nem ad kielégítő megoldást, az exponált részt (a negatív film fényátnemeresztő része alatt) körülvevő oxigéntartalmú megvilágítatlan polimerből ui. folyamatosan oxigén diffundál a megvilágítási területre, s ez végül olyan megvilágítási időtöbbletet (esetleg kétszeres időt) igényel, amely semmiesetre sem megfelelő.

Az oxigén inhibeáló hatása a fotopolimer felületi tulajdonságait is befolyásolja. Különösen fontos probléma ez finom rajzolatú vagy raszterpontos relief előállításánál. Pontosabban meghatározva, az ilyen felületen ún. negatív pontok vannak, amelyek a nemnyomó részt képviselik. Ezek a területek a negatív filmnek a fényt át nem eresztő része alatt vannak, tehát megvilágítás alatt semmiféle változáson nem mennek át. A negatív pontok átmérője igen kicsiny, pl. 0,2 mm. (A 3. ábra negatív pont kialakulását mutatja be.) Ezt a területet körülveszik az oxigént „elszívó", megvilágított részek, aminek következtében egy része oxigénben elszegényedik, és így kisebb terület marad



3. ábra

a megvilágítás előtti eredeti állapotban, mint amennyi a negatívnak megfelel. Ez a jelenség érthetővé válik akkor, ha meggondoljuk, hogy az oxigéntartalmú filmek megvilágítási idejét meg kell nyújtani, tehát a felülethez közel eső részeken a ferdén behatoló fény „túlpolimerizál". Tekintettel arra, hogy az oldás utáni fordított pontok — bemélyedések az oldás után — nem elég mélyek, ezekbe a mélyedésekbe könnyen beül a festék, illetve papír-szálacska, s az a rész is nyomtatóvá válik, melynek éppen ellenkező lenne a funkciója.

2. Kisérleti rész

Kísérleti munkánk tervezésénél az a cél vezetett bennünket, hogy olyan fotopolimert dolgozzunk ki, amelynek előállítása iparilag könnyen megvalósítható, szilárdsági és fototechnikai szempontból pedig a nyomdaipar igényeit kielégíti.

2.1. Dialkil-amino-etil-metakrilát alapú fotopolimer

A fotopolimer — lényegét tekintve — egy oldalláncban bázikus sóképző csoportot tartalmazó polimerből, egy polimerizálható savas monomerből — amellyel a polimer sót képez — valamint termikus inhibitorból és foto-

iniciátorból áll. A klisé ezenkívül olyan komponenseket is tartalmaz, amelyek a fotopolimer töltőanyagának tekinthetők, s a fotopolimerizáció lényegét nem érintik.

2.1.1. β-Dietil-amino-etil-metakrilát—metil-metakrilát kopolimer előállítása

A klisékészítés egyik fő problémája olyan szilárd polimer rendszer kialakítása, amely molekulasúlyát, oldhatóságát és fizikai tulajdonságait tekintve reprodukálható. Kísérleteink folyamán előállítottunk egy sor β-dialkil-amino-etil-metakrilát polimert, amelyek oldalláncukban különböző hosszúságú alkilláncot tartalmaztak, nevezetesen a β-dimetil-, β-dietil-, β-dibutil és β-dioktil-amino-etil-metakrilát polimereket; ezeket tömb- és oldatpolimerizációval készítettük. A polimerekből, metakrilsav monomerből és fotoiniciátorból fényérzékeny rétegeket alakítottunk ki, majd tanulmányoztuk sajátságaikat. Előző közleményeinkben foglalkoztunk a mechanikai tulajdonságok, valamint a fényérzékenység vizsgálatával [19—20]. A vizsgálatok alapján a fotopolimer alapkomponenséül a β-dietil-amino-etil-metakrilát polimert (a továbbiakban DEMA) választottuk.

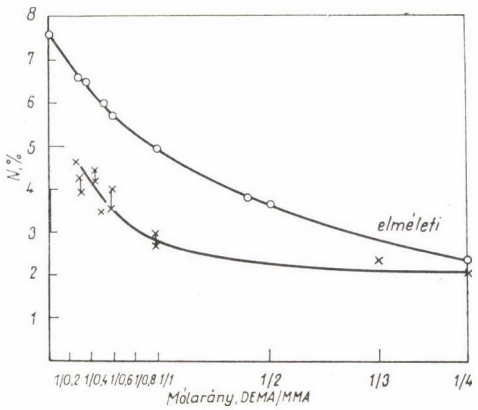
A filmek ridegsége — különösen megvilágítás után — további átalakítást kívánt. Különböző összetételű DEMA/MMA kopolimereket állítottunk elő különböző molekulasúllyal, benzolos és dioxános oldatban. A kopolimerizáció hatására a filmek rugalmassága nagymértékben javult. A fotopolimer filmek acetonban, diklór-metánban, kloroformban kiválóan oldódtak. A reliefet megvilágítás után acetonban hívtuk elő. Célunk azonban olyan klisé előállítása volt, amely a kellemetlen oldószeres kezelés elhagyásával lehetővé teszi a megvilágítás utáni vizes előhívást. A kopolimerek, valamint az ezekből készült fotopolimerek megvilágítatlan állapotban mutatnak ugyan bizonyos mértékű duzzadást vizes oldatokban, ez azonban nem elegendő a klisé előhívására. Sem durva dörzsölést, sem 6—10 percnél hosszabb hívási időt nem alkalmazhattunk a finom rajzolatok kényessége miatt. A kopolimer, valamint a kopolimerből képezett metakrilsavas film, hidrofil csoportjainál fogva könnyen fellazul vízben, ha a polimerizáció alatt a monomerek egyenletes eloszlását biztosítjuk. Ha a polimerizáció oldószere adott összetételű metanol—víz elegy és a kiindulási monomer kizárólag DEMA, polimerizációval olyan DEMA/MMA kopolimert nyerhetünk, amely klisé-vázanyagul alkalmazva vízzel előhívható klisét ad. Metanol—víz elegyben, adott hőfokon ui. a DEMA egy része átalakul:

$$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-O-CO-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + CH_3OH \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5)_2N-CH_2CH_2OH + CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-COOCH_3$$

Az oldószerként és reakciópartnerként alkalmazott metanol—víz elegyben közben a kopolimerizáció is lezajlik.

A metanol—víz—monomer aránnyal az átalakulás mértéke nagy pontossággal, reprodukálhatóan beállítható. A nyert kopolimer hideg vízben kicsapható, szűrés és szárítás után pedig alkalmas klisé előállítására. A kliséanyagban az aminocsoportra számított metakrilsav arány általában 1 : 1 [R_2N—/Msav = 1 : 1]. Az így előállított polimersó fotoiniciátor hozzáadása után filmmé alakítva fotopolimerizálható. A nem polimerizált részek 25°-os vízben nagymértékben duzzadnak, 30—35°-os vízben pedig teljesen fellazulnak. Ilyen módon a klisé rendkívül egyszerűen, víz-permetezéssel előhívható.



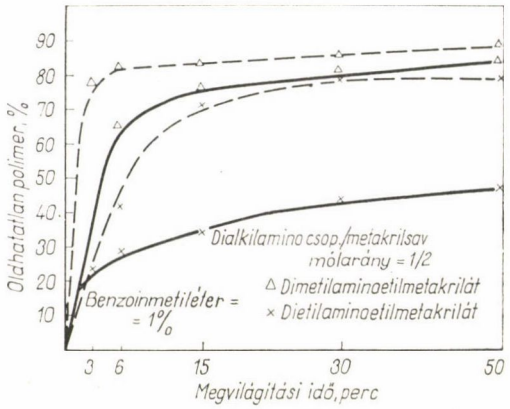
4. ábra. Metanolos oldatpolimerizációval előállított DEMA/MMA kopolimer nitrogéntartalma

A 4. ábra egy kísérletsorozatot mutat be. Metanolos oldatban azonos polimerizációs körülmények között DEMA/MMA kopolimereket állítottunk elő. A kiinduló monomer-aránytól a végső kopolimer összetétel általában többé-kevésbé eltér. Az eltérés mértéke az ábrából leolvasható, és belátható, hogy 1 : 3—1 : 4 kiindulási DEMA : MMA monomer-aránynál az eredeti monomer összetételnek megfelelő kopolimer nyerhető. Éppen ezért a görbének főként ezt a szakaszát tanulmányoztuk. Előállítottunk benzolos, dioxános és metanolos közegben olyan DEMA/MMA kopolimereket, amelyekben a DEMA/MMA arány 1 : 3—1 : 4; összehasonlításul pedig olyan kopolimert használtunk fel, amely metanol—víz elegyben polimerizált DEMA, illetve az átalakulás folytán végső fokon DEMA/MMA kopolimer volt. Ez utóbbi kliséként feldolgozva vízzel előhívható, a szokásos oldat polimerizációval előállított kopolimerek viszont csak szerves oldószerrel előhívható klisé előállítására alkalmasak. Az összehasonlításban felhasznált kopolimerek nitrogéntartalma azonos volt. (A nitrogéntartalmat mind térfogatos, mind Kjeldahl-módszerrel ellenőriztük.)

A továbbiakban hasonló módon állítottunk elő nagy DEMA-tartalmú kopolimereket is, amelyek az említett tulajdonságokkal rendelkeztek.

2.1.2. DEMA/MMA kopolimer vázú fotopolimerizálható filmek vizsgálata

Az optimális polimer mólarány, inhibitor- és iniciátor-mennyiség megállapítása céljából olyan filmek vizsgálatával foglalkoztunk, amelyekben a kopolimer tercier amintartalmára számított metakrilsav mólarány 1 : 1-től 1 : 4-ig változott. A fotopolimer fotoiniciátortartalma (benzoin-metiléter) 0-tól 6%-ig, inhibitor-tartalma (hidrokinon) 0-tól 3%-ig terjedt.



5. ábra. DEMA alapú fotopolimer térhálósodása a megvilágítás függvényében
——— Acetonos extrakció 56°-on
— — — Acetonos extrakció 20°-on

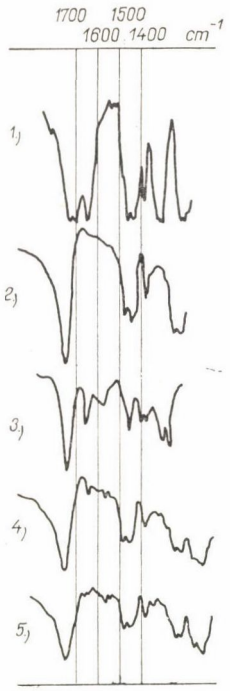
A vizsgálandó polimer, monomer, fotoiniciátor és termikus inhibitor megfelelő mennyiségéből 25%-os benzolos oldatot készítettünk. Az oldatból poliészter fóliára filmet öntöttünk; a filmek vastagsága száradás után 0,5 mm volt. A vizsgálandó filmet elválasztottuk a poliészter fóliától, azonos területű darabokra vágtuk és 2000 wattos higanygőzlámpával 50 cm távolságról megvilágítottuk. A megvilágított film súlycsökkenését 3 órás acetonos extrakció, s az ezt követő, súlyállandóságig való szárítás után mértük. Összehasonlításként 20°-os acetonban extrakciós méréseket végeztünk. Az 5. ábra a β-dietil- és β-dimetil-amino-etil-metakrilát alapú fotopolimer extrakciós értékeit tünteti fel.

Hasonló eljárással meghatároztuk az optimális mólarányt, inhibitor-, iniciátor-mennyiséget és azt a minimális megvilágítási időt, amely egy 0,5 mm vastag fotopolimer réteg térhálósításához szükséges [19, 20].

Kísérleteket végeztünk a fotopolimer infravörös színképének tanulmányozására, hogy adatokat kapjunk a megvilágítás folyamán végbemenő változásokról. A 6. ábra a következő minták spektrumát tartalmazza:

1. metakrilsav monomer; 2. DEMA/MMA kopolimer; 3. DEMA monomer-metakrilsavval képezett sója; 4. a DEMA/MMA kopolimer-metakrilsav-só rendszer megvilágítás előtt; 5. a DEMA/MMA kopolimer-metakrilsav-só rendszer megvilágítás után.

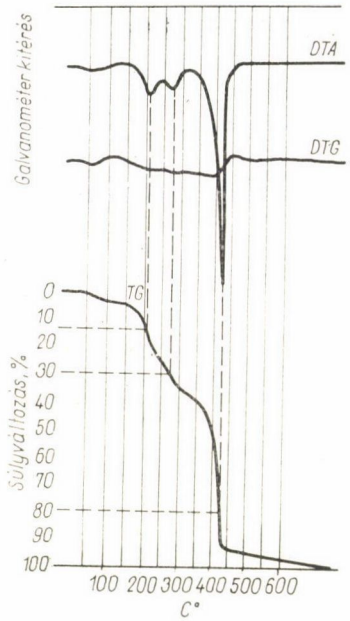
A polimermintákat 3%-os kloroformos oldatból készített fóliákon kálium-klorid ablakon tanulmányoztuk. A megvilágított, térhálósított, oldhatatlan polimert acetonos extrahálás után kálium-bromidos pasztillába préselve



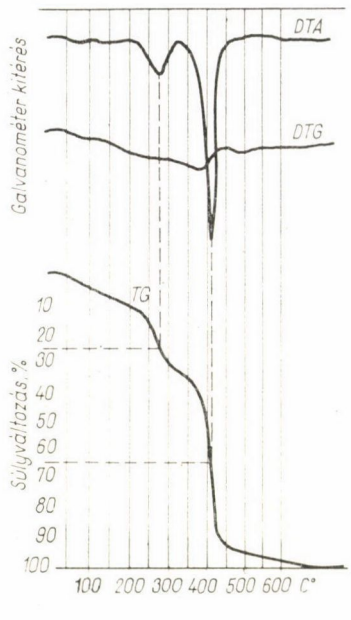
6. ábra. Infravörös spektrumok összehasonlítása.
1. Metakrilsav spektruma; 2. DEMA/MMA kopolimer spektruma; 3. DEMA monomer/metakrilsav monomer = 1/1 spektruma, 4. DEMA/MMA kopolimer + metakrilsav monomer megvilágítás előtti spektruma; 5. Mint 4., de megvilágítás után

vizsgáltuk. A spektrumból megállapítható, hogy a β-dietil-amino-etil-metakrilát metakrilsavval sót képez. Ez látható az 1580 cm^{-1} sávból, amely az ionizált karboxil egyik jellemző csúcsa. Az ionizált karboxil megfelelő sávja jelentkezik a kopolimernek metakrilsavval képezett adduktumánál, mind megvilágítás előtt, mind megvilágítás után (3., 4.). Ez leghatározottabban az 5. spektrumon látható. A fotopolimer megvilágítás előtti spektrumán (4.) 1635 cm^{-1}-nél jelentkező telítetlen kötésre mutató sáv a megvilágítás után a fotopolimerizáció következtében eltűnik (5.).

A fotopolimerizáció következtében végbemenő változás jól észlelhető a megvilágítatlan fotopolimer és a megvilágítás utáni fotopolimer derivatogramján is. (A méréseket a Paulik-, Paulik-, Erdey-féle derivatográfon végeztük.) A polimerek az infravörös színkép vizsgálatok alkalmával felhasznált polimermintákkal párhuzamosan készültek el. A telítetlenséget tartalmazó minta 210°-os bomlási csúcsa (7. ábra) a telítetlen metakrilsav komponens bomlását jelzi, a megvilágított, telítetlen kötést nem tartalmazó fotopolimer bomlása (8. ábra) viszont csak 275°-on indul meg.



7. *ábra.* Megvilágítatlan fotopolimer derivatogramja

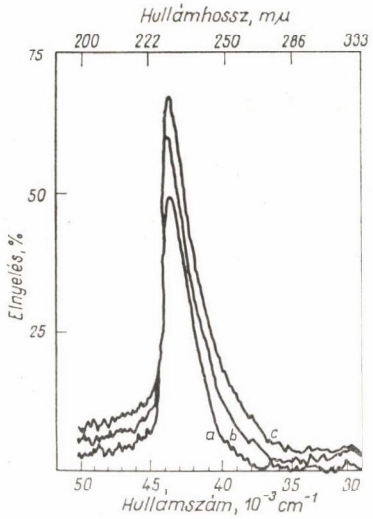


8. *ábra.* Mint 7., de megvilágítás után

A fotopolimer ultraibolya spektroszkópiai vizsgálata további felvilágosítást nyújt az iniciátor és monomer befolyásáról, valamint a megvilágító fényforrás és a megvilágítandó rendszerek összehangolhatóságáról. A vizsgálatokat UNICAM SP 700 regisztráló spektrofotométerrel végeztük.

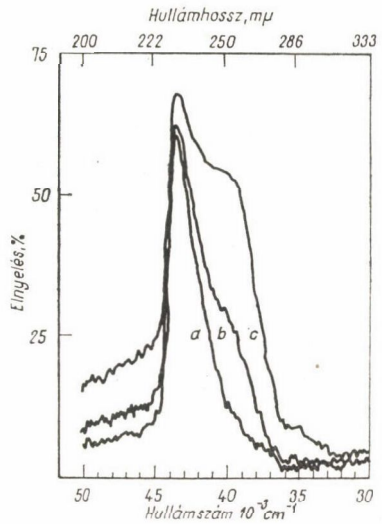
A DEMA/MMA kopolimer fotoiniciált metakrilsavas adduktumát metilén-kloridos oldatban vizsgáltuk.

A monomer-metakrilsav mennyiségének növekedtével az elnyelési görbe maximuma nő (9. ábra), ami jelzi, hogy a fotopolimer rendszer komponenseinek összeállítása fotokémiai szempontból szerencsés, mindkét komponens elnyelése azonos ultraibolya hullámhossz tartományban van.



9. ábra. Fotopolimer ultraibolya spektruma metilén-klorid oldatban (Küvettavastagság 10 mm) DEMA/MMA kopolimer 2,4 · 10^{-4} m/l

a) DEMA/MMA kopolimer, metakrilsav monomer mentes; *b)* DEMA/MMA kopolimer 2,4 · 10^{-4} m/l. metakrilsav monomer 2,4 · 10^{-4} m/l; *c)* DEMA/MMA kopolimer 2,4 · 10^{-4} m/l. metakrilsav monomer 4,8 · 10^{-4} m/l



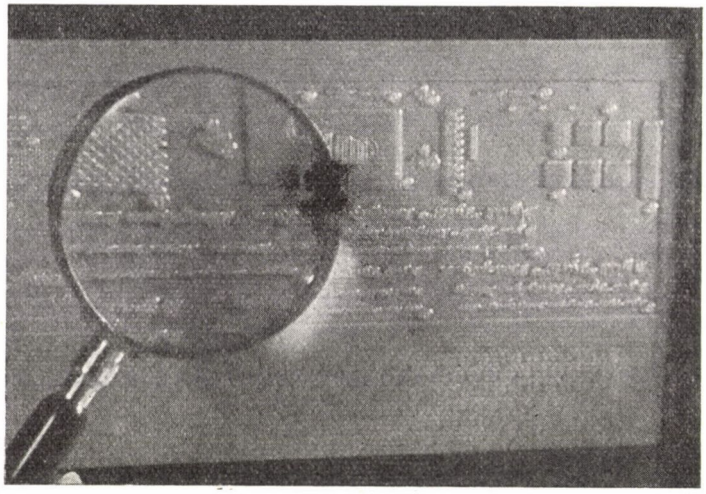
10. ábra. Fotopolimer ultraibolya spektruma metilén-klorid oldatban (Küvettavastagság 10 mm)

DEMA/MMA kopolimer 2,4 · 10^{-4} m/l. metakrilsav monomer 2,4 · 10^{-4} m/l

a) benzoinmentes, *b)* 7,6 · 10^{-7} m/l benzoin, *c)* 2,2 · 10^{-6} m/l benzoin

Az iniciátor mennyiségének növelésével (10. ábra) az abszorpciós sáv kiszélesedik, ami a monomertartalom helyes megválasztásával rövid megvilágítási idők alkalmazását teszi lehetővé.

A vizsgálati eredmények felhasználásával kísérleti fotopolimer klisét állítottunk elő, amelyet egy nem reflektáló fényképészeti negatívon keresztül vákuumfotokeretben világítottunk meg 2000 wattos higanygőzlámpával 40 cm távolságról, a rétegvastagságtól és összetételtől függően 10—15 percig. Meg-



1. kép. DEMA alapú műanyagklisé

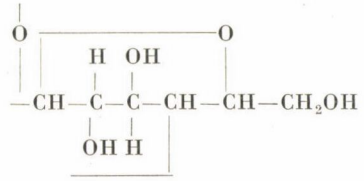
világítás és vizes előhívás után éles kontúrú, nyomtatásra alkalmas reliefet kaptunk (1. kép), amely több ezer nyomtatás után is megfelelő tulajdonságokkal rendelkezett.

2.2. Fotopolimerek cellulózészter vázanyaggal

Az aminometakrilát alapú fotopolimer klisék vizsgálatával párhuzamosan megindítottuk a cellulózészter alapú klisék kutatását is. A cellulózészterek ilyen irányú felhasználása azért ígérkezett célszerűnek, mert ezen az alapon várható volt vizes oldatban előhívható, nagy szilárdságú, de rugalmas klisék előállítása. A rendszer alkotórészei: a cellulózészter, amely biztosítja a fotopolimer szilárdságát és oldhatóságát; a térhálósító monomer, amely megvilágítás után oldhatatlanná alakítja a fény hatásának kitett részleteket; a fotoiniciátor, a termikus inhibitor és esetleg valamilyen lágyító adalék.

A cellulózészterek fotopolimerekben való felhasználására egy másik közleményünkben részletesen kitérünk [21]. Itt a megfelelő cellulózészter kiválasztásának fizikai-kémiai szempontjait taglaljuk és ismertetjük azokat a vizsgálatokat, amelyek alapján ezt a kiválasztást megtettük.

A cellulózlánc glükóz egységén, mint ismeretes, három helyettesítő hidroxilcsoport van:



A natív cellulóz helyettesítési reakciója általában topokémiai folyamat. Pl. a nem 100%-osan véghezvitt acetilezés heterogén termékhez vezet. Az iparban ezért állítanak elő először cellulóz-triacetátot, majd ezt utólagos hidrolízissel állítják be a kívánt acetáttartalomra.

Fotopolimer klisé készítésénél a cellulózészter szerepe az, hogy egyrészt a kész fotopolimer szilárdságát, másrészt oldhatóságát biztosítsa az előhívás során. Ezt legcélszerűbben úgy érhetjük el, ha a cellulózmolekulába savas csoportokat építünk be, amelyek révén az anyag lúgokban oldhatóvá válik.

A helyettesítetlen cellulózmolekula hidrofil; ha savas csoportokat viszünk be, akkor ez a hidrofilitás alig változik. Felmerül tehát a veszélye annak, hogy az ilyen polimer vízben még akkor is erősen duzzad, ha térhálósító kötőanyaggal egyébként szilárd, kötött rendszerré alakul át. A makromolekula hidrofilitását korlátoznunk kell tehát semleges, hidrofób csoportok beépítésével. Kérdés, milyen legyen a semleges és savas csoportok aránya, ha könnyen oldható, de nem duzzadó fotopolimert kívánunk előállítani.

Számszerű összefüggések jellemzése céljából néhány jelölést [22] kell bevezetnünk. Egy glükózmolekulán maximálisan három helyettesítő csoport lehet. Az összes helyettesítő csoportok száma TDS, (total degree of substitution) tehát

$$TDS_{max} = 3.$$

A savas helyettesítő csoportok száma: ADS, a semleges helyettesítő csoportok száma: NDS; nyilvánvaló, hogy

$$ADS + NDS = TDS.$$

A cellulózmolekula megmaradt OH-csoportjainak száma: GOH, tehát

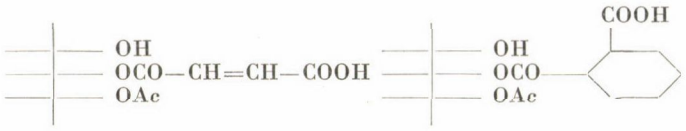
$$ADS + NDS + GOH = 3.$$

Az idézett amerikai szabadalom utal azokra a határokra, amelyek közé a cellulóz-származék ADS és NDS értékét célszerű beállítani. Ezek szerint

$$ADS = 0{,}50-1{,}50, \text{ lehetőleg } 0{,}50-1{,}25$$

$$NDS = 0{,}50-2{,}50, \text{ lehetőleg } 1{,}25-2{,}00$$

A határok között aszerint kell dönteni, hogy milyen a helyettesítő csoportok jellege. Induljunk ki pl. cellulóz-monoacetátból (amelyet természetesen cellulóz-triacetátból részleges hidrolízissel állítunk elő és amelyet NDS = 1 esetén statisztikus értelemben átlagosan monoacetátnak nevezhetünk) és helyettesítsük 1 mól maleinsavval, ill. 1 mól ftálsavval:



Az utóbbi esetben a ftalátcsoport — a bevitt fenilcsoport következtében — nagyobb mértékben csökkenti a polimer hidrofilitását, mint a maleát, tehát híg lúgban kevésbé oldódik. Vizsgálataink szerint előállhat olyan eset is, hogy az ilyen anyag, bár ADS értéke viszonylag nagy, nem oldódik híg vizes lúgban, mert az oldószer nem fér hozzá kellőképpen a polimermolekulákhoz. Növelni kell tehát a rendszer hidrofilitását. Ezt legcélszerűbben a hidroxilcsoportok számának növelésével, tehát a cellulóz-acetát nagyobb fokú hidrolízisével érhetjük el. Példaképpen ismertetjük két, híg lúgban jól oldódó polimer összetételét:

cellulóz-acetát/maleát	cellulóz-acetát/ftalát
ADS = 0,8	ADS = 0,8
NDS = 1,8	NDS = 1,2

Az alábbiakban ismertetjük azokat a vizsgálatainkat, amelyek alapján a legmegfelelőbb fotopolimer vázanyagot kiválasztottuk.

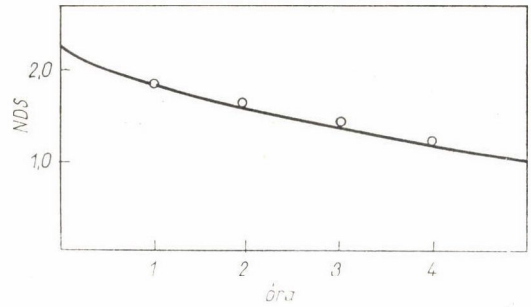
2.2.1. A cellulóz-acetát hidrolízise

A tiszta cellulóz-triacetát (NDS = 3) 62,5% ecetsavat tartalmaz. Az általunk használt kereskedelmi cellulóz-acetát (a francia Rhone-Poulenc cég Rhodialite nevű gyártmánya) ún. „szekunder", acetonban oldható típus, ecetsavtartalma 54,5%, azaz NDS = 2,35. Ebből az anyagból 75%-os vizes ecetsavban 5—10%-os oldatot készítettünk, az oldatot 50°-ra melegítettük, majd 1% 1 : 1 arányú kénsavat adtunk hozzá. A hidrolízis kezdetét a kénsav adagolásától számítottuk, és vizsgáltuk az óránként kivett minták ecetsavtartalmát.

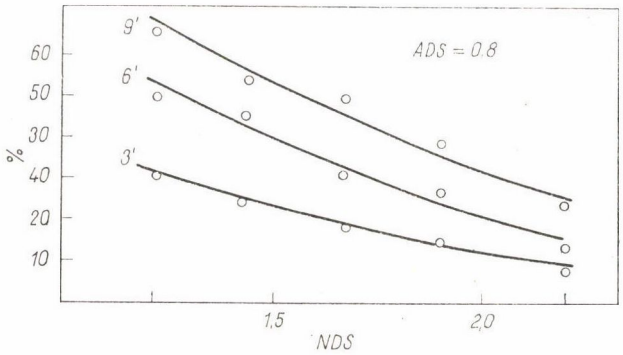
A hidrolízis időbeni előrehaladását a 11. ábra szemlélteti. Ennek alapján meg tudtuk szabni az adott NDS-t mutató minták előállításához szükséges hidrolízis idejét. A reakció végén a cellulóz-acetátot vízben kicsaptuk, vízzel mostuk és megszárítottuk. Kisebb ecetsavtartalom esetén a kicsapó víz hőmérséklete legalább 60°. Ekkor gyorsan tömörülő, jól szűrhető csapadékot kapunk.

A hidrolizált cellulóz-acetátot dioxános közegben ftálsavanhidriddel, illetve piridines közegben maleinsavanhidriddel acileztük, az anyagot vízben kicsaptuk, szűrtük, mostuk és megszárítottuk.

Az ecetsavtartalmat (NDS) szappanosítással állapítottuk meg, Knoevenagel és Koenig módszere szerint [23]. (A későbbiekben az adatokat ellen-



11. ábra. Cellulóz-acetát hidrolízisének előrehaladása



12. ábra. A 3, 6 és 9 perc alatt kioldott anyag mennyiség (3) függése NDS-től cellulóz-acetát maleát esetén

őriztük, a szabad hidroxilcsoportok karbanilát-képződésen alapuló meghatározásával. A kísérleti hibák határain belül jó egyezést tapasztaltunk.)

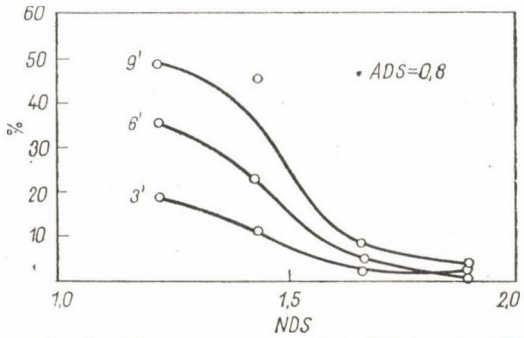
A szabad savas csoportokat tartalmazó oldallánc mennyiségét (ADS) közvetlenül titrálással határoztuk meg.

Az ismertetett módszerrel különböző NDS-t és ADS-t mutató mintákat állítottunk elő, majd extrakciós próbával vizsgáltuk az NDS, illetve az ADS hatását az oldhatóságra. A polimermintákból a fotopolimer kompozíciónak megfelelő recept alapján filmet készítettünk, a filmet egyenlő nagyságú darabokra vágtuk, majd mértük a darabok súlycsökkenését az előhívásnál használt oldószerben adott ideig tartó rázogatás után. 2%-os nátrium-karbonát oldatban extraháltunk különböző időtartamig. Az így nyert eredmények elég jól jellemzik az anyag viselkedését a kész fotopolimer klisé előhívása során.

2.2.2. Az NDS hatása az oldhatóságra

Cellulóz-acetát/maleát. Különböző NDS-ű cellulózacetát mintákból azonos ADS-ű (ADS = 0,8) cellulóz-acetát/maleát mintákat készítettünk. Az adott ideig kivont extraktum mennyiségét az NDS függvényében ábrázoltuk (12. ábra).

Maleinsavas helyettesítéssel tehát az NDS növelhető akár 2-ig is, mert a polimer oldhatósága elegendő marad ahhoz, hogy a kész klisé előhívható legyen. A maleátos minták azonban egyéb kedvezőtlen tulajdonságaik miatt alig alkalmasak fotopolimer klisé készítésére: pl. vízérzékenyek, felületük ragacsos stb.



13. ábra. A 3, 6 és 9 perc alatt kioldott anyag mennyiség (%) függése NDS-től, cellulóz-acetát/ftalát esetén

Cellulóz-acetát/ftalát. Az eredményeket a 13. ábra szemlélteti. Ennél a rendszernél feltűnő, hogy bizonyos NDS értéken (kb. 1,5) felül a minták oldékonysága erősen csökken. Ezt az előhívási vizsgálatok során kvalitatíve úgy értékeltük, hogy az NDS = 1,22 minta igen gyorsan hívódik elő, az NDS = 1,43 viszont lassan, az NDS = 1,67 alig és az NDS = 1,9 minta egyáltalán nem hívható elő.

Nyilvánvaló tehát, hogy cellulóz-acetát/ftalát előállításánál olyan hidrolizált cellulóz-acetátból kell kiindulnunk, amelynek NDS értéke kisebb mint 1,5.

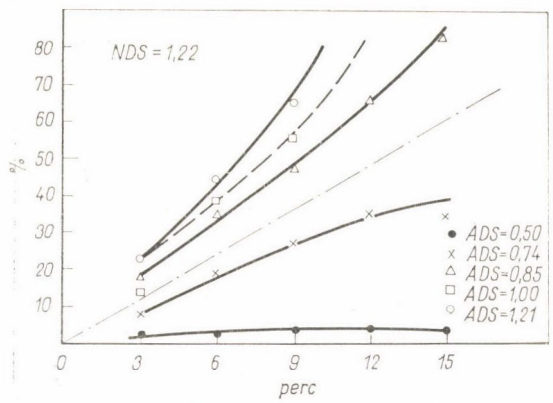
Az ADS hatása az oldhatóságra

A vizsgálatot cellulóz-acetát/ftalátra végeztük el. Különböző ADS értékű mintákat állítottunk elő ugyanabból az NDS = 1,22 értékű, hidrolizált cellulóz-acetátból. A mintákból a már említett módon filmet készítettünk, és mértük az egyes próbatestek extrahált hányadát különböző ideig végzett extrakció után. Az eredményeket a 14. ábrán mutatjuk be. A görbék között kb. 0,8 ADS értéknél határvonalat húzhatunk. A határvonal alatt a görbék menete arra mutat, hogy a híg vizes lúg bizonyos mennyiségnél többet nem képes kioldani

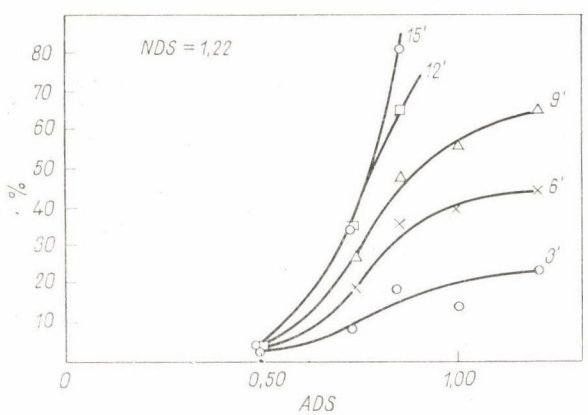
a rendszerből. ADS = 0,8 felett azonban az extrakciónak nincs határa, és gyorsuló tendencia tapasztalható. A megfelelő cellulózészter tehát az lesz, amely e határvonal felett helyezkedik el.

Másféle ábrázolásban (15. ábra) ez a határ a görbék inflexiós pontjában jelentkezik.

Az előzők alapján levonhatjuk azt a következtetést, hogy cellulóz-acetát/ftalát típusú polimer váz esetén a legcélszerűbb helyettesítés: NDS = 1,2—1,5



14. ábra. Az extrahált anyagmennyiség függése az extrakciós időtől, különböző ADS-ű cellulóz-acetát/ftalát mintákra



15. ábra. A különböző idők alatt kioldott anyagmennyiség függése ADS-től

(az alsó határt a hidrofilitás korlátozása szabja meg), ADS = 0,8—1,0 (a felső határt a túlzott oldhatósággal kapcsolatos káros jelenségek korlátozzák, pl. a megvilágított részek roncsolódása).

Az ismertetett szempontoknak megfelelő cellulózészter vázanyagból fotopolimer klisét készítettünk, és megvizsgáltuk a klisé tulajdonságait az elő-

hívhatóság, a szilárdság, a rugalmasság, és képhűség szempontjából. Azt tapasztaltuk, hogy ezek a fotopolimer rendszerek jól hívhatók, a megvilágított részletek még a hívási folyamat alatt is rendkívül szilárdak, rugalmasságuk megfelelő. További kísérleteinkben a rendszer fényérzékenységének kvantitatív vizsgálatával kívánunk foglalkozni.

IRODALOM

1. 566 795. sz. brit szabadalom, 1945.
2. Woodward D. W., Chambers V. C., Cohen A. B.: Photographic Sci. and Eng. **6**, Nov—Dec. (1963).
3. Lutz R. E., Bailleny P. S., Dien C. K., Pinker J. W.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5039 (1953).
4. Park J. D., Seffl R. J., Lachner J. R.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 59 (1956).
5. Melville H. W.: Proc. Roy. Soc. **163**, 511 (1937).
6. Mochel W. E., Crandall J. L., Peterson J. H.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 494 (1955).
7. Smith P., Rosenberg A. M.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 2037 (1959).
8. Bevington J. C., Lewis T. D.: Trans. Faraday Soc. **54**, 1340 (1958).
9. Levinos S.: ASTIA Doc. (1961).
10. Oster G.: Nature **173**, 300 (1954).
11. Oster G., Mark H.: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 283 (1953).
12. Oster G. K., Oster G., Prati G.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 595 (1957).
13. Shepp A. és munkatársai: ASTIA Doc. (1961).
14. Shepp A., Chaberek S., Allen R. J.: Abstr. for Photochem. Symp. (1963 Rochester).
15. Shepp A., Chaberek S., Mac Neil R.: J. Phys. Chem. **66**, 2563 (1962).
16. Toppet S., Delzenne G., Smets G.: J. Polymer Sci. Part A, Vol. **2**, 1539 (1964).
17. Walker P.: J. Chem. Soc. **1963**, 1122.
18. McGraw, W. J.: TAGA Proceedings (1965).
19. Pogány G., Szafner A.: Magyar Kémikusok Lapja **9**, 431 (1963).
20. Pogány, G., Borha, Z.: Plaste und Kautschuk **12**, 728 (1963).
21. Pogány G., Borha Z.: Magyar Kémikusok Lapja (megjelenés alatt).
22. 2 927 022. sz. USA szabadalom, 1960.
23. Knoevenagel, Koenig: Zell. Chem. **3**, 119 (1922).

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 145—159

A STABILITÁSI ÁLLANDÓK SZÁMÍTÁSÁRA SZOLGÁLÓ EGYES GRAFIKUS ELJÁRÁSOK*

GERGELY ARTHUR, a kémiai tudományok kandidátusa

(A Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézete, Debrecen.)

Érkezett 1967. április 8-án

Az egymagvú komplexek stabilitási állandóinak meghatározási módjait különböző szerzők több részletes és összefoglaló munkában tárgyalják [1—7]. A probléma lényege — amennyiben a

$$\sum_{n=0}^{n=N} (n - \bar{n})\beta n [A]^n = 0 \qquad (1)$$

függvény szerint óhajtjuk a meghatározást végezni — a következő: egyrészt a mérési módszert és kísérleti feltételeket úgy kell megválasztani, hogy pontos $\bar{n}$ és $[A]$ értékekhez jussunk, másrészt a szukcesszív stabilitási állandók számítására szolgáló megfelelő értékelési eljárással kell rendelkeznünk.

A komplexegyensúlyok tanulmányozásának hatékonyságát az utóbbi években megjelent több összefoglaló munka [8—11] jelentékenyen elősegítette. Ennek tudható be, hogy a stabilitási állandókat összefoglaló táblázatokban [12] található és a különböző szerzők által, adott rendszerre, meghatározott adatok egymással gyakran igen jól megegyeznek. Annál feltűnőbb, hogy az egyensúlyi vizsgálatoknál még mindig tapasztalható némi zavar, mind a helyes kísérleti eljárás kiválasztása és a szükséges kísérleti feltételek biztosítása, mind az alkalmazott számítási módszer tekintetében. Néhány egyensúlyi rendszeren az ilyen jellegű hibák okozta pontatlanságra már az ötvenes évek elején IRVING és ROSSOTTI [3] nyomatékosan felhívták a figyelmet.

A magyar komplexkémiai irodalomban először BECK [11] mutatott rá a helytelenül megválasztott kísérleti módszer és feltételek által az állandókban előidézett több nagyságrendű hibára. Jellemző ebből a szempontból a SELMER—OLSEN [13] által tárgyalt Bi(III)-DCTE rendszer. Nevezett szerző polarográfiás úton a Cu(II)-ionokkal való kompetíció alapján, acetát puffert alkalmazva, határozta meg a stabilitási állandót. A számításoknál nem vette azonban tekintetbe, hogy a Bi(III)-ionok acetátkomplexként is részt vehetnek

* A Komplexkémiai Kollokviumon (Jósvafő, 1966. május 26—28.) elhangzott előadás alapján készült dolgozat.

az egyensúlyban. Ezzel magyarázható, hogy a stabilitási állandó logaritmusára 24,11-et kapott. A helyes érték azonban — a kísérleteket azonos módon elvégezve, de az acetátpuffert elhagyva — 31,2-nek adódott [14]. Sokoldalú vizsgálataival a palládium(II)-klorid rendszerről BURGER [15] mutatta ki egyes korábban közölt állandók hibás voltát és határozta meg a pontos értékeket.

Gyakorlati célokra és egyes következtetések levonására a 0,1—0,2 log K hibát magukba foglaló állandók néha kielégítő pontosságúak. Teljesen félrevezetőek azonban, ha a vizsgálat alá vett rendszerek stabilitásaiban a különbségek kicsik. Ez a helyzet, többek között, az oxi-aminosavak komplexei egyensúlyi viszonyainak a hidroxilcsoportokat nem tartalmazó α-aminosavak stabilitási állandóival történő összehasonlításánál [16—21]. Hasonlóképpen félrevezető, ha az ilyen állandóknak termodinamikai jelentőséget tulajdonítva, közvetítésükkel a komplexképződési folyamatok entalpia- és entrópia-változásait óhajtjuk kiszámítani. Jellemző példái ennek a glicin Cu(II)-komplexeire LI és munkatársai [22] által az entalpia- és entrópia-változásokra meghatározott teljesen hibás értékek:

$$-\Delta H\beta_2 = 21{,}0 \text{ kcal/mól}; \qquad \Delta S\beta_2 = -1 \text{ e.e.}$$

A helyes adatok azonban IZATT és munkatársai [17] szerint a következők:

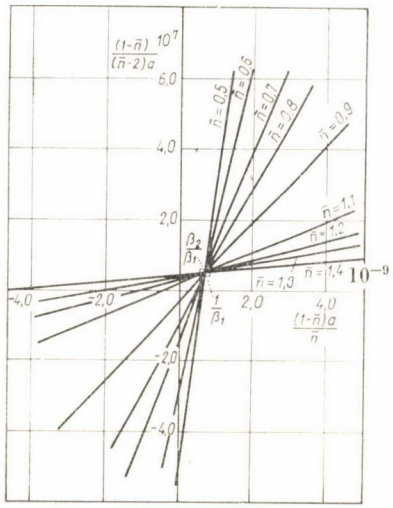
$$-\Delta H\beta_2 = 12{,}4 \text{ kcal/mól}; \qquad \Delta S\beta_2 = 30 \text{ e.e.}$$

Az előbbi szerzők által elkövetett, kiugróan nagy hiba mindenekelőtt a rosszul megválasztott polarográfiás eljárásra vezethető vissza. Nem ilyen jelentős mértékben ugyan, de a helytelenül alkalmazott számítási eljárás is forrása lehet a pontatlan eredményeknek. Ez könnyen belátható, ha olyan komplexképződési folyamatokat veszünk tekintetbe, amelyeknek kb. 6 kcal/mól entalpia-változás felel meg. Amennyiben a szobahőmérséklet közelében mérünk és a számításnál 0,02 log K hibát vétünk, úgy ez kb. 1,6 kcal/mólt jelent, ami mintegy 27%-os hibával egyenlő. Az előbbiekből nyilvánvaló, hogy a pontos mérés mellett az értékelési eljárás helyes megválasztására is tekintettel kell lenni.

A leggyakrabban alkalmazott és kényelmes mérési eljárás a pH-metriás módszer. Egyéb tényezőket nem tekintve, mindenekelőtt a pH mérés hibája folytán azonban a képződési görbe igen gyakran nem szimmetrikus. Ez már önmagában megkívánja, hogy kellő körültekintéssel válasszuk ki az adott esetben leginkább megfelelő számítási eljárást. A számos kínálkozó lehetőség közül a jelen munkában néhány $N = 2$ esetére kidolgozott és az irodalomban igen elterjedt grafikus értékelési eljárást tárgyalunk. Egyben rámutatunk azok teljesítőképességére is.

1. Eliminációs eljárások

E főleg a Schwarzenbach-iskola révén a negyvenes évek végén és az ötvenes évek elején elterjedt eljárásokat mind a savi [23—24], mind a stabilitási állandók számítására alkalmazták [25]. Ezeket Rossotti F. és Rossotti H. [9] összefoglalták és egységes alapon tárgyalták. Eszerint a képződési függvény $N = 2$-re felírt alakjának három különböző átalakítása lehetséges, amelyek mindegyikével a szukcesszív állandók vagy azok valamilyen kapcso-



1. ábra. A Cu(II)-threonin rendszer stabilitási állandóinak számítása a (2) összefüggés alapján $t = 25°$; $I = 0{,}1$ (KNO_3)

lata nyerhető. A Schwarzenbach-iskola által alkalmazott összefüggés a következő:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[A]} \cdot \frac{1}{\beta_1} + \frac{(\bar{n}-2)[A]}{(1-\bar{n})} \cdot \frac{\beta_2}{\beta_1} = 1 \qquad (2)$$

A (2) egyenletben $\frac{1}{\beta_1}$ és $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ szorzójaként szereplő tagok reciprok értékeit az $x - y$ koordináta rendszerben ábrázoljuk. A mérési pontok $\bar{n}$ és $[A]$ értékeiből képezett egyeneseknek a koordináta rendszerben elvileg csak egyetlen metszéspontjuk lehetséges. A tengelyeken leolvasható e ponthoz tartozó értékek $\frac{1}{\beta_1}$, illetve $\frac{\beta_2}{\beta_1}$-et adják meg.

Itt is a továbbiakban a számítási eljárások teljesítőképességét részben a Cu(II)-threonin rendszer 20°-on mért [26] adatai alapján mutatjuk be. Az e rendszer megfelelő $\bar{n} - pA$ értékeiből a (2) összefüggéssel számított adatokból szerkesztett egyenesek az 1. ábrán láthatók. Az 1. ábrán a figyelembe

vett mérési pontokból szerkesztett egyenesek valóban egy pontban metszik egymást. A stabilitási állandók logaritmusai a következők:

$$\log \beta_1 = 8{,}12; \qquad \log \beta_2 = 14{,}82$$

Az eltérés a pontos értéktől $\log \beta_2$-nél 0,07 $\log K$-val egyenlő [26].

A számításokhoz felhasznált mérési adatok pontosak, szimmetrikusak voltak a képződési görbe középpontja körül. Az állandó hibája mégis viszonylag nagy, aminek oka főleg lineáris skálában van. Ennek következtében ugyanis (a K_1/K_2 viszonytól függően is) az egyes mérési adatokból számított pontok vagy nagyon távol helyezkednek el az x és y tengelyeken, vagy sűrűsödnek az origó körül. A koordinátákra felvitt pontokat az előbbiek következtében csak némi bizonytalansággal lehet a megfelelő egyenesekké összekötni, s így a stabilitási állandók értékeit megadó metszéspont is bizonytalan és pontatlan lesz. Mindamellett nagyon gondos méréssel és a skálákat kellő hosszúságúra választva, e módszerrel is nyerhetők közel pontos állandók.

2. Görbeillesztéses eljárások

Ezeket az igen kényelmesen kezelhető számítási eljárásokat SILLÉN [6] dolgozta ki. Elvi alapjuk az, hogy a képződési függvény $N = 2$-re felírt alakjából

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[A] + 2\beta_2[A]^2}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2} \tag{3}$$

a változókat normalizáljuk. Ezáltal a (3) összefüggésben szereplő szorzatokat összegekké átalakítva új változót vezetünk be, amely most már a keresett állandókat is magába foglalja. Az előbbieknek megfelelően a (3) függvény SILLÉN [6] szerint kétféleképpen alakítható át:

A)

$$\bar{n} = \frac{p_2 \cdot 10^X + 2 \cdot 10^{2X}}{1 + p_2 \cdot 10^X + 10^{2X}} \tag{4}$$

A normalizált változó, X, itt így van megadva:

$$X = \frac{1}{2} \log \beta_2 + \log [A] \tag{5}$$

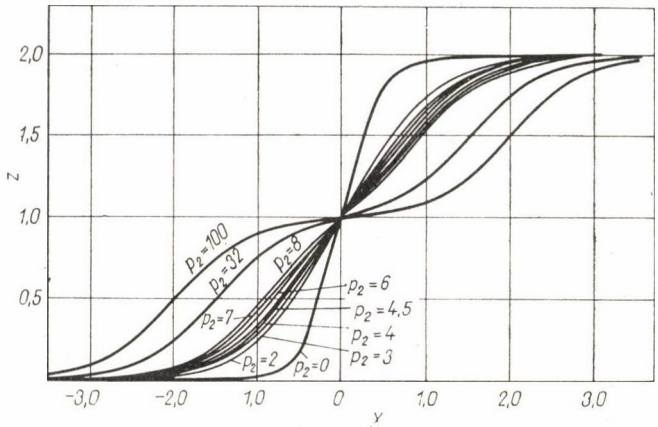
és

$$p_2 = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

A (4) összefüggéssel kiszámítható p_2 állandó és X változó értékei mellett az $\bar{n} = f(X)$ függvénynek megfelelő elméleti görbesereg. E görbék a 2. ábrán

láthatók. A már említett Cu(II)-threonin rendszer 20°-on nyert képződési görbéjét a 2. ábrán a z tengely mentén addig csúsztattuk, míg az valamelyik elméleti görbével fedésbe nem került. Ekkor a kísérleti görbén leolvastuk az $X = 0$-hoz tartozó pA értéket, és itt (5) szerint

$$\log \beta_2 = -2 \log [A] = 14{,}88;$$



2. ábra. A (4) összefüggéssel számított elméleti görbesereg

$$p_2 = (K_1/K_2)^{\frac{1}{2}}$$

(6) figyelembevételével pedig

$$\log \beta_1 = \log p_2 + \frac{1}{2} 1/2 \log \beta_2 \cong 8{,}09 - 8{,}11$$

Mint látható, $\log \beta_1$-re két értéket is megadtunk. E bizonytalanságot p_2 pontatlan leolvasása, azaz a tökéletlen illesztés okozza. A 2. ábrából ui. kitűnik, hogy az elméleti görbék az inflexiós pont közelében összesűrűsödnek és csak $\bar{n}(z)$ kicsiny, illetve nagy értékeinél válnak el egymástól. Különösen vonatkozik ez ama görbékre, amelyeket a komplex egyensúlyoknál leggyakrabban előforduló p_2-vel számítottunk ($0{,}6 < \log K_1/K_2 < 1{,}5$). Ennek következtében az illesztés ott lesz bizonytalan, ahol a képződési görbe általában pontosabb.

B)

A hazai egyensúlyi vizsgálatokban először BURGER és munkatársai által alkalmazott [27—28], itt következő másik eljárás jobban kivitelezhető illesztést és ezért pontosabb állandókat szolgáltat.

A SILLÉN [6] szerint normalizált képződési függvény a következő alakúra hozható:

$$\bar{n} = \frac{10^X + 2p_2 10^{2X}}{1 + 10^X + p_2 10^{2X}} \qquad (7)$$

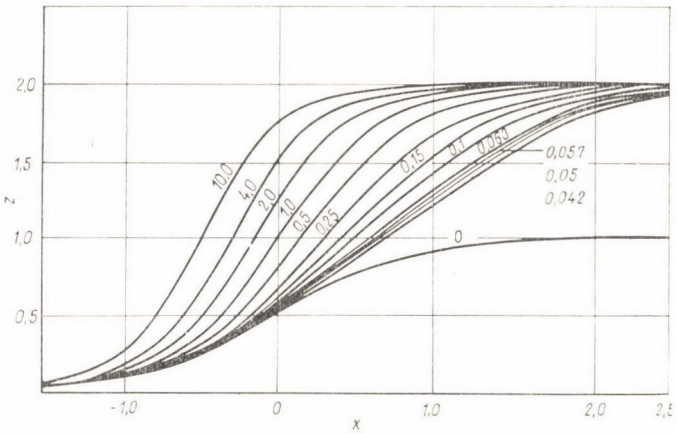
Itt X értéke a következő:

$$X = \log \beta_2 + \log [A] \tag{8}$$

és

$$p_2 = \frac{K_2}{K_1} \tag{9}$$

A (7) szerint számított elméleti görbék a 3. ábrán láthatók. Ez esetben, mint a 3. ábrából kitűnik, a különböző p_2 értékekkel számított elméleti görbék



3. ábra. A (7) egyenlettel számított elméleti görbesereg $p_2 = K_2/K_1$

— legalább is az inflexiós pont környezetében — többé-kevésbé jól elkülönülnek egymástól. Az illesztést a Cu(II)—threonin rendszer képződési görbéjével ugyanúgy hajtottuk végre, mint az előbbiekben. A legjobb egyezésnél leolvastuk az $X = 0$-hoz tartozó pA értéket, és (8) szerint ekkor

$$\log \beta_1 = pA = 8{,}13$$

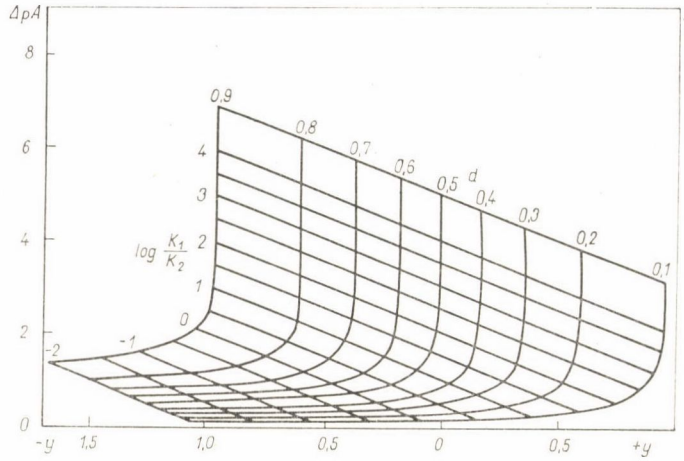
$\log \beta_2$ értékét (9) figyelembevételével így kapjuk meg:

$$\log \beta_1 = 2pA + \log p_2 = 14{,}88$$

A stabilitási állandók logaritmusai e módszerrel számolva 0,01—0,02 log K-val térnek el a pontos értéktől. További elméleti görbék kiszámításával elvileg még nagyobb pontosság is elérhető. Ez azonban a számítást hosszadalmassá teszi, hiszen a vizsgált rendszertől függően egyre újabb p_2 értékekkel szükséges elméleti görbéket kiszámítani. Ez utóbbira való tekintettel SILLÉN [6] a vetítési csík, ROSSOTTI F. és ROSSOTTI H. [9] viszont a korrekciós term eljárással javasolják az illesztéssel kapott állandók finomítását.

3. *Korrekciós term eljárás*

Ezt az IRVING és ROSSOTTI [3]-tól származó eljárást a magyar komplexkémiai irodalomban BECK [11] ismertette, és különböző egyensúlyi rendszereknél mi alkalmaztuk [20—21]. Szerzők az eljárás levezetésénél abból indultak ki, hogy a képződési görbe szimmetrikus a középpont körül. Ebben az esetben



4. ábra. IRVING és ROSSOTTI szerint a (12) és (13) összefüggések alapján nyert adatokból szerkesztett nomogram

a stabilitási állandókat a görbe valamely pontjához tartozó pA érték és még egy korrekciós tag, y, adja meg, azaz

$$\log K_1 = pA_{1-d} + y \tag{10}$$

és

$$\log K_2 = pA_{1+d} - y \tag{11}$$

A korrekciós tag értéke a stabilitási állandók viszonyától függ, valamint attól, hogy a görbe melyik d pontjában olvassuk le a pA értékeket.

$$y = \log \frac{2(1-d)}{d + \sqrt{d^2 + 4(1-d^2)\,K_2/K_1}} \tag{12}$$

Az állandók egymástól függetlenül nem számíthatók, ezért (10) és (11) különbségét véve

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \Delta pA_d + 2y \tag{13}$$

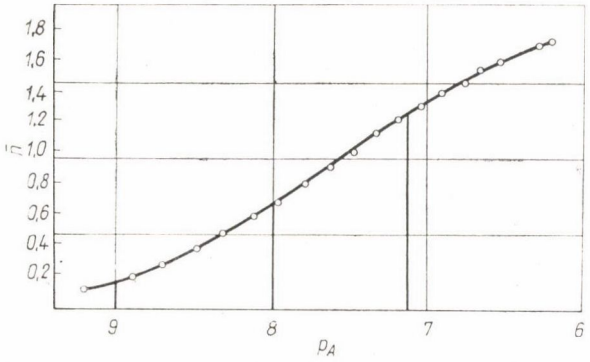
IRVING és ROSSOTTI [3] d változó és K_2/K_1 állandó értékei mellett y, majd utóbbi ismeretében (13) útján kiszámították a ΔpA_d értékeket. A kapott adatokat táblázatba foglalták és nomogramban ábrázolták. Ez látható a 4. ábrán. A számítás kivitelezését az IRVING és PETTIT [29] által közölt, és az

5. ábrán látható Cu(II)-α-amino-izovajsav rendszer képződési görbéje alapján mutatjuk be. Az 5. ábrán levő képződési görbe $\bar{n} = 0{,}3$ és $\bar{n} = 1{,}7$ között közel teljesen szimmetrikus a középpont körül. Kijelölünk a görbén $d = \pm 0{,}4$-nél (azaz $\bar{n} = 0{,}6$ és $\bar{n} = 1{,}4$-nél) egy-egy pontot. Leolvassuk a hozzájuk tartozó pA értékeket és a különbségüket képezzük

$$pA_{0,6} = 8{,}15$$

$$pA_{1,4} = 6{,}95$$

$$\Delta pA_{0,4} = 1{,}20$$



5. ábra. A Cu(II)-α-amino-izovajsav rendszer képződési görbéje (IRVING és PETTIT nyomán

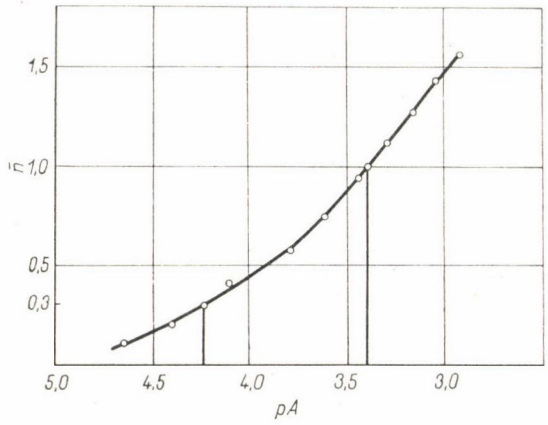
A $\Delta pA_{0,4} = 1{,}20$ és $d = 0{,}4$-nek megfelelő korrekciós tagot (y) a 4. ábrán leolvassuk. Ez ebben az esetben 0,105-del egyenlő, így (10) és (11) szerint

$$\log K_1 = 8{,}15 + 0{,}105 = 8{,}255$$

$$\log K_2 = 6{,}95 - 0{,}105 = 6{,}845$$

A számítást a görbe több pontjánál elvégezzük és középértéket veszünk. E kétségtelenül igen pontos állandókat szolgáltató eljárás sem használható azonban egészen általánosan. Ennek oka mindenekelőtt az, hogy kísérletileg gyakran nem áll rendelkezésünkre a teljes képződési görbe. Ez a helyzet többek között a Cd(II)- és Co(II)-α-aminosav rendszereknél. Ezek közül itt a 6. ábrán az ALBERT [30] által vizsgált Cd(II)-aszparagin rendszer képződési görbéjét mutatjuk be. A Cd(II)-aszparagin rendszer képződési görbéje — mint az a 6. ábrán látható — nem tart aszimptotikusan 2 felé, és a görbeilleszkedésből kitűnik, hogy az csak $\bar{n} = 1{,}2$-ig jól meghatározott. Ennek oka itt és a hasonló esetekben egyaránt az, hogy a képződési görbe felső szakasza olyan p_H-tartományba esne ($p_H > 8$), ahol az különböző okok folytán (hidrolízis, többmagvú komplexképződés, oxidációs reakciók) nem alakulhat ki. Így tehát az ilyen esetekben a korrekciós term eljárás a számításoknál nem alkalmazható.

Nem olyan mértékben ugyan, mint az előbbi esetben, de könnyen elkövethető kicsiny mérési hiba folytán a Cu(II)—α-aminosav rendszerek képződési görbéi sem mindig szimmetrikusak a középpont körül [31]. Ez a helyzet az általunk tanulmányozott Cu(II)—szerin rendszernél is [32]. A képződési görbe csak a $0{,}5 < \bar{n} < 1{,}5$ tartományban volt szimmetrikus. A mérési adatokból a korrekciós term eljárással számított stabilitási állandókat az I. táblázatban foglaltuk össze.



6. ábra. A Cd(II)—aszparagin rendszer képződési görbéje (ALBERT nyomán)

I. táblázat

A Cu(II)—szerin rendszer stabilitási állandói 20°-on a korrekciós term módszerrel számítva

d	pA_{1-d}	pA_{1+d}	ΔpA_d	y	log K_1	log K_2
0,1	7,505	7,250	0,225	+0,435	7,940	6,815
0,2	7,640	7,115	0,525	0,355	7,995	6,760
0,3	7,790	6,970	0,820	0,215	8,005	6,755
0,4	7,930	6,825	1,105	0,080	8,010	6,745
0,5	8,075	6,670	1,405	−0,055	8,020	6,725

Az I. táblázatban látható, hogy $d = 0{,}1$ és $d = 0{,}5$-nél az állandókra egészen kiugró értékeket kaptunk, a többi három pontnál pedig, bár az adatok némi menettel rendelkeznek, az egyezés nagyjából kielégítő. A számításnál észlelt rendellenesség a mérési pontatlanságokon kívül, az eljárás bizonyos korlátaiból is következik.

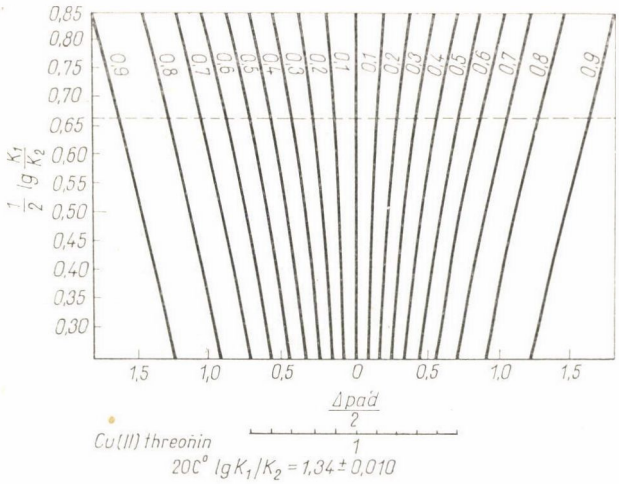
A gyakorlatban előforduló egyensúlyi rendszerek egy részénél, mint említettük, $0{,}6 < \log K_1/K_2 < 1{,}5$. E tartományban azonban — amint a 4. ábrán látható — d kicsiny értékeinél a görbék ellaposodnak, aminek következtében a korrekciós tag (y) leolvasása bizonytalanná válik. Így megfelelő

pontossággal — figyelembe véve, hogy $d = 0{,}5$-nél a görbe nem szimmetrikus — csak két d értéket (0,3 és 0,4) használhatunk fel a számításokhoz. Az itt kapott állandók egyébként valóban pontosak ($\log K_1 = 8{,}005$ és $\log K_2 = 6{,}745$). Igen előnytelen lenne azonban ennyire korlátozni a számításokhoz felhasználható kísérleti adatok számát. Sokkal célszerűbb az ilyen eseteknél más számítási eljáráshoz folyamodni.

4. Vetítési csík eljárás és kapcsolata a korrekciós term módszerrel

E módszer kidolgozása Rossotti F. és Rossotti H., valamint Sillén [7] nevéhez fűződik, akik azt mindenekelőtt a többmagvú egyensúlyoknál alkalmazták. Az eljárás az egymagvú egyensúlyok tanulmányozásánál is használható. Könnyen kezelhető és lehetőséget ad a kísérleti hiba felbecsülésére is.

Matematikailag e számolási eljárás a görbeillesztésnél szereplő normalizált változóval van kapcsolatban. Itt azonban a $p_2 = f(X)_{\bar{n}}$ függvénynek megfelelő elméleti görbesereget lenne szükséges kiszámolni. Ezt mi azonban nem végeztük el. Tekintettel ugyanis arra, hogy a 4. ábrán $\log K_1/K_2$ és d kicsiny értékeinél a korrekciós tag leolvasása bizonytalan volt, $\log K_1/K_2$-t



7. *ábra.* A $p_2 = f(X)_{\bar{n}}$ függvénynek megfelelő görbesereg

állandó d értékeknél ΔpA_d függvényében ábrázoltuk. Ezzel a vetítési csík eljárásnál alkalmazott, a 7. ábrán látható görbesereghez jutottunk.

Az előbbiekből következik, hogy a ΔpA_d és a normalizált változó, X, egymással egyenlő. Ez matematikailag az alábbiak szerint egyszerűen bizonyítható. A (4) összefüggés inverz függvényét vesszük, 10^x-t v-vel jelöljük, $\bar{n}$ helyére pedig a korrekciós term eljárásnál alkalmazott $1 + d$-t helyettesítjük.

Ezáltal a következő összefüggéshez jutunk:

$$V = \frac{dp_2 + \sqrt{d^2 p_2^2 + 4(1 - d^2)}}{2(1 - d)} \tag{14}$$

A (13) egyenletből kifejezzük $\Delta pA_d/2$-t és y-nak (12) alatti értékét behelyettesítjük.

$$\frac{\Delta pA_d}{2} = \frac{1}{2} \log \frac{K_1}{K_2} \log \left[\frac{d + \sqrt{d^2 + 4(1 - d^2) K_2/K_1}}{2(1 - d)} \right] \tag{15}$$

Beszorozva (15)-öt $\sqrt{K_1/K_2}$-vel és bevezetve a $p_2 = (K_1/K_2)^{1/2}$ jelölést kapjuk, hogy

$$\frac{\Delta pA_d}{2} = \log \left[\frac{dp_2 + \sqrt{p_2^2 d^2 + 4(1 - d^2)}}{2(1 - d)} \right] \tag{16}$$

Mint látható, (16) valóban egyenlő (14)-gyel.

A 7. ábra aljára egyben levetítettük a Cu(II)—threonin 20°-on kapott képződési görbéjéből a $\Delta pA_{d/2}$ adatokat. Ezt úgy végeztük, hogy az $\bar{n} < 1$ szakaszon az $\bar{n} = 1$-nél leolvasott pA-t kivontuk az egyes $\bar{n}$ értékekhez tartozó pA adatokból. Az $\bar{n} > 1$ szakaszon pedig a képződési görbe megfelelő pontjaihoz tartozó pA-ból vontuk ki az $\bar{n} = 1$-hez tartozó pA értéket. Az így kapott adatokat — ugyanolyan skálát alkalmazva, mint az elméleti görbeseregnél — egy milliméterpapír csíkra vettük fel. Az illesztés ezek után úgy történik, hogy a $\Delta pA_{d/2}$ tengellyel párhuzamosan a papírcsíkot mindaddig toljuk, míg valamennyi $d(\bar{n})$ értékre nézve a legjobb egyezést kapjuk. Ekkor a $1/2 \log (K_1/K_2)$ értéket az ordinátán a csík legjobb egyezésének helyén leolvassuk. (Ezt a Cu(II)—threonin rendszerre nézve a 7. ábrán szaggatott vonallal jelöltük meg.) Az ennek megfelelő metszéspont az ordinátán 0,67, azaz $\log K_1/K_2 = 1{,}34$. Ennek az értéknek a hibáját a papírcsík függőleges eltolása lehetőségének az a határa adja meg, amelyen belül az elméleti görbesereggel való egyezést még az előbbi biztonsággal kapjuk meg. Ez esetünkben $\pm 0{,}01 \log K_1/K_2$-nek felel meg. A $1/2 \log \beta_2$ értéket pedig a papírcsík vízszintes eltolásával a (6) egyenlet szerint a $\Delta pA_{d/2} = 0$ ($X = 0$) helyen nyerjük. Ez esetünkben 7,44-gyel egyenlő. (Hibáját egyébként a papírcsíknak a görbesereggel való legjobb egyezése helyén történő, és még jó illesztést adó vízszintes eltolásával kapjuk meg.) Az állandók értékei az előbbi adatok szerint:

$$\log \beta_1 = 8{,}11 \qquad \text{és} \qquad \log \beta_2 = 14{,}88$$

Az utóbbi adatok csak egy-egy század log K-val térnek el a pontos értékektől. E számítási eljárással ezek szerint elég pontos állandókhoz lehet jutni, vagyis adott feltételek között a korrekciós term módszernél előnyösebben használható.

A vetítési csík eljárás sem alkalmazható azonban egészen általánosan. Nevezetesen a $\log K_1/K_2 < 1$ esetekben értéke csak $\sim 0{,}03 \log K$ bizonytalansággal olvasható le. Ez abból következik, hogy — mint a 7. ábrán látható — $\log K_1/K_2$ kicsiny értékeinél az egyes görbék igen meredekek. Különösen érvényes ez a csekély d értékeknél, azaz ez esetben is ott bizonytalan az illesztés, ahol a képződési görbe a legpontosabb.

5. Módosított korrekciós term eljárás

Ez az általunk kidolgozott eljárás [32] abból a feltételezésből indul ki, hogy a képződési görbe valamely két pontja által meghatározott terület az átlagos ligandumszámon kívül a stabilitási állandók viszonyától függ. E feltétel bizonyításával a következő összefüggéshez jutottunk:

$$\int_{pA_0}^{pA_{\bar{n}}} \bar{n}\,dpA = \log\left(1 + \frac{\bar{n}}{(2-\bar{n})} + \frac{(\bar{n}-1)}{2(\bar{n}-2)^2}\cdot\frac{K_1}{K_2} + \frac{1}{2(\bar{n}-2)^2}\cdot \right.$$
$$\left. \cdot \sqrt{(\bar{n}-1)\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^2 - 4\bar{n}(\bar{n}-2)\frac{K_1}{K_2}}\right) \qquad (17)$$

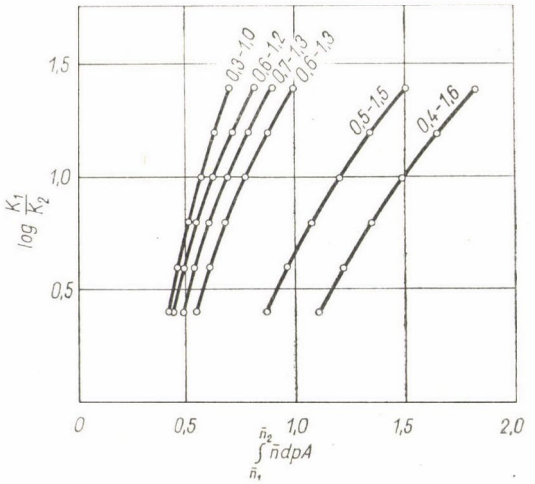
A (17) összefüggés segítségével $\bar{n} = 0{,}1$-tól 1,9-ig, $\log K_1/K_2$-t nullától négyig két tizedenként változtatva, kiszámítottuk a megfelelő területek értékeit. Az utóbbi adatok ismeretében a stabilitási állandók a képződési görbe kis szakaszából is viszonylag nagy pontossággal számíthatók. Grafikus integrálással ugyanis igen pontosan meghatározható a terület, amelynek ismeretében az előbbi adatok alapján $\log K_1/K_2$ értékhez jutunk. Ezáltal a (13) összefüggéssel y számítható, majd a korrekciós tag birtokában a (10) és (11) egyenletekkel a stabilitási állandók logaritmusaihoz jutunk.

A számításokat megkönnyítendő, néhány $\bar{n}_1$ és $\bar{n}_2$ határnál $\log K_1/K_2$-t a terület függvényében ábrázoltuk. Ez látható a 8. ábrán.

A 8. ábrán levő görbékből kitűnik, hogy amennyiben a számításokhoz az $\bar{n} = 1$ körüli pontokat vesszük figyelembe, úgy $\log K_1/K_2$ értéke igen pontosan megkapható. Ez az eljárás tehát abban a mérési tartományban is kielégítő pontossággal alkalmazható, amelyben az egyéb logaritmikus skálát használó módszerek érzékenysége általában csökken.

A módosított korrekciós term eljárás alkalmazását az ALBERT [30] által vizsgált Cd(II)—aszparagin rendszeren mutatjuk be. A 6. ábrán látható, hogy $\bar{n} = 0{,}4$-nél és $\bar{n} = 0{,}6$-nál két kiugró pont van. Ennek megfelelően — figyelemmel arra, hogy a képződési görbe csak $\bar{n} = 1{,}2$-ig jól meghatározott — a grafikus integrálást $\bar{n} = 0{,}6$ és $\bar{n} = 1{,}2$ határok között végeztük el. A terület értéke 0,487 és a 8. ábra szerint az ennek megfelelő $\log K_1/K_2$ 0,60-dal egyenlő. Utóbbi adattal a számításokat az előzőkben vázolt módon elvégeztük. Abban

a tartományban természetesen, ahol a kísérleti adatok elégtelensége folytán y nem volt számítható, az IRVING és ROSSOTTI [3] által közölt adatokat használtuk. A kapott állandók birtokában a képződési függvény segítségével visszaszámoltuk az átlagos ligandum számot. A pA és a megfelelő $\bar{n}_{\text{kísérleti}}$, valamint $\Delta\bar{n} = (\bar{n}_{\text{kísérleti}} - \bar{n}_{\text{számított}})$ értékeket a II. táblázatban foglaltuk össze. A standard deviáció értéke a II. táblázatban szereplő $\Delta\bar{n}$ adatokkal számolva $\sigma = \pm 0{,}002$.



8. ábra. A stabilitási állandók logaritmusának viszonya különböző $\bar{n}_1$ és $\bar{n}_2$ határok között a terület függvényében ábrázolva

II. táblázat

A Cd(II)—aszparagin rendszer kísérleti, valamint számított $\bar{n}$ értékei közötti különbségek

terület = 0,487; log K_1/K_2 = 0,60; log K_1 = 3,70; log K_2 = 3,10

pA	3,80	3,62	3,45	3,30	3,16
$n_{\text{kísérleti}}$	0,57	0,74	0,93	1,11	1,26
Δn	0,002	0,002	0,005	0,001	0,003

IRVING és ROSSOTTI [3] az Albert kísérleti adatai alapján a képződési függvény átalakítása útján nyert

$$\frac{\bar{n}}{(\bar{n}-1)[A]} = \frac{(2-\bar{n})[A]}{(\bar{n}-1)} K_1K_2 - K_1 \qquad (18)$$

összefüggés segítségével a legkisebb négyzetekkel ugyancsak kiszámították az állandókat. Valamennyi kísérleti adatot felhasználva az alábbi adatokhoz jutottak:

$$\log K_1 = 3{,}71; \quad \log K_2 = 3{,}07; \quad \sigma = \pm 0{,}036$$

Az eltérés a két úton számított állandók között 0,01 és 0,03 log K-nak felel meg. E viszonylag nagy eltérés magyarázata a hibás képződési görbében rejlik, illetve abban, hogy IRVING és ROSSOTTI a számításokhoz a görbének igen pontatlan alsó szakaszát is felhasználták. Ez tükröződik a standard deviációban is, amelynek értéke az általunk kapott adatokhoz képest igen nagy. ALBERT az általa egyszerűsítő feltételek alapján levezetett összefüggésekkel az állandókat ugyancsak kiszámította és a következő adatokhoz jutott:

$$\log K_1 = 3{,}87; \quad \log K_2 = 2{,}90; \quad \sigma = \pm 0{,}069$$

Az eltérés az előbbi úton számított állandóktól $\sim$0,2 log K. Ez azzal magyarázható, hogy ALBERT a számításoknál nem vette tekintetbe, hogy log K_1 és log K_2 értékei egymást kölcsönösen befolyásolják.

Az ismertetett logaritmikus skálával dolgozó számítási eljárások mindegyikével, az eseteknek egy részében a képződési görbét közel kielégítő állandókhoz juthatunk. Az állandók pontossága természetesen mindenekelőtt a mérési feltételektől függ. Ezenkívül jelentős szerepe van a rendszer viselkedésének. A képződési görbék jelentékeny része ugyanis különféle okoknál fogva nem szabályosan kialakult. Ilyen esetekben, log K_1/K_2 megfelelő értékeinél, még mindig kielégítő eredménnyel alkalmazható a vetítési csík eljárás. Ha log $K_1/K_2 < 0$, akkor viszonylag pontos állandók nyerhetők a hazai irodalomban BURGER és munkatársai [27] által alkalmazott görbeillesztéses módszerrel. A módosított korrekciós term eljárással viszont log $K_1/K_2 > 0$ esetén a képződési görbe bármely szakaszából a mérési adatokat igen pontosan kielégítő állandókhoz juthatunk.

Köszönettel tartozom MOJZES JÁNOSnak és NAGYPÁL ISTVÁNnak, a különféle számítási módszerek alkalmazásában, illetve az új eljárás kidolgozásában való jelentékeny közreműködésükért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Bemutattuk az $N = 2$ esetén a stabilitási állandók számítására kidolgozott különféle számítási módszereket. Ezek a következők: eliminációs, görbeillesztéses, korrekciós term, vetítési csík és módosított korrekciós term eljárások. Rámutattunk az egyes számítási módszerek alkalmazásának előnyeire és teljesítő képességük korlátaira. Az egyensúlyi rendszer tulajdonságaitól és a mérési feltételektől függően a logaritmikus skálával dolgozó eljárások általában pontos állandókat szolgáltatnak. A képződési görbét legjobban kielégítő stabilitási állandókhoz a vetítési csík, illetve a korrekciós term eljárások alkalmazásával jutottunk.

IRODALOM

1. FRONAEUS, S.: Acta Chem. Scand. **4**, 72 (1950)
2. SULLIVAN, J. C., HINDMAN, I. C.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 6091 (1952)
3. IRVING, H., ROSSOTTI, H. S.: J. Chem. Soc. **1953**, 3397
4. BLOCK, R. P., MC.INTYRE, G. H.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5667 (1953)
5. ROSSOTTI, F. J. C., ROSSOTTI, H. S.: Acta Chem. Scand. **9**, 1166 (1955)

6. SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **10,** 186 (1956)
7. ROSSOTTI, F. J. C., ROSSOTTI, H. S., SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **10,** 203 (1956).
8. JACIMIRSZKIJ, K. B., VASZILJEV, V. P.: Konsztantü nyesztojkoszti kompleksznüh szojedineni. Izdatelsztvo Akademii Nauk SzSzSzR. Moszkva, 1959.
9. ROSSOTTI, F. J. C., ROSSOTTI, H. S.: The Determination of Stability Constants. McGraw Hill Book Co., New York, Toronto, London, 1961.
10. SCHLÄFER, H. L.: Komplexbildung in Lösung. Springer Verlag, Berlin, 1961.
11. BECK, M.: Komplex Egyensúlyok Kémiája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.
12. Stability Constants of Metal-Ion Complex. Special Publication No. 17., London. The Chemical Society, Burlington House, 1964.
13. SELMER, A. R.-OLSEN: Acta Chem. Scand. **15,** 2052 (1961)
14. BECK, M., GERGELY, A.: Magyar Kémiai Folyóirat **71,** 163 (1965)
15. BURGER, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **40,** 261 (1964)
16. PELLETIER, S.: J. Chim. Phys. **57,** 301 (1960)
17. IZATT, R. M., CHRISTENSEN, J. J., KATHARI, V.: Inorg. Chem. **3,** 1565 (1964)
18. KRAUSE, H.-W., WILCKE, F.-W., MIX, H., LANGENBECK, W.: Z. Phys. Chem. **225,** 342 (1964)
19. GERGELY, A., SZARVAS, P., MÁCZAY, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **70,** 235 (1964)
20. GERGELY, A., NAGYPÁL, I.: Acta Phys. et Chim. Debrecina **11,** 113 (1965)
21. GERGELY, A., MOJZES, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **72,** 292 (1966)
22. LI, N. C., WHITE, J. M., YOEST, R. L.: J. Am. Chem. **78,** 5218 (1956)
23. SCHWARZENBACH, G., WILLI, A., BACH, R. O.: Helv. Chim. Acta **30,** 1303 (1947)
24. SCHWARZENBACH, G., ACKERMANN, H.: Helv. Chim. Acta **31,** 1029 (1948)
25. SCHWARZENBACH, G., BAUER, R.: Helv. Chim. Acta **39,** 722 (1956)
26. GERGELY, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (Megjelenés alatt)
27. BURGER, K., EGYED, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **71,** 143 (1965)
28. BURGER, K., EGYED, I., RUFF, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **71,** 472 (1965)
29. IRVING, H., PETTIT, L. D.: J. Chem. Soc. **1963,** 1546
30. ALBERT, A.: Biochem. J. **47,** 531 (1960)
31. GERGELY, A.: Magyar Kémiai Folyóirat **73,** 459 (1967)
32. GERGELY, A., NAGYPÁL, I., MOJZES, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **72,** 506 (1966)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 161—179

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

ADATOK A SZILIKÁTKÉMIAI ALAPKUTATÁS KIALAKULÁSÁHOZ ÉS FEJLŐDÉSÉHEZ*

A KAISER-WILHELM-INSTITUT FÜR SILIKATFORSCHUNG, BERLIN ÉS ENNEK UTÓDJA, A MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR SILIKATFORSCHUNG, WÜRZBURG TÖRTÉNETE ÉS MŰKÖDÉSE

MOSER MIKLÓS, a kémiai tudományok kandidátusa

(Budapesti Műszaki Egyetem, Kémiai Technológia Tanszék)

Az első világháborúig Németország O. SCHOTT, E. ABBE és C. ZEISS közös munkája révén főleg az üvegkutatás és ezzel összefüggésben az optikai üveggyártás és műszergyártás területén rendelkezett monopóliummal. A háború után nemcsak a kutatómunka maradt abba, hanem az ipari fejlődés is évekig stagnált. A 20-as évek közepe táján a Glastechnische Gesellschaft elnöke, M. VOPELIUS kezdeményezésére indultak meg a tárgyalások a német szilikátipari kutatások továbbfolytatására, ill. intenzívebbé tételére. Az első időkben csak a Kaiser Wilhelm-Gesellschaft keretében létesítendő üvegipari kutatóintézet felállításáról folytak tárgyalások, de még idejében felismerték, hogy e terület már nem elég átfogó, és olyan intézet létrehozása szükséges, mely az üvegipari kutatásokon kívül kerámiai és cementipari problémákkal is foglalkozik. Ilyen előzmények után került sor a „Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung" megalapítására 1926 áprilisában. Az intézet Berlin-Dahlemben, egy már meglevő épületben kapott helyet, igazgatójául WILHELM EITEL professzort nevezték ki, aki 1921 óta a königsbergi egyetem ásványtani tanszékét vezette.

Az intézet munkája nagyrészt alapkutatás jellegű. Az üveges és kristályos szilikátok szerkezetkutatása, a szilikátok és különböző oxidok reakcióinak vizsgálata nemcsak a szilikátok területét érinti, hanem a szervetlen kémia, az általános kohászat, ásványtan stb. szempontjából is jelentős. A tisztán alapkutatás jellegű témák mellett üvegek, kerámiai anyagok, zománcok és építőanyagok előállításával összefüggő alapvető kérdésekkel is foglalkoznak. Ez utóbbiakat nem lehet a célkutatások közé sorolni, mert éppen a szilikátipari általános technológiákhoz teremtik meg az alapokat.

Egyesületek, intézmények és vállalatok felkérésére esetenként célkutatással is foglalkoznak.

Az intézet eredeti — és még ma is művelt — kutatási területei a következők:

* Az összefoglalás az 1964. évi würzburgi tanulmányút alkalmával a Max-Planck-Institut für Silikatforschung munkatársai által a szerző rendelkezésére bocsátott adatok és forrásmunkák felhasználásával készült, és a Szilikátkémiai Munkabizottság 1966. október 3-i ülésén került bemutatásra.

1. *Kristályos és üveges szilikátok szerkezetkutatása*

Ide tartozik többek között a nefelin, helvin, béta-korund, staurolit. pentakalcium-trialuminát, cink-hidroxid, a fenakit-dioptáz-csoport ásványai, a trikalcium-aluminát, a cementklinker néhány gyakorlati szempontból is fontos ásványa, az ortoszilikátok, a gamma-dikalcium-szilikát, a Na_2BeF_4 szerkezetkutatása. Üvegszerkezeti kutatásokkal összefüggésben színezett üvegek optikai tulajdonságait mérték. Az üvegek szerkezetkutatásainál eredményesen használják fel a kristálykémiai törvényeket és ismereteket.

2. *Fizikai-kémiai munkák*

E szakterülethez a három és ennél több komponensű rendszerek vizsgálata (pl. a $CaO-CaF_2-Ca_2SiO_4$; $CaO-5CaO \cdot 3Al_2O_3-CaF_2$), üvegnyersanyagok szilárdfázisú reakciói (Na_2CO_3, $BaCO_3$, SiO_2), a Tyndall-fény depolarizációjának mérése, fotocellák és fényelektromos fotométerek kifejlesztése tartozik.

3. *Üvegkutatás*

Ritkaföldfémek színező és színtelenítő hatása, a belső oxigénnyomás, az üvegek bázicitásának mérése elektrokémiai úton, oxidációs és redukciós egyensúlyok, az üvegek fluoreszcenciája, alkáli elgőzölgés, a transzformációspont- és a bórsav-anomália értelmezése, az üvegek abszorpciója, az üvegfeldolgozásnál használt vasöntvények, valamint a fém—üveg határfelületek reakcióinak vizsgálata.

4. *Kerámiai kutatások*

Főleg agyagok ásványtani összetételével foglalkoznak. Tanulmányozzák agyagásványok és más víztartalmú vegyületek hevítés hatására történő átalakulási folyamatait, nagy tűzállóságú nyersanyagkeverékeket és azok tulajdonságait, üvegek és kerámiai anyagok közt lejátszódó reakciókat, valamint elektrokerámiai problémákat.

5. *Cementkutatás*

A cementkutatások súlypontját a klinkerásványok ásványi összetételének vizsgálata, valamint a cementkötés hidratációs folyamatainak kutatása képezi. Ez utóbbi mérésekhez, valamint a cementégetés hőmérlegének felállításához a fajhő és reakcióhő meghatározásokat is elvégezték. Vizsgálták az égetett kaolin és mész vizes oldatban lejátszódó reakcióit és a klinkerégetésnél használt mineralizátorok hatását.

6. *Zománckutatás*

E téren a zománcok és fémek között lejátszódó reakciókat vizsgálják. A felületi feszültség jelentőségének kutatása mellett gázok hatását, mindenekelőtt a vízgőz és a hidrogén szerepét vizsgálják a zománcokban ill. acéllemezekben.

7. *Elektronmikroszkópia*

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat 1940-ben EITEL kezdte meg. Főleg agyagok és cementek legfinomabb frakcióit vizsgálta. Az agyagásványok szemcsenagysága, felülete és morfológiai kiképzése, a mész, trikalcium-szilikát, trikalcium-aluminát hidratációs folyamatai, az agyagásványok átalakulása égetése során képezte a vizsgálatok tárgyát.

8. *Ásványtan*

Az ásványtani vizsgálatok során a gránit kontaktviszonyaival, mészkövek vizsgálatával, valamint a salakokban levő vas oxidációs fokozataival foglalkoztak. Számos ásványszintézist is végeztek így, pl. kalciumszilikátok és kalcium-hidroaluminátok hidrotermális szintézisét. Egyedi, nagylemezes csillámkristályok előállításával igen behatóan és sikeresen foglalkoztak.

9. *Szerves sziliciumvegyületek*

Szerves szilíciumvegyületek előállításával és vizsgálatával jelenleg a berlini részleg foglalkozik.

10. *Irodalmi munka*

E téren elsősorban három munkát kell megemlíteni, melyek a szilikátkémiai kutatás szempontjából alapvető jelentőségűek, s számos kiadásban világszerte ismertek.

a) EITEL, W.: Physikalische Chemie der Silikate, Verlag Voss, Leipzig 1929,
Verlag Barth, Leipzig 1941. (2., teljesen átdolgozott kiadás)
Univ. of Chicago Press, Chicago 1954 (angol nyelven)

b) EITEL W., PIRANI M., SCHEEL K.: Glastechnische Tabellen, Springer Verl. Berlin 1932.

c) EITEL W.: Die heterogenen Schmelzgleichgewichte silikatischer Mehrstoffsysteme, Verlag Barth, Leipzig 1954.

Az intézet történetének jelentősebb eseményei

Az intézet 40 éves működése a háborús események miatt nem volt zavartalan. Történetének fontosabb állomásait végigtekintve néhány jelentősebb dátumot kell kiemelni.

1926-tól 1945-ig EITEL professzor igazgatói működése
1935 Az intézet kibővítése, új részlegek szervezése
1943 Az intézet széttelepítése a Rhön-vidék falvaiba
1945 A Berlinben maradt részleg elpusztulása
1948 A széttelepített részlegekben Max-Planck-Institut für Silikatforschung néven megindul a kutatómunka.
1951 Az intézet szétszórt csoportjai Würzburgban (a Berlinben maradt részleget kivéve) új otthont kapnak A. DIETZEL professzor mint igazgató vezetése alatt.

1952 A würzburgi intézet megnyitása, új önálló kristálytani kutatócsoport szervezése H. JAGODZINSKI vezetésével.

1958 Az intézetet újabb szárnyépülettel bővítik.

Az Intézet részletesebb kutatási tevékenysége — kiegészítve az intézet alapításától az ötvenes évekig terjedő és a főbb kutatási témákra is utaló közlemény ismertetéssel — a fenti csoportosításban a következő:

1927-ben 11 tudományos munkatárs, 5 ösztöndíjas és 13 technikus dolgozott az intézetben. Már az első évtizedben jelentős eredményekről számoltak be. Az üvegek szerkezetével [268, 269, 270, 272, 273], olvasztási és tisztulási folyamataival [206] és az üveg—gáz egyensúlyokkal [225, 267, 274] ezer atmoszféra nyomásig W. WEYL [271] foglalkozott.

F. WEIDERT [245] a ritkaföldfém üvegek fényabszorpcióját, ill. annak az üvegösszetétel függvényében való változását vizsgálta.

B. LANGE [210—223] termokémiai mérései során felfedezte a záróréteges fotoeffektust és megteremtette a fotocellák gyakorlati felhasználásának lehetőségeit. LANGE munkáinak egész sora foglalkozik a fotometriának főleg színes üvegek és kolloid szuszpenziók vizsgálatára való felhasználásával. LANGE foglalkozott a Tyndall-fény depolarizációjának mérésével is [211, 212, 213].

H. E. SCHWIETE [250—266] és munkatársai egyszerű szilikátokat, cementképző komponenseket és a cement hidratációját vizsgálták termokémiai úton. Az ő munkáik szolgáltatták az alapot a cement- és mészégetés hőszükségletének kiszámításához. A cementkutatás igen nagy lendületet kapott a 30-as években meginduló Autobahn-építkezések során. Figyelemre méltók COHN [8—15] munkái, aki volfrám-cirkónium-kemencékkel foglalkozott, ezenkívül különböző anyagok hőtágulását vizsgálta, mindenekelőtt a cirkónium-oxidét 1400°-ig mechanikus-optikai úton. W. BÜSSEM [5—7] főleg röntgenográfiai vizsgálatokkal foglalkozott, s a hőtágulás mérésére új röntgenográfiai módszert dolgozott ki. További érdekes munkák biner elegyek fagypontcsökkenését tárgyalják (E. KORDES [207—209]). Egyszerű szilikátok hidrotermális szintézisével S. NAGAI [228—230] foglalkozott. Elektrokerámiai anyagok átütési szilárdságát C. SCHUSTERIUS [248—249] mérte.

W. EITEL az automata üvegfeldolgozás áramlási viszonyait tanulmányozta [175—181].

Az intézet szoros kapcsolatot tartott fenn a berlini főiskolákkal és az egyetemmel is. EITEL igazgató a berlini egyetem fizikai-kémiai, ásványtani és kőzettani professzora volt. A berlini főiskola optikai intézetének igazgatója F. WEIDERT, valamint az aacheni műszaki főiskola kőzetkohászati intézetének igazgatója, H. SALMANG professzor, az intézet külső munkatársa volt. A Berlini Porcelán Manufaktura kutatólaboratóriumának vezetőjével, STEGER professzorral, szintén szoros kapcsolata volt az Intézetnek.

Kapcsolat az iparral

A 30-as évek kezdetén a szilikátipar nagy gyakorlati és technológiai problémák előtt állott. Ebben az időben állt át az üvegipar kézi gyártásról a gépi, majd a teljesen automatizált gyártásra. Az átállás számos új problémát vetett fel, így pl. a tűzálló anyagok tartósságát, az üveg olvadékok homogenitását stb. A kerámiai ipar területén ez a korszerűsítés később indult meg, s még ma sem fejeződött be. A rövid idő alatt felvetődött nagyszámú új ipari problémára a kívánt rövid idő alatt az alapkutatás nem mindig tudott (én nem is tudhatott) választ adni, s így ebben az időben az ipar érdeklődése az intézettel szemben csökkent.

Az 1935-ös év elején az intézet újabb épülettel gyarapodott, s három új részleget is szerveztek, így került sor a külön üveg-, röntgen- és cementcsoport létrehozására.

Az elsőt W. WEYL, a röntgencsoportot W. BÜSSEM, a cementcsoportot E. SCHWIETE vezette. 1935-ben technológiai részleggel is bővült az intézet. A jelenlegi igazgató, A. DIETZEL vezetése alatt létrehozták az üvegek, kerámiai anyagok és zománcok kémiai technológiájával foglalkozó részleget, amely az iparral időközben meglazult kapcsolatot ismét helyreállította.

Az intézet működésének második évtizedét a kutatómunka nagyarányú fellendülése jellemezte. E korszakot EITEL professzor munkája fémjelzi [171—197].

1940-ben W. EITEL a Siemens cégtől kapott elektronmikroszkóppal (az első 10 elektronmikroszkóp egyike) megkezdte a cementek és agyagok vizsgálatát [186, 195, 197]. BÜSSEM és EITEL egy fontos klinkerásvány, az $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ szerkezetét határozta meg [192]. A metakaolin szerkezetét és a cementekben előforduló ortoszilikátokat szintén vizsgálták. A vizsgálatokat megfelelő fluor-berillát modellanyagokkal végezték. Elektronmikroszkóppal a mész hidratációját, SiO_2-szólokat, továbbá különböző agyagásványokat tanulmányoztak. A sztereofotometria felhasználásával a vizsgált anyagok vastagságát direkt módon határozták meg. A finomdiszperz részecskék azonosítása szempontjából alapvető jelentőségű volt, hogy ugyanarról a preparátumról elektronmikroszkópos felvételt és interferencia-diagramot is készítettek.

DIETZEL elméleti munkáiból a térerősség elméletét kell kiemelni. DIETZEL az oxidos rendszerek kationjai térerősségének döntő jelentőségét mutatta ki vegyületképződés, szételegyedés, olvadékból való kiválás és az olvadáspont szempontjából [72]. A térerősségelméletet az idők folyamán számos megfigyelés támasztotta alá, és pl. a több komponensű rendszerek néhány jelenségének értelmezését is lehetővé tette. A kristálykémiai ismeretek üvegekre való értelemszerű alkalmazása szintén DIETZEL nevéhez fűződik [69, 70]. A színes üvegek redoxiegyensúlyait WEYL és munkatársai vizsgálták [270—272]. Színezett üvegolvadékok belső parciális oxigénnyomását és bázicitását elektrokémiai

úton mérték. A TiO_2-nek az üvegek és zománcok tulajdonságaira gyakorolt hatásával DIETZEL foglalkozott [44, 50, 63]. Az üvegszálak előállítása iránti növekvő érdeklődés indokolta az üvegfonalak mechanikai tulajdonságainak vizsgálatát, melyet EITEL és OBERLIES végzett [183]. Elméleti és technológiai szempontból is érdekesek DIETZELnek az üvegolvadékok és tűzálló anyagok határfelületén lejátszódó reakciók területén végzett vizsgálatai [21, 35, 39].

1943 tavaszán az intézetet kitelepítették Berlinből és az egyes osztályokat a Rhön-vidék kisebb falvaiban helyezték el. A kitelepített részlegek folytatták a kutatómunkát. Így pl. Ostheimban a Berlinben már megkezdett csillámszintézissel összefüggő kutatásokat fejezték be. Königshofenben tovább foglalkoztak a kis veszteségszögű, ill. nagy dielektromos állandójú kerámiai masszákkal. Bischofsheimban az üvegszál kutatást folytatták.

A széttelepítés során Berlinben csupán EITEL professzor csoportja, a könyvtár és a szerves szilíciumvegyületekkel foglalkozó részleg maradt.

A berlini maradék intézetet a háború során súlyos károk érték. 1945-ben W. EITEL az Egyesült Államokba távozott. A berlini részleg vezetését LUISE HOLZAPFEL vette át. 1952 óta a berlini csoport, mint a jelenlegi würzburgi intézet telephelye működik. A HOLZAPFEL vezette kutatócsoport polimer metil- és etil-szilikonok előállításával is foglalkozott [202—204].

1941-től rendszeres és sikeres kutatásokat folytattak a szilikózis-ártalmak okának kiderítésére [205]. Megállapították, hogy az elterjedt nézetekkel ellentétben nem a monomer kovasav okozza a szilikózisos megbetegedéseket. Szerves szilíciumvegyületek szerkezetkutatásaival ma is foglalkoznak.

1945 után a széttelepített részlegekben a kutatások anyagi okok miatt maradtak abba. 1951-ben DIETZEL [17—166] professzort nevezték ki az intézet igazgatójának, kinek irányításával a szétszórt csoportoknak új otthont kerestek. Számos város került szóba, így München, Darmstadt, Frankfurt, Aachen. Végül is Würzburgban, a volt tisztikaszinóban kapott otthont az intézet. 1951-ben és 1952-ben a belső átépítések előrehaladásával párhuzamosan a szétszórt részlegeket fokozatosan új otthonukba helyezték el. Az ünnepélyes megnyitásra 1952 novemberében került sor. A megnyitás alkalmával nevezték ki DIETZELT a würzburgi egyetem tiszteletbeli professzorának. Ő vezeti azóta is az üveg-, kerámiai-, és zománcipari kutatásokat. A röntgen- ill. kristálytani csoport vezetését H. JAGODZINSKI vette át, aki 1955-től egyúttal a würzburgi egyetem ásványtan professzora is volt. JAGODZINSKI jelenleg már nem tartozik az intézet kötelékébe, a müncheni egyetem tanára. Az új intézet területe nagyobb, mint a volt berlini intézeté. Létszáma már az első évben meghaladta a berlini maximális létszámot. Korszerű berendezésekkel látták el, csupán a Berlinben elpusztult könyvtár jelent még mindig igen érzékeny veszteséget, amelynek pótlását fokozatosan végzik.

A kutatómunka Würzburgban nagy lendülettel folytatódott. Kiterjedten foglalkoznak kristályos oxidvegyületek szerkezetkutatásaival, üvegekkel,

kerámiai anyagokkal, zománcokkal, ezen kívül határterületi problémákkal is, pl. acéllemezekkel és öntöttvasakkal, azok zománcozásával összefüggésben.

H. JAGODZINSKI neve egyrészt a röntgentechnika fejlesztése terén (Guinier—Jagodzinski eljárás) végzett munkája, másrészt kristályszerkezeti kutatásai révén vált ismertté. Működési területének széles skáláját nyilvános előadásai is érzékeltetik (lásd később). A technikai szilícium-karbiddal kapcsolatos vizsgálatai mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból értékesek [160].

DIETZEL és WICKERT a térerősség elmélet alapján foglalkozott a Li_2O—BaO—SiO_2 rendszerrel [117]. A mullitköveknek — mint ismeretes — nem kielégítő az ellenállóképességük bórtartalmú üvegekkel szemben. Ezzel összefüggésben SCHOLZE vizsgálta az Al_2O_3—B_2O_3—SiO_2 rendszert [128]. DIETZEL és WEGNER az SO_3-nak az üvegek felületi feszültségére gyakorolt hatását vizsgálta [112, 124]. Az üvegek „szép csengését" vizsgálva (pl. frekvencia analízissel, hangsebesség- és rugalmassági modulus mérés alapján) összefüggéseket találtak az üvegszerkezetre vonatkozóan [116]. A porcelánok szöveti felépítésével és különböző nyersanyagoknak a porcelánok áttetszőségére gyakorolt hatásával DIETZEL és PADUROW foglalkozott. PADUROW [233—243] munkássága az elméleti és alkalmazott kristálytan több alapvető problémáját öleli fel. Számos munkája foglalkozik a kvarc és szilícium-karbid kristályos felépítésével. DIETZEL és munkatársai a tetőcserepek nem kellő fagyállóságának okát vizsgálva a pórusméret eloszlás igen lényeges szerepét állapították meg [110, 131, 132]. DIETZEL és TOBER a nagy tűzállóságú anyagok kutatásával kapcsolatban a cirkónium-oxidot és annak kalcium- és magnézium-oxiddal alkotott rendszerét vizsgálta 1800°-ig [108]. Említésre méltó a mikrohullámtechnika felhasználása speciális problémák megoldására [122, 127, 158]. Ily módon sikerült pl. roncsolásmentes vizsgálatokkal megállapítani nem áttetsző anyagok pl. köszörűszerszámok, tűzállóanyagok, téglák szerkezeti egyenetlenségeit, esetenként feszültségeit is.

Az intézet létszáma 1958-ban elérte a 65 főt. Ez időtől kezdve a kutatások mellett az intézet új szerepkört is betölt. Németországban az utóbbi évtizedekben megnőtt a kereslet szilikátipari kutatók és jól képzett mérnökök iránt, ezért az intézet szilikátipari üzemek mérnökeinek és végzős hallgatóinak speciális továbbképzését is ellátja, s ezáltal tevékeny részt vállal az üzemi kutatás és fejlesztés közvetett előmozdításában.

Az intézet működésének negyedik évtizedére a gyors ipari fejlődés és a kutatási területek bővülése nagy hatást gyakorolt. A különlegesen nagy tűzállóságú anyagok, valamint a nagy keménységű kerámiai anyagok kutatása az ötvenes évek derekán indult meg. A létszám állandó növekedése miatt egyre inkább érezhetővé vált a helyhiány, amelynek enyhítésére 1958-ban új szárnyépületet emeltek. Az új épülettel mintegy 860 m^2-rel nagyobb lett az intézet területe.

A szilikátok területén újnak számít többek közt az üvegek infravörös spektrográfiája — melyet az üvegekben kötött víz, ill. — OH csoportok kötésmódjának vizsgálatára használnak fel — és a lángszórással összefüggő kutatás [224].

Továbbfejlesztik az elektronmikroszkópiát, a radioaktív izotópokat diffúziós vizsgálatokra használják el. Ugyancsak újdonság a mikroorganizmusok szilikátokra gyakorolt hatásának vizsgálata (pl. üvegfelületek korróziója).

Az intézetben magas színvonalon művelik a röntgentechnikát. A Guinier—Jagodzinski eljárás számos szerkezetkutatási probléma megoldását segítette elő. Az 1956. évi madridi szilárdtest kongresszuson bemutatott és nemzetközi elismerést aratott szinesfilm „Az üvegszerkezet dinamikus modellje" — szintén az intézetben készült (Terc. Reun. Intern. Reactivid. Solid. Madrid 1956) [143].

Az intézet jelenlegi tevékenységének széles skáláját és intenzitását a munkatársak nyilvános szereplése is jól érzékelteti. Ennek jellemzésére tekintsünk végig az 1963-as év ide vonatkozó adatain.

A Max-Planck-Institut für Silikatforschung munkatársainak nyilvános előadásai nemzetközi és németországi tudományos rendezvényeken 1963-ban

H. Arnold: Az α—β kvarc-átalakulás, Bécs.
R. Brückner: A kvarcüveg és szerepe a szilikátokban, Clausthal.
R. Brückner: Szilikátos anyagok maradandó alakváltozásai (Dietzel professzorral közösen tartott előadás), Bad-Oeynhausen.
R. Brückner: Spektroszkópiai hőmérsékletmérés 3500° felett, Würzburg.
R. Brückner: Befagyasztott szerkezeti állapotok befolyása a kvarcüveg tulajdonságaira, Münster.
R. Brückner: Az üveghűtés különleges problémái, Regensburg, Essen, Frankfurt.
A. Dietzel: A zománcok tapadási kérdéseinek jelenlegi állása, Bad Niederbreisig.
A. Dietzel: Zománcok és zománcozott tárgyak korrózió-állóságának vizsgálata, Brüssel.
A. Dietzel: A zománc, üveg és kerámia közötti kapcsolat, London.
G. Frischat: Egy üvegolvadékban levő He-buborék kontrakciójának diffúziós ellenőrzése, Würzburg.
H. Jagodzinski: Egy rendezetlenségi tünemény kristályokban, Madras.
H. Jagodzinski: Kristályhibák I., II., III., Madras.
H. Jagodzinski: A diffúz röntgensugár-szóródás magyarázata, Kalkutta.
H. Jagodzinski: A kristályhibák főbb szempontjai, Benares.
H. Jagodzinski: Összefoglaló referátum a kristályokban való elhelyezkedésekről, Róma.
F. Liebau: Vízmentes rétegszilikátok kristálykémiája, Würzburg.
F. Liebau: Atomtávolságok és vegyértékszögek a szilikátokban, Freiburg.
F. Liebau: Kristályos foszfátok szerkezeti kémiája, Göttingen.
F. Liebau: Az α-$Na_2Si_2O_5$—$H_2Si_2O_5$ reakció mechanizmusáról, Würzburg, Erlangen.
F. Liebau: Vízmentes és víztartalmú rétegszilikátok kristálykémiája, Bécs.
F. Liebau: Kettős filokovasavak $H_2Si_2O_5$ kristályszerkezeteiről, Róma.
F. Liebau: Adatok a rétegszilikátok kristálykémiájához, Münster.
F. Liebau: A fény-, röntgen-, elektron- és neutronsugár elhajlás és felhasználása szerkezetmeghatározásra, Würzburg.
H. Meyer: Fémoxidok reakciói nitrogéntartalmú plazmalángban, Kalifornia, U. S. A.
H. Meyer: Porok olvadása plazmasugárban, Wiesbaden.
H. Meyer: Kerámiai anyagok láng- és plazmaszórásra, Saarbrücken.
H. Meyer: Termikus plazma előállítása, felhasználása és kémiai reakciói, Karlsruhe.
H. O. Mulfinger, H. Meyer: A nitrogén fizikai és kémiai oldhatósága üvegolvadékokban, Frankfurt/Main.

H. O. MULFINGER: Az egyrétegű zománcozás jelenlegi állása (DIETZEL professzorral tartott közös előadás), Wiesbaden.
F. OBERLIES: A szilikátüvegek ultramikrotom metszetei, Zürich.
F. OBERLIES: Üvegek ultramikrotom metszeteinek maratásáról, Frankfurt/Main.
H. J. OEL: Üvegek viszkozitása alacsony hőmérsékleten, Sheffield.
H. J. OEL: Oxidok zsugorítása és kristálynövekedése, Karlsruhe.
H. J. OEL: Az atmoszféra szerepe tűzállóanyagok és salakok egymásrahatásánál, Wiesbaden.
H. J. OEL: Az oxidbázisú kerámiák fejlődéséről, Paris.
W. POCH: Üveges B_2O_3 és kálium-borát-üvegek maradandó tömörödése magas statikus nyomás hatására, Wiesbaden.
G. ROSENTHAL: Szemcseméret meghatározás analítikai ultracentrifugával, Noordwyk, Hollandia.
G. ROSENTHAL: A kolloid méretű lemezes ásványok szemcseméretvizsgálata, Bécs.
G. ROSENTHAL: Szemcseméretmeghatározás és szemcseméreteloszlás 1 μm ekvivalens rádiusznál, Stoke-on-Trent, Anglia.
G. ROSENTHAL: Újabb kutatási eredmények az agyagok plaszticitásáról, Würzburg.

A legutóbbi néhány év jórészt közlés alatt levő munkái és főbb eredményei a következőkben foglalhatók össze:

Szerkezetvizsgálatok

A szerkezetvizsgálatok egy része az SiO_2 rendszerrel kapcsolatos, amely még mindig számos alapvető problémát rejt magában [3]. Az α—β kvarcátalakulást igen részletesen vizsgálva megállapították, hogy különösen az oxigénatomoknál a nagy szimmetriájú helyzetektől statisztikus eltérések találhatók, s így az átalakulásokat hibás elrendeződés kíséri [16].

A magas hőmérsékletű kvarc tágulási anomáliát az oxigéndeformáció ingadozásnak a fajhőre és a térfogatra gyakorolt változó hatásával magyarázzák.

Egyik törekvésük, hogy a röntgen elhajlásdiagramokat főleg egykristály felvételek alapján a kristályos anyagok rendezettségi állapotának jellemzésére használják fel. A hopeit szerkezetéről megállapították, hogy a nevezett ásvány, monofoszfát, s szerkezete igen hasonló a foszfofillitéhez (lásd előbb, a nyilvános előadások ismertetésénél).

Üvegkutatás

A gázok üvegolvadékokban való oldódását és diffúzióját vizsgálva megállapították, hogy pl. a nitrogén az üvegekben kémiailag is megkötődik. Ez a magyarázata a gázkemencékben olvasztott üvegekben található nitrogénbuborékoknak [227].

Alacsony hőmérsékleten végzett viszkozitásmérésekkel megállapították, hogy mechanikai igénybevételek hatására az üvegek csak hosszabb idő után érik el végső viszkozitásértéküket [231].

A biner oxidüvegek mikrohullámtartományban, $-100+900°$ közötti viselkedésének vizsgálata az üvegszerkezetre vonatkozóan hozott értékes eredményeket [2].

Kerámiai kutatások

Az utóbbi évek technikai fejlődése egész sor új anyag előállítását követelte meg. A reaktorok szerkezeti anyagainak gyártása, extrém hőmérsékleteknek, nyomásoknak és elektromos igénybevételeknek kitett anyagoknak előállítása és felhasználása egész sor alapvető problémát vetett fel. Az oxidporok plazmasugarakban való vizsgálata e problémakörhöz kapcsolódik [224]. Az említett anyagok előállítása rendszerint zsugorítással történik [232].

A zsugorítás kérdéseihez kapcsolódó munkák egész sorát végezték el (de még nem közölték), amelyekben a porok tulajdonságait, zsugorodási képességét, a kristályok növekedését és a pórusok eltűnését vizsgálták. Az agyagok vizsgálatát egyrészt a tökéletesebb szemcseméret meghatározás céljából, másrészt a plaszticitással összefüggő problémák kutatása irányában folytatják [246]. A porcelánipar korszerű tűzálló segédanyagaival szintén foglalkoznak.

Zománckutatás

E téren a tapadással összefüggő kutatásokat folytatják [126]. A gázok üvegekben való oldhatóságával kapcsolatos eredményeket zománcokra alkalmazva széles körű új munkák indultak meg.

Az intézet munkatársai közül számos nemzetközi szaktekintély került ki s működik még ma is különböző országokban. Elsősorban kell megemlíteni W. EITEL professzort (Toledo, U. S. A.). Ismertebbek még WEIDERT professzor (Madrid), MARK. prof. (Brooklyn), KORDES prof. (Jena), WEYL prof. (Pennsylvania), BÜSSEM prof. (Dayton, Ohio), SCHWIETE prof. (Aachen), O'DANIEL prof. (Frankfurt/Main), LANGE prof. (Berlin), és NAGAI prof. (Tokyo).

IRODALOM

1. ALBERS-SCHÖNBERG, E., SCHUSTERIUS, C.: Über den Durchschlag keramischer Massen in der Hitze und seine Abhängigkeit von Zusammensetzung und Brennweise. — Elektrowärme **3,** 478 (1933)
2. AMRHEIN, E. A.: Das dielektrische Verhalten binärer Oxidgläser im Mikrowellengebiet zwischen —100 und +900° C. — Glastechn. Ber. **36,** 425—444 (1963)
3. ARNOLD, H.: Die Struktur des Hochquarzes. — Z. f. Kristallogr. **117,** 467—469 (1962)
4. BÜSSEM, W., LANGE, B.: Über die Anwendung eines neuen lichtelektrischen Mikrophotometers für röntgenographische Zwecke. — Z. f. Kristallogr. **A 82,** 474—476 (1932)
5. BÜSSEM, W., BLUTH, M., GROHTMANN, G.: Röntgenographische Ausdehnungsmessungen kristalliner Massen, I. — Ber. Deutsch. Keram. Ges. **16,** 381—392 (1935)
6. BÜSSEM, W., SCHUSTERIUS, C., UNGEWISS, A.: Über röntgenographische Untersuchungen an den Zweistoffsystemen TiO_2—MgO, ZrO_2—MgO und ZrO_2—TiO_2. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **18,** 433—443 (1937)
7. BÜSSEM, W., SCHUSTERIUS, C., STUCKARDT, K.: Über die Konstitution des Steatits. — Wiss. Veröff. Siemens-Werke **18,** Heft 1 (1938)
8. COHN, W. M.: Über Wolfram-Zirkonoxydöfen. — Z. techn. Phys. **9,** 110—115 (1928)
9. COHN, W. M.: Über Ausdehnungskoeffizienten von Zirkonoxyd. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **9,** 16—18 (1928)
10. COHN, W. M.: Some factors influencing the thermal properties of minerals and products of the ceramic industry. — J. Amer. Ceram. Soc. **11,** 296—306 (1928)

11. COHN, W. M.: Über eine neue selbstregistrierende Apparatur zur Bestimmung der Wärmeausdehnung fester Körper. — Z. techn. Phys. **10,** 103—106 (1929)
12. COHN, W. M.: Das Ausdehungsverhalten neuartiger Steinzeugmassen. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **10,** 271—284 (1929)
13. COHN, W. M.: Über neuartige Steinzeugmassen. III. Teil. Das Ausdehnungsverhalten bis zu mehr als 1200° C. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **11,** 62—70 (1930)
14. COHN, W. M.: Ausdehnungsmessungen an festen Körpern bis zu Temperaturen von 1400°C. — Keram. Rdsch. u. Kunst-Keram. **38,** 721—725, 753—756, 777—778, 783—786 (1930)
15. COHN, W. M.: Über das Ausdehnungsverhalten verschieden aufbereiteter Zirkondioxyde im Temperaturgebiet 0—1400° C. — Keram. Rdsch. u. Kunst-Keram. **38,** 721—725, 753—756, 777—778, 783—786. (1930)
16. COENEN, M.: Über die hoch-tief-Umwandlung von Quarz. — Silicates Industriels **28,** 147—156 (1963)
17. DIETZEL, A.: Das Dreistoffsystem Natriummetasilikat-Kalciummetasilikat-Kieselsäure — Sprechs. **60,** 5 (1927)
18. DIETZEL, A.: Die Kristallisationgeschwindigkeit der technischen Natron-Kalk-Silikatgläser. — Sprechs. **62,** 506, 524, 543, 562, 584, 603, 619, 638, 657 (1929)
19. DIETZEL, A.: Die Identifizierung der Entglasungsprodukte von technischen Natron-Kalk-Kieselsäuregläsern. — Glastechn. Ber. **9,** 307 (1931)
20. DIETZEL, A.: Die Forschungen von Morey, Kracek und Bowen im Dreistoffsystem Kali-Kalk-Kieselsäure. — Sprechs. **64,** 573 (1931)
21. DIETZEL, A.: Die Prüfung von Wannensteinen gegen den Angriff schmelzender Gläser in der Modellwanne. — Sprechs. **64,** 828 (1931)
22. DIETZEL, A., TIELSCH, A., ERNYEI, L.: Einige Versuche über Säurepolitur (Brillantätze) von Bleikristallgläsern — Sprechs. **65,** 5, 27 (1932)
23. DIETZEL, A.: Natrium-Kalzium-Doppelkarbonate als Verwitterungsprodukte von Natron-Kalk-Gläsern. — Sprechs. **65,** 825 (1932)
24. DIETZEL, A., MEURES, K.: Über die Ursache des Haftens von haftoxydfreien Grundemails an Eisenblech. — Sprechs. **66,** 647 (1933): Emailwaren-Ind. **10,** 349, 390 (1933); J. Amer. Ceram. Soc. **18,** 35 (1935)
25. DIETZEL, A., MEURES, K.: Die Aufklärung der Ausdehnungsverhältnisse bei Eisenblechemails. — Sprechs. **66,** 746 (1933), Glashütte **64,** 37, 50 (1934), J. Amer. Ceram. Soc. **18,** 37 (1935)
26. DIETZEL, A.: Methoden zur Untersuchung von Steinchen und Knoten im Glas. — Sprechs. **66,** 837 (1933)
27. DIETZEL, A., MEURES, K.: Über die Haftung von Blechgrundemails. — Glashütte **63,** 866 (1933)
28. DIETZEL, A.: Das Haften von Eisenblechemails. — Glashütte **64,** 546 (1934)
29. DIETZEL, A.: Die Aufklärung des Haftproblems bei der Eisenblechemaillierung. — Sprechs. **67,** 265 (1934), **68,** 3, 20, 34, 53, 67, 84 (1935), Emailwaren-Ind. **11,** 301 (1934)
30. DIETZEL, A.: Bemerkungen zu der Veröffentlichung von L. Vielhaber: Ausgesprungene Kochgeschirre. — Emailwaren-Ind. **11,** 1 (1934)
31. DIETZEL, A.: Emails — ohne Ton? — Emailwaren-Ind. **11,** 59 (1934)
32. DIETZEL, A.: Beobachtungen beim Trocknen und Aufbrennen von Eisenblechemails. — Spechs. **68,** 181 (1935)
33. DIETZEL, A., MEURES, K.: Über das Kühlen von Emails. — Sprechs. **68,** 339 (1935)
34. DIETZEL, A.: Der Stand der Selenglasforschung. Glashütte **65,** 235, 251 (1935)
35. DIETZEL, A., LEWERTH, J.: Einfluß der Mahlfeinheit eines Grundemails auf seine Eigenschaften Sprechs. **69,** 209 (1936)
36. DIETZEL, A.: Vorgänge in der Grenzschicht zwischen feuerfestem Material und Glas. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **17,** 353 (1936), Glastechn. Ber. **14,** 124, 126, (1936)
37. DIETZEL, A.: Bestimmung von kleinen Eisenoxydmengen in Rohstoffen und Gläsern. — Trans. Soc. Glass Technol. **20,** 315 (1936), Glastechn. Ber. **15,** 141 (1937)
38. DIETZEL, A.: Bedeutung der Silikatforschung für die Praxis. — Glastechn. Ber. **14,** 161 (1936)
39. DIETZEL, A.: Prüfung von Wannensteinen gegen den Angriff schmelzender Gläser nach dem Modellwannen-Verfahren und Prüfung auf Schlierigkeit. — In FA-Bericht Nr. 38 der Dtsch. Glastechn. Ges., 211 **1936**
40. DIETZEL, A.: Wissenschaftliche Beziehungen zwischen Email, Glas und Keramik und ihre Bedeutung für die Praxis. — Glashütte **66,** 448 (1936)
41. DIETZEL, A.: Die wichtigsten natürlichen Rohstoffe der Glas- und Emailindustrie. — Z. Dtsch. Geol. Ges. **88,** 425 (1936)

42. DIETZEL, A.: Glas. VDI-Jb. 41, **1936**, 41, **1937**, 60, **1939**
43. DIETZEL, A., OBERLIES, F.: Untersuchung über Eigenschaften von Werkstoffen für Glasformen und deren Verhalten im Gebrauch. — Glastechn. Ber. **15**, 125 (1937)
44. DIETZEL, A.: Einige Versuche über den Einfluß von Titandioxyd auf die Säurefestigkeit von Emails. — Sprechs. **70**, 210 (1937), Keram. Rdsch. **45**, 169 (1937)
45. DIETZEL, A.: Zur Frage der Verwendbarkeit von „Mineralspat" in der Emailindustrie. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **18**, 137 (1937), Emailwaren-Ind. **14**, 105 (1937)
46. DIETZEL, A.: Neuere Versuche über das Haften von Emails. — Sprechs. **70**, 210 (1937), Keram Rdsch. **45**, 168 (1937)
47. DIETZEL, A.: Über säurefeste Emails. — Chem. Apparatur **24**, 233 (1937)
48. DIETZEL, A.: Wissenschaftliche Ergebnisse emailtechnischer Forschungsarbeiten Naturwiss. **25**, 440 (1937)
49. DIETZEL, A.: The theory of decolorising with selenium. Trans. Soc. Glass Technol. **21**, 87 (1937)
50. DIETZEL, A.: Weitere Arbeiten über die Wirkung von Titandioxyd in Emails. Sprechs. **71**, 210 (1938), Keram. Rdsch. **46**, 226 (1938)
51. DIETZEL, A.: Einige Beispiele für die Anwendung der Spektralanalyse in der Glastechnik. — Glastechn. Ber. **16**, 205 (1938)
52. DIETZEL, A.: Über das Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur in Glas. Glastechn. Ber. **16**, 292 (1938)
53. DIETZEL, A.: Über Schwefelantimonrubingläser. Glastechn. Ber. **16**, 324 (1938)
54. DIETZEL, A.: Das Glas. In OST-RASSOW: Chemische Technologie, 20. Aufl. 392 (1938)
55. DIETZEL, A.: Färbungen grüner Flaschengläser und Einfluß der Farbe auf die Verarbeitbarkeit. — Glastechn. Ber. **17**, 303 (1939)
56. DIETZEL, A., MEURES, K.: Beobachtungen beim Trocknen und Brennen von Grundemailaufträgen. — Emailwaren-Ind. **16**, 57 (1939)
57. DIETZEL, A.: Neuere Entwicklungslinien in der Glastechnik. Mh. Technik. Gau Baden **5**, 59 (1939)
58. DIETZEL, A.: Spannungen in der Glasur und ihre Beeinflussung durch Reaktionen zwischen Glasur und Scherben. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **20**, 245 (1939)
59. DIETZEL, A.: Tonerdepräparate. Keramik. Glas. Email und Emaillierung. In J. D'ANS: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk z. 8. Aufl., II. Teil, S. 406, 468, 503, 524. Springer, Berlin, 1939.
60. DIETZEL, A.: Die Rolle des Zinkoxyds in Sulfid- oder Selenidgläsern, Vorgänge beim Anlaufen des Selenrubins. — Glastechn. Ber. **19**, 1 (1941)
61. DIETZEL, A.: Systematik der Sulfid- Selenid- und Telluridfärbungen in Glas. Glastechn. Ber. **19**, 4 (1941)
62. DIETZEL, A.: Der Einfluß der Magnesia auf die Entglasungskonstanten von Natron-Kalkgläsern. Glastechn. Ber. **19**, 43 (1941)
63. DIETZEL, A., BONCKE, R.: Wirkung von Titandioxyd auf die Färbung von Gläsern und deren strukturtheoretische Deutung. — Glastechn. Ber. **19**, 217 (1941)
64. DIETZEL, A.: Die Alkaliverdampfung bei Natron-Kalk-Gläsern während des Temperns. — Glastechn. Ber. **19**, 256 (1941)
65. DIETZEL, A.: Zusammenhang zwischen Ausdehnungskoeffizient und Struktur von Gläsern. Glastechn. Ber. **19**, 319 (1941)
66. DIETZEL, A.: Was ist Email? — Sprechs. **73**, 63 (1940)
67. DIETZEL, A.: Unterscheidung von Flachgläsern. — Sprechs. **74**, 221 (1941)
68. DIETZEL, A.: Molybdän in Emails. — Emailwaren-Ind. **18**, 30 (1941)
69. DIETZEL, A.: Kristallchemische Gesichtspunkte bei der Deutung der Konstitution von Gläsern. — Naturwiss. **29**, 81 (1941)
70. DIETZEL, A.: Strukturchemie des Glases. — Naturwiss. **29**, 537 (1941)
71. DIETZEL, A.: Chemische und physikalische Prüfung von Gläsern für das Bauwesen. In: Handbuch der Werkstoffprüfung, 3. Bd., 650. Springer, Berlin, 1941
72. DIETZEL, A.: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten. — Z. Elektrochem. **48**, 9 (1942)
73. DIETZEL, A.: Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails. — Sprechs. **75**, 82 (1942)
74. DIETZEL, A., ARNOLD, L.: Änderung der technischen Eigenschaften von Emails durch den Boraustausch. — Sprechs. **75**, 168 (1942)
75. DIETZEL, A.: Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen. — Koll.-Z. **100**, 368 (1942)

76. DIETZEL, A.: Fluorhaltige Trübungs- und Flußmittel in der Silikattechnik. — Chem. Ber. Reichsamt f. Wirtschaftsausbau 1013, **1942**
77. DIETZEL, A., NITSCHMANN, F.: Untersuchungen über die Entspannung und Schnellkühlung von Gläsern. — Glastechn. Ber. **20,** 1 (1942)
78. DIETZEL, A., ILLING, L., NEUMANN, C.: Die Verwertung von Sodaschlacke. — Glastechn. Ber. **20,** 321 (1942), Chemie **56,** 190 (1943)
79. DIETZEL, A.: Austauschmöglichkeiten für Soda in der Glasindustrie. — Chem. Ber. Reichsamt f. Wirtschaftsausbau 20, 1943
80. DIETZEL, A.: Deutung auffälliger Ausdehnungserscheinungen an Kieselglas und Sondergläsern. Naturwiss. **31,** 22 (1943)
81. DIETZEL, A.: Über Schmelzbeschleuniger für die Glasindustrie. — Glastechn. Ber. **21,** 198 (1943)
82. DIETZEL, A.: Über die Struktur von Silikatgläsern. — Naturwiss. **31,** 110 (1943)
83. DIETZEL, A.: Strukturchemie des Glases. — Glashütten-Handbuch HVG 1943, V 40, 1.
84. DIETZEL, A., ILLING, L., NEUMANN, C.: Sodaschlacke als Glas- und Emailrohstoff. — Sprechs. **76,** 155 (1943)
85. DIETZEL, A.: Neuartiges Schnellverfahren zur annähernden Bestimmung des Tonerdegehaltes von feuerfesten Tonen oder Schamotte. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **24,** 283 (1943)
86. DIETZEL, A.: Ausscheidung von Schwermetallhalogeniden in Gläsern. Naturwiss. **32,** 217 (1944)
87. DIETZEL, A., ARNOLD, L. und BAMESSEL, E.: Untersuchungen an emaillierten Kesselblechen. — Sprechs. **77,** 1, 28 (1944)
88. DIETZEL, A.: Fehlererscheinungen beim Emaillieren von Kupferblech. Sprechs. **78,** 8 (1945)
89. DIETZEL, A.: Über das Anlaufen der durch Metallkolloide gefärbten Gläser. — Z. Elektrochem. **51,** 32 (1945)
90. DIETZEL, A., RAU, W.: Die Synthese von Fluor-Glimmer. — FIAT-Rep. 747 und 748
91. DIETZEL, A., SHEYBANY, H. A.: Raumerfüllungsfragen bei den Hohlraumstrukturen des Glases. — Verres & Réfract. **2,** 63 (1948)
92. DIETZEL, A.: Gase im Glas. — Glashütte **75,** 1 (1948)
93. DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. — Glastechn. Ber. **22,** 41, 81, 212 (1948/49)
94. DIETZEL, A., BONCKE, R.: Über die Ursache der Braunfärbung von titanhaltigen Gläsern. — Glastechn. Ber. **22,** 179 (1948/49)
95. DIETZEL, A.: Austauschmöglichkeiten für Soda in der Glasindustrie. — Glastechn. Ber. **22,** 246 (1948/49)
96. DIETZEL, A.: Gläser mit Indiumsulfid. — Verres & Réfract, **3** (1949)
97. DIETZEL, A.: Beobachtungen an chromroten Glasuren. — Ber. Dtsch. Keram,. Ges. u. Ver. Dtsch. Emailfachl. **26,** 12 (1949)
98. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Über die Bestimmung des Haftvermögens von Email an Stahlblech. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. u. Ver. Dtsch. Emailfachl. **26,** 132 (1949)
99. DIETZEL, A.: Betrachtungen über sulfidische Grundemails. Ber. Dtsch. Keram. Ges. u. Ver. Dtsch. Emailfachl. **26,** 137 (1949)
100. DIETZEL, A.: Untersuchungen an emaillierten Haushaltskochgeschirren. — Sprechs. **82,** 28 (1949)
101. DIETZEL, A., LEMME, H.: Über das Ausdehnungsverhalten von Emaillierguß Sprechs. **83,** 1, 23 (1950)
102. DIETZEL, A.: Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen. — Glastechn. Ber. **24,** 263 (1951)
103. DIETZEL, A., SCHNEIDER, F.: Untersuchung derzeitiger Emaillierbleche auf ihren Chromgehalt. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. u. Ver. Dtsch. Emailfachl. **28,** 81 (1951)
104. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Einfache Kontrolle des Emaillierbleches durch das Funkenbild — Ber. Dtsch. Keram. Ges. u. Ver. Dtsch. Emailfachl. **28,** 250 (1951)
105. DIETZEL, A.: Versuche mit Ultraschall zur Prüfung von Blech, Guß und Keramik. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. u. Ver. Dtsch. Emailfachl. **28,** 299 (1951)
106. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Eine Ursache des Werfens von Blechen beim Emaillieren. — Ber. Dtsch. Emailfachl. **28,** 642 (1951)
107. DIETZEL, A., STEGMAIER, W.: Vorschläge für emailtechnische Prüfverfahren. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. u. Dtsch. Emailfachl. **29,** 56, 88, 132, 178, 352, 399, 425 (1952)
108. DIETZEL, A., TOBER, H.: Über Zirkonoxyd und Zweistoffsysteme mit Zirkonoxyd. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **30,** 47, 71 (1953)

109. DIETZEL, A., TSCHEISCHVILI, L.: Über das Zerrieseln von α-Dikalciumsilikat und seine Verhütung. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **30,** 151 (1953)
110. DIETZEL, A., WEISNER-KIEFFER, M.: Über die Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **30,** 275 (1953)
111. DIETZEL, A., POEGEL, H. J.: Über die Glasbildung im System Kaliumnitrat-Kalziumnitrat. — Abh. III. Internat. Kongr. f. Glas. Venedig 1953.
112. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Einfluß von SO_3 auf die Oberflächenspannung von Gläsern. Abh. III. Internat. Kongr. f. Glas. Venedig 1953.
113. DIETZEL, A., POEGEL, H. J.: Strukturverschiedenheiten der Schmelzen von $AlPO_4$ und SiO_2. — Naturwiss. **40,** 604 (1953)
114. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Chlor und Chloride im Mühlenwasser. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **1,** 28 (1953)
115. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Einfluß von Spannungen im Email auf sein Verhalten beim Ritzen und seine Abriebfestigkeit. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **1,** 43 (1953)
116. DIETZEL, A., DEEG, E.: Über die Temperaturabhängigkeit von innerer Dämpfung, Schallgeschwindigkeit und Elastizitätsmodul von Glas. — Glastechn. Ber. **27,** 105 (1954)
117. DIETZEL, A., WICKERT, H., KÖPPEN, N.: Zustandsdiagramm des Systems Li_2O—BaO—SiO_2. — Glastechn. Ber. **27,** 147 (1954)
118. DIETZEL, A., WICKERT, H.: Einige Beobachtungen über das Verhalten von Quarzsand und Quarzmehl in Glasschmelzen. — Glastechn. Ber. **27,** 170 (1954)
119. DIETZEL, A., SCHMITT, O.: Säure-Basen-Titrationskurven von Tonsuspensionen. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31,** 77 (1954)
120. DIETZEL, A., FLÖRKE, O. W., SAALFELD, H.: Ein einfaches Hochtemperaturmikroskop. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31,** 80 (1954)
121. DIETZEL, A., KERSTAN, .: Reaktionen zwischen Scherben und Glasur. Zusammenhang mit dem Harrißproblemen. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31,** 320 (1954)
122. DIETZEL, A., DEEG, E.: Erkennung und Messung von Anisotropien in undurchsichtigen, schlecht leitenden Stoffen. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31,** 396 (1954)
123. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Über die Kochfestigkeit und deren Prüfung. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **2,** 9 (1954)
124. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Wirkung von Schwefelverbindungen auf die Oberflächenspannung von Emails. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **2,** 13 (1954)
125. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Über „Emaillierblech" und „Emaillierfähigkeit" von Stahlblech. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **2,** 25 (1954)
126. DIETZEL, A., WEGNER, E., BAUER, R.: Messung des Haftvermögens von Email an Stahlblech. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **2,** 33 (1954)
127. DIETZEL, A., DEEG, E.: Bestimmung von Anisotropien in undurchsichtigen, nichtmetallischen Stoffen. — Naturwiss. **42,** 11 (1955).
128. DIETZEL, A., SCHOLZE, H.: Untersuchungen im System B_2O_3—Al_2O_3—SiO_2. — Glastechn. Ber. **28,** 47 (1955)
129. DIETZEL, A., FLÖRKE, O. W.: Gleichgewichtszustände in flüssigem Glas. — Glastechn. Ber. **28,** 423 (1955)
130. DIETZEL, A., BRÜCKNER, R.: Aufbau eines Absolutviskosimeters für hohe Temperaturen und Messung der Zähigkeit geschmolzener Borsäure für Eichzwecke. — Glastechn. Ber. **28,** 455 (1955)
131. DIETZEL, A.: Frostbeständigkeit. — Ziegelbautaschenbuch **5,** (1955), Teil I., **6** (1956), Teil I.
132. DIETZEL, A., FLEISCHER, K., GRETSCHEL, G.: Zur Prüfung von Dachziegeln auf Frostbeständigkeit. — Ziegelind. **8,** 845 (1955)
133. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Die Entstehung von Rissen in Emails beim Wiedererwärmen. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **3,** 23 (1955)
134. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Risse im Email und deren Nachweis. Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **3,** 43 (1955)
135. DIETZEL, A., DEEG, E.: Bemerkungen zu unserer Arbeit „Erkennung und Messung von Anisotropien in undurchsichtigen, schlecht leitenden Stoffen". — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 211 (1955)
136. DIETZEL, A., KNAUER, H.: Das Erweichungsverhalten keramischer Stoffe mit verschiedener Vorbrenntemperatur. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32,** 285 (1955)
137. DIETZEL, A., WICKERT, H.: Der Verlauf der Glasigkeit im System Na_2O—SiO_2. — Glastechn. Ber. **29,** 1 (1956)
138. DIETZEL, A., MERKER, L.: Verdampfung aus geschmolzenem Glas. — Abh. IV. Internat. Kongr. f. Glas. Paris 1956.

139. DIETZEL, A., MOSTETZKY, H.: Vorgänge beim Wasserentzug aus einem keramischen Schlicker durch die Gipsform, Teil I bis IV. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33,** 7, 47, 73, 115 (1956)
140. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Vergleichende Untersuchungen an Siemens-Martin- und Thomas-Stalblechen hinsichtlich Emaillierfähigkeit. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **4,** 27 (1956)
141. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Abnutzung von Emails trotz guter chemischer Widerstandsfähigkeit und guter Ritzhärte. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **4,** 61 (1956)
142. DIETZEL, A.: Die angewandte Silikatforschung, ihr derzeitiger Stand und ihre Probleme. — VDI-Z. **98,** 1975 (1956)
143. DIETZEL, A., DEEG, E.: Ein dynamisches Modell der Glasstruktur,. Terc. Reun. Intern. Reactivid. Solid. Madrid 1956, Sekt. II, 127. — Glastechn. Ber. **30,** 282 (1957)
144. DIETZEL, A., BRÜCKNER, R.: Ein Fixpunkt der Zähigkeit im Verarbeitungsbereich der Gläser. Schnellbestimmung des Viskositäts-Temperatur-Verlaufes. — Glastechn. Ber. **30,** 73 (1957)
145. DIETZEL, A., MERKER, L.: Entstehung von Inhomogenitäten in der Glasschmelze durch Verdampfung einzelner Glasbestandteile. I. — Glastechn. Ber. **30,** 134 (1957)
146. DIETZEL, A., DHEKNE, B.: Über die Rehydratation von Metakaolin. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **34,** 366 (1957)
147. DIETZEL, A., SAALFELD, H.: Gefügeuntersuchungen an porösen Stoffen. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **34,** 363 (1957)
148. DIETZEL, A.: Über die Messung des Glanzes von Emailoberflächen. FA-Ber. Nr. 3 des Ver. Dtsch. Emailfachl. Verl. B. Garrels., Hamburg 1957.
149. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Über die Bildung von Fischschuppen, „Kriställchen", Ausspritzern und über das Wiederaufkochen von Emails. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **5,** 5, 11 (1957)
150. DIETZEL, A., SCHMITT, O., WEGNER, E.: Die Verwitterungsbeständigkeit von Majolikaemails. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **5,** 87 (1957)
151. DIETZEL, A., FLÖRKE, O. W.: Ursache und Vermeidung von Verfärbungen beim Nachbrennen von Titanemails. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **5,** 99 (1957)
152. DIETZEL, A., FLÖRKE, O. W.: Reaktionen von TiO_2 mit Chromoxyden. — Fortschr. Mineral. **36,** 72 (1958)
153. DIETZEL, A., WEGNER, E.: Emaillierfähiges Gußeisen. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **6,** 11 (1958)
154. DIETZEL, A. und Mitarbeiter: Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften von Majolikaemails. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **6,** 11 (1958)
155. DIETZEL, A.: Untersuchung der mechanischen Spannungen bei der Emaillierung. — Welche Glasflüsse können grundsätzlich als Email in Betracht kommen? — Der Einfluß der Brennatmosphäre auf die Blasen- und Porenbildung. — Referate vom Dechema-Fachausschuß „Oberflächenschutz", Dechema Arbeitsausschuß „Emaillierung", Frankfurt/Main 1958.
156. DIETZEL, A., FLÖRKE, O. W.: Die Wirkung von Sulfat beim Einschmelzvorgang. — Glastechn. Ber. **32,** 181 (1959)
157. DIETZEL, A., COENEN, M.: Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit durch Glasschmelzen und elektrochemischen Eigenschaften bei Edelmetallen. — Glastechn. Ber. **32,** 357 (1959)
158. DIETZEL, A., DEEG, E., AMRHEIN, E. M.: Die Verwendung linear polarisierten Microwellen zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung. — Elektron. Rdsch. **13,** 122 (1959)
159. DIETZEL A., SALFELD, H.: Untersuchungen an einem alten Dachziegel des Jahres 1565. Ber. Dtsch. Keram. Ges. **36,** 89 (1959) Ziegelind. **13,** 387 (1960)
160. DIETZEL, A., JAGODZINSKI, H., SCHOLZE, H.: Thermodynamische, röntgenographische, ultrarotspektroskopische und chemische Untersuchungen an technischem Siliziumkarbid. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37,** 524 (1960)
161. DIETZEL, A., POCH, W.: Über das Verhalten von SiO_2 bei hohen Temperaturen und über einige Systeme mit SiO_2. — Radex-Rdsch. 52 **1960**
162. DIETZEL, A.: Email, seine chemischen und physikalischen Eigenschaften. — Industr.-Anz. 1961, Nr. 15, 19. (1961)
163. DIETZEL, A.: Metallisches Zink als Blasenursache. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **9,** 42 (1961)
164. DIETZEL, A.: Geschichte des Vereins Deutscher Emailfachleute, der Emailliertechnik und der Emailforschung. — Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachl. **9,** 67 (1961)
165. DIETZEL, A., COENEN, M.: Über dreiwertiges Kobalt in Gläsern hohen Alkaligehaltes. — Glastechn. Ber. **34,** 49 (1961)

166. DIETZEL, A., ZINNOW, A.: Nachweis über keramisches Schrifttum von 1941—1950. Herausgeber und Verlag: Dtsch. Keram. Ges., Bad Honnef/Rhein, 1961.
167. EITEL, W., LANGE, B.: Lichtelektrische Messung der Durchlässigkeit und Farbenreinheit optischer Gläser. — Glastechn. Ber. 216—218. (1931)
168. EITEL, W., LANGE, B.: Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Strahlungsvermögens von Gläsern. — Glastechn. Ber. **10,** 78—80 (1932)
169. EITEL, W., SCHWIETE, H. E.: Wärmetechnische Grundlagen des Zementbrennens. — Zement **21,** Nr. 25 (1932)
170. EITEL, W., SCHWIETE, H. E., WILMANNS, K.: Eine Methode zur Bestimmung der Abbindewärme vom Zement. — Zement **27,** 554—558 (1938)
171. EITEL, W., LANGE, B.: Über die Lösung von Metallen in Salzschmelzen. —Z. anorg. allgem. Chem. **171,** 168—180. (1928)
172. EITEL, W., LANGE, B.: Lösung von Metallen in Salzschmelzen. — Z. anorg. allgem. Chem. **168,** 108—112 (1927)
173. EITEL, W., LANGE, B.: Lichtelektrische Messung der Durchlässigkeit und Farbenreinheit optischer Gläser. — Glastechn. Ber. **9,** 216—218 (1931)
174. EITEL, W., PIRANI, M., SCHEEL, K.: Ein Tabellenwerk über die physikalischen und chemischen Konstanten der Gläser. — Glastechn. Ber. **9,** 459—463 (1931)
175. EITEL, W.: Studien über die Strömungsvorgänge bei der vollautomatischen Glasverarbeitung im Owens-Prozeß. — Glastechn. Ber. **10,** 121—125 (1932)
176. EITEL, W., MÜLLER, A., GOSLICH, K. A.: Eine moderne Drehofenanlage, der Lepol-Ofen. Tonind.-Ztg. **56,** Nr. 54 (1932)
177. EITEL, W.: Studien über die Strömungsvorgänge bei der vollautomatischen Glasverarbeitung im Owens-Prozeß. — Glastechn. Ber. **10,** 469—477 (1932)
178. EITEL, W.: Studien über die Strömungsvorgänge bei der vollautomatischen Glasverarbeitung im Feeder- und Kipp-Prozeß. — Glastechn, Ber. **11,** 201—205 (1933)
179. EITEL, W., WEYL, W.: Ein Beitrag zur Deutung der Mineralisatorwirkung. — Chem. d. Erde **8,** 445—461 (1933)
180. EITEL, W., SCHWIETE, H. E.: Gleichgewichte an kolloidalen Grenzphasen in wässerigen Silikatsystemen. — Naturwiss. **22,** 403—406 (1934)
181. EITEL, W.: Studien über die Strömungsvorgänge bei der vollautomatischen Glasverarbeitung zu Flaschen im Feeder-Prozeß mit der Owens-Bottle Co.-Maschine. — Glastechn. Ber. **12,** 222—227. (1934)
182. EITEL, W.: Der heutige Stand des Sillimanit-Mullit-Problems. — Ber. Deutsch. Keram. Ges. **18,** 2—11 (1937)
183. EITEL, W., OBERLIES, F.: Einige Eigenschaften des Glasfadens. — Glastechn. Ber. **15,** 228—231 (1937)
184. EITEL, W.: Die Eigenschaften von Silikatgläsern im Vergleich zu glasklaren Kunststoffen. — Glastechn. Ber. **15,** 141—142 (1937)
185. EITEL, W.: Die Wirkung der Fluoride als Mineralisolatoren beim Klinkerbrand. — Zement **27,** 455—459, 469—472 (1938)
186. EITEL, W.: Die Bedeutung der Elektronenmikroskopie für die mineralogische Forschung. — Fortschr. Min. etc., **23** (1939)
187. EITEL, W., MÜLLER, H. O., RADCZEWSKI, O. E.: Über mikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **20,** 165—180 (1939)
188. EITEL, W., SCHUSTERIUS, C.: Die Auswertung übermikroskopischer Bilder zur Bestimmung der Kornverteilung von Tonen. — Naturwiss. **28,** 300—303 (1940)
189. EITEL, W., GOTTHARDT, E.: Über die stereophotogrammetrische Dickenmessung kleinster Kristalle nach übermikroskopischen Aufnahmen. — Naturwiss. **28,** 367 (1940)
190. EITEL, W., RADCZEWSKI, O. E.: Zur Kennzeichnung des Tonminerals Montmorillonit im übermikroskopischen Bilde. — Naturwiss. **28,** 397—399 (1940)
191. EITEL, W., SCHUSTERIUS, C.: Die Bestimmung wirksamer Oberflächen von Tonteilchen mit dem Übermikroskop. — Chem. d. Erde **13,** 322—335 (1940)
192. EITEL, W.: Untersuchungen über das System $CaO—5\ CaO \cdot 3\ Al_2O_3—CaF_2$ und über die Stabilität des Tricalciumaluminats. — Zement **30,** 1—8 (1941)
193. EITEL, W.: NEURE Ergebnisse der Erforschung der Zemente. — Angew. Chem. **54,** 185 (1941)
194. EITEL, W.: Zemente für den Talsperrenbau. — Deutsche Wasserwirtschaft **22,** 313—321 (1942)
195. EITEL, W.: Elektronenmikroskopische Zementforschung. — Zement **31,** 489—495 (1942)
196. EITEL, W., RICHTER, H. (gekürzter Auszug aus vorstehender Arbeit), Thermochemische Untersuchungen der Bildung des Portlandzementklinkers. — Zement **31,** 505—512 (1942)

197. EITEL, W.: Das Elektronenmikroskop und seine Anwendung auf keramische Probleme. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **24,** 37—53 (1943)
198. ELSNER VON GRONOW, H., SCHWIETE, H. E.: Zur Bestimmung der Dehydratationswärme am Beispiele des Kaolins bei 450°. — Z. anorg. allgem. Chem. **216,** 109—112 (1933)
199. ELSNER VON GRONOW, H., SCHWIETE, H. E.: Der Wärmebedarf für das Brennen von Kalkstein. — Zement **24,** Nr. 13 und 18 (1935)
200. ELSNER VON GRONOW, H., SWIETE, H. E.: Die Berechnung des exothermen Effektes bei der Bildung von Portlandzement aus der Zusammensetzung des gebrannten Klinkers. — Zement **24,** Nr. 35 (1935)
201. HAEGERMANN, G., SCHWIETE, H. E.: Zemente für den Straßenbau. — „Straße" Jahrg. H. 4 (1936)
202. HOLZAPFEL, L.: Reaktionen von organischen Kieselsäureverbindungen. — Z. Elektrochem. **47,** 327—329 (1941)
203. HOLZAPFEL, L.: Organische Kieselsäureverbindungen. III. Mitt. Verseifung und Polymerisation von Kieselsäureestern in organischen Medien. — Kolloid-Z. **100,** 380—388 (1942)
204. HOLZAPFEL, L.: Organische Kieselsäureverbindungen, V. Mitteilung. Beeinflussung der Verfestigungsgeschwindigkeit der organischen Kieselgläser. — Glastechn. Ber. **21,** 13—14 (1943)
205. HOLZAPFEL, L.: Zur Frage der Bildung organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen. Arbeitsmedizin **21,** 79 (1943)
206. KÜHL, C., RUDOW, H., WEYL, W.: Verhalten der Sauerstoffspender im Glase beim Schmelz- und Läuterungsvorgang. — Glastechn. Ber. **16,** 37—51 (1938)
207. KORDES, E.: Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen II. — Z. anorg. allgem. Chem. **167,** 97—112 (1927)
208. KORDES, E.: Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen. — Z. anorg. allgem. Chem. **168,** 177—188 (1927)
209. KORDES, E.: Die eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen. V. Mitt.: Die Bestimmung von Molekularrgewichten aus der Lage des Eutektikums. — Z. anorg. allgem. Chem. **173,** 1—13 (1928)
210. LANGE, B.: Über den Polarisationszustand des Tyndallichtes von Kolloiden. — Z. phys. Chem. **132,** 1—26 (1928)
211. LANGE, B.: Depolarisation und Lichtabsorption kolloider Goldlösungen. — Z. phys. Chem. **132,** 27—46 (1928)
212. LANGE, B., EITEL, W.: Die Bestimmung der Depolarisation des Tyndallichtes als kolloidchemische und mineralogische Arbeitsmethode. — N. Jahrg. Min. etc., Beil. A, **57,** 541—562 (1927)
213. LANGE, B.: Über Messungen der Depolarisation an kolloiden Farb- und Trübgläsern. — Glastechn. Ber. **5,** 477—486 (1927—1928)
214. LANGE, B.: Über die Färbung und Entstehung der Goldrubin- und Saphiringläser. — Z. anorg. allgem. Chem. **181,** 203—224 (1929)
215. LANGE, B.: Ein neuer selbsttätiger Temperaturregler für elektrische Gleich- und Wechselstromöfen. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **11,** 62—70 (1930)
216. LANGE, B., EITEL, W.: Über eine Methode zur Untersuchung der Absorption mineralogisch-mikroskopischer Präparate mit Hilfe der Sperrschicht-Photozellen. — Min.-Petr. Mitt. **41,** 435—452 (1931)
217. LANGE, B.: Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes. — Phys. Z. **32,** 550—558 (1931)
218. LANGE, B.: Über die Gültigkeit des Lambert—Beerschen Gesetzes in Kolloiden. — Z. phys. Chem. **159,** 277—294 (1932)
219. LANGE, B., SCHUSTERIUS, C.: Die Lichtabsorption wäßriger Kaliumpermanganatlösungen. — Z. phys. Chem. *A* **159,** 295—302 (1932)
220. LANGE, B.: Anwendung der Halbleiter-Photozellen im glastechnischen Laboratorium. — Sprechsaal Keram.-Glas-Em. **65,** 255—266 (1932)
221. LANGE, B.: Über die Löslichkeit und Lichtabsorption des kolloiden Vanadin-Pentoxydes. — Kolloid-Z. **69,** 162—170 (1932)
222. LANGE, B.: Über ein neues lichtelektrisches Mikrophotometer mit synchronschreibende Registriereinrichtung. — Z. techn. Phys. **13,** 600—606 (1932)
223. LANGE, B.: Über die photometrische Anwendbarkeit der Halbleiter-Photozellen. — Z. Instrumentenkd. **53,** 344—349, 379—387 (1933)
224. MEYER, H.: Über die Verwendung von chromoxidhaltigem Aluminiumoxid beim Flammspritzen. — Ber. Dtsch. Keram. ges. **40,** 385 (1963)

225. Möttig, H., Weyl, W.: Das Verhalten glasbildender Oxyde unter hohen Sauerstoffdrukken. — Glastechn. Ber. **11,** 67—70 (1933)
226. Möhl, H., Lange, B.: Anwendung der Sedimentationsanalyse und der Depolarisationsmethode für die keramische Forschung. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **10,** 529—544 (1929)
227. Mulfinger, H. O., Meyer, H.: Über die physikalische und chemische Löslichkeit von Stickstoff in Glasschmelzen. — Glastechn. Ber. **36,** 347—356 (1963)
228. Nagai, S.: Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten. — Z. anorg. allgem. Chem. **206,** 177—195 (1932)
229. Nagai, S.: Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten II. — Z. anorg. allgem. Chem. **207,** 321—339 (1932)
230. Nagai, S.: Untersuchungen über die Hydrothernalsynthese von Calciumhydroaluminaten. — Z. anorg. allgem. Chem. **207,** 313—318 (1932)
231. Oel, H. J.: Viscosity of glass at low temperatures. — Physics and Chemistry of Glases **4,** 141—142 (1963)
232. Oel, H. J.: Das Sintern und die Eigenschaften von Pulvern. — Aus: Bericht über die II. Internationale pulvermetallurgische Tagung in Eisenach vom 1.—4. Juli 1961, Akademie-Verlag, Berlin 85—91. 1962
233. Padurov, N. N.: Ätzfiguren des Karborundes. — N. Jahrb. Min. Mh. A, 144 **1945—1948**
234. Padurov, N. N.: Zwillinge, Ätz- und Schlagfiguren des Quarzes. — Fiat-Report No. 1098 (1947).
235. Padurow, N. N.: Einige morphologische Besonderheiten der Quarzzwillinge. — N. Jahrb. Min. Mh. **1945—1948,** 106—114.
236. Padurow, N. N.: Streifung und Riefung der Prismenflächen der Quarzes. — N. Jahrb. Min. Mh. **1945—1948,** 151—160
237. Padurow, N. N.: Über Indizierung von Flächen und Kanten des Kristalls auf stereographischen Netz. — N. Jahrb. Min. Mh. **1949,** 163—172
238. Padurow, N. N.: Zweinetzmethoden in stereographischer Projektion. — N. Jahrb. Min. Mh. **1949,** 173—176
239. Padurow, N. N.: Wachstumserscheinungen am Siliciumkarbid. — N. Jahrb. Min. Mh. **A 1949.** 201—203
240. Padurow, N. N.: Vizinalen und Vizinaloiden. — N. Jahrb. Min. (A) **80,** 209—262 (1949)
241. Padurow, N. N.: Affine Gitterkonstanten. — Acta Cryst. **3,** 200—203 (1950)
242. Padurow, N. N.: Über die Strukturzelle von Chrysotilasbest. — Acta Cryst. **3,** 204 (1950)
243. Padurow, N. N.: Reziproke Gitter in affiner Form. — N. Jahrb. Min. Mh. **1952,** 161—165
244. Radczewski, O. E., Schwiete, H. E.: Grundsätzliches zur quantitativen Bestimmung der Zementklinkermineralien unter dem Polarisationsmikroskop. — Zement **27,** Nr.17—19. (1938)
245. Rosenhauer, K., Weidert, F.: Über die spektrale Absorption von Neodymgläsern. — Glastechn. Ber. **16,** 51—57 (1938)
246. Rosenthal, G.: Über die Plastizität von Tonen. — Ber. Dtsch. Keram. Ges. **40,** 544—554 (1963)
247. Salmoni, R., Schwiete, H. E.: Die Vorgänge beim Abbinden von Tonerdezement. — Zement **22,** Nr. 38. (1933)
248. Schusterius, C.: Über den elektrischen Wärmedurchschlag an keramischen Massen im Zusammenhang mit der Schichtdicke. — Elektrowärme **4,** H. 2. (1934)
249. Schusterius, C.: Über einige Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von Titan- und Zinndioxyd. — Z. Techn. Phys. **16,** 640—642 (1935)
250. Schwiete, H. E., Wagner, H.: Spezifische Wärme von Flaschengläsern. — Glastechn. Ber. **10,** 26—30 (1932)
251. Schwiete, H. E., Elsner von Gronow, H.: Die Reaktionen beim Abbinden von Portlandzement-Tonerdezementgemischen. — Tonind.-Ztg. **56,** Nr. 16 (1931)
252. Schwiete, H. E., Büssem, W.: Untersuchung an einer Ansatzzone im Drehofen. Ein Beitrag zum Alitproblem. — Tonid.-Ztg. **56,** Nr. 64 (1932)
253. Schwiete, H. E., Elsner von Gronow, H.: Der exotherme Effekt bei der Bildung von Portlandzementklinker aus Hochofenschlacke und Kalkstein. — Zement **21,** Nr. 35 (1932)
254. Schwiete, H. E.: Die Beeinflussung der Hydratation und der Wärmetönung beim Abbinden von gemahlenem Zementklinker durch Wasser und wäßrige Lösungen. — Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung **6,** 153—191 (1934)

255. SCHWIETE, H. E., ZUR STRASSEN, H.: Über die Bindung der Magnesia im Portlandzement. Zement **23,** Nr. 9 (1934)
256. SCHWIETE, H. E., HEY, E.: Über die Lösungswärmen des Calciumoxyds und des Calciumhydroxyds in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure. — Z. anorg. allgem. Chem. **217,** 396—399 (1934)
257. SCHWIETE, H. E., ZUR STRASSEN, H.: Über den Einfluß des Magnesiagehalts in Portlandzementklinker auf das Tetracalciumaluminatferrit. — Zement **23,** Nr. 36. (1934)
258. SCHWIETE, H. E., ELSNER VON GRONOW, H.: Die spezifische Wärme der Rohmehle. — Zement **24,** Nr. 13 und 18. (1935)
259. SCHWIETE, H. E., PRANSCHKE, A.: Zur Methodik der Bestimmung von Lösungswärmen in Säuren verschiedener Konzentrationen — Zement **24,** Nr. 38. (1935)
260. SCHWIETE, H. E.: Versuche zur Entwicklung von Straßenbauzementen. — Zement **25,** H. 46. (1936)
261. SCHWIETE, H. E., ZUR STRASSEN, H.: Über die Eigenschaften magnesiareicher Zemente. — Zement **25,** H. 49, 50 u. (1936)
262. SCHWIETE, H. E.: Klinkerkomponenten und ihre Untersuchung. — Tonind. Ztg. **61,** Nr. 28, 29, 30 u. 31. (1937)
263. SCHWIETE, H. E., BERCHEM, H.: Über die Prüfung auf Schwindung von Zementmörteln. — Zement **27,** 655—660 (1938)
264. SCHWIETE, H. E., ZUR STRASSEN, H.: Über die Schwindung und die Wasserabgabe von Zementen. — Zement **27,** 769—774, 778—791 (1938)
265. SCHWIETE, H. E., BERCHEM, H.: Über die Verbesserung des Schwindmeßverfahrens für Straßenbauzemente. — Zement **27,** 815—817 (1938)
266. SCHWIETE, H. E., BERCHEM, H.: Über den Einfluß von Kohlensäure auf die Schwindung von Zementmörteln. — Zement **27,** 559—560 (1938)
267. WEYL, W.: Über Reaktionen der Kohlensäure mit Silikaten unter hohen Drucken. — Glastechn. Ber. **9,** 641—660 (1931)
268. WEYL, W., EITEL, W.: Die Konstitution des Glases im Lichte der Solvatationstheorie. — Naturwiss. **20,** 310—326 (1932)
269. WEYL, W.: Über die Konstitution des Glases. I. Deutung der Glasanomalien auf Grund von Dissoziations- und Solvatationsvorgängen. — Glastechn. Ber. **10,** 541—556 (1932)
270. WEYL, W., THÜMEN, E.: Über die Konstitution des Glases, II. Theoretische Grundlagen der Glasfärbungen. — Glastechn. Ber. **11,** 113—120 (1933)
271. WEYL, W., KREIDL, E.: Nachweis von Solvatationsvorgängen auf optischem Wege. — Naturwiss. **21,** 478 (1933)
272. WEYL, W., THÜMEN, E.: Konstitution und Farbe der Chromgläser. — Sprechsaal Keram.-Glas-Em. **66,** 197—199 (1933)
273. WEYL, W.: Optische Untersuchung über die Konstitution von Lösungen und Gläsern. — Z. Ver. dtsch. Chem., Beih. Jahrg. Nr. 18. **1935**
274. WEYL, W.: Ein Beitrag zur Fluoreszenz der Gläser. — Sprechsaal Keram. -Glas.-Em. **70,** 578—582 (1937)

AZ OSZTÁLY HIREI

Az Osztályvezetőség 1967. október 24-én ülést tartott, amelynek keretében értékelte az 1965. évben kiadott könyveket. A kéziratok lektori véleményei, továbbá a művekkel kapcsolatosan megjelent bel- és külföldi recenziók figyelembevételével az OV az Osztály területén megjelent 13 műből 9-et kiválónak minősített és egy olyant sem talált, amelynek megjelentetése kifogásolható lett volna.

Az Osztályvezetőség véleményezte továbbá az újjáalakuló TMB Szervetlen Kémiai és Szerves Kémiai Szakbizottságoknak a TMB által javasolt tagnévsorát, majd folyó ügyeket tárgyalt.

*

A Radiokémiai Bizottság 1967. október 13-án és 14-én Mátrafüreden ankétot tartott „Lágy β-sugárzó izotópok méréstechnikája, különös tekintettel a hazai izotópok alkalmazására" címmel. Az ankéton az alábbi előadások hangzottak el:

MLINKÓ SÁNDOR (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): Lágy β-sugárzó izotópok analízise gázfázisban,

SZARVAS TIBOR (Az MTA Izotóp Intézete): A lágy β-sugárzó izotópok analízise folyadék-szcintillációval,

KOCSÁR LÁSZLÓ (Országos Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet): Biológiai eredetű anyagok és anyagcseretermékek izotóp analízise.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1967. október 23-i ülésén megvitatásra került a Bizottság 1967/68. évi programtervezete. Az ülésen ZIMMER KÁROLY a debreceni XIV. Colloquium Spectroscopium Internationale-ról, KÜTTEL DEZSŐ a III. Dunántúli Analitikai Konferenciáról, BECK MIHÁLY az IUPAC XXIV. Konferenciájáról (Prága) és PUNGOR ERNŐ levelező tag a veszprémi II. Nemzetközi Oszcillometriai Szimpóziumról számolt be.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1967. október 24-i előadóülésén az alábbi előadások hangzottak el:

FARKAS ISTVÁN, BOGNÁR REZSŐ akadémikus, F. SZABÓ ILONA és MENYHÁRT MÁRTA (KLTE Szerves Kémiai Tanszék): Újabb eredmények az α-halogénéterek szénhidrátkémiában való alkalmazásával kapcsolatban,

DOLESCHALL GÁBOR és LEMPERT KÁROLY (BME Szerves Kémiai Tanszék): Ureidobenzoil-antranilsavak dehidratálása.

*

A Vegyipari Műveleti Munkabizottság 1967. október 6-án és 7-én Balatonalmádiban tartott ülésszakán a következő előadások hangzottak el:

MAGYAR MIKLÓS (Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet): Sokkomponensű rendszerek reaktorainak méretezése,

SZABÓ ZOLTÁN (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Elektrokinetikus jelenségek az ülepítés, szűrés és centrifugálás műveleteiben,

BALLA BÉLA (Az MTA Izotóp Intézete): Keverékek homogenitásának vizsgálata radióizotopokkal.

*

A Katalízis Munkabizottság 1967. október 9-10-én Balatonalmádiban tartott ülésszakán elhangzott előadások:

J. H. DE BOER (Chemical Engineering Technological University, Delft, Hollandia): Surface mobility and catalysis,

MARKÓ LÁSZLÓ (Az MTA Petrolkémiai Kutató Csoportja): Kobalt-organikus hidrogénaktiváló katalizátorok mérgezése,

DOBIS OTTÓ (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): Folyadékfázisú kalitka-effektus,

FEJES PÁL (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete): Digitális számológépek felhasználása kinetikai feladatok megoldására.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság 1967. október 11-12-én Balatonalmádiban tartott ülésszakán elhangzott előadások:

CZUPPON ALFRÉD (Az MTA Szerkezeti-Kémiai Kutató Laboratóriuma): Polimerek konfigurációjának meghatározása matrix-számítás alapján,

GARZÓ TAMÁSNÉ és SZÉKELY TAMÁS (Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja): Pirolízis-gázkromatográfia felhasználása polimerek jellemzésére,

PAZONYI TAMÁS (Műanyagipari Kutató Intézet): Polimerek mechanokémiai degradációjának vizsgálata.

*

A Petrolkémiai Munkabizottság és a Magyar Kémikusok Egyesülete Ásványolaj és Petrolkémiai Szakosztálya 1967. október 20-i együttes ülésén KOVÁTS GÁBOR (Vegyipari Tervező Vállalat): „Korszerű műkaucsuk-gyártás" címmel tartott előadást.

*

Az Aktivációs Analitikai Munkabizottság 1967. október 16 és 18-a között „Radiokémiai elválasztások" c. kollokviumot rendezett Mátrafüreden, amelyen az alábbi előadásokra került sor:

SZABÓ ELEK (Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete, a továbbiakban: KFKI): Radiokémiai elválasztások az aktivációs analízisben,

ÖRDÖGH MÁRIA (KFKI): Biológiai anyagok vizsgálatával kapcsolatos kémiai problémák,

ZÖLD ERNŐ és KISS LÁSZLÓ (BME Kémiai Technológiai Tanszék): Nyomelemek dúsítása aszkorbinsavas közegben,

CSAJKA MÁRIA (KFKI): Izotópcsere alkalmazása az aktivációs analízisben,

BAKOS LÁSZLÓ (KFKI): Oldószeres extrakció,

ELEK ANTAL, BOGÁNCS JÁNOS és CSŐKE ANTAL (KFKI): Egy új extraháló készülék ismertetése,

RAUSCH HENRIK, és SALAMON ANDRÁS (Távközlési Kutató Intézet): Szelén és tellúr nyomszennyezők aktivációs analítikai meghatározása galliumban, arzénben, valamint gallium-arzenidben,

POLGÁR ERZSÉBET és KURCZNÉ CSIKY ILDIKÓ (Országos Közegészségügyi Intézet) Fallout és iszapminták radioaktív stroncium tartalmának meghatározása,

MISKEI MIHÁLY (Fémipari Kutató Intézet): Ioncserés elválasztások az aktivációs analízisben,

LENGYEL TAMÁS és TÖRKŐ JÁNOS (Az MTA Izotóp Intézete): Ródiumnyomok elkülönítése palládiumtól,

ERDEYNÉ SCHNEER ANNA (Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja): Papírkromatográfia felhasználása az aktivációs analízisben,

NAGY G. ÁGNES (KFKI): Papírelektroforézis alkalmazása hordozómentes ^{131}I sugárhatás-kémiai vizsgálatoknál,

ZSINKA LÁSZLÓ és SZIRTES LÁSZLÓ (Az MTA Izotóp Intézete): Párhuzamos magreakciók termékeinek elválasztása szintetikus szervetlen ioncserélőkkel,

BRAUN TIBOR és LADÁNYI LÁSZLÓ (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék): Kiszorításos szubsztöchiometriás elválasztások,

MILLER JÁNOS és TÓTH GÉZA (Az MTA Izotóp Intézete): Nyommennyiségek nemesfém-felületeken végbemenő adszorpciójának néhány alkalmazása,

BEDROSSIÁN PÉTER, TÓTH GÉZA és ZSINKA LÁSZLÓ (Az MTA Izotóp Intézete): ^{131}Xe leányelem elválasztása ^{131}I-tól.

A kollokvium résztvevői október 17-én ERDEY LÁSZLÓ akadémikus vezetésével munkaértekezletet tartottak, melyen a továbbképzés, a kutatómunka koordinálása, a dokumentáció és a kollokvium anyagának publikálása kérdéseit vitatták meg és javaslatot hoztak a következő kollokvium tárgyára.

*

A Szilikátkémiai Munkabizottság 1967. október 30-án tartott ülésén a hazai szilikátkémiai alapkutatás felmérését vitatta meg MOSER MIKLÓS beszámolója alapján.

*

Helyreigazítás

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1967. május 19—20-i ülésszakának programjába LÓRÁNT IVÁN: A bőr- és műbőripar kolloidkémiai problémáiról c. előadása a 28. kötet 3. számának 378. oldalán olvasható ismertetésbe helytelenül került, miután az előadó tervezett előadását lemondotta.

*

PROF. J. H. DE BOER, a Delfti Egyetem (Chemical Engineering Technological University) tanára, a Holland Atomenergia Bizottság elnöke, 1967. október 8 és 13-a között az Osztály vendégeként hazánkban tartózkodott. Felkereste az MTA Izotóp Intézetét, az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét és részt vett a Katalizis Munkabizottság október 9-10-i ülésszakán (Balatonalmádiban), ahol előadást tartott. Október 11-én az Izotóp Intézet munkatársait tájékoztatta a Holland Atomenergia Bizottság munkájáról.

*

O. A. REUTOV akadémikus, a moszkvai Állami Lomonoszov Egyetem tanára 1967. október 16-a és 25-e között tartózkodott Magyarországon az Osztály vendégeként. Meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét, az MTA Izotóp Intézetét, az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportját, az ELTE Szerves Kémiai Tanszékét, valamint több más egyetemi tanszéket. Október 19-én a Központi Kémiai Kutató Intézetben „On the mechanism of electrophilic substitution of saturated carbon" c. előadást tartott.

*

SCHAY GÉZA akadémikus 1967. október 2-a és 7-e között a Bolgár Tudományos Akadémia által rendezett Heterogén Katalízis Szimpóziumon (Szófia) vett részt és „Untersuchungen über die Rolle von Diffusionsvorgängen in der Kinetik heterogen-katalytischer Gasreaktionen" címmel plenáris előadást tartott.

*

BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus, a Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina tagja, részt vett az akadémia október 19-e és 22-e között tartott közgyűlésén (Halle a. d. Saale).

*

V. I. JAKERSZON és E. A. MISZTRJUKOV, a SZUTA Szerves Kémiai Intézetének tud. főmunkatársai 1967. szeptemberében 4 hetet töltöttek Magyarországon. Tanulmányútjuk során az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében a katalizátorok felületének tanulmányozására alkalmazott gázkromatográfiai módszerekkel foglalkoztak.

*

H. SCHMIDT laboratóriumvezető (Institut für angewandte Isotopenforschung, Berlin-Buch) 1967. szeptemberében 1 hetet töltött az MTA Izotóp Intézetében, ahol a speciális radionukleidok tanulmányozására alkalmas újabb módszerekkel ismerkedett.

*

V. N. JEMELJANOV tud. munkatárs (SZUTA Elementoorganikus Vegyületek Inté-

zete) 1967. októberében 4 hetes tanulmányúton volt Magyarországon. Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportjánál a szovjet és a magyar akadémiák közötti megegyezésnek, valamint a két intézmény közötti kétoldalú munkatervnek megfelelően sziloxán oligomerek és polimerek molekulasúlyát határozta meg gőznyomás-ozmométeres módszerrel és azok termikus stabilitása vonalán végzett kísérleteket. Meglátogatta az MTA Kémiai Szerkezeti Kutató Laboratóriumát és a BME Szervetlen Kémiai Tanszékét is.

*

M. M. SINIARSKA-KAPUSCINSKA tud. munkatárs (A Lengyel Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézete) 1967. november elején 1 hetes tanulmányúton volt Magyarországon. Meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét és a Műanyagipari Kutató Intézetet, ahol a polimerek degradációs folyamatának vonalán folyó kutatásokat tanulmányozta.

*

LADIK JÁNOS tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. augusztus 28. és szeptember 2. között Csehszlovákiában járt, ahol a Csehszlovák Tud. Akadémia Fizikai Kémiai Intézetével folyó kooperációs témával (Bonyolult heterociklikus és biológiailag aktív molekulák elektronszerkezetének vizsgálata kvantumkémiai módszerekkel c. egyezményes téma) kapcsolatban folytatott megbeszéléseket.

*

FÖLDIÁK GÁBOR igazgatóhelyettes (Az MTA Izotóp Intézete) 1967. szeptember 25. és 28. között az angol Magenergia Társaság (The British Nuclear Energy Society) által rendezett, az ionizáló sugárzás kémiai- és rokonipari alkalmazásával foglalkozó szimpóziumon vett részt Londonban.

*

ARGAY GYULA tud. munkatárs (az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. szeptember hóban a Német Tudományos Akadémia által rendezett, OD-módszerekről tartott nyári iskolán vett részt, Johanngeorgenstadtban (NDK).

*

DOBOS SÁNDOR tud. munkatárs (Az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoportja) 1967. szeptemberében 3 hetes tanulmányúton járt Berlinben és Jénában, ahol a szervetlen kémiai szerkezetkutatás spektroszkópiai módszereit, ezen belül az infra- és Raman-spektroszkópiában alkalmazott mérési technikát tanulmányozta.

*

GUCZI LÁSZLÓ tud. csoportvezető (Az MTA Izotóp Intézete) 1967. szeptember 25 és október 5 között a SZUTA Katalízis Intézetében (Novoszibirszk) járt tanulmányúton, ahol a szénhidrogének tricium-cseréjével kapcsolatos kutatásokkal ismerkedett.

*

HARASZTY ELEMÉRNÉ tud. munkatárs (BME Szerves Kémiai Tanszék) 1967. októberében 3 hetet töltött Lengyelországban, ahol a Lengyel Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Intézetében és más hasonló profilú egyetemi tanszékeken folyó kutatásokat tanulmányozta.

*

NESZMÉLYI ANDRÁS tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967. október 22. és 29. között a Lipcsében tartott nemzetközi konferencián (5. Arbeitstagung über stabile Isotope) vett részt és tartott előadást.

*

BLICKLE TIBOR, a kémiai tudományok kandidátusa, igazgatóhelyettes (Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete), 1967. október 3-án védte meg a „Néhány anyagátadási folyamat fluidizációs megvalósításának elméleti és kísérleti tanulmányozása" c. doktori értekezését. Az értekezés opponense BENEDEK PÁL, DÉRI MÁRTA és VAJTA LÁSZLÓ volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy BLICKLE TIBOR a műszaki kémia eljárástani

fejezetéhez tartozó fluidizációs eljárást komplex módon, következetesen és kimerítően vizsgálta, lényeges új tudományos eredményeket ért el, s egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

KISS ISTVÁN, a kémiai tudományok kandidátusa, főosztályvezető (Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézete), 1967. november 13-án védte meg a „Gőznyomás izotópeffektusok vizsgálata" c. doktori értekezését, amelynek opponense GÁL DEZSŐ, IMRE LAJOS és LENGYEL TAMÁS volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy az értekezés legfőbb tudományos értéke a gőznyomás izotópeffektusok összefüggéseinek tisztázása. Megállapítást nyert, hogy a relatív illékonyság nemcsak a molekulasúly, hanem a kötéstípusok függvénye is. A Bíráló Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

BRAUN TIBOR egyet. adjunktus (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) 1967. szeptember 27-én védte meg a „Radiometriás végpontjelzés néhány új lehetőségéről" c. kandidátusi értekezését, amelyet BECK MIHÁLY és STRAUB GYULA opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy az értekezés értékes hozzájárulás a radiometrikus analitikai eljárás továbbfejlesztéséhez és a végpontjelzés elvi lehetőségeit kibővíti. A Bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

RUFF IMRE egyet. tanársegéd (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) 1967. október 10-én védte meg az „Oldatokban lejátszódó elektronátmeneti reakciók elmélete" c. kandidátusi értekezését, amelyet KAPUI EDE és TÖRÖK FERENC opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy RUFF IMRE az elektrokémiai folyamatokat új szemlélet alapján tárgyalja, amelynek lényege a vizes oldatokban levő reagensek sávmodellje, s egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BAKOS MIKLÓS főtechnológus (Vegyipari Tröszt) 1967. október 16-án védte meg a „Kontakt-katalitikus hidrogénező reaktorok vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense LÁSZLÓ ANTAL és PALLAI IVÁN volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy BAKOS MIKLÓS a kontakt-katalítikus hidrogénező reaktorok területén lényeges új eredményeket ért el, amelyek lehetővé teszik a kvázi-adiabatikus állapotban mért hőmérsékleteloszlásból az egyértelműen lejátszódó reakciókra a koncentráció, illetve a konverzió-eloszlás meghatározását. A Bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KUSZMANN JÁNOS tud. munkatárs (Gyógyszerkutató Intézet) 1967. október 17-én védte meg „A 2'-dezoxi-2'-klór-adenozidok szintézise" c. kandidátusi értekezését, amelyet NÁNÁSSY PÁL és SOMOGYI LÁSZLÓ opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy KUSZMANN JÁNOS olyan dezoxi-nukleozid szintézisét dolgozta ki, amelynek hidroxilcsoportjai a természetes nukleozidokkal megegyező térállásúak, továbbá általános érvényű szintézishez jutott a 2-dezoxi-cukrok előállítására. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KAJTÁR MÁRTON egyet. adjunktus (ELTE Szerves Kémiai Tanszék) 1967. október 17-én védte meg „Sztereoizomer γ-poliglutaminsavak és glutaminsav-γ-oligopeptidek szintézise" c. kandidátusi értekezését, amelyet FEHÉR ÖDÖN és OCSKAY GYÖRGY opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy KAJTÁR MÁRTON a biológiai szempontból is jelentős sztereoizomer γ-poliglutaminsavak előállítására — a termelés tekintetében is racionális — szintézist dolgozott ki, s eredményeivel jelentős mértékben járult hozzá a

hazai peptid-kémiai kutatások nemzetközi tekintélyének növeléséhez. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

FARKAS JÓZSEF tud. főmunkatárs (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet) 1967. október 18-án védte meg a „*Bacillus cereus* spórák sugárkárosodásának és a spórarezisztencia néhány csökkentési lehetőségének vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense: VAS KÁROLY levelező tag és NYESTE LÁSZLÓ volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy FARKAS JÓZSEF új jelenségeket ismert fel, amelyek alapján javaslatot tett a baktériumspórák sugárérzékenyítésére. Kísérleti munkája megvetette egy új, gyors „frakcionált" élelmiszer tartósítási módszer alapját. A bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BAJUSZ SÁNDOR tud. főmunkatárs (Gyógyszerkutató Intézet) 1967. október 24-én védte meg „A kortikopropin fragmensek szintézise" c. kandidátusi értekezését, amelyet KOVÁCS KÁLMÁN és MÉSZÁROS MIOMIR opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy BAJUSZ SÁNDOR az adrenokortikotropinhormon teljes hormonaktivitását hordozó egyik polipeptid-fragmens szintézisével a hazai peptidkémiai kutatás új nagy sikerét érte el, és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BARTHA LÁSZLÓ tud. munkatárs (Az MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézete) 1967. október 31-én védte meg „Kis koncentrációjú szennyezők mozgásának és eloszlásának vizsgálata fémekben izotóp indikációs módszerrel" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense BÁNYAI Éva és SZABÓ ELEK volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy BARTHA LÁSZLÓ ezüst-szennyezést tartalmazó ón-ezüst ötvözetet választott modellanyagként a polikristályok fémes nyomszennyezőinek szilárd fázisban lezajló diffúziója törvényszerűségeinek vizsgálatára, és különösen értékes felismerésnek találta, hogy kedvező sebességi viszonyok esetén a diffúziós mérőgörbékből mind a rácsdiffúzióállandó, mind a szemcsehatár-diffúzióállandó meghatározható. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

GYÖRE JÁNOS vegyészmérnök (Belügyminisztérium) 1967. október 31-én védte meg a „Zselatin száraz melegítése során végbemenő kémiai folyamatok vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, amelyet BAYER JENŐ és GÖRÖG JENŐ opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy az értekezés jelentős mértékben előbbre vitte a zselatin hőbomlásával kapcsolatos kémiai átalakulások megismerését és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA tud. munkatárs (ELTE Fizikai Kémiai Tanszék) 1967. november 8-án védte meg a „Tricium és ^{14}C-izotóp mérése folyadék-szcintillátoros mérőberendezésben" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense IMRE LAJOS, MLINKÓ SÁNDOR és VERESS ÁRPÁD volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy FODORNÉ szisztematikusan vizsgálta új egycsatornás folyadék-szcintillációs műszerek alkalmazhatóságának feltételeit és a foszforeszcencia-sugárzás tanulmányozásával hozzájárult a szcintilláció-mechanizmust érintő néhány alapkérdés behatóbb megismeréséhez. A Bizottság szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓK

A kőolajipar és tudomány fejlődése a Mexikóban tartott 7. Petróleum Világkongresszus tükrében

(A Petróleum Világkongresszusok Magyar Nemzeti Bizottságának beszámolója)

FREUND MIHÁLY
akadémikus

(Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Budapest—Veszprém)

A rendezőség mintaszerű pontossággal bonyolította le a 42 szimpózium, 16 plenáris összefoglaló és 64 aktuális beszámoló keretébe tartozó összesen 379 előadást, a kapcsolatos vitákat és a szövegek előzetes kinyomatását.

Kifejezésre jutott a Kongresszus fő célja, hogy kidomborítsa a kőolaj és földgázipar terén a tudományos kutatás nagy jelentőségét, ami elvitathatatlan az iparban, a közlekedésben, a mezőgazdaságban, a honvédelemben, a kereskedelemben, a mindennapi élet összes vonatkozásaiban.

A kőolajipar fejlődésének tényezői

Az elmúlt évek folyamán számos problémát kellett megoldani a kőolaj feltárásával, termelésével, szállításával, feldolgozásával, alkalmazásával összefüggésben, amit csupán a sok irányban folytatott kutatómunka tett lehetővé.

Ha a fejlődésnek csupán főbb vonalait követjük, kitűnik, hogy a frankfurti kongresszus óta eltelt négy év alatt a kőolaj-földgáz fogyasztás rohamosan emelkedett és ma a világ energiaszükségletének az 50%-át fedezi. De a jövőben, addig is, amíg az atomenergia belépésére számítani lehet, a 2/3 részét kell majd 20 évig ellátnia.

Ehhez — új termelő-mezők felkutatása végett — a geofizikai és feltárási módszerek jelentős fejlesztésére volt és lesz szükség. Különösen a tengeralatti mélyfúrás és termelés ért el váratlan eredményeket pl. az Északi Tengerben, de a világ más partmenti tengersávjain is. Ma a világ kőolajtermelésének kb. 25%-a már tengeralatti kutakból ered, de ez a közel jövőben 50%-ra nő. A technikusok a felmerülő számos probléma megoldásán dolgoznak, hogy 300 m tengermélységben is lehessen kőolajkutakat telepíteni.

A másodlagos kőolajtermelési módszerekre is nagy szerep vár, mivel jelenleg az olajmezők földrétegeiben levő olaj 65%-a elvész, a kőzetrétegekben marad. Sokat jelent majd, ha gőzbefúvatásos és egyéb módszerekkel ezt a hányadot 50%-ra szorítják le, esetleg a kutak előzetes kezelésével, mint ahogy azt már több helyen bevezették.

Ami az új területeket illeti, 1966-ban $55 \cdot 10^9$ m^3 olajtartó réteget fedeztek fel, de ez csak a következő évek szükségletét fedezi. Fel kell említeni az olajpala és az olajos homok lelőhelyeket, amelyek hatszor annyit jelentenek, mint a világ egész földalatti olajkészlete. A feltárás megkezdődött Athabasca-ban (Canada), ahol évente most már $2{,}5 \cdot 10^6$ t palaolajat termelnek.

A kőolaj termékeinek szállítására szolgáló csővezetékhálózat nagy mértékben tágult mindenhol. De meg kell említeni a szinte forradalmi fejlődést a tankhajók méretében: a ma közlekedő legnagyobb hajó már 210 000 tonnás, de a jövő évre 300 000 tonnás tankhajó is épül. Ez a méretnövelés számos technikai, gazdasági és olajtermelési problémát vet fel.

A kőolaj feldolgozás területén is nagy változások mutatkoznak, mind nagyobb méretű új kemencéket és egyéb készülékegységeket alkalmaznak, a műveleteket összevonják, a tar-

tózkodási időket csökkentik, számítógépes automatikát használnak, hogy a költségtényezőket és a hozadékokat javítsák.

A teret nyerő eljárások közül ki kell emelni a hidrogénezést, amelyet a legtöbb finomítóban már bevezettek az olajok raffinálására, a motorhajtó anyagok kénmentesítésére. Az utóbbi költséges műveletet a nagyvárosok levegőjének a növekvő gépkocsiforgalom okozta elszennyeződése tette szükségessé.

Jellemző az ipar fejlődési irányzatára a petrolkémia térhódítása, amely az USA-ban 50 éves, Európában, Japánban pedig a második világháború után kezdett kibontakozni. Egyre újabb és újabb, állandóan növekvő teljesítményű üzemegységek épülnek az összes ipari országokban és a petrolkémia a termékek sokrétű felhasználása folytán már a mai élet lényeges tartozékát képezi. Az energiaellátás terén a kőolajnak és földgáznak van döntő szerepe, szerves kémiai termékeik pedig számtalan formában terjednek a mindennapi igények és szükségletek kielégítésére. Tisztítószereket, gyógyszereket, szintetikus kaucsukot, műszálakat, műanyagokat, festékeket stb. gyártanak, az építőipar is mind többféle terméket vesz igénybe. Azelőtt bőségesen állott rendelkezésre kőolaj nyersanyag ez iparágak számára, ma már azonban több helyen gondot okoz a jövő szükségleteinek kielégítése.

A kőolaj-földgáz nyersanyag sokféle felhasználási lehetőségére utalnak azok a kísérletek, amelyek paraffinos kőolajtermékekből fehérjék mikrobiológiai előállítását célozzák. Frankfurtban még csak kísérletekről számoltak be, de a mexikói kongresszuson tartott előadások már fehérje-próbaüzemeket ismertettek, amelyeknek termékei állatok etetésére jól beváltak. Sokan az emberiség élelmiszerellátási problémáinak a megoldását látják ennek az eljárásnak a jövőjében.

Az energiaellátás perspektíváinak a szempontjából pedig fontosak az ún. tüzelőanyag cellákkal végzett kísérletek. Ezek a benzinnel vagy gázolajjal fűtött elemek a kémiai energiát közvetlenül villamos energiává alakítják át. Ennek az új útnak a fejlődése beláthatatlan következményekkel járhat.

Végül a kongresszuson is kitűnt az elektronikus számológépek fontos szerepe a kőolajipar minden ágában. Ez a módszer a szeizmikus geofizikai mérések kiértékelésétől a feldolgozó üzemek berendezéseinek automatikus szabályozásáig, mindenhol rohamosan terjed. A messzemenő automatizálás megváltoztatta a finomító üzemek képét: pl. egy hagyományos üzem 225 személy munkáját igényelte, automatizálás után pedig csak 125 személyre volt szükség. Az automatizált tankhajó is fele személyzetet igényel. Ámbár a beruházás nagyobb, az üzemelési költségek lényegesen csökkennek, és a munkakörülmények javulnak.

Petrolkémia

A kőolajipar fejlődésének sokféle tényezőjét és általános eredményeit nem elég felvázolni ahhoz, hogy a 7. Petróleum Világkongresszus munkáját ismertessük. A részletekre rátérve megemlítendő, hogy csupán a petrolkémiával kapcsolatban mintegy 80 előadás hangzott el, tehát az egész tudományos anyag tekintélyes hányada. És éppen ez a tárgykör az, ami bennünket hazai szempontból talán a legjobban érdekel.

Jellemző a petrolkémiára, ill. a petrolkémiai iparra, hogy az eredetileg több lépéses bonyolult eljárásokat gyors ütemben mind egyszerűbb és olcsóbb módszerek helyettesítik és a régiek elavulnak, ami nem csekély gondot jelent az új létesítmények felelősei számára. Talán *az oxidációs eljárások* vezetnek a gyártási módszerek egyszerűsítése terén.

Így pl. bórkatalizátor jelenlétében a hozadék lényeges megjavításával lehet ciklohexánból egy fokozatban oxidálási reakcióval ciklohexanont, a műszálak egyik főalapanyagát előállítani, a régi háromlépcsős módszer helyett, amely a benzol—fenol—ciklohexanol—ciklohexanon úton vezetett. Normálbutánból pedig egyszerű oxidációs eljárással sikerült ecetsavat gyártani. A szénhidrogének oxidációjánál keletkező hidroperoxid univerzális katalizátornak bizonyult, amellyel propilénből közvetlenül propilén-oxid, vagy m-di-izopropil-benzolból rezorcin és aceton nyerhető; utóbbi az ismert „kumol—fenol eljárás"-sal analóg.

Egy japán eljárás nafténes benzinek oxidálásával hangyasavat, ecetsavat és propionsavat, továbbá borostyánkősavat nyer. Az ozonolízis pedig dikarbonsav-, hidroxi- és aminosav készítmények, oximok stb. előállítására alkalmas.

Vizsgálták továbbá a szabadgyök-láncreakciók mechanizmusát és kinetikáját a folyékony szénhidrogének oxidálásánál, valamint a közbenső termékeket a legkorszerűbb műszeres analitikával. Ezek a tanulmányok az oxidációs folyamatok szabályozását, irányítását tűzték ki célul.

A petrolkémia másik alapvetően fontos területe *az olefinek előállítása* a kőolajtermékek pirolízise, ill. dehidrogénezése útján. Kitűnt, hogy az acetilén, a fokozódó árkülönbség folytán, mindjobban háttérbe szorul az olefin nyersanyaggal szemben. Számos előadás foglalkozott az etilén gyártásával és feldolgozásával, a melléktermékek értékesítésével.

A Badische Anilin- und Soda-Fabrik oxigénnel táplált alámerített lánggal működő berendezése benzin helyett maradványolajok pirolizálására is alkalmas. Egy másik eljárás szerint a benzin nyersanyagot gőz helyett 1 : 3 arányban hidrogénnel keverve a pirolízis 950° C-on 30—50% etilént eredményez, kevesebb melléktermékkel. A legújabb technológia: a plazmasugár-reakció pedig 1500 K°-on, 10^{-5}-sec. tartózkodási idő alatt képes a szénhidrogének pirolizálására és nagy teljesítőképessége folytán állítólag gazdaságos.

Az etilléngyártás melléktermékei közül a propilén értékesítésének a kérdése szerepel a legtöbbet. A propilén katalitikus diszproporcionálásával etilént és butilént lehet előállítani, a butilén dehidrogénezése pedig a butadién hozadékot növeli. A butiléneket egyébként adiabatikus oxidálással is sikerült dehidrogénezni. A tiszta butadién kinyerésére az acetonitrillel végzett extraktív desztilláció vált be a legjobban, ami a műkaucsuk gyártásánál fontos. A propilén további értékesítési lehetőségei között felemlítendő a propilén-oxid, valamint a hexilén- és nonilén oligomerek előállítása és petrolkémiai feldolgozása.

Szorosan kapcsolódnak *a polimerizációs folyamatok* kérdései, mert a petrolkémia fejlődése a műanyagok és gyanták, a szintetikus elasztomerek és műszálak gyártásával függ össze. Az olefineken kívül más monomerek, mint pl. a butadién, az izoprén előállítása került előtérbe, amelyek gyártására új módszerek merültek fel. Allil-nikkel-halid katalizátorokat használnak a dimerizálásra és nikkel-komplexeket az olefinek sztereospecifikus polimerizálására. A propilén dimerek közül a 4-metilamilén-1 tett szert jelentőségre, amelyből az új típusú „TPX" gyantákat állítják elő, a 2-metilamilén-1-ből pedig izomerizálással és pirolízissel izoprént nyernek a műkaucsukféleségek alapanyagául.

Az *aromás szénhidrogének* fontossága sem csökkent a petrolkémiai továbbfeldolgozás szempontjából, sőt a szükséglet állandóan nő, úgyhogy a hiányt a reformált, illetve pirolizált benzinből nyerhető aromásokkal pótolják. Az alkilaromás szénhidrogének katalitikus dezalkilezésénél viszont újabban gőzt használnak. Ilyen módon az USA-ban feldolgozott benzol 80%-a, Európában pedig 33%-a kőolajtermékekből származik.

Gőzfázisú oxidációval a toluolból közvetlenül kaprolaktámot (a „Perlon" alapanyagát), a durolból pedig piromellitsavdianhidridet állítanak elő. Ez megint az egyszerű utat jelentő oxidációs reakciók példája.

Ftálsavanhidrid gyártására lebegtető eljárással naftalint vagy o-xilolt oxidálnak. Benzolból kiindulva fumársav- és maleinsavanhidridet gyártanak, a benzol hidrogénezése pedig ciklohexánt eredményez a Nylon-gyártás alapanyagául. Érdekes az 1,3,5-trimetil-adamantán előállítása acenafténből hidrogénezéssel és ezt követő katalitikus izomerizálással. Ez az adamantánszármazék a leghőállóbb szénhidrogének csoportjába tartozik. Az előadások természetesen nem szóltak az aromás szénhidrogének régóta ismert ipari felhasználásáról, kémiájáról.

A *szintézisgázzal*, fontosságának megfelelően sokat foglalkoztak a Kongresszuson, hiszen ez a metanol-, az ammóniagyártás stb. petrolkémiai alapanyaga, amelyet földgáz-, vagy kőolajtermékek bontásával állítanak elő. A tárgyalt számos eljárás azonban végeredményben közismert. Egyedül a tiszta hidrogén előállítására, de nagyüzemi célokra is szolgáló Engelhard-

eljárást kell megemlíteni, amely vékony palládiumfém-membránok használatán alapszik. A hidrogéntartalmú gázokból megfelelő nyomáskülönbség esetén csupán a hidrogén diffundál át a palládiummembránon, és így eddig nem ismert tisztaságú termék állítható elő.

Magyar részről MARKÓ LÁSZLÓ és FREUND MIHÁLY (MÁFKI) előadása hangzott el, amely oktilalkohol előállítását ismertette szintézisgázból és krakkbenzinből az egylépcsős oxoszintézis útján.

A Mexikói Petróleum Intézet

A mexikói kőolajipar több, mint 65 éves múltra tekinthet vissza, 28 éve államosították a „Petróleos Mexicanos" nagyvállalat keretében. Jelenleg 21 millió t nyersolajat termelnek és 19 millió tonnát dolgoznak fel a legkorszerűbb berendezésű finomítókban. A petrolkémiai ipar is fejlett. Két, egyenként évi 180 000 t teljesítményű etilléngyárat, egy 50 000 t kapacitású poliétilén üzemet építenek többek között. A földgáztermelés pedig évi 14 milliárd m^3-re rúg.

Ilyen fejlődés mellett a mexikói kormány indokoltnak látta az 1966. évben üzembe helyezett „Instituto Mexicano del Petróleo" létesítését. Ez állami intézmény, amely önálló vállalatként működik, kinevezett igazgatóságának elnöke a „Petróleos Mexicanos" vezérigazgatója. Nemcsak kutatási, hanem egyben tervezői és oktatási tevékenységet is fejt ki. Irodái, rajztermei, laboratóriumai, kísérleti csarnokai, raktárai, műhelyei kb. 20 000 m^2 beépített területet vesznek igénybe.

Szervezete az adminisztratív igazgatóságon kívül a következő osztályokat öleli fel:

1. Feltárás-kutatás technológiai osztály, amelynek körébe az összes geológiai tudományágak és a geofizikai vizsgáló módszerek tartoznak, a fúrólyukak felmérésével együtt.

2. A termelés technológiai osztály a mélyfúrás és kutak befejezésének, a kőolaj- és gáztartó rétegek értékelésének, a termeléssel összefüggő geológiai és geofizikai, valamint a korrózióra vonatkozó összes kérdésekkel foglalkozik.

3. A kőolajtechnológiai és petrolkémiai osztályhoz tartoznak a kísérleti üzemek, a hagyományos analitikai-, a vegyi-, kromatográfiai-, elektronmikroszkópiai-, spektroszkópiai-, röntgenográfiai-, mágneses magrezonancia- és fényképészeti laboratóriumok.

4. A tervezői osztályt a rajztermek, a modellkészítő és sokszorosító csoportok egészítik ki. Itt külön-külön foglalkoznak a készülékekkel, gépekkel, elektromos berendezésekkel, műszerekkel, vas- és betonszerkezetekkel, épületekkel. Új üzemek teljes terveinek elkészítését, a felépítés ellenőrzését vállalják.

5. Az alkalmazott kutatás osztálya elméleti matematikai, fizikai, kémiai és kibernetikai kérdésekkel foglalkozik a technológiai kutatás alátámasztására. Elektronikus számítógép csoportja is van.

6. Számviteli és tervezési osztály fogja össze a statisztikai, műveletkutatási, ipari tervezési, rendszerezési kérdések terén kifejtett tevékenységet.

7. Az információs osztályhoz tartozik a könyvtár, a dokumentáció, és ezenkívül a kiadványok, közlemények adminisztrálása.

8. A technológiai minőségellenőrző osztály a fémek, polimerek, műanyagok stb. mechanikai vizsgálatával foglalkozik, ide tartoznak a szabványok, minőségi előírások ügyei is.

9. A műszaki osztály a terjedelmes mechanikai, elektromos, elektronikus, üvegfúvó, asztalos és szerelési műhelyeket foglalja magában.

10. Az oktatási tevékenységet kifejtő technológiai kiképző osztály a laboránsok, szakmunkások számára rendez tanfolyamokat és szakképesítésre jogosult.

Végül a 11. csoport a felsőfokú tanfolyamok osztálya, mely az egyetemekkel együttműködik, a diplomamunkák, doktori disszertációk elkészítéséhez stb. nyújt segítséget és a mérnökök szakmai továbbképzését szolgálja.

Jellemző az Intézetre az épületek és berendezések egészen korszerű kivitele és a laboratóriumok pazar felszerelése, legújabb típusú műszerei. Nyilvánvaló, hogy a költségek nem

játszottak szerepet az Intézet létesítésénél, amely sokoldalú tevékenységével az ország legnagyobb iparágának fontos tényezője lett.

Mexikó kultúrája

Az említetten kívül számos nagy tudományos intézmény működik az országban. Ilyen a Nemzeti Politechnikai Intézet, a Nemzeti Tudományos Kutató Intézet, a Nemzeti Orvostudományi Központ stb., a 24 nagy könyvtár és számos technikai, természettudományi, antropológiai, történelmi, képzőművészeti múzeum.

Az országnak 14 egyeteme van, ezek között a legnagyobb és legrégibb az 1551-ben alapított Mexikói Autonóm Nemzeti Egyetem (Universidad Nacional Autonoma de Mexico), amelynek új otthonát, a 700 hektár területű Egyetemi Várost 1953-ban avatták fel. Jelenleg 86 000 hallgatója van.

Az Egyetem szervezete teljesen különbözik minden eddigitől, amennyiben számos kara felöleli az összes tudományokat és oktatási lehetőségeket, az alaptudományok (matematika, fizika, asztronómia, biológia) karától a zeneművészeti karig, a kémiai tudományoktól a kereskedelmi-adminisztrációs tanszékekig, a jogtudományi kartól a képzőművészeti főiskoláig. Van orvostudományi, állatorvosi, természettudományi, mérnöki, építészeti, filozófia-irodalmi, szociológiai, közgazdasági kara stb. Mindegyikhez kutatóintézetek csatlakoznak további tagozódással.

Legjellemzőbb a tudomány és művészet összeszövődése, mint ahogy az Egyetem épületeit és termeit, de éppen így az ország legtöbb középületét a világhírű mexikói mesterek falfestményei díszítik. A spanyol hódítók elpusztították az ország ősi kultúráját, de tovább él a művészi érzék, a tudásvágy és a szorgalom ebben a népben és megmaradtak az ország természeti kincsei.

Ilyen kulturális háttere volt a mexikói rendezőbizottságnak és az anyagi eszközök korlátlanul rendelkezésére állottak, amikor a 7. Petróleum Világkongresszust megszervezte és eredményes munkáját irányította.

A sugárhatáskémiai kutatások helyzete Jugoszláviában

FÖLDIÁK GÁBOR, a kémiai tudományok doktora, CSERÉP GYÖRGY és STENGER VILMOS

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Az 1967. július 9 és 15 között lezajlott jugoszláviai tanulmányút célja az ott folyó sugárhatáskémiai kutatások fő területeinek megismerése volt, beleértve a nagyaktivitású sugárforrások más irányú (pl. sterilezési célra szolgáló) hasznosítását is. E mellett igyekeztünk a radioaktív izotópok előállítása és alkalmazása egyéb vonatkozásaiban is ismeretekhez jutni.

A sugárhatáskémiai kutatások terén legnagyobb személyi és dologi lehetőségekkel a Belgrád melletti Vinčaban levő *Boris Kidrič Magkutató Intézet* (Institut za Nuklearne Nauke „Boris Kidrič") I. DRAGANIČ által vezetett Sugárhatáskémiai Osztálya dolgozik. Különféle

szervezeti formák között összesen mintegy 20 főt foglalkoztatnak: 60%-uk egyetemi végzettségű. 10 év óta tevékenykednek, főleg az alábbi területeken:

1. Az Intézet TVRSz-típusú (nehézvizes, 6,5 MW-os, max. $6 \cdot 10^{13}$ n $\cdot$ cm^{-2} sec^{-1} fluxusú) magreaktorának kalorimetrikus és kémiai dozimetriája.
2. Alapkutatások a kémiai dozimetria, a szilárd anyagok és a víz radiolízise területén.
3. Besugárzási szolgálat és tanácsadás.

Vizsgálják a víz-radiolízis elsődleges termékeit, a körülmények (pl. a pH, ill. az idő) függvényében (10^{-8} sec-nál hosszabb felezési idejű közbülső vegyületeket már sikerült kimutatniuk!). Lehetőleg olyan gyökfogókat (scavengereket) alkalmaztak, amelyek a várható szabadgyök-fajtáknak csak egyikével lépnek kölcsönhatásba. A besugárzás *alatt* történő átmeneti potenciálváltozás mérése is jó kísérleti technikának bizonyult a jelenségek követése szempontjából.

Dozimetriai célra különféle kalorimétereket alakítottak ki: eltérő szerkezetűeket attól függően, hogy gamma- vagy neutron-gamma-vegyes sugárzású tér dózisteljesítményét kívánják-e meghatározni. Előző esetben azonos méretű üres és a kívánt anyaggal (folyadékkal) töltött, hőszigetelt ampullát sugároznak be, az utóbbiban pedig három egyenlő méretű és alakú edényt tesznek ki vegyes sugárzásnak: egy üreset, egy grafittal töltöttet és egy célanyagot (folyadékot) tartalmazót. A hőmérsékletek, ill. a hőmérsékletkülönbségek mérése alapján adják meg a dózisteljesítményt, 1—2% pontossággal.

Széleskörű, nemzetközi érdeklődést is kiváltó kutatások folynak a kémiai dozimetria terén, éspedig főleg a nagy dózisok meghatározására. Az általában használatos $FeSO_4$-os dozimeterhez, az ún. Fricke-dozimetriához szükséges vizet hatszor desztillálják, nitrogén légkörben, Pyrex-üvegedényben (köztük egyszer lúgos $KMnO_4$ és egyszer kénsavas $K_2Cr_2O_7$ jelenlétében). Gamma- és gamma-neutron besugárzás esetén 1—100 Mrad dózis meghatározására jól bevált vegyület a vizes oxálsav, de szilárd oxálsavval vagy ammónium-oxaláttal még 100—1000 Mrad dózist is meg lehet állapítani. Eredményes kísérleteket végeztek malonsavval és borostyánkősavval is.

A sugárhatáskémia gyakorlati bevezetése érdekében tett erőfeszítéseiknek eddig kevés eredménye volt. Mivel lehetőségeik korlátozottak, igyekeztek az ipar szakembereit a sugárhatáskémia, a sugársterilezés stb. lehetőségeivel megismertetni, mert a reális problémák felvetését tőlük várják. Laboratóriumi munkaalkalmat is adnak a számukra.

Megrendelésre szolgáltatásszerűen főleg biológiai célú besugárzást végeznek mind a társosztályok, mind külső intézmények részére. A fizetendő összeget számítással állapítják meg, de célszerűnek, helyesnek tartott kutatásoknál sok esetben beérik a költségvetési összeg egy részével is, hogy a fizetendő összeg nagysága ne akadályozza a rendelőt a besugárzás elvégeztetésében. A maximális besugárzási igény 1964—65. körül, mintegy évi 10 000 tétel volt, de ez 1966-ra 3—4000-re csökkent és 1967-ben még kevesebbre számítanak, főleg azért, mivel Belgrádtól mintegy 10 km-nyire, Zemunban egy 1000 Ci körüli aktivitású ^{137}Cs sugárforrást helyeztek üzembe biológiai-mezőgazdasági célra, és ennek működése tehermentesíti Vinčát.

Módunk volt preparatív, analitikai, dozimetriai, gázkromatográfiás stb. laboratóriumaik mellett a 3500 Ci névleges aktivitású ^{60}Co-sugárforrásuk megtekintésére is. Elfogadható, de nem túlzott sugárvédelmi előírásaik általában követendő például szolgálhatnak. (Pl. az adott közepes aktivitású sugárforrásnál nincs külön operátor: mindig a besugárzó személy helyezi üzembe a forrást.) Sugárvédelmi biztonsági „fődarabjuk" egy biztonsági kulcs, amely minden reálisan várható operációhoz szükséges. A besugárzó tér sugárzási szintjét műszeresen, akusztikusan észlelik az operátortérben. Besugárzási naplójuk a szokásos adatokat [sorszám, kelet, a besugárzás kezdete, vége, időtartama, két besugárzás közötti időtartam, az operátor neve (aláírása), megjegyzés] tartalmazza. Megoldották a komoly nehézséget jelentő kenési kérdéseket is: legcélszerűbb kenőanyagnak az ún. Aquadaggal (grafittal) adalékolt fagygyút találták, amelyet 3—6 hónaponként gázolajjal alaposan kimosnak, majd a kenést meg-

ismétlik. — Kisebb sugárforrásaik közül egy összesen 300 Ci aktivitású ^{60}Co említendő meg, amely hat koszorú-elrendezésű sugárforrásból áll és tengelyében maximálisan 150 000 r/ó dózisteljesítményt ad. Hőmérséklete 20 és 100/110° között változtatható.

Igen röviden megnéztük az izotópok (pl. Co, Ir) előállítására és alkalmazására szolgáló laboratóriumokat, és megtekintettük kísérleti atomreaktoraikat is.

Az intézet forróatomkémiai (magkémiai) osztálya (vezetője: Z. DIZDAR) főleg radioaktív izotópok előállításával, fűtőelemek feldolgozásával, plutóniumkémiával, nyomjelzéstechnikával (kis mértékben egyéb izotópalkalmazásokkal) és az utóbbi időben aktivációs analitikával foglalkozik (ez utóbbi témakörben az Intézet más osztályai is tevékenykednek, részint nagyobb kapacitással).

Az izotópok előállítása körüljárható fülkében történik, amelyeket ők maguk állítanak össze a mindenkori igényeknek megfelelően, de külföldi technológiai berendezésekkel (pl. kiskapacitású USA szivattyúkat láttunk). Feltűnő a bő hely: ennek oka főként az, hogy a tényleges igények kisebbek, mint azt a tervezéskor várták. A fogadófülke 15 cm-es Pb-falvédelmű, sugárvédelmi szempontból 20 Ci aktivitású ^{60}Co-ot véve alapul. A termelőfülkék közül a radioaktív kolloid-Au, valamint a Na, K, S és P előállítására szolgálókat mutatták meg.

Az izotópalkalmazások közül a nyomjelzéstechnikát több területen közvetlenül a népgazdaság részére végzik, ill. végezték:

a) Hidrológia.

Földalatti összeköttetéseket vizsgáltak triciummal, ^{51}Cr-EDTA-val, ^{131}I-dal, ^{24}Na-mal és ezzel párhuzamosan fluoreszcenciával; legjobban a tricium vált be.

b) Kopásvizsgálat.

Motorkopást tanulmányoztak úgy, hogy egy gyűrűt 1—2 mCi kobalttal jelölnek és folyamatosan mérik a kenőolaj aktivitását, általában szcintillációs mérőfejjel.

c) Állati takarmánykeverékek vizsgálata.

A homogenitást, ill. az ahhoz szükséges időtartamot állapítják meg, éspedig ^{24}Na-mal és ^{32}P-ral.

Ugyanez a részleg foglalkozik ipari jellegű *izotópos műszerekkel és berendezésekkel* (Z. RADOSAVLJEVIČ), részint más osztályokkal, ill. intézményekkel együtt.

a) Nyomás alatti tartályok szintjelzésére gammarelét állítottak üzembe: ezáltal elkerülték a berendezés tönkremenetelét.

b) Izotópos villámhárítót konstruáltak, mely állítólag — azonos védőhatásra vonatkoztatva — 5—10-szer olcsóbb a klasszikusnál. A megtakarítás abból adódik, hogy a „klaszszikus" villámhárító csak a legmagasabb pontjától megrajzolt 30°-os kúp alapjának nyújt védelmet, a kb. 50 mm átmérőjű huzalból készített, ^{60}Co-tal felszerelt villámhárítók pedig 100 mCi aktivitás esetén 100, 200 mCi aktivitás alkalmazásakor pedig 150 m sugarú kört védenek a villámcsapástól (a feszültség összegyűjtése és a földbe történő vezetése egyébként azonos az általánosan használt villámhárítókéval).

c) A ^{3}H + Mo-rendszer lágy γ-sugárzása alapján működő benzin-ólomfluid-koncentráció-meghatározót konstruáltak.

A *Reaktorfizikai Osztály* kezelésében két magreaktor van: egy saját készítésű zérusreaktor (ezzel történt néhány éve a közismert sugárbaleset) és egy szovjet „TVRSz" típusú 6,5 MW-os, 2% dúsítású fémuránnal és nehézvízzel működő, kadmiummal szabályozott kísérleti rendszer (ebből csak kettő működik a Szovjetunión kívül, a másik Kínában). Ez utóbbi 1956—59. között épült. Maximális fluxusa $6 \cdot 10^{13}$ n · sec^{-1}. Az aktív zóna 1,4 m átmérőjű, hasznos magassága 1,23 m; hélium-atmoszférában működik. A fűtőelemek részére 84 csatorna van, mindegyikben 11 elem, amelyek belül üregesek és kívülről 1 mm vastag alumíniummal védettek; az összes U-töltet 340 kg. A reaktort kísérleti célra és izotópelőállításra használják. A 9 függőleges kísérleti csatornában lehet izotópokat készíteni (pl. ^{60}Co-ot, ^{192}Ir-ot állítanak elő, de az utóbbi reaktiválását nem végzik!). A központi csatorna 110 mm átmérőjű (dózis: $2 \cdot 10^{8}$

r/ó), 4 csatorna 100, 4 pedig 50 mm átmérőjű. A 34 grafit-reflektorcsatorna átmérője 50 mm. A két biológiai csatorna átmérője 300 mm, a fluxus $5 \cdot 10^9$, a dózisteljesítmény $2 \cdot 10^6$ r/ó. A 6 horizontális csatorna fizikai mérésekre szolgál, pl. szilárdtestfizikai kutatásokra. Egy horizontális termikus kolonna is van, tiszta neutronokkal, $3 \cdot 10^6$ n $\cdot$ sec^{-1} fluxussal.

A reaktor alatt négy forró-fülkéjük van. Ezek közül az első 10 000 Ci aktivitású ^{60}Co számára készült sugárvédelemmel van ellátva (eredetileg fűtőelemfeldolgozás céljára alakították ki, de ilyen alkalmazásra eddig összesen csak egy alkalommal került sor), a 2.—4. fülke pedig 2000—3000 Ci ^{60}Co befogadására alkalmas. A legtöbb munkát az 1. fülkében végzik (ezeket a munkákat N. Dobrazavljevič irányítja). A kiégett fűtőelemeket víz alatt, de azért tokban tárolják, hasznosításukat nem tervezik.

Az *Elektronikus Osztály* (vezeti: B. Lolič) az egész Intézet legrentábilisabban működő egysége: igaz, a nukleáris technikától teljesen idegen elektronikus-automatizálási feladatokat is vállalnak megfelelő ellenszolgáltatásért. A nukleáris laboratóriumi, ill. alapműszerek közül egy 128 csatornás, tranzisztorizált sugárzási határszintjelző és néhány tápegység megtekintésére nyílt alkalmunk.

Két ipari nukleáris műszert láttunk:

1. Fémlemezvastagság-mérőt, 0,2—2,8 mm vastag vörösréz vagy sárgaréz folyamatos ellenőrzésére. Sugárforrás: ^{90}Sr—^{90}Y. Kettő működik az iparban; áruk egyenként kb. 200 000 Ft-nak felel meg.

2. Sűrűségmérő, kb. 200 mm átmérőjű csőben áramló folyadékok ellenőrzésére. Sugárforrás: ^{137}Cs (aktivitás kb. 250 mCi).

A ljubljanai „*Jožef Stefan*" *Magkutató Intézet* (Nuklearni Inštitut „Jožef Stefan") létszáma mintegy 420 fő, ezek közel 40%-a egyetemi végzettségű. Az intézethez tartozik egy onnan 12 km távolságra telepített 250 kW-os kis atomreaktor is.

Kémiai osztályuk (vezetője F. Krašovec) 70 főnyi létszámmal dolgozik: mintegy 60%-uk tudományos munkakörben. Sugárhatáskémiai kutatásaik igen szűkkörűek, főleg azért, mivel csak 1—4 ember dolgozik ebben a témakörben és ezen a kis létszámon belül is rövid időn belül cserélődnek a személyek (a kutatók külföldre szerződnek). A csoport vezetője G. Mohorčič. Kutatómunkájuk fő iránya: az ioncserélő gyanták sugárkárosodásának tanulmányozása: azok sugártűrésének mértékét állapítják meg. Ezt főleg a gázképződés követésével tudták elérni. A 2—200 mikroliteres gázmennyiségeket tömegspektrométerrel mérik. Tanulmányozták a körülmények (pl. a nedvesség, a pH) hatását. — Korábban víz és piridin—víz-rendszer pulse-radiolízisével is foglalkoztak.

Két sugárforrásuk van: egy 300 Ci és a 200 Ci alatti aktivitású ^{60}Co preparátum. Mindkettő 4,5 m-es vízvédelmű (a kút mérete: 1,8 · 2,8 m); szeretnének azonban száraz körülmények között besugározni, mivel az sokkal egyszerűbb. Végeztek besugárzásokat biológusok és textilipari szakemberek részére is. — Az Intézet 2 MeV energiájú betatronját — teleterápia mellett — már 12 év óta sugárhatáskémiai kutatásokra is használják.

Nagyon érdekesek a fluorokémiai és a kerámiákkal kapcsolatos kutatásaik. Az előbbiek kutatásánál (ezeket J. Slivnik vezeti) különös nehézséget jelent robbanóképességük és korroziv voltuk (max. 25 atm. nyomást tartanak megengedhetőnek!). Kidolgozták különféle hexafluoridok (pl. XeF_6) szintézisét. A Xe és Kr pl. F-ral végbemenő, pl. XeF, XeF_2, KrF, KrF_2-re vezető reakciói kinetikájának vizsgálata alapján három szabadalmuk van. A hidrazinfluor fémekkel, ill. átmeneti fémekkel (pl. molibdénnel, plutóniummal, cirkoniummal, hafniummal, titánnal) alkotott komplexeit szintetizálva néhány új vegyületet is sikerült azonosítaniuk (pl. $N_2H_6UF_7$, $N_2H_6(UF_6)_2$. A kísérletekhez speciális analitikát dolgoztak ki: előszeretettel alkalmaznak termogravimetriát. Általában a primitív berendezéseket részesítik előnyben, a vegyületek korróziós volta miatt.

A kerámia csoport (vezetője D. Kolar) a kerámia fűtőelemekként szolgáló urán-oxidok, -szulfidok magashőmérsékletű szintézise mellett kerámiai célokra szolgáló bárium-titanát stb.

előállításával is foglalkozik. A maximális hőmérséklet 2700° (volfrámfűtéssel); 2400°-ot tantál-, 1800—2000°-ot pedig molibdénfűtéssel érnek el. Igen színvonalas az analitikájuk: korróziót, termikus adatokat és általában mindent vizsgálnak, aminek érdekessége lehet.

A *fizikai-kémiai csoport* (vezetője M. SENEGAČNIK) főleg heterogén fázisú rendszereket tanulmányoz, így — a szokott módon — izotópeffektust vizsgál (pl. Mg, Cu + CO_2, CO, NO rendszereket), de végeztek kísérleteket hasadóanyagoknak vizekben (főleg ivóvízben) ioncserélőkkel történő meghatározására is.

Vizsgálják fémionok extrakciójának kinetikáját szerves foszforsavak, észterek stb. poláris és nem poláris oldószerekkel alkotott különféle elegyeivel (pl. molibdén, technécium, rénium előállítására). Izotópokat csak igen korlátozott mértékben állítanak elő, legfeljebb orvosi célra az Intézet közelében dolgozó intézmények számára, így Na-t, K-t, Fe-t, jelzett szerves vegyületeket (pl. jóddal jelzett bengálvöröst). Ipari nyomjelzéstechnikával az Intézetben nem foglalkoznak. Ki kell emelnünk igen korszerű műszeres analitikai részlegüket (vezetője: V. RAVNIK): tömegspektrométerrel, infravörös spektrométerrel, lángfotométerrel, spektrofotométerrel, sokcsatornás analizátorral, aktivációs analitikával, NMR-spektrometriával, gázkromatográffal egyaránt rendelkeznek, hogy csak a legfontosabbakat említsük. (A spektroszkópiai munkákat B. PODOBNIK végzi.)

Foglalkoznak ipari nukleáris műszerek szerkesztésével és üzembehelyezésével is (ezt a csoportot Z. MILAVČ vezeti):

1. Célműszert alakítottak ki fém (acél) lemezek vastagság szerinti osztályozására: ennek az egységes, gazdaságos csomagolástechnika miatt nagy a jelentősége. Lényege: a 0,18—0,34 mm vastag acéllemezeket ±0,002 mm pontossággal méri egy 10 mCi aktivitású ^{90}Sr—^{90}Y-sugárforrással működő műszer.

2. Meleghengerművek 5—90 mm vastag durvalemezeinek vastagságát 3 Ci aktivitású ^{60}Co-sugárforrással mérik. Ez a műszer két éve működik, 20 mm-nél nem vastagabb lemezek esetében megfelelő pontossággal: jelenleg ui. a skála 20 mm-ig van hitelesítve. (Nézetünk szerint ez a műszer sugárvédelmi szempontból kívánnivalót hagy!)

3. Flotálásnál szükséges összetétel-méréshez (Pb, Cu-tartalom-meghatározáshoz) speciális (sűrűségmérésen alapuló) műszert alakítottak ki.

4. Többé-kevésbé ipari (termékellenőrzési) célra szolgál az állandó ionizációs alapon működő gázáramlásmérőjük is, melyet azonban orvosi célokra is alkalmaznak.

Zágrábban a „*Ruđer Bošković*" *Nukleáris Kutató Intézetben* (Nuklearni Inštitut „Ruđer Bošković") mintegy 600 fő dolgozik: közülük 5 személy foglalkozik sugárhatás kémiai kutatásokkal, közülük három kutató (vezető: I. DVORNIK). Feladatuk részint az intézet ^{60}Co sugárforrásának kialakítása és üzemeltetése, részint pedig a — főleg kémiai dozimetriai jellegű — kutatások végzése. Régebben csak egy Gammacell-típusú, de saját konstrukciójú sugárforrásuk volt, amely 1961. óta van a birtokukban: ennek jelenleg 140 Ci az aktivitása.

Véglegesen még nem üzembe helyezett új forrásuk aktivitása sokszorta nagyobb: végső kiépítésében meghaladja a 7000 Ci-t. A sugárvédelem jelentős részét száraz kő és homok keveréke adja (térfogatsúlya 2,2 kg/dm^3), mely sokkal olcsóbb a betonnál [a szerzők egyikének *(F. G.)* tapasztalata szerint az angliai Wantageben is hasonló sugárvédelme van a közepes és kis ^{60}Co sugárforrásoknak!]. Érdekes megoldású a sugárvédelem abból a szempontból is, hogy a forrásokat nitrogénlégkörben egyenes csövekben mozgatják: mivel a 19 mm átmérőjű sugárforráskazetta (ólomvédelemként 1 m magas dugóval zárva) és a 21 mm belső átmérőjű 3,5 m mély cső között csak 1 mm-es a rés, ez a megfelelő számú visszaverődést biztosítja és így a cső felett nincs számba jövő dózisteljesítmény. Az egész rendszer 12 koszorúszerűen elhelyezett csőből áll: a koszorúrendszert záró acélcső külső átmérője 160, a beágyazandó anyag részére szolgáló belsőé pedig 70 mm. Maguk a ^{60}Co források Jugoszláviában készültek, átmérőjük 6, magasságuk 10 mm. Alumínium-, azonkívül pedig acélvédelemmel ellátottak. Egy-egy forrás névleges aktivitása 100 Ci, egy-egy csőben három-három forrás van (így 3600 Ci a névleges

összes aktivitás: a tervezett újabb 12 cső elhelyezése után ez kétszeresére nő). A forrás mozgatása gyors (kb. 0,5 m/sec), ami a reakciókinetikai mérések szempontjából igen előnyös. Az új sugárforrás-rendszer elkészülte után a hasznos tér (100 és 400 mm átmérő között) változtatható lesz. — A sugárvédelmi előírásokat meglehetősen liberálisan kezelik.

Dozimetriai kutatásaik eredményei közül kiemeljük az etanol—klór-benzol—víz rendszer-alapút, amelynek igen nagy előnye, hogy a vegyszerek szennyezettségére nem érzékeny. 20 és 40% klór-benzoltartalom között (a víz koncentrációja mindig 4%) mind gamma-, mind elektronbesugárzás esetén a sósav-képződés G-értéke szobahőmérsékleten $4{,}9 \pm 0{,}10$ molekula/100 eV. Kimutatták, hogy 100 Mrad dózisig a G-érték változatlan: felette kissé csökken. A HCl-képződést alkoholos-vizes titrálással követik: optimális koncentráció 0,01 n KOH. A szennyezések hatásának elkerülésére kevés (0,005 m/l) acetont és benzolt is kell a dozimetriai oldathoz adalékolni. Kisebb dózist spektrofotométerrel mérnek, a rendszer hőmérsékletfüggése kicsiny.

Sokat igyekeznek tenni a sugárhatáskémia ipari (pl. műanyagipari) bevezetéséért, de kevés eredménnyel. Nem elsődleges céljuk a megrendelőktől pénz bevétele, bár erre is nagy súlyt helyeznek. Ipari kooperációs kutatásaiknál az Intézet csak a besugárzást adja: az előkészítés stb. az iparvállalat, ill. ipari kutató intézet dolga. A szolgáltatásszerű besugárzás költségeit adott séma szerint kalkulálják, de a megrendelő fizetőképességétől függően árengedményt adnak (1967. első negyedében mintegy 20 000 Ft-nak megfelelő összeget vettek be.).

Ami a többi kutatást illeti: az Intézet nem rendelkezik atomreaktorral, de (16 MeV energiájú, deuteronos) ciklotronnal igen. Ezzel néhány orvosi célra szolgáló preparátumot állítanak elő (^{22}Na, ^{65}Zn, ^{57}Co, ^{54}Mn). Nyomjelzéstechnikai vizsgálataik közül példaként a tengervíz izotópcseréjét (ezt a munkát Roviň-ban lévő laboratóriumukban végzik) és egyes adszorpciós folyamatok anyagátadási kinetikáját említjük. Korlátozott mértékben jelzett szerves vegyületek előállításával is foglalkoznak. Műszeres analitikai ellátottságuk (pl. gázkromatográfokkal) jó.

Nagyon impozáns az UO_3 UO_2-dá történő redukciójára általuk tervezett és lényegében házilag felépített kísérleti üzem. Az elektrokémiai redukció speciális, rotáló felületen mozgó higanyon megy végbe.

Összefoglalva megállapítható, hogy a Jugoszláviában folyó sugárhatáskémiai kutatások mértéke kisebb a hazainál, de színvonala nem alacsonyabb. A nálunk a közelmultban elkészült 80 000 Ci körüli aktivitású kobalt-besugárzó nagylaboratórium lehetőséget ad egyes jugoszláv laboratóriumi és félüzemi besugárzási igények kielégítésére, ugyanakkor az ott kialakult dozimetriai tapasztalatokat gyümölcsözően fogjuk tudni használni saját munkánkban.

KÖNYVBÍRÁLAT

J. BAREŠ, Č. ČERNÝ, V. FRIED és J. PICK: *Fizikai-kémiai számítások.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1966. 543 oldal. Ára kötve 64,— Ft.

A magyar nyelvű fizikai-kémiai irodalom rendelkezik magas színvonalú tankönyvekkel, ill. szakkönyvekkel (ERDEY-GRÚZ T.—SCHAY G.: Elméleti fizikai kémia, I—III.; ERDEY-GRÚZ T.: A fizikai kémia alapjai, Műszaki Könyvkiadó, 1963.; ERDEY-GRÚZ T.: Az anyagszerkezet alapjai, Műszaki Könyvkiadó, 1962.), amelyek megfelelnek a vegyész- és a vegyészmérnökképzés követelményeinek. A fizikai kémia oktatásában azonban már évek óta problémát okoz a képzés színvonalához méltó példatár hiánya. Általában ismert, hogy az új fogalmak igazi megértését és elsajátítását nem az előadásokon hallottak és a gyakorlatokon közölt útmutatások passzív befogadása eredményezi, hanem az intenzív, meg-megújuló sokoldalú átgondolás, önálló kérdésfelvetések és válaszkeresések, az alkalmazások önellenőrzést szolgáló sorozata. Ezért a jó példatárnak, amely megkönnyíti a hallgatók önálló munkáját, igen nagy jelentősége van a tanulás folyamatában. Így túlzás nélkül állíthatjuk, hogy BAREŠ, ČERNÝ, FRIED és PICK, eredetileg cseh nyelven megjelent munkájának fordításával a Tankönyvkiadó hézagpótló művet bocsátott útjára. (Angol nyelvű kiadása 1961-ben jelent meg a Pergamon Press gondozásában.)

A szerzők könyvük összeállításakor arra törekedtek, hogy lehetőleg egységes áttekintést adjanak a fizikai kémia egész területéről. Az anyagot megoldott példákon szemléltetik, amelyek rendszerint az irodalomban megjelent eredeti közleményekből származnak. A példák megfogalmazásánál a szerzők közlik az irodalmi forrást, amely folyóiratcikk, ill. kézikönyv. Ez didaktikai szempontból is szerencsés, ui. ez utal a fizikai kémia gyakorlati alkalmazásának lehetőségeire, és megismerteti az olvasót ama kézikönyvekkel és táblázatokkal, amelyek használata hasonló feladatok kidolgozásánál nélkülözhetetlen.

A példák megoldásánál a szerzők röviden ismertetik a felhasznált összefüggéseket és a megoldás gondolatmenetét. Az egyes kidolgozott példák utáni megjegyzés felhívja a figyelmet az alkalmazott megoldás korlátaira, a számolás finomításának lehetőségeire, ill. további irodalmi forrásokra.

Az egyes fejezetek végén találhatók olyan kidolgozandó feladatok, amelyek megoldásával az olvasó a tárgyalt anyagot begyakorolhatja és a megadott eredmények alapján az eredményt ellenőrizheti.

A könyv tizenegy fejezetre oszlik. Az első fejezet az atomelmélettel kapcsolatos feladatokat tartalmazza. Ennek megfelelően ez a fejezet foglalkozik az atomokat felépítő részecskék sajátságaival, spektroszkópiai, röntgenspektroszkópiai feladatokkal. Itt található a radioaktivitással kapcsolatos viszonylag kis számú példa is.

A második és harmadik fejezet foglalkozik a tökéletes gázok kinetikus elméletével és a tökéletes gázok állapotegyenletével.

A termodinamika alapjaival, az első és második főtétellel kapcsolatos feladatok foglalnak helyet a negyedik fejezetben. Különösen sok számpélda foglalkozik az első főtételhez kapcsolódó problémákkal.

Az ötödik fejezetben találhatók a reális gázok, a folyadékok és a szilárd anyagok termodinamikai sajátságaira vonatkozó számítások. A hatodik fejezet tárgyalja az egy- és a több komponensű rendszerek fázisegyensúlyait, valamint az ozmotikus sajátságokat. A kémiai egyensúlyokkal és a termodinamika harmadik főtételével a könyv hetedik fejezete foglalkozik.

A nyolcadik, „Elektrokémia" c. fejezet az elektrolitok vezetőképességével, az elektrolitoldatok egyensúlyaival, valamint a galvánelem elektromotoros erejével kapcsolatos számítá-

sokat tartalmazza. Az elektrolízisre, valamint az elektródfolyamatokra vonatkozó feladatok nem szerepelnek a könyvben.

A reakciókinetikával, a fizikai kémia e nagy fejlődésben levő ágával a kilencedik fejezet foglalkozik. Örvendetes, hogy itt viszonylag nagy számú feladat található, mivel hasonló jellegű tankönyvek nem a jelentőségének megfelelő terjedelemben tárgyalják e témakört.

A tizedik fejezet a fázishatár-jelenségekkel és a kolloid rendszerekkel, az utolsó, tizenegyedik fejezet pedig a molekulaszerkezettel, ill. annak vizsgálati módszereivel kapcsolatos számításokat tartalmazza.

A könyvet a 25 táblázatot és 3 diagramot felölelő függelék zárja le.

Mint a fenti felsorolásból látható, a könyv átfogja a vegyész- és a vegyészmérnök-hallgatóknak előadott elméleti fizikai kémia anyagát. A könyvben a fizikai-kémiai számításoknak műszaki kémiai alkalmazására nincs, ill. alig van példa. A munka összeállításakor a szerzők az ilyen jellegű feladatokat valószínűleg ama meggondolás alapján hagyták ki, hogy azok a kémiai technológia, ill. vegyipari gépek és műveletek tárgyköréhez tartoznak.

A magyar kiadás használhatóságát növeli a tartalomjegyzék után elhelyezett „Mutató", amelynek segítségével a példatár kidolgozott feladatai összevethetők Erdey-Grúz T.—Schay G.: Elméleti fizikai kémia (IV. kiad. 1962—64.) c. könyvének megfelelő fejezeteivel, valamint az, hogy ahol erre mód volt, magyar nyelvű fizikai-kémiai irodalomra találunk hivatkozást. Mindez a magyar nyelvű kiadás munkatársainak, elsősorban szakmai ellenőrének, Benedek Pál professzornak munkáját dicséri.

Bareš, Černý, Fried és Pick könyve nemcsak a fizikai kémia oktatásánál nyújt igen nagy segítséget, hanem haszonnal forgathatják a különböző szakterületeken dolgozó vegyészek, valamint a kémia határterületein dolgozó más szakemberek.

Kiss László

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1967. XI. 23. — Terjedelem: 8,25 (A/5) ív, 37 ábra

68.64718 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Кочкина, А.: Изучение полимеров методом ик-спектроскопии 107
Погань, Г., Борха, З. и *Секеи-Печи, Ж.:* Получение типографских клише на пластмассовой основе 125
Гергей, А.: Некоторые графические способы для расчета констант стабильности ... 145

Рефераты

Мозер, М.: Сведения к формированию и развитию основных исследований в области силикатной химии. История и работа **Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung (Berlin)** и его преемника **Max-Planck-Institut für Silikatforschung (Würzburg)** 161

Новости отделения 181

Отчеты

Фрайнд, М.: Развитие нефтехимии и нефтяной промышленности в свете докладов на У Международном Конгрессе по Нефтехимии в Мексике 187
Фёлдиак, Г., Череп, Дь. и *Штенгер, В.:* Исследования в области радиационной химии, проводимые в Югославии 191

Рецензии книг

Киш, Л.: Рецензия книги Бареш, Черни, Фрид и Пика под заглавием «Физико-химические расчеты» 196

CONTENTS

Lectures

Kochkina, A.: Investigation of polymers by infrared method 107
Pogány, G., Borha, Z. and *Székely-Pécsi, Zs.:* Experiments to produce plastics-base printing stereoplates 125
Gergely, A.: Some graphic methods for the calculation of stability constants 145

Review

Moser, M.: Contributions to the formation and development of fundamental researches in the field of silicate chemistry. History and activity of the Kaiser-Wilhelm-Institut, für Silikatforschung (Berlin) and of its successor, the Max-Planck-Institut für Silikatforschung 161

News of the Department of Chemistry 181

Reports

Freund, M.: Development of the petroleum industry and science, on the basis of the 7th Petroleum World Congress at Mexico 187
Földiák, G., Cserép, Gy., and *Stenger, V.:* State of radiation chemical researches in Yougoslavia 191

Review

Kiss, L.: Review of the book Physico-chemical calculations, by Bares, Cerny, Fried and Pick 196

17,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Kocskina, A.: Polimerek tanulmányozása infravörös módszer segítségével 107

Pogány Gabriella, Borha Zoltán és *Székelyné Pécsi Zsuzsa:* Vizsgálatok műanyag alapú nyomóklisék előállítására 125

Gergely Arthur: A stabilitási állandók számítására szolgáló egyes grafikus eljárások ... 145

Összefoglaló értekezés

Moser Miklós: Adatok a szilikátkémiai alapkutatás kialakulásához és fejlődéséhez. A Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung (Berlin) és utódja, a Max-Planck Institut für Silikatforschung (Würzburg) története és működése 161

Az Osztály hírei 181

Beszámolók

Freund Mihály: A kőolajipar és tudomány fejlődése a Mexikóban tartott 7. Petróleum Világkongresszus tükrében 187

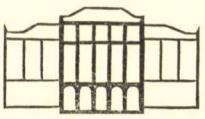
Földiák Gábor, Cserép György és *Stenger Vilmos:* A sugárhatáskémiai kutatások helyzete Jugoszláviában 191

Könyvbírálat

Kiss László: Bareš, Černý, Fried és Pick: Fizikai-kémiai számítások c. könyvének bírálata 196

Megjelent 1968. március 5-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

29 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

29. KÖTET 3. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I., Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 199—206

KORACH MÓR 80 ÉVES

A közelmúltban töltötte be KORACH MÓR professzor, az MTA r. tagja, a műszaki kémia magyar nesztora, 80. életévét. Midőn szeretettel üdvözöljük ezen az évfordulón, idézzük pályafutásának legfontosabb állomásait.

Miskolcon, 1888. február 8-án született. A középiskola (főgimnázium) 8 osztályát Fiumében végezte 1899-től 1907-ig; a Budapesti József Műegyetemen 1907-től 1911-ig tanult, s ott vegyészmérnöki oklevelet szerzett. A kerámiai technológiában (mint az egész kémiai technológiában) WARTHA VINCE, ásványtanban SCHAFARZIK FERENC növendéke. 1909-ben elnyerte ásványtanból a Szőnyi Paulina-díjat. Egyetemi tanulmányai idején, 3 tanéven keresztül, a Galilei-kör egyik alelnöke volt. Ebben az időben jelent meg első cikke, a Galilei-perről.

A Galilei-körben töltött évek tudományos világfelfogása szempontjából azért voltak jelentősek, mert abban a körben ütköztek össze először Magyarországon, a haladó egyetemi diákság körében, az akkor már éles harcban álló világfelfogások: az idealista (amelyet a bergsonista DIENES képviselt), a lényegében ugyancsak idealisztikus machista (amelyet POLÁNYI képviselt) és a materialista, de még nem eléggé tudatosan dialektikus világnézet (amelyért FORBÁT és KORACH szállott síkra). A körben a „harmadik út" machista iránya győzött, és a „Munka" című folyóirat, amelyet FORBÁTtal alapított KORACH MÓR, s amely valószínűleg az első magyar tudatosan forradalmi munkásfolyóiratnak indult, nem élte túl első számát.

Műegyetemi tanulmányainak befejezése után 1911-ben besorozták. Önkéntesi éve letöltése után megtagadta a tiszti vizsga letételét, és őrmesteri rangban szerelt le. Mivel már akkor nyilvánvaló volt, hogy a monarchia imperialista háborúra készül, amiben nem akart részt venni (a tiszti vizsga megtagadása miatt a hadseregben feketelistára került), 1912 őszén kivándorolt Olaszországba. Először a Páduai Egyetemen dolgozott mint tanársegéd a szocialista PANEBIANCO professzor mellett az ásványtani intézetben. Az olaszországi szocialista mozgalomba, mint idegen állampolgár, nem tudott bekapcsolódni. Páduában beiratkozott az egyetem matematikai szakára, ahol többek között LEVICIVITA — az abszolút infinitezimális számítás megalapítója és az einsteini

relativitáselmélet legjelentékenyebb matematikusa — valamint SEVERI előadásait hallgatta. Páduából Faenzába került, ahol abban az időben, a Nemzetközi Kerámiai Múzeum keretében, megindultak az előmunkálatok az első magasabb fokú olasz kerámiai szakiskola és kutatóintézet megszervezésére. Ebben a munkában mint a kutatólaboratórium és az iskola műszaki tagozatának szervezője és irányítója vett részt, és tíz évig maradt a kutatólaboratórium vezetője igazgatói minőségben. Ott tervezte és építette föl az első olasz félüzemi jellegű kísérleti kerámiai berendezést és később ott tervezte és helyezte üzembe az első kerámiai elektromos kemencét. Ezzel egy időben a bolognai egyetemen folytatta fizikai-matematikai tanulmányait mint RIGHI, ENRIQUEZ és BURGATTI növendéke, valamint beiratkozott germán filológiára is, amelyből az első világháború után szintén elnyerte az egyetemi oklevelet.

Az első világháború után ismét kapcsolatba lépett magyarországi rokonaival és barátaival, s minthogy közben felvette az olasz állampolgárságot, segítségére lehetett a Magyar Tanácsköztársaság menekültjeinek. KOMJÁT ALADÁRt sikerült még előbb, a fehérterror idején, kivinnie Magyarországról. (KOMJÁT ALADÁR az írói direktórium tagja és a Magyar Kommunista Párt hivatalos elméleti folyóiratának szerkesztője volt.) Az Olaszországba menekült magyar elvtársaknak nyújtott segítség rávonta az olasz rendőrség, s később a fasizmus figyelmét, ami többszöri házkutatásokhoz, személye elleni fizikai támadásokhoz, majd Faenzából — ahol akkor már a kerámiai kutatólaboratóriumot vezette — száműzetéséhez és egyéb üldözésekhez vezetett. Nem szűntek meg ezek az üldözések a fasiszták részéről akkor sem, amikor 1924-ben a Bolognai Egyetem tanára, s később tanszékvezetője lett. Ezért 1938-ban Olaszországból külföldre menekült.

A második világháború Magyarországon érte, ahova Hollandiából családi okokból jött látogatóba. Előzőleg már mint ipari szakértő dolgozott több nyugat-európai országban. Kénytelen volt ismét Olaszországba menni, mert mint olasz állampolgár a háború miatt Nyugat-Európába nem térhetett vissza. Miután a fasiszta rendőrség feketelistáján volt, a világháborút álnév alatt vészelte át. Részt vett az ellenállásban — az ún. Felszabadító Mozgalomban —, de működését felfedezték és bebörtönözték. Ekkor a háború már a vége felé járt, s így csupán két hónapot töltött a milánói San Vittore fegyház foglyaként. A börtönben iratkozott be az Olasz Kommunista Pártba 1945 elején. Kiszabadulása után a párt milánói pártszervezete kulturális osztályát vezette. E minőségében a párt szóbeli és újságokban folyó agitációs munkájában élénken részt vett mindaddig, míg a jobboldali pártok — felfedezve magyar származását — nem indítottak személyén keresztül támadásokat a Párt ellen. Emiatt a Pártvezetőség úgy döntött, hogy a nyilvános szerepléstől lépjen vissza.

Kerámiai kutatásait 1920-ban Faenzában kezdte el, s azóta a kerámiának úgyszólván minden területén folytatta azokat. Ebben a munkában, WARTHA VINCE nyomán, elvi irányvonala a tudományos módszerek követke-

zetes bevezetése volt az iparba. E módszer alkalmazása mind az oktatás, mind a kutatás terén akkor Olaszországban úttörő jellegűnek minősült. Így már eleve szoros kapcsolatba került a gyári termeléssel, számos gyárnak lett műszaki tanácsadója, s több modern ipari kemencét és gyárat tervezett és hozott üzembe. Ezek közül a legfontosabbak a következők:

1. a SIMAC Rt. porcelángyára, Castelli (Abruzzok),
2. a RICHARD—GINORI Rt. majolikaüzeme, Sento Fiorentino (Toscana),
3. az ICAROS Rt. fajansz-(majolika-) üzeme, Rodosz, Görögország,
4. a MASERATI Rt. gyújtógyertyaüzeme, Modena (Emilia),
5. a SECI Rt. nagyfrekvenciás szigetelőanyagüzeme, Trieszt,
6. az ILSA Rt. tűzállóedényüzeme, Albissola (Liguria),
7. a FREDA Rt. fajanszgyára, Capodimonte (Nápoly),
8. a CERMIC Rt. kervit-csempeüzeme, Gland (Svájc).

Közülük az 1., 5. és 8. üzemek általa kidolgozott új technológiákat alkalmaztak. — Az általa tervezett ipari kemencék közül a legfontosabbak:

1. a RICHARD—GINORI Rt. porcelángyára számára épült, alacsony hőmérsékletű elektromos alagútkemence, Doccia (Firenze),
2. a RICHARD—GINORI Rt. fajanszgyára számára épült magas hőmérsékletű elektromos alagútkemence, Milano,
3. a FREDA Rt. számára épült szendvics-rendszerű két alagútkemence, Capodimonte (Nápoly),
4. a PARUCCINI-cég számára épült szendvics-rendszerű alagútkemence Civita-Castellana-ban (Róma).

Első kutatásai a finomkerámiai vonalon indultak meg, a Cassius-bíbor és a perzsa fajansz festéstechnikájára vonatkozólag, de rövidesen kiterjedtek a durvakerámiára is. Már 1921-ben elkezdte az olasz kerámiai nyersanyagok rendszeres tanulmányozását és ipari alkalmazását, s ezt a munkáját szakadatlanul folytatta. Akkori vizsgálatait — gyártási titokról lévén szó — csak kis részben hozhatta nyilvánosságra. Sokat foglalkozott pl. 1921-ben egy abruzzi cimerit (vulkáni hamu) felhasználásával zsugorító nyersanyagként kőagyaggyártásnál, amely egyike volt az új kőzetfelhasználásoknak kerámiai célokra, de ez a munkája éppúgy, mint egy egész sor alacsony hőmérsékleten zsugorodó vas-oxidos anyaggal végzett kísérlete csak a gyakorlatban nyert alkalmazásból ismeretes. A perzsa fajanszfestékek összetételeit a rodoszi fajanszipar felújítása alkalmából dolgozta ki az általa 1932-ben tervezett és megindított műfajanszgyár számára, amely a régi rodoszi hagyományt folytatja e technika felhasználásával, s ma is működik. Ezt a munkáját szintén nem hozta nyilvá-

nosságra, s hasonló módon nem publikálta a középkori olasz relief-festésről végzett kutatásait a majolikatechnika terén. A nagyfrekvenciás kerámiai szigetelőanyagokra vonatkozó, több éven át folytatott tanulmányai számos szabadalomra vezettek, de azokat egyébként szintén nem hozta nyilvánosságra. Az alkáliföldfém-oxidok kerámiai szerepéről két dolgozatot adott közre, ezek közül az első az 1926. évi palermói nemzetközi vegyészkongresszus kiadványában jelent meg. Későbbi — olasz nyersanyagokkal végzett — kísérletei közül kiemelkedők a szardíniai kaolintelepekre vonatkozó tanulmányai, amelyek nyomán a kerámiai nyersanyagok feltárása országszerte megindult Olaszországban, ezenfelül a piemonti szteatit alkalmazása egy újtípusú, kordierites lágyporcelán gyártására, valamint a háború előtti években, a már említett nagyfrekvenciás szigetelőanyagok előállítása.

1925-ben meghívták a bolognai egyetemre, az akkor megalakított mérnök-vegyészi főiskola vegyipari gépészeti tanszékének vezetésére. Ez is úttörő feladat volt abban az időben, egyrészt mert ez volt az első olasz egyetemi kar, amely gépészmérnöki kiképzéssel felfegyverzett vegyészeket volt hivatva adni az iparnak, másrészt, mert abban az időben még nem jelent meg BERL alapvető vegyipari gépészeti kézikönyve, s a tanfolyam anyagát főleg a gyakorlatból és a folyóiratokból kellett merítenie.

A kétéves tanfolyam anyaga csak két, egymást kiegészítő sokszorosított kiadásban jelent meg, a munkának sajtó alá rendezésére nem volt ideje. Ebben a tanfolyamban ismertette Olaszországban először az orosz kemencetechnika alapvető munkáit, visszavezetve GRUM-GZSIMAJLO és YESMANN egyenleteit a BERNOULLI-féle áramlási egyenletre. A vegyipari gépészeti (olaszul: ingegneria chimica) képzés sikere több hasonló olasz egyetemi tanfolyam bevezetésére indította a kormányt.

Erre az időre esik az általa kidolgozott első olasz kerámiai technológiai tankönyv megjelenése 1928-ban. Ugyanakkor kezdett foglalkozni az elektromos égetéssel a kerámiában, aminek nyomán az olasz szilikátipar az egész világon élenjáró lett. Már 1938-ban villamosítva volt az olasz finomkerámiai égetés 80%-a, és a világ első ipari méretekben működő nagyhőmérsékletű villamos fűtésű alagútkemencéi KORACH tervei alapján Olaszországban épültek. A Brown—Boveri cég is e terveket használta fel, hozzájárulásával, saját villamos fűtésű alagútkemencéinek kidolgozására. A kemencetechnika tanulmányozása során már 1923-ban foglalkozott a kerámiai égetés hőkihasználási problémáival. E tanulmányai vezettek a háború után a „szendvics-égetés" elvéhez és gyakorlati megvalósításához.

Kemencetechnikai munkáival párhuzamosan három hosszabb lejáratú technológiai probléma foglalkoztatta a kerámia terén:

1. a már említett, magnéziumtartalmú, kordierites hőálló porcelán kidolgozása,

2. egy csempegyártási eljárás, amely egy tökéletesebb csempetípushoz, az ún. kervit csempéhez vezetett,
3. a nagyfrekvenciás szigetelőanyagok gyártása Olaszországban.

Az első kutatássorozat, amelyet dr. FUSCHIval együtt végzett, a Giovanetti-féle, másfél századdal ezelőtt megteremtett olasz magnéziumporcelánból indult ki, s több mint tíz évig tartott. Az eredmény egy a hirtelen hőváltozásoknak ellenálló, máznélküli porceláníípus volt, amelyet mind tűzálló edények, mind nagyfeszültségű szigetelők gyártására alkalmaztak. Tudomásunk szerint ez volt az első ipari méretekben gyártott kordierit-porcelán Európában, amelyről egy könyve is megjelent. Ugyanezen a vonalon indultak el a gyújtógyertyaszigetelőkre vonatkozó kutatásai, amelyek a modenai Maserati gyújtógyertyagyárban nyertek alkalmazást. Az eljárásokat egész sor szabadalom védte. Kutatásai során még 1920-ban alkalmazta — Olaszországban először — a röntgendiffrakciós kerámiai vizsgálatokat, s ő használta elsőnek a ráeső fényt mikroszkópiai kristályvizsgálatokra a kerámiában, amelyet azután TAVASCI később a cementvizsgálatokra is kiterjesztett.

A második kutatássorozat, amelyet DAL-BORGO növendékével folytatott 14 éven keresztül, az addig préseléssel történő csempegyártás helyett a csempe öntését valósította meg. Az új eljárásnál a gyárberendezés beruházási költsége legalább a felére csökkenthető, a gyártás 30%-kal olcsóbb, s a gyártmány minőségileg felülmúlja az összes létező fajanszcsempetípusokat, mint azt a zürichi anyagvizsgáló intézet megállapította. Az új gyártásmódot számos olasz és nemzetközi szabadalom védi, s 1962-ig Olaszországban (két üzemben), Franciaországban, Svájcban, a Német Szövetségi Köztársaságban, Izraelben, Venezuelában és Angliában vezették be. Erre az eljárásra is több gyártervet dolgoztak ki.

A harmadik kutatássorozatot, mint az Industria Triestina Prodotti Scientifici és a Società Elettrotecnica Chimica Italiana (SECI) milánói kísérleti laboratóriumának vezetője végezte. Ezek a kutatások 14 szabadalomra vezettek. A vonatkozó, már említett gyárberendezést szintén ő tervezte. E munkája során a legjobb német gyártmányokkal egyenlő értékű szerkezeti anyagokat dolgozott ki, amelyekben nagy frekvenciára előbb nem használt oxidokat is alkalmazott.

Kerámiai tudományos és műszaki tevékenységén kívül egyideig dolgozott a cementgyártás terén is, ahol főként puccolán-cementekkel és a cementégetés technikájával foglalkozott. Kidolgozott azonkívül dr. RANDACCIO növendékével, öt évig tartó kísérletek során, egy eljárást a használt kenőolajok regenerálására, amely Olaszországban szintén ipari alkalmazást nyert.

1950-ben a magyar kormány egyhónapi tartózkodásra hívta meg, s 1951. június 18-án a közoktatásügyi miniszter felkérte a Műszaki Egyetem Veszprémi Nehézvegyipari Kara Szilikátkémiai Tanszékének vezetésére.

Ugyanezen év október 19-én a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Tudományok Osztálya meghívta a magyar kerámiai iparban bevezetendő műszaki újítások megtárgyalására. 1952 nyarán az Olasz Kommunista Párt vezetősége hozzájárulásával végleg hazatért hazájába, és 1953. március 1-től a minisztertanács a megalakítandó Építőanyagipari Központi Kutatóintézet igazgatójává nevezte ki. — 1954. február 22-én az Építésügyi Minisztérium Műszaki Tanácsának tagja, ugyanez év május 19-én az MTA Műszaki Osztályának Építészettudományi Főbizottsági tagja lett. — 1955. október 6-án a Minisztertanács elnökhelyettese kinevezte a Műszaki Fejlesztési Tanács tagjává. — 1956 augusztusában a Budapesti Műszaki Egyetem Gépészmérnöki Kara Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszékén egyetemi tanár. — 1957. július 19-én az Építésügyi Minisztérium Építőanyagipari Szakbizottsága állandó tagjának nevezték ki. Ugyanezen év augusztus 27-én a művelődésügyi miniszter áthelyezte a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Kara Kémiai Technológia Tanszékére tanszékvezető egyetemi tanárnak. — 1957. november 11-én az Építőanyagipari Központi Kutatóintézet igazgatói teendői alól felmentették és az Építésügyi Minisztérium tudományos tanácsadójává kérték fel. 1958. május 2-án az Építésügyi Minisztériumból áthelyezték egész állásba a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszékére és félállásban az Építésügyi Minisztérium tudományos tanácsadói minőségében továbbra megerősítették. Ez év december 9-én a Kossuth-díj bizottság elnöke s a vegyipari és kémiai albizottság tagja lett. — 1960. február 25-én az MTA elnöke a Műszaki Kémiai Kutató Intézet igazgatójává nevezte ki félállásban. — Előbb a TFT, majd 1962. február 22-én az OMFB tagja lesz. — 1963. július 31-vel megvált a Kémiai Technológiai Tanszék vezetésétől, majd az MTA elnöke egész állásban az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete igazgatójává nevezte ki. — 1966. október 27-én az igazgatói teendőktől saját kérelmére az MTA elnöke felmentette és egyben megbízta az Intézet tudományos tanácsadói teendőivel. — 1967. február 3-án az MTA főtitkára a Műszaki Kémiai Kutató Intézet Tudományos Tanácsa elnökévé kérte fel.

Korach Mór a vegyipari készülékek és gépek egyetemi magántanári címét még Olaszországban nyerte el. Hazánkban 1952-ben a műszaki tudományok doktora, 1956-ban az Akadémia levelező tagja, 1958-ban rendes tagja lett.

Jelenleg tagja az MTA Kémiai Tudományok Osztálya vezetőségének, elnöke az Osztály Műszaki Kémiai Bizottságának és az Osztály pártcsoportjának, tagja az MTA Elnökségi Találmányi Bizottságának, és az Acta Chimica szerkesztőbizottságának. Elnöke az OMFB Állandó Film Bizottságának és a MTESZ Optikai, Akusztikai és Filmtechnikai Egyesülete tudományos filmbizottságának. Tiszteletbeli elnöke a Szilikátipari Egyesületnek és a Magyar Eszperanto Szövetségnek, elnöke az Arany-, Gyémánt- és Vasokleveles Mérnökök körének.

1958-ban elnyerte a Kossuth-díj II. fokozatát és a Munka Vörös Zászló

érdemrendet. 1958 novemberében, mint a Galilei-kör vezető tagja a kör 50 éves évfordulója alkalmából annak emléklapját kapta meg. 1961-ben elnyerte a Budapesti Műszaki Egyetem Aranydiplomáját, 1963 decemberében a Munkaérdemrend kitüntetést, 1965-ben az MSzMP Központi Bizottságának emléklapját a nép szolgálatában kifejtett munkájáért, 1967 áprilisában a Szilikátiparért érem aranyfokozatát.

KORACH MÓR több ipari vállalatnak és az olasz Nemzeti Iparművészeti Központnak volt műszaki tanácsadója, és tagja a Faenzai Nemzetközi Kerámiai Múzeum inspektori testületének. Több ízben kapott műszaki megbízást az olasz kormánytól, azonkívül többek között 1963-ban és 1964-ben három ízben az olasz Nemzeti Iparművészeti Központtól az olasz finomkerámiai ipar műszaki fejlesztésének előmozdítására. 1964 novemberében a Páduai Műszaki Tudományos Filmfesztivál zsürijének elnökévé választották. Egy sor külföldi tudományos konferencián és kongresszuson vett részt, s többek között meghívásra plenáris előadást tartott az 1963 szeptemberi Belgrádi Nemzetközi Műszaki Kémiai kongresszuson, valamint az 1966 novemberi berlini tudományszervezési kongresszuson.

1920-ban a Faenzai Nemzetközi Kerámiai Múzeum aranyérmével tüntették ki. A felszabadulás után több éven át tagja volt a La Chimica e l'Industria olasz vegyipari szaklap tanácsának. 25 éven át volt az olasz mérnöki kézikönyv kerámiai fejezetének szerkesztője. Kerámiai téren Olaszországon kívül Magyarországon, Romániában, Franciaországban, Belgiumban, Hollandiában és Angliában dolgozott.

Magyarországon KORACH MÓR tudományos munkássága főleg a kémiai technológia és a műszaki kémia területén bontakozott ki. Nevéhez fűződik a kémiai technológia több általános törvényszerűségének megállapítása, az ún. kémiai folyamattan elindítása, s ezen a területen főleg a gráf-elmélet alkalmazása a kémiai technológiai folyamatok rendszerezésére. Ismételten foglalkozott a matematikai módszerek vizsgálatával a műszaki tudományokra való alkalmazásuk szempontjából, valamint a műszaki oktatás korszerűsítésével, különös tekintettel a félüzemi jellegű gyakorlatok és az audio-vizuális módszerek bevezetésére. A műszaki kémia egyes hőtechnikai problémái évek óta foglalkoztatják, különösen az alagútkemence terén, ahol bevezette az immár világszerte elterjedt szendvics-égetést. A DAL-BORGO növendékével kidolgozott kervit-technológia ugyancsak elméleti tanulmányozás tárgyát képezte magyarországi munkája során. Itt megemlítendő, hogy újabban már a Szovjetunióban is működik egy kervit-üzem Leningrádban, miután több évvel ezelőtt megépítettek egy kísérleti kervit-berendezést Kucsinoban, Moszkva mellett. A szendvics-égetés ugyancsak bevezetést nyert több üzemben a Szovjetunióban is. Néhány éve az ún. kerámiai kromatográfia módszerének kidolgozásával foglalkozik. 1957 óta tanulmányozza a technológia módszertanát, és 1959 óta a léptékhatást a kémiai technológiában. Aktívan vett részt a vegyészmérnök-

képzés reformjában és a félüzemi jellegű kémiai technológiai oktatás továbbfejlesztésében.

A Budapesti Műszaki Egyetem Tanácsa 1967. november 3-án a kémiai technológiában és a szilikátiparban elért kiemelkedő műszaki alkotásaiért tiszteletbeli doktorrá avatta.

KORACH MÓR akadémikusnak, az alkotó mérnöknek és tudósnak gazdag életútját példaképül állítjuk a tudomány és technika jelenlegi és leendő művelői elé, 80. születésnapja alkalmából köszöntjük őt, további munkájához sok sikert és ehhez jó egészséget kívánunk.

POLINSZKY KÁROLY

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 207—216

VIZSGÁLATOK AZ 1,5-DIKETONOK KÖRÉBEN*

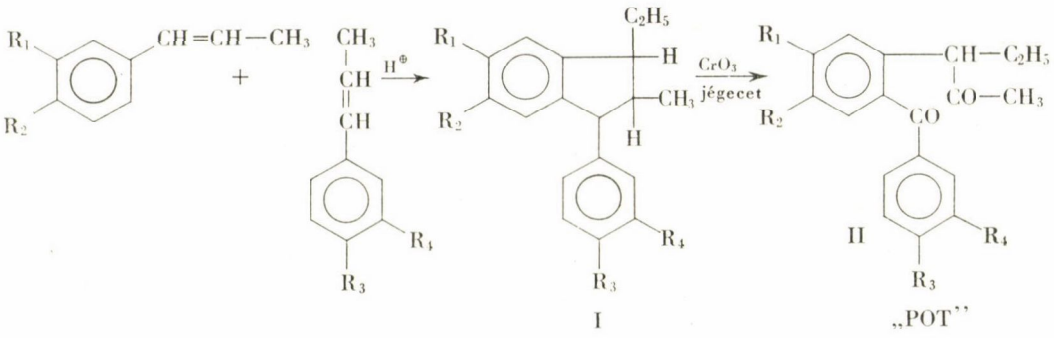
LEMPERT-SRÉTER MAGDA

a kémiai tudományok kandidátusa

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Budapest)

Érkezett 1967. április 11-én

A szerves kémikusok előtt jól ismertek azok a ma már klasszikusnak mondható vizsgálatok, amelyek eredményeképpen intézetünkben MÜLLER SÁNDOR és munkatársai tisztázták a dimer propenol-fenoléterek szerkezetét [1]. E vizsgálatok eredményeképpen az indénvázas dimerek (**I**) oxidációjával szubsztituált 2-(α-acetil-propil)-benzofenonokat (**II**) nyertek. Most ezekkel az 1,5-diketon-típusú vegyületekkel kívánok foglalkozni; elsősorban azokkal, amelyek a diizohomogenol (**Ia**), a diizoeugenol (**Ib**), ill. az **Ic** és **d** vegyes dimerek



a: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3O$

b: $R_1 = R_4 = CH_3O$; $R_2 = R_3 = OH$

c: $R_1 = R_3 = CH_3O$; $R_2 = OH$; $R_4 = H$

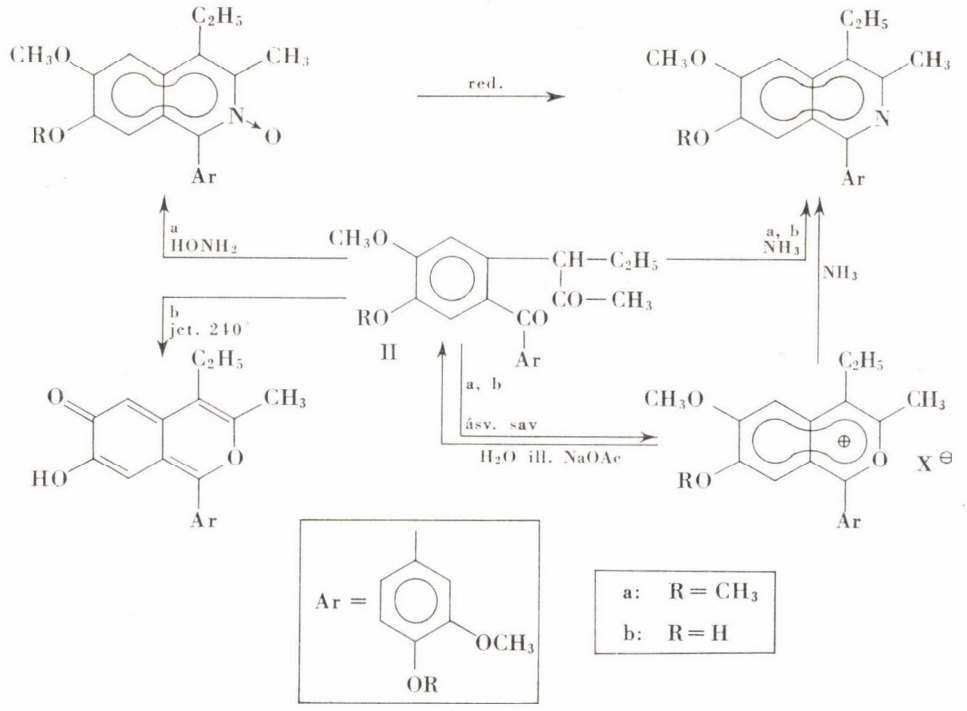
d: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3O$; $R_4 = H$

oxidációjában keletkeznek. A vegyes dimerek előállításáról, különböző propenil-fenoléterek együttes savas dimerizációjában, már régebben volt alkalmam beszámolni [2].

A dimerekből a krómsavas oxidációban keletkező „POT"-típusú vegyületek (Primer Oxidációs Termékek), a bennük helyet foglaló két, egymáshoz képest 1,5-helyzetű karbonilcsoport révén, nagyfokú és változatos irányú kémiai reakciókészséggel rendelkeznek. A vizsgálatok első szakaszában külön-

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1967. március 28-i ülésén elhangzott előadás.

leges reakcióikkal a kutatásokat meg is zavarták, mert pl. **IIa**, a diizohomogenol primer oxidációs terméke hidroxil-aminnal nem dioximot, hanem egyetlen nitrogént tartalmazó heterogyűrűs vegyületet, helyettesített izokinolin-oxidot eredményezett. Ammóniával ugyancsak könnyen nyerhetők a primer oxidációs termékekből izokinolinvázas vegyületek. Ásványi savak hatására pedig az 1,5-diketonok oxigéntartalmú heterociklusos vegyületeket, izobenzpiriliumsókat képeznek.



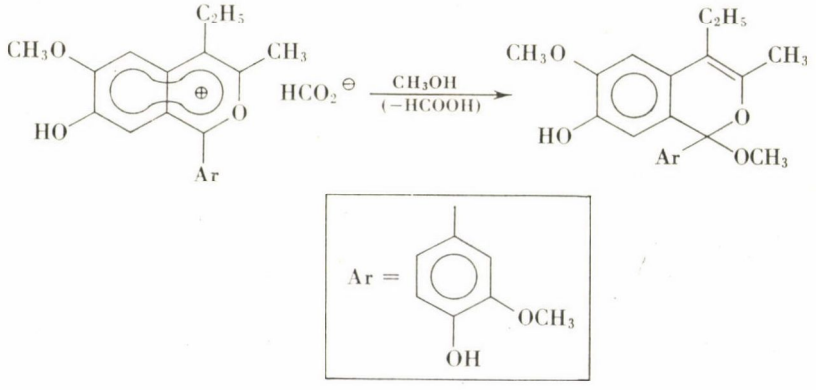
Az izobenzpiriliumsók között lényeges stabilitásbeli különbségek figyelhetők meg a szubsztituensek számától és minőségétől függően. A diizohomogenolból nyert izobenzpiriliumsók vízzel főzve gyorsan hidrolizálódnak a diketon regenerálódása közben, a diizoeugenolból nyert izobenzpiriliumsók viszont vízzel főzve is stabilisak, csak nátrium-acetát vagy más bázisok hatására alakulnak vissza a diketonná. Ezeket a kvalitatív megfigyeléseket kvantitatív formába lehetett önteni a spektroszkópiai úton meghatározott pK értékek segítségével. Pl. a diizohomogenol izobenzpiriliumsójának pK-ja 4,75, a diizoeugenol izobenzpiriliumsójáé viszont 5,49, VAJDA és RUFF szerint [3].

A gyengébben savanyú szerves savakkal eddig még nem sikerült kristályos állapotú izobenzpiriliumsót előállítani, jóllehet pl. a primer oxidációs termék típusú 1,5-diketonok jégecettel forralva az oldatot élénksárgára színezik, nyilvánvalóan izobenzpiriliumsó keletkezése folytán. Az oldatokban, négy

órás forralás után, ultraibolya spektroszkópiai úton egyértelműen kimutattuk az izobenzpiriliumsók jelenlétét. **IIb**-t és **IIc**-t bombacsőben 240°-on jégecettel melegítve, tehát lényegesen erélyesebb körülmények között, izobenzpirán vázas anhidrobázis keletkezik [4], amint arról kandidátusi értekezésemben beszámoltam.

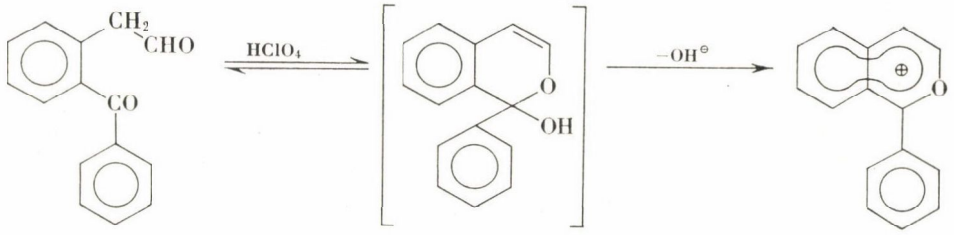
A primer oxidációs termék típusú diketonok hangyasavval melegítve szintén élénksárga színnel oldódnak. Az oldatok ultraibolya színképében az izobenzpirilium-sókra jellemző abszorpciós sávok észlelhetők. Kristályos állapotban azonban csak **IIb**-ből sikerült izobenzpirilium-formiátot előállítani [5]. Hogy éppen ez az egy izobenzpirilium-kation volt eléggé stabilis ahhoz, hogy formiátját kristályosan izolálni tudjuk, annak oka minden bizonnyal az, hogy az összes vizsgált izobenzpirilium-kation között éppen ennek a legnagyobb a pK-ja.

A kipreparált izobenzpirilium-formiát vizes oldatban viszonylag stabilis. Szobahőmérsékleten csak 2 nap múlva észlelhető lényegesebb bomlása. Forraláskor azonban már 2 óra alatt elbomlik. Alkohollal eldörzsölve lassanként eltűnik a só téglapiros színe, alkohollal melegítve pedig pillanatok alatt végbemegy az átalakulás. A keletkező termék szubsztituált 1-metoxi-izokromén, az izobenzpiranol-pszeudobázis étere, amint azt az analitikai és spektroszkópiai vizsgálatok bizonyították [5].



Analóg reakciót írnak le SHRINER és MOFFETT, valamint KARRER: benzpiriliumsók metanolos főzésekor 2-metoxi-krométt izoláltak [6, 7]. Izobenzpiranol pszeudobázisának keletkezését ugyancsak SHRINER tételezte fel közbülső termékként egy dioxovegyületből történő sóképzés során, de az instabilis félketált izolálni nem tudta [8].

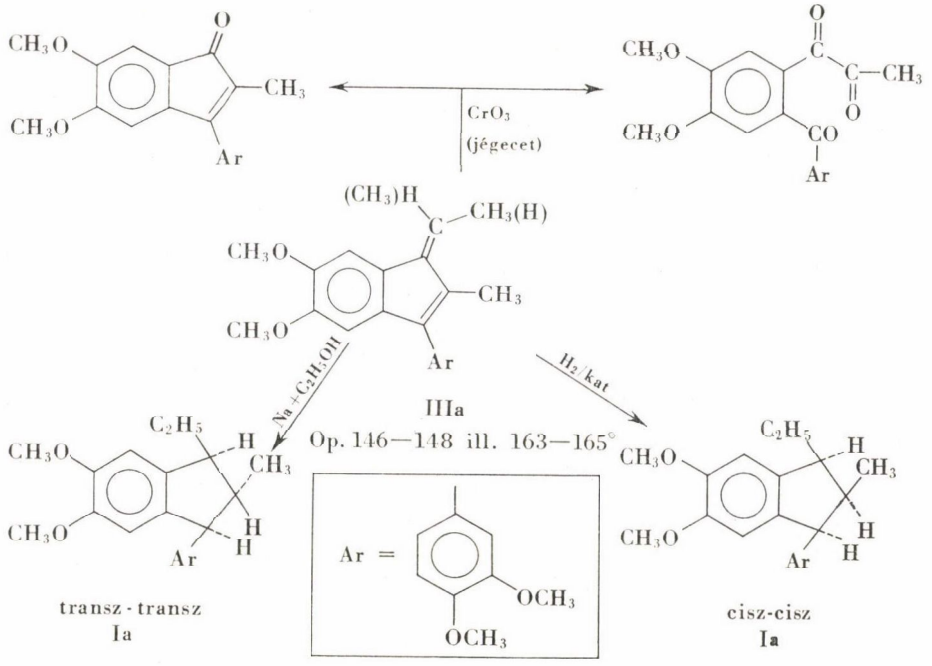
Az intézetünkben végzett ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok során már korábban megfigyelték az izobenzpiriliumsók 1,5-diketonná való átalakulásakor egy közbülső termék képződését és SHRINERhez hasonlóan, de most már ultraibolya színképpel alátámasztva, feltételezték, hogy ez a pszeudobázis jellegű izobenzpiranol. A most izolált izobenzpiranil-éter ultraibolya színképe



gyakorlatilag teljesen megegyezett az említett közti termékével és ezzel annak szerkezete is szabatos igazolást nyert.

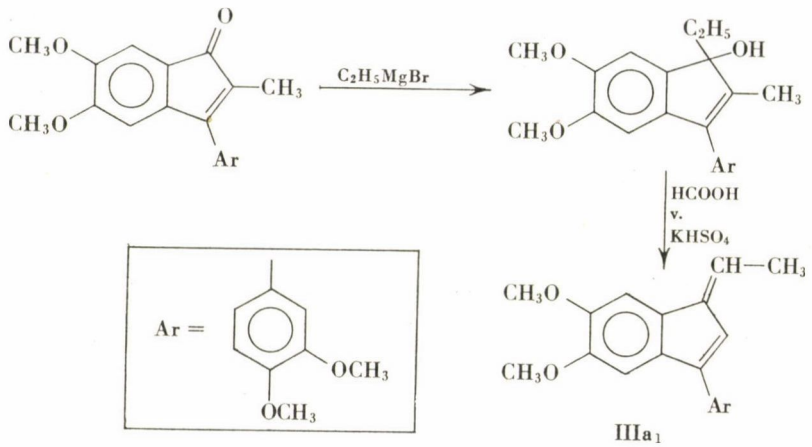
Az ásványi savakkal végbemenő izobenzpiriliumsó-képzésnél lényegesen rosszabb termeléssel képződött hangyasavval az izobenzpirilium-formiát. Mivel úgy gondoltuk, hogy a diketon — izobenzpiriliumsó egyensúly beállása hangyasav jelenlétében lassúbb, azért megkíséreltük azáltal elősegíteni a sóképződést, hogy a reakcióelegyet hosszabb ideig forraltuk. Kísérleteink azonban azt mutatták, hogy ily módon a termelés nem javítható, viszont 20—30 órás forraláskor egyéb, szintén sárga színű anyag, illetve anyagok izolálhatók. Ezek a termékek az izobenzpirilium-formiát másodlagos átalakulási termékei, amit az bizonyít, hogy a diizoeugenol primer oxidációs termékéből (**IIb**) külön előállított izobenzpirilium-formiát tartós hangyasavas főzéskor a diizoeugenol primer oxidációs termékéből közvetlenül is képződő termékké alakul [9].

A **IIa**-típusú diketonból (diizohomogenol primer oxidációs terméke) kétszeres mennyiségű hangyasavval főzve két élénksárga, rendkívül hasonló



infravörös és ultraibolya színképű, de olvadáspontjukban egymástól eltérő anyag izolálható (**IIIa**$_1$ és **a**$_2$). Az infravörös színkép alapján látható volt, hogy eltűnt mindkét >CO csoport, ugyanakkor azonban az ultraibolya színkép szerint egyik termék sem volt izobenzpiriliumsó. Vizsgálataink szerint két sztereoizomer etilidén-indén keletkezett, amit a következőképpen igazoltunk. Mind a **IIIa**$_1$, mind a **IIIa**$_2$ katalitikus hidrogénezésekor 2 mól hidrogén felvételével a már ismert cisz-cisz-diizohomogenolhoz, alkoholban fém nátrium hatására pedig az ugyancsak ismert transz-transz-diizohomogenolhoz jutunk. Mindkét anyag krómsavas oxidációjában 2-metil-3-(3,4-dimetoxi-fenil)-5,6-dimetoxi-indén-1-on és 2-piruvoil-4,5,3',4'-tetrametoxi-benzofenon nyerhető [9].

A **IIIa** etilidén-indének szerkezetét szintetikus úton is bizonyítottuk. Kiindulva a 2-metil-3-(3,4-dimetoxi-fenil)-5,6-dimetoxi-indén-1-onból, ezt etil-magnézium-bromiddal reagáltattuk. A keletkezett alkoholból kálium-hidrogén-szulfáttal vagy hangyasavval vizet kihasítva **IIIa**$_1$, az alacsonyabb olvadáspontú sztereoizomer keletkezett. A 2-metil-3-etil-5,6-dimetoxi-indén-1-on-

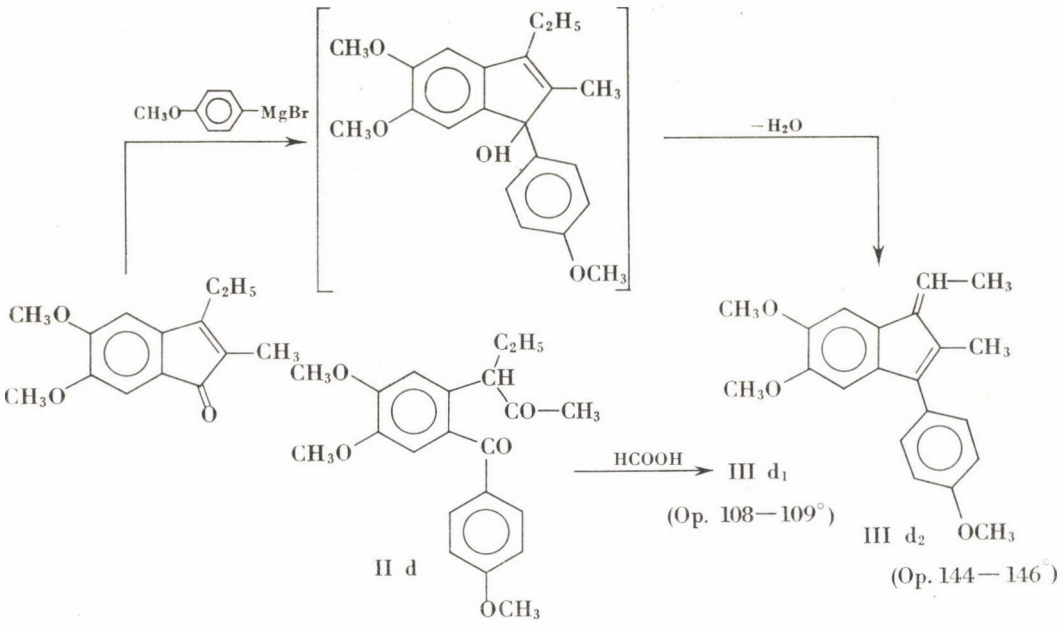


IIIa$_1$

Op: 146—148°

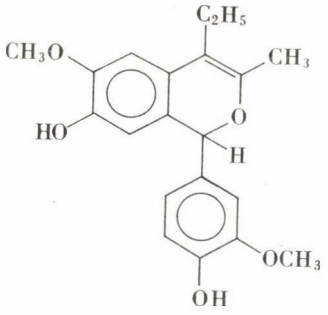
ból kiinduló alternatív szintézis a veratril-magnézium-bromid Grignard-reakcióban való alkalmazhatatlansága folytán nem jöhetett itt számításba. Ha azonban az indén-1-ont anizil-magnézium-bromiddal reagáltattuk, a közbensőleg keletkező alkohol spontán dehidratálódásával közvetlenül a sárga színű, színképe és reakciói alapján etilidén-indén-vázas **IIId**$_2$ volt izolálható. A reakciókörülmények variálásával sem sikerült az indenolt itt izolálni [9].

Ez a **IIId** viszont éppen az az etilidén-indén, amelynek analógia alapján keletkeznie kell az **Id** vegyes dimerből nyert **IId** hangyasavas főzésekor. Amikor azonban **IId**-t hangyasavval forraltuk, **IIId**$_2$-től olvadáspontja szerint különböző, de vele izomer terméket, **IIId**$_1$-t nyertünk. Minthogy **IIId**$_1$ és **d**$_2$ infravörös



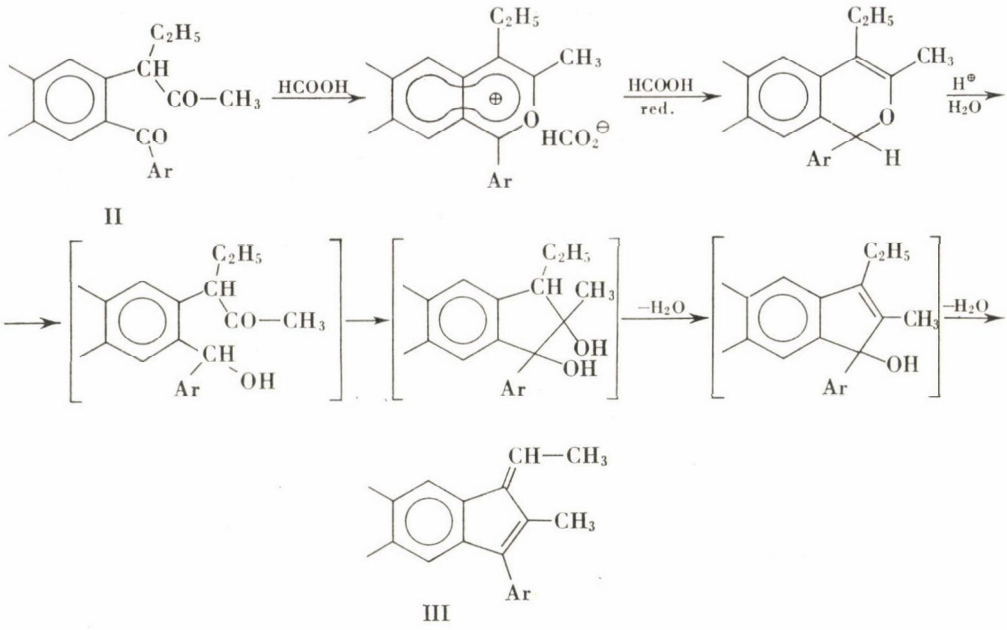
és ultraibolya színképei messzemenően hasonlítanak egymáshoz, kézenfekvő volt az a feltételezés, hogy ismét két geometriai izomer van a kezünkben. Ezt a feltételezést az előbbiekkel azonos módon bizonyítottuk be [9].

A diizoeugenolból nyerhető 1,5-diketon (**IIb**) hangyasavas forralásakor szintén keletkezik a megfelelő etilidén-indén-típusú termék. Ennek azonban csak egyetlen sztereoizomer módosulatát sikerült izolálni, egy második, egészen



más típusú termék mellett. Ez utóbbi termék, az 1-(3-metoxi-4-hidroxi-fenil)-3-metil-4-etil-6-metoxi-7-hidroxi-izokromén, az etilidén-indénhez vezető reakció köztiterméke, mert az izolált tiszta izokromén hangyasavval 4 órai forralás után kvantitatíve átalakul az etilidén-indénné [9].

Az előbbiek alapján a diketon etilidén-indénné alakulását a következő módon képzelhetjük el:



Az első lépésben a diketon izobenzpirilium-formiátot képez. A következő lépésben az izobenzpiriliumsó a hangyasav hatására izokroménné redukálódik. Ezzel analóg reduktív átalakulást figyeltek meg LUKEŠ és munkatársai is hangyasav hatására [10].

A befejező lépésben, az izokromén etilidén-indénné alakulása során, a hangyasav csak savként játszik szerepet: az izokromén akár jégecettel is átalakul már etilidén-indénné [9].

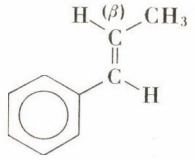
Ennek az utolsó átalakulásnak a részleteit illetően hipotézisekkel vagyunk kénytelenek megelégedni, minthogy közbenső termékeket nem tudtunk izolálni.

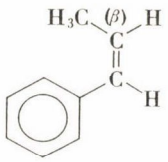
Feltételezésünk szerint először az izokromén heterogyűrűje nyílik fel, ami, minthogy enoléter-típusú vegyületről van szó, jogosnak tűnő feltételezés. Ezután gyűrűzáródás történik, majd vízkihasadással olyan típusú inden-1-ol (*) származék keletkezik, amelyet a megfelelő inden-1-onból kiindulva megkísérelt Grignard-szintézis során nem sikerült izolálnunk, mert azonnal átalakult a stabilisabb etilidén-indénné.

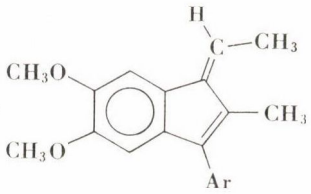
Ha olyan 1,5-diketont reagáltatnánk hangyasavval, amely nem tartalmaz α helyzetű alkilcsoportot, akkor a belőle képződő inden-1-ol dehidratálódása természetesen nem mehetne végbe, és így remény van rá, hogy ebben az esetben a megfelelő inden-1-olt izolálni és a feltételezett reakcióutat igazolni tudjuk.

Az utolsó probléma, amellyel foglalkozni kívánok, az izomer etilidén-indének térszerkezetének, geometriai izomériájának kérdése.

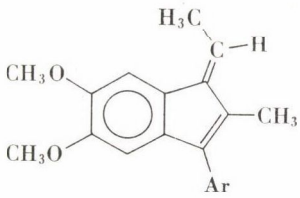
Az izomerek ultraibolya és infravörös színképe egymástól csak oly csekély mértékben különbözött, hogy ezen az alapon nem következtethettünk a térszerkezetre. Az ultraibolya színképek nagyfokú hasonlósága összhangban áll azzal a ténnyel, hogy az izomerek Stuart-modelljein lényeges feszültségbeli különbség nem észlelhető egymáshoz képest. Éppen ezért abból a megfigyelés-







magasabb olvadáspontú módosulat



alacsonyabb olvadáspontú módosulat

δ metin-H	6,49 ppm	6,36 ppm
δ CH_3—(CH=)	2,26 ppm	2,35 ill. 2,41 ppm

ből sem következtethetünk a térszerkezetre, hogy az izomerpárok magasabban olvadó tagja savas kezeléssel átalakítható az alacsonyabb olvadáspontú, stabilisabb izomerré [9].

A mágneses magrezonancia színképek vizsgálatával azonban végül is sikerült a problémát megoldanunk [11]. Ismeretes, hogy újabban a mágneses magrezonancia színképeket kiterjedten használják térszerkezeti kérdések megoldására. Így pl. β-monoszubsztituált sztirolok térszerkezetének felderítésére MARTIN alkalmazta ezt a módszert eredményesen [12]. Éppen e vizsgálatok fontosak számunkra, mert típusát tekintve, az 1-etilidén-indének geometriai izomériája első közelítésben megegyezik a MARTIN vizsgálta vegyületekével.

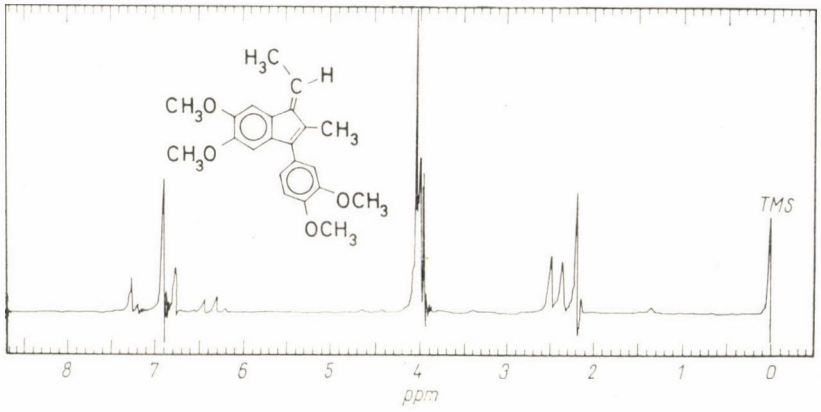
Már a szerkezeti képletekből is szembetűnik, hogy a transz-propenil-benzolban a β-helyzetű proton lényegesen közelebb helyezkedik el a benzolgyűrűhöz, mint a cisz-izomer megfelelő protonja. Így a benzolgyűrű negatív diamágneses árnyékoló („deshielding") hatása folytán a kérdéses proton jele a transz izomerben kisebb térerősségnél jelentkezik, mint a cisz-izomerben.

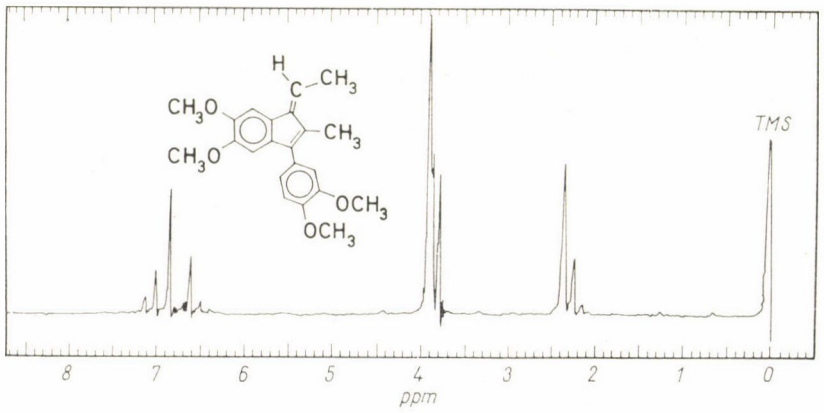
Az izomer etilidén-indének mágneses magrezonancia színképét egybevetve azt tapasztaljuk, hogy a metincsoport protonjának kvadruplettre felhasadt jele mindkét izomer pár esetében a magasabban olvadó módosulatnál

(**IIIa**$_2$ és **IIId**$_2$) kisebb térerősségen (δ = 6,49 ppM) jelentkezik, mint az alacsonyabban olvadó izomernél (δ = 6,36 ppM).

Tehát a magasabban olvadó módosulatban helyezkedik el az etilidéncsoport protonja a kondenzált gyűrűhöz képest cisz-, metilcsoportja pedig transzhelyzetben [11].

A térszerkezetek e hozzárendelését megerősíti az etilidén oldallánc metildublettjének helyzete is, amennyiben e jel viszont a magasabban olvadó módosulatokban jelentkezik nagyobb térerősségnél [11].





Kegyelettel emlékezem meg itt is néhai tanáromról, MÜLLER SÁNDOR akadémikusról, aki a szerves kémiai kutatómunkát megismertette és megszerettette velem, és akinek kutatásaiból ágaztak ki azok a vizsgálatok is, amelyekről ez alkalommal beszámoltam.

Szeretném köszönetemet kifejezni BRUCKNER GYŐZŐ akadémikusnak, intézetünk vezetőjének, aki a kutatások folytatását lehetővé tette.

Köszönet illeti a spektroszkópiai vizsgálatokért RUFF FERENC, SOHÁR PÁL és TÓTH GÁBOR kollégákat, a vegyületek elemzéséért intézetünk analitikai részlegét, a technikai segítségért pedig FARAGÓ ANDRÁSNÉ laboránst.

IRODALOM

1. MÜLLER, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **2,** 231 (1952)
2. LEMPERT-SRÉTER, MAGDA, MÜLLER, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **41,** 451 (1964)
3. VAJDA, M., RUFF, F.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **40,** 225 (1964)
4. MÜLLER, A., LEMPERT-SRÉTER, M.: Monatsh. Chem. **96,** 369 (1965)
5. LEMPERT-SRÉTER, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **50,** 381 (1966)
6. SHRINER, R. L., MOFFETT, R. B.: J. Am. Chem. Soc. **66,** 301 (1944)
7. KARRER, P., TRUGENBERGER, C.: Helv. Chim. Acta. **28,** 444 (1945)
8. SHRINER, R. L., JOHNSTON, H. W., KASLOV, C. E.: J. Org. Chem. **14,** 204 (1949)
9. LEMPERT-SRÉTER, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **51,** 107 (1966)
10. LUKEŠ, R., PLIML, J.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **24,** 256 (1959)
11. LEMPERT-SRÉTER, M., SOHÁR, P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **54,** 203 (1967)
12. BARBIEUX, M., DEFOY, N., MARTIN, R. H.: Bull. Soc. Chim. Belg. **73,** 716 (1964)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 217—243

NAGYHÍGÍTÁSÚ IONKEVERÉKEK ADSZORPCIÓJA PLATINAFELÜLETEN*

IMRE LAJOS, a kémiai tudományok doktora

(A Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke, Debrecen)

Érkezett 1967. április 23-án

1. Bevezető és problémafelvetés

Noha a határfelületi kémiai kutatások mindennapi gyakorlata bőségesen igazolja a fémfelületeken lejátszódó adszorpciós folyamatok jelentőségét, mégis eleve jogosnak tűnik a kérdés, vajon a határfelületi kémia előbbreviteléhez hozzájárulhat-e az olyan — a közvetlen gyakorlati alkalmazások szempontjából kevésbé fontosnak látszó — adszorpciós rendszerek tanulmányozása, amelyek az egyik vagy másik adszorptív-ionféleséget szélsőségesen csekély koncentrációkban tartalmazzák.

A keverékadszorpció problémája a maga *általánosságában* természetesen hozzátartozik nemcsak a kolloidikai kutatók érdeklődési tárgyköréhez, hanem elsőrendű jelentőségű a heterogén rendszerek termodinamikájával és reakciókinetikai analízisével kapcsolatos olyan kutatások szempontjából is, mint a fázisegyensúlyok, fázisképződési folyamatok, heterogén-katalitikus jelenségek és más határfelületi folyamatok vizsgálatai. A szélsőségesen kis adszorptív-koncentrációk feltételei között észlelhető határfelületi jelenségek viszont különösképpen a magkémiai kutatások szempontjából érdemelnek megkülönböztetett figyelmet. A magkémiában — különösen az ún. hordozómentes radioaktív készítmények fizikai kémiájában — nem ritkán észlelünk olyan effektusokat, amelyek arra vallanak, hogy a szélsőségesen kis koncentrációban jelenlevő anyagra másféle parciális moláris termodinamikai paraméterek jellemzők, mint a szokásos analitikai vagy akár mikroanalitikai módszerekkel is hozzáférhető koncentrációjú anyagra. Ez a megállapítás vonatkozik a határfelületi jelenségekre is; az eltérések okait pedig fel kell tárnunk, ha meg akarjuk őrizni a határfelületi kutatások elvi alapjainak egységességét. Ilyen értelemben a jelen dolgozat tárgyának *elvi* tanulságai (a címben jelzett témaleszűkítés ellenére is) hasznosak lehetnek az általános határfelületi kémiában mindenekfelett érdekelt kolloidika szempontjából is.

Az említett egységes állásfoglalásra irányuló törekvést némileg megnehezíti az a körülmény, hogy az adszorpcióvizsgálatokban alkalmazott kísérleti kutatómódszerek is eltérőek lehetnek, főleg aszerint, hogy a makroszkópos

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának 1967. február 7-i ülésén elhangzott előadás.

kémia vagy pedig pl. a megfelelő, speciális radiokémia oldaláról közelítjük meg a problémát. A makroszkópikus ionadszorpció analízisében FRUMKIN és munkatársai értek el olyan eredményeket, melyekről ebben a vonatkozásban meg kell emlékeznünk [1].

A makroszkópos koncentrációjú ionféleségek adszorpciója általában bonyolult jelenség, és gyakran annyi paramétertől függ, hogy a sok paraméter értékváltozásait elméletileg nyomon követni ma még úgyszólván lehetetlennek tűnik. Célszerű tehát az egyik vagy másik paraméter értékét eleve rögzíteni, hogy ezáltal is csökkentsük a *változó* paraméterek számát. FRUMKIN és munkatársai az adszorbens fémfelület töltés-sűrűségét rögzítik azáltal, hogy elektromos áram átvezetésével előzetesen polarizálják a felületet. Kedvező esetben (FRUMKIN fogalmazása szerint: az ideális polarizáltság esetén, amelyet pl. a platinával meg lehet valósítani) a fémfelület töltése a polarizáló áram megszűnése után is megmarad még kb. 2—3 óráig, vagyis ennyi ideig számolhatunk a

$$q = \text{konst}$$

egyenlettel, ahol q = a fémfelület töltése.

Ha a polarizált fémet most pl. olyan savoldatba mártjuk, amelyből anionok adszorbeálódnak, akkor általában megváltozik a felületi elektromos kettősréteg szerkezete, de — FRUMKIN feltevése szerint — megmarad a galvanosztatikus állapot a következő egyenlet értelmében:

$$q - A_H \cdot F = \text{konst},$$

ahol A_H a felület 1—1 cm^2-én adszorbeált hidrogén gramm-egyenérték egységeinek számát jelenti. Az adszorbeált hidrogént atomos állapotban képzelhetjük el, a következő egyenlet értelmében:

$$H_3O^+ + e^- \rightleftarrows H_{ads} + H_2O.$$

Amint látjuk, FRUMKIN fogalmazásában az adszorpció nem teljesen azonos azzal a jelenséggel, amellyel mi itt most foglalkozni kívánunk, és amelynek prototípusát a következő dehidratációs-addíciós reakcióegyenlet módján fejezhetnénk ki:

$$Pt_s + H_3O^+ \rightleftarrows Pt \cdot H^+ + H_2O.$$

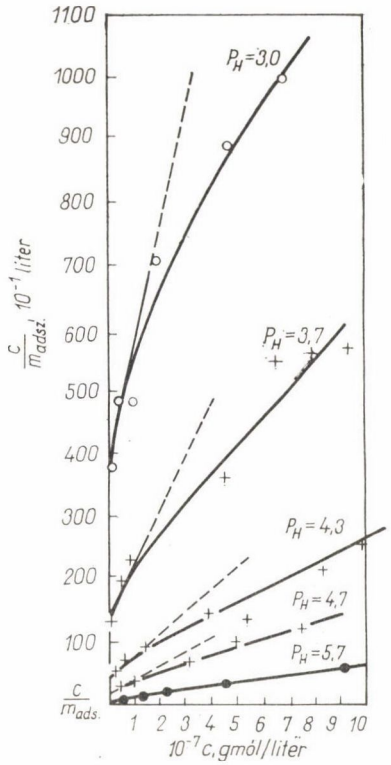
Mindazonáltal a Frumkin-féle iskola kutatásainak számos részeredményét már eddig is hasznosíthattuk a magkémiai és kolloidikai kutatásainkban; különösen az anódosan polarizált platinafelület bizonyult olyannak, mint amelyen számos radioaktív ionfajta adszorpcióját sikerült kvantitatív értelem-

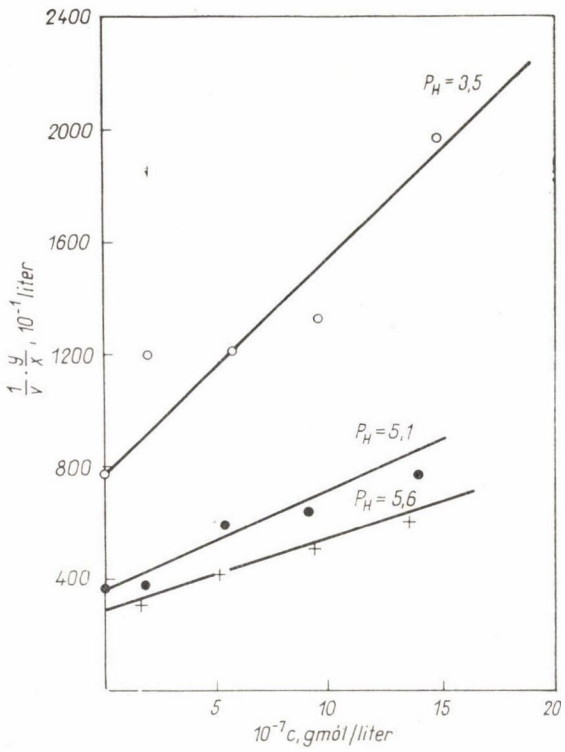
ben is jól reprodukálható módon tanulmányoznunk, ahogyan ezt MÁDI ISTVÁN igen gondos vizsgálatai igazolják [2].

A katódosan polarizált platinafelület — a mi észleleteink szerint — már sokkal kevésbé reprodukálható adszorbensfelület; ám azért mégsem *ebben* a körülményben rejlik annak az oka, hogy mi a *nem-polarizált* platinafelületen végbemenő adszorpciós jelenségekre fordítjuk mégis a fő figyelmünket. A platinafelületen észlelhető adszorpciós jelenségek vizsgálata csak egy láncszem abban a hosszadalmas, immár több mint három évtizede tartó kutatómunkában, amelyet a határfelületi folyamatok analízisének szenteltünk. A régebbi kutatásainkban nagy diszperzitású ionkristály*porok* szerepeltek mint adszorbensek, adszorptívumként pedig hordozómentes radioaktív atomfajták vagy (izotermaméréseknél) csekély mennyiségű inaktív izotóphordozót is tartalmazó radioaktív ionoldatok. Legalábbis úgy gondoltuk régebben, hogy *csak* ezek voltak adszorptívumok. Amint azután a módszereink finomodtak, egyre világosabban felismertük annak a ténynek a jelentőségét, hogy hordozómentes radioaktív atomfajták adszorpciója sohasem önmagában végbemenő adszorpció, hanem mindig *keverék-adszorpció*, hiszen az oldószerül használt vízben — a tényleges kísérleti körülmények között — mindig jelen vannak H_3O^+- vagy OH^--ionok, sok nagyságrendben nagyobb koncentrációkban, semmint a radioaktív adszorptívum, és e makroszkópos koncentrációjú ionok általában ugyancsak adszorbeálódnak. Ezenkívül felismertük azt is, hogy az ionkristály-adszorbensek és vizes ionoldatok kölcsönhatása még a legegyszerűbb esetben, a fázisegyensúly esetében is, a legtöbbször nem is csak egyfajta adszorpciós folyamatból, hanem különböző, egyidejű vagy egymást követő egyéb részfolyamatok sorozatából állhat, amelyek szabatos elméleti értelmezése számos nehézséggel jár. E nehézségek leküzdése érdekében tértünk át újabban a platina-adszorbensekkel történő adszorpció-vizsgálatokra, mint olyanokra, amelyekből — a platinafém kémiai renyhesége folytán — az imént említett, bonyolult részfolyamatok eleve ki vannak küszöbölve. Egyébként azonban — már csak a termodinamikai tárgyalás egységessége és általános jellege érdekében is — megtartottuk az adszorbens legfőbb morfológiai jellegzetességét, vagyis különböző diszperzitású platina*porokat* használtunk adszorbensekként. Ezeket természetesen — ugyanúgy, mint a régebben használt ionkristály-porokat — nem is tudtuk volna polarizálni a Frumkin-féle iskola módszerével.

E módszertani eltérések mellett a jelenségek elméleti magyarázatában sincs még teljes azonosság. FRUMKIN és munkatársai (a dolgozataikból kivehetőleg) úgy látszik, a Langmuir-féle adszorpciós elméletet nem tartják olyannak, mint amely alkalmas lehetne az ionadszorpció maradéktalan értelmezésére. Viszont a mi eddigi magkémiai tapasztalataink arra figyelmeztetnek, hogy akkor járunk el helyesen, ha a határfelületi kémiában is messzemenően követjük a nagy klasszikusok (tehát GIBBS, NERNST, LANGMUIR, VOLMER

és mások) elméleti útmutatásait; ha pedig a tényleges tapasztalat itt-ott ellene szól a klasszikus elméleteknek, akkor is célszerű megtartani az elmélet alapgondolatait, és az ellentmondásokat a paraméterek ésszerű hozzáidomításával küszöböljük ki. A keverék-adszorpció területéről vett egyik konkrét példával legyen szabad illusztrálnunk, hogy milyen természetű paraméter-kiigazításokra gondolunk.





1a ábra. Adszorpciós izotermák a Cu^{++}-ionok Pt-felületen történő adszorpciójára vonatkozóan, különböző H_3O^+-ionkoncentrációk jelenlétében

1b ábra. Adszorpciós izotermák a Cs^+-ionok Pt-felületen történő adszorpciójára vonatkozóan, különböző H_3O^+-ion koncentrációk jelenlétében

Az 1a. és 1b. ábra szolgáljon annak kvalitatív illusztrálására, hogy miképpen alakulnak a radioaktív izotópokkal nyomjelzett Ag^+-, Pb^{2+}-, Cu^{2+}-, Cs^+-, Rb^+- és más ionféleségek adszorpciós izotermái különböző koncentrációjú H_3O^+-ionoldatok jelenlétében, Pt-por adszorbensre vonatkozóan. Kétkomponensű ionadszorpciós rendszerekről van tehát szó, mégpedig olyan keverék-adszorpciós rendszerekről, amelyekben az egyik adszorptív-ionféleség H_3O^+-ionokból áll. A Langmuir-féle elmélet szerint — amelyet egyébként a következőkben kissé behatóbban is szemügyre veszünk majd — az izoterma-

egyeneseknek egymással párhuzamosan kellene futniok; a valóság azonban — miként látjuk — nagymértékben eltér ettől az elméleti várakozástól. Mindamellett a következőkben mégis meg fogjuk tartani LANGMUIR elméletének alapgondolatait, és az eltérések okait az adszorpciós rétegek aktivitási együtthatójának analízise révén próbáljuk majd tisztázni.

2. Nagyhígítású ionkeverékek adszorpciós anomáliái

Az itt bemutatott ábrákkal demonstrált jelenség az adszorptív ionkeverék egyik komponensének, mégpedig a radioaktív izotóppal nyomjelzett fémionféleségnek igen csekély koncentrációi esetén figyelhető meg, legalábbis ilyen feltűnő módon. A szélsőségesen kicsiny ionadszorptív-koncentrációk tartományában másfajta eltérések is mutatkoznak a Langmuir-féle elmélethez viszonyítva — olyan szembeötlő eltérések, amelyek ismeretében jogosnak tűnik a szélsőségesen kis adszorptívion-koncentrációjú adszorpciós rendszerek *adszorpciós rendellenességeinek* problémáját általánosságban is megvitatásra tűzni. Eddigi tapasztalataink szerint a következő jelenségekről beszélhetünk úgy, mint adszorpciós anomáliákról.

Langmuir elmélete szerint az adszorpciós aktívcentrumok számának az adszorbens-felület rácselemeinek számával ($= \chi$) kellene megegyeznie, vagyis egykomponensű rendszerekben (vagy legalábbis *gyakorlatilag* egykomponensű rendszerekre vonatkozóan, mint amilyeneket ionkristályporok alkotta adszorbensekkel gyakran megvalósíthatunk) az adszorpciós izoterma egyenletének így kellene hangzania:

$$\left(\frac{c}{m_{\text{adsz}}}\right)_{c\to 0} = \frac{1}{\chi}\cdot c + \frac{1}{\chi}\cdot\frac{1}{b} = \frac{1}{\chi}\cdot(c + C_0)\,, \qquad (1)$$

ahol c = az adszorptív egyensúlyi koncentrációja, m_{adsz} = az adszorbeált ionmennyiség, és C_0 az adszorpciós egyensúlyi állandó. Ez utóbbit a továbbiakban az izoterma *termodinamikai paraméterének* is fogjuk nevezni, tekintettel arra, hogy ebben jutnak kifejezésre az adszorpció legfontosabb termodinamikai jellemzői, nevezetesen az adszorpciós energia (ε_a) és az entrópia mértékéül szolgáló fázistérfogat (δv), ily módon:

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{\delta v}\cdot\exp\left(\frac{\varepsilon_a}{kT}\right).$$

Szélsőségesen csekély adszorptívion-koncentrációk esetén $\frac{1}{b}$ számértéke — minden eddigi tapasztalatunk szerint — megegyezik az adszorbens oldékonyságával $\left(\frac{1}{b} = C_0\right)$, illetve nem-oldódó adszorbens esetén azzal az adszorp-

tív-koncentrációval (= c*), melynél az adszorpciós aktívcentrumok fele be van fedve:

$$\frac{c^*}{\chi/2} = \frac{1}{\chi} \cdot c^* + \frac{1}{\chi} \cdot \frac{1}{b} \; ; \quad c^* = \frac{1}{b} = C_0 \; .$$

(Ezt a $c^* = C_0$ koncentráció-értéket tehát általában a szilárd felületen adszorbeált ionféleség oldékonyságának nevezhetjük, mert az említett fél-befödöttség megfelel az oldékonyság-fogalom statisztikus-termodinamikai értelmezésének.) A valóságos tapasztalat az itt most nagy körvonalakban vázolt elméleti képtől annyiban tér el, hogy a szélsőségesen csekély adszorptívion-koncentrációk tartományában az adszorpciós aktívcentrumok száma (= z) legtöbbször jóval kisebb (gyakran még nagyságrendileg is kisebb), mint a felületi rácselemek száma:

$$z \leqslant \chi .$$

De egyazon kémiai összetételű rendszerre nézve az aktívcentrumok száma *felületegységenként* változik az adszorbens görbületi sugarával is: erre való tekintettel az adszorpciós aktívcentrumok számának reciprokját, amely a valóságos izotermaegyenletben szerepel:

$$\left(\frac{c}{m_{\text{adsz}}}\right)_{c \to 0} = \frac{1}{z} \cdot c + \frac{1}{z} \cdot C_0$$

a továbbiakban az izoterma *morfológiai paraméterének* is fogjuk nevezni. Tapasztalataink szerint az adszorptívion-koncentráció növekedésével z értéke közeledik a Langmuir-féle ideális számértékhez, ugyanakkor viszont az izoterma termodinamikai paraméterének számértéke távolodik az imént definiált oldékonysági számértéktől. Általában azt észleljük, hogy amikor c számértéke közeledik a $c = 0$ végtelen csekély adszorptív-koncentrációhoz tartozó termodinamikai paraméter-értékhez:

$$c \to C_0,$$

akkor z számértéke is csaknem eléri az ideális Langmuir-féle értéket:

$$z \to \chi \; .$$

(A szaggatott vonal azt jelzi, hogy az izotermának ebben az *elhajlási* szakaszában is rendszerint csak közelítjük az ideális Langmuir-féle állapotot, de a $z = \chi$ egyenlőség teljes szigorúsággal mégsem valósul meg.)

Egy másik feltűnő jelenség, amelyet ugyancsak ebben a szélsőségesen kis koncentrációtartományban észlelünk, abban áll, hogy az adszorpció idő-

beli lefutása általában nem felel meg az egyszerű elsőrendű folyamatok törvényszerűségének (mint ahogyan ezt a Langmuir-féle elmélet alapján várnók), hanem két, egymástól gyakran igen nagymértékben eltérő fajlagos sebességet észlelünk (egyazon adszorbensre és egyazon felületegységre számítva!); ti. egy kezdeti, nagy „nekifutási" sebességet ($= v_0$) és a későbbi, az adszorpciós egyensúly eléréséig megmaradó, jóval kisebb fajlagos sebességet ($= v_{st}$). A kezdeti „nekifutási" fajlagos sebesség (minden eddigi tapasztalatunk szerint) megegyezik az ismeretes Nernst-féle heterogénkinetikai számértékkel, és (bizonyos határok között) nem függ a felület speciális szerkezetétől, sem az esetleg jelenlevő idegen ionféleségek koncentrációitól, sőt (bizonyos határok között!) még egy esetleg jelenlevő, a felületen ható elektromos térerőtől sem. Úgy tűnik tehát, hogy az adszorpció kezdeti, nem-stacionárius szakaszában a szilárd felület *minden* rácspontja adszorpciós aktívcentrumnak számít, míg az adszorpciós egyensúlyhoz közeli, stacionárius állapotban a felületi rácspontoknak gyakran csak nagyon csekély törtrésze mutatkozik tényleges aktívcentrumnak. Ennek a jelenségnek a magyarázatánál természetesen szóba sem jöhet az a feltevés, hogy e második, stacionárius állapotban már be vannak födve a legaktívabb helyek, vagy talán a szilárd felület az adszorpció kezdeti „nekifutási" szakaszában bekövetkező adszorpció következtében valamiféle olyan elváltozást szenvedett, amelynek következtében az (egyébként megokolatlanul feltételezett) adszorpciós aktiválási energia ugrásszerűen megnövekedett volna — hiszen az itt fejtegetett anomáliát olyan csekély adszorptív-koncentrációknál is észleljük (pl. abszolút hordozómentes radioaktív ionfajták adszorpciójánál), hogy az adszorbeált mennyiség az aktív rácspontoknak még a milliomod- vagy százmilliomod részét sem tudná befödni. Azt is számtalan mérés igazolja, hogy a stacionárius állapotra vonatkozó aktívcentrum-számnak és a felületi rácspontok összes számának hányadosa az imént említett két fajlagos sebesség hányadosával egyezik:

$$\frac{z}{\chi} = \frac{v_{st}}{v_0}, \ldots \tag{2}$$

amiből azt kell következtetnünk, hogy az említett kinetikai „rendellenesség" szorosan és a kvantitatív értelmezés szerint is összefügg a termodinamikai „rendellenesség"-gel.

Végül még egy — az eddigiek során már bizonyos fokig felderített — anomális jelenségre kell rámutatnunk, nevezetesen arra, hogy amennyiben az adszorpcióval egyidejűleg fázisközi ioncserereakció is lejátszódik, akkor az adszorpciós és a határfelületi kicserélődési aktívcentrumok száma egymáshoz képest antibáziás viszonyban változik, ha a szilárd adszorbens-szemcsék felületi szerkezete (pl. görbülete), vagy az oldószer dielektromos állandója változik. Úgy gondoljuk, hogy ezt az effektust sem lehet értelmezni a klaszszikus elméletek alapján.

Ami természetesen a felsorolt anomáliák valóban helytálló elméleti magyarázatát és közös elvi alapon való megértését illeti, nagyon is lehetséges, hogy még talán messze vagyunk ennek a közös elvi alapnak a felismerésétől; ám azért ma már annyi mégis valószínűnek látszik, hogy az említett „rendellenességek" egyik (talán legfőbb) okát abban kell keresnünk, hogy az adszorpciós rendszer komponenseinek termodinamikai aktivitása eltér az egységtől. Kézenfekvőnek látszik az a gondolat is, hogy ha a koncentrációk és móltörtek (illetve atomtörtek) helyett következetesen mindvégig a megfelelő aktivitásokkal számolunk, akkor a Langmuir-féle (ideális adszorpciós rendszerekre vonatkozó) izoterma-egyenletek érvényességét a felsorolt anomáliákkal terhes, vagyis nem-ideális ion-adszorpciós rendszerekre is kiterjeszthetjük. Ilyen meggondolások útján juthatunk el a következő összefüggésekhez:

$$\frac{c}{m_{\text{adsz}}} = \frac{c}{\chi \cdot m_{\text{adsz}}/\chi} = \frac{1}{z} \cdot (c + C_0)$$

$$\frac{c}{\chi \cdot (m_{\text{adsz}}/\chi) \cdot \gamma_{\text{adsz}}} = \frac{1}{\chi} \cdot (c + C_0),$$

vagyis

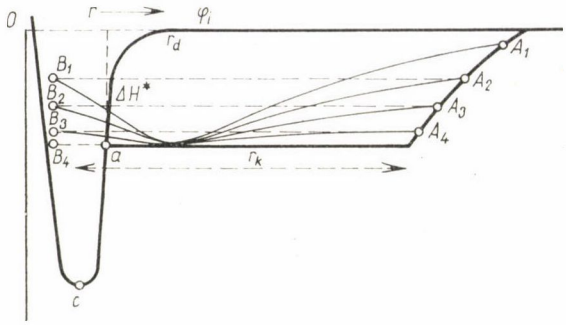
$$\gamma_{\text{adsz}} = \frac{\chi}{z}. \tag{3}$$

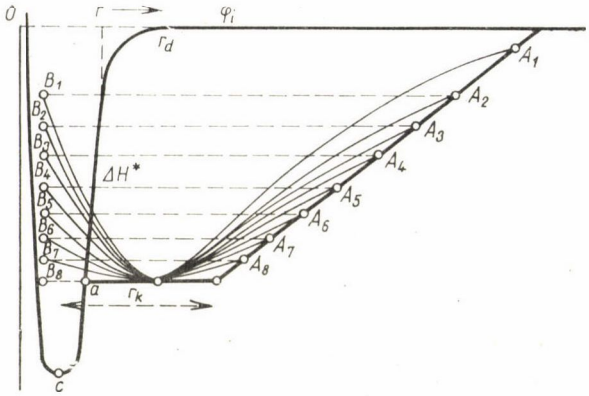
Az adszorbeált anyag aktivitási együtthatójának ez az egyenlete már eddig is alkalmasnak bizonyult főleg az adszorpciós folyamat kinetikai és termodinamikai aspektusa közt fennálló bizonyos kapcsolatok felderítésére irányuló kutatásainkban. De ezen túlmenően ennek az aktivitási együtthatónak a problémája önmagában is számos kutatót foglalkoztat, minthogy a határfelületi szerkezetkutatások általános problematikája szempontjából nagyon is megérdemli a figyelmet az a problémafelvetés, hogy *molekulaelméleti* oldalról miképpen lehetne megközelíteni a határfelületi aktivitási együttható (γ_{adsz}) értékelését. A mi, erre vonatkozó elméleti felfogásunkat a *határfelületi átmeneti rétegek* hipotézise jellemzi. A következőkben egészen röviden vázoljuk ennek a hipotézisnek a lényegét.

3. A határfelületi átmeneti réteg hipotézise

A 2a. és 2b. ábrák talán alkalmasak lehetnek arra, hogy elképzelésünk megértését elősegítse. E két ábrán φ_i-vel van jelölve az adszorptív ionféleség és a szilárd felület kölcsönhatási energiájának a kölcsönhatási távolság *(r)* szerinti feltételezhető változása arra az ideális esetre, ha az adszorpció folyamata pontosan a Langmuir-féle elmélet értelmében zajlik le, vagyis úgy, hogy a szilárd felületbe ütköző ion *egyetlen* rezgés alatt átadja a szilárd kristálynak

az *egész* kölcsönhatási energiáját. Egy ilyen gyors energiaátadás csak úgy képzelhető el, hogy az ütközés kezdetén hidratált ion és a szilárd rácsfelület között működő kölcsönhatási erők munkája az ütközési folyamat egy-egy





2a. ábra (fent). Egy „csaknem-ideálisan" adszorbeálódó (viszonylag könnyen dehidratizálódó) ionfajta határfelületi rezgéseinek karakterisztikus csillapodása. (Sematikusan)
2b. ábra (lent). Egy nehezen dehidratizálódó adszorptív ion határfelületi rezgéseinek karakterisztikus csillapodása. (Sematikusan)

infinitezimális szakaszában mindenekelőtt a hidratációs erők munkájával egyenértékű:

$$-\frac{\partial U(r)}{\partial r}\cdot dr = \frac{\partial H_i}{\partial r}\cdot dr \ .$$

Ha e két munkaelem egyenlőségét valóban sikerülne mindenkor és mindvégig megvalósítani, akkor az adszorptívion nem szenvedne gyorsulást a rács erőterében, tehát a helyzeti energiája változatlan maradna mindaddig, amíg bizonyos r_d távolságban a dehidratáció befejeződik, a következő egyenletnek megfelelően:

$$-\int_{\infty}^{r_d} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \cdot dr = \int_{\infty}^{r_d} \frac{\partial H_i}{\partial r} \cdot dr = H_i \,.$$

Ebben az r_d pontban tehát az adszorptívion immár „száraz ion", vagyis olyan természetű részecske, mint a rácsalkotó atomok, ennélfogva a rezgési frekvenciája is olyan nagyságrendű, mint a szilárd rács főfrekvenciája. Ily módon ebben a dehidratált állapotban szoros rezonanciacsatolás jöhet létre az ütköző ion és a rács között, aminek következtében igen gyorsan (valóban egyetlen rezgés időtartama alatt) ténylegesen létrejöhet az ion vegyértékszerű, kémiai megkötődése a C egyensúlyi pontban, ahogyan ezt LANGMUIRnak a gázok adszorpciójára vonatkozó elmélete posztulálja.

Az ionadszorpciós folyamat ilyesféle mechanizmusát (melynek egyik legfontosabb előfeltétele a dehidratáció abszolút termodinamikai reverzibilitása) elképzelhetjük ugyan mint szélsőségesen idealizált eseményt, de általánosságban számolnunk kell azzal a ténnyel, hogy az iondehidratáció végső fokon *kémiai* folyamat, amelynek sebessége véges és aligha követheti *pillanatszerűen* az ionra ható térerő változásait. Általános tapasztalatok szerint az ionok a hidrátburokkal együtt vándorolnak a mérsékelt intenzitású erőterekben, és e tapasztalatok értelmében kézenfekvőnek látszik az a feltevés, hogy a szolvatált ion (mint egyféle bonyolult szerkezetű komplex ion) bizonyos mértékű kinetikus energiát nyer az adszorbens rács erőterében. Vagyis más szóval: a rácserők munkája nem alakul át pillanatszerűen dehidratációs munkává, mint ahogy az imént feltételeztük, hanem kisebb-nagyobb részben az ion kinetikus energiájának növelésére is szolgál. Ha viszont az adszorptívion még az r_d távolság elérése előtti szakaszban kinetikus energiát nyer, akkor potenciális energiájának csökkennie kell. Tegyük fel, hogy ennek az energiacsökkenésnek a maximális értéke ΔH^*; kérdés: hogyan változik az adszorptívion állapota az ütközés folyamán?

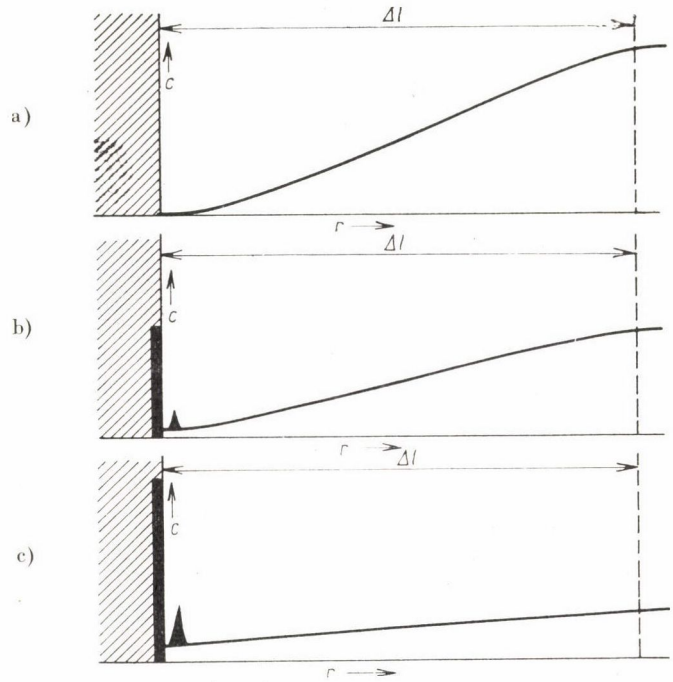
Ha az adszorpciós energia számértéke (gramm-mólonként) ΔH, akkor az imént említett, a dehidratáció során (mindjárt a dehidratációs folyamat legelején) elszenvedett energiaveszteség miatt az adszorptívion még meglevő potenciális energiája

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta H_s.$$

Ez lesz az az energia, melyet az ütköző ion majd át fog adni a szilárd rácsnak. Ám ez az energiaátadás nem következhet be pillanatszerűen, mert a még *hidratált* ion rezgési frekvenciája nyilván nagyságrendileg kisebb lévén a szilárd rács főfrekvenciájánál, nem jöhet létre szoros rezonanciakapcsolás a kettő között. Ennek folytán az ütköző ion behatol a rácsatomok taszítóerőinek terébe és a szilárd falról reflektálódik. Mindazonáltal a reflektált ion nem érheti el az eredeti mozgásállapotát, mert az ütközés nem teljesen rugalmas,

hanem azzal jár együtt, hogy az ütköző (hidratált, vagyis bonyolult szerkezetű) komplex ion a rács erőterében az ütközés időtartamához képest viszonylag maradandó szerkezetváltozást szenved. (Ilyen szerkezetváltozás lehet pl. a bonyolult hidrátburok kisebb-nagyobb mértékű polarizálódása, illetve az oldószer-dipólusok eredőjének a térerő irányába történő, a hőmérsékleti Brown-féle mozgások tendenciájával ellentétes beállítódása és nem utolsósorban valamely makroszkópos koncentrációjú idegen adszorptívion-fajta előzetesen adszorbeált ionjaival történő oldószermolekula-kicserélődés is, amely kicserélődési folyamat szempontjából a rácserőtérben igen nagymértékben polarizált H_2O-molekulák nyilván igen reakcióképesek.) Az ütköző ion potenciális energiája tehát nem érheti el az eredeti (ütközés előtti) értéket (vagyis az adszorptívion nem tud kiszabadulni a rácserők visszaható erőteréből), hanem az előbb említett energiaminimumon áthaladva bizonyos A_1 pontban megfordul és egy következő rezgést végez. Ám e második rezgés folyamán az imént vázolt okokból további energiaveszteséget szenved, és a taszító rácserők tartományában megfordulván most már csak bizonyos A_2 pontig juthat visszafelé, ahonnan kiindulva egy harmadik rezgés kezdődik stb. Erre a csillapodó rezgésre szuperponálódik azután az adszorptívion Volmer-féle felületi diffúziója annak következtében, hogy a Coulomb-típusú rácserők hatótávolsága viszonylag nagy lévén, az ütköző ion nagymértékben ki van téve az oldószermolekulák hőmozgásaitól származó, tangenciális irányú Brown-féle lökéseknek is, minek következtében az adszorptívion viszonylag nagy távolságokra is elmozdulhat a szilárd felület mentén az eredeti ütközési ponthoz képest, míg végül a szilárd rácsfelület valamely nagy aktivitású helyén (pl. egy Kossel-féle rácsnövekedési helyen) az adszorptívion teljes dehidratációja és az ezt követő, gyors kémiai vegyértékszerű megkötődése bekövetkezik. Az ezt közvetlenül megelőző ütközési folyamatban olyképpen jön létre a rácsszerkezetbe beilleszthető „száraz ion", hogy az előbb vázolt csillapodó rezgések bizonyos r_K kritikus távolságban a Langmuir-féle ideális φ_i potenciálgörbe egyenes szakaszával párhuzamos egyenessé degenerálódnak, amely egyenes mentén aztán a dehidratáció az előbbi fejtegetések értelmében most már ugyancsak reverzibilis módon megy végbe, csak éppen alacsonyabb szinten, mint ahogyan az eredeti Langmuir-féle elméletnek megfelelne. Az eltérés a két párhuzamos egyenes közt annál nagyobb, vagyis a szilárd rácsfelületnek átadott maradék-energia ($= \Delta H_S$) annál kisebb, minél nagyobb a hidratációs energia a rácserők energiájához képest. Mindezeknek a bonyolult mozgásoknak az átlagos lefutását akarja érzékeltetni a 2. ábra oly értelemben, hogy a diagramon vastag vonallal ábrázolt ütközési folyamatot az egész makroszkópos adszorpciós folyamat elemi kópiájaként foghatjuk fel. A deszorpciót hasonlóképpen értelmezzük, ellenkező irányú elemi lépések eredőjeképpen. Könnyű belátni, hogy ha az előbbiekben említett ΔH^* energia-disszipáció nem elhanyagolhatóan csekély az egész ΔH adszorpciós energiához képest,

akkor az r_k kritikus távolság környezetében — az adszorpciós és deszorpciós elemi folyamatok sokaságának eredményeképpen — jelentős mértékű adszorptívum-sűrűsödés jöhet létre. Ezt a viszonylag nagy koncentrációjú, hidratált ionokból álló ionhalmazt nevezzük *határfelületi átmeneti rétegnek*; vagy nevezhetnők a *fizikai adszorpció* egy bizonyos fajtájának is, tekintettel arra, hogy az így a határfelületi erők tartományában megkötött adszorptívionok még nem kapcsolódnak kémiai vegyértékerőkkel a szilárd rácshoz.



3. ábra. A határfelületi átmeneti réteg kialakulása. (Sematikusan)

Hasonlítsuk most össze az itt vázolt molekuláris-kinetikai fejtegetések legfontosabb konklúzióit azokkal a tapasztalatokkal, melyeket az előbbiekben mint adszorpciós anomáliákat említettünk. Az összehasonlítás megkönnyítését szolgálja a 3. ábra. Az adszorpciós folyamat megindulásának pillanatában, amikor tehát a kémiai értelemben vett adszorbeált anyagmennyiség gyakorlatilag zérus, az átmeneti réteg helyén levő adszorptívion-koncentráció értéke is zérus, az egész adszorpciós jelenség *egy* irányban, a szilárd felület felé mutat (az előbb vázolt csillapodó rezgések sorozatában), mindenféle gátlás nélkül, vagyis az ismert Nernst—Brunner-féle diffúziós mechanizmus értelmében (3a. ábra, amelyen Δl-lel jeleztük a Nernst—Brunner-féle adhéziós réteg vastagságát). Amint azután növekedik a kémiailag adszorbeált anyag mennyi-

sége, fokozatosan kialakul a Nernst-féle koncentráció-tartományból kiemelkedő, nagyobb koncentrációjú átmeneti réteg, amely (éppen a nagyobb koncentrációjánál fogva) egyre nagyobb akadályként hat a további adszorpció számára (3b. ábra). Nem valamiféle mechanikai gátlás ez (hiszen ilyesmiről már csak azért sem lehetne szó, mert egyelőre még a „végtelen" csekély adszorptívion-koncentrációk tartományában vagyunk), hanem statisztikus gátlás, amely onnan ered, hogy most már az átmeneti rétegből az oldat felé is történik áramlás, tehát a felület irányában mozgó adszorptívion és az átmeneti rétegben lévő ionok között kicserélődési kölcsönhatások játszódnak le, amelyek együttes hatása olybá vehető, mintha az átmeneti rétegnek mint valamiféle összefüggő hártyának a *korlátolt* áteresztőképességével kellene számolnunk. Ez a látszólagos áteresztőképesség azután bizonyos, jól definiált minimumra csökken az adszorpciós egyensúly közelében, amikoris az átmeneti réteg koncentrációja eléri az illető adszorpciós rendszerre jellemző maximális értéket (3c. ábra): ebben a stacionárius állapotban az adszorpció fajlagos sebessége a minimumra süllyed — megfelelően az előbbiekben vázolt kísérleti megfigyeléseknek.

Ebben a stacionárius állapotban az adszorpciós rendszer termodinamikai tulajdonságait is lényegileg ugyanúgy elemezhetjük, mintha szigorú értelemben vett egyensúly állna fenn. A 3c. ábrából kiolvashatjuk, hogy mi az, ami leginkább jellemzi ezt az adszorpciós egyensúlyt: a legjellemzőbb sajátosság abban áll, hogy a felületi rácserők tartományában mozgó adszorptívion állapotösszege kiterjed az átmeneti rétegre is, tehát a tényleges adszorpcióra jellemző állapotösszeg ($= Q_r$) és az ideális Langmuir-féle adszorpcióra jellemző állapotösszeg ($= Q_i$) között jól definiált különbség áll fenn:

$$-(Q_r - Q_i) = Q_{ü} > 0. \tag{4}$$

Ennek megfelelően a tényleges adszorpciót kísérő szabadentalpiaváltozás ($= \Delta G_r$) és az ideális adszorpciót kísérő szabadentalpiaváltozás ($= \Delta G_i$) között is különbségnek kell fennállnia; mégpedig (a részletekbe menő elméleti megokolást itt most mellőzve, lásd: [3]):

$$\Delta G_r - \Delta G_i = \Delta G_{ü} = -RT \ln \left(\frac{Q}{Q_i}\right)_{ü} < 0\,. \tag{5}$$

Mivel ez utóbbi mennyiség ($\Delta G_{ü}$, amelyet röviden az átmeneti réteg szabadentalpiájának is nevezhetünk) zérusnál kisebb, ennélfogva a gondolatban elképzelhető Langmuir-féle ideális adszorpciós rendszer spontán megy át (ha magára hagyjuk) a reális adszorpciós rendszer állapotába, vagyis a határfelületi átmeneti réteg önmagától alakul ki. A termodinamikai körfolyamatok módszerével [3], amelynek részletezésére itt most nem térhetünk ki, ki lehet mutatni azt, hogy

$$\Delta G_{ü} = RT. \ln \frac{z}{\chi} = - RT. \ln \gamma_{\text{adsz}} \ldots \tag{6}$$

Ez utóbbi egyenletnek elsősorban az adszorpció-kinetika szempontjából van jelentősége. Az ismeretes Eyring-féle abszolút-kinetikai elméletből kiindulva ui. egyszerű módon levezethetjük a következő kinetikai egyenletet:

$$v_{\text{st}} = v_0 \cdot \frac{1}{\gamma_{\text{adsz}}} = \frac{D.\Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{z}{\chi}, \ldots \tag{7}$$

ahol D az adszorptívionfajta diffúziós állandóját jelenti a ΔF adszorbensfelülethez tapadó Δl vastagságú Nernst—Brunner-féle adhéziós folyadékrétegben, V pedig az oldatfázis térfogatát. Speciális vizsgálataink arra a következtetésre is feljogosítanak, hogy az átmeneti réteg szabadentalpiája túlnyomórészt a felületi diffúzió előidézte entrópianövekedésből származik, amelynek számértéke az adszorbensrészecskék görbületi sugarával fordított arányban növekszik; így magyarázzuk azt az előbbiekben említett tapasztalatot, hogy az adszorpciós aktívcentrumok felületegységenkénti száma csökken a görbületi sugár csökkenésével, viszont a határfelületi kicserélődési reakciók valószínűsége ugyanakkor növekszik, mert az előbbiekben említett ΔH_s maradékenergia (amely a kicserélődési reakciók aktiválási energiájának mértékéül szolgálhat) „ceteris paribus" a görbületi sugár csökkenésével ugyancsak csökken.

Mindezeknek az elképzeléseknek jogosságát részben már a matematikai analízis módszerével is sikerült igazolnunk [4]; mostani témánk tárgyalásához azonban nincs szükség a behatóbb matematikai analízis módszerének alkalmazására. Mindaz, amit a határfelületi átmeneti rétegre vonatkozóan — nagy vonásokban — összefoglaltunk, elegendőnek ígérkezik ahhoz, hogy az ionkeverék-adszorpció mechanizmusába némi bepillantást nyerhessünk.

4. A nagyhígítású ionkeverékek adszorpciójának problémái a Langmuir-féle elmélet szempontjából

Az eddigi fejtegetéseink szerint aligha van szükség annak hangsúlyozására, hogy az ionkeverék-adszorpció kezdeti, nem-stacionárius állapotára vonatkozóan — a kis adszorptívum-koncentrációk tartományában — az itt most kifejtett elképzelések végső következményei lényegileg megegyeznek a Langmuir-féle elméletből levonható következtetésekkel, főleg ami az izotermák morfológiai állandóinak problémáját illeti: az olyan, viszonylag nagymértékben adszorbeálódó ionfajták vonatkozásában, amilyenek az e dolgozat tárgyát képező modellkísérleteinkben szerepeltek, a ténylegesen alkalmazott adszorbensfelület *minden* rácseleme adszorpciós aktívcentrumnak mutatkozik

az adszorpciónak ebben a kezdeti, nem-stacionárius állapotában. Az eltérés az itt vázolt felfogás és a Langmuir-féle elmélet között az adszorpció stacionárius állapotára vonatkozóan mutatkozik meg.

Biner ionadszorptív-keverék és szilárd adszorbensfelület alkotta rendszer stacionárius állapotát LANGMUIR szerint a következő típusú egyenletekkel ábrázolhatjuk:

$$\left.\begin{aligned}(1-\Theta_1-\Theta_2)\cdot c_1 &= \frac{1}{b_1}\cdot\Theta_1\\ (1-\Theta_1-\Theta_2)\cdot c_2 &= \frac{1}{b_2}\cdot\Theta_2\end{aligned}\right\},\ \ldots \tag{8}$$

ahol c_1 és c_2 a két, egyidejűleg jelenlevő adszorptívionfajta egyensúlyi koncentrációját jelenti, Θ_1 és Θ_2 a szilárd felületnek az 1-es, ill. 2-es számú adszorptívion-féleség által befödött részletének mértékét fejezi ki, $\frac{1}{b_1}$ és $\frac{1}{b_2}$ az 1-es, illetve 2-es jelzésű adszorptívion-fajtára jellemző visszaoldódási hajlamot (oldékonyságot) jelképezik. Egyszerű matematikai művelettel (melynek részletezésére e helyen nyilvánvalóan nincs szükség) a következő izotermaegyenletekhez jutunk:

$$\left.\begin{aligned}\frac{c_1}{m_1} &= \frac{1}{(m_1)_\infty}\cdot c_1+\frac{1}{(m_1)_\infty}\cdot\left(\frac{1}{b_1}+\frac{b_2}{b_1}\cdot c_2\right)\\ \frac{c_2}{m_2} &= \frac{1}{(m_2)_\infty}\cdot c_2+\frac{1}{(m_2)_\infty}\cdot\left(\frac{1}{b_2}+\frac{b_1}{b_2}\cdot c_1\right)\end{aligned}\right\}\ \ldots \tag{9}$$

A maximálisan adszorbeálható mennyiségeknek — LANGMUIR szerint — egyenértékűeknek kellene lenniök az adszorbensfelület rácselemeinek számával:

$$(m_1)_\infty = (m_2)_\infty = \chi\,,$$

és ez az állítás éles ellentétben áll a tapasztalattal.

Az ellentmondás jelentősen csökken, ha a határfelületi rétegnek a megelőző fejtegetéseinkben vázolt hipotézise értelmében számolunk azzal, hogy a két adszorbeált ionféleség egyazon mennyisége általában különböző rácsfelületi befedettséget idézhet elő, az átmeneti réteg entrópiájának ($\Delta S_{ü}$) az előbbiekben fejtegetett különbözősége miatt. Ha pl. $(\Delta S_{ü})_2 > (\Delta S_{ü})_1$, akkor a 2-s jelzésű adszorptívion-féleség ionjai átlagosan hosszabb ideig tartózkodnak az átmeneti rétegben, vagyis a határfelületi térigényük átlagosan nagyobb lesz, mint az 1-es jelzésű ionoké, mégpedig oly értelemben, hogy ha $m_1 = m_2$, akkor

$$\frac{\Theta_2}{\Theta_1} = \exp \frac{(\Delta \zeta_{\ddot{u}})_2 - (\Delta \zeta_{\ddot{u}})_1}{R} = \frac{z_1/\chi}{z_2/\chi} = \frac{z_1}{z_2}.$$

Ez pedig annyit jelent, hogy ha z_1-gyel jelöljük az 1-es adszorptívra vonatkozó, a stacionárius állapotban egyáltalán befedhető aktívcentrumok számát, vagyis ha

$$\Theta_1 = \frac{m_1}{z_1},$$

akkor

$$\Theta_2 = \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{m_2}{z_1} = \frac{m_2}{z_2}.$$

A valóság jobb megközelítését kapjuk tehát a következő egyenletek alapján:

$$\left(1 - \frac{m_1}{z_1} - \frac{m_2}{z_2}\right) \cdot c_1 = \frac{1}{b_1} \cdot \frac{m_1}{z_1}$$

$$\left(1 - \frac{m_1}{z_1} - \frac{m_2}{z_2}\right) \cdot c_2 = \frac{1}{b_2} \cdot \frac{m_2}{z_2},$$

vagyis

$$\left.\begin{aligned} \frac{c_1}{m_1} &= \frac{1}{z_1} \cdot c_1 + \frac{1}{z_1} \cdot \left(\frac{1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \cdot c_2\right) \\ \frac{c_2}{m_2} &= \frac{1}{z_2} \cdot c_2 + \frac{1}{z_2} \cdot \left(\frac{1}{b_2} + \frac{b_1}{b_2} \cdot c_1\right) \end{aligned}\right\}, \ldots \qquad (10)$$

ahol általában $z_1 \neq z_2$. Nem számol azonban még ez utóbbi egyenletrendszer sem azzal az egész általános tapasztalattal, hogy az izotermák morfológiai paraméterei (az általunk vizsgált, rendkívül csekély adszorptívion-koncentrációk tartományában, amit újból és újból nyomatékosan hangsúlyoznunk kell!) a mindenkori ionkoncentrációknak is függvényei. Ez pedig annyit jelent, hogy az átmeneti rétegben mindenkor jelenlevő adszorptívionok kölcsönösen befolyásolják egymás határfelületi aktivitását, egymásra jelentős kölcsönhatásokat fejthetnek ki.

Ilyen kölcsönhatásokról nincs szó az eredeti Langmuir-féle elméletben. LANGMUIR szerint az adszorpció olyan elemi kondenzációs és disszolúciós folyamatok sokaságából áll, melyek egymás mellett, egymástól függetlenül mennek végbe. A makroszkópos határfelületi kémiai kutatásokról beszámoló szakirodalomban gyakran találkozunk ennek a Langmuir-féle nézetnek az általánosításával, vagyis olyan felfogással, amely a felületen végbemenő min-

denfajta koncentrációváltozást az „adszorpció" LANGMUIR által definiált fogalma alá rendel. A magkémiai kutatásokban nem így áll a helyzet. PANETH, HEVESY, FAJANS, O. HAHN és sokan mások régóta következetesen vallják, hogy a határfelületi jelenségeknek termodinamikai és kinetikai szempontból is különböző értelmezést igénylő fajtái léteznek, melyek „egy kalap alá vétele" komoly elvi zűrzavart idézhet elő. A mi tapasztalataink szerint a tulajdonképpeni, Langmuir-féle definíció értelmében vett adszorpció mellett a határfelületi ionkicserélődési folyamatoknak is még legalább két fajtáját kell vizsgálat tárgyává tenni. Az ioncserefolyamatok olyan jelenségek, melyek elemi részleteiben egy-egy ion kondenzálódása egyazon térfogatelemben együtt jelentkezik egy másik ion egyidejű oldódásával; e két, ellentétes irányú elemi részfolyamat statisztikai értelemben is összetartozó *egyetlen* elemi eseménynek számít. Ha a kondenzációval helyben és időben összetartozó feloldódási elemi-részfolyamat az adszorbensrács eredeti állományát csökkenti, akkor *fázisközi kicserélődési reakcióról* beszélhetünk. Ha viszont egy adszorptívion egy másik, a rácsfelületen előzetesen adszorbeált adszorptívionnal lép kicserélődési reakcióba, akkor *kicserélődéses adszorpcióval* van dolgunk. Platinafelületen az ionkicserélődési jelenségeknek nyilván csak ez utóbbi fajtájáról lehet szó.

A határfelületi kicserélődési folyamatok számbavétele szempontjából természetesen *szükséges* követelmény, hogy az adszorpciós egyensúlyban az ellentétes irányú elemi folyamatok sokasága egymással egyenértékű legyen. Ha ezt a követelményt egyúttal mint *elegendő* követelményt is elfogadhatnók, akkor a (10) egyenlet előzménye a következőképpen módosulna:

$$\left(1 - \frac{m_1}{z_1} - \frac{m_2}{z_2} + q \cdot m_2\right) \cdot c_1 = \frac{1}{b_1} \cdot \frac{m_1}{z_1} + q' \cdot c_2$$

$$\left(1 - \frac{m_1}{z_1} - \frac{m_2}{z_2} + q' \cdot m_1\right) \cdot c_2 = \frac{1}{b_2} \cdot \frac{m_2}{z_2} + q \cdot c_1 \qquad (11)$$

és

$$q \cdot c_1 \cdot m_2 = q' \cdot c_2 \cdot m_1 ,$$

ahol q és q' a két adszorptívionfajta kicserélődési kölcsönhatását jellemző paraméterek. Könnyű kimutatni, hogy a (11) egyenletrendszer útján végeredményben megint csak a (10) egyenletekhez jutunk, amiből azt a következtetést kell levonnunk, hogy az említett statisztikai feltétel csak *szükséges*, de *nem elegendő* feltétel a határfelületi kicserélődési reakciók valódi mechanizmusának a felderítése szempontjából. Nyilvánvaló, hogy a probléma tisztázása érdekében a tapasztalathoz kell fordulnunk.

A határfelületi jelenségek radioaktív módszerekkel történő analíziséből rendkívül sok tapasztalat gyűlt már össze a kicserélődési reakciók jellegére

vonatkozóan. A valóságos adszorpció és a határfelületi ioncserefolyamat az itt tárgyalt típusú ionrendszerekben legtöbbször egymás mellett fut, egymástól különböző fajlagos sebességgel (az egységnyi felületre vonatkoztatva!), egyes termodinamikai paraméterek szempontjából pedig gyakran egymással antibáziás jelleggel. Azt is megmutatták ezek a tapasztalatok, hogy egyazon rendszerre vonatkozóan az egyazon adszorptívumhoz tartozó (Langmuir-típusú) valóságos adszorpciós izoterma és az ugyancsak LANGMUIR szerint konstruált kicserélődési izoterma termodinamikai paraméterei megegyeznek:

$$\left(\frac{1}{b_i}\right)_{\text{adsz}} = \left(\frac{1}{b_i}\right)_{\text{kics}},$$

ellenben a morfológiai paraméterek különbözőek:

$$\left(\frac{1}{z_i}\right)_{\text{adsz}} \neq \left(\frac{1}{\zeta_i}\right)_{\text{kics}}.$$

Mindeme tapasztalatok alapján — úgy véljük — helyesen járunk el, ha a közvetlen kísérletekkel meghatározható és általános szokás szerint globálisan „adszorpció"-nak nevezett mennyiségeket két-két részre bontjuk: az egyik rész ($= a_i$) statisztikailag egymástól független adszorpciós-deszorpciós elemi események halmazában tart egyensúlyt a folyékony fázis megfelelő (c_i) adszorptív-koncentrációjával, míg a másik rész ($= m_i)_{\text{kics}}$ kémiai kölcsönhatásokban, két-két ionkonfiguráció ütközéseinek, vagyis statisztikusan egységnek veendő elemi eseményeknek a halmaza révén.

Ezt az elképzelést tetszés szerinti nagyságrendű adszorptívion-koncentrációkra vonatkozóan ma még nem áll módunkban következetesen és teljes egzaktsággal kifejteni, ellenben — úgy gondoljuk — megkísérelhetjük a számításokat (éppen az említett radioaktív mérések útján nyert tapasztalatokra támaszkodva) az adszorpciós rendszer egyik komponense szélsőségesen kicsiny koncentrációinak fennállása esetén. A számítások menete ilyen határesetben a következőképpen alakulhat. Ha az 1. komponens (= mikrokomponens) koncentrációja „végtelen kicsiny" ($c_1 \to 0$), akkor a kicserélődéses adszorpciónak a 2. indexű adszorptívra (a makrokomponensre) nincs befolyása, vagyis a makrokomponens *egész* határfelületi kicsapódását leírja a (10) egyenlet. Másként áll azonban a dolog a mikrokomponens esetében. A tulajdonképpeni (Langmuir-féle) adszorpció egyenletét a mikrokomponensre vonatkozóan így egyszerűsíthetjük:

$$\left(\frac{c_1}{(m_1)_{\text{adsz}}}\right)_{c_1 \to 0} = \frac{1}{z_1} \cdot \frac{1}{b_1} \cdot (1 + b_2 \cdot c_2).$$

A kicserélődéses adszorpció egyenletét pedig (figyelembe véve a (11) egyenleteket) ilyképpen:

$$\left[\frac{c_1}{(m_1)_{\text{kics}}}\right]_{c_1 \to 0} = \frac{1}{\zeta_1} \cdot \frac{1}{b_1} \cdot (1 + b_2 \cdot c_2) .$$

A kicserélődéses adszorpciót 1—1 vegyértékű adszorptívumok közötti relációban a tömeghatás törvénye értelmében is kifejezhetjük:

$$(M_1^+)_l + (M_2^+)_s \rightleftarrows (M_1^+)_s + (M_2^+)_l \tag{12}$$

Ha $\varkappa$-val jelöljük a (12) egyenlettel ábrázolt folyamat egyensúlyi állandóját, és az egyszerűség kedvéért (első közelítésképpen) koncentrációkkal számolunk, akkor ezt kapjuk:

$$\varkappa = \left[\frac{(m_1)_s}{(m_1)_l}\right]_{\text{kics}} \cdot \frac{(m_2)_l}{(m_2)_s} ; \left[\frac{(m_1)_l}{(m_1)_s}\right]_{\text{kics}} = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{(m_2)_l}{(m_2)_s} ; \left[\frac{c_1}{(m_1)_s}\right]_{\text{kics}} =$$

$$= \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{(m_2)_l}{(m_2)_s} . \tag{13}$$

A (12) és (13) egyenletek összehasonlítása azt eredményezi, hogy

$$\zeta_1 = \varkappa \cdot V \cdot \frac{(m_2)_s}{(m_2)_l} \cdot \frac{1}{b_1} \cdot (1 + b_2 \cdot c_2) .$$

A z_1, illetve ζ_1 mennyiségekkel jellemzett részfolyamatok nyilván *nem* azonos valószínűséggel zajlanak le, hanem olyképpen, hogy a felületnek a makrokomponens által még be nem fedett részletén valóságos (Langmuir-féle) adszorpció megy végbe (amelyet a z_1 mennyiség fejez ki), a befödött felületi pontokon pedig a ζ_1-gyel ábrázolt kicserélődéses adszorpció. Az együttes effektust tehát úgy kell helyesen ábrázolnunk, hogy z_1 számértékét a be nem födöttségre jellemző

$$\frac{z_2 - (m_2)_s}{z_2} = \frac{1}{1 + b_2 \cdot c_2}$$

faktorral, ζ_1 fenti számértékét pedig a befödöttségre jellemző

$$\frac{(m_2)_s}{z_2} = \frac{b_2 \cdot c_2}{1 + b_2 \cdot c_2}$$

tényezővel szorozzuk, és e szorzatok összegével számolunk:

$$(z_1 + \zeta_1)_{\text{effektív}} = z_1 \cdot \frac{1}{1 + b_2 \cdot c_2} + \varkappa \cdot (m_2)_s \cdot \frac{b_2}{b_1} . \tag{14}$$

Eszerint az 1-es komponens adszorpciós egyensúlyi eloszlási hányadosát a $c_1 \to 0$ határesetben a következőképpen vehetjük számításba (ha V az oldat térfogatát jelenti):

$$\left[V \cdot \frac{(m_1^*)_s}{(m_1)_l}\right]_{m_1 \to 0} = (z_1 + \zeta_1)_{\text{eff}} \cdot \frac{b_1}{1 + b_2 c_2} = z_1 \cdot \frac{b_1}{(1 + b_2 c_2)^2} + \\ + \varkappa \cdot (m_2)_s \cdot \frac{b_2}{1 + b_2 \cdot c_2},$$

vagyis

$$\left[V \cdot \frac{(m_1^*)_s}{(m_1)_l}\right]_{m_1 \to 0} \cdot (1 + b_2 \cdot c_2)^2 = z_1 b_1 + \varkappa \cdot z_2 \cdot b_2^2 \cdot c_2, \qquad (15)$$

ahol $(m_1^*)_s = a_1 + [(m_1)s]_{\text{kics}}$, figyelembe véve azt, hogy az izotermaegyenlet értelmében

$$(m_2)_s = a_2 = z_2 \cdot \frac{b_2 \cdot c_2}{1 + b_2 \cdot c_2}.$$

Ha egyvegyértékű adszorptívionok cserélődnek ki kétvegyértékűekkel, akkor a számítás valamivel bonyolultabb és hosszadalmasabb (ezért itt most erre nem térhetünk ki), azonban végeredményben ugyancsak a (15) egyenlethez vezet.

Ezekhez az egyenletekhez még csak annyit legyen szabad hozzáfűznünk, hogy ha eltekintünk az átmeneti rétegek létezésétől, akkor az itt felírt képletek az eredeti Langmuir-féle képletekbe mennek át. Ha ui. nem volna átmeneti réteg, akkor a határfelületi cserefolyamatok statisztikus egyensúlyát egyértelműen megszabnák az $1/b_1$, illetve $1/b_2$ izoterma-paraméterekkel kifejezett oldástenzió-értékek, éspedig egy-egy vegyértékű ioncseréknél ily módon:

$$\varkappa_{\text{klassz}} = \frac{1}{b_2} : \frac{1}{b_1} = \frac{b_1}{b_2},$$

vagyis

$$[(z_1 + \zeta_1)_{\text{eff}}]_{\text{klassz}} = z_1 \cdot \frac{1/b_2}{1/b_2 + c_2} + a_2 = z_1 \cdot \frac{1/b_2}{1/b_2 + c_2} + z_2 \cdot \frac{c_2}{1/b_2 + c_2}.$$

Mivel pedig LANGMUIR szerint $z_1 = z_2 = z$, ennélfogva

$$[(z_1 + \zeta_1)_{\text{eff}}]_{\text{klassz}} = z.$$

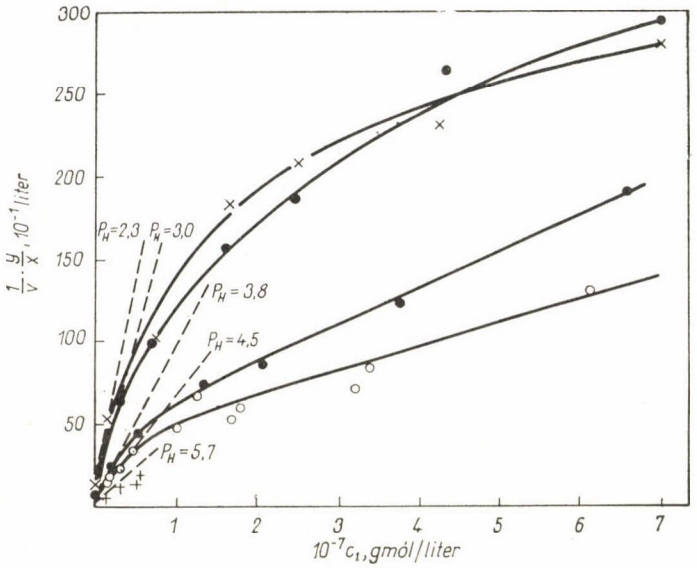
Valójában persze a $\varkappa$ elválasztási együttható számértékét nem a klasszikus egyenlet mintájára kell számítanunk, hanem a kicserélődési rendszerekre

érvényes statisztikus-termodinamikai egyenlet alapján így (ezt itt most nem tárgyalhatjuk; lásd [5]):

$$\varkappa = \frac{1}{a_2} \cdot \frac{b_1}{b_2}.$$

Ha ezt az értéket helyettesítjük be a (14) egyenletbe, akkor a következő eredményre jutunk:

$$(z_1 + \zeta_1)_{\text{eff}} = z_1 \cdot \frac{1}{1 + b_2 c_2} + \frac{\zeta_1}{a_2} \cdot z_2 \cdot \frac{b_2 \cdot c_2}{1 + b_2 \cdot c_2}.$$



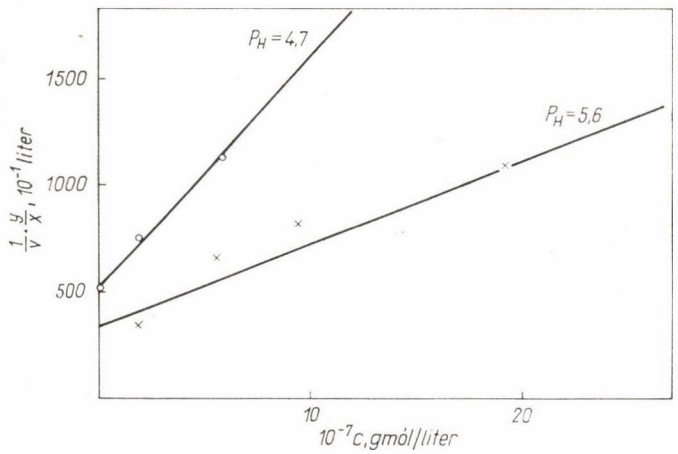
4. ábra. Adszorpciós izotermák az Ag^+-ionok Pt-felületen történő adszorpciójára vonatkozóan, különböző pH-értékeknél

Mivel pedig ζ_1/a_2 számértéke általában kisebb az egységnél, ezért $(z_1 + \zeta_1)_{\text{eff}}$ számértéke a makrokomponens (H_3O^+-ion) koncentrációjának növekedésével csökkenni fog, még akkor is, ha első közelítésben $z_1 \approx z_2$. Ez az elméleti következtetés *kvalitatív* szempontból jól egyezik a tapasztalattal (lásd: 4. és 5. ábra), és ugyancsak igazolják a mérések a (15) egyenlet érvényét is (lásd 6., 7. és 8. ábra).

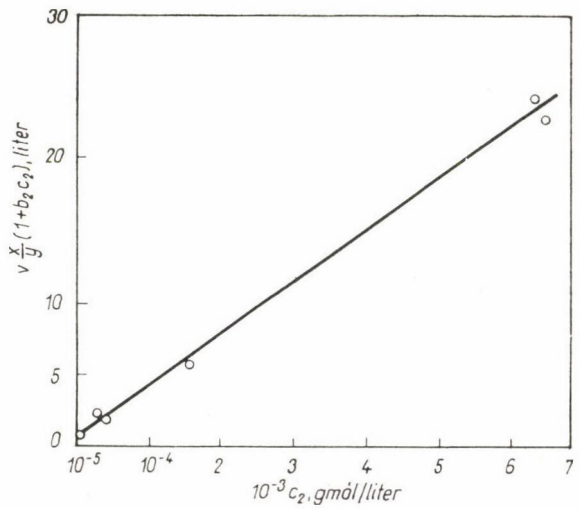
Ez utóbbi ábrák analízise révén a két-két adszorptívionfajta (ti. a H_3O^+ és a radioaktív fémionfajta) kölcsönhatására jellemző $\varkappa$ kicserélődési hányados számértékét meghatározhatjuk, ha ismerjük z_2 és b_2 értékét, vagyis a H_3O^+-ion adszorpciós izoterma paramétereit. A 9. ábrán láthatjuk a H_3O^+-ionadszorpciós izotermát ugyanazon szemcsézetű Pt-porra vonatkoztatva, amilyennel az előbbi ábrákkal érzékeltetett (fémion — H_3O^+-ion) keverék adszorpciós

kísérleteket végeztünk. Az ebből a H_3O^+-ion adszorpciós izotermából leszármaztatott z_2 és b_2 paraméterek figyelembevételével a következő számértékeket kaptuk:

a $Pt-H_3O^+-Ag^+$ rendszerben a $\varkappa = 5{,}1 \cdot 10^3$
a $Pt-H_3O^+-Cu^{++}$ rendszerben a $\varkappa = 5{,}2 \cdot 10^2$
a $Pt-H_3O^+-Rb^+$ rendszerben a $\varkappa = 10$*

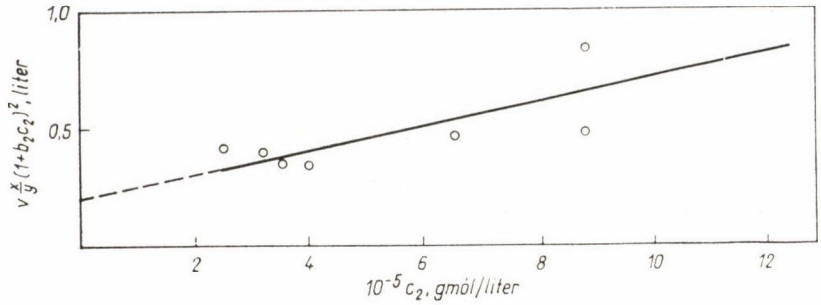


5. *ábra.* Adszorpciós izotermák a Rb^+-ionok Pt-felületen történő adszorpciójára vonatkozóan, különböző pH-értékeknél

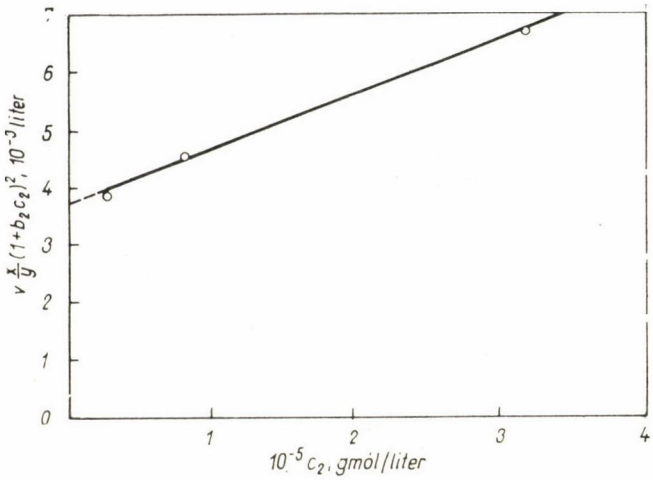


6. *ábra.* A (15) egyenlet kísérleti ellenőrzése a Pt-H_3O^+-$^{111}Ag^+$ ionkeverék-adszorpciós rendszerben

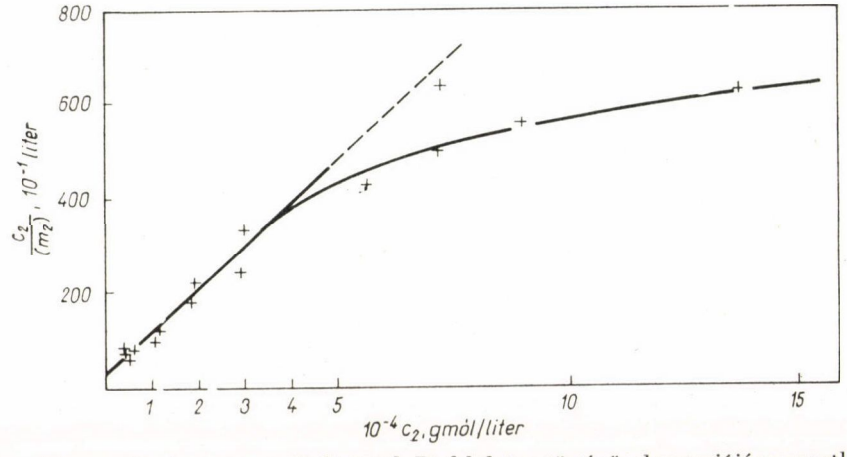
* Ez a számérték csak durva közelítésként fogadható el, mert a Rb^+-ionfajta adszorpciója már igen nagymértékben eltér a Langmuir-féle elmélettől. Valószínű, hogy $\varkappa \ll 10$



7. *ábra.* A (15) egyenlet kísérleti ellenőrzése a Pt-H_3O^+-$^{64}Cu^{++}$ ionkeverék-adszorpciós rendszerben



8. *ábra.* A (15) egyenlet kísérleti ellenőrzése a Pt—H_3O^+—$^{83}Rb^+$ ionkeverék-adszorpciós rendszerben



9. *ábra.* Adszorpciós izoterma a H_3O^+-ionok Pt-felületen történő adszorpciójára vonatkozóan

Ez az eredmény összhangban van azokkal a megfigyelésekkel, amelyek arra utalnak, hogy megadott H_3O^+-ionkoncentráció esetén a különböző fémionfajták adszorbeálhatóságát (az itt tárgyalt, szélsőségesen csekély adszorptívkoncentrációk tartományában) az illető fémiont szolgáltató kémiai elemnek a hidrogénre vonatkoztatott feszültségsorozatban elfoglalt helyzete szabja meg [3].

Az itt vázolt általános törvényszerűségek egyik-másik elvi tanulságát *kvalitatív* értelemben átvihetjük a kissé nagyobb adszorptív-koncentrációk tartományára is, mindenekelőtt annak a kérdésnek a tisztázása céljából, hogy mi lehet az oka a bemutatott ábrákon következetesen megmutatkozó izotermaelhajlásoknak. Az izotermaelhajlások általános jelenségét mi azzal magyarázzuk, hogy a $c \to C_0$ adszorptívion-koncentráció közelében, amikor a szilárd felület legaktívabb rácspontjainak fele már ténylegesen be van födve, az adszorptív fémionok felületi (Volmer-típusú) diffúziójának valószínűsége — már csak a szterikus gátlások miatt is — nagymértékben csökken, és ez magával hozza az átmeneti réteg entrópiájának csökkenését, tehát az izoterma hajlásszögét meghatározó $(z_1 + \zeta)_{\mathrm{eff}}/\chi$ hányados növekedését, az adszorptívion-koncentráció további növekedésekor pedig az átmeneti réteg fokozatos megszűnését [lásd: 4. ábra]. Hogy azonban ez a magyarázat valóban helytálló-e, azt csak a feltételezett összefüggések szigorúan egzakt, kvantitatív analízise fogja megmutatni.

5. Gyakorlati következtetések

Befejezésül egészen röviden felvázoljuk annak módját, ahogyan az elhangzott elméleti fejtegetések lényegbeli tartalmának a kémiai gyakorlatban való alkalmazhatóságát keressük. Könnyű megítélni, hogy nincs még szó valamiféle befejezett vagy többé-kevésbé lezártnak tekinthető elméletről, hanem csupán olyan gondolati konstrukciókról, amelyeknek lépésről lépésre történő, következetes továbbfejlesztése közelebb vihet majd bennünket a rendkívül bonyolult határfelületi jelenségek egy bizonyos aspektusának, mégpedig főleg a *kinetikai* aspektusának megértéséhez. Nyilvánvaló, hogy ily körülmények között a gyakorlati vonatkozások problémafelvetéseiben is célszerű — legalábbis egyelőre — megmaradni a hagyományos útkeresések talaján, amelyből az egész gondolati séma kinőtt. Ez a hagyományos irányvonal pedig a mi számunkra elsősorban csakis a magkémia irányvonala lehet: ennélfogva mi sem természetesebb, mint hogy a gyakorlati alkalmazásokban is mindenekelőtt a radiokémiának, a radioaktív izotóptermelésnek és más hasonló feladatoknak a szempontjait igyekszünk figyelembe venni.

Az izotóptermelésben alkalmazott egyik legrégibb módszer az elegykristályképződés módszere, amelynek mechanizmusát a klasszikus eloszlási törvények alapján elméletileg is sikerült már bizonyos mértékben tisztázni,

főleg a leningrádi Chlopin-féle magkémiai intézet munkatársainak elméleti kutatásai alapján. Nem sikerült azonban eltüntetni — a klasszikus elvekre támaszkodva — a mikrokomponensekre nézve homogén eloszlású és a logaritmikus eloszlású elegykristályképződés ténye közötti ellentmondást; viszont a mi, ily tárgyú újabb kutatásaink szerint az átmeneti réteg hipotézise alkalmasnak látszik e látszólagos ellentmondás felszámolására [6]. Különösen figyelemre méltó következtetésre jutunk, ha a kristályfázis képződési sebességét valamilyen idegen anyag hozzáadása révén oly nagymértékben csökkentjük, hogy a heterogén rendszerben folyamatosan változó *metastabilis* állapotok alakuljanak ki. Ily módon elérhetjük azt, hogy a mindenkori határfelületi kvázi-egyensúlyokra jellemző $\varkappa$ elválasztási faktor az egyik vagy másik mikrokomponensre nézve gyakorlatilag zérusra csökkenjen, és ezáltal ez a mikrokomponens az oldatba szoruljon vissza. Ebből az elméleti (és egzakt számításokkal is alátámasztott) elképzelésünkből kiindulva sikerült olyan módszert kidolgoznunk, amelynek segítségével az atomreaktorban neutronokkal besugárzott urán nagy tömege mellől, valamint a maghasadási termékek bonyolult összetételű elegye mellől egyetlen menetben sikerült hordozómentes és ^{90}Sr-izotóptól is mentes ^{140}Ba- készítményeket előállítanunk [7].

Ugyancsak a hordozómentes radioaktív készítmények termelésének ügyét szolgálja az elmélet alkalmazása a radioaktív anyagok elektrolízisének folyamatára is. A makroszkópos elektrokémiában szokásos klasszikus elméleti elképzelések itt is ellentmondásokhoz vezetnek, amint erre különösen élesen HAISSINSKY világított rá több mint két évtizeddel ezelőtt [8]. A mi, ilyen tárgyú vizsgálataink szerint a végtelen csekély koncentrációjú radioaktív anyagok elektrolízisénél is elkerülhetetlenül szerepet játszó adszorpciós folyamatokat ugyancsak e mostani dolgozatban körvonalazott elmélet értelmében mint ion*keverék* adszorpciós folyamatokat kell figyelembe venni, tehát egyebek közt számolnunk kell az illető radioaktív ionfajta és az adszorbeált H_3O^+-ionok közötti kicserélődés mértékével mint sebességmeghatározó részfolyamattal [9]. Ezt a kicserélődést igen nagymértékben előmozdíthatjuk, ha a katóddal szemben kisfelületű anódot (ún. tű-anódot) állítunk: ezáltal viszonylag csekély áramerősséggel érhetünk el oly mértékű szétválasztási effektusokat, amelyeket a szokásos szimmetrikus elektródrendszerekkel gyakran még csak közelítőleg sem tudnánk biztosítani. Elméleti elgondolásunk megvalósítása érdekében soklépcsős automataelektrolizáló gépi berendezést szerkesztettünk és az eljárást szabadalmaztattuk is.

Részben a reaktorkémiai igényekkel függnek össze a fémkorrózióval kapcsolatos kutatásaink is. A legegyszerűbb galvanikus korróziós folyamatokat — az itt vázolt elméleti szempontok értelmében — hasonlóképpen foghatjuk fel, mint a koncentrációs galvánelemekben észlelhető folyamatokat, amelyek sebességét az illető fémfelületekre jellemző átmeneti réteg koncentrációviszonyai szabják meg. Hozzá kell azonban tennünk, hogy ez az elkép-

zelés csak akkor állhatja meg a helyét, ha a Langmuir-féle ideális adszorpciós állapot és a reális fémfelületen kialakuló adszorpciós állapot között az állapotösszeg vonatkozásában kicsiny a különbség:*

$$G_r - G_i = -RT.\ln\frac{(Q_{id})_0^{\Delta H_s}\cdot[Q_r-(Q)_{id}]_0^{\Delta H_s}}{(Q_{id})_0^{\Delta H}} \approx -RT.\ln\left[Q_r-(Q_{id})_0^{\Delta H_s}\right]$$

és

$$\Delta G_r - \Delta G_i \approx -RT.\ln\frac{Q_r-(Q_{id})_0^{\Delta H_s}}{(Q_{ü})_{\text{Nernst}}} = -RT.ln\left(\frac{Q}{Q_{kl}}\right) = RT.\ln\frac{(z_1+\zeta_1)_{\text{eff}}}{\chi}.$$

Ez pedig csak akkor lehetséges, ha a korrózió igen csekély mértékű; eddigi vizsgálataink csak ilyen korróziós rendszerekre vonatkoznak, mint amilyenekkel a reaktorszerkezeti anyagoknál általában számolni kell [10].

A szilárd anyagok felületének szerkezeti problémái ugyancsak régóta foglalkoztatják a radiokémiai kutatókat. Általánosan ismeretes a Paneth-féle felületmeghatározási módszer, amely a határfelületi struktúra *sztatikus* elképzelésén alapszik. Ez az elképzelés nem nyújt kielégítően biztonságos alapot a szilárd felület valóságos megismeréséhez, amint ezt maga PANETH már négy évtizeddel ezelőtt beismerte. A Paneth-féle módszer és a valóság közötti ellentmondásokat az általunk kidolgozott kinetikus elemző módszer alkalmazása révén már eddig is messzemenően sikerült felszámolni [11]. Felületszerkezeti kutatásaink azonban még eléggé kezdeti stádiumban vannak, és már csak ezért sem volna időszerű itt most a részletekbe bocsátkozni.

Az említett alkalmazási témák kidolgozásában elért eddigi, noha egyelőre még nagyon szerény sikereinkből — úgy véljük — levonhatjuk azt a következtetést, hogy az elméleti kutatás, módszertani szokatlansága ellenére is, lényegileg jó irányban halad és a további kísérletes kutatások eredményességének is biztosítéka lehet.

* ΔH_s és ΔH, valamint $(Q/Q_{kl})_{ü}$ jelentésére vonatkozóan lásd a 2. ábrát és az ehhez csatlakozó, fenti fejtegetéseket.

ÖSSZEFOGLALÁS

Megvizsgáltuk, hogy miképpen alakul a hordozómentes radioaktív készítmények ionoldataiból platinafelületen történő adszorpció a mindig jelenlevő H_3O^+-ionok koncentrációjának változtatásakor. Kimutattuk, hogy a szélsőségesen kis koncentrációjú radioaktív ionfajták adszorpciójára vonatkozó Langmuir-típusú adszorpció-izotermák paraméterei (mind a termodinamikai, mind pedig a morfológiai paraméter) változnak a H_3O^+-ionok koncentrációjával. Az adszorpciós aktívcentrumok számának (vagyis az izoterma morfológiai paramétere reciprokjának) ily természetű változása ellentmond a Langmuir-féle elméletnek. Megérthető azonban ez a jelenség az általunk már régebben felfedezett határfelületi átmeneti rétegek termodinamikai tulajdonságai alapján, amelyekből arra kell következtetnünk, hogy az itt tárgyalt típusú ionkeverék-adszorpcióban a tulajdonképpeni Langmuir-féle adszorpció mellett határfelületi ioncserereakciók is igen fontos szerepet játszanak. A $Pt—H^+—^{111}Ag^+$; $Pt—H^+—^{64}Cu$; $Pt—H^+—^{137}Cs^+$ és $Pt—H^+—^{83}Rb^+$ keverékadszorpciós rendszerekkel végzett kvantitatív meghatározások jól egyeznek ezzel az általános érvényű következtetéssel. Végül rámutattunk az itt kifejezett keverékadszorpció-elv többféle gyakorlati alkalmazására.

IRODALOM

1. Frumkin, A. N.: Acta phys. et chim. univ. Debreceniensis **12,** 37 (1966)
2. Mádi, I.: J. Inorg. Nucl. Chem. **26,** 2135, 2149 (1964)
3. Imre, L.: Kolloid-Z. **166,** 122 (1959)
4. Imre, L.: Kolloid-Z. **154,** 118 (1957)
5. Imre, L.: Proc. Conference on some Aspects of Physical Chemistry, Budapest 1966. (Plenary lecture)
6. Imre, L., Bartha, L.: Acta phys. et. chim. univ. Debreceniensis **3/1,** 63 (1956)
7. Imre L., Tóth B.: Magyar Kém. Folyóirat **64,** 266 (1958);
   Tóth B.: Cand. diss. Moszkva, 1966.
8. Haissinsky, M.: Electrochimie des substances radioactives etc., Hermann, Paris, 1946
9. Imre, L., Szabóné Fejes, G.: Acta phys. et chim. univ. Debreceniensis **13,** 41 (1967)
10. Imre, L., Kónya, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53,** 219 (1967)
11. Imre, L., Nagy, J.: Kolloid-Z. **183,** 134 (1962);
    Szalay, T., Soós, L.: Acta phys. et chim. univ. Debreceniensis **10,** 86 (1965)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 245—256

ADATOK AZ 1,2,4-TRIAZIN KONDENZÁLT SZÁRMAZÉKAINAK KÉMIÁJÁHOZ*

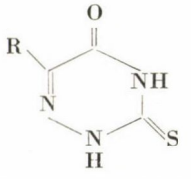
HORNYÁK GYULA, DOLESCHALL GÁBOR, a kémiai tudományok kandidátusa,
NYITRAI JÓZSEF és LEMPERT KÁROLY, a kémiai tudományok doktora

(A Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke és a Magyar Tudományos Akadémia Alkaloid Kémiai Kutató Csoportja, Budapest)

Érkezett 1967. április 27-én

A legutóbbi tíz évben világszerte széles körű kutatásokat végeztek a pirimidinvázzal nagyfokú hasonlóságot mutató asz-triazin-származékok területén. E vegyületcsoport szerves kémiai érdekességén kívül ez talán azzal is magyarázható, hogy gyógyszerkémiai vonatkozásban ezektől a pirimidin- és purinvázas nukleotidokkal rokon szerkezetű termékektől nukleotid-antagonizmust, azaz pl. vírus- és daganatellenes hatást várnak. Különösen nagy az irodalma a nitrogéntartalmú heterogyűrűkkel kondenzált asz-triazin-származékoknak. Ezzel ellentétben kéntartalmú heterociklusos gyűrűvel kondenzált származékokkal alig foglalkoztak, bár a kéntartalmú asz-triazin-származékok között is találtak hatásos termékeket; túlnyomó többségük azonban erős toxicitásuk miatt használhatatlan volt.

A továbbiakban éppen az ilyen, kéntartalmú heterogyűrűvel kondenzált asz-triazin-származékok előállítására irányuló kísérleteinkről szeretnénk beszámolni. E vegyületek előállításához megfelelő alapanyagnak bizonyultak a 6-os szénatomon különböző szubsztituensekkel helyettesített 3-tio-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-dionok, amelyeket jó termeléssel lehet előállítani a megfelelő α-oxosavakból, ill. ezek származékaiból tioszemikarbaziddal (1. ábra). Az R=H



R=H— ; CH_3— ; HO—C_2H_4— ; HO—C_3H_6— ; HOOC—C_2H_4— ; stb.

1. ábra

és CH_3 helyettesítésű vegyületek az irodalomból ismertek, a többit mi állítottuk elő először.

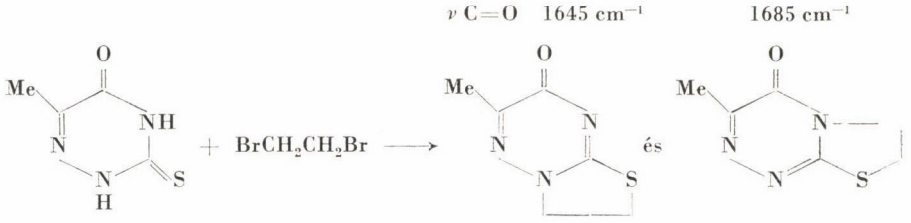
Ilyen típusú vegyületek alkilezésének körülményeit számos kutató vizsgálta és eredményeiket GUT foglalta össze [8]. Az alkálikus közegben végrehaj-

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottsága 1967. április 25-i ülésén elhangzott előadás.

tott monoalkilezés e vegyületek *S*-alkil-, a dialkilezés pedig csaknem kizárólagosan 2,*S*-dialkil-származékaihoz vezet.

Ennek alapján feltételeztük, hogy vegyületeinknek alkilén-halogenidekkel történő reakciójával kéntartalmú heterogyűrűt építhetünk a triazinvázhoz. Ezért a 3-tio-6-metil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diont etilén- és trimetilén-halogenidekkel reagáltattuk.

Etilén-bromiddal két izomer anyag keveréke képződött, amelyeket oszlopkromatográfia segítségével választottunk el egymástól. Az elemzési adatokból arra lehetett következtetni, hogy mindkét vegyület a kiinduló anyagok egy-egy molekulájából képződött két molekula hidrogén-bromid eliminációja közben (2. ábra).

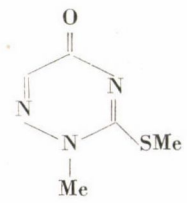
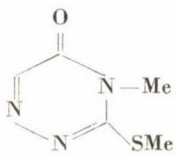
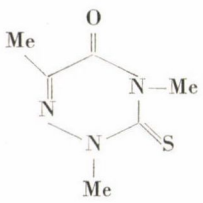


	II	III
Op:	181—2°	171—2°
λ_{max} (log ε):	232 (4,32)	212 (4,07) 225 (3,96) i 292 (3,83)

2. ábra

Így feltételezhettük, hogy a 2,3-dihidro-6-metil-7*H*-tiazolo-[3,2-b][1,2,4]-triazin-7-ont (**II**) és az izomer 6,7-dihidro-3-metil-4*H*-tiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-ont (**III**) nyertük. A feltételezett szerkezeteket az infravörös és ultraibolya spektroszkópiai bizonyítékok erősítették meg. A színképek vizsgálata tette lehetővé a **II** és **III** képletek egyértelmű hozzárendelését is a két izomerhez. Modellanyagoknak a színképvizsgálatokhoz a GUT és munkatársai által előállított és bizonyított szerkezetű [8] 2-metil-3-metilmerkapto-1,2,4-triazin-5(2*H*)-ont (**IV**), 3-metilmerkapto-4-metil-1,2,4-triazin-5(4*H*)-ont (**V**) és a 3-tio-2,4,6-trimetil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diont (**VI**) használtuk (3. ábra).

Ha az abszorpciós sávok helyét az ultraibolya tartományban, a karbonilsáv helyét az infravörös színképben összehasonlítjuk a modellanyagok megfelelő értékeivel, azonnal nyilvánvalóvá válik, hogy a magasabban olvadó izomer a keresztezetten konjugált kromofór rendszert kell tartalmazza a triazingyűrűben, azaz a **II** szerkezetű kell hogy legyen, míg a másik izomer a **III** szerkezettel kell hogy rendelkezzék. Bár a **II** és **III** kondenzált származékok karbonilsávja, a **IV** és **V** modellanyagokéval összehasonlítva, a kisebb hullámszámok felé tolódott el, a hullámszámok viszonylagos helyzete változatlan maradt. A keresztezetten konjugált izomer abszorpciója mindkét esetben a

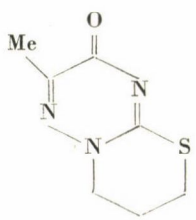
ν C=O 1670 cm^{-1}	1695 cm^{-1}	1695 cm^{-1}
		
IV	**V**	**VI**
λ_{max} (log ε) 235 (4,38)	208 (4,11) 226 (3,76) i 298 (3,92)	223 (4,04) 266 (4,22) i 302 (3,60)

3. ábra

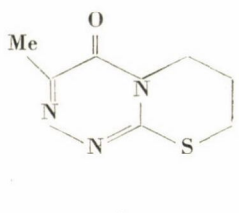
kisebb hullámszámoknál jelentkezik. Ez a jelenség teljesen általánosnak mondható, amennyiben karbonilcsoportot tartalmazó más izomerpároknál is a keresztezetten és folytonosan konjugált izomerek karbonilsávja hullámszámának különbsége 25—40 cm^{-1}, a folytonosan konjugált termékek javára.

I és 1,3-klórbrómpropán reakcióját az etilén-bromidos reakcióval analóg módon hajtottuk végre, de csak egyetlen terméket tudtunk izolálni (4. ábra).

ν C=O 1645 cm^{-1}



VII



VIII

λ_{max} (log ε) 238 (4,36)

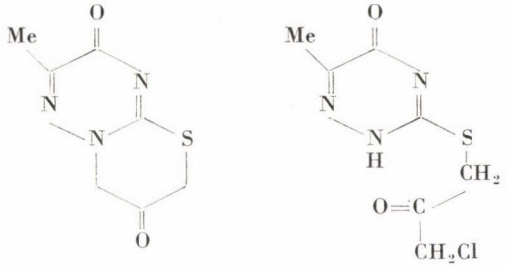
4. ábra

A két szerkezet (**VII** és **VIII**) közül a spektroszkópiai bizonyítékok alapján az első bizonyult helyesnek, azaz a reakcióból a 2-metil-7,8-dihidro-3*H*,6*H*-[1,3]tiazino[3,2-b][1,2,4]triazin-3-ont (**VII**) nyertük.

Ez teljes összhangban van **I** és 6-os helyzetben helyettesített analogonjainak alkalikus közegben végrehajtott alkilezésekor tapasztalt orientációval, amennyiben a behatóan vizsgált monoalkilezés, mint láttuk, 3-alkiltio-, míg a dialkilezés — gyakorlatilag kizárólagosan — 2-alkil-3-alkiltio-származékokhoz vezet.

Ilyen értelemben az etilén-bromidos reakció kivételt képez ez alól az orientációs szabály alól, hiszen itt a várt keresztezetten konjugált izomer mellett **III** is képződött jelentős mennyiségben. (**II** és **III** képződési aránya 60 : 40 volt.)

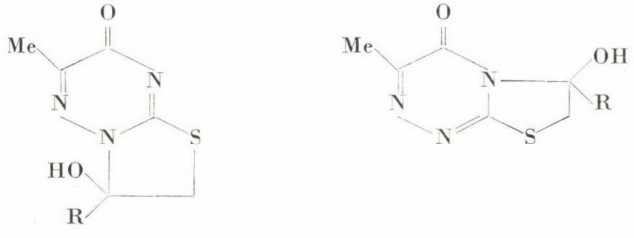
A továbbiakban megkíséreltük **VII** tiazingyűrűben helyettesített analogonjait pl. **IX**-et előállítani (5. ábra). **I** és 1,3-diklóraceton reakciója azonban érdekes eredményre vezetett. A termék elemi összetételéből ugyanis világosan következik, hogy a vegyület két kiinduló anyagából csak egy mól sósav kilépésével járó kondenzáció útján képződött. Így a termék számára az 5. ábrán bemutatott **X** szerkezetet tételeztük fel.



IX **X**

5. ábra

Ez a feltételezés jó összhangban volt azzal, hogy a termék ultraibolya színképében csak egyetlen, 231 nm-nél jelentkező maximumot mutató abszorpciós sáv van, ami, mint láttuk, jellemző a keresztezetten konjugált triazinonokra. Az infravörös színkép azonban csak egyetlen karbonilsávot tartalmaz 1635 cm^{-1}-nél, amely nyilván a triazingyűrű karbonilcsoportjához tartozik, és semmilyen keton-karbonilsáv sem jelenik meg. Ez a tény szükségessé tette annak a feltételezését, hogy a keton karbonilcsoportjának és a triazingyűrű NH-csoportjának részvételével gyűrűzáródás történt és így a 2,3-dihidro-3-klórmetil-3-hidroxi-6-metil-7*H*-tiazolo[3,2-b][1,2,4]triazin-7-on (**XI**a) képződött (6. ábra).



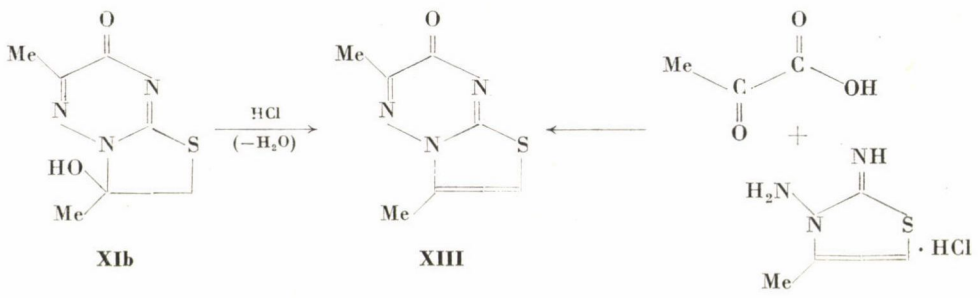
XI **XII**

a) R=CH_2Cl
b) R=CH_3

6. ábra

Az izomer **XII** szerkezet ($R=CH_2Cl$) kizárható egyrészt az amid-karbonil alacsony frekvenciaértéke, másrészt az ultraibolya színkép már említett alakja miatt, mivel mindkettő keresztezetten konjugált kötésrendszer jelenlétére mutat a triazingyűrűben.

A javasolt szerkezet mellett további bizonyítékot szolgáltatott **I** analóg kondenzációja bróm-acetonnal. Utóbbi esetben — mint azt az elemzés és a színkép adataiból meg lehetett állapítani — a termék szerkezete analóg, ti. **XIb** keletkezett. Sósavval kezelve viszont a termék a már ismert 3,6-dimetil-7*H*-tiazolo[3,2-b][1,2,4]triazin-7-onná (**XIII**) dehidrálható, amelyet előzőleg a 3-amino-2-imino-4-metil-4-tiazolin sósavas sójának és piroszőlősavnak kondenzációjával állítottak elő (7. ábra).



ALLEN és munkatársai [1]

7. ábra

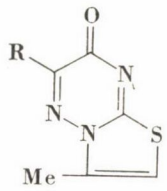
XIb dehidratálása **XIII**-má bizonyítja **XI** gyűrű-anellációjának típusát, azaz a tiazolo[3,2-b][1,2,4]triazinváz jelenlétét.

Némi érdeklődésre tarthat számot, hogy **XIII** infravörös színképében 3085 cm^{-1}-nél igen erős sáv jelentkezik, melynek intenzitását csak a spektrum C=O és C=N sávjaié múlják felül. Ezt a sávot számos hasonló vegyület színképében megtaláltuk és az öttagú gyűrűben levő sp^2 hibridállapotú szénatom C—H kötése rezgésének tulajdonítjuk. Meglepő a sáv kivételesen nagy intenzitása.

I-et és 6-os helyen különböző módon helyettesített analogonjait α-halogén-oxo-vegyületek sorozatával, így pl. ω-bróm-acetecetészterrel, 3-klór-5-acetoxi-2-pentanonnal, α-bróm-ciklohexanonnal stb. reagáltattuk és így **XI** analogonjainak egész sorát állítottuk elő, közöttük néhány triciklikus származékot.

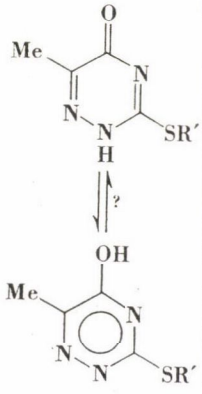
A legtöbb esetben e termékek sósavas dehidratálását is sikerült megvalósítanunk és így számos **XIII** típusú vegyületet is előállítottunk.

E vegyületek kristályos állapotban, ill. kloroformos, vagy dioxános oldatban felvett színképének összehasonlításából levonható néhány következtetés finom szerkezetükre vonatkozóan. Az oldószeres felvételeknél a gyűrűs karbo-



(XIII-tipus)

R	νC=O		
	KBr	$CHCl_3$	Dioxán
CH_3—	1645	1650	
$ClCH_2CH_2CH_2$—	1645	1650	
$HOCH_2CH_2CH_2$—	1620	1650	
$HOOCCH_2CH_2$—	1600		1665



R′	νC=O		
	KBr	$CHCl_3$	Dioxán
CH_3—	1615	1660	
$HOOCCH_2$—	1625		1680
$H_5C_2OOCCH_2$—	1625	1660	
$HOOCCH_2CH_2$—	1625		1675
$H_5C_2OOCCH_2CH_2$—	1620	1655	

8. ábra

nilcsoportnak megfelelő sáv közel azonos értéknél, 1650 cm^{-1}-nél jelentkezik, kristályos állapotban viszont a karbonilsávok, a 6-os helyzetű oldallánc funkciós csoportjaitól függően, esetenként lényegesen kisebb hullámszámoknál jelennek meg (8. ábra, felső táblázat).

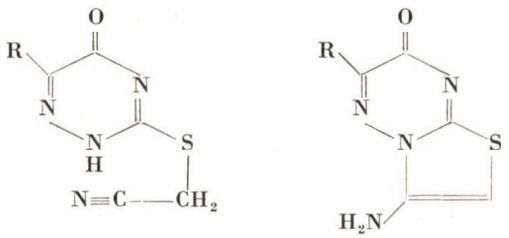
Ez a jelenség, mint látható, csak hidrogénhíd képzésére alkalmas funkciós csoportot (HO-, HOOC-) tartalmazó oldallánc esetén lép fel. Utóbbi vegyületekben, kristályos állapotban a gyűrűs karbonilcsoport és az oldallánc hidroxil-, illetve karboxilcsoportja nyilván hidrogénhidas szerkezetben van. A **XIII** típusú vegyületek molekulájában az oldalláncon kívül ui. nincs más olyan szerkezeti rész, amely a karbonilcsoporttal hidrogénhidas szerkezetet hozhatna létre.

Nem tartozik ugyan szorosan ide, de úgy gondoljuk, mégis érdemes arra kitérni, hogy fentiek figyelembevételével a 3-alkilmerkapto-6-metil-1,2,4-triazin-5(2*H*)-onok infravörös színképének bizonyos sajátságai is magyarázhatók. A 8. ábra alsó táblázatán feltüntetett vegyületek kálium-bromidos pasztillában felvett infravörös színképeiben ugyanis a karbonilsávok ugyancsak feltűnően kis hullámszámoknál jelennek meg; ugyanakkor azonban oldószeres felvételekben kb. 45 cm^{-1}-gyel nagyobbra, tehát a várt értékre tolódnak. Felmerült az az elképzelés, hogy a kálium-bromidos felvételekben 1620 cm^{-1} körül megjelenő sáv nem is karbonil-, hanem aromás vázrezgéstől ered, vagyis, hogy

kristályos állapotban ezek a vegyületek más, ti. az aromás tautomer alakjában léteznek. Az előbb említettekből azonban látható, hogy még 1620 cm^{-1} alatti sávok is származhatnak hidrogénhídban levő karbonilcsoporttól, azaz vegyületeink kristályos állapotban is létezhetnek ugyanabban a tautomer módosulatban, mint oldatban. A sáveltolódás eszerint ebben az esetben is a hidrogénhidas asszociátumoknak az oldószer hatására bekövetkező szétesésével magyarázható. A hidrogénhidak itt minden bizonnyal az egyik molekula gyűrűs karbonil- és a másik molekula NH-csoportjának részvételével jönnek létre. A karboxilcsoportot tartalmazó származékok esetében ugyan az oldallánccal is kialakulhatna hidrogénhíd, ez a feltételezés azonban kizárható annak alapján, hogy pl. észtercsoportot tartalmazó oldallánc esetén is közel azonos mértékű hullámszámcsökkenés észlelhető a kálium-bromidos színképekben, az oldószeres színképekhez képest.

E kis kitérő után visszatérünk ismét a tiazolo-triazinonok előállítására irányuló kísérleteink ismertetésére.

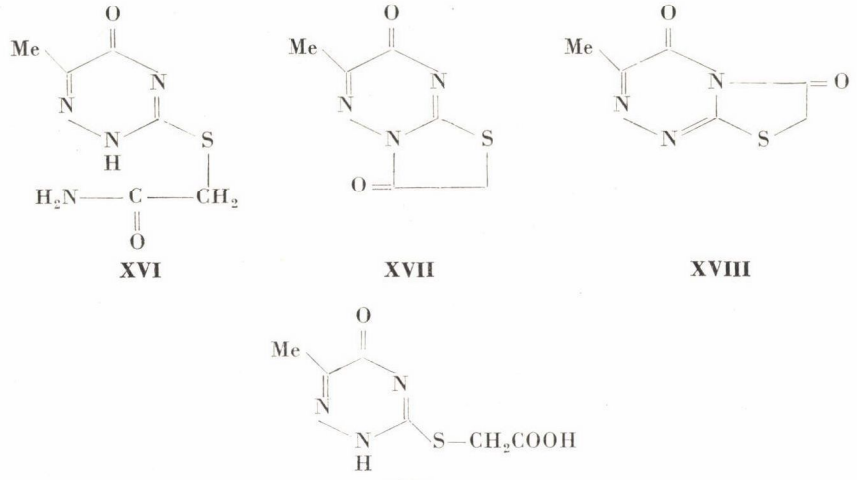
α-Halogén-oxo-vegyületeken kívül a 3-tio-6-metil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,-4*H*)-diont (**I**) és 6-os helyen más szubsztituenseket tartalmazó analogonjait klór-aceto-nitrillel is reagáltattuk. Az infravörös színkép itt is kizárta azt a lehetőséget, hogy csak cianometilezés ment volna végbe, és **XIV** szerkezetű termékek keletkeztek volna (9. ábra). A színképekből ui. a nitrilsáv hiányzott, viszont megjelentek az NH_2-csoport szimmetrikus és aszimmetrikus rezgésének sávjai, valamint az öttagú gyűrűben levő sp^2 hibridállapotú szénatom C—H rezgésének megfelelő intenzív sáv is, 3100 cm^{-1} körüli hullámszámnál. Ezek az adatok pedig a **XV** szerkezet helyességét igazolták (9. ábra).



XIV **XV**

9. ábra

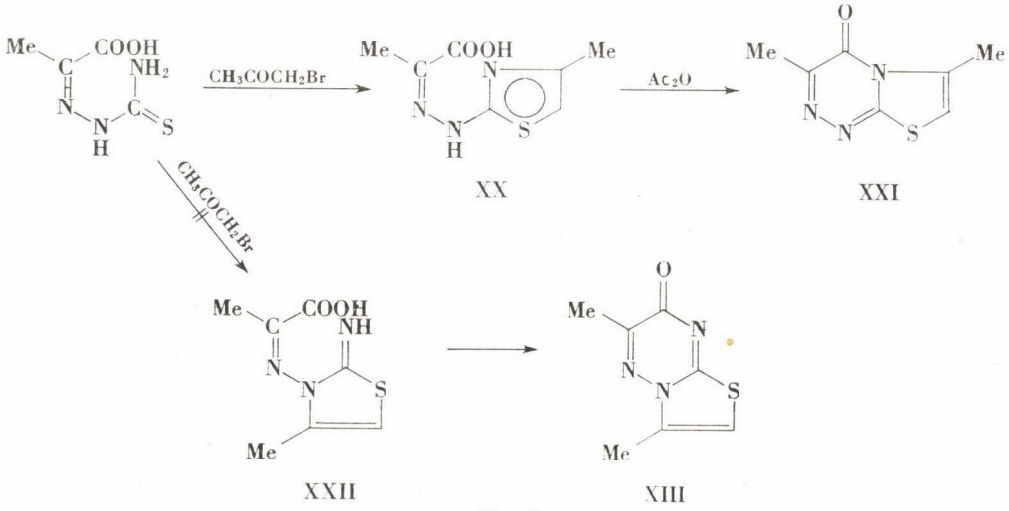
További, kémiai szerkezetigazolást jelentett a 3-amino-6-metil-7*H*-tiazolo[3,2-b][1,2,4]triazin-7-on (**XV**, R=Me) esetében, hogy hidrolízise a 3-(karbamoil-metil-merkapto)-6-metil-1,2,4-triazin-5(2*H*)-onhoz (**XVI**) vezetett, amelyet független szintézissel a 3-(karboxi-metil-merkapto)-6-metil-1,2,4-triazin-5(2*H*)-onból (**XIX**) a **XVII** vagy **XVIII** szerkezetű ciklizálási terméken keresztül is elő lehetett állítani (10. ábra).



10. ábra

Az előzőkben ismertetett eljárásoknál — az etilén-bromidos gyűrűzárást kivéve — a tiazolgyűrű mindig a triazinváz „b" oldalára anellálódott, holott elvileg meglett volna a lehetősége a „c" oldalra történő anellációnak is. Ezért nyilvánvalóvá vált, hogy tiazolo[2,3-c]triazinok előállítása céljából megfelelően helyettesített tiazol-származékokból kell kiindulni és 2,3-oldalukhoz utólag kell hozzáépíteni a triazingyűrűt.

Ezen elképzelés megvalósítása érdekében piroszőlősav-tioszemikarbazont *ciklizálatlan* állapotban reagáltattunk nátrium-karbonát jelenlétében bróm-acetonnal, majd a kapott terméket, a piroszőlősav N(2)-(4-metil-2-tiazolil-)-hidra-



11. ábra

zonját (**XX**) piridin jelenlétében ecetsavanhidriddel 3,6-dimetil-4*H*-tiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-onná (**XXI**) ciklizáltuk (11. ábra).

A brómacetonos reakcióban képződő termék számára elvileg ugyan elképzelhető **XXII** szerkezetet kizárja az a körülmény, hogy ebben az esetben az ecetsavanhidrides gyűrűzárás a már ismert és az előzőekben tárgyalt 3,6--dimetil-7*H*-tiazolo[3,2-b][1,2,4]triazin-7-onhoz (**XIII**) kellett volna hogy vezessen, viszont a ténylegesen képződő gyűrűzárási termék ettől különböző tulajdonságú volt, szerkezete tehát szükségképpen **XXI**.

Tioszemikarbazonok és α-halogénketonok kondenzációjánál az orientáció — Beyer és munkatársai szerint [2] — a reakcióelegy kémhatásától függ; nem savanyú közegben, összhangban **XX** általunk észlelt képződésével, mindig (2-tiazolil)-hidrazonok keletkeznek.

A **XXI**-gyel izomer 3,7-dimetil-4*H*-tiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-ont (**XXVII**) 4-allil-tioszemikarbazidból kiindulva a 12. ábrán bemutatott módon állítottuk elő.

A szintézis kulcslépése a piroszőlősav 4-allil-tioszemikarbazonjának (**XXIII**) brómos gyűrűzárása.

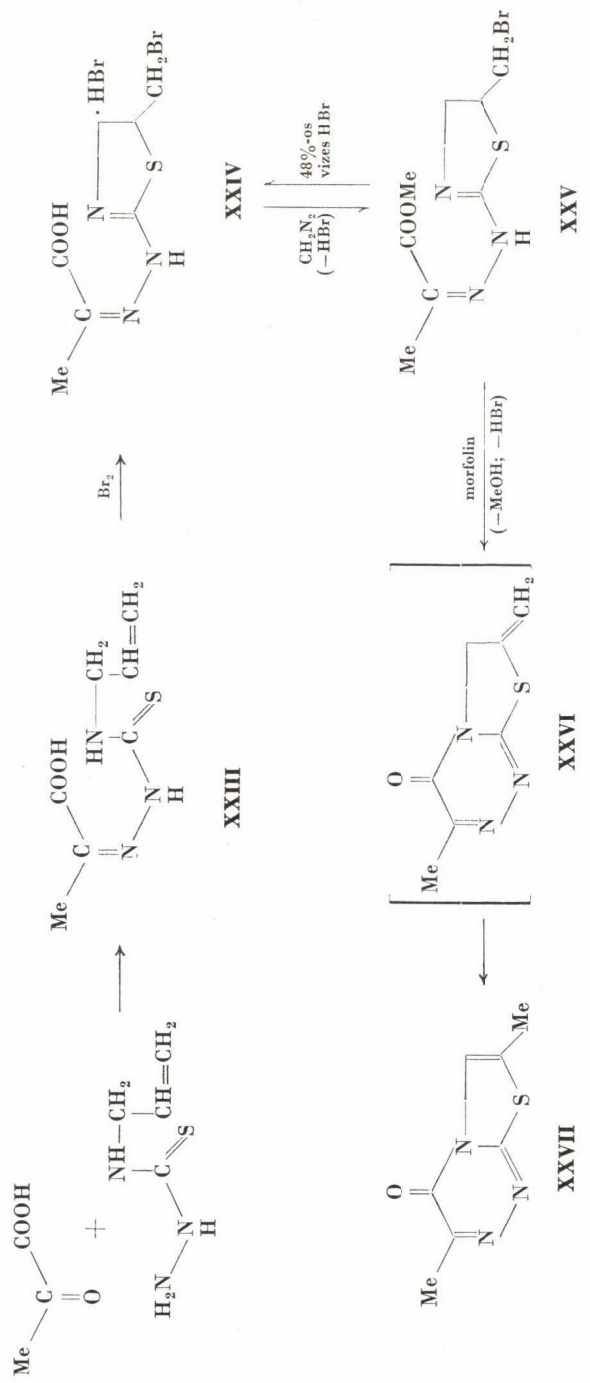
A brómos gyűrűzárás a Gabriel-féle, N-allil-tiokarbamidból kiinduló 2-amino-2-tiazolin szintézis, ill. Dixon-féle változatának alkalmazása 2-hidrazino-2-tiazolin-származék előállítására (13. ábra).

Mind a Gabriel-féle reakcióban (bróm-hidrogénes gyűrűzárás) [7], mind Dixon-féle változatában (brómos gyűrűzárás) [4] a 2-amino-tiazolin-származékok helyett elvileg az izomer m-tiazin-származékok is keletkezhetnének, de a bróm-hidrogénes reakció esetében ezt a lehetőséget Gabriel a termék szerkezetbizonyító szintézisével kizárta (13. ábra). Így analógia alapján a brómos reakció esetében is a tiazolin-származék keletkezését tételezhetjük fel, ellentétben Dixonnal, aki úgy vélte, hogy m-tiazin-váz alakul ki.

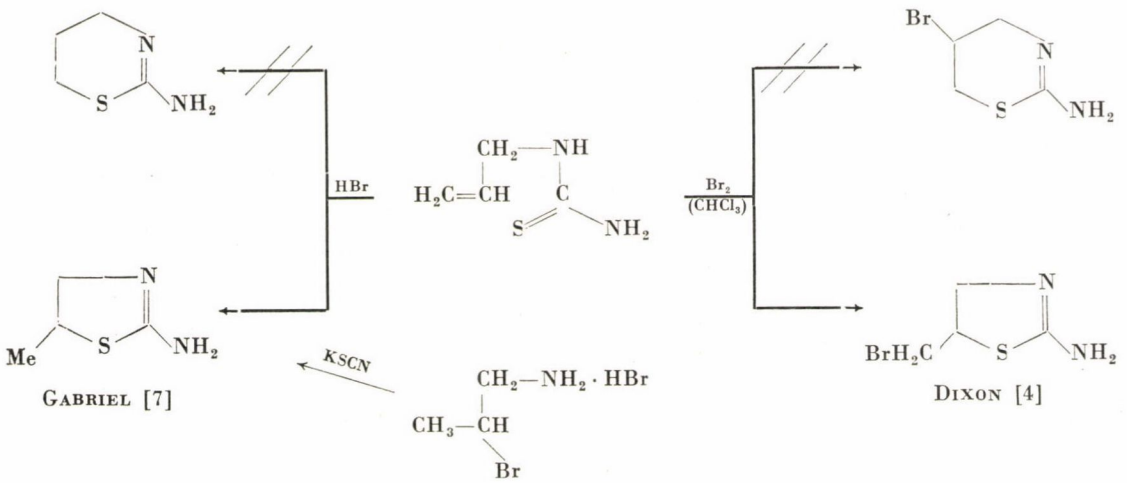
A Gabriel—Dixon-féle szintézist később más szerzők kondenzált tiazolin-származékok — tiazolo[3,2-a]pirimidinek és tiazolo[2,3-b]kinazolinok — szintézisére is kiterjesztették, de — amennyire megállapíthattuk — a tiazolingyűrű képződését mindig puszta analógia alapján tételezték fel.

Visszatérve már most reakciósorozatunkhoz (12. ábra) — megfelelő modellvegyületek előállítása után — az egyes vegyületek szerkezetét elsősorban infravörös és ultraibolya színképük alapján bizonyítottuk.

A piroszőlősav-4-allil-tioszemikarbazon (**XXIII**) brómozása során nem egyszerűen brómaddíció történik az oldallánc C=C kötésére. A termék (**XXIV**) két brómatomja ui. egymástól élesen különböző funkcióként van jelen: az egyik — amely ionos — bázishoz kötött hidrogén-bromid formájában és ez diazometánnal könnyen elvonható. Közben természetesen **XXIV** karboxilcsoportja is észteresítődik **XXV** keletkezése közben. Ennek megfelelően **XXV** 48%-os vizes bróm-hidrogénsav hatására — az észtercsoport egyidejű hidrolízise közben — visszaalakítható **XXIV**-gyé.



12. ábra



GABRIEL [7]

DIXON [4]

13. ábra

Ennek alapján, feltételezve, hogy öttagú gyűrű alakult ki — amit később még szabatosan igazolunk —, a brómozási termék szerkezete csakis a felírt **XXIV** lehet.

A piroszőlősav-metilészter-N(2)-(5-brómmetil-2-tiazolin-2-il)-hidrazon (**XXV**) morfolin hatására csak tartós hevítésre veszít bróm-hidrogénsavat. Ennek folytán akár a képződő morfolinium-bromid, mint savanyú, akár a feleslegben alkalmazott morfolin, mint bázikus ágens hatására a várt XXVI izomerizációja is megtörténik, és az izolált termék a 3,7-dimetil-4*H*-tiazolo[2,3-c]-[1,2,4]triazin-4-on (**XXVII**).

Ezt az eredményünket jól alátámasztja indiai szerzők megfigyelése, akik **XXVI**-tal analóg szerkezetű, de *izolált* tiazolo[3,2-b]kinazolin-származékok esetében az izomerizálást a megfelelő, **XXVII**-tel analóg szerkezetű termékké mind savanyú, mind bázikus ágensek hatására meg tudták valósítani [3].

Azt, hogy a **XXV**-ből morfolinnal kapott termék már az izomerizálódott **XXVII**, a termék infravörös színképe igazolja. Egyrészt azáltal, hogy a színkép 1080—780 cm^{-1} közötti tartománya sávmentes, tehát a **XXVI** szerkezetnek megfelelő terminális metiléncsoport jelenléte kizárt, másrészt a 3110 cm^{-1}-nél jelentkező intenzív sáv megjelenése által, amely, mint erre már rámutattunk, jellemző az öttagú gyűrűben levő sp^2 állapotú szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatom vegyértékrezgésére. Ez utóbbi sáv megjelenése összhangban van azon elképzelésünkkel, hogy **XXIII** brómos kezelése során tiazol- és nem m-tiazingyűrű alakult ki. Ez utóbbi megállapítást, azaz **XXVII** és **XXI** szerkezetének analóg voltát az ultraibolya színképvizsgálatok is megerősítették.

Végül köszönetet mondunk Dr. LÁNG LÁSZLÓ okl. vegyésznek az ultraibolya, Dr. SOHÁR PÁL okl. vegyészmérnöknek az infravörös színképek felvételéért, a BME Szerves Kémiai Tanszék mikroanalitikai részlege dolgozóinak az elemzések elvégzéséért, végül a munka anyagi támogatásáért az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyárnak.

IRODALOM

1. ALLEN, C. F. H, BEILFUSS, H. R., BURNESS, D. M., REYNOLDS, G. A., TINKER, J. F., VAN ALLAN, J. A.: J. Org. Chem **24,** 779 (1959)
2. BEYER, H., LÄSSING, W., BULKA, E.: Chem. Ber. **87,** 1385 (1954)
3. DHAMI, K. S., SACHDEV, H. S., NARANG, K. S.: J. Sci. Ind. Res. (New Delhi), Sect. B, **15,** 690 (1956)
4. DIXON, A. E.: J. Chem. Soc. [London] **69,** 22 (1896)
5. DOLESCHALL, G., HORNYÁK, GY., HORNYÁK—HÁMORI, M., LEMPERT, K., WOLFNER, A.: Acta Chim. Acad. Sci Hung. **53,** 385 (1967)
6. DOLESCHALL, G., LEMPERT, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53,** 397 (1967)
7. GABRIEL, S.: Ber. **22,** 2985 (1889)
8. GUT J.: Advances in Heterocyclic Chemistry (szerk.: KATRITZKY, A. R.) **1,** 203—237 (1963), Academic Press, New-York, London
9. NYITRAI, J., BÉKÁSSY, S., LEMPERT, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53,** 311 (1967)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 257—262

A MILLON-REAKCIÓ LEFOLYÁSÁNAK KÖZELEBBI VIZSGÁLATA*

LÁZÁR JÁNOS, MÓD LÁSZLÓ és VINKLER ELEMÉR, a kémiai tudományok doktora

(Szegedi Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi Vegytani Tanszéke)

Érkezett 1967. május 13-án

MILLON [1] 1849-ben közölte, hogy egyes fehérjék a higany salétromsavas oldatával enyhén melegítve vörös színreakciót adnak.

A Millon-reakció lefolyását NILSEN [2], SCHREIBER [3], KATSUMATA, továbbá SAKAKIBARA és munkatársai [4] tanulmányozták. E szerzők a színreakció létrejöttéért felelős vegyületekként egyöntetűen a reakció során keletkező o-nitrozofenolok higanykomplexeit tételezik fel. Következtetéseiket azonban nem támasztják alá kielégítő kísérleti és analitikai adatokkal. Ultraibolya abszorpciós maximumok, papírkromatográfiás állandók, elméleti megfontolások és analógiák alapján teszik valószínűvé feltételezésüket.

Célul tűztük ki a Millon-reakció során keletkező vegyületeket elkülöníteni, jellemezni és ebből e reakció lefolyására következtetni.

E színreakció vizsgálatához nagy segítséget nyújtottak BAUDISCH [5], valamint CRONHEIM [6] közleményei. E szerzők az o-nitrozofenolok előállítására, tulajdonságaira, valamint komplexképző sajátságaira vonatkozóan közölnek értékes adatokat, közleményeik azonban a Millon-reakcióra vonatkozó utalást nem tartalmaznak.

Kísérleteinkben modellvegyületként egyrészt a p-hidroxibenzoesavmetilésztert (**Ia**), másrészt a biokémiai szempontból érdekes tirozint (**Ib**) választottuk. Az **Ia**-vegyület erre a célra különösen alkalmasnak bizonyult, mert a reakciókat ebben az esetben nem kísérik zavaró mellékfolyamatok, és a képződött vegyületeket jól sikerült elkülöníteni.

A reakciót — eleinte az eredeti előírás szerint — úgy végeztük, hogy e vegyületek próbáját Millon-reagenssel felmelegítettük: sötétvörös színreakció jött létre. (A reagens készítési módja: 65 g higanyt előhb hidegen, majd enyhe melegítéssel 65 g tömény salétromsavban oldottunk, a kihűlt folyadékot vízzel 100 ml-re egészítettük ki [7].) Hasonló reakciót észleltünk — amint ez régóta ismeretes [1] — tirozintartalmú fehérjék — pl. tojásfehérjeoldat — továbbá különböző helyzetben szubsztituált fenolok esetében is.

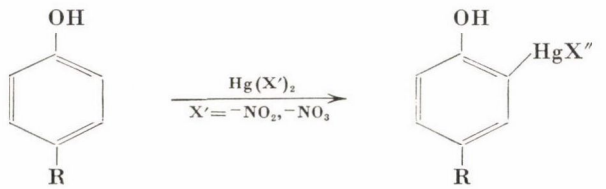
A Millon-reagens összetételét vizsgálva ezután megállapítottuk, hogy főtömegében higany(II)-nitrátot és -nitritet tartalmaz, amely utóbbi vegyület

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottságának 1967. mácius 28-i ülésén előadta VINKLER ELEMÉR.

a fém higany oldódásakor keletkező nagy mennyiségű salétromossavból képződik. A reagensben jelenlevő kevés salétromsav szerepe, hogy visszaszorítja a feloldott higanysók hidrolízisét. Úgy találtuk továbbá, hogy a salétromsavnak optimális mennyiségére van szükség, feleslege ugyanis elbontaná a hatóanyagként szereplő higany(II)-nitritet.

Modellkísérleteket végezve megállapítottuk, hogy a Millon-reagens komponensei közül csak a higany(II)-nitrit idézi elő a színreakciót. A jelenlevő higany(II)-nitrát a komplexképzésben szintén részt vesz és a higany(II)-ionkoncentráció növelésével járul hozzá a vízben jól oldódó — következőkben ismertetendő — komplexvegyület (**V**) képződéséhez.

A Millon-reagensből és p-hidroxibenzoesavas metilészterből, illetve tirozinból nyert reakcióelegyet preparatív méretűvé növelve megkíséreltük a képződő terméket elkülöníteni, majd azonosítani. Kísérleteinkhez célszerűnek találtuk a változó összetételű Millon-reagens helyett 1 mól higany(II)-nitrátból és 2 mól kálium-nitritből álló vizes oldat alkalmazását [4, 8], amelynek kémhatását salétromsavval semlegesre állítottuk be. Megállapítottuk, hogy első lépésben a p-hidroxibenzoesav-metilészter (**Ia**), illetve tirozin (**Ib**) a melegítéskor a higany(II)-nitrit, illetve -nitrát hatására merkurálódik, amely vegyület a reakció kellő időben történő megszakításakor elkülöníthető, a feldolgozás körülményei között azonban higany(II)-hidroxi-vegyületté hidrolizál.



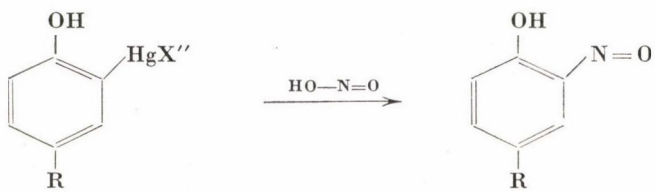
Ia R=—$COOCH_3$

Ib R=—CH_2—CH(—NH_2)—COOH

II X″=$^-NO_2$, $^-NO_3$, ill. ^-OH

Ez azonosnak bizonyult a más módszerrel előállított 3-higany-(II)-hidroxi-4-hidroxibenzoesav-metilészterrel [9].

A keletkezett merkurált származékban (**II**) a higanyt tartalmazó csoport az előző reakcióban keletkező salétromossav hatására nitrozocsoporttal cserélődik ki [10, 11].

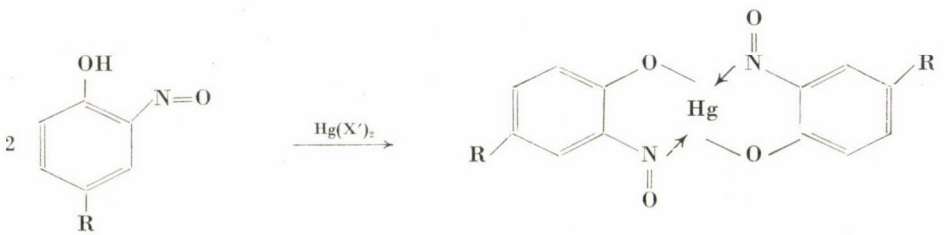


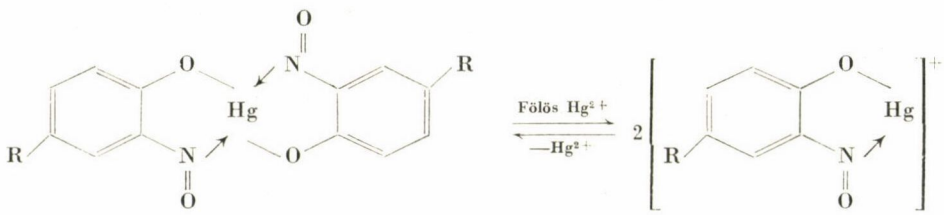
II **III**

E reakcióval kapcsolatban említjük meg, hogy DIMROTH [10] a fenol merkurálása során keletkezett 2-higany(II)-hidroxi-fenolt salétromossavval reagáltatva sötétvörös színreakciót észlelt. Dolgozatában megállapítja, hogy a reakció lényege tisztázatlan, de a Millon-reakcióra emlékeztet, és feltételezi, hogy ez utóbbi minden esetben szerves higanyvegyületek képződésével van összefüggésben.

Az így keletkező — szabad állapotban nem izolálható, de a komplexből felszabadítható — o-nitrozo-fenol-származék (**III**) a reakcióelegyben jelenlevő higanysókkal kétféle típusú komplexvegyületet képez (**IV***, **V***) [6]. E komplexképződés az izolált o-nitrozo-fenol-származékkal, valamint az izolált merkurált termékkel is végbemegy, ha azt salétromossavval reagáltatjuk.

*





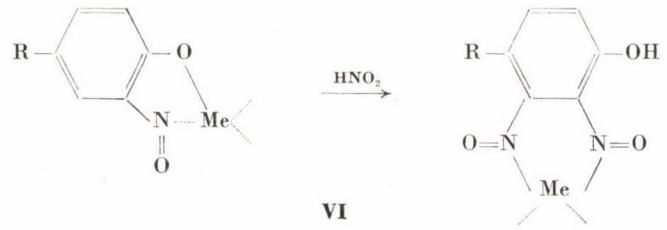
A higanysók koncentrációjától függően kétféle típusú, bisz-o-nitrozofenol-merkurát-(II) (**IV**) és o-nitrozofenol-merkurát (II)-nitrát (**V**) komplexvegyület képződik. Mindkét komplexvegyületet sikerült a reakcióelegyből tisztán kinyerni, amelyek az előző reakciókban képződött nitrozovegyületből keletkeztek. A két komplex oldhatósági viszonyai különbözőek. Higany(II)-nitrát hatására a vízben oldhatatlan ibolyaszínű **IV**-komplex átalakul a vízben jól oldódó meggyvörös **V**-komplexszé.

Az egyensúly e színreakció esetében a Millon-reagensben levő nagy higanyionkoncentráció következtében a felső nyíl irányában tolódik el, és megfelelő

* Az o-nitrozofenolok tautomériája következtében e komplexvegyületek mind hattagú, mind öttagú kelátgyűrűként is felírhatók [12].

mólviszonyok betartása mellett gyakorlatilag csak az oldható V-típusú meggyvörös komplex képződik.

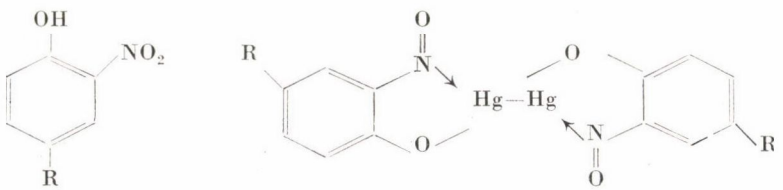
Valószínűnek tartjuk, hogy a bevezető részben már említett japán szerzők [4] e színváltozást értelmezhetik helytelenül. E jelenséget az orto-nitrozo-fenol fémkomplexének salétromossav hatására bekövetkező ismételt nitrozálódásával magyarázzák (**VI**).



VI

Az eredeti Millon-reagenssel végezve a reakciót, melléktermékként kevés nitrozovegyület a salétromsavas közegben — Simon Lajosné tanársegéddel végzett vizsgálataink szerint — nitro-származékká (**VII**) oxidálódik. Hasonló lassú oxidáció játszódik le az elkülönített száraz fémkomplexek esetében levegő hatására is, amit a higany-oxid és a 3-nitro-p-hidroxibenzoesav-metilészter (**VII**) sárga színének megjelenése jelez.

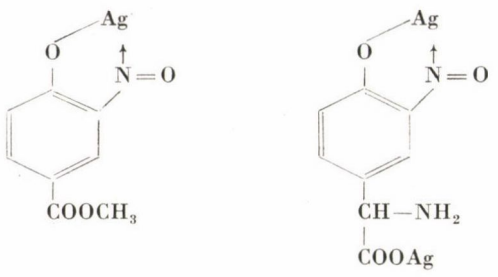
A színreakció alkalmával a tárgyalt vegyületeken kívül feltehetően igen kis mennyiségben higany(I)-komplex is képződik, a reagensben esetleg jelenlevő csekély mennyiségű higany(I)-nitrát, illetve -nitrit hatására. Kísérleteink szerint ugyanis a nitrozo-származék (**III**) higany(I)-nitráttal reagáltatva bisz-o-nitrozofenol-merkurát(I)-tá (**VIII**) alakul, de a színreakcióelegyből e vegyületet nem tudtuk izolálni.



VII **VIII**

A tirozin nem tisztítható nitrozo-származékának jellemzése nehézségekbe ütközött. Sikerült azonban ebből a célból elkészítenünk mind a tirozin,* mind a p-hidroxibenzoesav-metilészter nitrozo-származékának tiszta állapotban nyerhető ezüstkomplexeit (**IX**, **X**) is.

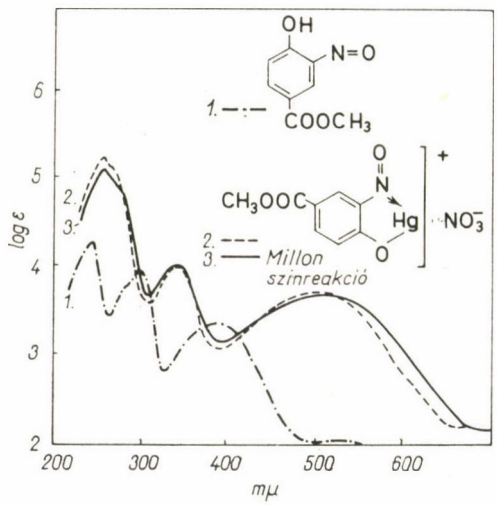
* A tirozin esetében semleges kémhatású reagens alkalmazásával az aminocsoport átalakulását sikerült elkerülnünk.



IX X

E vegyületek analitikai adatai a higanykomplexek összetételét teljes mértékben igazolták.

A színreakcióelegy fényelnyelése megegyezik a preparatív úton előállított V-komplexvegyület oldatának fényelnyelésével, bizonyítva a kémiai módszerekkel megállapított következtetéseink helyességét és azt, hogy a színreakciót a meggyvörös színű, oldható (V) komplexvegyület idézi elő.



1. ábra

Kísérleteink alapján valószínűnek tartjuk, hogy a fehérjék Millon-reakciója a fehérjemolekulába beépült tirozin esetében is az előbb ismertetett reakciókon át jön létre.

Munkánk komplexkémiai szempontból való értékes diszkussziójáért Beck Mihály professzornak tartozunk köszönettel.

ÖSSZEFOGLALÁS

A p-hidroxibenzoesav-metilészter (**Ia**) és a tirozin (**Ib**) modellvegyületeken a szubsztituált fenolok Millon-reakcióját vizsgáltuk.

Megállapítottuk, hogy a színes vegyületek az o-nitrozofenolok higany(II)-komplexei: bisz-o-nitrozofenol-merkurát (II) (**IV**) és o-nitrozofenol-merkurát-(II)-nitrát (**V**). Első lépésben melegítés hatására merkurálás játszódik le, majd a keletkezett merkurált termék (**II**) salétromossavval reagálva o-nitrozofenol-származékká, (**III**), illetve ennek előbb említett színes higany komplexeivé alakul tovább (**IV**, **V**).

Megállapítottuk továbbá, hogy a Millon-reagens színrekaciót létrehozó komponense a higany(II)-nitrit.

IRODALOM

1. Millon, M. E.: Compt. rend. **28,** 40 (1849); Ann. **72,** 349 (1849)
2. Nilssen, B.: Tids. Textiltek. **5,** 101 (1947); C. A. **42,** 2436 (1948)
3. Schreiber, H.: Arch. Toxicol **16,** 196 (1956); Chem. Zentr. **129,** 1822 (1958); C. A. **53,** 22 180 (1958)
4. Katsumata, M.: J. Jap. Biochem Soc. **27,** 565 (1955); Chem. Zentr. **128,** 11 972 (1957); C. A. **55,** 1742 (1961)
   Katsumata, M.: J. Jap. Biochem Soc. **27,** 568 (1955); Chem. Zentr. **128,** 13 517 (1957); C. A. **55,** 1742 (1961)
   Sakakibara, E., Katsumata, M., Inoue, H., Hagiwara, K., Iguchi, M., Kawagishi, S.: Seikagaku (Biochemistry) **30,** 268 (1958); Chem. Zentr. **130,** 11 833 (1959); C. A. **55,** 22 003 (1961)
5. Baudisch, O.: Naturwiss. **27,** 768 (1949)
   Baudisch, O., Smith, S. H.: Naturwiss. **27,** 769 (1939)
   Baudisch, O.: Science **92,** 336 (1940)
   Baudisch, O.: J. Am. Chem. Soc. **63,** 622 (1941)
6. Cronheim, G.: J. org. Chem. **12,** 1, 7, 20 (1946)
7. Ph. Hg. V., I. kötet, p. 282.
8. Fellenberg, Th., Krauze, St.: Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **23,** 111 (1932)
9. Bauer, H., Strauss, E.: Ber. **68,** 1108 (1935)
   Maschmann, H.: Ann. **450,** 85, 98 (1926)
10. Dimroth, O.: Ber. **35,** 2856 (1902)
11. Irvin, L.: Taylor, F. L.: J. Am. Chem. Soc. **57,** 2460 (1935)
12. Dyrssen, D., Dyrssen, M., Johansson, E.: Acta chem. Scand. **10,** 106 (1956)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 263—290

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

KÉMIAI TECHNOLÓGIAI FOLYAMATOK GRÁF-ELMÉLETI LEKÉPEZÉSE

KORACH MÓR akadémikus és HASKÓ LAJOS, a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete, Budapest, és Kőolaj- és Gázipari Tervező Vállalat, Budapest)

Érkezett 1967. április 5-én

1. A gráf-elméleti leképezés metodikája

1.1. A kémiai technológiai „folyamattan" és a gráf-elmélet

A vegyipar fejlődése, amelynek üteme immár az összes iparágak közt a leggyorsabbá vált, kikényszerítette a régi „konyhakémiai" technológia átalakulását vegyipari technológiává. Ez a fejlődés, amelynek törvényszerűségeire a szerzők egyike már rámutatott [1, 26], először az amerikai petróleumiparban, majd a nehézvegyipar egyéb ágaiban a vegyipari műveletek, s az ezekhez szükséges készülékek egyre szélesebb körű tanulmányozásához vezetett, melynek eredményeként kialakult egy új tudományág, a *művelettan* (process engineering), jellemző példájaként a társadalmi szükséglet tudományt fejlesztő törvényének.

A vegyipari gyártások műveletekből épülnek fel, s a gyártásfolyamat ezek összessége. A vegyipari üzem létesítése előtt a gyártástechnológiát, tehát az alkalmazott műveleteket és ezek kapcsolatát meg kell tervezni. „Azonban egy teljes technológia nem az egyes műveletek mechanikus összege. Távolról sem következik az egyes műveletek jó lefolyásából az egész üzemi folyamat helyes működése" [2]. A technológiát alkotó műveleteknek összhangban kell lenniök nemcsak műszaki vonatkozásban, hanem olyannak kell lenniök, hogy eleget tegyenek a kémiai technológia költségparaméter törvényének, amely szerint „minden kémiai technológiai eljárásnak van egy önköltségminimuma" [1]. Ennek a minimumnak megközelítése bonyolult feladat, s az erre alkalmas tudományos módszerek kutatásával foglalkozik általában a gazdaságtan és több ágazata: az operációkutatás, az optimális programozás, a költségszámítás (cost engineering) stb. (pl. [3, 4, 5]). A vegyészeti ipar műveleteinek, apparatúrának optimálási kérdéseit számos mű és folyóiratközlemény tárgyalja [6, 7, 8, 27]. Ezeknek a kérdéseknek szükségszerű kiegészítése a kémiai technológiai folyamatok egészének tanulmányozása.

Teljes kémiai technológiák olyan elemző vizsgálatával, amely az egyes műveleteket tanulmányozó művelettanban már általánossá vált — a magyar műszaki kémiai iskola kezdett először foglalkozni a „systems engineering" szellemében, s ez a kutatási irányzat a *folyamattan* („flow engineering") elnevezést kapta. „A *folyamat* fogalma itt a legtágabb értelmű, mert az egészre, egész vegyipari üzemre vonatkozik." [9]. A kémiai technológiai folyamatok

tanulmányozásának tárgya tehát az élő vegyipar, amelyet teljességében a folyamattan át nem foghat ugyan, de vázlatosan áttekinthető, mint látni fogjuk az ún. *folyamatábrák* („flow-sheet")*, s méginkább az ún. *gráfok* alkalmazásával.

A magyar folyamattani kutatás a folyamatábrák gyűjtésével indult meg. A gyűjtemény vizsgálatánál csakhamar kitűnt, hogy az irodalmi folyamatábrák — amelyeket különböző elvek alapján szerkesztenek — úgy a tartalom, mint az ábrázolásmód tekintetében, összehasonlításra, összefüggések megállapítására alkalmatlanok. E nehézségek kiküszöbölésére a folyamatábrákat a *folyamattan a gráf-elmélet ábrázolásmódjával, gráfok szerkesztésével helyettesíti.* A gráfok szerkesztése során elemzett folyamatábrákból kitűnt, hogy minden, a legbonyolultabb kémiai technológiai folyamat is, négyféle „egység"-ből épül fel (I. táblázat).

I. táblázat

A vegyipari folyamatok műveleti összetevői

1. *reaktorok*, amelyekben kémiai,
2. *allaktorok* (a görög ἄλλαξις = átalakulás szóból), amelyekben fizikai műveletek mennek végbe,
3. *tároló berendezések*,
4. *szállító berendezések (vezetékek).*

Ez a folyamattan első megállapítása [9]. Az 1., 2. és 3. összetevőket a továbbiakban „műveleti egység"-nek fogjuk nevezni.

A műveleti összetevők megkülönböztetése tette lehetővé a vegyipari folyamatok áttekinthetőbb leképezését, s egyben a folyamatok kvantitatív vizsgálatát is a gráf-elmélet ábrázolásmódjával. A folyamatábra ugyanis a folyamat *egészére* csupán kvalitatív információkat ad. A vegyipari folyamatrendszerek mennyiségi elemzése a gráfelmélet útján úgy történik, hogy a gráfokkal leképezett művelethalmazt matrixokkal modelezzük [9]. A gráf-elmélet „kétdimenziós síkon pontokkal jelölt objektumota" [10].** *A vizsgálat* jelzett kapcsolatával felépült ábrák matematikai vizsgálak és ezek vonalakkal *eszköze tehát ábra, vagyis grafikai jellegű:* s innen a „gráf" szó, amely KÖNIG DÉNESTŐL származik [12, 13].

A gráf-elméletet ma már számos gyakorlati halmazra alkalmazzák, különösen áramló rendszereknél, pl. a közlekedésben vagy az elektrotechnikában, de alkalmazzák pl. a társadalomtudományban is.

* A „Flow engineering", ill. „folyamattan" kifejezések innen származnak.

** A gráf matematikai meghatározása a következő; „Gráfnak nevezzük egy x halmaz Γ függvényeinek egyértelmű applikációját x-ben." ([11], 5 o.) Erre részletesen a folyamattani gráfok készülő matematikai elemzésében fogunk kitérni, ahol látni fogjuk, hogy *a vegyipari gráfokban a műveleti egységek képezik az x halmazt, és a vezetékek a Γ applikációt.*

A terminológia kiegészítése végett itt még megemlítjük, hogy a gráfokban több egymásra következő ív halmazát *út*nak nevezzük, s hogy ezek lehetnek *egyszerűek* (1 ív), vagy *összetettek* (2 vagy több ív).

1.2. A vegyipari folyamatok néhány gráf-elméleti vonatkozása

A gráf-elmélet előbb idézett definíciójában láttuk, hogy a gráf-elméleti ábrák pontok és a pontok közötti kapcsolatot ábrázoló vonalak halmaza. — A pontok gráf-elméleti elnevezése: „*szögpont*" (francia „sommet", angol „point", orosz „versina ugla", német „Ecke"), a kapcsolatoké „*ív*", vagy „*irányított vonal*" (fr. „arc", ang. „arc", orosz „dugá", német „Bogen"), de lehet nem irányított vonal, melynek elnevezése „*él*".

A kémiai technológiai gráfokban a „*szögpontokat*" a *műveleti egységek*, az „*íveket*" *a vezetékek képezik* („élek" — mint az alábbiakból kitűnik — a vegyipari gráfokban nincsenek).

A kémiai technológiai gráfok néhány gráf-elméleti jellege eleve rögzíthető:

a) A gráf-elmélet alapján kimutatható, hogy a kémiai technológiai gráfok *mindig összefüggők** (minden szögpont-pár között létezik összekötő lánc), az egyenáramú gráfok gyengén,* az ellenáramú gráfok erősen* összefüggők.

b) Minden kémiai technológiai gráfban szükségszerűen vannak *befelé* és *kifelé irányuló* („belépő", „kilépő") ívek.

c) A kémiai technológiai gráfok esetében is léteznek „*fürtök*",* vagyis önmagukba visszatérő ívek.

d) A kémiai technológiai gráfok mindig „*teljes gráfok*".*

A gráf-elméleti ábrázolás nem tesz különbséget a szögpontok között, melyek mögött bármely objektum lehet. Így pl. egy közlekedési hálózat vizsgálatánál a szögpontokat (kikötő, állomás) azonos objektumokként jelzik. A *kémiai technológiai folyamatban ellenben a szögpontok* (műveleti egységek, I. tábl.) *háromfélék lehetnek, amelyek egymással fel nem cserélhetők.* A másik eltérés a szögpontok kapcsolatában van, amely kapcsolat (pl. forgalmi út az állomások között) általában azonos eredménynél is többféle lehet. *Adott kémiai technológiai folyamatban a műveleti egységek közötti kapcsolatok csak egyfélék lehetnek.* A gráfok többségében (szociogramok, topológiai szimplexek, elektromos hálózatok, szervezeti diagramok, közlekedési hálózatok stb.) ezenkívül a szögpontokat nem „ívek" (v. i. irányított vonalak), hanem ún. „élek", tehát *nem* irányított vonalak kötik össze, míg a vegyipari hálózatok szállítóberendezései egyirányúak — pl. a belépő nyersanyagoktól a kilépő késztermékek felé haladók —. Vagyis itt *irányított* gráfokról van csak szó, ugyanúgy mint pl. a családfagráf esetében. Egyéb tulajdonságok is megkülönböztetik még a vegyipari gráfokat az egyéb gráfoktól, amelyekről a továbbiakban lesz szó.

1.3. Az ábrázolásmód

A gráfok szerkesztésének kezdeti időszakában a szögpontokat egyformán ponttal, a vezetékeket — amelyek ábrázolhatnak anyag-, vagy energiaáramot — az áramlás irányát mutató nyilakkal ellátott vonalakkal ábrázoltuk. Ilyen

* A szakkifejezések értelmezését lásd BERGE könyvében [11].

jelölésű gráfok szerepeltek pl. a Budapesti Műszaki Egyetem „Kémiai technológia" jegyzetében is [1].

A gráfok további elemzésénél kitűnt, hogy a folyamattani gráfok áttekinthetőbbé tehetők, ha olyan jelzéseket használunk, amelyek a pontoknál és vonalaknál több információt tartalmaznak.

Mindez szükségessé tette olyan ábrázolásmód kidolgozását, amely a kémiai technológiai folyamat sajátosságának megfelel, s egyben alkalmas a folyamat matematikai modellezésére. Nagyszámú gráfot szerkesztettünk meg a kémiai technológia különböző területéről és eltérő változatban, míg az ilyen ábrázolásmód kialakult. A jelen tanulmány 2. fejezete egy sor ilyen tipikus gráfot foglal rendszerbe.

Munkánk során a következő ábrázolási és szerkesztési metodika alakult ki. A folyamatábrákkal egyezően kétféle szélső gráftípust használunk a folyamat ábrázolására: *elvi* és *technológiai* gráfokat. Az *elvi gráfok* csak a kiindulási anyagból a végtermékeket előállító fő folyamat sematizált kémiai modelljét képezik le, a lényeges reaktorok, és ha ez a megértéshez múlhatatlanul szükséges, néhány allaktor szimbolizálásával. A *technológiai gráf* szemlélteti az összes reaktorokon kívül valamennyi allaktort, tárolót, szállítóberendezést, valamint az összes anyagáramokat (a következőkben „anyaggráfok"). Az energiaáramokat (a következőkben „energiagráfok") külön gráfok tüntetik fel, amelyekkel itt nem foglalkozunk.

1.3.1. Az ábrák elemei

A szögpontoknak megfelelő műveleti egységeket a következőképpen jelöljük (II. tábl.) [18].

II. táblázat

A kémiai technológiai szögpontok jelzése

1. *reaktor:* a szögpont ábrája fekete kör,	●	jele $r_{1,2..i}$
2. *allaktor:* a szögpont ábrája kör,	○	jele $a_{1,2..i}$
3. *tároló:* a szögpont ábrája négyzet,	□	jele $t_{1,2..i}$

A nyersanyag- és terméktárolókat a gráfokban általában nem ábrázoljuk, mert a folyamatra nem jellemzőek.

A gráf-elméleti „íveket", amelyek a szállítóberendezéseket (vezetékeket) képezik le, az anyag *halmazállapota* szerint jelöljük (III. tábl.).

III. táblázat

A vegyipari gráfok íveinek jelzése

1. *Szilárd* anyag: ábrája	——— ——— ➝ ———	jele $s_{1,2..i}$
2. *Cseppfolyós* anyag: ábrája	———————➝———————	jele $s_{1,2..i}$
3. *Légnemű* anyag: ábrája	· · · · · · · · ➝ · · · ·	jele $s_{1,2..i}$
4. *Zagy* anyag: ábrája	· — · — · ➝ · — ·	jele $s_{1,2..i}$

A nyilak az áramlás irányát mutatják.

Gyakran előforduló speciális allaktorok körjelzéseit a következő módon egészítjük ki (IV. tábl.).

IV. táblázat

Speciális allaktorok jelzése

hűtő: 

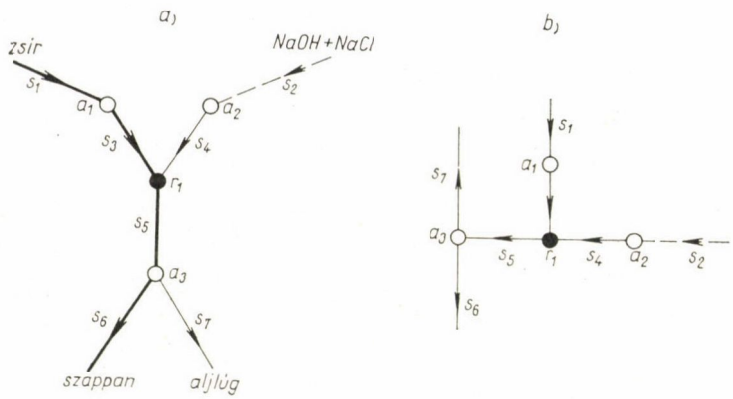
hevítő: 

hőcserélő: (ellenirányú)  (egyirányú) 

allaktor sor: (az i szám a sor allaktorainak a száma).

1.3.2. A gráfképzés szabályai

A halmazelmélet topológiai megállapításai szerint egy adott szögpont-halmaz összefüggéseit végtelen sokféleképpen lehet gráfokkal leképezni. Ugyanazon kémiai technológiai folyamatot pl., amely 1 reaktorból (r_1), 3 allaktorból (a_1, a_2, a_3) és az azokat összekötő 7 (s_1-től s_7-ig) szállítóberendezésből (tehát összesen 4 szögpontból és 7 ívből) áll, a következő két, nagyon eltérő alakú gráf ábrázolhatja, mint azt az 1. ábra szemlélteti. Könnyű meggyőződni,



1. ábra. Szappanfőzés szeparátorral

Reaktor	*Allaktor*	*Szállító*
r_1 = szappanosító	a_1 = olvasztó	s_1, s_3 = zsír
	a_2 = oldó	s_2, s_4 = lúg-só oldat
	a_3 = szeparátor	s_5 = szappanenyv
		s_6 = színszappan
		s_7 = aljlúg

hogy a két ábra belső összefüggése, a „képhatás" nagyon markáns különbsége ellenére azonos. De az is szembeszökő, hogy az 1. ábrában az [a] rajz a folyamatot áttekinthetőbben jellemzi, mint a [b] rajz, mert az [a]-nál alkalmazott szimmetrikus elrendezésnél a be- és kiáramló anyagok ívei világosabban mutatják azok kapcsolódását a közbülső szögpontokkal, mint az asszimmetrikus [b] rajzban.

A halmaz-, ill. gráf-elmélet mai színvonalán még nem lehet általános érvényű, egyértelmű, és matematikai szigorral meghatározott szabályokat

állítani föl a kémiai technológiai gráfok szerkesztésére vonatkozólag sem, s csupán néhány általánosabb tapasztalati szabályt adhatunk meg, amelyeket az eddigi, nagyszámú próbálgatásból kiszűrni tudtunk. Ezek a szabályok a következők:

1. *A szimmetria szabály.* A leképezett folyamat szemléletességét nagymértékben elősegíti a szimmetrikus gráf-felépítés.

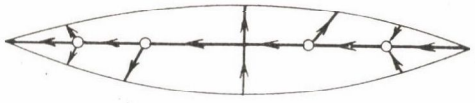
2. *A kiegyensúlyozott vonaltömeg eloszlásának szabálya.* A szimmetrikus gráf-felépítést a szögpontok számától függetlenül elosztott vonal-elrendezéssel lehet megoldani. Ezért a *szögpontok közötti távolságokat* a szimmetrikus elrendezés kedvéért *kötetlennek* kell tartanunk.

3. A szögpontokat összekötő *anyagáram jelzés általában egyenes* vagy *tört vonal* legyen; ez utóbbi ott alkalmazandó, ahol több ív köt össze két szögpontot.

4. *A körfolyamatok* ábrázolása lehetőleg körívekkel történik, szükség szerint egyenesekkel kapcsolva, pl. ott, ahol a körfolyamatok többszörösen találkoznak, kapcsolódnak egymással.

5. A gráfban ábrázolt *főfolyamat anyagáramait vastagabb* vonallal húzzuk ki, mint a mellékfolyamatok anyagáramait.

6. A gráfokat ajánlatos az itt következő rajzon bemutatott „falevél" formában körülhatárolni, úgy, hogy a be- és kiáramló ívek külső vége a „levél" szélein feküdjék, a középső „áramút" a levél hossztengelyét képezze (vö. a 7.



ábrát) és az ívek legyezőszerűen nyíljanak szét (vö. a 15. ábrát). A feliratokat a „levél" szélein kívül célszerű egyenletesen és szimmetrikusan elosztani. A „levél" széleit és tengelyének fölösleges részeit a rajz megszerkesztése után természetesen ki kell küszöbölni.

7. A körfolyamatok ábrázolásánál, ha azok a hőcserélők beiktatásával „piskóta" alakúakká lesznek, célszerű nem teljes körökkel, hanem csak körívekkel ábrázolni a körfolyamat egyes részeit (l. a 23. ábrát).

1.3.3. A halmazszerkezet és ábrázolása

Említettük, hogy a kémiai technológiai folyamatok halmazszerkezetűek és így gráfjaik *részhalmazokra* bonthatók.

Részhalmazokat két módon képezhetünk:

a) Kiindulva a szögpontok egy részéből: a kapcsolatukat ábrázoló ívekkel együtt nyert halmaz „algráf". Kémiai technológiai gráfok algráfjait úgy képezzük, hogy a szögpontok halmazából kiválasztjuk a főműveleteket végző reaktorokat, ill. allaktorokat, és az azokkal összefüggő mellékműveleti

egységeket. Minden főműveleti egység körül kialakul egy-egy algráf, melyet folyamattani vonatkozásban „*műveleti egységcsoport*"-nak nevezünk. Ha a műveleti egységcsoport *elhatárolható technológiai feladatot* (részfolyamat) képvisel, az egész gráf egymással összefüggő algráfokból tehető össze.

Az algráfok elemeinek csoportosítása nem alapszik halmazelméleti, hanem csupán technológiai meggondolásokon. Előírni, hány algráfot képezzünk, és mennyi szögpont tartozzék az egyes algráfokhoz, nem lehetséges, csupán azt a szabályt állíthatjuk fel, hogy az egymást követő részhalmazoknak legalább egy közös szögpontjuknak kell lennie, mert csak így képezhető le értelemszerűen a részfolyamatok kapcsolódása, amelyet 1.3.4. alatt tárgyalunk.

b) A részhalmaz képzésének másik módja, ha bizonyos számú ívből indulunk ki, mikor a velük összefüggő szögpontokkal „*részgráfot*" képeznek. Ilyen részgráfot nyernénk például, ha a kontakt kénsavgyártás gráfján (26. ábra) kiválasztjuk azokat az íveket, amelyek a betáplált levegő útját jelzik. A részgráfok folyamattani vonatkozásait még nem vizsgáltuk.

1.3.4. Az algráfok kapcsolódása és ábrázolása

A kémiai technológiai folyamat az előbbiek szerint képzett algráfjainak összefüggését a gráf-elméletben gyakorolt módon az algráfok elemeit körülhatároló körökkel ábrázoljuk. — Az egymást metsző körök „*interszekciója*" (metszete) képezi le a technológiai részfolyamatok kapcsolatát. A kapcsolódás a gráftípusok (1.4.) egyik jellemzője.

A *burgonyaszeszgyártás gráfja* (15. ábra) a három technológiai főszakasznak megfelelően három algráfra bontható. Az A algráf a cukrosításnak, a B algráf az erjesztésnek, a C algráf a desztillálásnak felel meg. Az algráfok elemei:

$$A = \{a_1, r_1, r_2, a_2\}$$

$$B = \{a_2, r_3\}$$

$$C = \{r_3, a_3, a_4\}$$

A metszetek szögpontjai a_2, r_3, melyek összekapcsolják az algráfokat. Az algráfsor itt „*egyenesvonalú*" és „*nyitott*".

„*Az oxidos rézérc hidrometallurgia*" gráfja (22. ábra) a folyamat három szakaszának megfelelően ugyancsak három algráfra bontható. Az A algráf a kénsavas feltárást, a B algráf a szódás kicsapást, a C algráf az elektrolízist képviseli.

Az algráfok elemei:

$$A = \{r_1, a_1, a_2\}$$

$$B = \{r_2, a_2, a_3\}$$

$$C = \{r_3, a_3, a_1, r_1\}$$

Az algráfok közös elemei a_2, a_3, és r_1, tehát az utolsó C algráf r_1 útján kapcsolódik az első A algráfhoz, így *zárt algráfsor* képződik.

A gráf zárt volta a körfolyamat következménye (a tárgyalt rendszerben a kénsav kering). Azonban nem minden körfolyamat algráfsora zárt. Ha a körfolyamatos gráf két algráfra bontható, algráfsora nem lehet zárt, hanem lineáris. Lineáris algráfsort mutat a körfolyamatos „*Higanykatódos klóralkáli elektrolízis*" gráfja (24. ábra), mely három algráfra bontható, de az utolsó és első algráfnak nincs közös eleme, az algráfsor *nyitott*.

Kimondható tehát: *zárt algráfsor szükséges és elegendő feltétele*, hogy:

a) A gráf legalább 3 algráfra legyen bontható,

b) a gráf utolsó algráfjának legalább egy közös eleme legyen az első algráffal.

Kimutatható továbbá, hogy a *nyitott gráfok csakis lineáris algráfsorozatra bonthatók*, azok első és utolsó algráfja nem kapcsolódhat egymással.

Ha egy gráf — bármely típusú legyen — nem bontható fel algráfokra, ezt úgy is kifejezhetjük, hogy az algráf összeesik a gráffal:

$$A = G$$

Ha valamely gráfban több azonos műveletet végző reaktor vagy allaktor következik egymásután (pl. Ammónium-hidrogén-szulfit gyártás gráfja, 20. ábra) vagy szerepel egymás mellett (pl. cementgyártás gráfjában a nyerskőelőkészítés, 16. ábra), úgy ezekből célszerű egy ún. „*zárványhalmazt*" képezni (elem nélküli körben zárt algráfok). Az ilyen zárványhalmaz kapcsolódhat egyéb, nem zárványos algráfokhoz (mint pl. a cementgyártás gráfjában, 16. ábra A. algráf).

1.3.5. Részhalmazok táblázatos összefoglalása

A részhalmazok csoportosítása, az azokban szereplő szögpontok száma és jellege szerint, minden vegyi folyamatgráfra táblázatokban foglalható össze. — A táblázat *némi számszerű képet mutat a folyamat bonyolultságáról.* (Példa: V. táblázat.)

V. táblázat

A kontakt kénsavgyártási gráfok bonyolultsága [20]

Alapanyag	Rendszer	A szögpontok száma			
		Reaktor	Allaktor	Tároló	Összesen
Pirit	Lurgi	4	11	—	15
Pirit	Chemiebau	4	9	—	13
Kén	R. N. Shreve	5	10	4	19
Kén	Chemico	3	9	2	14
Kén	Monsanto. S.	3	8	1	12
Kén	Monsanto. A. D.	3	7	1	11
Kén	Titlestad	3	7	1	11

1.4. Gráftípusok

A kémiai technológiai folyamatgráfok elemzése mutatta, hogy valamennyi ilyen gráf négy alaptípusba sorolható:

1. *Egyenáramú nyitott gráf*, melyben az anyagáramok egyirányúak (pl. a burgonyaszeszgyártás gráfja, 15. ábra).

2. *Ellenáramú nyitott gráf*, a főanyagáramok ellenkező irányúak (pl. az ammónium-hidrogén-szulfit gyártás gráfja, 20. ábra).

3. *Egyenáramú „körfolyamatos" gráf*, melyben valamely anyagáram kering; az algráfsor lehet „nyitott" (pl. „Földgáz glikolos dehidratálása, 23. ábra) vagy „zárt" (pl. Az oxidos rézérc hidrometallurgiája, 22. ábra).

4. *Ellenáramú „körfolyamatos" gráf*, melyben a körfolyamatban két ellenkező irányú anyagáram van. (Ilyen az uránkinyerés zagyból c. gráf. 27. ábra.)

Matematikailag is bizonyítható, hogy a kémiai technológiai rendszerek természetéből ez, és csakis ez a négy típus szükségszerűen következik. A bizonyítást a gráfrendszerek más helyen közlendő matematikai elemzése tartalmazza. Itt csupán néhány általános megállapítást közlünk.

1.4.1. A típust meghatározó tényezők. Alaki változatok [18].

A kémiai technológiai gráfok rendszerét a vegyipari folyamatok áramlási feltételei határozzák meg és különböztetik meg bármilyen más gráfrendszertől. Minden vegyipari folyamatban:

1. Be- és kilépő anyagáramok mozognak és ezért — mint már említettük — minden vegyipari gráf *irányított gráf*, vagyis szögpontok és *ívek (nem* szögpontok és *élek)* halmaza.

2. A belépő anyagok tömege $\left(\sum_{i=1}^{n} a_i\right)$ és a kilépő anyagok tömege $\left(\sum_{j=1}^{m} a_j\right)$ egyenlő, mert az üzemen belül nem lehet halmozódás. Tehát:

$$\sum_{i=1}^{n} a_i = \sum_{i=j}^{m} a_j.$$

3. A belépő anyagok száma (n) és a kilépő anyagok száma (m) között háromféle összefüggés lehetséges:

$$n < m$$

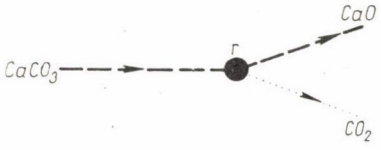
$$n = m$$

$$n > m.$$

A három változat legegyszerűbb esetét szemlélteti a 2., 3. és 4. ábra. A 2. ábra, melynél $n < m$, a diszociációt, a 3. ábra, melynél $n = m$, a cserebomlást, a 4. ábra, hol $n > m$, a szintézist képezi le. Fizikai átalakításoknál azonos típusú

folyamatok lehetségesek: pl. a 2. ábrának megfelel a szitálás vagy szűrés, a 3. ábrának az extrakció, a 4. ábrának a keverés vagy oldás.

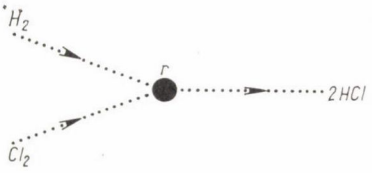
A gráf-elmélet gyakorlatában, az ábra *alakulatát* tekintve, a gráfot „hálózat"-nak is nevezik. Átvéve ezt az elnevezést az 1. *egyenáramú* alaptípust „*folyóhálózat*"-nak nevezhetjük, melyben — hasonlóan a folyóhoz az anyag-



2. ábra. Mészégetés gráfja



3. ábra. Vaskohó gráfja



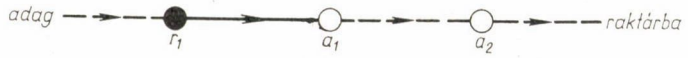
4. ábra. Sósav szintézis gráfja

áramok egyenirányúak és melyben az „*n*" bemenőáramok „*mellékfolyóhálózat*", az „*m*" kimenőáramok „*deltahálózat*" kifejezéssel jellemezhetők. De lehet a terminológiát nem a „folyóhálózat", hanem a „fahálózat"-ból kölcsönözni s az egész hálózatot „fá"-nak (a „fa" [fr. réseau arborescent] gráfelméleti fogalma nem azonos az itt szereplővel), a bemenő áramokat „*gyökérzet*"-nek, a kimenőket „*ágazat*"-nak nevezni. Ez a terminológia azonban az egyenáramú rendszerekre kevésbé illik, mert a természetes fák ellenáramú rendszerek. Tehát inkább a 2. *ellenáramú* főtípus minősülhet „*fahálózat*"-nak, „*gyökérzet*"-tel és „*ágazat*"-tal. Ez a két név a vegyipari rendszerek esetében mégis félrevezető lehet annyiban, hogy a természetes fánál általában a „gyökérzet" szó a fa egyik végén (a földben), az „ágazat" szó annak másik végén (a levegőben) működő vezetékekre vonatkozik függetlenül attól, hogy mindkét szervben van egyszerre be- és kiáramlás. Mivel a vegyipari rendszerekben a kétféle áramirány megkülönböztetése, nem pedig térbeli helyzete a lényegbevágó, jobbnak véljük a vegyipari fahálózatnál „gyökér" helyett a „bemenő vezeték", és „ág" helyett a „kimenő vezeték" szót használni. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagynunk, hogy vannak olyan vegyipari rendszerek, amelyek éppúgy a légből, ill. a vízből kapnak és adnak vissza anyagáramokat, mint a természetes fák (l. pl. a salétromsavgyártást a levegőből és a vízből), s vannak növények, amelyeknek a gyökerei részben vagy egészben „léggyökerek". Ha a gyökérzetek és ágazatok között egynél több műveleti egység (sor) helyezkedik el, az „*törzs*"-nek mondható.

Ha olyan „folyó"-ról van szó, ahol:

$$n = m = 1$$

(l. 5. ábra), akkor határesettel állunk szemben, melyben az egész folyamat egyetlen „út"-ból áll. — Ha ellenben akár „*n*", akár „*m*" egynél nagyobb,



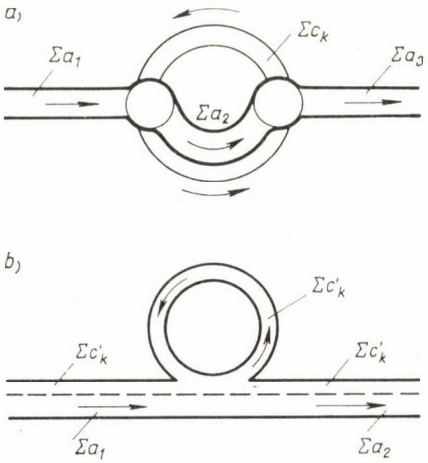
5. ábra. Táblaüveggyártás gráfja

Reaktor	*Allaktor*
r_1 = olvasztás	a_1 = öntés
	a_2 = hűtés

a legkülönbözőbb gyökérzetek, elágazások, ill. utak lehetségesek (pl. 15., 16., 17., 18. ábra).

A körfolyamatos gráfoknál szerepelhet két, vagy több körfolyamat is, de az minden esetben bemenő (gyökérzet) és kimenő (ágazat) ívek között helyezkedik el. Minden körfolyamat kétféle lehet: *zárt* és *nyílt*. A zárt körfolyamatban ugyanaz az anyag kering (mint a glikolos dehidratálásnál a glikol), az ábrán sem belépő, sem kilépő útja nincs; a nyílt körfolyamat anyaga állandóan felújul, mint a kénsavgyártás abszorpciós körfolyamatában a kénsav, melynek egy részét állandóan elvezetik [18].

A kémiai technológiai gráfok megjelenését tekintve még egy alakulat, a „*sziget*" elnevezés bevezetését tartjuk célszerűnek, mely akkor jelentkezik,



6. ábra. Shankey-gráf

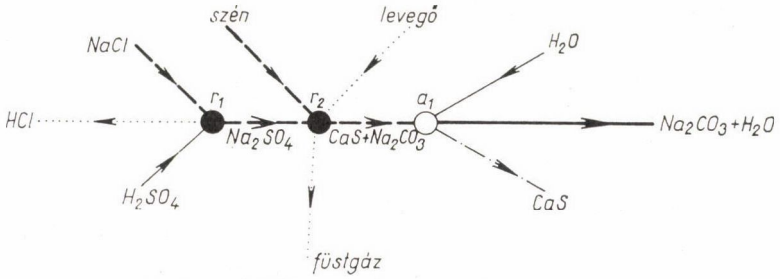
ha két vagy több szögpont között egynél több ív létezik. Az ívek által határolt terület a sziget, ami körfolyamatoknál mindenkor, lineáris gráfoknál esetenként jelentkezik (hasonlóan, mint egy folyó szigete, például a 20. ábrán az „sz" jelű vonalkázott terület).

A kémiai technológiai gráf kvantitatív információt is tartalmazhat, ha az *íveket vonal helyett sávokkal képezzük le*, melyek szélessége arányos az áramló anyag tömegével. Az így nyert gráf ún. „*Shankey-gráf*" [9, 23] (l. 6. ábra).

A *6* [a] ábrában a Σa_1 mennyiség jelöli a belépő, a Σa_2 a körfolyamat egy részével együtt haladó, a Σc_k a körfolyamatban maradó és a Σa_3 a kilépő anyagmennyiséget. A 6 [b] esetben a Σc_k a körfolyamatáram a Σa_1 belépő és a Σa_2 kilépő anyaggal párhuzamosan, állandó mennyiségben lép be és lép ki.

1.4.2. A kémiai technológiai gráfok bonyolultsága, bontása

A kémiai technológiai folyamatok gráfjai a bonyolultság különböző fokozatait mutathatják. A legegyszerűbb modellt, amely a technológiai folyamatnak általában csak kémiai alapsémáját ábrázolja, a gyakorlati megvalósításhoz



7. ábra. A Leblanc-szódagyártás elvi gráfja

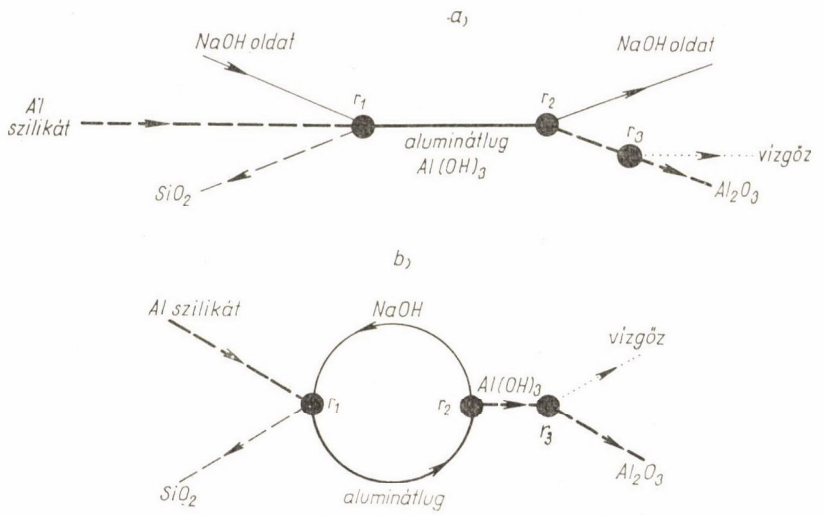
Reaktor — *Állaktor*
r_1 = szulfát kemence — a_1 = lúgzó
r_2 = olvasztó

szükséges segédberendezések nélkül, *elvi gráf*nak neveztük. Ilyen elvi gráfot mutatunk be a Leblanc-szóda gyártás esetére (7. ábra). Ha valamely a gyakorlatban működő *teljes* vegyi üzemet ábrázolunk — mint azt már szintén láttuk —, *technológiai gráf*-nak nevezett modellt kapunk (11. ábra).

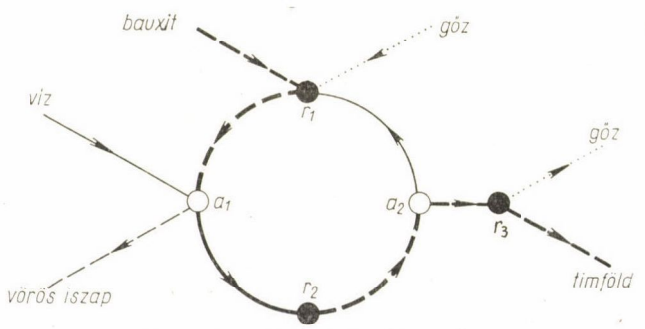
A két szélső — legabsztraktabb és legkonkrétabb — véglet között egy sor átmenet van aszerint, hogy mennyi műveletet hagyunk ki a teljes halmazból.

Ha elhagyjuk az összes állaktorokat és tárolókat és csak a reaktorokat ábrázoljuk, egy ún. „*reaktorgráfot*" kapunk. Ilyenek a 2., 3., 4., 7., 8. sz. gráfok. — De nem minden reaktorgráf egyúttal elvi gráf is. Így az ammonbiszulfitgyártás elvi gráfját (20. ábra) egy reaktor ábrázolja, a reaktorgráfon három sorbakapcsolt reaktor szerepel. — Másrészt vannak elvi gráfok, melyek *nem* reaktorgráfok, mint a glikolos dehidratálás gráfja (23. ábra), melyben reaktor nincs; vagy nem pusztán reaktorgráfok, mint a Sharples-rendszerű szappangyártás gráfja (21. ábra). Ha további közbülső műveleteket veszünk tekintetbe, mindinkább közeledünk a technológiai gráfhoz (11. ábra). Ezt mutatjuk be a Bayer-féle timföldgyártás 8., 9., 10. és 11. sz. gráfjain. A 8. ábra a „reaktor-

gráf" két változatban, melyek közül a [b] fejlettebb, mert körfolyamatos. A 9. ábrán már két allaktor is van, a_1-ben a vörösiszap elválasztása, a_2-ben az Al (OH_3)-nak az NaOH lúgtól való elkülönítése történik. A 10. ábrán további két



8. ábra. A timföldgyártás „reaktorgráf"-jai
Reaktor: r_1 = feltárás, r_2 = hidrolízis, r_3 = kalcinálás



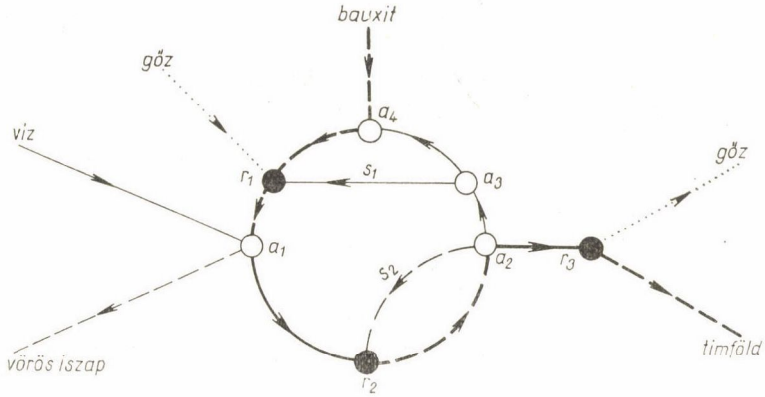
9. ábra. A timföldgyártás elvi gráfja

allaktor szerepel: az a_3 a nátronlugáramot két részre választja, egy része az r_1 reaktorba, a többi az a_1 bauxitőrlőbe jut. Végül a 11. ábra a timföldgyártás technológiai gráfja.

Egyszerűbb átmeneti jellegű gráfot úgy kaphatunk, ha egy allaktorsort egyetlen $(A)_i$ jellel helyettesítünk (IV. tábl.).

Az egyszerű sémából a teljes technológiai gráfig terjedő átmenetek jelentőségéről a továbbiakban lesz szó.

Végül bonyolult technológiai gráfok áttekinthetőségét növelhetjük az által, hogy algráfokra, illetőleg részfolyamatokra bontjuk, ha azok önmaguk-

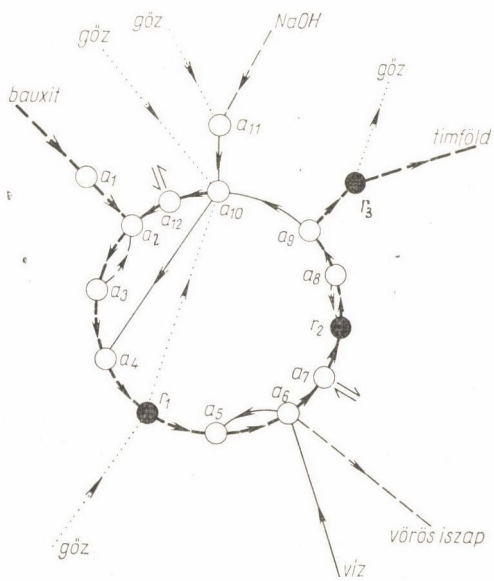


10. ábra. A timföldgyártás átmeneti gráfja

ban külön technológiai egésznek tekinthetők. Az ilyen bontás célszerű komplex technológiai folyamatok, még inkább kombinátok esetében, amikor „*komplex*"-, illetőleg „*kombinátgráfot*" nyerünk.

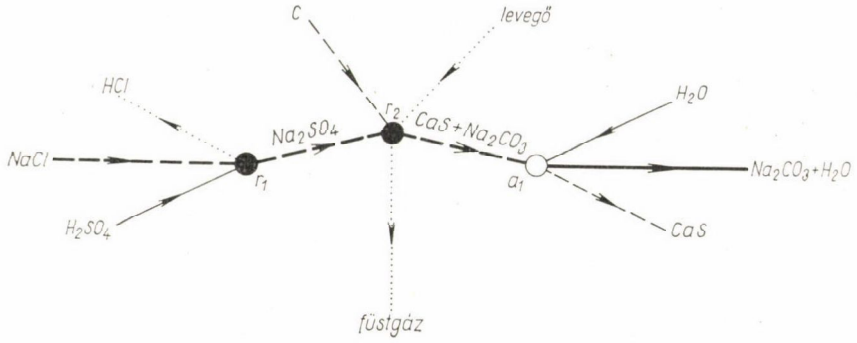
1.4.3. A kémiai technológiák fejlődésének hatása a gráfok típusára

A vegyipari technológiában a körfolyamatok megjelenését a gyártási költségek csökkenésére vonatkozó gazdasági törvény váltotta ki és azok bevezetése egyik fő tényezője volt a költségcsökkentés exponenciális menetének ([1], [23], [26]). Minden körfolyamat ugyanis anyag-, vagy energiamegtakarítást jelent. Így például a Bayer-féle timföldgyártásban az aluminátlúg hidro-

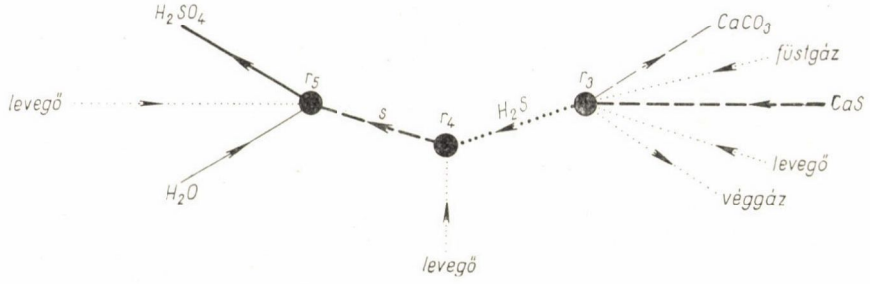


11. ábra. A timföldgyártás technológiai gráfja

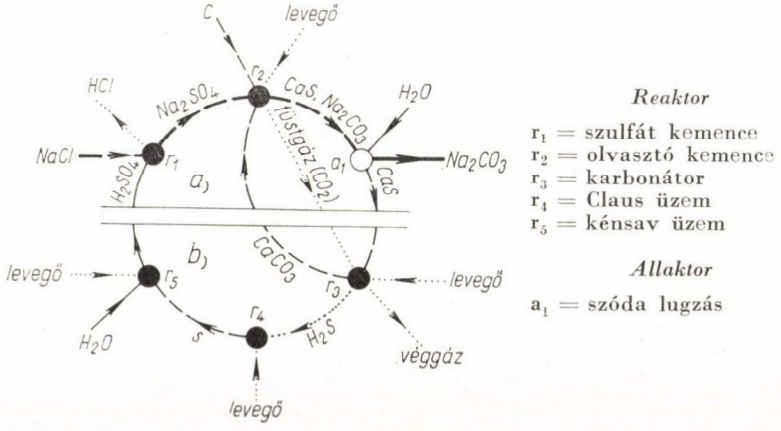
lízise után a NaOH-t nem dobják el, hanem visszaviszik a bauxit feltárásához. — A technológiai körfolyamat — mint 1.31. alatt bemutattuk — a leképező gráf körfolyamatosságában jelentkezik. Jól követhető ez a történelmi fejlődés a Leblanc-szódagyártás esetében. — A gyártás első idejében a keletkezett CaS hányóra került. Ennek a gyártásnak gráfját mutatja a 12. ábra kissé



12. ábra. A Leblanc-szódagyártás gráfja



13. ábra. A Chance—Claus kénregenerálás gráfja



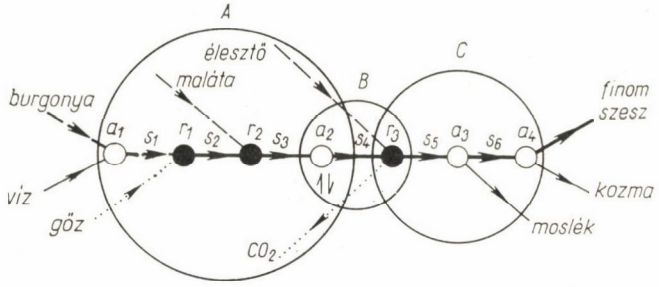
Reaktor

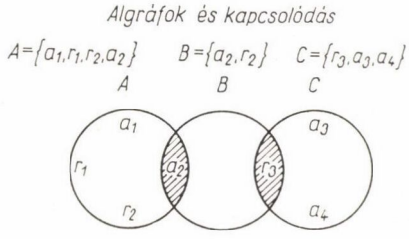
r_1 = szulfát kemence
r_2 = olvasztó kemence
r_3 = karbonátor
r_4 = Claus üzem
r_5 = kénsav üzem

Állaktor

a_1 = szóda lugzás

14. ábra. A Leblanc—Chance—Claus szódagyártás gráfja





15. ábra. A burgonyaszeszgyártás gráfja

Reaktor	*Állaktor*	*Szállító*
r_1 = gőzölő	a_1 = mosó	s_1 = burgonya
r_2 = cukrosító	a_2 = hűtő	s_2 = burgonyapép
r_3 = erjesztő	a_3 = lepárló	s_3 = cefre
	a_4 = rektifikáló	s_4 = cefre
		s_5 = kierjedt cefre
		s_6 = nyers szesz

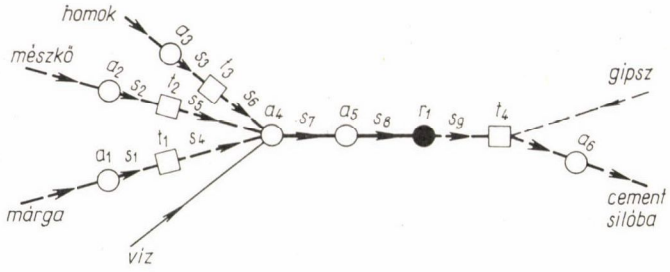
meghajlított, de nyitott alakban. — A szódagyártás gazdaságosságát ugrásszerűen megjavította a Chance—Claus rendszerű kénregenerálás, melynek gráfja önmagában ugyancsak nyitott gráf. Kissé meghajlítva rajzoltuk fel a 13. ábrán. — Ha a két ábrát összetoljuk, megkapjuk a szódagyártás teljes gráfját (14. ábra), mely a technológiának megfelelően körfolyamatos [18]. — Számos körfolyamatos vegyipari technológia fejlődése követhető hasonló módon.

2. Kémiai technológiai gráfok

Az alábbiakban bemutatunk néhány kémiai technológiai gráfot az 1.4.1. alatt közölt négy alaptípus szerinti csoportosításban.

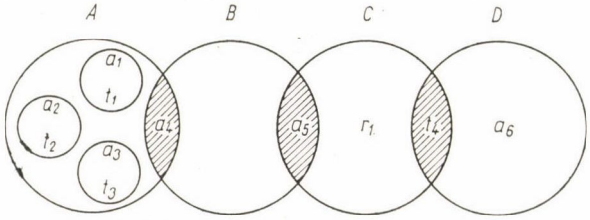
2.1. Egyenáramú nyitott gráfok („folyók", „folyóhálózatok")

A burgonyaszeszgyártás gráfja [14] (15. ábra). A gráf jellemzően „fa" alakulatot mutat. Három algráfra bontható: az *A* algráf a cukrosítást, a *B* algráf a szeszképzést, a *C* algráf az alkohol elkülönítését jelképezi.



Algráfok és kapcsolódás

$A=\{\{a_1,t_1\},\{a_2,t_2\},\{a_3,t_3\},a_4\}$ $B=\{a_4,a_5\}$ $C=\{a_5,r_1,t_4\}$ $D=\{t_4,a_6\}$



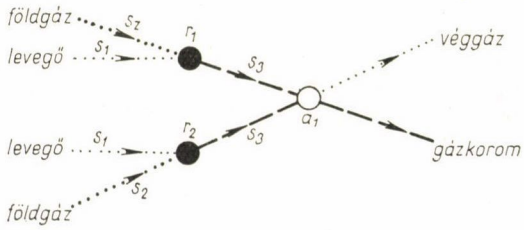
16. ábra. A cementgyártás gráfja

Reaktor
r_1 = klinker égető

Allaktor
a_1—a_3 = kőtörő
a_4 = nedves malom
a_5 = iszap kezelő silók
a_6 = cement malom

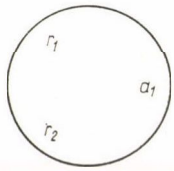
Tároló
t_1 = márga siló
t_2 = mészkő siló
t_3 = homok siló
t_4 = klinker siló

Szállító
s_1, s_6 = zúzott kő
s_7 = iszap
s_8 = iszap
s_9, s_{10} = klinker



Algráf és kapcsolódás

$A=\{r_1,r_2,a_1\}$

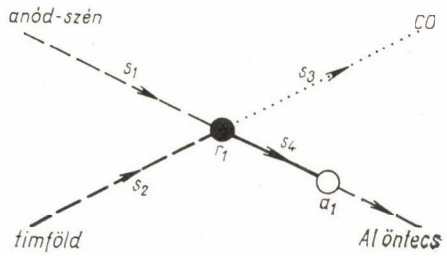


17. ábra. A gázkoromgyártás gráfja

Reaktor
r_1 = kemence
r_2 = kemence

Allaktor
a_1 = ciklon

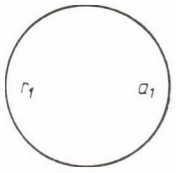
Szállító
s_1 = levegő
s_2 = földgáz
s_3 = korom



Algráfok

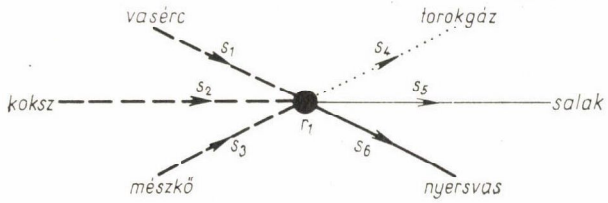
$A = \{r_1, a_1\}$

A



18. ábra. Alumíniumkohó gráfja

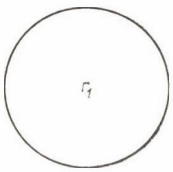
Reaktor	*Allaktor*	*Szállító*
r_1 = kohó	a_1 = öntőüst	s_1 = szén s_2 = timföld s_3 = CO s_4 = Al olvadék



Algráfok

$A = \{r_1\}$

A



19. ábra. Vaskohó gráfja

Reaktor	*Szállító*	
r_1 = nagyolvasztó	s_1 = vasérc s_2 = koksz s_3 = mészkő	s_4 = torokgáz s_5 = salak s_6 = nyersvas

A cementgyártás gráfja [15] (16. ábra). Négy algráfot mutat, melyek közül az *A* algráf ún. „*zárványhalmaz*" (inclusion), melyet három alhalmaz alkot és amely a nyerskőelőkészítést képezi. A gráfban a technológiának megfelelően tárolók is szerepelnek. A *B* algráf az iszapkészítést, a *C* algráf a klinkergyártást, a *D* halmaz a cementőrlést modellezi.

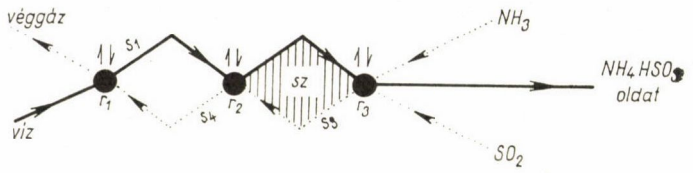
A gázkoromgyártás gráfja ([20] Bd. 14.) (17. ábra). A gráf 2 reaktorból és allaktorból áll. Algráfokra nem bontható, tehát $A = G$.

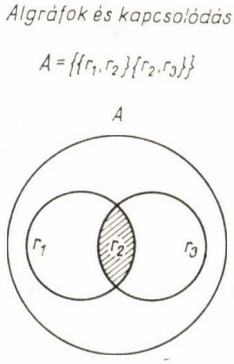
Az alumíniumkohó gráfja (18. ábra). Jellemző cserebomlásos gráf. — Algráfokra nem bontható, tehát $A = G$.

A vaskohó gráfja (vö. 3. ábrát) (19. ábra). Ugyancsak jellemző cserebomlásos gráf. Algráfokra nem bontható, $A = G$.

2.2. Ellenáramú nyitott gráfok („fák", „fahálózatok")

Az ammónium-hidrogén-szulfit gyártás gráfja. (20. ábra). A berendezés abszorberekből áll, melyek mindegyikében ugyanaz az átalakulás — sóképzés és oldás — történik. Az oldat és gáz ellenkező irányban halad át a rendszeren. Adott esetben a részhalmazok azonos rendeltetésű műveleti egységeket (r_1—r_3)



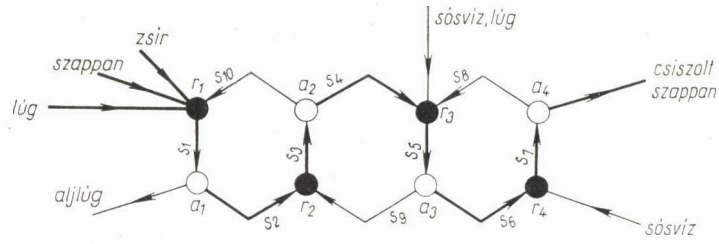


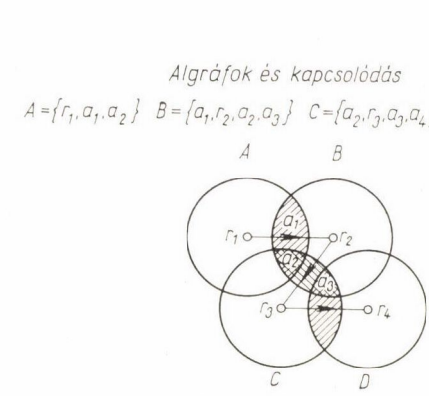
20. ábra. Az ammónium-hidrogén-szulfit gyártás gráfja

Reaktor	*Szállító*
r_1 = hűtött abszorber	s_1, s_2 = oldat
r_2 = hűtött abszorber	s_3, s_4 = gáz
r_3 = hűtött abszorber	

tartalmaznak, tehát összegük olyan halmaz, melyet műveleti szempontból egynek tekinthetünk. Ezt a részhalmazokat körülvevő körrel ábrázoljuk.

A Sharples-rendszerű folyamatos szappangyártás [16] (21. ábra) gráfja kissé eltérő képet mutat. A szappanosítás és kisózás négy fokozatban történik.





21. ábra. Sharples rendszerű folyamatos szappangyártás gráfja

Reaktor	*Allaktor*	*Szállító*
r_1 = keverő szappanosító	a_1 = szeparátor centrifuga	$s_{1,3,5,7}$ = szappan enyv
r_2 = keverő szappanosító	a_2 = szeparátor centrifuga	$s_{2,4,6}$ = szappan
r_3 = keverő szappanosító	a_3 = szeparátor centrifuga	$s_{8,9,10}$ = aljlúg
r_4 = keverő szappanosító	a_4 = szeparátor centrifuga	

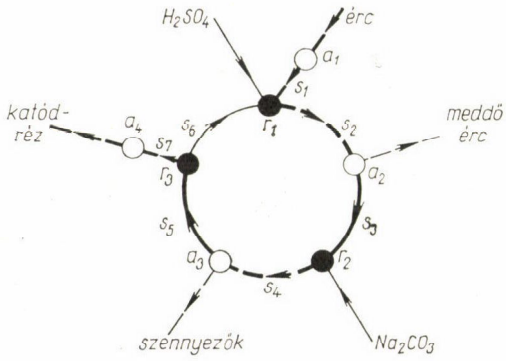
Minden fokozat egy keverőből (reaktor) és egy szeparátorból (allaktor) áll. A szappan és aljlúg a rendszerben ellenkező irányban halad. A műveleti egységek halmaza itt négy nyílt vonalú gráfra bontható.

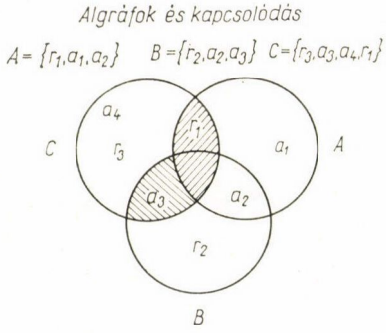
2.3. Egyenáramú körfolyamatos gráfok

Az oxidos rézérc hidrometallurgiája [17] (22. ábra) gráfja szembetűnően mutatja a kénsav körforgását a rendszerben. Az *A* algráf a feltárást, a *B* algráf a rézoldat készítését, a *C* algráf a fém kiválasztását az oldatból jelképezi. Az algráfok *zárt* sorozatot képeznek.

A földgáz glikolos dehidratálása [19] (23. ábra) is körfolyamatos gráffal modellezhető. A glikol az abszorberben elnyeli a gáz vízgőztartalmát, a felhígult glikolt a regenerálóban kiforralják és az vízszegényen visszajut az abszor-

berbe. A folyamat gráfja a körforgást mutatja, de a kör a hőcserélés miatt piskóta alakúvá módosul. A gráf 3 algráfot mutat: az A algráf az abszorpciót, a B algráf a hűtést, a C algráf a regenerálást jelképezi. Az első algráf közös eleme az a_3 hőcserélő, a másodiké és harmadiké az a_4 hőcserélő tartály. Az algráfok nyitott sort képeznek.



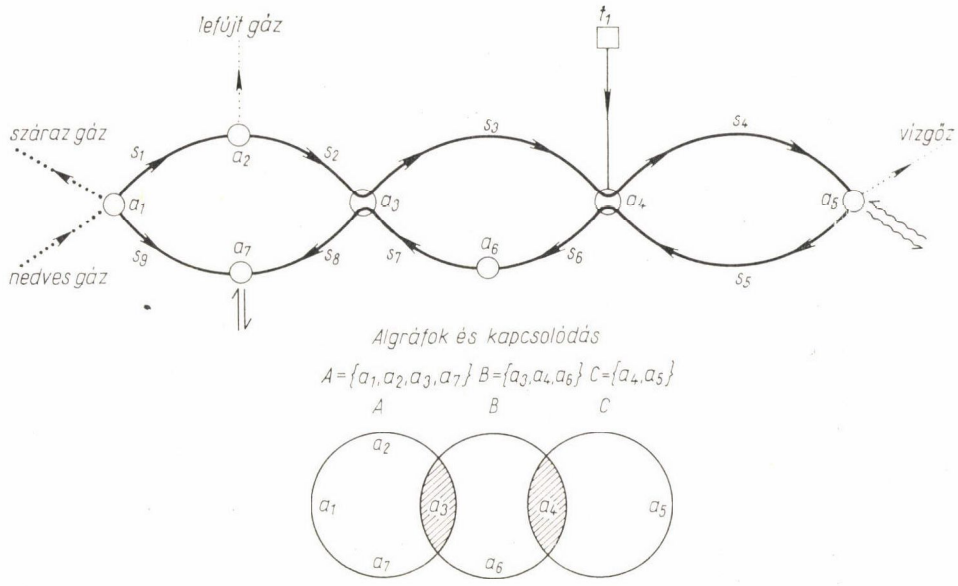


22. ábra. Az oxidos rézérc hidrometallurgia gráfja

Reaktor	*Állaktor*	*Szállító*	
r_1 = lúgzás	a_1 = aprítás	s_1 = érc	s_5 = tiszta oldat
r_2 = kicsapás	a_2 = ülepítés	s_2 = zagyos lúg	s_6 = sav
r_3 = elektrolízis	a_3 = szűrés	s_3 = savas lúg	s_7 = fémréz
	a_4 = olvasztás	s_4 = csapadék	

Ha a 23. ábrát a megfelelő folyamatábrával (28. ábra) összehasonlítjuk, szembetűnő a szokványos folyamatábrák nehéz áttekinthetősége a gráfokéhoz képest. Ez különösen azáltal válhat még érzékelhetőbbé, hogy (mint ebben az esetben az a_5-nél) egyes műveleti egységek halmazát egyetlen szögpontba vonjuk össze, v. i. az 1.3.3. pontban mondottak szerint algráfokat képezünk, s azokat egyetlen szögpont (itt az a_5) ábrázolja (V.ö. KORACH korábbi dolgozatának [25] 2. és 3. ábrája).

A higanykatódos klóralkáli elektrolízis gráfja (24. ábra)(Ullmann 5. kötetéből [20]). A gráf egymáshoz kapcsolódó két egyenáramú körfolyamatot mutat annak megfelelően, hogy a technológiában több visszatérő anyagáram van. Az algráfok szögpontjai közötti kapcsolat egyszeri, a kezdő és végső algráf között kapcsolat nincs. Az elsőben a körforgó anyag az elektrolit, ill. annak

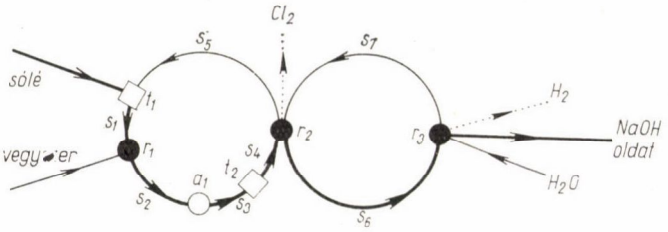


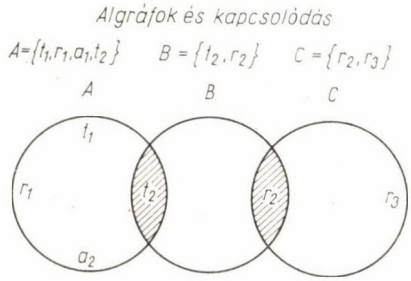
23. ábra. A földgáz glikolos dehidratálásának gráfja

Állaktor	*Szállító*		
a_1 = abszorber	s_0 = nedves gáz	50 at.	
a_2 = nyomáscsökkentő	s_1 = DEG híg	50 at.	
a_3 = hőcserélő	s_2 = DEG híg	3 at.	20 °C
a_4 = hőcserélő tartály	s_3 = DEG híg, meleg		77 °C
a_5 = regeneráló (kiforraló) berend.	s_4 = DEG regen., forró		140 °C
a_6 = keringető szivattyú	s_5 = DEG regen., forró	57,5 at.	163 °C
a_7 = hűtő	s_6 = DEG regen., forró	57,5 at.	160 °C
	s_7 = DEG regen., forró	57,5 at.	160 °C
	s_8 = DEG regen., forró	57,5 at.	80 °C
	s_9 = DEG regen., hideg		30 °C
	s_{10} = DEG regen. (száraz) gáz		20,7 °C

egy hányada. A második körben a higany áramlik. — A gráfban három algráf van. Az *A* algráf az oldat előkészítését, a *B* algráf az elektrolízist, a *C* algráf az NaOH-képzést képezi le. Az algráfok nyitott sort képeznek.

A Vitro Uranium Corporation uránérc feldolgozásának [22] *gráfja* (25. ábra). Az eljárásban az ércet kénsavval tárják fel, a nyert híg oldatból az U-t oldószerrel (dodecilfoszforsav petróleumos oldata) kioldják, amelynek sósavas visszaoldásával dús uránoldatot nyernek. Ebből az oldatból az uránt ammóniával kicsapják, majd ennek hevítésével U_3O_8-t állítanak elő. A teljes gyártás



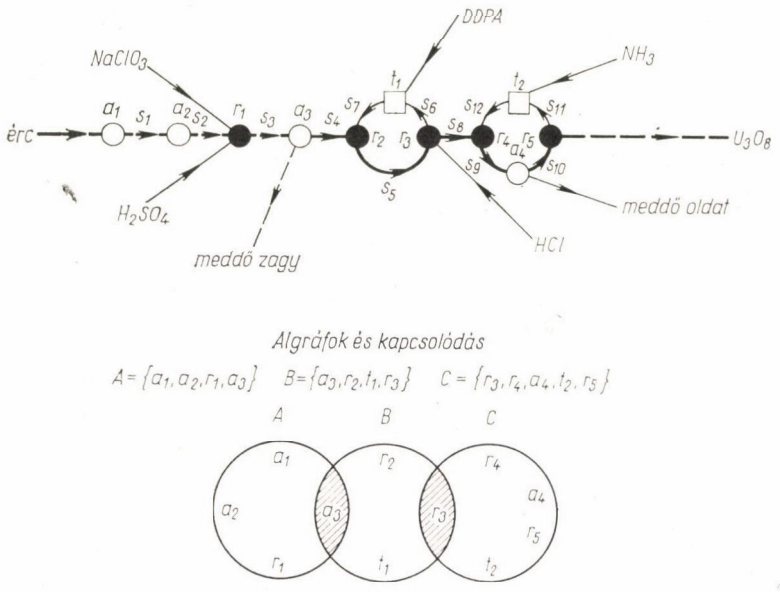


24. ábra. A higanykatódos klóralkáli elektrolízis gráfja

Reaktor	*Allaktor*	*Tároló*	*Szállító*
r_1 = szennyező kicsapás	a_1 = szűrő	t_1 = nyers sólé	s_1 = nyers sólé
r_2 = elektrolízis		t_2 = tisztított sólé	s_2 = zagyos sólé
r_3 = amalgám bontás			s_3 = szűrt sólé
			s_4 = szűrt sólé
			s_5 = visszatérő lé
			s_6 = amalgám
			s_7 = higany

gráfjában egyenáramú nyitott vonalú gráf és egyenáramú körfolyamatos gráfok kapcsolódnak. A gráf három algráfot mutat: az *A* algráf az uránoldat nyerését, a *B* algráf az oldat dúsítását, a *C* algráf az uránoxid előállítását jelképezi.

Monsanto A. D. rendszerű kénalapú kontakt kénsavgyártás [21] *gráfja* (26. ábra). A gráf három algráfból tevődik össze: az *A* algráf a kén elégetését, a *B* algráf az SO_2 oxidálását, a *C* algráf az SO_3 abszorpcióját H_2SO_4-é képezi le. — A keletkezett H_2SO_4 *nyílt* körfolyamatban részlegesen recirkulál a levegő szárítására. Az a_8 allaktorba 98%-osnál töményebb forró kénsav lép be, itt keveredik az a_2 allaktorban légnedvességgel felhígult savval, miáltal 98%-os sav képződik. A kénsav innét két áramban halad tovább, az a_1 hűtőn át az a_2 légszárító felé, az a_3 hűtőn át (jobbra) a szállításhoz, illetőleg részben az r_3 abszorberhez. Az algráfok *zárt* sort képeznek.

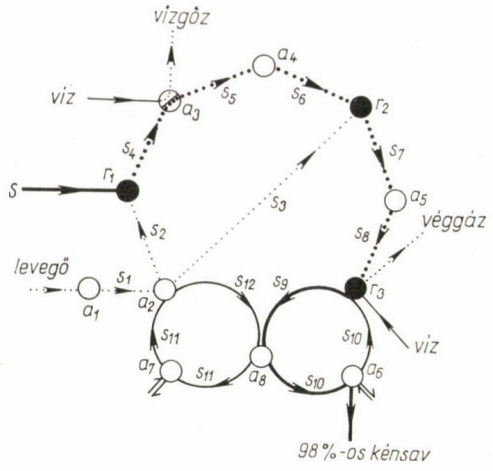


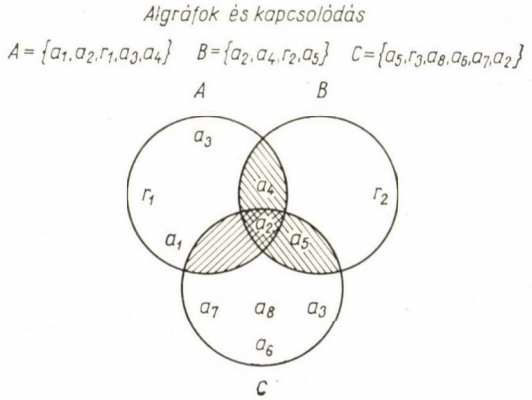
25. ábra. Vitro Uranium Corporation-rendszerű uránérc feldolgozó üzem gráfja

Reaktor	*Allaktor*	*Tároló*	*Szállító*
r_1 = feltárás	a_1 = törés	t_1 = DDPA oldat	s_1 = tört érc
r_2 = extraktor	a_2 = nedves őrlés	t_2 = ammóniák	s_2 = érczagy
r_3 = visszaoldás	a_3 = dekantálás		s_3 = feltárt zagy
r_4 = kicsapás	a_4 = szűrés		s_4 = híg U oldat
r_5 = kalcinálás			s_5 = DDPA-U oldat
			s_6 = } DDPA
			s_7 = }
			s_8 = tömény urán oldat
			$s_{9,10}$ = uráncsapadékos zagy

2.4. Ellenáramú körfolyamatos gráf

Uránkinyerés zagyból R. I. P. (Resin in Pulp) eljárással [22] (27. ábra). A zagyból az oldott uránt sorbakapcsolt cellákban ioncserélő gyantával ellenáramban abszorbeálják, majd a telített gyantát ugyancsak ellenáramban eluálják. A gráf két algráfot mutat; az *A* algráf a szorpciót, a *B* algráf az elúciót képezi le. — A nyitó és záró algráfhalmaz között két közvetlen kapcsolat van, de a sorozat lineáris jellegű.



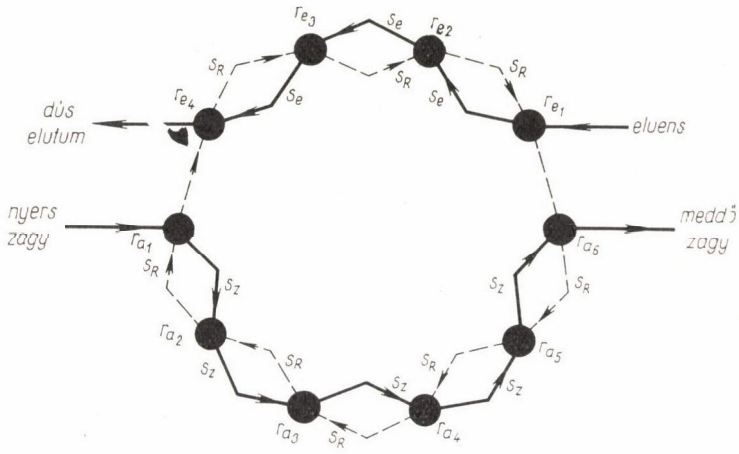


26. ábra. Monsanto A. D.-rendszerű kénalapú kontakt kénsavgyártás gráfja

Reaktor
r_1 = kénégető kemence
r_2 = kontakt kemence
r_3 = abszorber

Allaktor
a_1 = levegő szűrő
a_2 = levegő szárító
a_3 = hőért. kazán
a_4 = gázszűrő
a_5 = ekonomizer
a_6 = kénsavhűtő
a_7 = kénsavhűtő
a_8 = keverő tartály

Szállító
s_1 = szűrt levegő
$s_{2,3}$ = száraz levegő
$s_{4,6}$ = SO_2
$s_{7,8}$ = SO_3
$s_{9,12}$ = kénsav



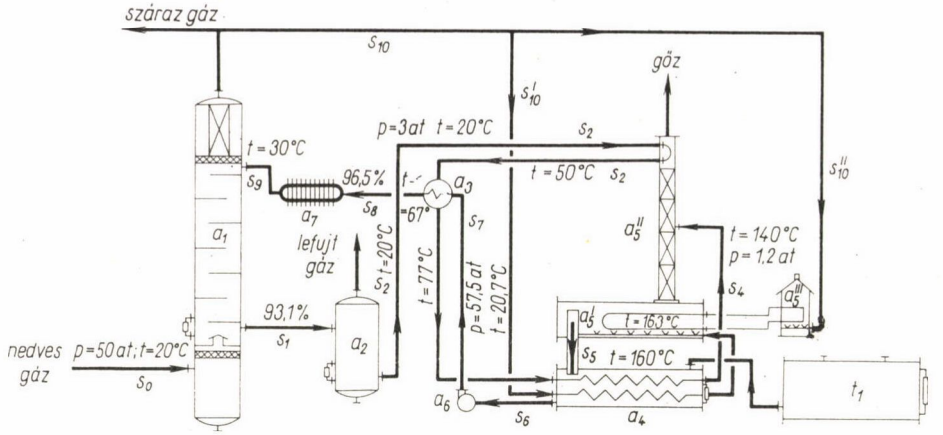
27. ábra. Uránkinyerés zagyból R. I. P. eljárással

Reaktor

ra_1 — ra_6 = szorpciós reaktorok
re_1 — re_4 = elúciós reaktorok

Szállítók

S_R = ioncserélő gyantaszállító
S_e = elutum szállító
S_z = zagy szállító



28. ábra. Földgáz glikolos dehidrálásának folyamatábrája
Lásd a 23. ábra szövegét

ÖSSZEFOGLALÁS

A gráfokkal való modellezés önmagában is — néha meglepően — egyszerűsíti az áttekintést a folyamatábrához képest. Jellemző példája ennek a földgáz glikolos víztelenítésének gráfja és folyamatábrája (23. és 28. ábra [23]). Ez az áttekinthetőség valószínűleg megfogja könnyíteni a vegyipari üzemek tervezését, ha elvi gráfból kiindulva a fokozatos bonyolítást alkalmazzuk, mint ahogy laboratóriumi kísérletekből kiindulva, nagylaboratóriumi, félüzemi és üzemi kísérletezés útján lehet a legbiztonságosabban felépíteni egy új technológiát.

Az itt összefoglalt gráf-elméleti modellezés lényegesen minőségi jellegű volt. A mennyiségi elemzés, amit később szándékozunk nyilvánosságra hozni, adatokat fog nyújtani vegyipari rendszerek optimálására.

IRODALOM

1. Korach Mór: A kémiai technológia egyik fejlődéstörvénye stb., MKE 1962 évi Vegyészkonferenciája, A—I. 1., és Általános kémiai technológia, I—II. rész. Tankönyvkiadó. Budapest, 1964. 23. o.
2. Korach Mór: A kémiai technológia mint tudomány. (Előadás az IUPAC Kongresszuson. München 1959)
3. Churchman, C. W. et al.: Introduction to Operations Research. J. Wiley, N. Y. 1957
4. Kaufmann: Az optimális programozás. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964
5. Chilton, C. H. et al.: Cost Engineering in the Process Industries. Mc Graw-Hill. 1960
6. Aries, R. S., Newton, R. D.: Chemical Engineering Cost Estimation. Mc Graw-Hill. 1955
7. Benedek Pál, László Antal: A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964
8. Kölbel-Schulze: Projektierung und Vorkalkulation in der Chemischen Industrie. Springer. Berlin. 1960
9. Korach Mór: Művelet, folyamat, eljárás. Előadás. Intenzív vegyipari eljárások konferenciája. Kecskemét, 1964.
10. Flamant, Claude: Applications of Graph Theory to Group Structure. New Jersey. Prentice-Hall. Inc.
11. Berge, Claude: Théorie des graphes et ses application. Dunod, Paris. 1958
12. König, D.: Theorie der endlichen und unendlichen Graphen. Leipzig, 1936
13. Gallai Tibor: König Dénes. Matematikai Lapok. XV. 4.
14. Osztrovszky: Mezőgazdasági Ipar. Budapest, Egyetemi Nyomda, 1944
15. Hegedüs—Kollár: Kémiai Technológia gazdasági szakemberek számára. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1959

16. BENE—HUNYADI—LINDNER—VÉPY: Szappanok és mosószerek. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1957
17. TAFEL, V.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Bd. I. Leipzig. Hirzel Verlag, 1951
18. KORACH MÓR: Some principles of Flow Engineering. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **50,** 457 (1966)
19. KOHL—RIESENFELD: Gas Purification. Mc Graw-Hill. New York, 1960
20. Ullmanns Enzyklopedie: 3. Aufl. Bd. 5. Abb. 41. Urban und Schwarzenberg. München, 1954
21. Chemische Technik **16,** 346 (1964)
22. HASKÓ LAJOS: Uránércek vegyi feldolgozása. MTI, 1960
23. HASKÓ L.: The Application of Physical Chemistry in the Design of Flowsheets, Proceedings on some Aspects of Physical Chemistry, Budapest, 1966. 253. o. 5. ábra és jelen tanulmány 23. ábrája
24. KORACH M.: Systématisation du Génie Chimique, XXXIV. Congrès International de Chimie Industrielle, Beograd, 22—29 Sept. 1963. Recueil des Conférences Plenières; Beograd, 1965. 85. o.
25. KORACH M.: „Process Flow Method", Conference on some Aspects of Physical Chemistry, II. General Section, Plenary Reports, Budapest, 1966
26. KORACH M.: „The Science of Industry", Science of Science, Souvenir Press, London, 1964
27. BLICKLE T.: „Optimum Calculations of Cyclic Chemical Processes", Fourth Congress of the European Federation of Chemical Engineering, I. Process Development and Evaluation (1966) p. 48

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 291—305

SZÉNHIDROGÉNEK PREPARATÍV SUGÁRHATÁSKÉMIÁJA

FÖLDIÁK GÁBOR

a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Érkezett 1967. június 26-án

A vegyipari jellegű sugárhatáskémiai kutatások — a műanyagipari vonatkozások mellett — elsősorban különféle speciális szintézisek kialakítását célozzák. E munkák eredménye a Dow Ethyl Co. által 1963. óta folyamatosan üzemeltetett és az alábbiakban tárgyalt, évi 500 tonnát termelő etil-bromid szintézis technológiája is. Ipari szempontok szem előtt tartásával folynak egyes klórozási, szulfoklórozási és szulfooxidálási kutatások is.

A jelenlegi helyzet megítélésének elősegítésére — a teljességre való törekvés nélkül — az alábbiakban összefoglaljuk azokat a sugárhatáskémiai kutatási eredményeket, amelyek szénhidrogének és halogén, kén, foszfor, nitrogén és szén, ill. vegyületeik sugárhatáskémiai reakcióit tárgyalják. Nem foglalkozunk itt azokkal a folyamatokkal, amelyek a polimerkémiával, ill. a műanyagiparral kapcsolatosak, a halogénreakciókkal, ha pl. a jódot gyökbefogóként alkalmazzák szénhidrogén-gyökhozamok megállapítására, sem pedig az oxigén-reakciókkal, akár gyökbefogóként, akár technológiai célra használják az oxigént.

1. Halogénezés

1.1. Reakciók fluortartalmú vegyületekkel

A szénhidrogének sugárhatáskémiai fluorozása, az adatok szerint, nem végezhető alkánok és fluorgáz együttes besugárzásával csak úgy, hogy fluortartalmú szerves vegyületeket telítetlen, de fluort nem tartalmazó vegyületekkel kölcsönhatásba hoznak. Két vagy három kettőskötést tartalmazó, 1000-nél kisebb molekulasúlyú, nyílt szénláncú szénhidrogéneket max. 160 atm. nyomáson szerves fluoriddal reagáltatva szilárd fluor-szénhidrogénekhez jutnak [1].

Szélesebb körűek az aromás fluor-szénhidrogének előállítására irányuló kutatások. Benzolt C_3F_6-tal kapcsolva a termékben $C_{14}F_{26}$, $C_{22}F_{38}$, $C_{23}F_{42}$ és $C_{39}F_{80}$ mutatható ki, feltéve, hogy a halogénező ágens töménysége nagy és így a benzol védőhatását kompenzálja. Ha C_3F_6 helyett $C_3F_3Cl_3$-ot sugároznak be

benzollal együtt, úgy főleg $C_8H_5F_3Cl_2$, $C_8H_5F_2Cl_3$, $C_8H_4F_3Cl_3$ és $C_8H_4F_4Cl_4$ képződik. A $C_3F_3Cl_3$ mint halogénező vegyület elsősorban a klórozást segíti elő, amit pl. a tiszta $C_3F_3Cl_3$ vegyület $G_{Cl_2}/G_{F_2} = 4{,}3$ értéke is mutat [2].

Sok kísérletet végeztek részint gáz, részint folyékony fázisban CF_4, CHF_3, CF_2Cl_2, $CFCl_3$, $C_2F_4Cl_2$, SiF_4, SF_6, BF_3, C_6H_5F és $C_6H_5CF_3$ (továbbá CCl_4 és CBr_4) benzollal, toluollal, ill. nitro-benzollal való sugárszintézisére is. A reakcióban folyékony fázisban a szabad-gyökös folyamatok mellett az ion—molekula reakcióknak is van szerepük [3—8]. Egy 1963-ban megadott USA-szabadalom aromás vegyületek Si, P, B, As, Ti, S és Fe fluoridokkal való sugárhatáskémiai reakciójára biztosított jogvédelmet [9].

1.2. Reakciók klórral és klórtartalmú vegyületekkel

A n-pentán klórgázzal hűtés közben, szobahőmérséklet körül besugárzás nélkül poliklór-pentánná klórozható. A további klórozáshoz azonban már 400—500 °C hőmérsékletre van szükség: ekkor a klóratomok a hidrogénatomok helyébe lépnek és a kettőskötés-képződés mellett ciklizáció játszódik le. A hexaklór-ciklopentadién alapanyagát, az oktaklór-ciklopentadiént azonban sugárszintézissel már 170—230° hőmérsékleten is elő lehet állítani oly módon, hogy a célvegyület a céltermék 25—35%-a [10, 11]. Közöltek néhány adatot a n-hexán és egy 51° olvadáspontú „táblás" paraffin sugárklórozásról is [12].

A metán, a propán és a hexadekán besugárzás hatására szén-tetrakloriddal kapcsolható: tanulmányozták a kísérleti körülmények, pl. az oldhatóság mértékének a reakcióra gyakorolt befolyását [13].

Ciklohexánt sósav jelenlétében besugározva a hidrogénképződés hozama $G = 6$, ami mintegy 25%-kal több, mint a tiszta szénhidrogén radiolízisekor észlelt érték. A termékben ciklohexil-kloridot és nagy molekulasúlyú telítetlen vegyületeket azonosítottak, de ciklohexén nem keletkezett [14]. — A ciklohexán—metilklorid rendszer folyékony levegő hőmérsékletén történő radiolízisének gáznemű főterméke hidrogén, de a CH_3Cl-ből metán is keletkezik [19]. Magasabb hőmérsékleten a CCl_4—ciklohexán reakció láncreakció, amelyet triklór-metil és ciklohexil gyökök indítanak, és amelynek aktiválási energiája 9,6 kcal · mól^{-1} [16]; a reakciómechanizmus (pl. az ionos és a gyökös folyamatok aránya) alapvetően függ a komponensek arányától [17, 18].

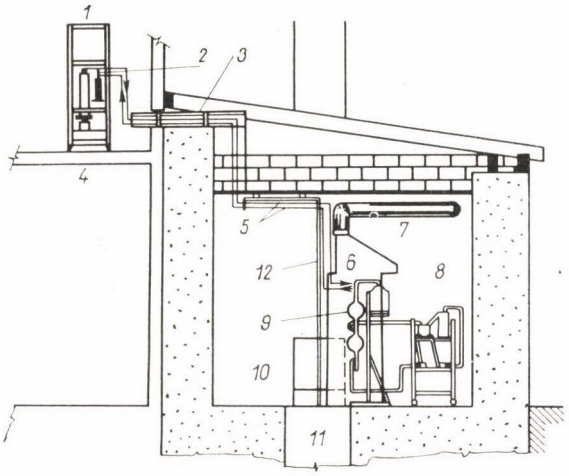
Etilénhez sósavgázt kapcsolva etil-kloridot és n-butil-kloridot kaptak, éspedig az előbbit 7, az utóbbit pedig 9 kcal · mól^{-1} aktiválási energiának megfelelő hőmérsékletfüggéssel. Az etilén-fogyásra vonatkozó sugárhatáskémiai hozam szobahőmérsékleten elérte a $G = 35\,000$ értéket [19]. Etilént 10—46 atm nyomáson 1,2-diklór-etánnal együtt besugározva főtermékként az 1,2-diklór-alkán és az 1-klór-alkán sorozathoz jutottak. A magas forráspontú telomer átlagos molekulasúlya 250—1000 volt: egy-egy molekula kb. 1,5-klóratomot tartalmazott. A kísérleti körülmények között $G_{(-C_2H)} = 100$—400

értéket találtak [20]. Hasonlóképpen etilént — de metilén-kloriddal együtt — 10—40 atm nyomás alatt besugározva 1-klór-alkánhoz és 1,1-diklór-alkánhoz jutottak; 20°-ról 80°-ra melegítve a rendszert, a kinetikus lánchossz 3—5-szörösre nőtt [21]. Vizsgálták az alkén—szén-tetraklorid rendszer sugárhatáskémiai reakcióit is, kimutatva a reakciósebességnek az alkének szerkezetével való összefüggését [22, 23]. Az oxigénmentes kloroform—biallilrendszert besugározva zérus-rendű folyamatot észleltek, amelynek során a $C_8H_{12}Cl_6$ bruttó képletnek megfelelő termék képződött; a reakció 1%-os oldatban nem láncreakció. Nagy dózisú besugárzás esetén a biallil mindkét kettőskötése kölcsönhatásba lép klórtartalmú gyökökkel [24]. Acetilént —78° hőmérsékleten folyékony, ill. —196°-on szilárd halmazállapotban besugározva viszonylag kis polimertartalmú klórozott termékhez jutottak [25].

Egyrészt a ciklopentén és a ciklohexén, másrészt a szén-tetraklorid, a kloroform és a metilklorid-termék radiolízise a ^{14}C-vel jelzett vegyületek előállítása szempontjából is érdekes. A ciklohexén—szén-tetraklorid elegyből főleg triklór-metil-cikloalkán keletkezik, de a ciklopentán—szén-tetraklorid rendszer radiolízistermékében jelentős mennyiségű triklór-metil-ciklopentánt és 1-klór-2-triklórmetil-ciklopentánt is találtak, amely utóbbiakat más úton eddig nem sikerült előállítani. Hasonlóképpen „új" vegyület a (ciklohexán + kloroform) és a (ciklopentén + kloroform) radiolízistermékei közül a diklór-metil-ciklohexán és a diklór-metil-ciklopentán is. A ciklohexán vagy a ciklopentén metilén-kloriddal alkotott keverékéből sugárzás hatására többek között, bár kis mennyiségben, klór-metil-ciklohexén és klór-metil-ciklopentén is keletkezik [26].

Jelentős irodalom foglalkozik a benzol sugárhatáskémiai klórozásával, főleg a növényvédőszergyártás szempontjából fontos 1,2,3,4,5,6-hexaklór-ciklohexán γ-izomerje, az ún. „Gammexán" képződése miatt. A hexaklór-ciklohexán ibolyántúli fotoszintézissel is előállítható ugyan, de gamma-izomerje (365 nm hullámhosszú megvilágítás esetén) a végtermeknek mindössze 12—14,5%-a. Remélték, hogy ez az arány γ-sugarak alkalmazásával a bruttó termékhozam fokozódása mellett növelhető. A várakozások eddig nem váltak valóra, mivel mind az energiahasznosítás, mind a hozam (97—99%), mind pedig a termék γ-izomertartalma besugárzás esetén is lényegében azonos, mint fény hatására. Ez utóbbi szobahőmérsékleten 14—18%, bár a hőmérséklet csökkentésével kissé növelhető. A γ-izomer maximális aránya —80°-on mutatkozik. A γ-izomer-hozamra sem a dózisteljesítménynek, sem a benzol: klór aránynak, sem pedig a sugárzás energiájának nincs hatása, az α-izomer hozamát viszont az utóbbi tényező, tehát az energia növelése 64%-ról 84%-ra is növelheti. Nem befolyásolja a Gammexán hozamát a hőmérséklet-nek 15 és 30° között történő változtatása, sem a rendszer felület: térfogat arányának módosítása, de az inhibeáló reakciótermékek hatására a reakciósebesség idővel csökken. Mivel a reakció során jelentős a hőfejlődés, célszerű

a klórozást pl. szén-tetrakloridos oldatban és hatékony hűtés mellett végrehajtani [27—31]. A láncreakció a klórkoncentrációnak megfelelően elsőrendű, és sugárhatáskémiai hozama G = 85 000. A folyamatot a klórmolekulából a besugárzás hatására keletkező klóratomok indítják. A benzolból pl. klór-ciklohexadienilgyökön át diklór-ciklohexadién lesz, miközben a szabad gyök egy klórmolekulából egy klóratomot addícionál, egy másikat pedig szabaddá tesz. Ez a folyamat a hexaklór-ciklohexánnak megfelelő klórtartalomig



1. ábra. A Gammexán sugárszintézisére szolgáló berendezés vázlata

1: gázszabályozó rendszer; *2:* szellőzés a tető fölé; *3:* csőtartó rendszer; *4:* második emelet; *5:* üvegcső-vezetékek; *6:* vegyifülke („sátor"); *7:* levegővezetés a ventillátorokhoz és a kéményhez; *8:* hűtő; *9:* reaktor; *10:* ^{60}Co-forrás (10 kCi); *11:* sugárforrástartó kút-kürtőben elhelyezett csőtartó rendszer; *12:* csőtartó rendszer

értelemszerűen folytatódik [32—35]. A tervezett kísérleti üzem vázlatát az 1. ábra szemlélteti [36]. Ha a reakció szilárd fázisban játszódik le, akkor 1,2-diklór-ciklohexadién-3,5 keletkezik [35]. Ismertettek kísérleti adatokat a benzolnak szén-tetrakloriddal történő sugárhatáskémiai kapcsolására is [13, 37].

Míg az előbbiek szerint a látható, ill. az ibolyántúli fénnyel és a γ-sugárzással végzett alkán-, ill. benzolklórozás termékei alapvetően azonosak [38], a benzolszármazékoknál más a helyzet. A toluol klórozásánál a klór elvileg vagy a magban vagy az oldalláncban levő hidrogént szubsztituálja vagy az aromás magra addícionálódik. Ez utóbbi reakció azonban látható, vagy ibolyántúli fény hatására nem játszódik le, csak nagy energiájú, pl. γ-sugárzás következtében. A γ-sugárzás alkalmazásánál viszont a klórozás sokkal nagyobb része történik a magban, mint az oldalláncon. A magban és az oldalláncban történő szubsztitúciós reakciók sebessége (7,9 és 28,4 krep·óra^{-1} között) a dózisteljesítmény négyzetgyökével egyenes arányban nő, az addíciós reakciók

sebessége azonban ennél gyorsabban fokozódik, tehát az utóbbiak szempontjából a nagy dózisteljesítmény előnyös. A hőmérséklet emelése ezzel szemben az oldallánc klórozásának használ. Az említett dózisteljesítménynél G = 17 000 értékű sugárhatáskémiai hozamot találtak. Megállapították, hogy a toluol ibolyántúli és γ-besugárzás hatására végbemenő klórozása alapvetően eltérő mechanizmus szerint játszódik le [34, 39—45]. Megjegyzendő, hogy egyes régebbi adatok szerint [46] a toluol ibolyántúli és γ-sugárzás hatására lejátszódó reakciói azonos termékre vezetnek.

Toluolon kívül más benzolszármazékok radioklórozásával is foglalkoztak. Így pl. a klór-benzol sugárhatáskémiai klórozásánál G = 43 000 hozamot kaptak; a benzolnál kisebb az érték, amit a benzil-klorid inhibeáló hatásával magyaráztak [34, 39—41, 47]. Bizonyos kapcsolatokat állapítottak meg a szubsztituensek és a között, hogy a klórozás elsősorban a magra történő addíció vagy az oldalláncok szubsztitúciója során játszódik-e le [44, 48].

Mezitilén radioklórozása során azt találták, hogy a besugárzás nem gyorsítja meg lényegesen a klóraddíciót és így mind a szubsztitúcióra, mind az addícióra vonatkozó G-érték gyakorlatilag nulla. Hasonlóképpen alig befolyásolja a besugárzás a termékösszetételt. Ezzel szemben a naftalin sugárklórozásnál a szubsztitúció maximális G-értéke $5{,}6 \cdot 10^5$, az addícióé pedig $6{,}8 \cdot 10^5$, a klórfogyásra vonatkoztatva [47, 48]. Az I. táblázat összehasonlító adatokat közöl aromás szénhidrogének sugárklórozására vonatkozólag, különválasztva az addíciót és a szubsztitúciót [49].

Végeztek néhány kísérletet a toluolnak szén-tetrakloriddal [13, 37] és ón-kloriddal [50] együtt történő radiolízisére is.

I. táblázat

Aromás szénhidrogének sugárhatáskémiai klórozásának hozama (ANDERSON és munkatársai [49] után) (hőmérséklet: $-10° \ldots +35°$)

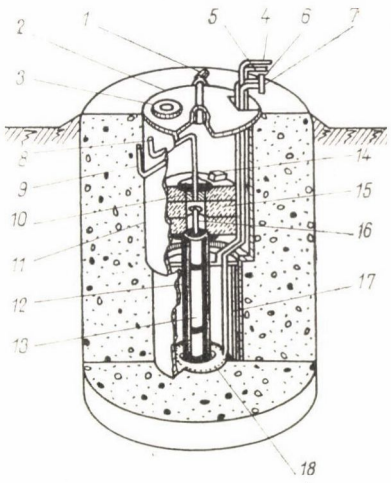
	Addíció	Szubsztitúció
	G-értéke, klórmolekula-fogyás/100 eV	
Benzol	$0{,}5-2{,}5 \cdot 10^5$	—
Toluol	$5-9 \cdot 10^5$	$2-5 \cdot 10^5$
Xilol	$5 \cdot 10^5$	$1{,}5-3 \cdot 10^5$
Mezitilén	$2 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^5$
Etil-benzol	$1{,}3 \cdot 10^5$	$0{,}35 \cdot 10^5$

1.3. Reakciók brómmal és brómtartalmú vegyületekkel

A 2,3-dimetil-bután sugárhatáskémiai brómozásának hozama G = $= 2760 \pm 5\%$, ami egyértelmű láncreakcióra utal ugyan, de mégis sokszorta kisebb a klórozásnál észlelt értékeknél [51].

Csehszlovákiában most készítik elő a p-xilol tetrabróm-p-xilollá történő sugárhatáskémiai brómozásának félüzemi vizsgálatát. A reakció optimális hőmérséklete kb. 140°. A termék jól használható a habosított polisztirol lángmentesítésére [52, 53]. — Főleg ^{82}Br-mal történő jelzés céljából kísérleteket végeznek bróm-benzol egyéb halogénezett benzolszármazék-oldatban történő forróatomkémiai brómozására. Ezen az úton sikerült jelzett dibróm-benzolt és brómhalogén-benzolt előállítani [54].

Ipari szempontból is figyelemre méltó az első nagyiparilag alkalmazott sugárhatáskémiai szintézis-technológia: az etilén gamma-sugárzás hatására hidrogén-bromiddal etil-bromiddá alakul [55—57]. Ezt az eljárást valósította



2. ábra. Etil-bromid gyártó reaktor

1: zárópánt; *2:* fedőlemez; *3:* nedvességmegfigyelő ablak; *4:* külső öblítő-N_2 bevezetés; *5:* belső öblítő-N_2 kivezetés; *6:* nyersanyagok bevezetése; *7:* termékek kivezetése; *8:* belső öblítő-N_2-bevezetés; *9:* külső öblítő-N_2-kivezetés; *10:* záródugó N_2-vezetékkel; *11:* acéltartány-burkolat; *12:* tokozott sugárforrás; *13:* sugárforrásemelő; *14:* zárás-rögzítő; *15:* árnyékoló lemezek; *16:* emelőrúd; *17:* reaktoredény; *18:* elosztógyűrű

meg nagyüzemi méretben a Dow Chemical Company Midlandban, az Egyesült Államokban, 1963-ban és az üzem azóta is működésben van. A láncreakció során lejátszódó folyamat közel kvantitatív. A besugárzó reaktor 1,3 m mélyen a földbe süllyesztett tartály, amelybe egy 1800 Ci aktivitású ^{60}Co sugárforrást építettek. A berendezés metszetét a 2. ábra, a folyamat-vázlatot pedig a 3. ábra szemlélteti. Egy szivattyú — alkalmas hőcserélőn át — a rendszerben (100—150 liter · perc^{-1} sebességgel) folyékony etil-bromidot cirkuláltat; közben folyamatosan történik mind a hidrogén-bromid és az etilén adagolása, mind pedig a képződött nyerstermék elvétele. Az etil-bromidot desztillációval, semlegesítéssel és szárítással tisztítják. A folyamat láncreakció ($G = 10^5$),

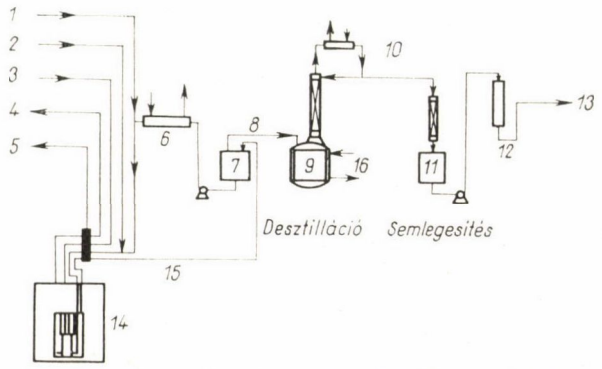
amelynek hozama 98—100%. A feltételezett reakciómechanizmus a következő:

$$HBr \longrightarrow\!\!\!\!\sim\!\!\!\!\sim\!\!\!\!\rightarrow H + Br \quad (1)$$

$$Br + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2 \quad (2)$$

$$BrCH_2{-}CH_2 + HBr \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2 + Br. \quad (3)$$

A hidrogén láncátvívő szerepe elhanyagolható. Az irodalom részletesen foglalkozik az ipari termelésre vezető kutatások leírásával, a technológiai paraméterek befolyásával és az üzemi tapasztalatokkal. A fázis hatásának vizs-



3. ábra. Az etil-bromid sugárszintézis elvi folyamatábrája

1: HBr-gáz; *2:* etilén-gáz; *3:* öblítő-N_2 bevezetés; *4:* öblítő N_2-kivezetés; *5:* szabályozóműszerek; *6:* hűtő; *7:* túlfolyó-tartály; *8:* termék-túlfolyás; *9:* desztilláló üst; *10:* termékelvétel; *11:* semlegesítő tartály; *12:* szárító; *13:* etil-bromid tárolás; *14:* reaktor; *15:* etil-bromid oldat; *16:* gőz be- és kivezetés

gálata során —218 és —209°-on a szilárd, —165°-on a folyékony és szobahőmérsékleten a gáz fázisú reakciókat tanulmányozták [58, 59]. — Kimutatták azt is, hogy nemcsak az etilén, hanem a propilén hidrogén-bromiddal való sugárhatáskémiai kapcsolása is gyökreakció [6]. A magasabb olefinek és HBr sugárhatáskémiai addíciójára preparatív jellegű közleményt eddig nem találtunk.

A (szén-tetraklorid + szén-tetrabromid + etilén)-rendszer radiolízisekor az etilén kettőskötésére CBr_4 addícionálódik [61]. Olefinek bróm-triklórmetánnal alkotott keverékét besugározva 1 : 1 mólaránynak megfelelő addíciós vegyület képződik, a körülményektől függő, de általában jó hozamokkal és mellékreakciók nélkül. A termelés függ az olefin összetételétől: pl. az 1-oktén esetén 85%, a vinil-triklór-szilén esetén pedig csak 47% [62].

1.4. Reakciók jóddal és jódtartalmú vegyületekkel

A jód gyökfogóként történő alkalmazásával sok sugárhatáskémiai közlemény foglalkozik, de nem sikerült adatokat találni preparatív jellegű szénhidrogén-jód reakciókra. Ennek feltehetően az az oka, hogy a szénhidrogén—

jód-radiolízis nem láncreakció (ezért is alkalmas gyök-meghatározásra) és így jódozott szénhidrogén-készítmények sugárhatáskémiai előállításának eleve kicsiny a preparatív jelentősége.

2. Reakciók kéntartalmú vegyületekkel

2.1. Szulfoxidálás

Szénhidrogéneket SO_2 és O_2 jelenlétében besugározva folyékony vagy szilárd szulfosavakhoz, tioszulfonsavészterekhez, szulfinsavakhoz stb. jutunk [8]. A C_6—C_{16} normál-paraffinok és a ciklohexán jó hatásfokkal szulfoxidálhatók: mivel a sugárhatáskémiai hozam $G = 3000$—7000 körüli, a folyamatnak a szintetikus mosószergyártás vonatkozásában gyakorlati szempontból is nagy jelentőséget tulajdonítanak. A konverzió max. 40%/Mr; ez azonban az egyes vegyület-, ill. kötéstípustól függően jelentősen csökken. Ilyen hatásuk van pl. a C=C és a tercier C—H kötést tartalmazó szénhidrogéneknek [63, 64]. Sok esetben a reakció a besugárzás megszűnte után is tovább folyik, ami önmagában is bizonyítja a folyamat láncreakció jellegét (hasonló jelenségeket észleltek a szénhidrogének sugárhatáskémiai oxidációjánál is) [63]. — Vizsgálták a besugárzás egyes paramétereinek befolyását is: pl. n-hexán esetén a reakciótermék összetétele 0 és 60° között nem változik, míg a reakciósebesség a dózisteljesítménnyel nő [65].

Ciklohexánt 2 : 1 arányú SO_2 : O_2-eleggyel megfelelően hűtött edényben besugározva ciklohexán-szulfonsavat, kénsavat és ciklohexán-1,2-diol-1-ciklohexán-szulfonát-2-szulfátot tartalmazó elegyhez jutottak: a besugárzás időtartamának növelésével elsősorban a ciklohexán diszulfonsav hozama nőtt. A hozam a dózisteljesítmény négyzetgyökével egyenes arányban változott. Vizsgálták a körülmények és az egyes adalékanyagok hatását is [66].

Ha az alkánok, ill. alkének kén-dioxiddal történő sugárhatáskémiai kapcsolását abszolút oxigénmentes körülmények között végzik, a G_{-SO_2}-értékek kicsinyek: alkánoknál 6—7, c-hexénnel 130, aromásoknál 0,7 és ciklooktatetrénnél 0,3 volt a sugárhatáskémiai hozam [67].

2.2. Szulfoklórozás

A szulfoxidálásnál alárendeltebb, de nem elhanyagolható eljárás a sugárhatáskémiai szulfoklórozás, mivel ez a reakció is jó sugárhatáskémiai hozamú: $G = 10^3$—10^6. A szappanosított szulfokloridokat (szulfonátokat) is főleg mosószerként használják a gyakorlatban, akárcsak a direkt szulfoxidációval nyert terméket. Az ugyancsak jó hatásfokkal lejátszódó fotokémiai szulfoklórozással szemben — technikai kérdések mellett — több előnyük van [68, 69]:

1. a sugárhatáskémiai szulfoklórozás kevesebb klórozásra vezető mellékreakcióval jár, ami klórmegtakarítást tesz lehetővé; ezt azzal magyarázzák, hogy gamma-sugárzás esetén a folyékony szénhidrogének gyökeinek, fénynél pedig a gerjesztett klórmolekulák szerepe elsődleges;

2. mintegy $2 \cdot 10^5$ rad dózis felett a folyamat további besugárzás nélkül is lejátszódik (vö. a 2.1. fejezetet);

3. a γ-sugárzás hatására képződő termékekből előállított mosószerek biológiailag bonthatók: ez pedig szennyvíztechnikai, tehát vízvédelmi okok miatt döntő kérdés;

4. a γ-sugárzás lehetőséget ad fémreaktorok alkalmazására: így a nagyobb nyomást, magasabb hőmérsékletet igénylő folyamatok elvégzésére is lehetőség nyílik, szemben az üvegedényzetben végzendő fotokémiai szulfoklórozással;

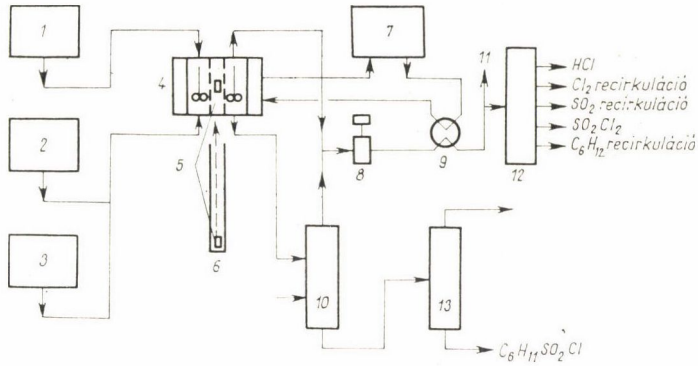
5. a fotokémiai reakciókat károsan befolyásolják a folyamat során keletkező sötét, tehát a fényt részben vagy teljesen elnyelő termékek: ez a nehézség sugárhatáskémiai reakcióknál természetesen elesik.

A sugárhatáskémiai szulfoklórozásnak a fotokémiaival szemben hátránya, hogy a folyamat kevésbé szelektív, kevésbé irányítható. Vitatott a mosóhatás kérdése: általában egyenértékűnek tekintik a fotokémiai és a sugárhatáskémiai úton előállított szulfokloridokból készített mosószereket.

A szulfoklórozást n-heptánnal végezve kimutatták, hogy $2 \cdot 10^3$ r $\cdot$ h^{-1} alatt a reakciósebesség a dózisteljesítmény négyzetgyökével egyenesen arányos, 10^4 r $\cdot$ h^{-1} felett viszont a reakciósebesség már független a dózisteljesítménytől. Vizsgálták más körülmények, pl. oldószerek befolyását is [70]. Hasonlóan jó hatásfokkal megy végbe a folyékony ciklohexán klórral és kéndioxiddal való sugárhatáskémiai reakciója, főtermékként ciklohexán-szulfonilkloridot, melléktermékként pedig klór-ciklohexánt és ciklohexán-diszulfonilkloridot adva.

E reakció sugárhatáskémiai hozama $G = 10^6$, bruttó kinetikus lánchosszát pedig $2 \cdot 10^5$-re tették. A vizsgált hőmérséklettartományban, tehát 11,5° és 40° között a reakciósebesség a hőmérséklettől függetlennek mutatkozott. Tanulmányozták a dózisteljesítmény hatását is: ez közelítőleg megfelelt a n-heptán vonatkozásában már említett összefüggésnek. A hozamra, ill. a fő- és mellékreakciók arányára a SO_2/Cl_2-arány is gyakorol hatást [71]. Ha a reakciót oxigénmentes szén-tetraklorid oldatban hajtják végre, akkor ciklohexánszulfonil-klorid mellett — közel sztöchiometrikus arányban — sósav is képződik. A klóreltűnés sebessége a dózisteljesítmény, valamint a klór- és a ciklohexán-koncentráció négyzetgyökével egyenesen arányos, de független a kéndioxid töménységétől. A kinetikus lánchossz ez esetben 5000 volt, ami megfelel a fotoszulfoklórozásnál észlelteknek; a G-érték 10^5 [72].

A ciklohexán sugárhatáskémiai szulfoklórozásának tanulmányozására már kísérleti üzemet is terveztek (4. ábra) [36], bár nem tudunk arról, hogy az elkészült volna.



4. ábra. Ciklohexán nagyüzemi szulfoklórozásának folyamatvázlata
1: ciklohexán-tároló; *2:* folyékony Cl_2 tároló; *3:* folyékony SO_2 tároló; *4:* reaktor; *5:* sugárforrás; *6:* vízhűtés a sugárforrás számára; *7:* hűtőrendszer; *8:* kompresszor; *9:* kondenzáló; *10, 11:* levegő be-, ill. kivezetés; *12:* frakcionáló oszlop; *13:* vákuumdesztilláló oszlop

Benzolt sem SO_2—Cl_2-eleggyel, sem SO_2Cl_2-ral nem lehet szulfoklórozni: az előbbi eleggyel végezve a folyamatot különféle klórozott benzolok keletkeznek, egészen az 1,2,3,4,5,6-hexaklór-ciklohexánig [73].

2.3. Reakciók kénnel és fém-szulfitokkal

Az alkánok és az alkének kénnel történő sugárhatáskémiai reakciója poliszulfiddá jó hatásfokkal játszódik le, az aromásokkal való reakció sebessége viszont sokszorta kisebb [74]. Az $RCH{=}CH_2$ típusú monoolefineket $Me(HSO_3)_x$ általános képlettel leírható (pl. mono-, vagy bi-) szulfittal radiolizálva (ahol Me alkálifémet, alkáliföldfémet vagy ammóniumot jelent) $[R(CH_2)_2SO_3]_xMe$ általános képlettel leírható szappanhoz jutnak. Ha a kiindulási rendszer legalább 5 s% olefint tartalmaz, akkor az olefinnek általában mintegy 20%-a szulfonálható: pl. a $NaHSO_3$ + hexén(1) sugárhatáskémiai szintézise — a körülményektől függően — 10—34 s% $[CH_3{-}(CH_2)_6{-}SO_3]Na$ vegyülethez vezet [75, 76].

3. Egyéb reakciók

3.1. Reakciók nitrogénnel és nitrogéntartalmú vegyületekkel

Különféle típusú alifás szénhidrogének és N_2-elegyét besugározva HCN állítható elő (II. táblázat). A hozam hélium adagolásával, továbbá a nyomás fokozásával növelhető [77].

Radioaktív nitrogént — külső sugárforrás alkalmazása nélkül — etilénnel hozva össze acetonitril, propionitril, alkének és metil-acetilén keletkezését tudták kimutatni [78].

II. táblázat

Hidrogén-cianid előállítása szénhidrogénekből ([77, 84, 85] után)

A besugárzott gázelegy		A maximális sugárhatáskémiai hozam
megnevezése	optimális összetétele	G
	légköri nyomáson	
N_2—metán	(80—90):(10—20)	0,075
N_2—etilén	50 : 50	0,03
N_2—acetilén	50 : 50	0,05
NH_3—metán	80 : 20	0,07
NH_3—etilén	60 : 40	0,045
	3—10 atm nyomáson	
NH_3—metán	60 : 40	0,01
NH_3—etilén	65 : 35	0,02
NH_3—acetilén	70 : 30	0,03

Tanulmányozták a gőzfázisú alkének salétromsav, ill. nitrogén-oxidok és oxigén jelenlétében 370 és 460° között lejátszódó reakcióit is, megállapítva pl., hogy propánt tartalmazó elegyből nitro-propán keletkezik [79]. Folyékony n-dodekán—NO_2 rendszer besugárzásakor a termék spektrumában olyan erős, R—NO_2 és R—COOH-kötésekre utaló vonalak észlelhetők, amelyek besugárzás nélkül nem mutatkoznak [80]. Besugárzás hatására a ciklohexán is reagál NO-val [81, 82]. Kalcium-nitrátot tartalmazó vízben benzolt oldva, és az alumíniumedényzetben levő rendszert besugározva, jelentős mennyiségű nitro-benzol keletkezését észlelték [83].

Ammónia metánnal, ill. etilénnel alkotott elegyét radiolizálva hidrogén-cianidot lehet előállítani (II. táblázat). A hozamok a nyomással és pl. az ammónia—metán rendszernél aktív szén adagolásával fokozhatók [84, 85]. Ez utóbbi rendszernél a radiolízis reakciósebességnövelő hatása egyébként lényegesen kisebb, mint heterogén rendszerben a platina katalizátoré [86].

Benzol—ammónia rendszer besugárzásakor G = 0,4 hozammal, kevés olefin jelenlétében pedig G = 2,0 hozammal anilin keletkezik; ez a hozam azonban kicsi ahhoz, hogy technikailag figyelemre méltó legyen [36].

3.2. Reakciók foszforral és foszfor-trikloriddal

Ciklohexán—fehér foszfor oldatot besugározva vörös foszfor, többféle oldható szerves foszforvegyület és kevés foszfin képződik. A fehér foszfor mind a H-atomok, mind pedig a C_6H_{11}-gyökök vonatkozásában gyökfogó [68, 87].

A ciklohexén vagy n-hexén(1) foszfor-triklorid-oldatából besugárzás hatására 1-klór-ciklohexil-foszfor-diklorid, ill. 2-klór-ciklohexil-foszfor-diklorid

képződik láncreakciókban. A sugárhatáskémiai hozam G = 100—2000, a körülményektől függően: a G a dózisteljesítmény négyzetgyökével fordítva arányos. A maximális hozamot (30 : 70 tf% arányú olefin-foszfortriklorid-rendszer esetén) 100°-on észlelték, szemben a termikus reakció 150 °C hőmérsékletével. Az említett folyamatok aktiválási energiája kb. 7 kcal · mól^{-1}, de magas hőmérsékleten, pl. a ciklohexil-foszfordikloridra vagy n-hexil foszfordikloridra vezethető láncreakciók miatt a reakció alapvető iránya megváltozik. Remélik, hogy a szintézis gyakorlati célra is alkalmas lesz [68, 88, 90].

3.3. Reakciók szén-oxidokkal

Normál alkánokat CO jelenlétében besugározva karbonilvegyületek keletkeznek, pl. n-heptánból G = 0,44 hozammal. Stacioner viszonyok között az oldott CO mintegy 30%-a reagál. A n-heptán—CO rendszerből szobahőmérsékleten C_3—C_6 és C_8 aldehidek és C_8 keton keletkezik. C_1-, C_2- és C_7-aldehideket nem tudtak azonosítani és értelemszerűen nem keletkezett a hexán—CO rendszerből C_6-, az oktán—CO oldatból pedig C_8-aldehid. A nyomás növelésével a G-érték 1 molekula/100 eV-ig fokozható, de egyúttal változik a termékösszetétel is: a heptán—CO rendszerből légköri nyomáson 60-40 atm nyomáson pedig mintegy 86% C_8-frakció keletkezik. A hőmérsékletnek és a halmazállapotnak is van hatása: —196°-on C_7 alatti molekulájú aldehid nem képződik, csak C_8-aldehid, ill. keton, +300°-on viszont a már említett aldehidek mellett formaldehidet és acetaldehidet is találtak [91].

n-Heptánt, n-nonánt vagy kumént szén-dioxiddal együtt besugározva a körülményektől általában függő (de pl. a hőmérséklettől független) savképződés G-értékének maximuma 0,9, a karbonilvegyületek hozama az oldott CO_2 koncentrációjával egyenesen arányos: ez arra utal, hogy a sugárzás közvetlenül szén-dioxiddal lép kölcsönhatásba [92].

Összefoglalva megállapítható, hogy a szénhidrogének néhány sugárhatáskémiai reakciója, pl. a klórozás, a szulfoklórozás a fotokémiai reakciókhoz hasonló hosszú láncreakciók alakjában játszódik le, tehát mindezek elvileg számba jöhetnek ipari technológiaként. A sugárhatáskémiai (etilén + HBr)-addíció alapján az Egyesült Államokban már folyik nagyüzemi etil-bromid termelés, a Szovjetunióban és az Egyesült Államokban pedig most készülnek a sugárhatáskémiai szulfoxidálás ipari megvalósítására.

IRODALOM

1. Besugárzásos kémiai reakciók. 946 050. sz. brit szabadalom, 1964
2. Zimin, A. V., Verina, A. D. et al: Radiacionnohimicseszkoje galoirovanije benzola galoidouglerodami $C_2F_3Cl_3$, C_3F_6. Trudü II. Vszeszojuznovo Szovescsanija po Radiacionnoj Himii, Izd. Akad. Nauk, Moszkva, 1962
3. Feng, P. Y., Mamula, L.: Radiation synthesis of fluorinated aromatic compounds. Report AD-136523, USA, 1957 (N.S.A. 15:235)

4. FENG, P. Y., STONE, C. A.: Preparation of fluorochemicals by radiation induced cross-fluorination. Report AFOSR-TN-58-20, USA, 1957, (N.S.A. 15:4024)
5. SCHMUDE, K. E., GLASSON, W. A., FENG, P. Y.: Radiation synthesis involving halogenated compounds. Report ARF-1165-2, USA, 1960. (N.S.A. 15:8815)
6. GLASSON, W. A., FENG, P. Y., SCHMUDE, K. E.: Radiation synthesis involving halogenated compounds. Report ARF-1165-5, USA, 1960. (N.S.A. 15:8816)
7. FENG, P. Y., GLASSON, W. A. et al.: Radiation synthesis involving halogen compounds. Proc. 4. Japan Conf. Radioisotopes, Tokyo, 1961
8. HENGLEIN, A.: Angew. Chem. **71,** 393 (1959)
9. FENG, P. Y.: Fluorozott vegyületek előállítása. 3 081 243. sz. USA szabadalom
10. ALMÁSY, A., RÓNA, V.: Recent achievements in the radiation-catalysed chlorination of chlorinated pentane derivates. in: Industrial Uses of Large Radiation Sources, Proc. Conf. Salzburg 1963, IAEA, Vienna, 1963. Vol. 1.
11. ALMÁSY, A., RÓNA, V.: Radiation-catalytic chlorination of cyclopentadiene derivatives. „Radiation Chemistry", Proc. Conf. Tihany 1962. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964
12. VAJTA, L., TOPERCZER, J., LENGYEL, T.: Magyar Kémiai Folyóirat **62,** 109 (1956)
13. BACK, R. A., CHERMIAK, E. A. et al.: Chemical changes induced in organic systhems by ionising radiations. Proc. 2nd. U.N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958. Vol. 29
14. HORNER, P. J., SWALLOW, A. J.: The γ-radiolysis of solutions of hydrogen chloride in cyclohexane. J. Phys. Chem. **65,** 953 (1961)
15. SHERMAN, W. V.: Radiation chemistry of solutions of chloromethanes in cyclohexane. Chem. Commun. (Israel) 1966, No. 15, 489
16. HECKEL, E.: Gamma radiation chemistry of liquid mixtures of CCl_4 and cyclohexane. Disszertáció, Technische Universität, Berlin, 1964.
17. URBAN J., BEDNAR, J.: Collection Czech. Chem. Commun. **30,** 976 (1965)
18. STONE, J. A., DYNE, P. J.: Can. J. Chem. **42,** 669 (1964)
19. TERAKAWA, A., NAKANISHI, J., HIRAYAMA, T.: Bull. Chem. Soc. Jap. **39,** 892 (1966)
20. TAKEHISA, M., URANO, Y., YASUMOTO, M.: Kogyo Kagaku Zasshi (Tokyo) **68,** 499 (1965)
21. TAKEHISA, M., YASUMOTO, M., URANO, Y.: Kogyo Kagaku Zasshi (Tokyo) **68,** 968 (1965)
22. CHUTNY, B., KOURIM, P. etc.: A study of radiolysis of organic binary mixtures from the point of view of radiation synthesis, Ustav Jaderno Vyzkumu, Rez, 1966
23. RABILOUD, G.: Bull. Soc. Chim. France, No. 2, 293 (1965)
24. ELIZER, I., HAYMAN, H. J. G., STEIN, G.: The radiation chemistry of unsaturated hydrocarbons in chloroform (The System Chloroform-Biallyl) Proc. 2nd U.N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958. Vol. 29
25. SOBUE, H., TABATA, Y.: Radiation-induced addition reaction of chlorine on acetylene. Report AEC-tr-6316, USA, 1964 (N.S.A. 18:23629)
26. SCHWARZ, A.: Durch Gamma-Strahlung induzierte Reaktionen des Tetrachlorkohlenstoffs, Chloroforms und Methylenchlorids mit Cycloalkenen. Kernforschungszentrum, Institut für Radiochemie, Karlsruhe, 1965
27. HILLS, P. R., ROBERTS, R., SPINDLER, M. W.: A comparison of the production of the insecticide „Gammexane" (1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6-Hexachlorocyclohexane) by ultra-violet and Co^{60} gamma radiation. „Large Radiation Sources in Industry." Proc. Conf. Warsaw, 1959, IAEA, Vienna, 1960
28. HILS, P. R., ROBERTS, R., SPINDLER, M. W.: Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes **7,** 217 (1960)
29. KRASZNUSOV, L. A., ZIMAKOV, P. V., VOLKOVA, E. V.: Atomnaja Energ. **9,** 412 (1960)
30. ZIMANKOV, P. V., VOLKOVA, E. V., KRASZNUSOV, L. A.: The prospects of preparing hexachlorocyclohexane using ionizing radiation „The Radiation Chemistry of Simple Organic Systems". (N.S.A. 13:22123)
31. KRASZNUSOV, L. A., LIMAKOV, P. V. et al.: Radioaktivnüe izotopü i jadernüe izlucsenija v narodnom hozjasztvije SZSZSZR. — Trudü Vszeszojuznogo Sovescsanija, Riga, 1960.; Izd. Nyeftjanoj i Gornotoplionoj Lit., Moszkva 1961. 1. kötet (N.S.A. 20:23088)
32. FAW, R. E.: Radiation induced chlorination of benzene. Disszertáció, Minnesota-i Egyetem, Minneapolis, USA, 1962
33. FAW, R. E., MCCABE, J. M., ISBIN, H. S.: Nucl. Appl. **1,** 548 (1965)
34 HARMER, D. E., MARTIN, J. J., LEIGH, ANDERSON, L. C.: J. Chim. Phys. **52,** 667 (1955)
35. KRASZNUSOV, L. A., ZIMAKOV, P. V., VOLKOVA, E. V.: O nekotorüh oszobennosztjah radiacionnovo klorirovanija benzola. Trudü II. Vszeszojuznovo Szovescsanija po Radiacionnoj Himii, Izd. Akad. Nauk, Moszkva, 1962
36. FÖLDIÁK G.: Sugárhatáskémiai technológia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1966

37. BUEHLE, R. E., GAEUMANN, T., ELBERT, M.: Pulse radiolysis of carbon tetrachloride-benzene mixtures. In: EBERT, M.: Pulse Radiolysis. Academic Press, London—New York, 1965
38. COX, R. A., SWALLOW, A. J.: J. Chem. Soc. (London) **1958,** 3727
39. HARMER, D. E., ANDERSON, L. C., MARTIN, J. J.: Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. **50,** No. 11, 253 (1954)
40. HARMER, D. E.: The reaction of chlorine with aromatic compounds under intense gamma irradiation. Report ERI-1943-4-41-T, USA, 1955. (N.S.A. 10:2025
41. HARMER, D. E., MARTIN, J. J., ANDERSON, L. C.: J. Chim. Phys. **52,** 667 (1955)
42. HARMER, D. E., MARTIN, J. J., ANDERSON, L. C.: Chem. Eng. Progr., Symposium Ser. **52,** No. 19, 53 (1956)
43. ROSEN, I.: Some industrial aspects of radiationinduced chlorination reactions. „Large Radiation Sources in Industry". Proc. Conf. Warsaw, 1959. IAEA Vienna, 1960. Vol. 2
44. IMAMUR, J., OHTA, N.: Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku **55,** No. 8, 31 (1960)
45. IMAMURA, J., OTA, N.: Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku **55,** 295 (1960)
46. ROSEN, I., STALLINGS, J. P.: Ind. Eng. Chem. **50,** 1511 (1958)
47. Effect of gamma radiation on the kinetics of chlorination of some aromatic hydrocarbons. — Part I. MARTIN, J. J., SERGY, J. F. et al.: Chlorination of mesitylene and naphthalene. — Part II. MARTIN, J. J., SERGY, W. M., OISHI, J.: Chlorination of ethyl benzene. — Part III. MARTIN, J. J., SERGY, W. M.: Chlorination of m-xylene and methyl and methyl naphthalenes. Report AECU-4339, USA (1959) N.S.A. 13:20959
48. SERGY, W. M., HANUS, J. F. et al.: The chlorination of mesitylene and naphthalene in the presence of gamma radiation. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1958
49. ANDERSON, L. C., BRAY, B. G., MARTIN, J. J.: The effect of gamma radiation on some chemical reactions of possible industrial importance. Proc. U.N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955; U.N., New York, 1956. Vol. 15
50. GALIMBA, F. B., WILSON, W. E., SAMUEL, A. H.: J. Phys. Chem. **68,** 647 (1964)
51. WHEELER, O. H., BATLLE DE PABON, H.: Can. J. Chem. **44,** 407 (1966)
52. PLANDER, E.: Brómozott xilolok előállítása sugárhatáskémiai iniciálással. 119 713 sz. csehszlovák szabadalom, 1965
53. PLANDER, E., FORMÁCEK, V., SMAZIK, M.: Radioisotopy (Praha) **7,** 635 (1966)
54. LASER, M., MERZ, E.: Radiochim. Acta **5,** 65 (1966)
55. HARMER, D. E., BEALE, J. S. et al.: The Dow Ethyl bromide process. Industrial uses of large radiation sources, Proc. Conf. Salzburg, 1963, IAEA, Vienna 1964. Vol. 2
56. HARMER, D. E., BEALE, J. S.: Nucleonics **21,** No. 9. 76 (1963)
57. HARMER, D. E., BEALE, J. S.: An operating commercial radiation chemical process—the Dow Ethyl bromide process. Am. Inst. Chem. Engrs 56th Annual Meeting, Houston, USA, 1963. Preprint
58. ARMSTRONG, D. A., SPINKS, J. W. T.: Can. J. Chem. **37,** 1002 (1959)
59. ARMSTRONG, D. A., SPINKS, J. W. T.: Can. J. Chem. **37,** 1210 (1959)
60. RUMFELDT, R. C., ARMSTRONG, D. A.: Can. J. Chem. **44,** 2219 (1966)
61. RABILLOUD, G.: Bull. Soc. Chim. France **965,** 2149
62. LOVELACE, A. M., RAUSCH, D. A.: Gamma ray induced addition of bromotrichloromethane to olefins. Report WADC-TR-55-461, USA, 1955—56 (N.S.A. 10:4548)
63. BLACK, J. F., BAXTER, E. F.: Radiation initiated sulfoxidation of hydrocarbons. Proc. 2nd U. N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 29
64. Paraffins used in producing detergens with Cobalt-60 source. Oil Gas J., **56,** No. 37, 115 (1958)
65. BERTRAM, D.: Radiation sulphoxidation of n-hexane. „Radiation Chemistry". Proc. Conf. Tihany 1962, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1964
66. HUMMEL, D. O., MENTZEL, W., SCHNEIDER, Ch.: Ann. Chem. **673,** 13 (1964)
67. HENGLEIN, A., HEINE, K. et al.: Radiation chemistry of macromolecular substances and the sulphination of hydrocarbons. Proc. 2nd U.N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneve, 1958. Vol 29
68. HENGLEIN, A.: Chemische Synthese durch energiereiche Strahlung. *in:* „Application of Large Radiation Sources in Industry", Nederlands Atoomforum, Hague, 1964. p. 23
69. RÖSINGER, S.: Chem. Ing. Techn. **37,** 128 (1965)
70. HENGLEIN, A., URL, H.: Z. physik. Chem. **9,** 285 (1956)
71. SCHNEIDER, A., CHU, J.: Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **3,** 164 (1964)
72. SCHNEIDER, A., JU CHIN, CHU: J. Am. Inst. Chem. Engrs. **10,** 930 (1964)
73. SCHNEIDER, A.: Sulfochlorination of hydrocarbons induced by gamma radiation. Report ANL-5863, USA 1958 (N.S.A. 12:12286)

74. Barzynski, H., Hummel, D.: Z. Physik. Chem. **33,** 352 (1962)
75. Radiokémiai szulfonálási reakció. 887 049. sz. brit szabadalom, 1962
76. Stogryn, E. L., Argabright, P. A.: Radiokémiai szulfonálási reakció U.S. Patent 3 048 531. sz. USA szabadalom, 1962
77. Dzantijev, B. G., Trubnikov, V. P.: Vestsi Akad. Nauk BSSR, Ser. Fiz.-Tekh. Nauk **1966,** No. 3, 13
78. Ikeda, M., Shinozaki, Y., Meshitsuka, G.: Tokyo Metrop. Isotop. Res. Cent. Ann. **3,** 57 (1964)
79. Albright, L. F., Lee, R.: Alkánok gamma-sugárzásos nitrálása. 3 120 478. sz. USA szabadalom, 1964
80. Rigg, T.: Nature **187,** 933 (1960)
81. Burrell, E. J.: J. Phys. Chem. **66,** 401 (1962)
82. Milhaud, J., Durup, J.: J. chim. phys. **59,** 309 (1962)
83. Broszkiewicz, R., Minc, S., Zagórski, Z.: The possibility of radiation nitration of aromatic hydrocarbons. Report 123/ChR Polish Academy of Sciences, Inst. of Nuclear Research, Warsaw, 1959. (N.S.A. 14:8468)
84. Dzantijev, B. G., Trubnikov, V. P., Popov, V. N.: Vestsik Akad. Nauk BSSR, Ser.-Fiz.-Tekh. Nauk **1966** No. 3., 6
85. Dzantijev, B. G., Trubnikov, V. P., Popov, V. N.: Vestsik Akad. Nauk BSSR, Ser.-Fiz.-Tekh. Nauk **1966** No. 3., 8
86. Mihail, R., Herscovici, J.: Acceleration of radical reactions with ionising radiation synthesis of hydrocyanic acid from methane and ammonia. Proc. 2nd U.N. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneve, 1958, Vol. 29
87. Asmus, K. D., Henglein, A. etc.: Z. Naturforschung **19b,** 549 (1964)
88. Wunder, K.: Reaktionen zwischen Phosphortrichlorid und Olefinen unter dem Einfluss von Gamma-Strahlung und von Wärme. Disszertáció, Technische Universität, Berlin, 1965
89. Wunder, K., Drawe, H., Henglein, A.: Z. Naturforsch. **19b,** 999 (1964)
90. Wunder, K.: Strahlenchemische Reaktionen in Gemischen des Phosphortrichlorids mit Olefinen. Report Technische Universität, Berlin, 1966.
91. Kalüazin, E. P., Baranova, N. M.: Nyeftehimija **4,** 275 (1964)
92. Kalüazin, E. P., Makarov, V. I.: Nyeftehimija **3,** 227 (1963)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968. p. 307—318

AZ AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS HAZAI HELYZETE ÉS FEJLESZTÉSE*

SZABÓ ELEK

a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1967. július 20-án

Az aktivációs analitikai munkák hazai koordinálását az OAB Izotóp-alkalmazási Szakbizottságának, valamint az MTA Kémiai Osztálya Szervetlen és Analitikai Bizottságának közös „Aktivációs Analitikai Munkabizottsága" látja el.

A felmérések alapján a következő vizsgálatok elvégzése vált szükségessé:

1. *Félvezető anyagok* (szilícium, germánium, gallium-arzenid) nyomszennyezőinek meghatározása, sorozatelemzések (évi többszáz meghatározás) elvégzése az ipar és kutatóintézetek igényei szerint.

2. *Tiszta fémek*ben (réz, alumínium, nikkel, volfrám stb.) a nyomelemek meghatározása, sorozatelemzésre is alkalmas eljárások kidolgozása.

3. Különböző *vegyipari termékek* (kőolajtermékek, gyógyszerek, tiszta vegyszerek stb.) szennyezőinek meghatározása.

4. *Biológiai* és orvosi minták elemzése a mezőgazdaság és az orvostudomány igényeinek megfelelően.

5. *Kőzetek és ércek* fő komponenseinek, továbbá kis mennyiségben jelenlevő elemek meghatározása, figyelembe véve a bányászat, valamint a geokémiai kutatás igényeit.

Az aktivációs analízis hazai alkalmazásai

A legfontosabb alkalmazásokat az I. táblázatban foglaltuk össze. A II. táblázatban a neutronaktivációval meghatározható elemek meghatározási eljárásait, valamint a hazánkban ez ideig kidolgozott és tervbe vett eljárásokkal meghatározható elemek meghatározási módszereit tüntettük fel. A III. táblázatban az elérhető maximális érzékenységek láthatók.

Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetének Kémiai Főosztályán levő bázislaboratóriumban a vizsgálatok elsősorban az országos igények kielégítésére irányultak.

A fejlesztési munkákat és a szolgáltatásokat is két területre koncentrálták: híradástechnika és finomkohászat.

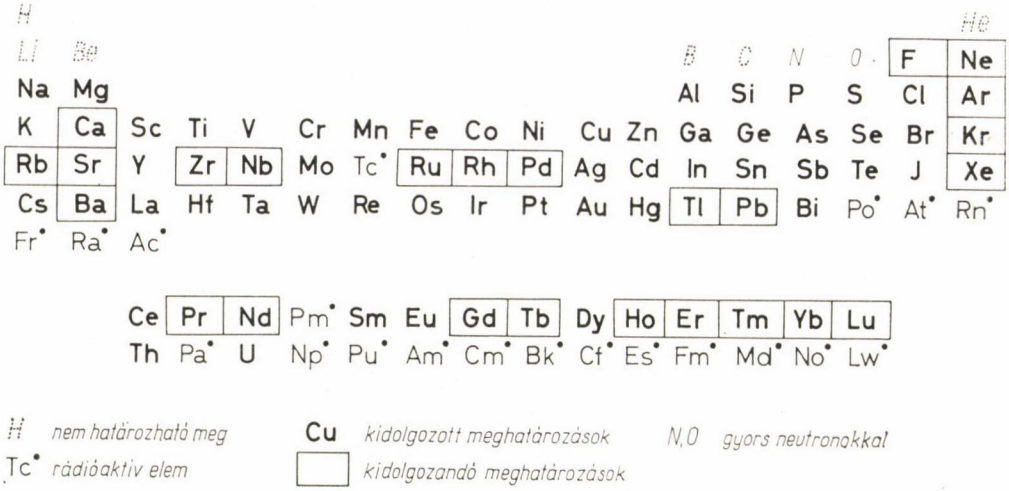
* Az MTA Aktivációs Analitikai Munkabizottságának 1967 július 5-i ülésén elhangzott előadás alapján készült dolgozat.

I. táblázat

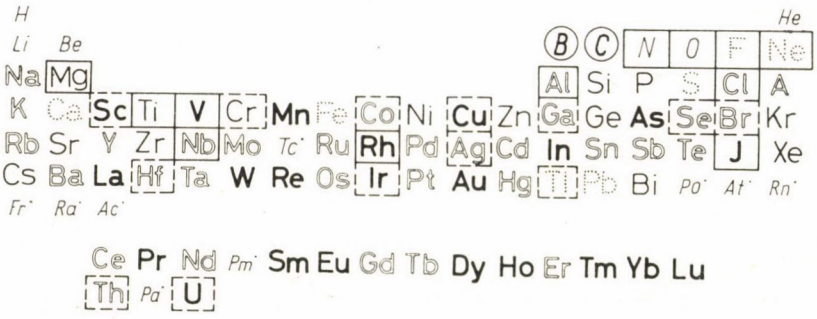
Az aktivációs analízis hazai gyakorlati alkalmazása

A vizsgált anyag	Meghatározott elemek	Elemzések száma	Felhasználó	Elemzést végezte
Szilícium	Cu, As, Sb, Na, Au, P, W, Hf, B, C	2000	Egyesült Izzó	KFKI, TKI, Rossendorfi Atomkutató Int. (NDK)
Germánium	Cu, As, Au	50	Egyesült Izzó	Műegyetem, MÜFI
Gallium-arzenid	Cu, Hg, Cd, Zn, Co, Au	100	KGM, KFKI	Fémkut. KFKI, TKI
Indium	Au, Te, As, Sb, Cu, Zn		Egyesült Izzó	Szovjet Tud. Akad.—KFKI
Vegyszerek	Cu, Mn, Zn, Na, As, Sb	600	Egyesült Izzó	KFKI
Volfrámfém	Al, Na, K, Re, Si, O, Ni	500	Egyesült Izzó	KFKI
Nikkel	Cu, As, Sb, Bi, Zn, Mg, Al, Sn, Ti	450	Csepel Vas- és F.	KFKI — Csepel
Réz	Ag, Sb, Sn, Se, Mn, As, P		Csepel Vas- és F.	Csepel
Alumínium	Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Sc stb.		NIM	Fémkut., Műegyetem
Gallium	Ag, Au			KFKI
Acél	O, Si	100	Dunai Vasmű, Ózdi Kohászati Művek	KFKI
Reaktor fűtőanyagok	Cu, Ag, Cd, Mo, P, Cr, Co, Ni, Mn, Fe	300	KFKI	KFKI
Meteoritok	Cu, Co, Mn, Ni, O, Si, Al	100	Szovjet Tud. Akad. Geokémiai Intézet	KFKI, Geofizikai Int.
Szennyvíz	Co	70	Kőbányai Gyógyszergy.	KFKI
C-vitamin	Al, Si, Cu, Mn			Műegyetem
Biológiai minták	Cu, Zn, Mn, Na, K, Si, Co, J, Al	200	Orvosi Egyetemek, Klinikák	KFKI
Haj	Au, Cu, Mn, Mg, Al, Cl	400	BM. Bűnügyi Labor.	KFKI
Kőzetek	Ag, Hf, Ta	70	Mecseki Ércb. V.	KFKI — MÉV
Bauxit	Si, Al, O	3000	Ajkai Timföldgyár	Geofizikai Int.

II. táblázat



III. táblázat



Érzékenység:

Mn = 10^{-10} – 10^{-12} g
Al = 10^{-8} – 10^{-9} g
Zr = 10^{-7} g
Tl = 10^{-6} g

H = nem határozható meg
Ac = rádioaktív elem
= csak rövid besugárzással meghatározható
= rövid besugárzással is meghatározható

(B)(C) = proton vagy deuteron aktivációval meghatározható
N O = gyorsneutronokkal meghatározható

Az e területeket képviselő nagyvállalatokkal (Egyesült Izzó, Csepeli Vas- és Fémművek, Dunai Vasmű) szerződésekben rögzített feltételek mellett folytattak rendszeres aktivációs analitikai vizsgálatokat.

Az *Egyesült Izzó* részére a félvezetőgyártás alapjául szolgáló szilícium szennyezőinek meghatározását végezték el, tized és ezred ppm közötti érzékenységben. 1965-ben 150 mintát és 1966-ban 180 mintát ellenőriztek.

A sorozatelemzések kiértékelését számológéppel végezték. Az Egyesült Izzó részére módszert dolgoztak ki a volfrám szennyezőinek (nátrium, kálium, szilícium, alumínium, rénium, nikkel, gallium stb.) meghatározására.

A *Távközlési Kutató Intézet* munkatársaival közösen kémiai elválasztásos módszert dolgoztak ki a szilícium előállításához szükséges alapanyagok ($SiCl_4$, $SiHCl_3$), valamint a gallium-arzenid szennyezőinek (Cu, Au, Hg, Cd, Zn, Co) meghatározására.

Az *MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézetével* együtt kidolgoztak a germánium Cu-, As-, Sb-, valamint a lumineszcens ZnS kristály Cu-, Cl-, Al-, Na-, Mn-, Sr-tartalmának meghatározására alkalmas módszereket. Ezenkívül meghatározták GaP—ZnS, valamint GaAs—ZnS lumineszcens elegyek főkomponenseinek arányát mintegy 30 mintában.

A *Csepel Vas- és Fémművek* részére katódnikkelben 10 különböző szennyező (Cu, As, Sb, Zn, Bi, Sn, Ti, Mg, Al, Mn) meghatározására dolgoztak ki módszert és végezték el a kívánt elemzéseket.

Roncsolásmentes aktivációs analitikai módszerrel szilárdtestfizikai vizsgálatok céljára szolgáló Cu—Mn ötvözetben a mangánt (0,02—0,4%) határozták meg, Al—Ta ötvözetben pedig a tantált 0,006—0,2% határok között.

Ritkaföldfém alapanyagot tartalmazó minták közül ittriumot vizsgáltak Eu-tartalomra 0,8—1,2% és V-tartalomra 3,5—8,5% határok között.

Reaktortisztaságú uránvegyületek szennyezéseinek (Ag, Cu, Cd, Mo, Co, Ni, Mn, Cr, Fe) meghatározására három különböző eljárást dolgoztak ki: radiokémiai elválasztásos, kevés kémiai elválasztással kombinált gammaspektrometriás, valamint gyors papírkromatográfiás elválasztási módszereket.

A kísérleti atomreaktor primer és szekunder vízkörének ellenőrző vizsgálatait a *Villamosenergiaipari Kutató Intézet*tel együttműködve rendszeresen végzik. Módszert dolgoztak ki a réz, mangán és nátrium izotópok mennyisége üzemközbeni növekedésének ellenőrzésére, valamint hosszabb felezésiidejű izotópok, ón, antimon, kobalt, cink stb. γ-spektrometriával kombinált papírkromatográfiás módszerrel történő meghatározására. A vizsgálatok tapasztalatait hasznosítani tudják az épülő atomerőmű primer vízkörének kezelése kapcsán is.

A *Mecseki Ércbányászati Vállalat* kérésére vizsgálatokat végeztek különböző homokkövek és gránitkőzetek nyomelemeinek (Ag, Hf, Ta) meghatározására. A SZU Tud. Akadémiájának moszkvai *Geokémiai és Analitikai Intézet*ével való együttműködés keretében meteoritok elemzését (Cu, Co, Mn, Ni, Si, Al, Fe, O) végezték.

Biológiai anyagok vizsgálatával kb. egy év óta foglalkoznak. Az *Egyesült Gyógyszergyár* kívánságára elvégezték a B_{12}-vitamin gyártásához szükséges szennyvizek, táptalajok, fermentlevek kobalttartalmának meghatározását. A *Debreceni Orvostudományi Egyetem*mel együttműködve foglalkoznak a jód

anyagcsere vizsgálatával kapcsolatban különböző patkányszervek jódtartalmának meghatározásával. A *Budapesti Orvostudományi Egyetem* (BOTE) II. sz. Gyermekklinikájával együttműködve perilimfa és endolimfa K- és Na-tartalmának meghatározását végezték el. A *Pécsi Orvostudományi Egyetem* Biofizikai Intézetével közösen békaizom néhány nyomelemét (Cu, Mn, Co, Zn) határozták meg. A *BOTE Tüdőklinikájával* pedig rendszerint szilikózisos, esetenként mangánózis gyanújával kezelt betegek nyaki nyirokcsomójának Si- és Mn-tartalmát határozták meg. A *Belügyminisztérium ORFK* Bűnügyi Laboratóriuma részére csőpostás vizsgálatok folytak az emberi hajszálakban levő nyomelemek meghatározására. A rövid felezési idejű izotópok közül sikerült magnéziumot, alumíniumot, klórt, mangánt, valamint közepes felezési idejű nátriumot meghatározni.

Elkészítették az első komplett, automatikus, acélok oxigéntartalmát meghatározó berendezést (neutrongenerátor, csőposta, analizátor). A mintalaboratórium működésének és az elvégzett többszáz elemzés eredményeinek alapján a KFKI Kémiai és Műszaki Főosztálya megadta a *Dunai Vasmű*be telepítendő laboratórium tervezéséhez szükséges adatokat. Az üzem részére komplett berendezést készítettek.

A neutrongenerátoros laboratórium a Dunai Vasmű, az Egyesült Izzó, az Ózdi Kohászati Üzemek, a Miskolci Nehézipari Műszaki Egyetem és a Fémipari Kutató Intézet részére acélban, zárványokban, volfrámban oxigén, alumínium és szilícium meghatározásokat végzett.

Az elemzési eljárások kidolgozásához számos mérő és automatika egységet terveztek és készítettek el. A berendezések iránt külföldi érdeklődés is mutatkozik.

A reaktorneutronok a tíznél kisebb rendszámú elemek meghatározására általában nem alkalmasak, ezért indultak el 1965-ben a töltött részecskékkel való aktivációs analitikai vizsgálatok. A KFKI Magfizikai Főosztályán levő Van de Graaf gyorsítóval -3 MeV-es deutérium, illetve proton állítható elő. A vizsgálatok fémek széntartalmának meghatározásával indultak el. A $^{12}C/d,n/^{13}N$ $T_{1/2} = 10{,}1$ sec reakció alapján $10^{-5}\%$ érzékenység volt elérhető. A meghatározást bizonytalanná teszi a diffúziós rendszerből bekerülő olaj, ennek zavaró hatását sikerült kiküszöbölni.

A *Csepel Vas- és Fémművek* izotóp laboratóriumában igen tiszta rézben levő arzén, ezüst, szelén, cink, antimon és ón (10^{-5}—$10^{-6}\%$) meghatározására dolgoztak ki módszert, és végeznek sorozatelemzéseket. A színképlaboratórium részére vörösréz etalonok arzén-, antimon-, ón-, ezüst- és cinktartalmát (0,1—0,0005%) határozták meg. A KFKI-val közösen kidolgozott módszerrel katódnikkel szériaelemzését végzik rendszeresen.

A laboratóriumban elhelyezett neutrongenerátor elsősorban acélok oxigéntartalmának, valamint szilícium és egyéb ötvözőfémek gyors meghatározására szolgál.

A *Dunai Vasmű*ben levő neutrongenerátoros laboratórium ugyancsak acélok oxigéntartalmának meghatározására szolgál.

A *Fémipari Kutató Intézet*ben nagytisztaságú alumíniumban levő szennyezések (ezüst, arany, kadmium, kobalt, réz, vas, szkandium, urán, volfrám, cink stb. összesen 25 elem) meghatározására dolgoztak ki eljárást. Az izotópok szétválasztását ioncserés módszerrel végezték.

Módszert dolgoztak ki több nyomszennyező (ezüst, arany, kadmium, kobalt, vas, indium és cink) meghatározására galliumban és gallium-arzenidben. Megfelelő hűtés után a nyomelemek szétválasztására extrakciós és ioncserés technikát használtak. A gallium-arzenid esetében az arzén desztillálása előzte meg a szétválasztás műveleteit.

A vegyiparban felmerülő elemzések (kőolaj, gyógyszervizsgálatok), valamint a káderképzés elősegítésére a *Budapesti Műszaki Egyetem* (BME) vegyészmérnöki karán, a *Fizikai Kémiai Tanszék*en a germániumban, valamint a germánium-oxidban levő réz, arany és arzén meghatározására dolgoztak ki eljárást. A módszer alkalmas sorozatelemzésre.

A BME *Kémiai Technológiai Tanszék*e, a KFKI-val együttműködve, benzin és különböző kőolajtermékek vanádium- és alumíniumtartalmának, valamint a C-vitaminban levő nyomelemek meghatározására dolgozott ki eljárást.

A BME *Általános Kémiai Tanszék*én tiszta alumínium, szkandium, valamint cink-szulfid rézszennyezéseit határozták meg.

Az *MTA Izotóp Intézet*ében eredményes munka folyik a magfotoeffektusok elméleti kérdéseinek vizsgálata terén, amely előkészíti a gyakorlati elemzések bevezetését.

A Magyar Állami Eötvös Loránd *Geofizikai Intézet*ben felállított neutrongenerátoros laboratórium bauxit, vasérc és eruptív kőzetek néhány perces neutrongenerátoros besugárzását és hűtés utáni gamma-spektroszkópiai mérését végzi. Megállapították, hogy az oxigén, szilícium, alumínium, mangán és vas meghatározása a kőzetalkotó egyéb komponensek jelenlétében is elvégezhető. 1967-től kezdődően az intézet szerződéseket kötött a minták elemzésére.

Az előző évek eredményeképpen az Ajkai Timföldgyárban és Alumíniumkohóban bevezették a bauxit alumínium- és szilíciumtartalmának meghatározását izotópos (Pu—Be) neutronforrás segítségével. Az előzetes számítások alapján ez évi több százezer forint megtakarítást jelent és elősegíti az automatizálás kiszélesítését.

A hazai aktivációs analitikai vizsgálatok feltételei az utóbbi években jelentősen javultak (lásd Melléklet). Több területen (félvezető anyagok gyártása, tiszta fémek ellenőrzése terén) jelentős gazdasági eredmények is mutatkoznak.

A reaktor rekonstrukciójával egyidejűleg elkészülő új csőposta az eddigi besugárzási nehézségek nagy részét (nagyobb minták, több perces besugárzás stb.) megoldja. Javítani kell a kémiai feldolgozással járó műveletek

feltételeit (bontófülkék beállítása, laboratóriumok jobb kialakítása stb.). Elő kell készíteni a félvezető detektorok aktivációs analitikai bevezetését.

A *Magyar Kémikusok Egyesületének Radiokémiai Analitikai Szakcsoportja* eredményesen segítette a módszer népszerűsítését. Rendezvényeik: 1965-ben a mátrafüredi Aktivációs Analitikai Kollokvium; 1966-ban a Híradástechnikai Anyagok Elemzése c. ankét és 1966 áprilisában a Nemzetközi Analitikai Konferencia Radiokémiai Módszerek Szekciója sikeresek voltak.

A hazai kutatók eredményeiket számos bel- és külföldi előadáson és dolgozatban ismertették. Bibliográfiák és kézikönyvek jelentek meg.

1968 januárjától az Akadémiai Kiadó és az Elsevier Publ. Co. (Amsterdam) közös kiadásában új nemzetközi folyóirat, a „Journal of Radioanalytical Chemistry" jelenik meg.

Nemzetközi kapcsolatok

1966-ban a krakkói KGST szakértői értekezleten az 1966—67. évekre a „radiokémiai gyors vizsgálatok" témakörében együttműködési javaslatokat fogadtak el. A metallurgiai és híradástechnikai elemzések terén elsősorban a gyors, roncsolásmentes, neutrongenerátoros vizsgálatok magyar feladatként szerepelnek. Rövid felezési idejű izotópok meghatározására (csőpostás besugárzások), a radiokémiai elválasztásokra, az összetett gamma-spektrumok gépi kiértékelésére a hazai feltételek kedvezőek.

A baráti államok részére is igen hasznosnak ígérkezik a Dunai Vasműbe telepített, az acélok oxigéntartalmának elemzésére szolgáló céllaboratórium tapasztalatai.

Jónak mondhatók a csehszlovák, lengyel és NDK-beli szakemberekkel való kapcsolataink, fokozni kellene azonban az intenzív kapcsolat kialakulását a szovjet szakemberekkel, akik különösen kimagasló eredményeket értek el a geológiai aktivációs analitikai módszerek és komplett laboratóriumok fejlesztése terén.

MELLÉKLET

Sugárforrások és mérőberendezések

Aktivációs analitikai vizsgálatok céljára hazánkban a következő sugárforrások és mérőberendezések állnak rendelkezésre:

— 2 MV-os VVR-Sz reaktor 5 · 10^{12} neutron/cm^2 · sec termikus neutronfluxussal; -1 db csőpostával;

— NG-2 típ. neutrongenerátor — 10^{10} n/sec-os, 14 MeV energiájú gyorsneutron-hozammal;

— izotópos (Po—Be, Pu—Be, Ra—Be) neutronforrások;

— 3 MeV-es Van de Graaf gyorsító felületi szennyeződések töltött részecskékkel való aktivációs analitikai vizsgálatára;

— 80 000 C kobalt-60 forrás gamma-fotonokkal való aktivációra;

— pneumatikus csőposták hamar elbomló radioaktív izotópoknak a besugárzó- és mérőhely közötti gyors szállítására;

— a kémiai elválasztásokhoz megfelelő védelemmel ellátott bontókamrák, valamint *A* és *B* szintű radiokémiai laboratóriumok;

— KFKI NTA-256-vagy 512-csatornás analizátorok, egycsatornás analizátorok, és az analizátorokat kapuzó koincidencia berendezések; alacsony hátterű béta-számlálók;

— alacsony hátterű mérőhelyek 76×76 mm-es NaI kristállyal ellátott szcintillációs detektorokkal;

— ICT-1905 típ. számológép a több elem sugárzásából álló összetett spektrum szétbontása és az egyes komponensek súlyának megállapítása.

Hazai szerzők által közzétett publikációk és előadások jegyzéke

I. Publikációk

ÖRDÖGH M., UPOR V.: Neutronaktivációs analízis alkalmazása nagytisztaságú szilíciumban. KFKI Közl. **8,** 306 (1960)

ÖRDÖGH M., UPOR-JUVANCZ V.: Some data on the activation analysis of high purity silicon. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 253 (1961)

ÖRDÖGH M., UPOR V.: Nagytisztaságú szilícium aktivációs analízise. TKI Közl. **7,** 113 (1961)

SCHNEER A., ÖRDÖGH M.: Paper chromatographic analysis in connection with the formation of tellurium (VI) compounds. J. Chrom. at. **4,** 319 (1960)

ALMÁSSY A.: Stepwise elution analysis for the separation of rare earth metals. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **15,** 303 (1956)

ALMÁSSY A.: Determination of rare-earth in their mixtures Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **17,** 55 (1958)

BUJDOSÓ E., KARDOS, G.: Radioizotópok aktiválási és lebomlási táblázata. Atomtechnikai Tájékoztató **19,** 377

FERENCZY Z.: Le role du polarographe aux analyses d'activation. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **26,** 229 (1961)

NAGY L. GY., BODNÁR J., DEMJÉN Z., SÁNDOR I., SZEKRÉNYESY T.: Neutron activation investigation of impurities of high purity gallium. Chemical Engineering **7,** 147 (1963)

CSAJKA M., ÖRDÖGH M.: Nagytisztaságú nikkel szennyezéseinek analízise. KFKI Közl. **12,** 335 (1964)

ÖRDÖGH M., HEGEDÜS D., SZABÓ E.: Reaktortisztaságú uránvegyületek szennyezéseinek meghatározása neutronaktivációs analízissel. KFKI Közl. **12,** 345 (1964)

SZABÓ E., ELEK A., ÖRDÖGH M., UPOR E.: Kőzetek nyomelemeinek meghatározása neutronaktivációs módszerrel. KFKI Közl. **12,** 355 (1964)

JUVANCZNÉ UPOR V., ÖRDÖGH M.: A nagytisztaságú szilícium neutronaktivációs analízise. KFKI Közl. **12,** 365 (1964)

KELEN E., ÖRDÖGH M.: Difenil és difenilmetán roncsolásmentes neutronaktivációs elemzése. KFKI Közl. **12,** 377 (1964)

CSŐKE A., PÉTER I., KERTÉSZ K.: Pneumatikus gyorsbesugárzó berendezés. KFKI Közl. **12,** 385 (1964)

ÖRDÖGH M., SZABÓ E.: Aktivációs analízis. Atomtechn. Táj. **7,** 781 (1964)

TATÁR J.: Anwendung der Neutronen-induzierter Reaktion zur Schnellanalyse von Bauxit. Acta Technica Acad. Sci. Hung. **47,** 455 (1964)

NAGY L. GY., SZOKOLY L.: Investigations of some motor oil additives by neutron activation. Periodica Polytechnica **8,** 41 (1964)

KELEN E., ÖRDÖGH M.: Aktivierungsanalysen im Zentralforschungsinstitut für Physik in Budapest. Proc. of III. Rad. Chem. Conf. (Liblice, 1964) Vol. II. 251 (1965)

ÖRDÖGH M., SZABÓ E., HEGEDÜS D.: Determination of impurities in reactor-grade uranium oxide Proc. of Symp. on Radiochem. Methods of Analysis (Salzburg, 1964). Vol. I. 175 (1965)

CSAJKA M.: Áttekintés a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség radiokémiai analitikai módszerekkel foglalkozó szimpoziumáról. Atomtechn. Táj. **8,** 165 (1965)
HANGOS I., J. UPOR V.: Nyomszennyezések megoszlásának meghatározása szilíciumban aktivációs analízissel. Tungsram Mitteilungen **99,** 999 (1965)
CSŐKE A., PÉTER I.: Aktivációs analízis technikai berendezései. KFKI Közl. **13,** 343 (1965)
PÁSZTOR E., KLOPFER E.: Hordozható neutrongenerátor aktivációs analízis céljára. KFKI Közl. **12,** 143 (1964); Pribori i Techn. Exp. No. 4. (1965)
CSAJKA M., CSŐKE A., ÖRDÖGH M., PÉTER I,: Pneumatische Einrichtung für Kurzzeitbestrahlungen im Reaktor. Isotopenpraxis **2,** 224 (1966)
ÖRDÖGH M., J. UPOR V.: Analysis of contaminants in uranium compounds by post-irradiation paper chromatography. J. Chromat. **25,** 464 (1966)
KERTÉSZ L., CSAJKA M.: Determination of extrathyroidal iodine by neutron activation analysis. Acta Biochem. Biophys. **1.** 187 (1966)
SZABÓ E.: Polozsenyije iszledovanyi i danyisee razvityije aktivacionnovo analiza v Vengrii Preprint (1966)
ÖRDÖGH M., SZABÓ E.: Aktivációs analízis. Magy. Kém. Lapja **3,** 153 (1965)
ERDEYNÉ SCHNEER A., CSADA I.-NÉ: Reaktor primer vízkörének laboratoriumi vizsgálata. KFKI Közl. **13,** 241 (1965)
ERDEYNÉ SCHNEER A., SZABÓ E., CSADA I.-NÉ: On metal ions in the water coolant of WWR-S reactor Proc. of Anal. Chem. Conf. Vol. I. 376 (1966)
ERDEYNÉ SCHNEER A., CSADA I.-NÉ és SZABÓ E.: A KFKI VVR-Sz reaktor primer vízkörében levő radioaktív anyagok kvalitatív vizsgálata. KFKI Közl. **14,** 245 (1966)
ÖRDÖGH M., CSAJKA M.: Neutronenaktivierungsanalyse von Verunreinigungen. Kobalt und Nickel in Uranverbindungen nuklearer Reinheit. Mikrochimica Acta Heft 4—5, 606 (1966)
KELEN E., VORSATZ B.: Spektralanalyse von Uranverbindungen. Mikrochimica Acta Heft 4—5, 737 (1966)
LENGYEL T., JÁSZ Á.: Izotóplaboratóriumi zsebkönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966
ÖRDÖGH M., MIRISZLAI E.: Determination of sodium and potassium by neutron activation analysis for the investigation of the electrolyte-balance of the inner ear. Preprint (1967)
PERNECZKY G., QUITTNER P.: Tables for fast identification of gamma-emitters from the combined half-life and energy data. Preprint (1967)
CSAJKA M., ÖRDÖGH M., SZABÓ E.: Analysis of the contaminants in nickel of graded purity. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **51,** 161 (1967)
QUITTNER P., MONTVAI A.: Determination of optimum schedule and sensitivity for non-destructive activation analysis. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **51,** 371 (1967)
QUITTNER P., SIMONITS A., ELEK A.: Determination of aluminium and sodium in tungsten by nondestructive activation analysis. Talanta **14,** 417 (1967)
QUITTNER P.: Electronic instabilities and the γ^2 tast in spectrum decomposition. Nucl. Inst. and Methods **51,** 273 (1967)
BOGÁNCS J., QUITTNER P., SZABÓ E.: Non-destructive neutron activation analysis for routine tasting of impurities in semiconductor silicon Proc. of Symp. on Tast Method and Measurements of Semiconductor Devices, Budapest, 1967. Vol. II. 515
QUITTNER P.: Use of maximum-likelyhood method for the evaluation of maximum sensitivity to activation analysis in the presence of interfering activities. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (megj. alatt)
BOGÁNCS J., QUITTNER P., SZABÓ E.: Félvezető gyártására szolgáló szilícium szennyezéseinek sorozatvizsgálata roncsolásmentes aktivációs analízissel. Magy. Kém. Foly. **73,** 346 (1967); Atomnaja Energia (megj. alatt)
VORSATZ B., SZABÓ E., SÁRDI A., KELEN E.: Zur analytischen Anwendung des Na-1 Neutrongenerators Kerntechnik (megj. alatt)
BUJDOSÓ E., HEGEDÜS D., MÁTHÉ F., NAGY L. GY., ÖRDÖGH M.: The possibilities of the developing of neutron activation analysis in Hungary. Magyar Kémikusok Lapja (megj. alatt)
ERDEY L., SZABÓ E.: Az aktivációs analízis hazai helyzete. Atomtechn. Táj. **10,** 183 (1967)
PAVLIK O., JÓZSEF T.: Az aktivációs analízis jelentősége a híradástechnikai anyag gyártásában. Csepeli Műszaki Közgazdasági Szemle, 3. sz. 1 (1966)
NAGY L. GY.: Non-destructive and destructive neutron activation analysis of the impursitie of silicon of semiconductor purity. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **52,** 365 (1967)
NAGY L. GY., MESTER Z., TAKÁCS G.: Neutron activation analysis of metal trace impurities in ascorbic acid. (Preliminary communication) Magy. Kém. Folyóirat **73,** 137 (1967) (in Hung.)

NAGY L. GY., SCHIFF E.: A method of pretreatment for the determination of trace impurities (Cu, Au) in high — purity gallium by neutron activation analysis. Magy. Kém. Folyóirat **73,** 188 (1967) (in Hung.)
BUJDOSÓ E., TÓTH L.: Aktiválásos elemzés az iparban és a tudományos kutatásban. Kohászati Lapok **94**, 424 (1967)
BUJDOSÓ E., HEGEDÜS D., MÁTHÉ F., NAGY L. GY., ÖRDÖGH M.: A neutronaktiválásos analízis hazai fejlesztésének lehetőségei. Magyar Kémikusok Lapja **21,** 155 (1966)
MISKEI M.: Determination of traces of high purity Al by neutron activation analysis. Proc. Anal. Chem. Conf. Budapest Vol. 2, 465 (1966)
BUJDOSÓ E., MISKEI M., ORMOS GY.: Determination of some trace impurities in Ga and GaAs by neutron activation analysis. ibid. Vol. 2, 262 (1966)
BUJDOSÓ E., ORMOS GY.: Zavaró hatások nagytisztaságú gallium és galliumarzenid aktivációs elemzésekor. Kohászati Lapok **99,** 411 (1966)
BUJDOSÓ E., MISKEI M., ORMOS GY.: Megjegyzések az aktiválásos analízis érzékenységéhez és pontosságához. Fémipari Kutató Intézet Közleményei **8,** 319 (1966)
BUJDOSÓ E., MISKEI M., ORMOS GY.: Néhány nyomszennyező meghatározása nagytisztaságú galliumban és galliumarzenidben neutronaktivációs analízissel. Kohászati Lapok **100,** 236 (1967)
MISKEI M.: Néhány nyomszennyező meghatározása nagytisztaságú alumíniumban neutronaktivációs analízissel. Kohászati Lapok **99,** 74 (1967)
SÁRDI A., TOMCSÁNYI A.: Fast neutron activation analysis of silicon in sputum. Analyst **92,** 529 (1967)
BUJDOSÓ E., TÓTH L.: Aktivációs analízis. Bibliográfia I. Nukl Dok. Szolgálat **3,** 81 (1961)
BUJDOSÓ E., MISKEI M., ORMOS GY.: Aktivációs analízis. Bibliográfia II. At. Tech. Tájékoztató **6,** No. 5, 87 (1963)
BUJDOSÓ E., MISKEI M., ORMOS GY.: Aktivációs analízis. Bibliográfia III. OAB Izotópalkalmazási Szakbizottság, Budapest 1966, 148 p.
NAGY L. GY., SZOKOLYI L.: Neutronaktiválásos vizsgálatok. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1966, 231 p.

II. Előadások

SZABÓ E., ÖRDÖGH M.: Aktivációs analízis Fizikus Vándorgyűlés, Eger, 1963
TATÁR J., BÉRESS M.: Neutron activation analysis of bauxites and coals with portable neutron-sources. Nukleáris Geofizikai Konferencia, Krakkó, 1962
ÖRDÖGH M., HEGEDÜS D., SZABÓ E.: Reaktortisztaságú uránoxidok szennyezéseinek neutronaktivációs analízise. Vegyészkonferencia, Pécs, 1964
JUVANCZNÉ UPOR V., ÖRDÖGH M.: Újabb eredmények a félvezető tisztaságú szilícium aktivációs elemzésében. Vegyészkonferencia, Pécs, 1964
CSAJKA M., ÖRDÖGH M., SALY I.: Nagytisztaságú Ni szennyezéseinek analízise. Vegyészkonferencia, Pécs, 1964
SZABÓ E., ELEK A., ÖRDÖGH M., UPOR E.: Kőzetek nyomelemeinek meghatározása neutronaktivációs módszerrel. Vegyészkonferencia, Pécs, 1964
KELEN E., ÖRDÖGH M.: Aktivierungsanalysen im Zentralforschungsinstitut für Physik in Budapest. Radiokémiai Konferencia, Liblice (Csehszlovákia), 1964
ÖRDÖGH M., SZABÓ E., HEGEDÜS D.: Determination of Impurities in Reactor Grade Uranium Oxide. Symposium on Radiochemical Methods of Analysis Salzburg, 1964
KELEN E., SÁRDI A., SZABÓ E., VORSATZ B.: Zur analytischen Anwendung des Na-1 Neutrongenerators. Akt. Anal. Koll. Rossendorf, 1965
JUVANCZNÉ UPOR V., ÖRDÖGH M., SZABÓ E.: Bestimmung der Verunreinigungen in Reinstsilizium durch. Zerstörungsfreie Neutronaktivierungsanalyse. Akt. Anal. Koll. Rossendorf, 1965
CSAJKA M., ÖRDÖGH M., SZABÓ E.: Bestimmung der Verunreinigungen in Reinstnickel. Akt. Anal. Koll. Rossendorf, 1965
ELEK A., ÖRDÖGH M., SZABÓ E., UPOR E.: Bestimmung von Nebenbestandteilen von Gesteinen durch Neutronenaktivierungsanalyse. Akt. Anal. Koll. Rossendorf, 1965
CSAJKA M., CSŐKE A., ÖRDÖGH M., PÉTER I.: Pneumatische Schnellbestrahlungsanlage zur Aktivierungsanalyse. Akt. Anal. Koll. Rossendorf, 1865
SZABÓ E., ELEK A., ÖRDÖGH M., UPOR E.: Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Gesteinen. Akt. Anal. Koll. Rossendorf, 1965
ERDEYNÉ SCHNEER A., SZABÓ E., CSADA I.-NÉ: Reaktorvíz vizsgálata. I. Magkémiai szimpozium, Debrecen, 1965
ÖRDÖGH M., CSAJKA M.: Neutronenaktivierungsanalyse von Verunreinigungen Kobalt und

Nickel in Uranverbindungen nuklearer Reinheit. Symposium „Analytische Chemie" Graz, 1965

KELEN E., VORSATZ B.: Spektralanalyse von Uranverbindungen Symposium „Analytische Chemie" Graz, 1965

VORSATZ B.: Nagytisztaságú réz szennyezőinek meghatározása aktivációs analízissel. Különleges rézötvözetek ankétja, Budapest, 1965

CSAJKA M.: Aktivációs analízis gyorsbesugárzó berendezéssel. Akt. Anal. Koll. Mátrafüred, 1965

ÖRDÖGH M.: Radiokémiai elválasztások az aktivációs analízisben. Akt. Anal. Koll. Mátrafüred, 1965

SZABÓ E.: Az aktivációs analitika helyzete és a hazai feladatok. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

NAGY L.: Ge és Si aktivációs elemzése. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

PAVLIK O.: Sb, Sn meghatározása vasalapú ötvözetekben. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

BUJDOSÓ E., MISKEI M., ORMOS GY.: Gallium és galliumarzenid aktiválásos analízise. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

BÉRES B.-NÉ: Mangánércek aktivációs vizsgálata. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

TATÁR J.: Kőzetek alumínium és szilícium tartalmának vizsgálata gamma-spektrométerrel. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

VERES Á.: Magfotoeffektus aktivációs analitikai alkalmazási lehetőségei. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

BARÁNSZKY J. I.: Komplex aktivációs analitikai laboratóriumok apparatura kérdései. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

PÁSZTOR E.: Gyorsító berendezések aktivációs analitikai célokra. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

SIKLÓS A.: Multiscaler rendszer kialakítása és alkalmazása, rövid felezési idejű izotópok vizsgálatánál. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

LOVÁSZ V.-NÉ: Co meghatározása biológiai anyagokban. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

CSADA I.-NÉ: Vizek aktivációs elemzése. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

QUITTNER P.: Mérési adatok gépi feldolgozása. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

VORSATZ B.: Neutrongenerátoros besugárzások. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

KELEN E.: Acélipari neutrongenerátoros elemzések. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

SÁRDI A.: W szennyezéseinek meghatározása aktivációs analízissel. Akt. Anal. Koll., Mátrafüred, 1965

SZABÓ E.: A radiokémiai analitika hazai helyzete és feladatai. MKE Radiokémiai Szakcsoport alakuló ülése, Budapest, 1966

ERDEYNÉ SCHNEER A., SZABÓ E., CSADA G. I.: Atomreaktor hűtővizében található fémionokról. Anal. Kém. Konf. Budapest, 1966

ÖRDÖGH M., JUVANCZNÉ UPOR V.: Uránvegyületek szennyezéseinek analízise besugárzás utáni papírkromatográfiával. Anal. Kém. Konf. Budapest, 1966

VORSATZ B., SZABÓ E., KELEN E.: Determination of Oxygen and Silicon in Steel by 14 MeV Neutron. Anal. Chem. Conf. Budapest, 1966

SZABÓ E., CSAJKA M., ELEK A., ÖRDÖGH M., QUITTNER P., SIMONITS A.: Néhány radioaktív elem gyors meghatározása reaktor csőpostával. Anal. Kém. Konf. Budapest, 1966

QUITTNER P., MONTVAI A.: Determination of Optimum Schedule and Sensitivity for Non-destructive Activation Analysis. Anal. Chem. Conf. Budapest, 1966

SZABÓ E.: Polozsenija i razvityie iszledovanye v oblasztyi aktivacionovo analyze v Vengrii. KGST Konf. Krakkó, 1966

MAJOR Á., QUITTNER P., SZABÓ E.: Hajminták neutronaktivációs vizsgálata. Szeged, Magyar Pathológusok Naggyűlése, Szeged, 1966

RAUSCH H., CSADA G.: ^{131}I szennyeződési vizsgálatok a VVR-Sz reaktornál levegőben és reaktorvízben. II. Symp. on Health Physics, Pécs, 1966.

RAUSCH H., CSADA G.: Determination of Trace Impurities in Silico-Chloroform and Silicon Tetrachloride by Activation Analysis. Radiochemical Conf. Pozsony, 1966

ÖRDÖGH M.: The Determination of the Effectiveness of Paper Chromatographic Uranium Separation. Radiochemical Conf. Pozsony, 1966

CSAJKA M.: The Determination of Impurities in Cathode Nickel. Radiochemical Conf., Pozsony, 1966

BOGÁNCS J., QUITTNER P., SZABÓ E.: Non-destructive Serial Analysis of Contaminants in Semiconductor Grad Silicon by Neutron Activation. Radiochemical Conf., Pozsony, 1966

ELEK A., SZABÓ E., SIMONITS A., QUITTNER P.: Determination of Sodium and Potassium in Tungsten by Neutron Activation Analysis. Radiochemical Conf., Pozsony, 1966

SZABON J.: Substoichiometric Activation Analysis of Gallium in Tungsten. Radiochemical Conf., Pozsony, 1966
VORSATZ B.: Rapid determination of Silicon by neutron generator activation. Radiochemical Conf., Pozsony, 1966
KELEN E.: Messung der Verteilung der Neutronenflusses bei einem Neutronengenerator. Radiochemical Conf., Pozsony, 1966
QUITTNER P., MONTVAI A.: Der Einfluss elektronischer Instabilitäten bei der Auflösung Komplexer Gamma-Spektren, Arbeitstagung Angewandte Radioaktivität, Leipzig, 1966
VORSATZ B.: Gyors automatikus elemzések neutrongenerátorral Arbeitstagung Angewandte Radioaktivität, Leipzig, 1966
SZABÓ E.: Nyomelemek meghatározásának módszerei. Az aktivációs analízis szerepe a tiszta anyagok elemzésében. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét) Budapest, 1966
QUITTNER P.: Híradástechnikai Si szennyezőinek meghatározása aktivációs analitikai módszerrel. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét) Budapest, 1966
ELEK A.: Volfrám nátrium-, kálium-, alumínium-, szilícium-, gallium- és réniumtartalmának meghatározása. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét), Budapest, 1966
CSAJKA M.: Híradástechnikai nikkel nyomszennyezéseinek meghatározása. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét), Budapest, 1966
ERDEYNÉ SCHNEER A.: Híradástechnikai vegyszerek elemzése. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét), Budapest, 1966
NAGY L. GY.: Félvezető germánium vizsgálata. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét), Budapest, 1966
BUJDOSÓ E.: Gallium-arzenid nyomelemeinek meghatározása. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét), Budapest, 1966
PAVLIK O.: Tiszta réz nyomelemeinek meghatározása. Híradástechnikai anyagok analízise aktivációs analitikai módszerrel (ankét), Budapest, 1966
CSAJKA M., V. KOLESZOV: Meteoritok aktivációs analitikai vizsgálata. Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 1967
SZABÓ E.: Neutronaktivációs elemzés és alkalmazása. Magyar Kémikusok Egyesülete, Pécs, 1967
ÖRDÖGH M., MIRISZLAI E.: Determination of sodium and potassium by neutron activation analysis for the investigation of the electrolyte-balance of the inner ear. Symp. on Activation Analysis in the Life Sciences, Amsterdam, 1967
BOGÁNCS J., QUITTNER P., SZABÓ E.: Non-destructive neutron activation analysis for routine tasting of impurities in semiconductor silicon. Symp. on Tast Method and Measurements of Semiconductor Devices, Budapest, 1967
QUITTNER P.: Koincidencia módszerek alkalmazása az aktivációs analitikai vizsgálatokban. Magyar Kémikusok Egyesülete Ankétja, 1967
SZABÓ E.: Radiokémiai elválasztások az aktivációs analízisben. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967
ÖRDÖGH M.: Biológiai anyagok vizsgálatával kapcsolatos kémiai elválasztási problémák. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967
CSAJKA M.: Izotópcsere alkalmazása az aktivációs analízisben. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967
ELEK A., BOGÁNCS J., CSŐKE A.: Egy új extraháló készülék ismertetése. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967
RAUSCH H., SALAMON A.: Szelén és tellur nyomszennyezők aktivációs analitikai meghatározása galliumban, arzénben, valamint GaAs-ban. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967
ERDEYNÉ SCHNEER A.: Papírkromatográfia felhasználása az aktivációs analízisben. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967
MISKEI M.: Ioncserés elválasztások az aktivációs analízisben. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967
ZÖLD E., KISS L.: Nyomelemek dúsítása aszkorbinsavas közegben. Rad. kém. elv. koll., Mátrafüred, 1967.
SZABÓ E., KELEN E., QUITTNER P., VORSATZ B.: Computer coupled neutron generator for automatic activation analysis. IUPAC, Prága, 1967
VORSATZ B., SZABÓ E., KELEN E.: Anwendung von Neutronengeneratoren zur industriellen Metallanalysen. Osztrák Kém. Egy. Nagygyűlés, Bécs, 1967.
SZABÓ E., QUITTNER P.: Anwendung elektronischer Rechenanlagen zur Aktivierungsanalyse. Osztrák Kém. Egy. Nagygyűlése, Bécs, 1967.

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Osztályvezetőség 1967. december 5-én tartott ülésén foglalkozott a Központi Kémiai Kutató Intézet problémáival és határozatot hozott, amelynek célja az Intézet végső kiépülésével kapcsolatos egyes nehézségek kiküszöbölése és a kívánt igényű belső fejlődés elősegítése. Ennek értelmében az OV az Igazgatósági Tanács, a Tudományos Tanács és az Intéző Bizottság helyébe lépő Igazgatósági és Tudományos Tanács szervezését, továbbá az egyes osztályokon, illetve szakterületeken Szakmai Tudományos Tanácsok létesítését határozta el, amely szerveknek fő feladatait is körvonalazta.

Megállapította az OV az 1968. évi külföldi tanácskozásokra az Osztály részéről kiküldetésre kerülők névsorát, valamint megegyezett azon külföldi tudósok személyében, akiket 1968-ban az Akadémia vendégeként magyarországi látogatásra, illetve előadás tartására meghívni kíván.

*

Az Osztály előadóülésén, 1967. november 29-én az Osztály vendége O. BASTIANSEN (University of Oslo) tartott előadást "Structure determination of free molecules by electron diffraction" címmel.

*

PUNGOR ERNŐ levelező tag az Osztály 1968. január 9-i előadóülésén tartotta meg *akadémiai székfoglaló előadását* „Oldatok koncentrációjának automatikus követése elektrokémiai módszerekkel, különös tekintettel a membránelektródokra és az oszcillometriás eljárásokra" címmel.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1967. november 21-i előadóülésén R. A. CHALMERS (University of Aberdeen) előadást tartott "Solvent extraction in systematic analytical chemistry" címmel.

*

A Fizikai-Kémiai Bizottság 1967. november 27-i ülésén megvitatta a kémiai alapkutatások koordinálásából a bizottságra háruló feladatokat. Az ülésen VARSÁNYI GYÖRGY, az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság elnöke, LENGYEL SÁNDOR, az Elektrokémiai Munkabizottság elnöke, PETRÓ GYÖRGY, a Katalízis és Kinetikai Munkabizottság titkára, valamint WOLFRAM ERVIN, a Kolloidkémiai Munkabizottság elnöke ismertette a Fizikai-Kémiai Bizottsághoz tartozó munkabizottságok 1967. évi tudományos, illetve tudományszervezői tevékenységét.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1967. november 27-én tartott előadóülésén az alábbi előadások hangzottak el:

SCHNEIDER GYULA és W. VINCZE IRÉN (JATE Szerves Kémiai Tanszék, Szeged): Alfa, gamma-diszubsztituált szteroidok térszerkezet vizsgálata,

KRAIS GÁBOR, SCHEIBER PÁL és NÁDOR KÁROLY (Az MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete, Gyógyszerkutatási Osztály, Budapest): Tropinéterek új szintézisei és sztereokémiája, I.,

SCHEIBER PÁL, KRAIS GÁBOR és NÁDOR KÁROLY: Tropinéterek új szintézisei és sztereokémiája, II.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1967. december 11-i ülésén MLINKÓ SÁNDOR a mátrafüredi Izotópankétról, SZÁVA JÓZSEF a budapesti Szénankétról, SZABÓ ELEK a mátrafüredi „Radiokémiai elválasztások" c. kollokviumról és BOGNÁR JÁNOS a miskolci „Kinetikus módszerek a kémiai analízisben" c. szimpóziumról tartott beszámolót. Az ülésen SZARVAS PÁL professzor ismertette a KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén folyó kutatásokat.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1967. november 29-én tartott ülésén SZABÓ ELEK beszámolt az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében folyó komplexkémiai vizsgálatokról.

*

A Flavonoid Munkabizottság 1967. december 5-i ülésén megvitatta a hazai flavonoid-kutatás helyzetét és annak ipari vonatkozásait. Az ülésen GÁBOR MIKLÓS értékelte a II. Magyar Bioflavonoid Szimpóziumot (Szeged, 1967. május 9—10), DUDUK VENDEL beszámolt a flavonoidoknak a takarmányozásban való felhasználási lehetőségéről.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság, 1967. december 5-i Dunaújvárosban tartott ülésén, BEKE BÉLA előterjesztése alapján megvitatta a munkabizottság 1968. évi feladatait. Az ülésen emellett az alábbi beszámolók hangzottak el:

SZMICSEK SÁNDOR: Flokulálószerek alkalmazása ülepítés és szűrés intenzifikálására,

HAUSZNER ERNŐ: A Dunai Vasműben előállított acélok felhasználhatósága a vegyipari gépesítésben.

A munkabizottság tagjai az ülés keretében megtekintették a Dunai Vasművet.

*

Az MKE Ásványolaj és Petrolkémiai Szakosztálya, valamint az *MTA Petrolkémiai Munkabizottsága* 1967. december 10-i közös előadóülésén PALLAI IVÁN (Az MTA Automatizálási Kutató Intézete) „Szénhidrogén bázisú szintézisgáz gyártása és az ammóniaszintézis számológépes optimális irányítása" címmel tartott előadást.

*

Az Elektrokémiai Munkabizottság 1967. december 8-i ülésén megvitatta a TFT megszüntetése következtében adódó új feladatait. Az ülésen GYARMATI ISTVÁN a BME Fizikai Kémiai Tanszékén folyó elektrokémiai kutatásokról, RÉDEY LÁSZLÓ a Drezdai Nemzetközi Tüzelőanyagelem Szimpóziumról, KISS LÁSZLÓ a CITCE Korróziós és Termodinamikai Kollokviumáról (Isztambul 1967. szeptember 11—16), valamint FEKETE PÁL az MKE Elektrokémiai Szakcsoportjának munkájáról tartott beszámolót. Meghívott vendégként V. I. KRAVCOV „Komplex vegyületek elektrokémiai viselkedése" címmel tartott előadást.

*

A Szervetlen Kémiai Technológiai Munkabizottság 1967. december 8-i ülésén a hazai kénsavipar fejlesztési lehetőségeit tárgyalta meg PREISICH MIKLÓS, BÁCS LÁSZLÓ és VARGA IMRE tanulmánya alapján.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1967. december 18-án meglátogatta az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetét és megvitatta az ott folyó anyagszerkezeti kutatásokkal (rezgési és rezgési-forgási spektrumok, radiospektroszkópia, röntgendiffrakciós és elektronmikroszkópos vizsgálatok, kvantumkémiai elméleti kutatások) kapcsolatos beszámolókat.

*

SCHAY GÉZA akadémikus, a SZUTA vendégeként, egyhetes látogatást tett Moszkvában 1967 novemberében és több akadémiai intézetet látogatott meg. A Szerves Kémiai Kutató Intézetben előadást tartott „Unimolekulás katalitikus átalakulások kinetikája" címmel. A szovjetunióbeli látogatáshoz csatlakozóan, SCHAY GÉZA akadémikus NAGY FERENC levelező taggal együtt, Varsóban és

Krakóban járt a magyar és a lengyel akadémia között fennálló csereegyezmény keretében. Varsóban az LTA Fizikai-Kémiai Intézetben tettek látogatást, ahol elsősorban a katalízissel kapcsolatos munkákat tanulmányozták, a Krakói Egyetemen SCHAY GÉZA felkérésre megismételte a Moszkvában tartott előadását.

*

TÜDŐS FERENC osztályvezető (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 októberében néhány hetet Japánban töltött a japán Electron Optics Laboratory Co. vendégeként, ahol a cég laboratóriumaiban folyó fejlesztési munkát tanulmányozta, különös tekintettel az NMR és ESR vizsgálatokra.

*

BALLA MÁRIA tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1966—67-ben hosszabb tanulmányi munkaúton volt a BTA Szerves Kémiai Intézetében (Szófia), ahol a szerves vegyületek konfigurációja, konformációja és optikai forgatóképessége közötti összefüggés kutatásával foglalkozott.

*

SIMONYI MIKLÓS tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 novemberében olaszországi tanulmányúton járt Rómában, ahol az Instituto Chimico Universita di Roma tanszékein a reakciócentrum térbeli árnyékoltsága és a kinetikai izotópeffektus értéke közötti kapcsolat kutatása terén folyó munkákkal ismerkedett.

*

BICZÓ GÉZA tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1967 október—novemberi egyhónapos olaszországi tanulmányútja során az Instituto di Fisica Teoretica, Universita di Napoli vendégeként az intézet munkájának megismerésével, valamint a szilárd testek sávszerkezetének meghatározására kidolgozott módszer felületi állapotok vizsgálatára való kiterjesztésével foglalkozott.

*

WELTNER MARGIT, a kémiai tud. kandidátusa, 1967. december 6-án védte meg „A szenek oxidációs (tárolási) folyamatainak derivatográfos vizsgálata" c. doktori értekezését, amelyet FÖLDVÁRI ALADÁRNÉ, LÁSZLÓ ANTAL és ZOMBORY LÁSZLÓ opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy az értekezés tudományos és energia-gazdálkodási szempontból időszerű és hogy WELTNER MARGIT a hazai szenek tárolása alkalmával fellépő oxidációs folyamatok mechanizmusát vizsgálva először állapította meg, hogy az oxidációs hatásra fellépő romlás kvázireverzibilis, redukció útján a kokszosodó képesség javítható vagy helyreállítható. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

SZÁSZ GYÖRGY egy. adjunktus (BOTE Gyógyszerészi Kémiai Tanszék) 1967. november 28-án védte meg „Alkaloidok és káliumtetrajodo-merkurát reakciója" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense BURGER KÁLMÁN és GYENES ISTVÁN volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy SZÁSZ GYÖRGY azon felismerése, miszerint a reagáló alkaloid és a Mayer-reagens arányától függően két különböző vegyület keletkezik, lehetővé teszi a reakció gyógyszeranalitikai alkalmazásának kibővítését. A Bizottság egyhangúlag javasolta a gyógyszerészi tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

NOVÁK LAJOS egy. adjunktus (BME Szerves Kémiai Tanszék) 1967. november 29-én védte meg „Vizsgálatok a benzo-kinolizinvázas vegyületek körében" c. kandidátusi értekezését, amelyet BITE PÁL és CLAUDER OTTÓ opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy NOVÁK LAJOS elsőként valósította meg alfa, béta-telítetlen keton részvételével az 1,4-dipoláris ciklo-addíciós folyamatot és termékként diazobenzokrizén származékot nyert. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KORBONITS DEZSŐ laboratóriumvezető (Chinoin) 1967. december 4-én védte meg a „Kotarnon vinil- és formil-csoportjának konkurráló reakciókészsége ammóniával és ammónia-származékokkal" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense GÁL GYÖRGY és VAJDA MIKLÓS volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy KORBONITS DEZSŐ a kotarnonnak, mint speciális konjugált rendszernek ammóniával és ammóniaszármazékokkal történő reakcióit vizsgálva elsőként jutott el egy új vegyülettípushoz a 2,2'-bi-izo-kinolil-vegyületekhez. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

RAPP TAMÁS osztályvezető (Nehézipari Minisztérium) 1967. december 4-én védte meg a „Folyékony szénhidrogének kémiai jellegének befolyása az olajláng sajátságaira" c. kandidátusi értekezését, amelyet NÉMET ANDRÁS és SZÁVA JÓZSEF opponált. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy RAPP TAMÁS úttörő munkát végzett a folyékony tüzelőanyagok kémiai tulajdonságai és az olajláng sajátságai közötti összefüggések felderítésével. A Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

PULAY GÁBOR osztályvezető (Tejgazdasági Kísérleti Intézet, Mosonmagyaróvár) 1967. december 5-én védte meg „A sajtok vajsavas puffadását elősegítő és gátló tényezők vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense GÖRÖG JENŐ és LÁSZTITY RADOMIR volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy az értekezés a sajtok vajsavas puffadását okozó klosztridiumok életműködését befolyásoló tényezőkről alkotott ismereteinket számos új tudományos eredménnyel bővítette és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SZABÓ ZOLTÁN LÁSZLÓ egy. adjunktus (ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) 1967. december 5-én védte meg „Színképelemzési vizsgálatok forgatott kohóalumínium mintákkal" c. kandidátusi értekezését, amelynek opponense MIKA JÓZSEF és KOCSIS ELEMÉR volt. A Bíráló Bizottság megállapította, hogy az értekezés szerzője az új forgóelektródos eljárással egyesítette a szikra és az ívgerjesztés előnyeit és egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SZEBELLÉDY LÁSZLÓNÉ osztályvezető (Vízgazdálkodási Tudományos Intézet) 1967. december 6-án védte meg a „Magyarország első vízadó rétegének minőségi térképei és ezek alapján a hasznosítás lehetőségei, vízminőségi szempontból" c. kandidátusi értekezését, amelyet ZOMBORY LÁSZLÓ és PAPP FERENC opponált. A Bizottság megállapította, hogy SZEBELLÉDY LÁSZLÓNÉ nagyszámú saját és irodalomban közölt vízelemzési adatokból a hazai felszín-alatti vízadó rétegről olyan országos térképet készített, amely prognosztikus célokra alkalmas, vízgazdálkodási és tudományos szempontból jelentős. A Bíráló Bizottság egyhangúlag javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

BESZÁMOLÓ

A SZUTA Elemorganikus Vegyületek Intézetében (INEOSZ) folyó gázelektron-diffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatok

HARGITTAI ISTVÁN

(A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma, Budapest)

1967. február 20-tól március 12-ig terjedő moszkvai tanulmányutam célkitűzései a következők voltak: 1. a $[(CH_3)_2N]_2SO$ molekula szerkezetének felderítése céljából gázelektron-diffrakciós felvételek készítése a Moszkvai Állami Lomonoszov Egyetem (MGU) Fizikai kémiai Tanszékének Gázelektrondiffrakciós Laboratóriumában; 2. az INEOSZ-ban folyó gázelektron-diffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatok tanulmányozása; 3. az EG-100A elektronográf tanulmányozása, tekintettel arra, hogy a laboratóriumunkban a közeljövőben kerül sor ilyen készülék felállítására. E beszámoló a 2. pontban foglaltakra terjed ki.

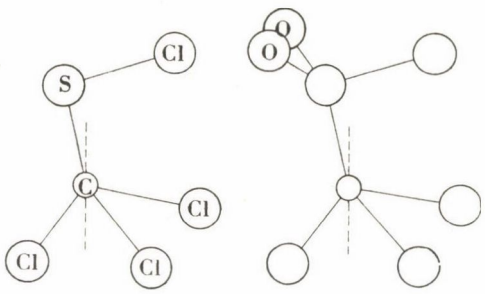
A gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatok a Szovjetunióban az 50-es években kezdődtek meg az MGU Fizikai kémiai Tanszékén. Kezdetben az ún. vizuális metodikát alkalmazták, azaz a szektor nélkül készített elektronogramok alapján az intenzitáseloszlást becslésszerűen határozták meg, majd a 60-as évek elejétől kezdve áttértek a szektor-mikrofotométeres módszerre. Az MGU-n folyó vizsgálatokról már korábban beszámoltam [1]. A legutóbbi néhány évben a világszerte tapasztalt hasonló jelenségnek megfelelően a Szovjetunióban a módszer rohamos elterjedésének lehetünk tanúi. Gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálattal foglalkozó csoportok működnek már az MGU-n kívül az INEOSZ-ban, a Kazanyi Szerves és fizikai kémiai Intézetben, a Magas hőmérsékletek Intézetében (Moszkva) és az Alkalmazott fizikai Intézetben (Moszkva). Hamarosan elkezdődnek ilyen kutatások Novoszibirszkben a SZUTA Szibériai Részlegének Szervetlen kémiai Intézetében és tervbe vették ilyen Laboratórium megszervezését a most létesülő Moszkva környéki új tudományos centrum, Csornogalovka Új Kémiai Problémák Intézetében is. A gázelektrondiffrakció fiatal tudományterületén a SZU-ban máris 9 kandidátus dolgozik, és a rendszeres aspiránsképzésben is állandóan 3—4 kutatót foglalkoztatnak. Évente ugyancsak 3—4 diplomázó vegyészhallgató ismerkedik meg a módszerrel az MGU-n. A szovjet kutatók igen aktív kapcsolatban állnak annak a néhány országnak a kutatóival, ahol már szintén csoportok dolgoznak ezen a területen. Érdekes megnyilvánulása volt ennek a kapcsolatnak az elmúlt év őszén L. O. BROCKWAY amerikai professzor moszkvai látogatása, aki ez alkalommal egész sor eredményről tájékoztatta L. V. VILKOVOT, az egyik vezető szovjet kutatót (MGU). Ezek az eredmények a PF_3, PF_5, HNF_2, N_2F_4, CH_3CH_3, CF_3CH_3, CH_3CHO, CH_3CN, CF_3CN, $CH_3C{\equiv}CH$, $CF_3C{\equiv}CH$ molekulák elektrondiffrakcióval felderített szerkezetére vonatkoznak [2].

Az INEOSZ-ban gázelektrondiffrakciós molekulaszerkezet-vizsgálatokkal az A. I. KITAJGORODSZKIJ professzor vezetése alatt álló Szerkezetkutató Laboratóriumban foglalkoznak. A Laboratórium egyébként a következő négy csoportból áll: 1. Diffrakciós módszerek (Röntgensugárdiffrakció és gázelektrondiffrakció, vez. JU. T. SZTRUCSKOV); 2. Mag-kvadrupol rezonancia (vez. G. K. SZJOMIN); 3. Mag-mágneses rezonancia (vez. E. I. FEGYIN); 4. Szerves kristályfizika (vez. A. I. KITAJGORODSZKIJ). A gázelektrondiffrakciós vizsgálatok 1960-ban indultak meg, ekkor került az INEOSZ-ba az ukrajnai Szumi város Elektronoptikai üzemében készült EG-100A elektronográf első kísérleti példánya. Ez volt a világ első olyan forgalomba került elektrondiffrakciós berendezése, amely közvetlenül alkalmas anyagok gőzei és gázok elektronszórásának tanulmányozására is. (Azóta megjelent az első gázelektrondiffraktográf is Svájcban.) Az EG-100A elektronográf legfontosabb jellemzőiről korábban már beszámoltam [3]. Az INEOSZ munkatársai azóta is aktívan részt vesznek a készülék fejlesztési munkájában [4, 5, 6].

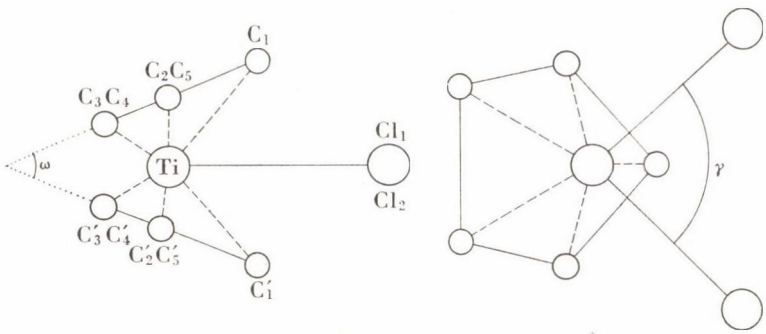
A szerkezetkutatás területén a Csoport korábban főleg konformációs problémák vizsgálatával foglalkozott, az utóbbi időben pedig elsősorban fémorganikus szendvics vegyületek geometriájának felderítésén dolgoznak.

A morfolin vizsgálata során megállapították [7], hogy a molekula téralkatának a „szék-forma" felel meg 110—112°-os vegyértékszögekkel.

A ciklohexán szerkezetét korábban már másutt is tanulmányozták a szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakciós módszerrel [8]. Az újabb vizsgálatokra a vegyértékszögek pontosabb meghatározása céljából került sor [9]. A kapott eredményeket a konformációs energia Kitajgorodszkij-féle számítási módszerével [10] kapottakkal hasonlították össze.



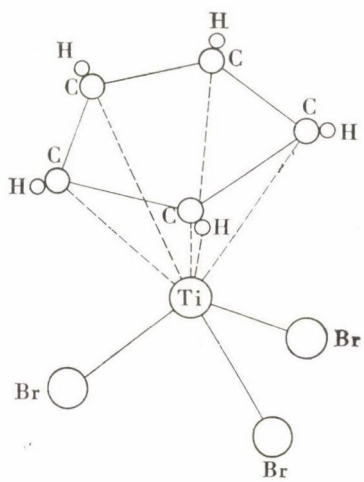
1. ábra.
A CCl_3SCl és a CCl_3SO_2Cl molekula felépítése



2. ábra
A $(C_5H_5)_2TiCl_2$ molekula felépítése

„oldalnézetben"
$\omega = 59°$

„felülnézetben"
$\gamma = 100 \pm 1°$



3. ábra
A $C_5H_5TiBr_3$ molekula felépítése

Ezzel csaknem egy időben, de függetlenül, másutt is elvégezték a ciklohexán gázelektrondiffrakciós vizsgálatát [11]. A két munka eredményeinek összehasonlítása nagyfokú megegyezést mutat (I. táblázat). Az elektrondiffrakciós vizsgálat eredményei alátámasztották az említett számítási módszer helyességét, és azt is megmutatták, hogy a ciklohexán geometriai paraméterei jól egyeznek a paraffinokéival.

A CCl_3SCl [12] és a CCl_3SO_2Sl [13] esetében meghatározták az atommagtávolságokat és a vegyértékszögeket. Érdekes, hogy a C—S kötés iránya néhány fokkal eltér a CCl_3 atomcsoport szimmetriatengelyének irányától (1. ábra). A szerzők szerint a S-atom és a CCl_3 atomcsoport egyik Cl-atomja között tapasztalt közeledés magyarázhatja részben e vegyületek nagy reakciókészségét.

Az utóbbi években széles körű vizsgálatok indultak meg a fémek ciklopentadienil komplexei szerkezetének felderítésére. Különösen a fématom és a π-elektronfelhővel rendelkező gyűrűk közötti kötés természetének megismerése fontos. A szerkezet felderítésére szilárd fázisban a röntgensugárdiffrakciós módszerét, gőzfázisban pedig az elektrondiffrakciós és a mikrohullámú spektroszkópiát alkalmazzák.

I. táblázat

	Alekszejev és Kitajgorodszkij [9]	Davis és Hassel [11]
r (C—C), Å	1,53 ± 0,01	1,528 ± 0,002
r (C—H), Å	1,09 ± 0,02	1,100 ± 0,005
∢ C C C	111,5 ± 1,5°	111,55 ± 0,25°
∢ C C H	107 ± 2°	108,5 ± 0,5°

II. táblázat

Képlet	r (Me—C), Å	Év	Hivatkozás
$(C_5H_5)_2Be$*	1,915 ± 0,005 2,320 ± 0,010	1964	[17]
$(C_5H_5)_2Fe$	2,03 ± 0,02** 2,07 ± 0,01 2,058 ± 0,005	1955 1961 1966	[18] [19] [20]
$(C_5H_5)_2Ni$	2,19 ± 0,01	1966	[16]
$(C_5H_5)_2Pb$	2,778 ± 0,016	1967	[22]
$(C_5H_5)_2Sn$	2,706 ± 0,024	1967	[22]
C_5H_5In	2,621 ± 0,005	1964	[21]
$(C_6H_6)_2Cr$	2,150 ± 0,002	1965	[24]
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	2,38 ± 0,01	1966	[14]
$(C_5H_5)Ti\ Br_3$	2,28 ± 0,01	1966	[15]

* A Be-atom az ötös szimmetriatengely mentén két alternatív helyzetet foglalhat el.

** Vizuális módszerrel.

Az INEOSZ-ban eddig három átmeneti fém π-komplexének szerkezetét határozták meg, ezek a $(C_5H_5)_2TiCl_2$ [14], $C_5H_5TiBr_3$ [15] és $(C_5H_5)_2Ni$ [16]. A $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ún. „prizmás szendvics" felépítésű (2. ábra), a $C_5H_5TiBr_3$ molekula pedig ún. „zongora-szék" téralkatú (3. ábra). A nikkelocén esetében azt is megállapították, hogy a H-atomok kitérnek a ciklopentadienil gyűrű síkjából a Ni-atom irányába.

Újszerűségük és szerkezeti kémiai érdekességük miatt a II. táblázatban összefoglaljuk az Me—C távolságokat azon fém-ciklopentadienil vegyületek (valamint a $(C_6H_6)_2Cr$) esetében, amelyek molekulaszerkezetét eddig gázelektrondiffrakcióval felderítették.

IRODALOM

1. Hargittai I.: MTA Kémiai Oszt. Közl. **25,** 312 (1966)
2. L. V. Vilkov közlése, L. O. Brockway publikálatlan adatai
3. Hargittai I.: Kémiai Közlemények **27,** 367 (1967)
4. *Левкин, Н. П., Алексеев, Н. В.:* Ж. структ. химии **4,** 328 (1963)
5. *Кушнир, Ю. М., Алексеев, Н. В., Левкин, Н. П.:* Приборы и техника эксперимента № 1, 3 (1967)
6. *Левкин, Н. П., Кушнир, Ю. М., Барздайн, П. П., Алексеев, Н. В.:* Приборы и техника эксперимента, közlés alatt
7. *Алексеев, Н. В.:* Ж. структ. химии **5,** 908 (1964)
8. Atkinson, V., Hassel, O.: Acta Chem. Scand. **13,** 1737 (1959). A még korábbi vizsgálatoknál a pontatlanabb vizuális módszert alkalmazták
9. *Алексеев, Н. В., Китайгородский, А. И.:* Ж. структ. химии **4,** 163 (1963)
10. Kitaigorodskii, A. I.: Tetrahedron **9,** 183 (1960);
    Китайгородский, А. И.: Докл. АН СССР **124,** 1267 (1959)
11. Davis, M., Hassel, O.: Acta Chem. Scand. **17,** 1181 (1963)
12. *Алексеев, Н. В., Величко, Ф. К.:* Ж. структ. химии **8,** 8 (1967)
13. *Алексеев, Н. В.:* Ж. структ. химии **8,** 532 (1967)
14. *Ронова, И. А., Алексеев, Н. В.:* Ж. структ. химии **7,** 103 (1966)
15. Ronova, I. A., Alekszejev, N. V.: Seventh International Congress of Crystallography, Moszkva, 1966.
16. *Ронова, И. А., Алексеев, Н. В.:* Ж. структ. химии **7,** 886 (1966)
17. Almenningen, A., Bastiansen, O., Haaland, A.: J. Chem. Phys. **40,** 3434 (1964)
18. Seibold, E. D., Sutton, L. E.: J. Chem. Phys. **23,** 1967 (1955)
19. *Акишин, П. А., Рамбиди, Н. Г., Бредихина, Т. Н.:* Ж. структ. химии, **2,** 476 (1961)
20. Bohn, R. K., Haaland, A.: J. Organometal. Chem. **5,** 470 (1966).
21. Shuzo Shibata, Bartell, L. S., Gavin, R. M. Jr.: J. Chem. Phys. **41,** 717 (1964)
22. Almenningen, A., Haaland, A., Motzfeldt, T.: J. Organometall. Chem. **7,** 97 (1967)
23. Haaland, A.: Acta Chem. Scand. **19,** 41 (1965)

KÖNYVBÍRÁLATOK

KOLLÁR GYÖRGY és KISS JÚLIA: *Általános és szervetlen preparatív kémiai gyakorlatok.*

Tankönyvkiadó, Budapest, 1967. 416 old. 51 táblázat, 111 ábra. Ára 48 Ft.

A szerzők kéziratukat a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnök Karán szerzett több mint 10 éves oktatói tapasztalataik alapján állították össze. Könyvüket elsősorban ezen egyetem vegyészmérnök hallgatói számára készítették, megítélésem szerint azonban ezen túlmenően az egész magyar kémiai szakirodalomban hiányt pótló munka. Nem csupán a kezdő vegyészhallgatók tudják eredményesen használni, hanem mindazok, akik az alapvető kémiai laboratóriumi technika egyes kérdéseiben kívánnak részletesebben tájékozódni. A könyv az alábbi öt fejezetre tagolva tárgyalja az általános és szervetlen preparatív kémia gyakorlatok anyagát;

1. Laboratóriumi munkavédelem. 2. Laboratóriumi felszerelés. 3. Laboratóriumi alapműveletek. 4. Egyszerű laboratóriumi mérések. 5. Preparatív feladatok.

Az öt fő fejezeten kívül jól egészíti ki a könyvet a 16 táblázatból álló függelék, valamint a preparátumok jegyzéke, irodalomjegyzék és tárgymutató.

Az első fejezet az alapvető laboratóriumi rendszabályokkal foglalkozik. Ezen túlmenően kitér mintegy ötven legfontosabb mérgező anyag ismertetésére és az azok elleni védekezés módszereire. Ezekre az ismeretekre igen nagy szükségük van a laboratóriumban dolgozó kezdő hallgatóknak, de hasznos összeállítás a többéves gyakorlattal rendelkező szakemberek számára is. Az itt közölt táblázatok részben pótolják a magyar nyelvű vegyészeti zsebkönyvek és praktikumok ilyen irányú hiányosságát. Megjegyzem azonban, hogy nagymértékben fokozta volna a könyv használhatóságát, ha a szerzők ebben, valamint a többi fejezetben közölt igen hasznos és értékes táblázatokról a könyv végén összefoglaló jegyzéket is közöltek volna.

A második fejezetben a laboratóriumi felszereléseket ismertetik. Külön foglalkoznak a laboratóriumi edényekkel, laboratóriumi segédeszközökkel és vegyszerekkel. Nem csupán a felszerelési tárgyak ismertetésére szorítkoznak, hanem leírják helyes használati módjukat, valamint felhívják a figyelmet a sajnos ismételten előforduló helytelen használati módokra, és ismertetik azok hátrányos következményeit is.

A harmadik fejezet — azon túlmenően, hogy az alapvető laboratóriumi műveletekkel ismerteti meg az olvasót — számos kémiai alapfogalmat, törvényt és összefüggést tárgyal. Megemlítem például, hogy az „Oldatkészítés" részben nem csupán az oldatkészítés és oldás műveleteivel foglalkozik, hanem kitér a víz oldó szerepének magyarázatára, sőt rövid összefoglalást nyújt arról, hogy a legfontosabb szervetlen kémiai anyagok milyen oldószerekben és miért oldódnak fel. Így tehát ez a könyv igen alkalmas arra, hogy a gyakorlatok kapcsán a kezdő hallgatóknak bemutassa az elméleti oktatásban tanultak közvetlen felhasználását és alkalmazását. Éppen ez a fejezet az, amelyik a könyv olvasókörét lényegesen kibővíti. Ajánlhatom laboratóriumokban és kutatóintézetekben dolgozó vegyészkollégáimnak, hogy ezt a könyvet adják a munkájukban segítséget nyújtó technikusok és szakmunkások kezébe. Ezen a fejezeten keresztül sok olyan, a laboratóriumi munka szempontjából fontos kémiai alapismeretet tudnak egyszerű módon elsajátítani, amelyeket egyéb kézikönyvekből csak sok, terjedelmes és a lényeget nem érintő elméleti összefüggés áttanulmányozása révén tudnának megszerezni.

A könyv első, mintegy 173 oldal terjedelmű három fejezete minden körülmények között hézagpótló a magyar kémiai szakirodalomban. Ilyen részletességgel és alapossággal magyar nyelvű kémiai könyv nem tárgyal egyetemi színvonalon alapvető laboratóriumi ismereteket.

A könyv második részében, az egyszerű laboratóriumi mérésekkel, valamint a preparatív feladatokkal foglalkozó fejezetekben viszont már olyan tárgyköröket foglalnak össze a szerzők, amelyek egyéb magyar nyelvű tankönyvben is megtalálhatók. Így az egyszerű laboratóriumi mérések fejezetben közölt legtöbb mérés megtalálható az ERDEY-GRÚZ—PROSZT: Fizikai-kémiai praktikum c. könyvben, illetve a preparatív munka részleteinek leírására is nem régen jelent meg — ugyancsak a Tankönyvkiadó kiadásában — LENGYEL BÉLA és CSÁKVÁRI BÉLA munkája. Ennek ellenére úgy gondolom, hogy kár lett volna ezeket a fejezeteket kirekeszteni a jelen tankönyvből. Az egyszerű laboratóriumi méréseket ugyanis úgy foglalták össze, hogy azok elvégzése a kezdő vegyészmérnök hallgatók számára nem tételez fel komoly elméleti, elsősorban fizikai és fizikai-kémiai alapismereteket. Az egyetemek zsúfolt laboratóriumi programja mindenképp szükségessé teszi, hogy számos olyan laboratóriumi mérés, amelyet a régebbi időben csak a fizikai-kémia alaptörvényeinek megismerése után végeztek el a hallgatók, már az első tanévben sorra kerüljön. Éppen ezért szükséges, hogy viszonylag kevésbé magas szintű alapokból kiindulva e mérések elvégzéséhez is nyújtsunk kellő segítséget, illetőleg tájékozódást hallgatóinknak.

Nagyon jól sikerült csoportosításban tárgyalja a könyv a preparatív feladatokat. A beosztás jó simul a korszerű szervetlen kémiai csoportosításhoz, ezáltal szorosan kapcsolható a hallgatók elméleti szervetlen kémiai képzéséhez. Helyes és szükséges az egyes készítmények részletes leírása. Igen szerencsésen előbb megadják röviden a preparátum készítésének elvi alapjait, majd részletes receptet közölnek és ismertetik az illető vegyület legfontosabb fizikai és kémiai sajátságait.

Külön ki kell emelni a könyv úgyszólván kifogástalan kiállítását. Nem csupán az ízléses borító és jó minőségű papír teszi tetszetőssé a könyvet, igen ügyes modern tipográfiája, és úgyszólván sajtóhiba-mentesen sikerült kiadni a művet. Ez természetesen a szerzők lelkiismeretességén kívül a Tankönyvkiadó Vállalat munkáját és pontosságát is bizonyítja.

Megragadom azonban az alkalmat arra, hogy e könyvvel kapcsolatban ismét rámutassak egy nagyon fájó pontra. A könyv kéziratát a szerzők már 1964-ben elkészítették. Legjobb tudomásom szerint a lektorok bírálatukat 1965 első negyedében eljuttatták a Tankönyvkiadóhoz. Ennek ellenére — a kolofon adatai szerint — a könyv csak 1966 januárjában érkezett a nyomdába. Még ijesztőbb ha azt nézzük, hogy a munka csak 1967 májusában jelent meg. Azon túlmenően, hogy ilyen hosszas megjelenés a kiadott munka elévülését eredményezheti, gazdasági szempontból is megengedhetetlen, hogy egy nyomda alig 37 ív terjedelmű könyv előállításával közel 15 hónap időt töltsön.

BODOR ENDRE

GIULIO NATTA és ITALO PASQUON: *Principi della Chimica Industriale.* (A kémiai technológia alapelvei)

Tamburini, Milano. 1966. 1. kötet.

A Nobel-díjas G. NATTA és I. PASQUON e 4 kötetesre tervezett munkája elsősorban oktatási célra készült, hogy az egyetemi hallgatóknak, diplomásoknak és ipari szakembereknek megadja a vegyipari folyamatok „megértéséhez" szükséges elemi ismereteket. Az eddig megjelent I. kötetre azonban máris felhívjuk a figyelmet azért, mert a tervezett munka már felépítésében is jórészt eltér a hagyományostól s mert éppúgy szakít az immár idejétmúlt, leíró kémiai techonlógiai tradícióval, mint az újabb magyar vagy szovjet kémiai technológiai iskola. A legtöbb kémiai technológia, mint ismeretes, a főbb vegyipari termékek (pl. savak, lúgok, szénhidrogének stb.) alapján tagozódik és ezt a sorrendet követve többé-kevésbé részletesen leírja a legkülönbözőbb gyártási módszereket, rendszerint a technikai fejlődés időrendjében. A szerzők ezzel szemben nem annyira tájékoztató jellegű, mint inkább gondolkodásformáló anyagot kívánnak közölni, ezért főképpen azokat az alapvető kémiai technológiai fogalmakat és módszereket magyarázzák meg, amelyek segítségével az újabb technológiai irányzatot, vagyis a maximális kihozatal elérését minimális előállítási költséggel, fejtik ki a tankönyvben.

A szerzők szem előtt tartva a technika gyors fejlődését — amikor minden szakember a saját gyakorlatában is találkozik új eljárások alkalmazásával vagy kifejlesztésével — a kritikai érzék fejlesztésére törekednek. Ezért olyan alapismereteket akarnak nyújtani, amelyek segítségével előre meg lehet állapítani, hogy egy új vegyi eljárást pl. milyen változók milyen mértékben befolyásolnak. Az előre való becslés pontossága különösen a modern tömeg-

termelésnél fontos, ahol a hozam vagy a termékek tisztaságának minimális csökkenése is már a gazdaságosság rovására megy.

Az első két kötet a 4 kötetes mű tartalomjegyzéke szerint azokat a termodinamikai és reakciókinetikai ismereteket kívánja összefoglalni, amelyek olyan munkakörülmények (hőmérséklet, nyomás, térsebesség, reaktortípus stb.) megállapítására szolgálnak, amelyeket a vegyipari reakciók megvalósításánál vagy azok eredményeinek értékelésénél használnak (pl. kihozatal, a termékek tisztasága, polimereknél a mólsúly eloszlás stb.). A második kötet ezenkívül még a katalízissel, a katalizátorokkal és az ipari reaktorokkal is fog majd foglalkozni. A szerzők ezt a tárgyat is inkább ipari, mint elméleti szempontból közelítik meg. Pl. részletesebben tárgyalják majd az egyes katalizátorok alkalmazhatósági területeit, mint a katalízis különböző elméleteit.

A tervek szerint a harmadik kötet összefoglalóan tárgyalja majd a fizikai egyensúlyokat és ezt követően megvitatja az anyagkeverékek szétválasztására vagy tisztítására szolgáló különböző ipari módszereket. Ennek elsősorban az a célja, hogy számos példa alapján megmutassa, mik azok a szükséges elemek, amelyek segítségével, megfelelő módon ki lehet választani a legelőnyösebb módszert pl. egy folyadékkeverék frakcionálására, vagy egy szintézisgáz, egy oldat, ill. adott reakciótermékek tisztítására. A negyedik kötet az előzőkben közölt ismereteket kívánja hasznosítani, mind az alapanyagok megválasztására, mind a biztonsági és gazdaságossági irányelvekre vonatkozóan, ezért jellemző példákkal világítja meg azokat a szempontokat, amelyeket egy vegyipari folyamat egészének megindításánál vagy megvalósításánál kell követni.

A mű már megjelent első kötete, amely „a Termodinamika alkalmazása a nehézvegyipar reakcióira" alcímet viseli, legjelentősebb vonása az, amit tudomásunk szerint először a magyar kémiai technológiai iskola hangsúlyozott és bizonyított: az, hogy bár a szerzők a fizikai kémiai törvényszerűségekből kiindulva igyekeznek magyarázni a vegyipari folyamatokat, rámutatnak ennek a módszernek a korlátaira és alkalmazhatóságának határaira, nem hallgatva el a számos esetet, amelyben kizárólag a kísérleti eredményeké a döntő szó. Így pl. a 159. oldalon azt olvassuk, hogy „A nem ideális folyékony oldatok fizikai vagy termodinamikai mennyiségeinek számítását nem lehet általában elvégezni, még közelítő módon sem úgy, hogy egyedül a tiszta állapotú rendszer komponensei tulajdonságainak ismeretéből induljunk ki. Az ilyen mennyiségek értékelésére tehát nem rendelkezünk olyan általános módszerekkel, mint amilyeneket a gázkeverékek esetében vitattunk meg, hanem esetről-esetre magára az oldatra vonatkozó kísérleti adatokat kell felhasználni."

Ezért a könyvnek, amelyet gazdag ábragyűjtemény és bibliográfia egészít ki, igen jó hasznát veheti minden vegyész vagy mérnök, aki nemcsak az elvi, hanem a technológiai vegyipari eljárásokkal és folyamatokkal is foglalkozik.

KLIMENT GYÖRGYNÉ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1968. I. 17. — Terjedelem: 11,50 (A/5) ív, 73 ábra

68.64951 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

80 лет Корах Мору *(Полинский, К.;* 199

Доклады

Лемперт-Шретер, М.: Исследования в области 1,5-дикетонов 207
Имре, Л.: Адсорбция сильно разбавленных смесей ионов на поверхности платины 217
Хорняк, Дь., Долешал, Г., Нитраи, Й. и *Лемперт, К.:* Некоторые данные по химии конденсированных производных 1,2,4-триазина 245
Лазарь, Я., Мод, Л. и *Винклер, Э.:* Более тщательное изучение протекания реакции Миллона 257

Рефераты

Корах, М. и *Хашко, Л.:* «Граф-теоретическое» представление процессов химической технологии 263
Фёльдиак, Г.: Препаративная радиационная химия углеводородов 291
Сабо, Э.: Отечественное положение и развитие области активационного анализа .. 307

Новости Отделения 319

Отчеты

Харгитаи, И.: Отчет о посещении Института Элементоорганических Соединений АН СССР 323

Рецензии к Книгам

Бодор, Э.: Рецензия к книге Коллар, Дь. и Киш, Ю. «Практикум по общей и неорганической химии» 327
Климентне, Дь.: Рецензия к книге Натта, Г. и Пасквон, И. «Основы химической технологии» 328

CONTENTS

Greetings to Prof. M. Korach on his 80th birthday (by *K. Polinszky)* 199

Lectures

Lempert-Sréter, M.: Investigations in the field of 1,5-diketones..... 207
Imre, L.: Adsorption of highly diluted ion mixtures by platinum surfaces 217
Hornyák, Gy., Doleschall, G., Nyitrai, J. and *Lempert, K.:* Contributions to the chemistry of the condensed derivatives of 1,2,4-triazine 245
Lázár, J., Mód, L. and *Vinkler, E.:* Investigation in detail of the course of the Millon reaction..... 257

Reviews

Korach, M. and *Haskó, L.:* Presentation of chemical technological processes on the basis of the graph theory 263
Földiák, G.: Preparative radiation chemistry of hydrocarbons..... 291
Szabó, E.: Present state and development of activation analysis in Hungary 307
News of the Department of Chemical Sciences 319

Reports

Hargittai, I.: Report on my visit in the Elemento-organic Institute of the Academy of Sciences of USSR 323

Book reviews

Bodor, E.: Review of the „Textbook for General and Inorganic Chemistry" by Gy. Kollár and J. Kiss 327
Kliment, Gy., Mrs.: Review of Volume 1 of the book „Principles of Chemical Technology" by G. Natta and I. Pasquon 328

25,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Korach Mór 80 éves *(Polinszky Károly)* 199

Előadások

Lempert-Sréter Magda: Vizsgálatok az 1,5-diketonok körében 207

Imre Lajos: Nagy hígítású ionkeverékek adszorpciója platinafelületen 217

Hornyák Gyula, Doleschall Gábor, Nyitrai József és *Lempert Károly:* Adatok az 1,2,4-triazin kondenzált származékainak kémiájához 245

Lázár János, Mód László és *Vinkler Elemér:* A Millon-reakció lefolyásának közelebbi vizsgálata 257

Összefoglaló értekezések

Korach Mór és *Haskó Lajos:* Kémiai technológiai folyamatok gráf-elméleti leképezése 263

Földiák Gábor: Szénhidrogének preparatív sugárhatáskémiája 291

Szabó Elek: Az aktivációs analízis hazai helyzete és fejlesztése 307

Az Osztály hírei 319

Beszámoló

Hargittai István: Beszámoló a Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Elemorganikus Intézetében tett látogatásról 323

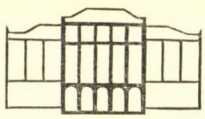
Könyvbírálatok

Bodor Endre: Bírálat Kollár György és Kiss Júlia „Általános és szervetlen kémiai praktikum" c. könyvéről 327

Kliment Györgyné: Bírálat G. Natta és I. Pasquon „A kémiai technológia alapelvei" c. könyvének I. kötetéről 328

Megjelent 1968. május 13-án

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

29 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1968

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

29. KÖTET 4. SZÁM

Szerkeszti
LENGYEL BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BOGNÁR REZSŐ, BRUCKNER GYŐZŐ, CSŰRÖS ZOLTÁN, ERDEY LÁSZLÓ, ERDEY-GRÚZ TIBOR, FÖLDI ZOLTÁN, FREUND MIHÁLY, GERECS ÁRPÁD, HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, KISS ÁRPÁD, KORACH MÓR, MÁRTA FERENC, NAGY FERENC, POLINSZKY KÁROLY, PROSZT JÁNOS, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, TÉTÉNYI PÁL, VARGHA LÁSZLÓ és VAS KÁROLY

Technikai szerkesztők
FINÁLY ISTVÁN és CSÁKVÁRI BÉLA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és Bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, tanulmányúti beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 26. kötet 461—462. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII. Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A kiadó a szerzőnek díjtalanul küld ötven különlenyomatot.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként belföldi címre 40 forint, külföldi címre 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V. Alkotmány u. 21. Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 05-915-111-46), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I. Fő utca 32. — Magyar Nemzeti Bank egyszámlaszám: 43-790-057-181) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 331—341

A LIGANDUMTÉR ÁLLAPOTBÓL KIINDULÓ LUMINESZCENCIA VIZSGÁLATA

ADATOK A BELSŐ KONVERZIÓ MECHANIZMUSÁNAK ISMERETÉHEZ*

G. SARTORI, C. FURLANI és C. CERVONE

(Egyetemi Kémiai Intézet, Róma)

Érkezett 1967. július 11-én

Komplex molekulák gerjesztett elektron állapotainak relaxációja, vagyis az abszorpció révén felvett elektrongerjesztési energia elvesztésének mechanizmusa rendszerint nem követhető nyomon. Valószínű, különösen kondenzált állapotban, hogy az energiaveszteséget a rezgési dezaktiválás, az intermolekuláris ütközés és a belső konverzió keveréke együttesen hozza létre, amely a sokdimenziós potenciálfelületek kereszteződése következtében sugárzásmentesen („intersystem crossing") egészen az alapállapothoz vezethet vissza. Minthogy e hatások következtében a molekula az egymást követő különféle energiaállapotok kvázi-folytonos során halad át, a sugárzásos energiaveszteség — ha egyáltalán előfordul — rendszerint nem felel meg a rezonancia feltételeknek, mely éppen ezért kevéssé szelektív és aligha alkalmas a szerkezet felderítésére.

Különleges eset áll azonban elő, ha a lépcsőzetes energiasorban gerjesztett állapot is előfordul. Ez ugyanis csapdaként működhet, amikor kicsi a valószínűsége annak, hogy intersystem crossing révén a gerjesztési energia alacsonyabb szintre csökkenjen, vagy ütközések révén megszűnjön. Az ilyen rendszereknek aránylag hosszú az átlagos élettartama. Átmenetifém komplexekben gyakran az alapállapottól különböző spinmultiplicitású gerjesztett állapotok működnek ilyen csapdaként, különösen alacsony hőfokon (amikor csökken az ütközések által bekövetkező energiaveszteség lehetősége) és akkor, ha a csapdaállapot potenciálfelületei nem keresztezik nagyon hatékonyan az alapállapot vagy az alacsonyabb szintű állapotok potenciálfelületeit.

A gerjesztett csapda állapotban a molekula sorsa kétféleképpen alakulhat (eltekintve a rezgés és ütközés okozta dezaktiválástól, ami lehetséges ugyan, bár kevésbé valószínű, mint más esetekben):

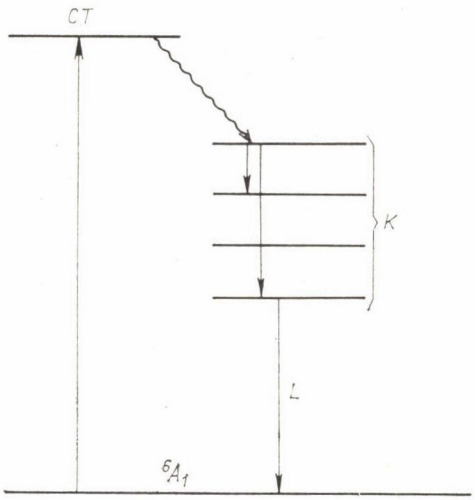
1. sugárzásos energia degradációval, spektrálisan szelektív, rendszerint rezonancia vagy kvázi-rezonancia, spintiltott fényemisszióval veszíti el energiáját vagy

2. a csapdaállapotban tárolt gerjesztési energia fotokémiai reakció céljára használódik fel.

* Prof. G. SARTORInak, az MTA vendégének Budapesten 1967. június 7-én elhangzott angol nyelvű előadása nyomán készült magyar fordítás.

Jelenlegi ismereteink még meglehetősen hiányosak a tekintetben, mikor és miért következik be az 1., ill. 2. eset, és csak feltevésekre támaszkodhatunk. Ilyen esetekben azonban mind a fényemissziónak, mind a fotokémiai elbomlásnak közös előzménye van, éspedig egy belső konverziós folyamat, amelynek révén a csapdaállapot létezési valószínűsége megnő. Ezért e helyen a lumineszcenciát mint az átmenetifém komplexek fotokémiai reakciójának alternatív folyamatát fogjuk tárgyalni.

Két jellegzetes esettel kívánunk részletesen foglalkozni a csapdaként működő energiaállapotok növekvő komplexitásának sorrendjében, éspedig az Mn^{2+} (d^5, nagyspinű) és a Cr^{3+} (d^3) komplexek lumineszcenciájával.



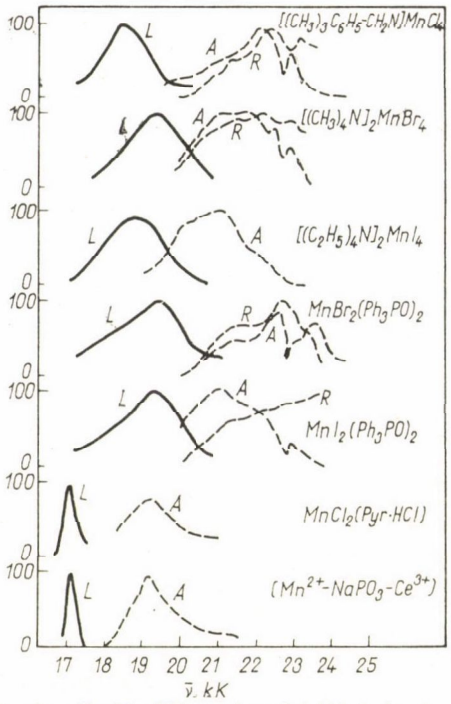
1. ábra. Mn^{2+} komplexek lumineszcenciájának mechanizmusa *CT:* töltésátvitel; *K:* kvartettek, *L:* lumineszcencia

A mangán(II) komplexnek spinmultiplicitása csak alapállapotban 6 [1] mind oktaéderes, mind négyzetes szimmetria esetén. Minden más energiaállapotban — beleértve a kisebb ligandtér energiával, de nagyobb elektrontaszítással rendelkező állapotokat — spinkvartetek vagy dubletek fordulnak elő.

A Mn^{2+}-komplexek spektruma tehát — abszorpcióban, emisszióban egyaránt — csak spin-tiltott átmenetekből áll. Lényeges körülmény, hogy a csapdaállapotok (ebben az esetben a gerjesztett kvartetek hasadási termékei) meglehetősen izoláltak.

A lumineszcencia ennélfogva a következő, meglehetősen egyszerű úton megy végbe: Az abszorpció CT (töltésátviteli) mechanizmussal történik (a ligandumtér átmenetek kevésbé intenzívek és így nem elég hatékonyak arra, hogy a magasabb szinteket energiával töltsék fel). A felvett energia pedig vagy

újból emittálódik (szóródik) a CT állapotból, vagy belső konverzió (ill. intersystem crossing) folytán a kvartet-szintű rendszerbe lép át. Néha előfordul, hogy a legalacsonyabb kvartetben raktározódik, ahonnan lassan emittálódik foszforeszcia révén. Sok foszforeszkáló anyagban a csapdahelyeket csupán megfelelő körülmények között lévő Mn^{2+}-ionok képezik, de találhatunk valódi, átmenetifém kromofórból álló molekula emittereket is.



2. ábra. Mn^{2+} komplexek reflexiós (R), gerjesztési (A) és lumineszcencia (L) színképe

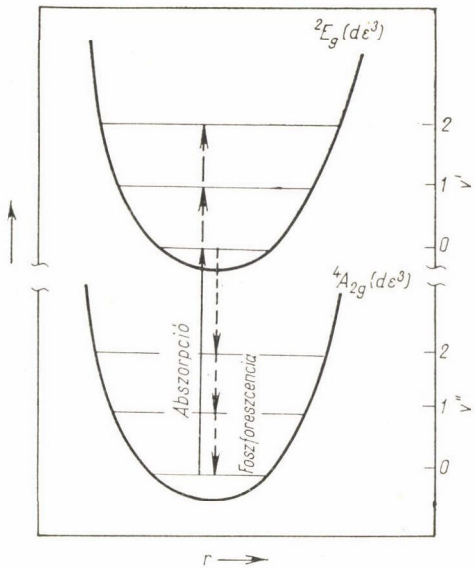
Az emittáló kvartetszint optikai pumpálásának hatásossága — ha ennek és a töltésátviteli szintnek az átmeneti valószínűsége egyenlő — a két (a CT és a ligandumtér kvartet) szint közötti távolságtól, továbbá a két szint közötti belső konverzió hozamától függ.

Az utóbbiról nem sokat tudunk és keveset tudunk biztonsággal megjósolni. A lumineszcenciára vonatkozó adatokat tehát csak bizonyos óvatossággal használhatjuk fel kísérleti bizonyítékként.

A Mn(II)-komplexek lumineszcencia színképe a 2. ábrán látható [2].

Kísérletileg megállapítható, hogy a $(MnX_4)^{2-}$-komplexek foszforeszcenciájának intenzitása a Cl < Br < I sorrendben nő (ugyanez a helyzet a $MnX_2(C_6H_5)_2PO_2$ komplexek esetében). Ezt annak jeleként foghatjuk fel, hogy a jódtartalmú komplexek belső konverziója sokkal intenzívebb, *a)* kisebb a jód optikai elektronegativitása, és így töltésátviteli frekvenciája és kisebb a tá-

volság a kvartetektől, és *b)* nagyobb a jódban a spin-pálya kapcsolás, ezért kevésbé éles a töltésátviteli és a csapdaállapotok között a spin multiplicitás különbsége), bár a jódról megállapították, hogy más foszforokban kioltja a foszforeszcenciát (valószínűleg azért, mert a nagy spin-pálya kapcsolással rendelkező állapotokból könnyebben jön létre emisszió). A jódtartalmú Mn^{2+}-komplexek emissziós intenzitásának megnövekedése annak is tulajdonítható, hogy megnőtt a kevésbé jól definiált spinmultiplicitású kvartetállapotokból



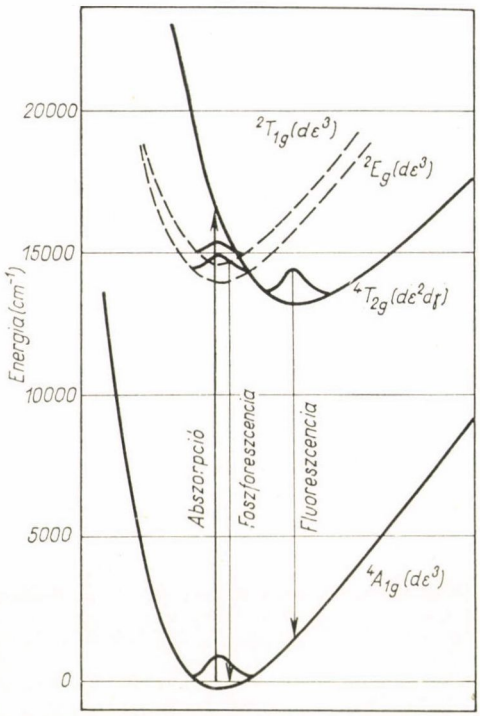
3. ábra. A lumineszcencia színkép keletkezése párhuzamos potenciálgörbék esetén

az átmenet valószínűsége. Ez azonban csak hatékony optikai pumpáló rendszer esetén lehetséges (a kérdés csak az élettartamra vonatkozó kísérleti adatok alapján dönthető el, ezek azonban még nem állnak rendelkezésünkre). A ligandok minőségének a hatása a belső konverzió és így az emittáló állapotba történő optikai pumpálás hatékonyságára jól ismert. Pl. a ritkaföldfémek volframát-, oxalát- stb. komplexei szemléltetően mutatják az emisszió hatásfokának növekedését [3].

A lumineszcencia színképekből szerezhető másfajta információ a Stokes-eltolódás (φ) nagyságára vonatkozik. Elvileg a lumineszcencia minden fajtája esetén várható bizonyos Stokes-eltolódás jelentkezése — még akkor is, ha az alap- és a gerjesztett állapot potenciálfelületei egymással pontosan párhuzamosak (3. ábra).

Ha viszont a két potenciálfelület kissé eltérő, nagyobb Stokes-eltolódásra számíthatunk, és már nem a 0—0 átmenet (a vörös-oldali sáv) a legerősebb, sőt esetleg nem is látható a színképben (4. ábra).

A potenciálfelületek között a leggyakoribb különbség az internukleáris távolságok változása. Ezt az átmenetifém komplexekben a σ^* lazító pályák (a négyzetes szimmetriájú komplexekben (t_2)) különböző feltöltöttsége okozza. Így a Stokes-eltolódást összefüggésbe hozhatjuk a σ^* lazító pályák betöltöttségi



4. ábra. A lumineszcencia színkép keletkezése nem párhuzamos potenciálgörbék esetén

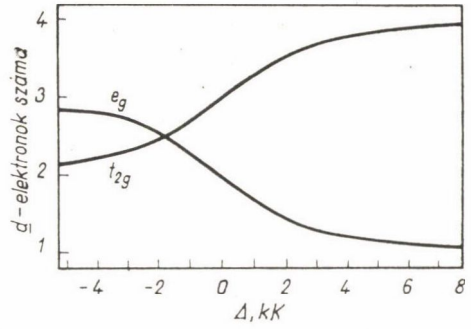
fokával. A Mn^{2+}-komplexek elektronkonfigurációja alapállapotban $(t_{2g})^3(e_g)^2$, az emittáló kvartet oktaéderes szimmetria esetén $(t_{2g})^4(e_g)^1 + (t_{2g})^3(e_g)^2$, míg tetraéderes szimmetria esetén $(t_2)^2(e)^3 + (t_2)^3(e)^2$ keveréke; világos, hogy a $(t_2)^3(e)^2$ részvétele annál kisebb, minél nagyobb a ligandumtér felhasadás, ami számítással igazolható [1] (5. ábra).

Várható tehát, hogy a σ^* pályák betöltöttsége — és ennek következtében az internukleáris távolság — kisebb lesz az oktaéderes szimmetriájú komplexekben gerjesztett állapotban (Δ nagyobb), és ez az $I < Br < Cl$ sorrendben növekszik (a Δ értéke viszont csökken).

Ezzel egybehangzóan megállapítható, hogy a Stokes-eltolódás növekszik, ha a tetraéderes szimmetriájú komplexektől ($\sim$1 k K) az oktaéderes szimmetriájúak felé ($\sim$3 k K), és a jódtól a brómon át a klór felé haladunk (I. táblázat).

A Cr^{3+}-komplexek lumineszcenciája esetében még nyilvánvalóbb egy ilyen határozott összefüggés a Stokes-eltolódás és az internukleáris távolságok változása között.

További tájékozódási lehetőség nyílik a foszforeszcenciasáv rezgési szerkezete alapján. Az észlelt rezgési frekvenciák — az abszorpciós színképekkel ellentétben — nem a gerjesztett állapotokra, hanem az alapállapotra jellemzők. Az Mn^{2+}-ion azonban alig alkalmas ilyen természetű vizsgálatokra, mert emissziós sávjainak gyenge a felbomlása, ezenfelül pedig több egymáshoz közel eső gerjesztett elektronszintje hátrányosan fedi egymást (a ^4G-nek négyféle hasadási terméke van).



5. ábra. A d-pályák átlagos feltöltöttsége az Mn^{2+} köbös szimmetriájú komplexei esetében $^4T_1$ állapotban

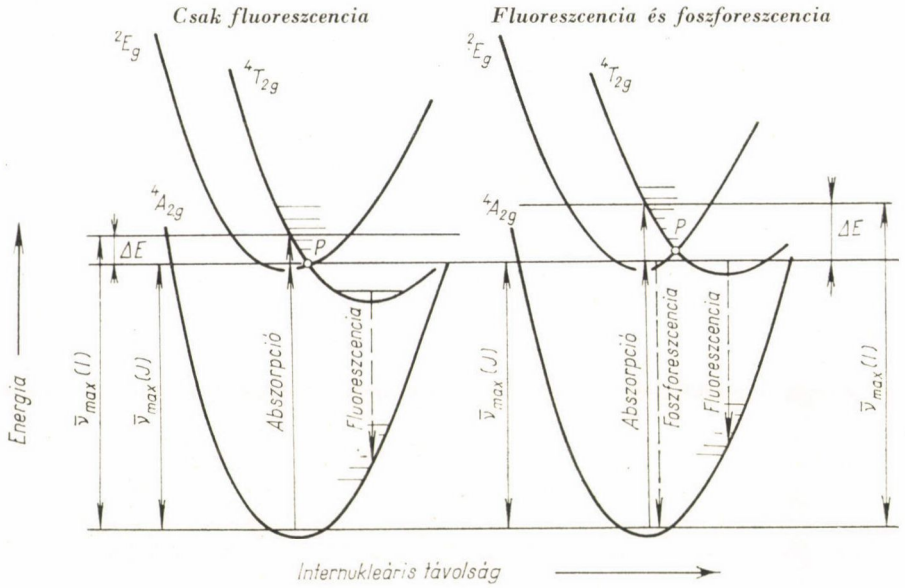
Az Mn^{2+}-ion világos és egyszerű példája az emissziós színképek értelmezési módjának és az átmenetifém komplex szerkezetével való összefüggésének. Ebben az esetben azonban nincs közvetlen lehetőség arra, hogy az emissziós viselkedést összehasonlítsuk és összefüggésbe hozzuk a fotokémiai reakcióképességgel. A 2-es oxidációs állapot jó termodinamikai stabilitása, és az Mn^{2+} nagy spinszámú d^5 konfigurációjának kinetikai labilitása az esetleges fotokémiai változások észlelhetősége szempontjából rendkívül kedvezőtlen kombináció. A Cr^{3+} (d^3) a lumineszcencia mechanizmusnak kevésbé egyszerű esete ugyan, de jóval szorosabb összefüggési lehetőségeket kínál a fotokémiával.

Kissé eltérő a helyzet a króm(III) esetében [4]. A $(t_{2g})^3\ ^4A_{2g}$ alapállapot felett — összehasonlítható energiaszinteken — egy dubletállapot ^2E_g, lényegében $(t_{2g})^3$, és egy kvartet $^4T_{2g}$, amelynek elektronkonfigurációja $(t_{2g}{}^2(e_g)^1$ van jelen. A foszforeszcencia feltételei nagy Δ-jú ligandumok (O, N) esetén fennállnak, mivel $E(^4T_{2g}) \rightarrow (^4A_{2g}) \sim \Delta$ míg $E(^2E_g) \rightarrow (^4A_{2g}) \sim f(\beta_{55})$.

Várható, hogy a $^2E_g\ (t_{2g})^3$ és a $^4A_{2g}\ (t_{2yg})^3$ potenciálfelületei gyakorlatilag párhuzamosak. A foszforeszcenciát ennélfogva nem kíséri Stokes-eltolódás (a 0,0-átmenet azonos helyen mutatható ki, abszorpcióban és emisszióban egyaránt) feltéve, ha a $^4T_{2g}\ (t_{2g})^2\ (e_g)^1$ spin megengedett állapot nem fekszik alacsonyabban mint a $^2E_g\ (t_{2yg})^3$, vagyis ha Δ értéke elegendő nagy és β nem túlságosan kicsi. Ha ez az eset, a foszforeszcencia meglehetősen intenzív, mivel a $^4T_{2g}$ állapot nagyon erőteljes hatású az energiának a spin-tiltott ^2E_g állapotba történő pumpálása tekintetében.

Pontosabban úgy fogalmazhatjuk ezt, hogy a foszforeszcencia különlegesen erős akkor, ha ^2E_g potenciális energiafelületén a metszéspont olyan magasan helyezkedik el, hogy meg tudja gátolni a $^4T_{2g}$ szint termikus fluktuáció okozta feltöltöttségét (populációját), és ennek következtében sugárzásmentesen vagy fluoreszcencia révén történő energia degradációt.

Másrészről viszont, ha a Δ értéke kicsiny (Cl, Br vagy néha S ligandum atom esetén), ^2E_g potenciálfelülete — vagy inkább völgye — magasabb fekvésű lehet, mint a $^4T_{2g}$ völgye. Így azután az utóbbi fog ebben az esetben csapdaként működni és — (a σ^* lazító pálya (e_g) szint nagyobbfokú feltöltöttsége miatt) tekintélyes Stokes-eltolódással — fluoreszcencia sugárzást fog [5] előidézni.



6. ábra. A Cr(III) komplexek lumineszcencia színképeinek keletkezése

A $^4T_{2g}$-ből eredő fluoreszcencia természetesen gyengébb, szélesebb és kevésbé jellegzetes, mint a ^2E_g-ből eredő, minthogy a sugárzásos energia degradációnak kedvezőtlenebb körülmények közt kell versenyeznie az ütközés okozta elbomlással (ahol már nem jön számításba spinátrendeződés) és az alapállapotba történő belső konverzióval (amelyet különböző egyensúlyi távolságok által előnyben részesített kereszteződések hoznak létre). Mindazonáltal a foszforeszkálás és fluoreszkálás közötti alternatíva — mint a nagyobb vagy kisebb Δ értékek következményei — jól kiértékelhető számos oktaéderes szimmetriájú Cr^{3+}-vegyület esetében, amelyet SCHLÄFER és munkatársai [6] részletesen vizsgáltak C, N, O, F, Cl és Br ligandumok esetében.

Mi viszont több, kéntartalmú komplex vizsgálata során azt találtuk, hogy ez a viselkedés a foszforeszcencia és fluoreszcencia határán mozog. Álta-

I. táblázat

Mn^{2+}-komplexek abszorpciós és lumineszcencia színképi adatai

Vegyület	Kromofór	Mikro-szimmetria	Abszorpció ν^{1*}	Lumineszcencia ν^{1*}	Φ^*	Δ^*	Irodalmi hiv.
$[(CH_3)_3C_6H_5CH_2N]_2MnCl_4$	$[MnCl_4]^{2-}$	T_d	$20{,}1_5$	$18{,}4_0$	$1{,}7_5$	3,3	[2] [8] [9]
$[(CH_3)_4N]_2MnBr_4$	$[MnBr_4]^{2-}$	T_d	$20{,}7_9$	$19{,}2_5$	$1{,}5_4$	3,1	[2] [8] [9]
$[(C_2H_5)_4N]_2MnI_4$	$[MnI_4]^{2-}$	T_d	$20{,}0_8$	$18{,}7_2$	$1{,}3_6$	$\sim$2,8	[2] [8]
$[(C_6H_5)_3PO]_2MnBr_2$	$MnBr_2(C_6H_5(_3PO_2$	T_d	$20{,}8_8$	$19{,}4_0$	$1{,}4_8$	3,7	[2] [10]
$[C_6H_5)_3PO]_2MnI_2$	$MnI_2(C_6H_5)_3PO_2$	T_d	$20{,}3_2$	$19{,}2_0$	$1{,}1_2$	$\sim$3,3	[2] [10]
$MnCl_2$(pir. HCl)	MnA_6(okt.)	O_h	$19{,}2_3$	$17{,}1_0$	$2{,}1_3$	$\sim$8,0	[2] [11] [12]
$Mn^{2+}-NaPO_3-Ce^{3+}$	$Mn^{++}-O_6$	O_h	$19{,}1_0$	$17{,}2_0$	$1{,}9_0$	$\sim$7,8	[2]
$MnCl_2$(amm. HCl)	MnA_6(okt.)	O_h	19	15,8—16,7	2,2—3,3	$\sim$8,0	[12]
Mn^{2+} üvegekben	$Mn^{++}-O_6$	O_h	19,7	16,4	3,3	7,8	[13]

* Hullámszámértékek kK-ben

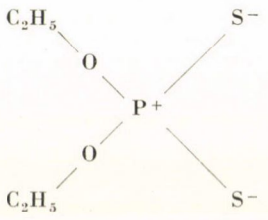
II. táblázat

Oktaéderes szimmetriájú króm(III)-komplexek lumineszcencia színképi adatai [6]

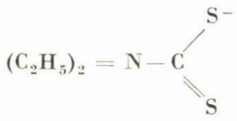
Komplex ion	Koordináló atom	$\nu_{max}(^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})$ (cm^{-1})	$\nu_{max}(^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g)$ (cm^{-1})	E (cm^{-1})	Lumineszcencia	
					Foszforeszcencia $\nu_{00}(cm^{-1})$	Fluoreszcencia $\nu_{max}(cm^{-1})$
$CrBr_3$	Br	12 950			...	10 600
$CrCl_3$	Cl	13 700			...	11 150
$[CrCl_6]^{3-}$	Cl	13 060	14 480	−1 420	...	11 600
$[CrF_6]^{3-}$	F	14 900	15 700	−800	...	12 830
$[Cr(antip)_6]^{3+}$	O	15 720	14 030	1 770	13 950	11 900
$[Cr(karbamid)_6]^{3+}$	O	16 150	14 350	1 800	14 240	12 550
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	O	17 400	~15 000	~2 400	14 600	b
$[Cr(exan)_3]$	S	15 600		2 875	12 725	...
$[Cr\ ox_3]^{3-}$	O	17 500	14 350	3 150	14 390	...
$[Cr(NCS)_6]^{3-}$	N	17 700	13 010	4 690	12 850	...
$[Cr(acac)_3]$	O	18 400	12 950	5 350	12 840	...
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	N	21 550	15 300	6 250	15 120	...
$[Cr\ tn_3]^{3+}$	N	21 590	15 030	6 560	15 060	...
$[Cr\ en_3]^{3+}$	N	21 850	14 950	6 900	14 890	...
$[Cr(CH_3)_6]^{3}$	C	20 800		7 380	13 420	...
$[Cr\ dip_3]^{3+}$	N	22 000	13 750	9 250	13 740	...
$[Cr(C_6H_5)_6]^{3-}$	C	22 200		9 600	12 600	...
$[Cr\ phen_3]^{3+}$	N	23 800	13 700	10 100	13 720	...
$[Cr(CN)_3b]^{3-}$	C	26 700	12 470	14 230	12 430	...

lában ismeretes, hogy a kénnek különlegesen erős a hajlama π-kötések létesítésére, ami a π-(vagy t_{2g}) elektronok delokalizációjához és alacsonyabb β_{55} értékekhez vezet. A körülmények tehát kedvezőbbek a fluoreszcencia számára. Mintegy tíz esetben azt állapítottuk meg, hogy a kéntartalmú krómkomplexek β_{55} értékei kivétel nélkül ugyanabban a nagyságrendben mozognak ($\beta_{55} \sim 0{,}6-0{,}65$) és hogy a foszforeszcencia és fluoreszcencia részesedés aránya a Δ értékek változásától függ.

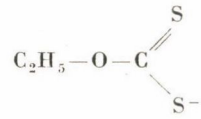
Kísérletileg megállapítottuk, hogy a Δ értéke (azaz a komplex spektrokémiai helyzete, vagyis az e_g esetén a σ-, illetőleg a t_{2g} esetén a π-kötéslazító hatás közötti különbség) kéntartalmú ligandumok esetén tág határok között mozog (sokkal nagyobb intervallumban, mint bármilyen más ligandum atom esetében) aszerint, hogy az elektronok milyen mértékben állnak rendelkezésre π-kötések céljaira. Ez az elgondolás JÖRGENSENtől származik és — bár kétségtelenül nyers és nem pontos megállapítás — több kísérleti tényt kielégítően tud magyarázni. Így pl. a dietil-tio-foszfátnak a legkisebb a Δ értéke,



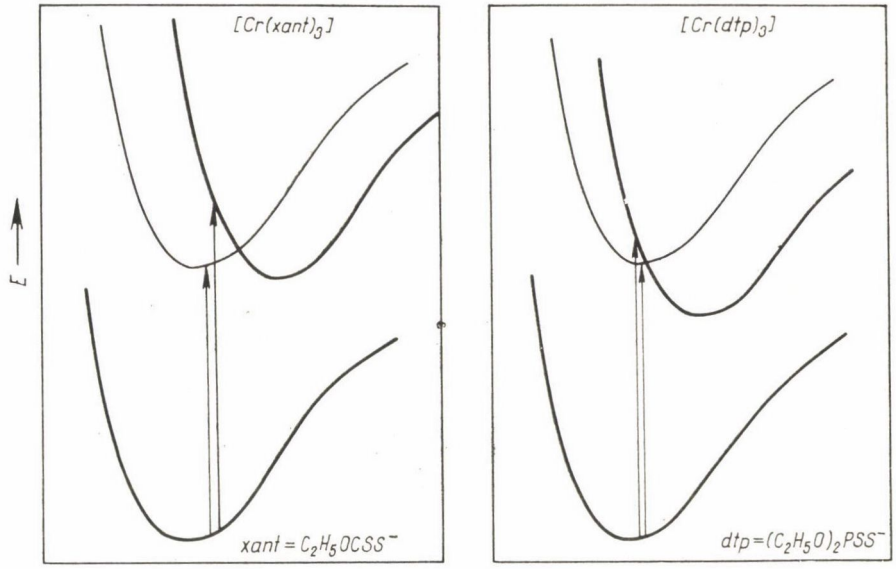
amelyben gyakorlatilag P—S egyeskötések fordulnak elő és ezért nagy a valószínűsége koordinatív π-kötések keletkezésének. Ezzel szemben pl. a ditiokarbamátoknak



vagy a xantátoknak



lényegesen nagyobb a Δ értékük. Ennek megfelelően a króm-ditio-foszfát csak fluoreszcenciát mutat (túlságosan kicsiny a $^4T_{2g}$ értéke), a króm-ditio-karbamát



7. ábra. Króm(III)-xantát és -ditio-karbamát lumineszcencia színképének valószínű potenciálgörbéi

viszont szabályszerűen foszforeszkál, más, egyéb kéntartalmú ligandokból felépülő krómkomplexek pedig, Δ értéküknek megfelelően, egyik vagy másik viselkedést követik. Ily módon sikerült a lumineszkálóképességet közvetlen formában összefüggésbe hoznunk a vizsgált komplexek kötésjellegével (7. ábra).

A lumineszcencia spektroszkópiai mérések eredményei segítséget nyújtanak a koordinációs vegyületeknek a ligandumtér modell alapján történt osztályzásában. Így pl. a Cr^{3+}-komplexek fluoreszcencia színképében az aránylag nagymértékű Stokes-eltolódás — jobban, mint bármilyen más spektroszkópiai megfigyelés — arra a fontos szerepre terelte figyelmünket, amelyet a

rezgési átmenetek játszanak a Δ paraméter empirikus értékének kialakulásában, amely utóbbiról viszont kitűnt, hogy nem tisztán elektronokhoz rendelhető mennyiség (II. táblázat).

Másrészről a Cr^{3+}-komplexek spin-megengedett, ill. spin-tiltott lumineszcenciájának alternatív előfordulása kísérleti lehetőséget kínál a belső konverziók mechanizmusának megismerésére. Ezek valószínű értelmezési módjára már rámutattunk. A lumineszcencia színképi adatok kombinációja a sugárzási élettartamok értékeivel néha lehetővé teszi a gerjesztett állapotok helyének meglehetősen pontos megállapítását, és a relatív konverziós sebességek is meghatározhatók (lásd FORSTER és DE ARMOND több dolgozatát a Cr^{3+}-komplexekről [7]). Több részletre vonatkozóan azonban hiányoznak vagy még hiányosak ismereteink, pl. nem tudjuk értelmezni az emissziós intenzitásokat (a lumineszcencia kvantumhatásfokot), bár bizonyos kísérleti tények rendkívül meggyőzőek (a foszforeszcencia rendkívül erős a rubinban (Al_2O_3), a króm-tiocianátban, az (O-kötésű) króm-karbamidban, de rendkívül gyenge a $Cr(H_2O)_6^{3+}$-ban — míg a Δ és a β értékek az említett összes esetben egymáshoz nagyon közelállók).

A lumineszcencia színképek vizsgálata terén tehát még nagyon sok kísérletre van szükség. Az eredmények azonban kétségtelenül lehetővé fogják tenni, hogy a komplexek elektronállapotait jobban megismerjük, ami pedig előfeltétele annak, hogy a fotokémiai reakciók mechanizmusát értelmezhessük.

IRODALOM

1. NEGOIU, D., FURLANI, C.: Atti Acc. Lincei, VIII, **25**, 58 (1963)
2. FURLANI, C., CANCELLIERI, P.: Atti Acc. Lincei, VIII, **37**, 446 (1964)
3. ALBERTI, G., MASSUCCI, M.: Gazz. Chim. Ital. **95**, 1006 (1965)
4. SARTORI, G., CERVONE, E., CANCELLIERI, P.: Atti Acc. Lincei, VIII, **35**. 226 (1963)
5. PORTER, G. B., SCHLÄFER, H. L.: Z. Phys. Chem. **37**, 109 (1963); **38**, 227 (1963); **40**, 280 (1964)
6. SCHLÄFER, H. L., GAUSMANN, H., WITZKE, H.: J. Chem. Phys. **26**, 1423 (1963)
7. FORSTER, L., DE ARMOND, K.: J. Chem. Phys. **34**, 2193 (1961)
8. COTTON, F. A., GOODGAME, D. M. L., GOODGAME, M.: J. Am. Chem. Soc. **20**, 166 (1962)
9. FURLANI, C., FURLANI, A.: J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 51 (1961)
10. GOODGAME, D. M. L., COTTON, F. A.: J. Chem. Soc. **1961**, 3735
11. PAYEN DE LA GARANDERIE, H.: Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci. **254**, 2739 (1962)
12. SCHLIVITCH, S.: Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci. **245**, 2047 (1957)
13. ORGEL, L. E.: J. Chem. Phys. **23**, 1040 (1955); **23**, 1824 (1955); **23**, 1958 (1955)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 343–349

MAX BODENSTEIN ÉS A LÁNCREAKCIÓELMÉLET TOVÁBBI FEJLŐDÉSE*

SZABÓ ZOLTÁN
akadémikus

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Érkezett 1967. december 6-án

BODENSTEIN, a homogén gázreakciókinetika megalapítója, doktori disszertációja témájául (1892) kapta azt a problémát, állapítsa meg, hogy milyen hőmérsékleten kezdődik a hidrogén-jodid bomlása. Tekintettel arra, hogy a kémiai reakciók hőmérsékleti koefficiensének Arrhenius-féle értelmezése (1889) abban az időben még nem volt általános, a témaválasztás nem tűnt olyan fizikai értelem nélkülinek, mint ahogy azt manapság látjuk. BODENSTEIN kritikai szelleme azonban nemcsak hamar megtalálta rá a helyes választ, hogy ti. a bomlás minden hőmérsékleten lefolyik, változó sebességgel, legfeljebb ez a sebesség mérhetetlenül kicsiny, hanem felismerte a témában a sokkal általánosabb és sokkal érdekesebb problémát, a gázokban lefolyó reakciók időbeli lefutását és ennek mérési lehetőségét. Tudjuk, hogy a doktori disszertáció a ma már minden tankönyvben klasszikus példaként felhozott jód- és hidrogénreakció egyensúlyi viszonyainak megállapításához vezetett el. A jód—hidrogénreakció vizsgálatának sikere magától értetődően csábította a fiatal BODENSTEINT a hidrogénnek más elemekkel, így a többi halogénnel lefolyó reakciójának vizsgálatára, és így került sorra a klór és hidrogén, a klór-durranógáz reakciója is. Ez a folyamat BUNSEN és ROSCOE óta mint a fotokémiai reakciók példája volt közismert, felhasználták a fényintenzitás mérésére, anélkül, hogy a folyamat természetével közelebbről törődtek volna. BODENSTEIN volt az első, aki összehasonlította a reakcióelegy által elnyelt fénykvantumok számát a keletkezett sósavmolekulák számával és oly mértékű eltérést észlelt, amely kevésbé kritikus kutatók előtt elég lett volna a fotoekvivalencia törvényének kétségbevonására. Nem így azonban BODENSTEINnál. Ő az észlelt eltéréseket a kémiai folyamat különlegességében kereste. Mindjárt megtalálta a jelenségben az alapvető jellemző vonást, ami abban foglalható össze, hogy az egy fénykvantum elnyelése után lezajlott kémiai változás nem vezet el egy lépésben a végtermékhez, vagy nemcsak a végtermékhez vezet el, hanem olyan termék, ill. termékek is létrejönnek, amelyek további kiin-

* A müncheni Ludwig Maximilian Egyetem és Chemische Gesellschaft együttes ülésén 1967. május 11-én elhangzott előadás magyar szövege.

dulási molekulákat is bevisznek a reakcióba. Más szóval a fotokémiai aktus nem fejeződik be egy lépésben, hanem az elemi folyamatok mint a lánc szemei sorakoznak egymás után. Ezzel vetette fel BODENSTEIN a láncreakció gondolatát, amely 1938 után nemcsak a kémiai folyamatok körében, hanem az atommagreakciók sorában is bebizonyítást nyert, és az első atombomba felrobbantása után a hétköznapi szóhasználat egyik kifejezésévé vált.

Az a tény, hogy BODENSTEIN a fotokémiai aktus után és annak következményeképpen az elemi reakciók láncszerű sorozatában elektromosan töltött részecskéket, tehát ionokat vett fel, amely feltevés miatt a fizikusok elutasító támadásának pergőtüzébe került, semmit sem változtat a helyzeten, és úgy vélem, hogy BODENSTEIN érdemét az alapvető reakciókinetikai jelenség felismerésében az sem csökkenti, hogy végeredményben NERNST volt az, aki az atomláncok gondolatának bevezetésével a termikus láncfolyamatok kémizmusát a megfelelő helyre tette. Megkapó az az önkritika, amellyel BODENSTEIN elismeri, hogy miért esett abba a hibába a töltött láncvivők felvételével, amelynek lehetetlenségét akkor csak a teljesen más területen dolgozó fizikusok ismerhették. Nem mást példáz ez az eset, mint a különböző területeken dolgozó kutatók személyes diszkussziójának szükségességét, a kollektív erőfeszítések nélkülözhetetlenségét.

A láncmechanizmus felvétele, ha rossz lánctagokkal is, elég volt BODENSTEINnak arra, hogy a reakciómechanizmusok matematikai kezelésében, a reakciósebességi egyenlet levezetésekor, eljusson a stacionárius állapotok gondolatához is, amelyet az angolszász irodalom „steady state treatment" elnevezése mellett nyugodtan hívhatunk „Bodenstein-elv"-nek is. Ez az egyszerű, éppen ezért zseniális gondolat, hogy a láncvivő közti termékek koncentrációja — természetesen csak a folyamat stacionárius szakaszában és nem túl hosszú időközt tekintve — állandónak vehető, nyilvánvalóan csak közelítést jelentett, de olyan közelítést, amely egyszerre lehetővé tette, hogy a folyamatok kinetikai jellemzőjének egész sorát megismerjük. Hogy a Bodenstein-elv az egzaktabb vizsgálódásnak a fényében mikor szűnik meg érvényes lenni, ill. milyen változott formában szabályozza a folyamatokat, képezte egyik munkatársamnak, HUHN PÉTERnek [1] a disszertációját. Kiderült ebből a vizsgálódásból, hogy a Bodenstein-elv eredeti megfogalmazásában a komplex folyamat elemi sebességeinek csak bizonyos viszonylataiban érvényes, és csak ekkor ölti fel az eredeti megfogalmazás olyan egyszerű alakját, amely könnyű számításokat tudott lehetővé tenni. Ha az összetett kémiai folyamatban a sebességi viszonyok mások, a Bodenstein-elv is más relációban, más összefüggéseket tartalmazóan, érvényesül, amelyekkel a számolás már sokkal komplikáltabb, de ezek a fáradságosabb számítások több gyümölcsöt is hoznak, mert a kinetikai jellemzők nagyobb körére derítenek fényt. Ma a számítógépek világában ezek a bonyolultabb összefüggések is könnyen kezelhetők és így a láncreakciók matematikai kezelésének útjából — legalább elvileg — elhárultak az akadályok.

BODENSTEIN és tanítványai a gázreakcióknak csak az ún. stacionárius szakaszát vizsgálták, ahol tehát a láncvivők és a reagáló anyagok koncentrációjának lassú fogyása a folyamatot az egyszerű kémiai reakciók kinetikájához tette hasonlóvá. Ez a folyamatok kinetikai görbéjén az ún. leszálló ág. A felszálló ágban, az indukciós periódusban zajlik le a láncvivők koncentrációjának növekedése, ez tehát nem stacionárius állapot. Ennek matematikai kezelése vált mintegy két évtizeddel ezelőtt lehetővé a négylépcsős mechanizmus bevezetésével[2], amikor a szimultán és szukcesszív reakciókra alkalmaztuk a sebességmeghatározó folyamat új szigorú definícióját. Ekkor a sebesség differenciálegyenletében csak négy elemi lépés, a lánckezdés és bezáródás, a láncfolytatás és elágazás sebessége szerepel. A differenciálegyenletek akkor numerikus approximációval, ma a számítógépekkel megoldhatók.

Az elágazó láncok elmélete teljes kiépülését SEMENOV és HINDSHELWOOD munkáiban érte el, de a gondolat benne van egy Bodenstein-tanítvány, CREMER egyik munkájában is. [3].

Ma azok a fizikusok, akik több mint fél évszázaddal ezelőtt BODENSTEINT a töltött részecskék, mint láncvivők, felvétele miatt oly hevesen támadták, sokkal szerényebben viselkednének, amikor már kimutatták, hogy bizonyos kémiai folyamatokban igenis vannak jelen a semleges szabad gyökök mellett elektromosan töltött részecskék is, amelyek reakcióképességének vizsgálata, például a lángokban lefolyó folyamatokat illetően, nemcsak a kísérleti vizsgálat izgalmas fejezeteit képezi, de ma már az elméleti kezelés számára is hozzáférhető.

Hasonlóképpen szerepel BODENSTEIN diszkusszióiban az energiában gazdag részecskék, mint láncvivők, gondolata is. Később ugyan az ilyenfajta láncfolytatás lehetőségét kétségbe vonták, de újabban ismét feltételezik — mert fel kell tételezni — az energialáncok létezését. A forró atomok és gyökök szerepe ma valóban kétségen felül álló jelenség.

A láncreakció elméletének és kísérleti vizsgálatának az első három évtizedes diadalútján a láncvivők és kiindulási molekulák között csak egyféle — ma már úgy nevezhetnénk — erős kölcsönhatást tételeztek fel. Ez alatt azt értem, hogy pl. a klór-durranógáz reakciójában a klóratomok vagy a hidrogénmolekulákkal reagálnak és képeznek HCl és H termékeket, vagy az atomok egymással kapcsolódva, rekombinálódva szakítják meg a láncot. Az erős kölcsönhatás tehát olyan reakciókban nyilvánult meg, amelyek termékeinél a kötési energiák, a felszakadók éppen úgy, mint az újonnan keletkezők, a szokásos 50—100 kcal nagyságrendbe estek, vagy e körül csoportosultak. Hogy ezen erős kölcsönhatásokon kívül még további, nagyságukban sokkal gyengébb kölcsönhatások is érvényesülhetnek, és befolyásolhatják a folyamat kinetikai képét, ugyancsak először a BODENSTEIN és tanítványai által végzett kísérletek analíziséből derült ki.

Hogy a láncreakciók némely kinetikai sajátosságát értelmezzük, fel

kell tételeznünk, hogy a láncvivő gyökök reakcióképessége nem állandó érték, hanem bizonyos idegen molekulák jelenlétében lényegesen megváltozik. Ezt a jelenséget mintegy másfél évtizeddel ezelőtt neveztem el stabilizációnak[4].

A láncreakciók folytatásában résztvevő szabad gyökök stabilizálódási lehetőségére a klór—oxigén vegyületek reakcióinak kinetikai analíziséből lehetett következtetni [5]. Ezekben a reakciókban, ha az egyszer elindult folyamatot a hőmérséklet hirtelen leszállításával befagyasztjuk, majd hosszabb-rövidebb hűtés után a hőmérsékletet újra az előző kísérleti értékre emeljük, a befagyasztás megszűnése után nem jelentkezik újabb indukciós periódus, hanem a reakció ugyanazzal a sebességgel folytatódik tovább, mint közvetlenül a befagyasztás előtt. BODENSTEIN, SCHUMACHER, STIEGER, PADELT és SZABÓ a klór-monoxid, a klór-dioxid és a klór által katalizált ózonbomlás vizsgálatánál észlelték elsősorban ezeket a jelenségeket. Ezek a bomlások valamennyien láncreakciók. A jelenséget csak azzal lehet értelmezni, hogy a láncvivők közül egy, vagy esetleg több, a befagyasztás alatt egy stabilisabb módosulatba megy át, mintegy konzerválódik, és a konzerválódott láncvivő felelős azért, hogy a befagyasztás megszüntetése után újabb indukciós periódus nem lép fel. A kinetikák hasonlóságából az is nyilvánvalóvá vált, hogy az a láncvivő, amely stabilizálható, mind a három folyamatban közös. A klór-oxid (ClO) bizonyult ilyen stabilizálható láncvivőnek. A stabilizáció a következő egyensúlyi reakciókon keresztül:

$$ClO + O_2 \rightleftarrows ClO_3 \rightleftarrows 1/2\ Cl_2O_6$$

folyhat le, amelyek egyenként is közel termoneutrálisak. A gyökstabilizáció elvének első megfogalmazása — a paramágneses gyökök paramágneses molekulákkal többé vagy kevésbé erősen kötött komplex gyökökké egyesülnek, — a későbbi kísérleti adatok alapján annyiban bővült, hogy a π-elektronokat (propilén, hexilén stb.) vagy nagyszámú, kötésben részt nem vevő elektronokat tartalmazó, tehát nukleofil reakcióra hajlamos, de klasszikus értelemben telitett molekulának tekinthető vegyület (pl. metil-jodid) is játszhatja a stabilizáló partner szerepét.

A stabilizációra vonatkozó közleményem közzétételével csaknem egy időben jelent meg MULLIKEN alapvető dolgozata az ún. töltésátviteli (charge transfer) komplexekről. Ezeknek a komplexeknek a képződését azóta számos esetben igazolták. A spektroszkópiai bizonyítás előbb oldatokban, újabban pedig gázfázisban is, először a INO komplexben sikerült [6].

A szabad gyökök stabilizációjára vonatkozó elmélet segítségével nemcsak értelmezni tudjuk, hogy milyen módon lehet a homogén gázreakciókat befolyásolni, hanem lehetővé válik a jelenségek matematikai leírása is.

Ismeretes, hogy BODENSTEIN és tanítványai hosszú éveken át behatóan foglalkoztak a nitrogén-oxid, NO reakcióival, oxidációjával, és halogénezésével. A sebességi egyenlet harmadrendű kinetikát tárt elénk, és bár BODENSTEIN

volt az, aki a hármas ütközések gyakoriságára az első becslést megadta, mégis a kinetikai értelmezés, elsősorban a negatív temperaturakoefficiens miatt, hosszú ideig nem volt megnyugtató. BODENSTEIN itt is megtalálta a kivezető utat, amikor egy előzetes egyensúlyt tételezett fel és ezzel a trimolekulás reakciót két bimolekulás lépésre vezette vissza. De megismétlődött a két évtizeddel azelőtti eset, a formálkinetika helyes volt, a kémizmus módosításra szorult. Az NO reakcióiban nem az $NO + NO = (NO)_2$ előzetes egyensúly áll be, hanem az $NO + O_2 \rightleftarrows NO_3$ gyökstabilizálódásnak tekinthető folyamat játszódik le és ma már nyugodtan állíthatjuk, hogy e folyamat felvételével a hármasütközéses rekombinációk kinetikai jellemzőinek értelmezése előtt is megnyílt az út. Elég itt csak a halogénatomok rekombinációiban szerepet játszó hármasütközéses partnerek olyan különböző hatásosságainak értelmezésére rámutatnunk. Ha az atom és a partner között laza kapcsolatot tételezünk fel, ennek a kapcsolatnak energetikája értelmezi a partner hatásosságának mértékét az összreakcióképben is.

A Bodenstein-laboratóriumnak a 20-as évek vége felé egyik legszélesebb körben feltűnést keltett vizsgálata volt az, amelyben a fal hatását tanulmányozták a láncreakciók sebességére. Ez a vizsgálatsorozat is egy helytelenül értelmezett reakcióképből indult ki. COHEN állította legmakacsabbul azt, hogy a reakciók teljesen száraz közegben nem a normális sebességükkel folynak le. A kémiai kölcsönhatásokról olyan tiszta képpel bíró és logikusan gondolkodó BODENSTEIN számára ez az értelmezés elfogadhatatlan volt. BERNREUTHERrel együtt állította be azokat a híres kísérleteket a klór-durranógáz reakciójában, amelyek végül is fényt derítettek a nedvesség nyomkatalizisének mibenlétére. Kiderült, hogy egy teljesen száraz, minden szennyezéstől mentes tiszta fal rendkívül aktív, amely nagy hatásossággal töri le a láncvivőket, viszont a már kondicionált fal, amelynek az aktív helyeit különböző anyagok, esetleg magának a reakciónak termékei borítják be, már kevésbé hatásos felületet képvisel. Ha pedig a láncok letörése lassúbb, akkor az összfolyamat sebessége gyorsabb és nyomkatalízisre semmi szükség sincs. A falhatásnak ez a klasszikus vizsgálata nemcsak arra volt jó, hogy egyszer s mindenkorra pontot tegyen a Cohen-féle spekulációk végére, hanem egyértelműen rámutatott a fal anyagi minőségének a fontosságára. A későbbi, már BODENSTEIN halála után a világ különböző laboratóriumaiban végzett vizsgálatok természetesen differenciáltabbá tették a problémát akkor, amikor savas és lugos felületeket különböztettek meg és ezáltal a hatásokban mutatkozó különbségeket is értelmezni tudták. Nekünk az a véleményünk[7], hogy a savas és lúgos felületek megkülönböztetésében a sav—bázis fogalomnak Lewis-féle értelmezését kell érvényesítenünk, tehát az elektronakceptor, ill. -donor hatásokat szem előtt tartani. Más szóval ez azt jelenti, hogy a felületi atomok elektronburkainak deformációja, a mikroszkópikus értelemben vett felületi elektronsűrűségek a meghatározó paraméterek a láncvivők ad-

szorpciójában és így azok rekombinációhoz vezető reakcióiban. Igy, összefüggéseiben szemlélve a problémát, a Bodenstein—Bernreuther-féle kísérletek fundamentális fontossága alig tagadható.

A láncfolyamatok elemi reakciókból tevődnek össze. Nyilvánvaló, hogy a láncfolyamatok kinetikáját az elemi folyamatok kinetikai paraméterei határozzák meg. Más szóval a láncfolyamatok teljes megértése akkor várható, ha az elemi folyamatok paramétereit tökéletesen ismerjük. Az elemi folyamatok kinetikai paraméterei az aktiválási energia és az aktiválási entrópia. Hatásosságát, befolyását tekintve, nyilván az aktiválási energia az elsődleges. Éppen ezért ennek kiszámítására, vagy legalábbis megbecsülésére vonatkoznak az elmúlt három-négy évtized legtöbb próbálkozásai. Hogy ez mennyire fontos tényező, elég csak azokra a fejtegetésekre rámutatni, amelyekben BODENSTEIN a lehetséges mechanizmusok között, más szóval a számbajöhető elemi reakciók között válogat és teszi ezt az illető elemi reakció — akkor még rendkívül közelítő értékű — reakcióhője alapján. Ma már a kötésenergiák, pontosabban a kötéserősségek birtokában ezek a tájékoztató becslések mennyivel pontosabbak és a szelekció számára mennyivel biztosabb alap áll rendelkezésünkre [8].

Az „ideális kötéserősségek" ismeretében, feltételezve, hogy számottevő zavaró hatást csak a közeli atomok és kötések okoznak, továbbá, hogy ezek a hatások egyedül a befolyásoló rendszerek dekrementumaival meg vannak határozva, ki lehet számítani a kötéserősséget, akár egy molekula közepén is.

A legfontosabb „ideális kötéserősségek", valamint dekrementumok a legfontosabb szerves reakciókra nézve táblázatokban találhatók. A felszakadó és képződő kötéserősségek birtokában az aktiválási energia a következő egyenlettel írható le [9] :

$$E = \sum_i{}' D_i \text{ (felszakadó)} - \alpha \sum_j{}' D_j \text{ (képződő)}$$

Az (α) konstans értéke az aktivált komplex szerkezetétől függ. Mindazon reakcióknál, amelyekben az átmeneti állapot azonos, a képződő kötés energiája azonos mértékben hozzájárul a felszakadó kötés energiájának részbeni fedezéséhez. Ma látjuk csak igazán azt a páratlan intuiciót, amivel BODENSTEIN az elemi reakciók valószínűségét mérlegelte, hogy végül is kihozza azokat a mechanizmusokat, amelyeket részleteiben a későbbi, még modernebb technikával és még nagyobb ráfordításokkal végrehajtott kísérletek talán finomítottak, de amelyek alapjaikban változatlanul érvényesek maradtak.

A 30-as évek első felében nevezetes volt az a vizsgálatsorozat, amelyet a foszgénképződéssel és bomlással kapcsolatban Berlinben, a Bunsen-Strassei intézetben végeztek. Egyedülállóak voltak ezek abból a szempontból is, mert ezeknek a kapcsán sikerült először az elemi sebességi állandókból alkotott bruttó állandókat tényezőire, összetevőire felbontani. Erre a célra alkalmazta Bo-

DENSTEIN a szektortechnikát és értékelte az ezáltal nyújtott adatokat úgy, hogy az elemi kinetikai paraméterek konzisztens seregéhez jutott el és közben nem kisebb reakciókinetikusnak, mint ROLLEFSONnak egyik állításáról mutatta ki, hogy helytelen. Ma már tudjuk, hogy a szektortechnika az egyik legnagyobb teljesítőképességű eszköz a bonyolult fotokémiai folyamatok vizsgálatában, és szinte átvezetőnek tekinthető a villámló fotolízis által megteremtett kinetikai spektroszkópia eredményeihez. Itt is érvényesek azok a szavak, amelyeket NORMAN DAVIDSON mondott 7 évvel ezelőtt Pasadenában, amikor a Bodenstein-iskola eredményeiről beszélgettünk, hogy szerinte nemcsak csodálatos, hanem egyenesen érthetetlen, hogy hogyan tudott BODENSTEIN a maga idejében olyan kinetikai megállapításokat tenni, adatokat meghatározni, amelyek még ma is érvényesek, holott hány későbbi kutató mérési eredményei bizonyultak megbízhatatlanoknak.

Az idő a világirodalomban gyilkos kritikus, könyörtelenül elpusztítja, megsemmisíti a megbízhatatlant, a gyenge eredményeket és ha valamilyen tudományos eredmény, teljesítmény évtizedek után is igaznak bizonyul — ami rendkívül ritka eset — az nyilván a szó nemes értelmében klasszikusnak nevezhető. Ilyenek a Bodenstein-féle eredmények is.

IRODALOM

1. HUHN, P.: Z. physik. Chem. Neue Folge **26,** 289 (1960)
2. SZABÓ, Z. G.: Z. Elektrochemie **59,** 1038 (1955);
SZABÓ, Z. G. Tans. Faraday Soc. **55,** 1127 (1959)
SZABÓ, Z. G. rBÉRCES, T. HUHN, P.: Trans, Faraday Soc. **55,** 1129 (1959)
SZABÓ, Z. G. HUHN, P. MÁRTA F.: Trans, Faraday Soc. **55,** 1131 (1959)
3. CREMER: E. Z. phys. Chem. **128.** 285 (1927)
4. SZABÓ, Z. G.: Nature **170,** 246 (1952); Magyar Kém. Foly. **57,** 363 (1951)
5. SZABÓ, Z. G.: J. Chem. Soc. **1950,** 1356
6. PORTER, G., SZABÓ, Z. G., TOWSEND, M. G.: Proc. Roy. Soc. **A 270,** 493 (1962)
7. SZABÓ, Z. G.: J. Catalysis **6,** 458 (1966)
8. SZABÓ, Z. G.: Z. Elektrochemie **61,** 1083 (1957); MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **10,** 51 (1958)
9. Special Publication of the Chem. Soc. No **16,** 113—116, 1962, London

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 351—368

A POLIPROPILÉN SZÁL SZERKEZETE ÉS OJTHATÓSÁGA KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉS VIZSGÁLATA

ÓDOR GÉZÁNÉ* és GELEJI FRIGYES, a kémiai tudományok kandidátusa

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1967. június 2-án

A polipropilén szál sugárzásos ojtásával foglalkozva már korábbi kísérleteink során megállapítottuk, hogy a polipropilént nem duzzasztó monomerek is, pl. akrilsav, metakrilsav stb. be tudnak hatolni az ojtás következtében az alappolimerbe olyannyira, hogy végül teljesen átojtott termékeket kaphatunk. Ugyanakkor azonos sugárzási és ojtási körülmények között azt tapasztaltuk, hogy különbség van a nyújtatlan, valamint különböző arányban nyújtott, különböző kristályosságú minták ojtási sebességében [1, 2, 3].

A polipropilén szálak vagy fóliák szerkezetének szerepéről az ojtásra eddig nem sok szó esett az irodalomban. Utalások vannak arra, hogy a poliolefin kristályossága befolyással van az ojtásra, pl. SOBUE és TAJIMA [4], BALLANTINE és munkatársai [5], valamint STAMM és munkatársai [6] munkájában, anélkül azonban, hogy a kérdést vizsgálati tényekkel több oldalról tárgyalnák vagy megerősítenék. Érdekes VLASZOV, CETLIN és munkatársai [7—9] munkája, akik akril-nitrillel ojtott poliamid szálak infravörös vizsgálata során arra az érdekes következtetésre jutottak, hogy az orientált szerkezetű szálak matrixként irányítják az ojtott oldalláncok növekedését, amelynek következtében azok is orientáltak lesznek. LIPATOVA és munkatársai [10—11] orientált polietilén fóliák kettőstörésének növekedéséről számolnak be sztirol kis százalékú ojtása esetén. Cellulóz ojtásával foglalkozó munkájukban kis ojtott anyagtartalomnál a duzzadás és a mechanikai tulajdonságok hirtelen változását tapasztalták. Mindezekből a jelenségekből arra következtettek, hogy kismértékű ojtásnál csak a mintákban (polietilén, cellulóz) levő mikroüregek telnek meg ojtott anyaggal. Ojtott polipropilén szálak szerkezetének vizsgálatával foglalkoztak ZSUN-ZSUJ és ROGOVIN [12], akik az ojtott polipropilén szál kristályosságának felhígulását az amorf ojtott polimer által, valamint a kristályos orientáció csökkenését, továbbá a fajsúlynak az ojtott polimer additív fajsúlyához képest való csökkenését figyelték meg.

* A Műanyagkémiai Munkabizottság 1967. március 2-i ülésén elhangzott előadás. Az előadás anyaga ÓDOR GÉZÁNÉ kandidátusi értekezésének egy részét képezi.

Az ojtás és a szerkezet közötti kölcsönhatás vizsgálatában az irodalomban tapasztalható gyér felvilágosítás, valamint a kérdésnek az ojtás gyakorlati kivitelezésében való fontossága szempontjából célul tűztük ki ennek a témának többoldalú vizsgálatát.

Kísérleti anyagok és módszerek ismertetése

Az ojtásos kísérleteket izotaktikus polipropilén szálakon, zsinórokon és fóliákon hajtottuk végre. A fóliák kereskedelmi termékek voltak, a szálakat és zsinórokat intézetünkben állították elő extruder segítségével. A polipropilén granulátum, amelyből a szálakat és zsinórokat készítették, 0,55, ill. 0,68 határviszkozitású és 95% izotaktikus hányadú polimer volt. A szálképzés 240—330° hőmérsékleten egy vagy több furatú szálképző lappal történt, 300, ill. 360 m/perc elhúzási sebességgel. A szálakat 120°-ra fűtött vasaló felületén, a zsinórokat forróvizes fürdőben nyújtották különböző arányban. Amennyiben hőkezelt mintát kívántunk előállítani, a hőkezelést 120°-on végeztük laza állapotban 15 percig. A nem hőkezelt mintákat hűtőszekrényben tároltuk. Sugárzásos ojtás előtt a fóliákból, szálakból és zsinórokból a hő- és fénystabilizátorokat alkohol-toluol 1 : 1 elegyével extraháltuk 24 órán át szobahőmérsékleten.

Ojtáshoz használt monomerek

Az ojtáshoz használt monomerek p. a. minőségű kereskedelmi termékek voltak, amelyekből a stabilizátort eltávolítottuk.

Sugárzásos peroxidálás

A polipropilén minták sugárzásos peroxidálását 350 Curie-s ^{60}Co-forrás segítségével végeztük, levegőn, szobahőmérsékleten, különböző dózisteljesítményeknél és különböző ideig.

Ojtás

A sugárzásoson peroxidált minták ojtását ampullákban végeztük, oxigénmentes körülmények között [1, 2]. Végeztünk ojtási kísérleteket előzetesen peroxidált szálakkal gőzfázisban McBain-féle szorpciós mérlegben is. A szorpciós mérleget és az ojtás kivitelezését a későbbiekben fogjuk leírni.

Peroxidtartalom meghatározása

A sugárzás segítségével peroxidált minták peroxidtartalmát jodometriás módszerrel határoztuk meg a Beati, Severini és Toffano [13] által leírt módon.

Fajsúly és kristályosság meghatározása

A különböző ojtatlan és ojtott polipropilén szálak fajsúlyát fajsúlygradiens csőben CCl_4—toluol elegyben mértük 20°-on. A tiszta polipropilén szálak kristályosságát a fajsúlyból, ill. fajtérfogatból az alábbi képlet segítségével számítottuk ki:

$$\text{Kristályosság } \% = 100\left[\frac{V_a - V}{V_a - V_c}\right]$$

ahol V_a a teljesen amorf polipropilén fajtérfogata (1,1765 ml/g);
V_c a teljesen kristályos polipropilén fajtérfogata (1,0684 ml/g);
V a minta fajtérfogata;
V_a és V_c értékei röntgenmérésekből ismeretesek [14].

Ojtott szálak kristályossága, kristályos orientációja és részecskenagysága

Az ojtatlan, valamint a metilmetakriláttal ojtott nyújtatlan és nyújtott polipropilén szálakból az Intézet *Polimikromorfológiai osztályán* álló és forgatott röntgen síkfelvételeket

készítettek, majd a felvételeket fotometrálták az orientáció, a kristályos részek nagysága és kristályosság vizsgálata céljából [14,15]. A kristályosság megállapítása a gyenge kristályos szóróképesség miatt a fotométer görbékből nem sikerült. Kidolgozták a szálak transzmissziós diffraktométeres vizsgálatát is, de miután a polipropilén és a polimetilmetakrilát is $2\theta = 14°$-nál mutat maximumot, a kristályosságot ezekből a felvételekből sem sikerült mennyiségileg meghatározni.

Kettőstörés mérése

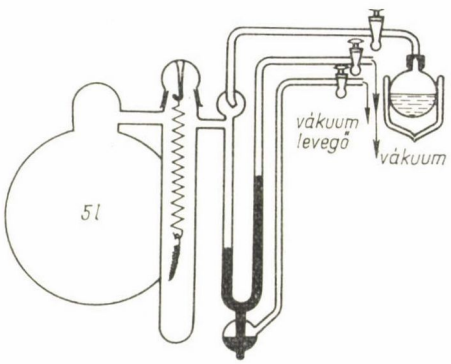
Az ojtatlan és ojtott szálak kettőstörését, ami a szálak összorientációjára (amorf + + kristályos fázis) ad felvilágosítást. Berek kompenzátor segítségével mértük [16, 17].

Duzzadás

Az elemi szálak duzzadását mikroszkóp cellában mértük, amely a BARNARD és WHITE által leírt cella módosított változata [18]. A cellában 60°-ra termosztált metil-metakrilátot cirkuláltattunk. A mikroszkóp 15-szörös nagyítású mikrométer felléttel és tízszeres nagyítású tárgylencsével volt felszerelve. A szálak keresztmetszetét a mikrométer skála, a hosszát a szálon kötött csomótól csomóig a tárgyasztal skálájának segítségével olvastuk le. Az egyensúlyi duzzadást térfogatszázalékban adtuk meg.

Gőzszorpció és diffúzió mérés

A gőzszorpció és diffúziós állandó méréseket McBain-féle gravimetrikus szorpciós típusú mérlegben végeztük. Ilyen típusú készüléket az irodalomban több helyen is leírtak [18—21]. Ezeknek alapján készítettünk egy higanyzáras csapokkal és csiszolatokkal ellátott üvegkészüléket, amelyet vízfürdőbe helyezve 20 és 80° között ±0,2° pontossággal tudtunk termosztálni (1. ábra).



1. ábra. McBain típusú gravimetrikus szorpciós mérleg

Az előzőleg zsiradékmentesre mosott és exszikkátorban állandó súlyig szárított, ismert súlyú (0,3—0,4 g) szálmintát kalibrált volfrámrugóra függesztve a termosztált készülékbe helyeztük. A volfrámrugó érzékenysége 3,2, ill. 3,307 mg/mm volt. A minta behelyezése után a készüléket 10^{-5} torrig evakuáltuk. A rugó hosszát KM—6 típusú szovjet gyártmányú katetométerrel 0,01 mm pontossággal mértük, majd a tiszta légtelenített metil-metakrilát gőzét a tároló edényből a készülékbe engedtük p nyomáson. A minta súlyának növekedésével arányos rugónyúlást, valamint a készülékhez tartozó manométerben a gőznyomást katetométerrel leolvastuk. Az egyensúlyi szorpció beállása után a deszorpciót az előzőleg folyékony levegővel lehűtött metil-metakrilát tárolónak a rendszerbe való kapcsolásával végeztük. A deszorpció változását az időben ismét a rugó változásának pontos követésével mértük. A mérést akkor tekintettük befejezettnek, amikor a rugó hosszváltozása 10 perc alatt kevesebb volt, mint 0,01 mm.

Mechanikai tulajdonságok

A mechanikai tulajdonságokat a terhelés-nyúlás görbét automatikusan regisztráló Fafegraph nevű szakítógépen vizsgáltuk száraz állapotban, különböző terhelés mellett.

Olvadáspont

A nem ojtott és különböző monomerekkel ojtott szálak olvadáspontját fűthető asztallal ellátott mikroszkóp segítségével mértük.

1. Az ojtott anyag eloszlásának vizsgálata a polipropilénben [1]

Az ojtott anyag eloszlásának vizsgálatára a polimerben 230 μ átmérőjű, 15 000 r/h dózisteljesítménynél 7 órán át peroxidált polipropilén fóliákat ojtottunk akrilsav vizes oldatában kis mennyiségű vas-szulfát jelenlétében, 80°-on, különböző ideig. A különböző százalékban ojtott mintákat azonos körülmények között 2% Astrazonblau FGL bázikus szinezékkel színeztük. A színezett fóliákból mikrotommal vékony metszeteket készítettünk és mikrofotométerrel mértük a színezés okozta sötétedést. Az ojtási százalék növekedésével kezdetben vékony, majd egyre vastagabb ojtott réteget és végül teljesen átojtott fóliákat kaptunk. Hasonló eredményt kaptak korábban DOBÓ és munkatársai [22] teflon-sztirol ojtványok mikrofotométeres sötétedési görbéinek vizsgálatánál, valamint később MATSUO és munkatársai [23], akik polipropilén-sztirol ojtványok eloszlását mikrointerferométer segítségével határozták meg. Ezekből a vizsgálatokból arra lehet következtetni, hogy az ojtás nem kezdődik el egyszerre a minta egész keresztmetszetében, hanem a felülethez közel eső rétegben indul el. A diffundáló monomermolekuláknak — a gyökkoncentráció függvényében — csak egy hányada jut el a minta belsejébe, mivel a felületen vagy a felülethez közel eső rétegekben levő gyökök lekötik őket. Az utánpótlásként behatoló monomermolekulák egy része ismét az ojtott rétegben marad, a másik része tovább halad a minta belseje felé, míg végül teljes keresztmetszetében átojtott polimert kapunk. Az ojtás azonban nem áll meg az átojtás elérésekor. A gyökkoncentráció függvényében az ojtás tovább megy és igen nagy százalékban ojtott termékek is nyerhetők.

Az előző fejezetben láttuk, hogy az ojtás a minta felületéről elindulva halad a belseje felé. Az ojtás szempontjából tehát nem lehet közömbös a minta belső szerkezete, amelyben az ojtás lejátszódik. A polipropilén szálak belső szerkezetének, a nyújtás következtében fellépő kristályosság növekedésnek az ojtás sebességére gyakorolt hatását különböző arányban nyújtott, valamint nyújtatlan polipropilén zsinórok, ill. szálak ojtásával vizsgáltuk. A levegőn 15 000 r/h dózis teljesítménynél különböző ideig besugárzott mintákat metilmetakriláttal 80°-on 1 órán át a kísérleti részben leírt módon ojtottuk. A vizsgálatokat kiegészítettük az ojtatlan szálak, ill. zsinórok átmérőjének, a fajsúly alapján meghatározott kristályosságnak, valamint a sugárzással peroxidált minták peroxidtartalmának mérésével, melyeknek kivitelezési módját a kísérleti részben írtuk le.

Amint az I. táblázatból látható, a peroxidtartalom azonos dózisteljesítménynél a minta átmérőjétől, azaz a fajlagos felülettől, a dózistól és a

kristályosságtól függ, egyéb körülmények állandó értéken való tartása mellett.

I. táblázat

Polipropilén minták peroxidtartalma és ojtási sebessége metil-metakrilátban 80°-on a kristályosság és nyújtás függvényében

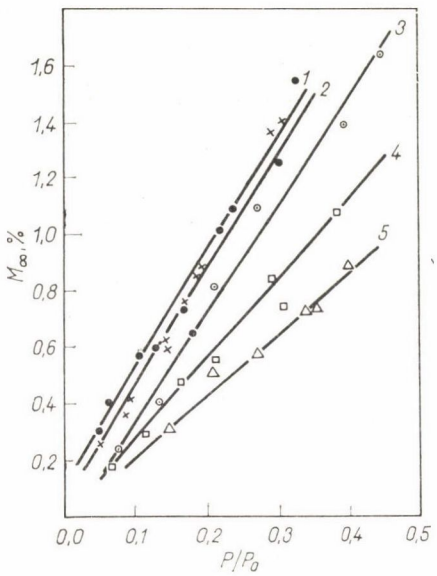
Sorszám	PP minta megnevezése	Nyújtási arány	Szálátmérő μ	Kristályosság %	Dózis Mr	Peroxidtartalom %	Ojtási sebesség %/h
1.	Por		~10	40,1	0,3	0,195	
2/1	Nyújtatlan zsinór		980	50,0	0,3	0,038	13,3
2/2	Nyújtott zsinór	1 : 5	480	58,0	0,3	0,050	3,7
3	Nyújtatlan zsinór		740	52,5	1,5	0,192	95,7
4	Nyújtott zsinór	1 : 5	710	61,0	1,5	0,123	11,0
5/1	Nyújtatlan szál		60	54,4	1,5	0,342	136,8
5/2	Nyújtott szál	1 : 5	28	68,5	1,5	0,429	83,0
5/3	Nyújtott szál	1 : 8	21	72,5	1,5	0,440	43,3
6/1	Nyújtatlan zsinór		800	53,5	2,3	0,427	117,0
6/2	Nyújtott zsinór	1 : 5	360	62,5	2,3	0,487	87,6
6/3	Nyújtott zsinór	1 : 8	250	55,5	2,3	0,571	145,0
7/1	Nyújtatlan zsinór		650	51,5	2,3	0,401	142,2
7/2	Nyújtott zsinór	1 : 5	280	60,5	2,3	0,595	117,3
7/3	Nyújtott zsinór	1 : 8	190	54,0	2,3	0,875	186,0

A fajlagos felület hatása a peroxidtartalomra különösen jól észlelhető, ha finom polipropilén port hasonlítunk össze meglehetősen vastag zsinórral; a por peroxidtartalma azonos sugárdózis mellett ötszöröse a vastag zsinórénak (1 és 2/1 minta). A nyújtatlan minták peroxidtartalma mindig kisebb a belőlük nyújtott, tehát vékonyabb, de ugyanakkor nagyobb kristályosságú mintákénál. Mihelyt azonos átmérőjű, de eltérő kristályosságú mintákat hasonlítunk össze (3. és 4. minta), amelyek közül az egyik nyújtott, a másik nyújtatlan zsinór, a peroxidtartalomban különbség mutatkozik. Fordított a helyzet az ojtási sebességgel. Míg a peroxidtartalom a kísérlet konstans körülményei mellett elsősorban a fajlagos felülettől függ, és csak másodsorban a nyújtás okozta kristályosságtól, addig az ojtás sebessége azonos ojtási körülmények között, elsősorban a minta kristályosságának a függvénye. A nyújtatlan szálak ojtási sebessége nagyobb, mint a belőlük nyújtott vékonyabb szálaké. Kivételt képeznek azok a minták, amelyeknél túlnyújtás következtében láncszakadások és kristályosságcsökkenés lép fel (6/3 és 7/3 minták).

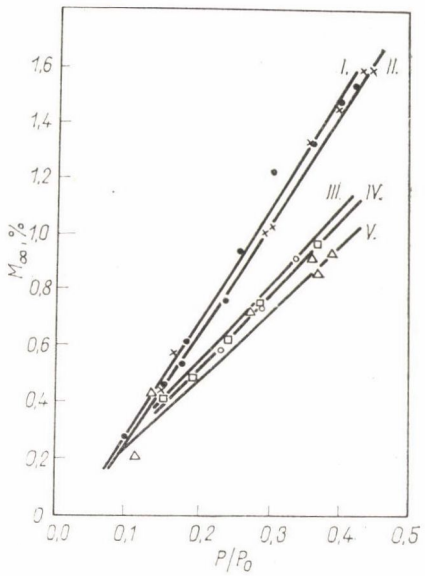
2. Monomerszorpció és diffúzió meghatározása a polipropilén szálakban [3]

A mikroszerkezet és a monomer behatolása közötti összefüggés tanulmányozása céljából meghatároztuk különböző arányban nyújtott, valamint hőkezeléssel kristályosabbá tett polipropilén szálak egyensúlyi duzzadását

metil-metakrilátban, valamint metil-metakrilát gőzök egyensúlyi szorpcióját és diffúziós állandóját a fenti szálakban. Az elemi szálak duzzadását metil-metakrilátban 60°-on mikroszkópcellában mértük. Hosszanti duzzadást csak a nyújtatlan és a kismértékben nyújtott minták mutattak. A mérések eredménye a II. és III. táblázatban található. Metil-metakrilát egyensúlyi szorpcióját a különböző szálakban McBain mérlegben 60°-on különböző rel. gőznyomás



2. ábra. Metil-metakrilát gőzének egyensúlyi szorpciója jegelt nyújtatlan és különböző arányban nyújtott polipropilén szálakban 60°-on, a relatív gőznyomás függvényében.
1. nyújtatlan szál, 2. 1 : 1,15 nyújtott, 3. 1 : 3,04 nyújtott, 4. 1 : 4,57 nyújtott, 5. 1 : 5,32 nyújtott



3. ábra. Metil-metakrilát gőzének egyensúlyi szorpciója hőkezelt nyújtatlan és különböző arányban nyújtott polipropilén szálakban 60°-on, a relatív gőznyomás függvényében
I: nyujtatlan szál, II: 1:1,50 nyújtott: 1:4,57 nyújtott, IV: 1:5,32 nyújtott, V: 1:5,32 nyújtott, kétszer hőkezelt

értékeknél mértük. A nyújtatlan és nyújtott jegelt, valamint hőkezelt minták szorpciós izotermái a 2. és 3. ábrákon láthatók. A diffúziós állandókat a deszorpció időbeni változásából határoztuk meg metil-metakrilát gőzében 60°-on. Hengeres szilárd testekre nézve a diffúzió kezdeti szakaszában, amikor a koncentráció az egész hengerben még közel azonos, a Fick második törvényéből levezetett alábbi összefüggés írja le megközelítő pontossággal a diffúziós folyamatot [24, 25]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[\frac{\bar{D}_t}{a^2\pi}\right]^{1/2}$$

ahol M_t az a gőzmennyiség, amely t idő alatt belépett vagy kilépett az a sugarú szilárd hengerből, $M\infty$ a végtelen idő alatt felvett vagy leadott összes

gőzmennyiség, $\bar{D}$ az ún. integrális diffúziós állandó, amely a vizsgált koncentrációtartományhoz tartozó átlagos diffúziós állandót jelenti. Ennek az összefüggésnek az alapján a deszorpció kezdeti szakaszában M_t az idő négyzetgyökével lineárisan változik és az integrális diffúziós állandó kiszámítható ennek az egyenesnek a lejtéséből (4. ábra). A különböző minták diffúziós állandói a gőzkoncentráció függvényében exponenciális összefüggést mutattak (5. ábra), amelyekből 0 koncentrációra extrapolálva a különböző mintákra jellemző D_0 értékeket nyertük (II. és III. táblázat).

II. táblázat

Jegelt polipropilén szálak duzzadása és diffúziós állandója a szerkezet függvényében

Nyújtási arány	Szál-átmérő μ	Fajsúly g/cm³	Kristályosság %	Kristályos részecskenagyság Å	Kettős törés $\Delta n \cdot 10^{-3}$	Egyensúlyi duzzadás (MMA-ban 60 C°-on) térf. %	D_0, cm²/sec x 10^{-9}
Nyújtatlan	78,7	0,897	56,9	nem kiértékelhető, szmektikus	3,5	31,2	9,1
1 : 1,50	59,7	0,902	62,4	70	5,9	20,4	7,7
1 : 3,04	40,7	0,904	65,2	48	25,7	12,5	4,9
1 : 4,57	33,2	0,905	66,1	nem kiértékelhető, orientált	29,9	9,6	2,8
1 : 5,32	31,7	0,907	68,0	nem kiértékelhető, orientált	35,2	4,6	1,4

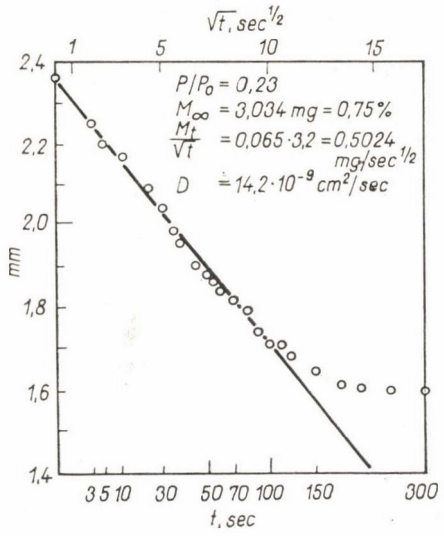
III. táblázat

Hőkezelt polipropilén szálak duzzadása és diffúziós állandója a szerkezet függvényében

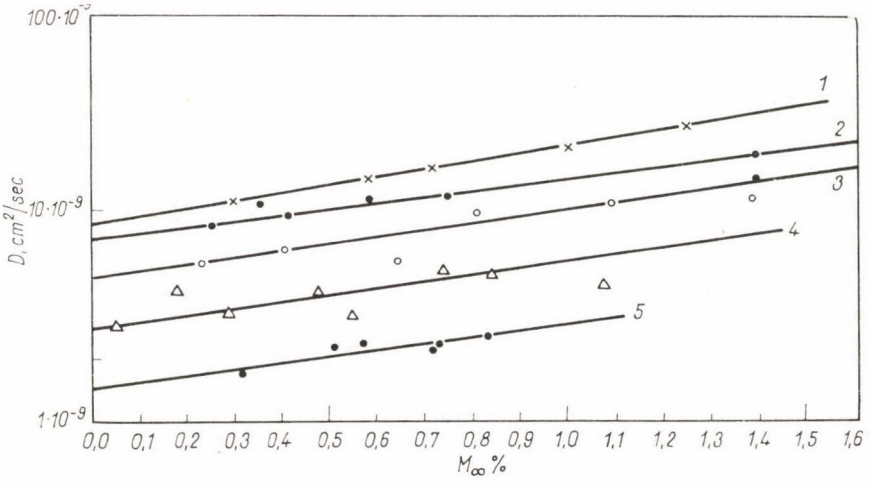
Nyújtási arány	Szál-átmérő μ	Fajsúly g/cm³	Kristályosság %	Kristályos részecskenagyság Å	Kettős törés $\Delta n \cdot 10^{-3}$	Egyensúlyi duzzadás MMA-ban 60 C°-on térf. %	D_0, cm²/sec × 10^{-9}
Nyújtatlan	78,7	0,912	74,5	90	3,7	19,3	8,8
1 : 1,50	59,7	0,913	75,4	90	6,4	12,0	6,8
1 : 3,04	40,7	0,914	76,3	76	25,5	9,7	—
1 : 4,57	33,2	0,914	76,3	74	28,2	7,6	3,2
1 : 5,32	31,7	0,915	77,3	75	30,2	5,5	2,4
2 × hőkezelt 1 : 5,32	39,6	0,916	78,2	—	15,5	4,9	5,8

A diffúziós állandó és a hőmérséklet közötti összefüggést a jegelt nyújtatlan és különböző arányban nyújtott szálak esetében meghatároztuk és ezekből az adatokból kiszámítottuk a diffúzió aktiválási energiáit (IV. táblázat). A nyújtatlan szálmintában metil-metakrilát gőz diffúziójának aktiválási energiája 14,6 kcal/mól, az 1 : 5,32 arányban nyújtott mintában ezzel szemben 17,5 kcal/mól volt. A duzzadás, szorpció és diffúzió eredményeit vizsgálva

megállapíthatjuk, hogy e jelenségek hűen követik a szálak szerkezetének változásait. Az egyensúlyi szorpció és duzzadás csökken a szálak orientációjának és az orientációval együtt jelentkező kristályosodásnak a növekedésével. A hőkezelés hatására fellépő kristályosságnövekedés szintén csökkenti a duzzadóképességet és az egyensúlyi szorpciót. A legjobban nyújtott minta



4. ábra. Tipikus deszorpciómérés a diffúziós állandó meghatározásához. A volfrámrugó nyúlásának változása az idő négyzetgyökének függvényében



5. ábra. Metil-metakrilát gőzének diffúziós állandói jegelt polipropilén szálakban 60°-on, a koncentráció függvényében
1. nyújtatlan szál, 2. 1 : 1,50 nyújtott, 3. 1 : 3,04 nyújtott, 4. 1 : 4,57 nyújtott, 5. 1 : 5,32 nyújtott

IV. táblázat

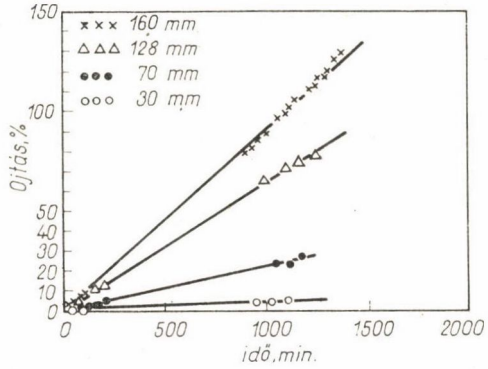
Polipropilén szálak diffúziós állandója a hőmérséklet függvényében

Minta megnevezése	D_0, cm^2/sec					ΔE kcal/mól
	20°	30°	40°	50°	60°	
Nyújtatlan szál	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$	$7{,}8 \cdot 10^{-10}$	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$5{,}2 \cdot 10^{-9}$	$9{,}1 \cdot 10^{-9}$	14,5
1 : 5,32 nyújtott szál	$6{,}1 \cdot 10^{-11}$	$8{,}8 \cdot 10^{-11}$	—	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	17,5

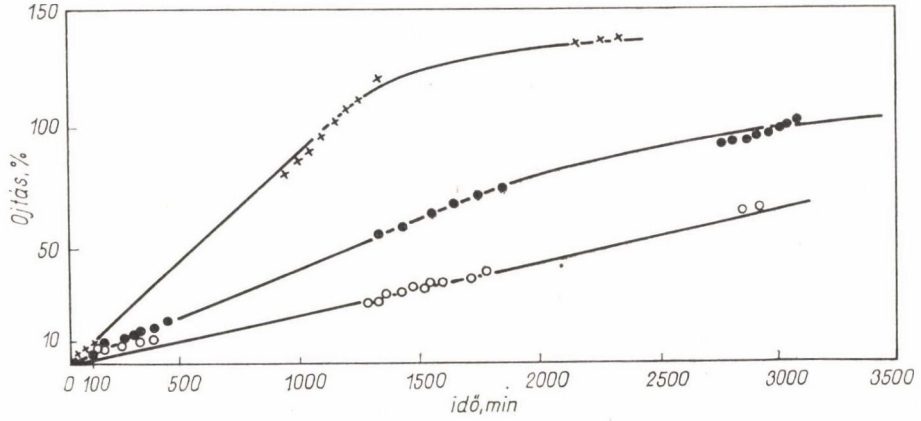
esetében, amely a hőkezelés hatására orientációcsökkenést, de ugyanakkor kristályosság növekedést mutatott, mind a duzzadóképesség, mind az egyensúlyi szorpció megnőtt a jegelt mintához viszonyítva. A diffúziós állandó vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy az elsősorban az orientáció változásával változik. Az orientáció erősen befolyásolja a szorpciót, duzzadást és a diffúzió sebességét, ami az aktiválási energiák különbségében is megmutatkozik. Ez a tény érthető, ha tekintetbe vesszük, hogy az orientáció következtében a nem kristályos szegmensek mozgékonysága csökken és a molekuláknak nagyobb energiára van szükségük a szegmensek fellazításához.

3. Az ojtás sebességének és az ojtott szálak diffúziós állandójának vizsgálata, a szerkezet függvényében

Az ojtás sebességének vizsgálatára előzetesen 50 000 r/h dózis teljesítménynél 8 Mr dózissal besugárzott nyújtatlan és nyújtott polipropilén szálmintákat ojtottunk McBain-féle szorpciós mérlegben metil-metakrilát gőzében. A mérésekhez felhasznált szálak jellemző adatai az V. táblázatban találhatók. Az ojtást 80°-on, állandó gőznyomáson végeztük, a volfrámrugó nyúlásából meghatározva a súlygyarapodást. Több órás ojtás után, amikor az ojtás sebessége már csökkenni kezdett, a mintáról a metil-metakrilát gőzt leszivattuk és meghatároztuk az ojtott minta végleges súlygyarapodását, valamint a deszorpció sebességét. Az ojtás sebessége azonos dózis, dózisteljesítmény, és hőmérséklet mellett a nyomás függvénye (6. ábra). Nyújtatlan és különböző arányban nyújtott minták ojtási sebességét azonos gőznyomáson és hőmérsékleten végzett kísérlet során hasonlítottuk össze (80°, 160 torr gőznyomás). A 7. ábra nyújtatlan, valamint két különböző arányban nyújtott minta ojtását mutatja metil-metakrilát gőzében. Az ojtás sebességében mutatkozó jelentős különbséget azzal magyarázzuk, hogy az ojtás a szálak amorf tartományában játszódik le, amelyek részaránya a nyújtás következtében csökken. Ugyanakkor a nyújtás során fellépő orientációnövekedés szegmens-mozgáscsökkenést okoz, ami ismét csökkentőleg hat az ojtás sebességére, nagyobb aktiválási energiát igényelve a fellazításuk. Ezekben a szálakban ojtás előtt,



6. ábra. Nyújtatlan polipropilén szál ojtása metil-metakrilát gőzében 80 C°-on különböző gőznyomás értékeknél



7. ábra. Nyújtatlan és különböző arányban nyújtott polipropilén szálak ojtása metil-metakrilát gőzében 80°-on, 0,43 relatív gőznyomásnál
●●● nyújtatlan szál, +++ 1 : 3,54 nyújtott, ooo 1 : 5,32 nyújtott

valamint az ojtás befejezése után, metil-metakrilát gőzének diffúziós állandóját meghatározva azt tapasztaltuk, hogy a diffúziós állandó értéke 10^{-8}—10^{-9} cm^2/sec tartományban csökken. A diffúziós állandók ilyen mértékű csökkenése (10^{-8}—10^{-9} cm^2/sec-ra) SCHULZnak a Smoluchovski-elmélet alapján levezetett összefüggése szerint [26, 27]:

$$k_D = 3{,}8 \cdot 10^{14} (D_A + D_B) \quad \text{l/mól. sec.}$$

arra enged következtetni, hogy a láncnövekedés sebessége az ojtás folyamán nem válik diffúziókontrollálttá. A fenti összefüggés szerint ui. a diffúzió csak akkor kontrollálja bimolekulás reakciók sebességét, ha a sebességi állandó értéke kisebb, mint a képletből a diffúziós állandók behelyettesítése után

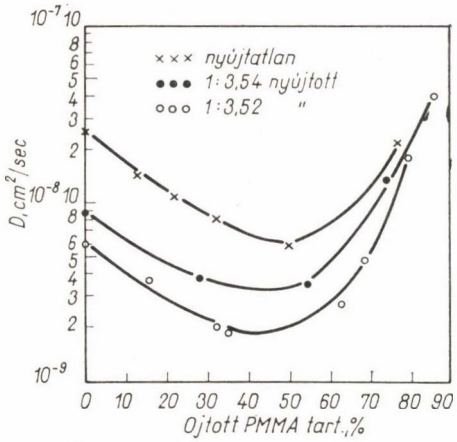
számított. Az ojtás a homopolimerizáció utolsó stádiumához hasonlítható, ahol a növekvő makromolekula-láncoknak már alig van mozgékonyságuk és lényegében csak a monomer az, ami diffundiálni képes. Az ojtásnál az iniciáló gyökök ill. peroxidcsoportok és a növekvő láncok az alappolimerhez vannak kötve, diffundálni nem tudnak, csak az alappolimer szegmenseinek és a szabad láncvégeknek van bizonyos mozgása. A láncnövekedés diffúziókontrolláltságát tehát lényegében az egyedüli diffundáló partner, a monomermolekulák diffúziós sebessége dönti el. A fenti képletbe D_A értékének a monomer diffúziós állandóját, D_B értékének O-t véve, k_D értéke még mindig sokkal nagyobb, mint 10^3 l/mól. sec. (MMA mért láncnövekedési állandója 80°-on), vagyis a láncnövekedés sebessége nem lehet diffúziókontrollált. Ezt a megállapítást ALLAN és PATRICK munkája is alátámasztja [28].

A lánczárás sebessége ezzel szemben az ojtás során már kezdettől fogva diffúziókontrollált, mivel a lánczárás elsősorban két növekvő láncvég közötti reakció. A növekvő láncok viszont az alappolimer láncaihoz vannak kötve, nem diffundálnak, csak a szegmensmozgás és a láncvégek mozgása révén jutnak olyan kedvező helyzetbe, hogy egymással reagálhatnak. Nyújtatlan mintában, ahol nagyobb a szegmensmobilitás, mint az orientált nyújtott mintában, és a láncvégek mozgásának is kedvez a nem-orientált szerkezet, a lánczárás sebességének valamivel nagyobbnak kell lennie.

Tekintettel arra, hogy a láncnövekedés nem diffúziókontrollált, a lánczárás pedig kezdettől fogva az, az ojtás sebessége hosszú ideig és nagy konverziókig állandó. Mivel azonban a lánczáródás, ha lassan is, de végbemegy, az ojtás sebessége a gyök-, ill. peroxid-csoport koncentráció függvényében idővel csökken és végül eléri a nullát. Gőzfázisú ojtásnál az ojtás sebessége igen hosszú ideig (15—30 óra) állandó, de végleges „lecsengése" sokáig tart, még tovább, mint a folyadékfázisban. Legtöbb gőzfázisú kísérletünknél az ojtás sebessége még egy hét ojtási idő múlva is számottevő volt. Folyadékfázisú monomerrel való ojtásnál az ojtás kezdeti sebessége előbb kezd csökkenni és előbb áll le teljesen az ojtás. Ez a különbség azzal magyarázható, hogy gőzfázisban az állandó gőznyomás állandó monomerkoncentrációt biztosít és homopolimerizáció sem lép fel. Ezzel szemben a folyadékfázisban láncátvitel és a peroxidcsoportok bomlásakor keletkező HO· gyökök jelenléte következtében a rendszert körülvevő folyékony monomer homopolimerizál, és ezáltal a monomerkoncentráció jelentősen csökken. Azonos, vagy közel azonos gyök-, ill. peroxidkoncentráció és azonos ojtási körülmények között mind folyadék, mind gőzfázisú monomerrel történő ojtásnál a különböző kristályosságú és orientációjú poliprolén szálak ojtási sebessége változik a minta szerkezetével. A gőzfázisú ojtásnál a szálak teljes súlyára vonatkoztatott kezdeti ojtási sebességeket az amorf súlyrészre átszámítva azt találtuk, hogy az ojtási sebességek már közelebb esnek egymáshoz, de még nem azonosak. Ez arra mutat, hogy az ojtás sebessége az amorf részarányon kívül az orientációtól és

a szegmensmozgástól is függ. Amint korábban láttuk, az amorf rész súlyarányával és a szegmensmozgással, vagyis orientációval nemcsak a diffúzió sebessége, hanem a monomerszorpció, valamint duzzadás azaz a monomer koncentrációja a mintában is változik. Ennek alapján helytelen lenne az ojtás sebességére azt mondani, hogy a monomer diffúziója kontrollálja. Jobban megfelel a valóságnak, ha azt mondjuk, hogy az ojtás sebessége egyéb tényezők mellett, a minta szerkezetének, amorf részarányának, valamint orientációjának a függvénye.

A diffúziós állandók csökkenésének részletesebb vizsgálata céljából előzetesen γ-sugarakkal 1 Mr, 2 Mr, ill. 4 Mr-rel besugárzott nyújtatlan és nyújtott szálakat ojtottunk metil-metakriláttal 80°-on ampullában különböző



8. ábra. Metil-metakrilát gőz diffúziós állandójának változása metil-metakriláttal különböző arányban ojtott polipropilén szálakban, az ojtott PMMA-tartalom függvényében 80°-on, 0,37 relatív gőznyomásnál

ideig. A nyújtatlan és a két nyújtott szálból ilyen módon különböző ojtott anyagtartalmú mintákat kaptunk, amelyekben McBain-féle mérleg segítségével mértük metil-metakrilát diffúziós állandóját 80°-on 100 torr gőznyomásnál (0,37 rel. nyomás) a már korábban ismertetett módon. A 8. ábrából látható, hogy a diffúziós állandók az ojtott anyagtartalom növekedésével mind a nyújtatlan, mind a nyújtott szálak esetében kezdetben csökkennek, majd kb. 50% ojtott anyagtartalomnál ismét nőni kezdenek, míg végül 75% ojtott anyagtartalom felett nagyobbak lesznek az eredeti nem ojtott szálak diffúziós állandóinál. Érdekes, hogy amíg kb. 50% ojtott anyagtartalomig a különböző szálak diffúziós állandójában a különbség megmarad, addig a diffúziós állandók növekedésével az értékek végül egybe esnek. Ezek a jelenségek egyértelműen arra engednek következtetni, hogy az ojtás az amorf fázisnak ojtott polimerrel való telitődésével, az eredeti szegmensek rugalmasságának csökkenésével

V. táblázat

Nyújtatlan és nyújtott polipropilén szálak ojtási sebessége, valamint diffúziós állandójának változása a szerkezet függvényében

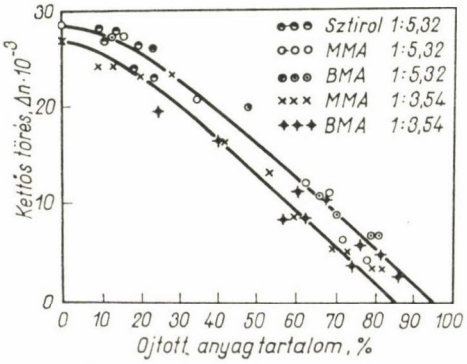
Minta megnevezése	Szál-átmérő μ	Fajsúly g/cm³	Kettős törés $\Delta n \cdot 10^{-3}$	MMA diffúziós állandója, (80°; p/p = 0,43) D, cm²/sec	Ojtási sebesség %/min.
Nyújtatlan	71,2	0,896	1,3	$3,69 \cdot 10^{-8}$	0,092
1 : 3,54 nyújtott	38,8	0,906	26,8	$9,10 \cdot 10^{-9}$	0,041
1 : 5,32 nyújtott	33,3	0,909	28,3	$6,90 \cdot 10^{-9}$	0,021
Nyújtatlan 56,7% ojtott PMMA	102,0	1,056	0,7	$5,95 \cdot 10^{-9}$	—
1 : 3,54 nyújtott 52,2% ojtott PMMA	50,0	1,052	14,2	$3,04 \cdot 10^{-9}$	—
1 : 5,32 nyújtott 38,3% ojtott PMMA	47,1	1,011	20,7	$2,76 \cdot 10^{-9}$	—

jár együtt (a hosszú ojtott oldalláncok miatt), amit a monomer-molekulák diffúziós állandójának csökkenése kísér.

50% ojtott anyagtartalom felett elkezdődik a kristályos tartomány szétfeszítése, szétroncsolása, ami kb. 75% ojtott anyagtartalom felett a kristályok teljes eltűnéséhez vezet.

4. Szerkezeti változások az ojtott anyagtartalom függvényében

Az előző fejezetben az ojtási sebesség, valamint az ojtott szálak diffúziós állandójának vizsgálata kapcsán arra a következtetésre jutottunk, hogy az ojtás a szál eredeti szerkezetét fellazítja, először az amorf fázis rendezettségét csökkentve, majd nagy ojtott anyag tartalomnál a kristályos szerkezetet is szétroncsolja. Ennek a feltevésnek a bizonyítására különböző módszerrel vizsgáltuk ojtott mintáink szerkezetét. Az előbbihez hasonlóan butil-metakriláttal és sztirollal különböző százalékban ojtott, nyújtott és nyújtatlan szálsort



9. ábra. Nyújtott és különböző monomerekkel ojtott polipropilén szálak kettőstörésének változása az ojtott anyagtartalom függvényében

állítottunk elő. Ezeknek, valamint a metil-metakriláttal ojtott szálaknak megmértük a kettőstörését Berek kompenzátorban. A mérések eredménye azt mutatta, hogy az ojtott anyag tartalom növekedésével a kettőstörés kezdetben lassabban, majd kb. 30% ojtott anyag tartalom felett rohamosan csökkenni kezdett, függetlenül az ojtott polimer típusától (9. ábra.) A metil-metakriláttal ojtott nyújtatlan, valamint nyújtott szálak szerkezetét röntgenfelvételek segítségével is megvizsgáltattuk. Minden mintából álló és forgatott síkfelvételeket készített az Intézet Polimikromorfológiai osztálya. Az így kapott felvételeket fotometrálták az orientáció, a kristályos részek nagysága és a kristályosság vizsgálata céljából. A kristályosság megállapítása a gyenge kristályos szóróképesség miatt a fotométergörbékből nem sikerült. Annyit azonban sikerült megállapítani, hogy kb. 75—80% ojtott polimetil-metakrilát-tartalomig a polipropilén kristályos természete nem tűnik el, de a nagytömegű amorf metil-metakrilát a kristályos jelleget a felvételeken elhomályosítja. A diffúziós állandók változásának ismeretében arra a következtetésre jutottunk, hogy a kristályszerkezet fellazítása kb. 50% ojtott anyagtartalom felett kezdődik el és a röntgenmérések eredményével egybevágóan 75% felett tűnik el teljesen. A polipropilén kristályos részeinek a nagysága lényegében állandó marad a fenti határokig; nagyobb ojtott anyagtartalomnál a kristályok teljesen széttöredeznek. Ez a széttöredezés a nyújtatlan mintánál 75, 7% felett, az 1 : 5,54 nyújtott mintánál 79% és 81% között, az 1 : 5,32 nyújtott mintánál pedig 70% és 77,5% ojtott polimetil-metakriláttartalom között következett be. Érdekes, hogy az ojtás megindulásakor a kristályos részek, valószínűleg a duzzasztás következtében megnőnek. Növekedésükhöz hozzájárulhatott az is, hogy az ojtás huzamosabb ideig viszonylag magas hőmérsékleten történt. A szálak kristályos orientációja kezdetben jól mérhető, és a mérések az orientáció gyors csökkenését mutatják az ojtás hatására. 30%-nál több ojtott polimetil-metakrilátot tartalmazó minták orientációja azonban annyira leromlik, hogy a félérték szélességet számolni már alig lehet. A fenti megállapításokat tükrözi a VI. és VII. táblázat, és az 1 : 5,32 arányban nyújtott MMA-val ojtott szálakról készült nem-forgatott röntgenfelvételek (1—6. kép). A kristályos orientáció csökkenése jó összhangban van a kettőstörésnél tapasztalt gyors csökkenéssel és alátámasztja a kettőstörés mérés jogosultságát és helyességét.

5. Ojtott szálak egyes fizikai tulajdonságainak vizsgálata

A szerkezetvizsgálatokban célszerűnek tartottuk az ojtott szálak mechanikai tulajdonságait, valamint fajsúlyát és olvadáspontját is megvizsgálni. A 10. ábra 1 : 5,32 arányban nyújtott különböző monomerekkel ojtott szálak szakítóerejét és vastagságát mutatja az ojtott anyagtartalom függvényében. Amint az ábrából látható, a szakítóerő az ojtott anyagtartalommal

VI. táblázat

1 : 3,54 nyújtott és ojtott polipropilén szálak kristályos részecskenagysága és orientációja

Ojtott PMMA tartalom %	Kristályos rész. nagys. Å (110)	Orientáció	
		(110)	(111)
Nem ojtott	50	0,900	0,894
28,0	72	0,810	0,848
53,9	70	nem mérhető	
69,5	55	nem mérhető	
73,2	55	nem mérhető	
79,0	72	nem mérhető	
81,0	kb. 45	nem mérhető	
82,0	amorf	nem mérhető	
89,8	amorf	nem mérhető	

VII. táblázat

1 : 5,32 nyújtott és ojtott polipropilén szálak részecskenagysága és orientációja

Ojtott PMMA tartalom %	Kristályos rész. nagys. Å (110)	Orientáció	
		(110)	(111)
Nem ojtott	48	0,910	0,922
15,7	65	0,880	0,911
34,8	74	nem mérhető	
62,6	62	nem mérhető	
67,9	56	nem mérhető	
70,5	65	nem mérhető	
77,5	majdnem amorf	nem mérhető	
88,5	amorf	nem mérhető	

VIII táblázat

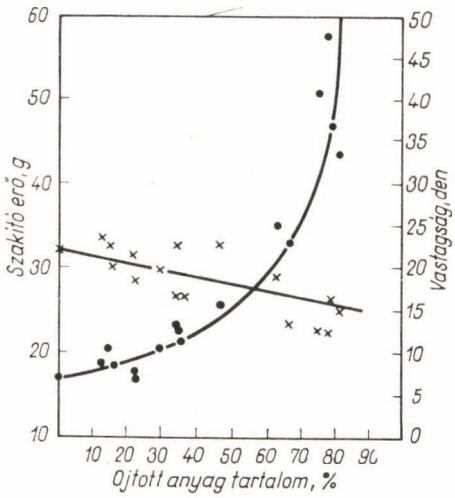
1 : 5,32 nyújtott ojtott polipropilén szálak mechanikai tulajdonságai

Ojtott polimer fajtája	Ojtott anyag tart. %	Szakító szil. g/den	Szakadási nyúlás %
Nem ojtott	—	4,54	56
PBMA	13,7	4,83	23
PSZT	15,1	3,67	41
PMMA	15,7	3,60	28
PBMA	22,8	8,75	28
PSZT	22,9	3,20	39
PSZT	30,1	2,64	43
PMMA	34,8	2,55	37
PSZT	37,0	2,40	50
PBMA	47,3	2,20	40
PMMA	62,6	1,35	43
PBMA	66,4	1,00	32
PBMA	73,4	0,54	32
PMMA	76,9	0,68	34
PBMA	79,0	0,72	46
PBMA	81,0	0,75	42

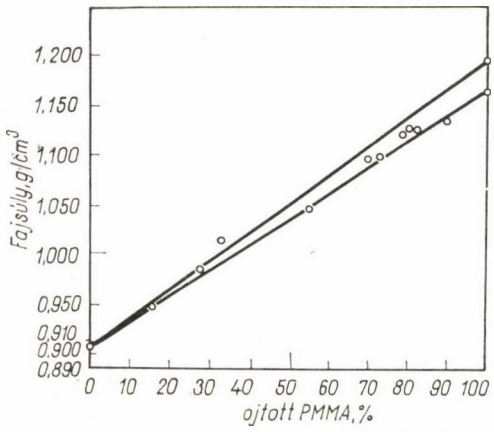
PMMA = polimetil-metakrilát, PBMA = polibutil-metakrilát, PSZT = polisztirol

egyenletesen lassan csökken, míg a szálak denierben megadott vastagsága kezdetben lassabban, majd 50% ojtott anyagtartalom felett igen gyorsan megnő. A szakítószilárdság ennek következtében kezdetben egyenletesen, majd kb. 50% ojtott anyagtartalom felett rohamosan csökken. A szakadási nyúlás az ojtás következtében szintén csökkenést mutat (VIII. táblázat).

Az ojtott minták fajsúlya megnőtt a nem ojtott szálhoz képest, de ez a növekedés mind a sztirollal, mind a metil-metakriláttal ojtott minták esetében lényegében az additív értékeknek felelt meg. (Határértékeknek a tiszta PMMA és polisztirol irodalomban megadott fajsúlyértékeit vettük (11. ábra.)



10. ábra. Különböző monomerekkel ojtott 1 : 5,32 arányban nyújtott polipropilén szálak szakítóerejének és vastagságának változása az ojtott anyagtartalom függvényében



11. ábra. Metil-metakriláttal ojtott polipropilén szálak fajsúlya az ojtott PMMA-tartalom függvényében, 20°-on

Az olvadáspont bizonyos monomerek ráojtása esetén, mint már mi is és mások is korábban tapasztalták, megnőtt. Az akril- és metakrilsavval ojtott szálak nem olvadtak meg teljesen, hanem a polimer egy része (minden valószínűség szerint a krisztallitok felületén ojtott kristályos részek) a nem ojtott polipropilén olvadáspontjánál magasabb hőmérsékleten kiolvadt a szálból. Az ojtott amorf fázisban levő molekulák viszont meg nem olvadt burok alakjában maradtak (7. kép).

A kettőstörés és a kristályos orientáció csökkenése ellentétben áll LIPATOVA és munkatársainak vizsgálatával [9, 10], akik WIENER elméletére támaszkodva azt állították, hogy a polietilénbe beágyazott polisztirol, miután törésmutatója nagyobb, mint a polietiléné, kettőstörés-növekedést okoz az ojtott mintában. Polipropilén és polisztirol törésmutatója között a különbség nagyobb, mint polietilén és polisztirol között, ennek ellenére mégsem tapasztaltunk kettőstörés növekedést a sztirollal ojtott szálak esetében. Ez egyúttal arra is utal, hogy LIPATOVA és munkatársainak feltevése, amely szerint az ojtás kezdetben csak a polimerben levő mikroüregeket tölti ki, nem állja meg a helyét. Erre utal még az is, hogy a mechanikai tulajdonságokban nem találtunk kis ojtási tartományban semmiféle ugrásszerű változást, továbbá az, hogy az ojtás sebessége a kristályos részarány és az orientáció növekedésével csökken. Polimerekben a nyújtás hatására ugyanis az összsúlyra számított mikroüregtartalom az irodalom tanúsága szerint nem változik [26, 27]. Tehát ha az ojtás a folyamat kezdetén csak a mikropórusokban játszódna le, a kezdeti sebességnek a nyújtott mintában azonosnak kellene lennie a nyújtatlan minta ojtási sebességével. Ojtási kísérleteink ennek az ellenkezőjét bizonyítják. VLASZOV és CETLIN [8—10] megállapítása, hogy az ojtott oldalláncok bizonyos fokig orientáltak lesznek, igen elképzelhető, de ez a jelenségnek csak egyik oldala, mert amint láttuk, az ojtás ellentétes irányú dezorientáló hatása igen gyorsan érvényesül.

ROGOVIN és munkatársainak [11] megállapításai a polipropilén szerkezetének változását illetően az ojtás hatására, lényegében helyesek, de csak kvalitatívak, és nem ölelik fel a teljes ojtási tartományt. Az ojtott minták fajsúlyának az additívnál kapott alacsonyabb értékei csak igen nagy ojtott anyagtartalom tartományban lehetnek igazak.

A Polimermikromorfológiai osztálynak és vezetőjének DR. BODOR GÉZÁNAK ezúttal is köszönetet kívánunk mondani a röntgenvizsgálatok elvégzéséért.

ÖSSZEFOGLALÁS

A polipropilén szálak szerkezete és az ojtás közötti összefüggést vizsgálva összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy az ojtás igen nagy ojtott anyagtartalomig (kb. 50%)a szál amorf fázisában játszódik le és csak kb. 75% ojtott anyagtartalom felett kerül sor a kristályok végleges szétrombolására. Ezt a megállapítást a monomer diffúziós állandójának a változása az ojtott szálakban és az ojtott szálakról készült röntgenfelvételek egybehangzóan bizonyítják. Az ojtás kezdeti sebességére az amorf tartomány %-os részaránya, valamint annak a tartomány-

nak az orientáltsága, szegmensmozgása vannak igen nagy befolyással. Az amorf tartomány ojtása következtében az alappolimer láncai fokozatosan dezorientálódnak, amit mind a kettős törés, mind a kristályos orientáció rohamos csökkenése jelez. Az ojtott szálak szakítószilárdsága a szerkezet változásával párhuzamosan csökken. Az ojtott szálak fajsúlya és olvadáspontja az ojtott polimertől függően változik.

IRODALOM

1. Ódor, L. G., Geleji, F.: Proc. of the 1962 Tihany Symposium on Rad. Chem., Publ. House of Hung. Acad. Sci. 1964, p. 245
2. Geleji, F., Ódor, L. G.: J. Polymer Sci. **C 4,** (1964) 1223
3. Ódor, L. G., Geleji, F.: Makromolekulare Chemie **100,** 11 (1967)
4. Sobue, H., Tajima: Y. J. Chem. Soc. Japan **63,** 64 (1960)
5. Ballantine, D., Glines, A.: J. Polymer Sci. **34,** 419 (1959)
6. Stamm, R., Hosterman, E.: J. Appl. Polymer Sci. **7,** 753 (1963)
7. Vlaszov, A., Mihajlov, H., Tokareva, L.: Himicseszkije Volokna 6, 24 (1963)
8. Vlaszov, A., Glazunov, N.: Dokladü Akad. Nauk SzSzSzR **144,** 382 (1962)
9. Cetlin, B. L.: Proceedings of a Conference IAEA, Salzburg, 1963, Vol. 1. 289
10. Lipatova, T. E., Lipatov, J. Sz., Tutajeva, N. L.: Vüszokomol. Szoed. **3,** 184 (1961)
11. Tutajeva, N. L., Lipatova, T. E., Lipatov, J. Sz.: Vüszokomol. Szoed. **6,** 1969 (1964)
12. Zsun-Zsuj, U., Konkin, A. A., Rogovin, Z. A.: Himicseszkije Volokna, 4, 14 (1964)
13. Beati, E., Severini, F., Toffano, S.: J. Polymer Sci. **51,** 155 (1961)
14. Bodor G., Kalló A.: Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkonferenciája, 1962
15. Bodor, G., Grell, M., Kalló, A.: Faserforschung u. Textiltechnik **15,** 527 (1964)
16. Burri, C.: Das Polarisationsmikroskop, Basel 1950, 140 p.
17. Coen, A., Bertinotti, F., Petraglia, G.: XV. Nemzetközi Műanyagkongresszus, Torino, 1963
18. Barnard, W. S., White, H. J.: Text. Res. J. **24,** 695 (1954)
19. Prager, S., Long, F. A.: J. Am. Chem. Soc. **73,** 4072 (1951)
20. Books, C. S.: Rev. Sci. Instr. **32,** 1337 (1961)
21. Sebenda, J., Puffr, R.: Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **29,** 60 (1964)
22. Dobó J., Somogyi A., Kiss L.: Magyar Kémiai Folyóirat **68,** 121 (1962)
23. Matsuo, H., Ino, K., Kondo, M.: J. Appl. Polymer Sci. **7,** 1833 (1963)
24. Barrer, R. M.: J. Phys. Chem. **61,** 178 (1957)
25. Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, Oxford University 1956
26. Schulz, G. V.: J. Phys. Chem. **8,** 284 (1956)
27. Schulz, G. V.: J. Phys. Chem. **8,** 290 (1956)
28. Allen, P. E. M., Patrick, C. R.: Makromol. Chem. **47,** 154 (1961)
29. Statton, W. O.: J. Polymer Sci. **22,** 385 (1956)
30. Statton, W. O.: J. Polymer Sci. **58,** 205 (1962)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 369—377

BIOLÓGIAILAG AKTIV ACTH FRAGMENSEK SZINTÉZISE I.*

A KÖZTITERMÉKEK ELŐÁLLÍTÁSA

BAJUSZ SÁNDOR, a kémiai tudományok kandidátusa és MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, a kémiai tudományok kandidátusa

(Gyógyszerkutató Intézet, Budapest és az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest)

Érkezett 1967. június 23-án

A mellékvesekéreg működését szabályozó hipofízishormon az *adrenokortikotrophormon* (ACTH). Az izolálására irányuló kísérletek során először 1942-ben sikerült olyan anyagot nyerni, amely más hipofízishormont nem tartalmazott, sőt az akkori vizsgálatok szerint a preparátum kémiailag is egységes, kb. 20 ezres mólsúlyú fehérjének bizonyult. Egy évtizeddel később állapították meg, hogy az egységesnek vélt fehérje még tovább bontható, a hormonhatást egy kisebb polipeptidmolekula hordozza. Ezt az ACTH hatású** polipeptidet nevezték *kortikotropinnak*. A sertés hipofízisből nyert kortikotropin a β-kortikotropin vagy kortikotropin-A, a birkából izolált hormon az α-kortikotropin nevet kapta. A marha és az emberi hipofízis kortikotropinját később (1956, 1959) ugyancsak elkülönítették. A legújabb irodalomban a kortikotropinokat α-ACTH rövidítéssel jelölik. A hormon eredetére az α indexébe írt *p* (pig), *s* (sheep), *b* (beef), *h* (human) betűkkel utalnak.

A kortikotropinok szekvenciájának meghatározásánál kiderült, hogy mindegyik polipeptid 39 aminosav alkotta peptidlánc: nonatriakontapeptid (1. ábra). A molekulákban az első 24 és az utolsó 6 aminosav kapcsolódási sorrendje megegyezik, csupán egy nonapeptid fragmensben van eltérés. Szembetűnő, hogy az első 24 aminosav között találjuk a molekula valamennyi bázisos aminosavját, s az ezt követő pentadekapeptid fragmens — a semlegeseken kívül — csupán savanyú aminosavakat tartalmaz.

A szerkezetfelderítés során nyert enzimes és savas hasítási termékek biológiai vizsgálata (elsősorban a β-kortikotropin esetében) azt mutatta, hogy a savanyú C-terminális molekularész a hormonhatás szempontjából — legalább részben — szükségtelen. Kiderült ugyanis, hogy a kortikotropin molekula rövid pepszines emésztésével előállítható, s egységes állapotban izolálható 1—31, 1—30 és 1—28 fragmens a teljes molekula hormonhatásával

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottsága nyilvános előadóülésén 1967. február 28-án elhangzott előadás.

** Az adrenokortikotrophormon, a kortikotropin nemcsak a mellékvesekéregre hat, jelentős melanocit stimuláló (melanotrop) hatású, s talán még fontosabb nagyértékű lipotrop aktivitása.

rendelkezik. A láncrövidítést enyhe savas hidrolízissel folytatva olyan termékhez lehetett eljutni, amely még mindig a teljes molekula hatását (kb. 100 E/mg) mutatta. Ez utóbbi preparátumot, a közös szekvenciarészt tartalmazó 1—24 tetrakozapeptidet azonban nem sikerült tiszta, egységes állapotban elkülöníteni, tehát az 1—28 oktakozapeptid maradt a legrövidebb olyan fragmens, amelyről kellő biztonsággal állíthattuk, hogy a teljes molekula hormonhatásával rendelkezik. Éppen emiatt, amikor szintetikus anyaggal akartuk helyettesíteni a természetes eredetű ACTH-készítményeket, az 1—28 fragmens szintézisére gondoltunk. Munkaközösségünk, amely az ELTE Szerves Kémiai Tanszéke, a Kőbányai Gyógyszerárugyár és a Gyógyszerkutató Intézet kutatóiból alakult meg 1959-ben, BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus irányítása mellett sikerrel oldotta meg az oktakozapeptid szintézisét [1].

H-Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Lys-Pro-
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

-Val-Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-Val-Lys-Val-Tyr-Pro-
13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

sertés: -Asp-Gly-Ala-Glu-Asp-Gln-Leu-Ala-Glu-
birka: -Ala-Gly-Glu-Asp-Asp-Glu-Ala-Ser-Gln-
marha: -Asp-Gly-Glu-Ala-Glu-Asp-Ser-Ala-Gln-
emberi: -Asp-Ala-Gly-Glu-Asp-Gln-Ser-Ala-Glu-
25 26 27 28 29 30 31 32 33

-Ala-Phe-Pro-Leu-Glu-Phe-OH
34 35 36 37 38 39

1. ábra. A sertés-, birka-, marha- és az emberi kortikotropin szerkezete

Időközben SCHWYZER, LI és HOFMANN munkáiból kiderült, hogy a fent említett 1—24 tetrakozapeptid is a teljes molekula hormonhatásával rendelkezik, amennyiben ez alatt csak azt értjük, hogy a fragmens kb. 100 E/mg ACTH hatást mutat, sőt ilyen az 1—23 trikozapeptid, valamint az 1—20 ikoza- és az 1—19 nonadekapeptidamid is. Kézenfekvő a kérdés, hogyan alakul a kisebb fragmensek biológiai hatása, kortikotrop és lipotrop aktivitása? Találunk ugyan erre vonatkozóan is irodalmi adatokat, de a különféle módszerekkel kapott értékmérési eredmények nehezen hozhatók összefüggésbe*. A szerkezet és biológiai hatás közötti összefüggésről csak akkor kapunk kielégítő képet, ha valamennyi anyag aktivitását azonos módszerrel, azonos körülmények között határozzuk meg.

Itt most ezzel a kérdéssel, a kisebb kortikotropin fragmensek szintézisével és biológiai hatásával foglalkozunk. Dolgozatunk első részében főként a szintetikus munkát ismertetjük, míg a másodikban inkább a biológiai vonatkozású kérdéseket, megfigyeléseket tárgyaljuk.

* Az ACTH és fragmenseivel kapcsolatos kémiai és biokémiai munka összefoglalását E. SCHRÖDER és K. LÜBKE „The Peptides" című könyvének 2. kötete tartalmazza [2].

Jelenlegi munkánk szorosan kapcsolódik a fent említett munkaközösségben végzett oktakozapeptid szintézishez, minthogy az annak felépítésénél használt kulcsanyagot, az 1—14 aminosavakat tartalmazó tetradekapeptidet alkalmaztuk e fragmensek szintézisénél is, s a többi intermedier előállítása is az oktakozapeptidnél már alkalmazott séma szerint történt. Nyolc fragmens szintézisét ismertetjük, amelyek közül a legkisebb csak az első 14 aminosavat tartalmazza, a leghosszabb lánc pedig az első 21 aminosavból áll (2. ábra). Mivel e polipeptidek egymástól fokozatosan növekvő aminosav-tagszámukban különböznek, találónak tartottuk ezeket „szekvencia-homológoknak" elnevezni. A 14 aminosavnál rövidebb peptidektől ACTH-hatás még nem várható, a 21 aminosavat tartalmazó polipeptid pedig irodalmi adatok szerint már teljes aktivitású.

	1 14
1—14	H-Ser.....Gly-NH_2
1—15	H-Ser.....Gly-Lys-NH_2
1—16	H-Ser.....Gly-Lys-Lys-NH_2
1—17	H-Ser.....Gly-Lys-Lys-Arg-NH_2
1—18	H-Ser.....Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-NH_2
1—19	H-Ser.....Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-NH_2
1—20	H-Ser.....Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-Val-NH_2
1—21	H-Ser.....Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-Val-Lys-NH_2
	1 14 15 16 17 18 19 20 21

2. ábra. Szekvencia-homológok

A következőkben röviden kitérünk a peptidszintézis, illetőleg a kortikotropin fragmensek szintézisének néhány problémájára.

Közismert, hogy a peptidképzésnél egy meghatározott karboxilcsoporttal egy meghatározott aminocsoportot kell acileznünk. Az egyértelmű reakciót két tényező zavarja:

1. Mind a kérdéses karboxilcsoportot tartalmazó molekula (a szintézis savkomponense), mind az acilezésre szánt aminocsoportot viselő komponens legalább még egy funkciós csoportot, egy további amino- és karboxilcsoportot is tartalmaz.

2. Az acilezés közben — néhány esettől eltekintve — mindig fellép kisebb-nagyobb mértékű racemizálódás.

Az egyértelmű acilezéssel kapcsolatos nehézség elhárítható, ha a savamid kötésre nem szánt amino- és karboxilcsoportot az acilezés idejére átmenetileg ellátjuk valamilyen alkalmas védőcsoporttal. A kortikotropint felépítő aminosavak közül azonban néhány még továbbá funkciós csoportot, vagy érzékeny molekularészt is tartalmaz:

a szerin egy primer hidroxilcsoportot,

a metionin tiometilcsoportot, amely könnyen oxidálódik, a tioéter csoportja zavarhatja a peptidszintézisben sokszor használt katalitikus hidrogénezést,

a glutaminsav- és aszparaginsav részek további karboxilcsoportot tartalmaznak,

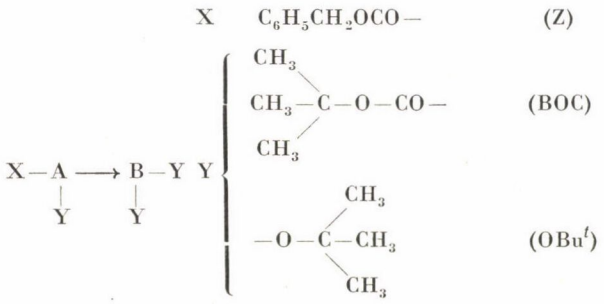
a hisztidin-, arginin- és lizinrészekben további bázikus imidazol-nitrogén, guanidino-, illetőleg aminocsoport fordul elő,

a triptofán indolrésze savra, oxidáló ágensekre érzékeny.

A szerin hidroxilcsoportját nem kell feltétlenül külön védőcsoporttal ellátni, nem valószínű, hogy a kívánt peptidkötés helyett O-acilezés játszódik le. Az esetleges mellékreakciók elkerülhetők a védőcsoportok, acilezési módszerek alkalmas kiválasztásával és kivitelezésével. A metioninnál a helyzet hasonló. A hisztidin imidazol-nitrogénje sem az egyértelmű acilezést zavarja (az acil-imidazolszármazék „aktív" vegyület!), hanem esetenkint izolálási nehézségeket okoz. A glutaminsav γ- és az aszparaginsav β-karboxilcsoportját védeni kell, ha olyan acilező peptid része, amelynek C-terminálisa szabad karboxil, s ezen keresztül alakítjuk ki a peptidkötést. Az arginin guanidinocsoportja az α-aminocsoportnál bázikusabb, így egyszerű protonálással is elkerülhető acileződése. A protonált guanidint tartalmazó védett peptidek ioncserélő oszlopkromatográfiával tisztíthatók, de előfordulhat, hogy az izolálás szempontjából előnyösebb, ha a guanidinocsoportot védő szubsztituens kovalens kötéssel kapcsolódik — erre a célra általában a nitrocsoportot használjuk.

A lizin ε-aminocsoportját minden esetben kovalens kötéssel kapcsolódó csoporttal kell védeni a nem kívánt acilezéstől. Ez, valamint a glutaminsav és aszparaginsav ω-karboxilcsoportja a szintézis végéig védett állapotban marad. Természetesen ilyenkor az egyes acilezési lépéseknél alkalmazott α-amino-védőcsoportot úgy kell megválasztani, hogy azok az előbbiektől lépésről lépésre szelektíve legyenek eltávolíthatók.

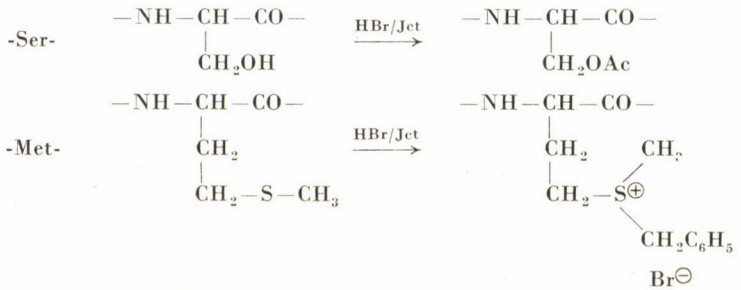
A kétféle védőcsoporttípust, valamint a ténylegesen felhasznált három védőcsoportot a 3. ábra szemlélteti. Megjegyezzük, hogy a karbo-benzoxi- (α-amino,), terc. butil-oxikarbonil- (ε-amino- és N-terminális), valamint a terc. butilészter- (ω-karboxil- és C-terminális, ha az nem savamid) csoportokat



3. ábra. Védőcsoportok

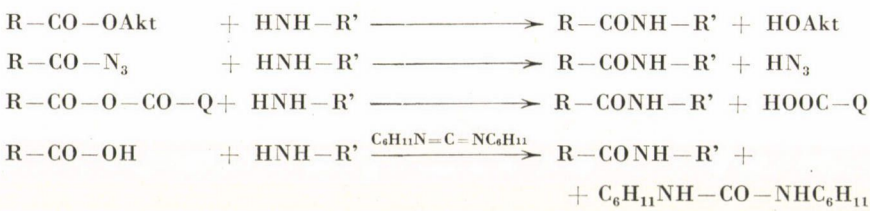
számos kísérlet után választottuk ki; egyébként ma már mindegyik, kortikotropin-fragmenseket szintetizáló munkacsoport ezt a védőcsoport-kombinációt alkalmazza.

A karbobenzoxicsoport eltávolítható hidrogenolízissel, acidolízissel: pl. jégecetben oldott bróm-hidrogénnel, folyékony ammóniában fém-nátriumos redukcióval. A metionin nemcsak a hidrogenolízist zavarja, de a bróm-hidrogénes hasítást is: a keletkező benzil-bromid a tio-metilcsoportra addicionálódik, majd metil-bromid lehasadása után homociszteinszármazék keletkezik. Ugyanekkor a szerin hidroxilcsoportja is acileződhetik. Az elmondottakat a 4. ábra szemlélteti. A nátriumos redukciónál a hosszú peptidláncok hasadhatnak el. Mi a csoport eltávolítására a hidrogenolízist választottuk. A terc. butil-oxi-karbonil- és a terc. butilésztercsoport így nem károsodik, tehát a kívánt szelektív eltávolítás megvalósítható. A terc. butanolból képzett védőcsoportokat trifluor-ecetsavas szolvolízissel (vagy acidolízissel) lehet eltávolítani.



4. ábra. A bróm-hidrogénes acidolízis mellékreakciói jégecetben

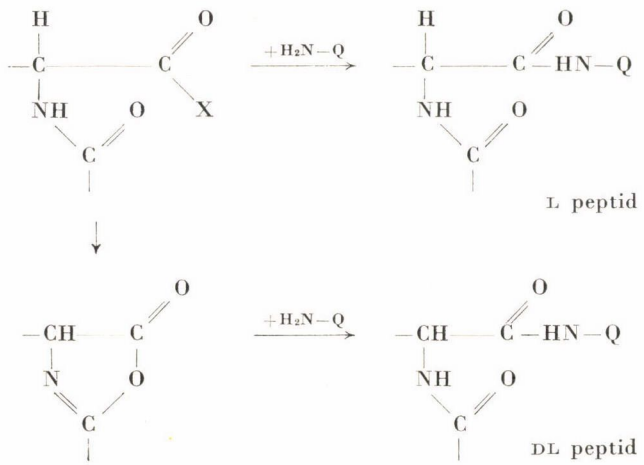
A szakirodalomban ismert közel százféle védőcsoport, s a csaknem ugyanannyi kapcsolási módszer közül csak keveset használnak széles körűen. A peptidkötés kialakítására használt módszerek közt (5. ábra) első helyen az ún. aktív észterek ammonolízisét említhetjük meg. Az acilező vegyület karboxilcsoportját alakítjuk reakcióképes észterré különféle fenolokkal (pl. p-nitro-, tri- és pentaklór-fenollal) vagy N-hidroxi-szukcinimiddel és N-hidroxi-



5. ábra. Szintézis módszerek

ftálimiddel. Jól ismert a karbodiimides kondenzáció, ahol a savamidképződésnél kilépő víz elemeit a karbodiimid köti karbamidvegyület keletkezése közben, valamint a klórszénsavészterekkel képzett vegyes anhidrides acilezés. Végül ide kell sorolnunk az egyik legrégibb acilezési eljárást, amely a savazidok reakcióképességét hasznositja. Bár a savazidok acilezési reakcióját számos mellékfolyamat kíséri, mégis gyakran használjuk, mivel az ilyen peptidképzés közben nincs racemizálódás.

Az acilezés során fellépő racemizálódás azlaktonon keresztül játszódik le (6. ábra). Ez azt jelenti, hogy ahol nincs lehetőség az azlakton kialakulására, ott a racemizáció is elmarad. Nem racemizálódnak a karbobenzoxi-aminosavak,



6. ábra. A racemizálódás mechanizmusa

mivel a karbonilcsoport melletti oxigén csökkenti annak elektronszívó hatását, s így az acil-aminocsoport enolizációját. Nem, vagy csak egészen különleges esetben racemizálódnak a prolinpeptidek, ahol az acil-amino-csoport hidrogénje hiányzik, az azlakton csak belsősóként létezhet. Feltételezték, hogy az acil-aminosav-azidok sem képesek erre az átalakulásra, mert stabilis konformációjukban a karbonilcsoport oxigénjét az azidcsoport köti le, megakadályozva, hogy a savazid karboniljének szenén támadjon (7. ábra)*.

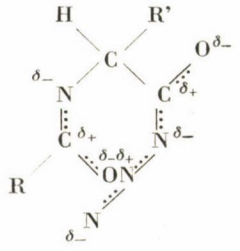
Az elmondottakból következik, hogy hosszabb peptidláncok szintézisénél az alábbiak szerint kell eljárnunk:

1. a C-terminális aminosavtól elindulva egyenkint („stepwise") kapcsoljuk össze az aminosavakat,

* A peptidszintézis módszereit E. SCHRÖDER és K. LÜBKE „The Peptides" című könyvének I. kötete tárgyalja részletesen [3].

2. a hosszú láncot kisebb egységekből építjük fel, de ezeket úgy választjuk meg, hogy C-terminálisukon glicin vagy prolin legyen;

3. ha a kisebb peptidkomponensek C-terminálisan más aminosav van, ezekkel azidjukon keresztül acilezünk.

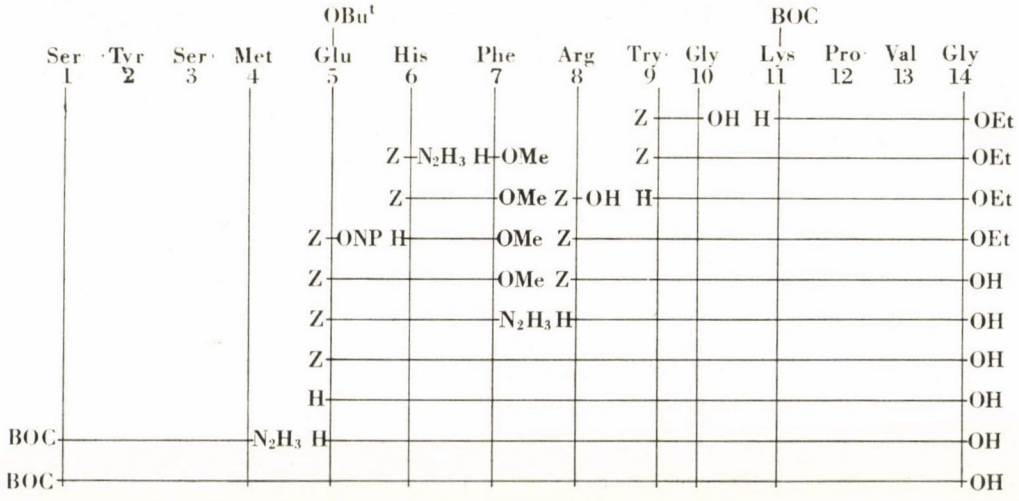


7. ábra. Az acil-aminosav-azidok szerkezete

A fentiekből következik, hogy miért választottuk az 1—14 tetradekapeptidet a szekvenciahomológok szintézisének savkomponenséül: azon túl, hogy tartalmazza a minimális ACTH-aktivitást hordozó 1—14 szekvenciarészt, C-terminálisán glicin van, tehát az acilezés közben fellépő racemizálódás problémája így megkerülhető.

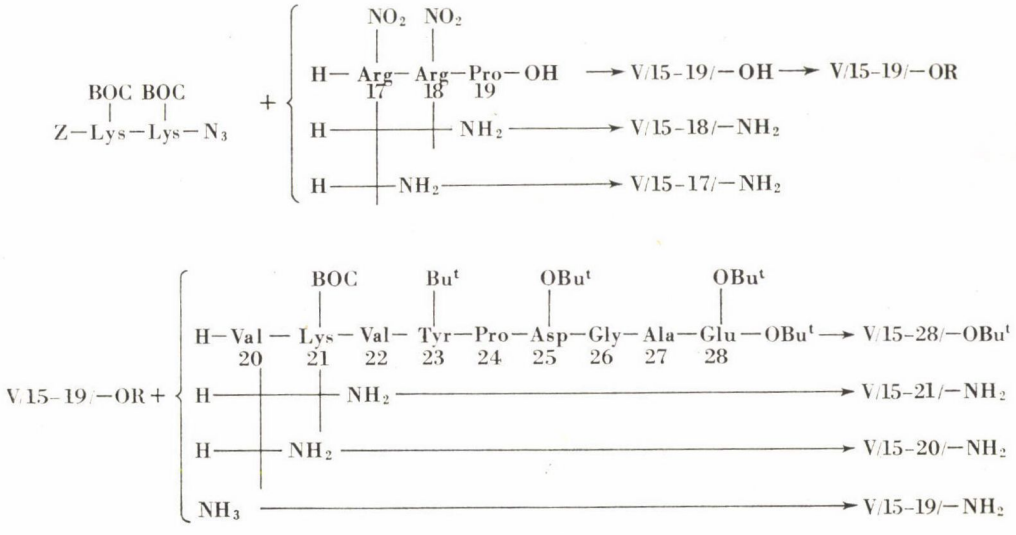
Az 1—14 tetradekapeptid szintézisének menetét a 8. ábra mutatja be.

Az irodalomból ismert 11—14 tetrapeptid-észtert a Z-Try-Gly-OH védett dipeptiddel acileztük karbodiimid vagy vegyes anhidrid módszerrel. Az utóbbi volt a jobb, tisztább anyaghoz vezető eljárás. Az N-terminális



8. ábra. A védett 1—14 tetradekapeptid szintézise

karbobenzoxicsoport hidrogenolízise után karbobenzoxi-arginin-klórhidráttal acileztünk diciklohexil-karbodiimid segítségével, majd a nyert védett heptapeptidészter klórhidrátot szappanosítottuk és hidrogenolizáltuk. Említésre méltó, hogy a protonált guanidint tartalmazó peptidészterek hidrolízise egy ekvivalens lúggal megvalósítható (tehát tulajdonképpen a guanidinium-hidroxid szappanosít), több lúgot alkalmazva a peptidlánc bomlása volt megfigyelhető. A kapott szabad heptapeptidet a lépésenkénti módszerrel felépített 5—7 védett tripeptidaziddal acileztük. A védett dekapeptid hidrogenolízisével nyert szabad peptidet az ismert védett 1—4 tetrapeptidaziddal acilezve a kívánt védett tetradekapeptidhez jutottunk.



9. ábra. Az aminokomponensek szintézise

A 2. ábrán bemutatott szekvenciahomológok, pontosabban a megfelelő védett vegyületek szintéziséhez szükséges aminokomponensek előállítását a 9. ábrán tüntettük fel.

E komponensek előállítása, mint már említettük, az oktakozapeptid-szintézis [1] köztitermékeinek felhasználásával történt. Ennek megfelelően — amint a 15—28 tetradekapeptid komponenst a 15—19 penta- és 20—28 nonapeptid kondenzációjával alakítottuk ki — a 15—21, 15—20 és 15—19 védett peptidamidokat a 15—19 védett pentapeptid aktívészterből kiindulva állítottuk elő. A reakciók általában 70—80%-os hozammal jártak, beleértve a szükséges kromatográfiás tisztításokat is. A 15—19 védett peptid, ill. a 15—18 és 15—17 védett peptidamidok szintézisére a 15—16 védett dipeptid-aziddal acileztük a H—Arg(NO_2)—Arg(NO_2)—Pro—OH tripeptidet, ill. a

H—Arg(NO_2)—Arg(NO_2)—NH_2 és H—Arg(NO_2)—NH_2 amidokat. A védett tripeptid kristályosítással is tisztítható, a tetrapeptid csak kromatográfia után kristályosodik, a védett pentapeptid pedig amorf anyag volt. Az azid készítéséhez használt védett dipeptid-hidrazid kiindulási anyaga a megfelelő észter, részint ebből ammóniával, részint az 1—15 pentapeptidhez szükséges H—Lys(BOC)—NH_2 és védett lizin kondenzációjával kaptuk a védett dipeptid-amidot, s hidrogenolízis után a szabad vegyületeket. A nitro-arginint tartalmazó vegyületek hidrogenolízises dekarbobenzoxilezésénél a nitrocsoport is lehasad ammónia formájában, s mivel a redukció ecetsavban történik, egy vagy két ekvivalens ammónium-acetát is van a szabad peptid-acetát mellett. Minden esetben úgy jártunk el, hogy a redukció nyers termékét piridin-klórhidráttal peptid-klórhidráttá és ammónium-klórhidráttá alakítottuk, majd kromatográfiával választottuk el a sókat, illetőleg a szabad peptidamid esetleges szennyezéseit. Megjegyzendő, hogy kromatográfiás tisztításnál az egyébként nagyon alkalmas piridin-acetát-tartalmú eluálóelegyeket itt nem használhatjuk, mert megfigyelésünk szerint ilyenkor a kloridionok gyakorlatilag kvantitatíve acetátra cserélődnek.

A bemutatott reakciók segítségével — amelyek közt az idő rövidsége miatt nem érintettük az egyes aminosavszármazékok előállítását — eljutottunk a szekvenciahomológsor felépítésére alkalmas védett tetradekapeptidhez és a C-terminális részt képviselő aminokomponensekhez. Az ezek összekapcsolásánál felmerült problémákról, valamint a biológiai vizsgálatok eredményeiről dolgozatunk második részében számolunk be.

IRODALOM

1. Bruckner, Gy., Bajusz, S., Medzihradszky, K., Kisfaludy, L., Löw, M., Paulay, Z., Szporny, L., Hajós, Gy.: RI 306. sz. magyar szabadalmi bejelentés
2. Schröder, E., Lübke, K.: The Peptides, Vol. 2, Academic Press, New York, 1966 p. 194—252
3. Schröder, E., Lübke, K.: The Peptides Vol. 1, Academic Press, New York, 1965

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 379—386

BIOLÓGIAILAG AKTIV ACTH FRAGMENSEK SZINTÉZISE II.*

A KÖZTITERMÉKEK KONDENZÁCIÓJA, A FRAGMENSEK BIOLÓGIAI HATÁSAI

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN a kémiai tudomány kandidátusa és
BAJUSZ SÁNDOR, a kémiai tudományok kandidátusa

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest, és Gyógyszerkutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1967. június 23-án

Az 1—14-es kulcspeptid és a szekvenciahomológ-sor felépítéséhez szükséges aminokomponensek szintézise után tulajdonképpen nem maradt más hátra, mint ezek összekapcsolása, majd valamennyi védőcsoport eltávolítása, s végül a termék tisztítása, lehetőleg a kromatográfiás egységességig. Mindezek a műveletek nem jelentenek újdonságot az intermedierek szintéziséhez képest, hiszen ott is alkalmazott módszerekről van szó, az a tény azonban, hogy itt nagyobb molekulákra kell ezeket alkalmazni, lényeges kísérleti nehézséget jelentett.

Nézzük e három problémát, a kapcsolást, védőcsoport eltávolítást és tisztítást részletesebben.

Magától értetődő, hogy azonos jellegű reakcióképes molekulák kapcsolódási sebessége nem független a molekulasúlytól. A kisebb molekulák mozgékonyabbak, és nagyobb a felületegységükre eső reaktív csoportok száma, más szóval nagyobb molekulák reaktív csoport-koncentrációja szükségszerűen kisebb, triviálisan: az aktivált csoportok nagy molekuláknál lassabban találnak egymásra.

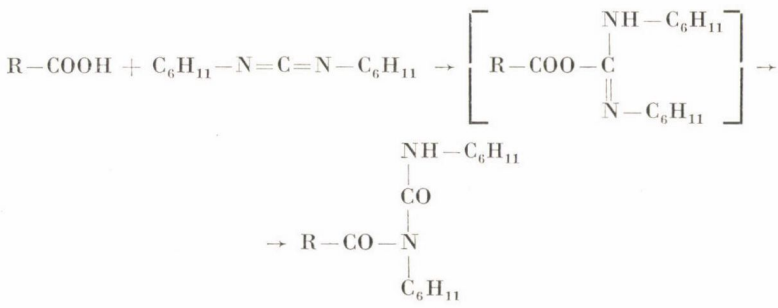
E viszonyokkal SCHWYZER foglalkozott először 1963-ban [1], hasonló helyzetben a sertés-ACTH teljes szintézisének befejező kapcsolási lépését értelmezve. Ő is jelentős sebesség-, és így termeléscsökkenést észlelt, s megállapításai szerint hozzávetőleg az aminosav-tagszám duplázódásával feleződik a kapcsolási sebesség. Ennek következtében a peptidszintézisben egészen szokatlan módon melegítéssel igyekszünk e sebességet növelni, s eleve nem alkalmazunk olyan aktiválási módszert, ahol az aktivált csoport bomlása a kapcsolási reakcióval konkurrálhat, mint pl. az azidos technika esetében.

Mint láttuk, az 1—14-es kulcspeptid terminális aminosavja, a glicin, szabad karboxillal rendelkezik, ezért ott akár vegyes anhidriddel, akár aktív észterrel, akár karbodiimides kapcsolással lehet láncot hosszabbítani. Kipróbáltuk mind a hármat, s a következő eredményekhez jutottunk:

* Az MTA Szerves Kémiai Bizottsága nyilvános előadóülésén 1967. február 28-án elhangzott előadás.

a) A klórszénsav-etilészterrel végzett vegyes anhidridszintézis nem járt sikerrel. Lehet, hogy a kapcsolásnál alkalmazott körülmények inkább az anhidrid bomlásához, mint a kötés kialakuláshoz vezettek, a reakciótermékből csak a kiindulási komponensek voltak izolálhatók. Megjegyezzük, hogy protonált guanidinocsoportot tartalmazó peptidekkel általában sikertelen a vegyes anhidrides kondenzáció.

b) Az aktivészteres szintézist sem találtuk kielégítőnek. Alkoholkomponensnek a p-nitrofenolt választva megkíséreltük az észterszintézist karbodiimiddel és nitrofenil-szulfittal is, míg előző esetben a reakció erősen eltolódott az acil-karbamid felé, utóbbiban nem tudtunk kellő mértékű átalakulást elérni. Márpedig az aktív észter ilyen nagy molekulánál nem igen tisztítható meg a kiindulási savtól, s ugyancsak nehéz az acil-karbamid eltávolítása is. Utóbbi képződése a karbodiimiddel bekövetkező mellékreakció eredménye, amelyet vázlatosan a 1. ábra mutat be.



1. ábra. Acil-karbamid képződése

c) A karbodiimides kapcsolás lényegében ugyanaz a reakció, melyet az aktív észter szintézisére is alkalmaztunk, ugyanazokkal a hibákkal. Az acil-karbamid képződése itt is megfigyelhető volt, de emellett jelentős mennyiségben keletkezett a várt nagypeptid is. Ez volt az első sikeres kapcsolási kísérlet.

Időközben közleményt olvastunk arról, hogy teljesen váratlan módon az aktív észteres és karbodiimides kapcsolási módok kombinációja, vagyis az acil-peptid, karbodiimid, alkoholkomponens és az aminocsoportos partner együttes reakciója nagy termelési hányaddal szolgáltat nagypeptidet hidroxi-szukcinimid mint aktiváló csoport esetében. Esetünkben a hidroxi-szukcinimid—karbodiimid-kondenzáció nem járt sikerrel. A kapcsolási reakcióelegyek kromatográfiás vizsgálatából az látszott, hogy a hidroxi-szukcinimid reagál az aminokomponensként használt lizin-peptidekkel. Ugyanebben az időben kezdték intenzívebben használni aktív észterek alkoholkomponenseként a polihalogén-fenolokat, s magunk is megpróbáltuk kombinálni a karbodiimidet pentaklór-fenollal. Eredményeink kielégítőek voltak, két-három napi állás után negyven-ötven százalékos termeléssel keletkezett a nagypeptid, s e kapcsolási

mód valamennyi szekvenciahomológnál alkalmazhatónak bizonyult. A pentaklórfenol és diciklohexilkarbodiimid együttes alkalmazásánál lejátszódó reakciót különben tőlünk függetlenül KOVÁCS és KISFALUDY tanulmányozta [2]. Érdekes módon a legnehezebb az 1—14-amid szintézise, tehát az 1—14 peptid kapcsolása ammóniával. Itt igen sok volt a melléktermék, az ammónia rosszul adagolható és fogyása egyáltalán nem követhető, úgyhogy ez az egy termék még ma sincs tiszta állapotban kezünkben.

A következő feladat a védőcsoportok eltávolítása. Tekintettel arra, hogy az egész szintézis alapelve volt, hogy a szabad peptid a lehető legkíméletesebben legyen elkészíthető, itt számottevő nehézséggel nem kellett megküzdenünk. Mindössze egy szériavizsgálatot végeztünk, hogy az idő és koncentráció függésében megismerjük a védett peptid reakciókészségét. Végül tizenöt perces vízmentes trifluorecetsavas kezelés kevés merkapto-etanol jelenlétében elegendőnek bizonyult valamennyi terc.-butil-oxi-karbonil- és terc.--butilészter-csoport eltávolítására, s a szabad peptid sem volt heterogénebb, mint a védett, vagyis a reakció során lebomlás nem következett be.

Ezzel egyben elérkeztünk a probléma harmadik részéhez, a végtermék tisztításához, amelyet tulajdonképpen az 1—28 kortikotropinfragmens szintézise során dolgoztunk ki, de valamennyi szekvenciahomológnál sikerrel alkalmaztunk rutin elválasztásként. Mivel a védőcsoportok eltávolítása során lebomlás nincs, elvileg mindegy, hogy az azonos számú komponensből álló végterméket, vagy a védett polipeptidet tisztítjuk. Több mint egy esztendőbe került, míg mindkét alternatív úton végzett számtalan kísérlet után a védett peptid tisztítására sikerült reprodukálható, veszteség nélküli módszert kidolgoznunk.

A reakció előrehaladásának és a termék tisztaságának ellenőrzését szilikagéles rétegkromatográfiával végeztük, oldószerként etil-acetát, piridin, jégecet vagy hangyasav és víz különböző arányú elegyét használva. Sikerült ugyanilyen oldószerrel szilikagél hordozón preparatív oszlopkromatográfiát kidolgozni, ahol általában 1 : 30 — 1 : 100 anyag-adszorbens hányados mellett a rétegkromatogramon észlelt elválasztási effektust értük el. Az oszlopon bekövetkező, a metioninra káros oxidatív behatás ellensúlyozására az oldószerhez kevés merkapto-etanolt is tettünk. A frakciók összetételét sorozatos rétegkromatográfiával ellenőriztük. Elvünk általában az volt, hogy a főterméket tartalmazó frakciókat kvantitatíve összegyűjtöttük, még akkor is, ha így az előtte-utána futó komponensből egy kevés bele is került, s inkább egy második frakcionálást is használtunk a teljes tisztaság elérésére. Igy sikerült elérni, hogy sohasem vesztettünk a biológiailag aktív anyagból.

A tiszta terméket az oldószer bepárlása után éteres eldörzsöléssel nyertük, majd a védőcsoportokat a már ismertetett módon eltávolítva a kapott trifluor-acetátot ioncserélővel alakítottuk acetáttá, melyet liofilezés után használtunk a biológiai aktivitás mérésére.

Az anyagok azonosításakor a szintetikus polipeptideknél sokkal nehezebb helyzetben vagyunk, mint a klasszikus szerves vegyületek esetében. Nincs kristályos termék, amelyet olvadáspont alapján azonosítani lehet, az egységesség gyakorlatilag csak kromatográfiával ill. elektroforézissel állapítható meg. Az elemi analízis nem sokat mond, szén-, hidrogén-, oxigén-, nitrogén- összetételben már az egyes aminosavak is nagyon hasonlóak, hát még a sokféle aminosavból álló polipeptidek. Még a védett peptideknél van némi lehetőség a védőcsoportok meghatározására, így pl. a karbo-benzoxi-, a terc.-butil-oxi--karbonil- vagy különböző észtercsoportok, hidrazidcsoport mennyisége még követhető. Szabad peptideknél legfeljebb a forgatóképesség marad, ezt is erősen befolyásolja a termék makacsul kötött víztartalma. Legmegbízhatóbb eszközünk az aminosavanalizátor, amely teljes hidrolízis után a termék aminosavarányáról tájékoztat. Két komponens kapcsolásánál az aminosavak kvantitatív meghatározása kromatografiás egységesség mellett a legelfogadhatóbb tisztasági kritérium.

Legfontosabb adatunk azonban, mivel ez egyben a termék rendeltetésszerű használhatóságának is mértéke, a biológiai aktivitás. Ez egyben témánk egyik legnehezebb része. A szerves kémikus ismeretanyagától és módszereitől távol eső idegen terület ez, amihez mi csak óvatosan közelítünk. Hamar meg kellett szoknunk, hogy az élő szervezet bonyolult viszonyai közt végzett vizsgálattól ne várjunk szerves kémiai értelemben vett logikát és lineáris összefüggéseket. A peptidszintézis irodalmának biológiai vonatkozású részei tele vannak ellentmondásokkal, ugyanazok a termékek különböző kutatócsoportoknál mérve egészen eltérő aktivitásúak lehetnek. Az eltérés csak részben vezethető vissza az állatkísérletek bizonytalanságára, a legtöbb esetben a módszerek és az összehasonlító anyag különbözősége az ellentmondások oka.

Az általunk elkészített polipeptidek közül néhány az irodalomból már ismeretes. E termékek három fajta lényeges biológiai hatással rendelkeznek, ez a bevezetésben már említett kortikotrop, lipoidmobilizáló és melanocitstimuláló aktivitás. Utóbbival itt nem foglalkozunk.

Ha bármelyik természetes ACTH aminosav sorrendjét megnézzük, feltűnő a molekula tagoltsága a poláros csoportok szempontjából. Az N-terminálishoz közel eső félben kumulálódnak a bázikus, a karboxil-terminális környékén a savas csoportok. Különösen figyelemre méltó a 15—18 szekvenciában képviselt bázikus mag. Lebontási és szintetikus munkákból ma már tudjuk, hogy az N-terminális dekapeptidrész — a biológiai hatás szempontjából fontos, változatos funkciós csoportokat tartalmazva — a kortikotropinok aktív centruma, a bázikus mag pedig valószínűleg a receptorhoz való megkötésre szolgál a hormon reakciójának első lépésében. Ennek megfelelően például a kortikotrop aktivitáshoz szükséges minimális szekvencia az első 13—14 aminosavat tartalmazza, innen kezdve az aktivitás rohamosan nő.

Az I. táblázatban teljességre való törekvés nélkül összefoglaltuk azokat a polipeptideket, amelyeket éppen e hatásnövekedés körülményeinek kivizsgálására szintetizáltak (vö. [3]).

I. táblázat

A kortikotropin fragmensek ACTH aktivitása

Peptid	Aszkorbinsav E/mg	Szteroidogenezis		
		in vivo E/mg	in vitro	
			E/mg	E/μM
1—15—NH_2	**0,5**	0,1		
1—16—OH	0,1	0,1		
1—16—OCH_3	1		5—10	
1—16—NH_2	**1,4**			
1—17—OH	6	5—1,7	6	10
1—17—NH_2	**10,0**	33	35	88
1—18—OH		17	9	16
1—18—NH_2	**27,5**	131	42	74
1—18—NH_2		40—58	5—12	
1—19—OH	35—74	47	33	82
1—19—NH_2	121	147	53	122
1—20—NH_2	111	83		
1—26—OH		125	90	279
1—28—OH	**80—100**		**80—100**	**380**
1—39—OH	140			736

Mint látjuk, többféle értékmérés használatos, e táblázat ezekből a három legfontosabbat emeli ki. Az első az ACTH-nak azt a hatását értékesíti, hogy adagolására a mellékvese aszkorbinsavtartalma csökken, ez az ún. *in vivo* Sayers-teszt, patkányokon mérve. Az aktivitást nemzetközi egység pro mg dimenzióban adják meg. A többi oszlop az ACTH talán leglényegesebb reakcióját, a mellékvesekéreg szteroidszintetizáló funkcióját tükrözi. Közülük az első a vérplazma kortikoszteroidjainak mennyiségét mutatja *in vivo* (Lipscomb—Nelson-teszt), a második ugyanezt az effektust méri, de *in vitro*, izolált mellékvesekéreg szteroidszintetizálóképességét vizsgálva (Saffran—Schally-teszt), végül a harmadik oszlop, ugyancsak Saffran-érték, de nem mg-ra, hanem mikromólra vonatkoztatva. Erre a kérdésre még visszatérünk.

A peptidek terminális végződését kiemeltük, ennek jelentőségéről ugyancsak szó lesz. A vastagon szedett számok az általunk szintetizált termékek aktivitását mutatják, a biológiai értékméréseket Dr. Szporny László végezte a Kőbányai Gyógyszerárugyárban.

A sorozat végén feltüntettük a már említett 1—28-as peptid és a szintetikus sertés-ACTH aktivitását is összehasonlítás céljából. Az 1—19, 1—20 és 1—21 aminosavakat tartalmazó peptidamidok a táblázatban nem szerepelnek, ezek értékmérésére még nem került sor.

A felsorolt adatokból többféle következtetést lehet levonni. Mindenekelőtt jól látható, hogy az 1—15 peptid alig észlelhető aktivitása erőteljesen növekszik a bázikus részek beépülésével, s az amidok mindig aktívabbak a savaknál. Ez érthető is, hiszen ez is a bázikus jelleg növekedését jelenti. Feltűnő továbbá, hogy a különböző módszerek igen eltérő értékekhez vezetnek, s sokszor még azonos módszer is más eredményt ad a különböző kutatócsoportoknál. E szintézisekkel magunknak is célunk volt összehasonlítást tenni a szekvenciahomológok közt azonos tesztelés és kontrollanyag felhasználásával. A táblázatból kitűnik továbbá, hogy az aktivitás az ikozapeptidamid táján maximumot ér el, onnan tovább számottevően nem növekszik. A kortikotropinok teljes aktivitása így látszólag a molekula első feléhez van kötve, mint ahogy az a természetes ACTH enzimatikus lebontásából is kitűnt, s a C-terminális, fajspecifikus szekvenciának az aktivitáshoz már nincs köze. E problémakör részletes tárgyalása túlhaladná közleményünk kereteit, ezért itt elég annyit megemlíteni, hogy az aktivitás látszólagos változatlansága csak addig igaz, amíg egység/mg dimenzióban számolunk. Mivel azonban a teljes hormon is hasonló aktivitású milligrammonként, a járulékos C-terminális szekvenciára is ugyanannyi fajlagos aktivitás esik, ami természetesen csak az N-terminális féllel együttesen nyilvánul meg. A sztöchiometriai összefüggések valószínűleg az élő szervezetben is igazak, ezért hű összehasonlítást csak a mólra vonatkoztatott aktivitás ad. Az utolsó oszlop ezeket az adatokat árbázolja, a sertés-ACTH kivételével a Saffran-teszt értékeit számoltuk át mikromólra, vagyis a mikrogrammban kifejezett molekulasúlyra. Ez nyilván annál nagyobb szám, minél nagyobb a molekulasúly 1000-nél, vagyis 2000-es mólsúlynál kétszerese (1—17 peptid), 4000-nél négyszerese (teljes szekvencia). És így mindjárt látni, hogy teljes aktivitásúnak tulajdonképpen csak a teljes 1—39 szekvenciájú hormon tekinthető.

A másik lényeges aktivitás a lipoidmobilizáló, vagy adipokinetikus hatás. Mérésére azt a jelenséget használják fel, hogy az aktív preparátum a zsírszövetekből titrálható zsírsavat szabadít fel. Az aktivitást nem egységekben, hanem a mikrogrammban kifejezett minimális effektív dózissal adják meg, itt tehát minél kisebb a számérték, annál aktívabb a vizsgált anyag.

A természetes ACTH lipoidmobilizáló hatása régen ismert, és tudjuk, hogy ez nem az esetleg kísérő szennyezésektől származik, hanem a molekula saját tulajdonsága. Ezt bizonyítják a szintetikus kísérletek is, amelyek segítségével kimutatták, hogy mérhető aktivitáshoz már az ACTH első tíz aminosavját tartalmazó aktív centrum is elegendő.

A II. táblázat néhány szintetikus polipeptid aktivitását adja meg patkánytesztен végzett *in vitro* mérések eredményeként [3]. A vastagon szedett számok ugyancsak saját szintetikus termékeink aktivitását tüntetik fel. E méréseket a Gyógyszerkutató Intézetben Dr. Cseh György végezte.

A II. táblázat adataiból látható, hogy az aktivitás erőteljesen növekszik

II. táblázat

*A kortikotropin fragmensek lipotrop aktivitása**

Peptid	Minimális effektív dózis, μg
1—10—OH	100—200
Ac—1—13—NH_2	0,074
1—15—NH_2	**0,15**
1—16—NH_2	**0,025**
1—17—NH_2	**0,0030**
1—18—NH_2	0,**0038** 0,0027
1—18—OH	0,0045
1—19—NH_2	**0,0060**
1—20—NH_2	**0,0027**
1—21—NH_2	**0,0055**
1—28—OH	**0,0020**
1—39—OH	0,0057
β—LPH	0,8

a lánchosszabbítással a 15—17 aminosavak táján, utána ez az érték állandósul s a teljes hormonnál sem nagyobb. Meglepő, hogy a Li és munkatársai által izolált s csak a legújabb időkben megismert szerkezetű béta-lipotrophormon két nagyságrenddel inaktívabb, mint szintetikus készítményeink. E hormonnak más jellegű aktivitása egyelőre nem ismeretes.

A lipoidmobilizáló polipeptidek terápiás felhasználhatóságáról ma még nem sokat tudunk. Egy azonban biztos, ha ilyen hatású peptidekre szükség lesz, alapvető feltétel, hogy az anyag csak zsírmobilizáló tulajdonsággal rendelkezzék, s ne legyen például kortikotrop mellékhatása. Szintetikus termékeink közül legalkalmasabbnak az 1—16-amid látszik, ennek jelentős lipoidmobilizáló aktivitása mellett kortikotrop hatása elhanyagolható.

A 2. ábra némi útmutatással szolgál arra vonatkozóan, hogy a kívánt szelektív hatás a szekvenciaváltoztatással milyen módon érhető el.

H-Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Lys-Pro-Val-Gly-Lys-Lys-Arg-
a

H-Ala-Glu-Lys-Lys-Asp-Glu-Gly-Pro-Tyr-Arg-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-Pro-
-Lys-Asp-OH
b

H-Asp-Ser-Gly-Pro-Tyr-Lys-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-Pro-Lys-Asp-OH
c

-Ala-Glu-Lys-Lys-Asp-Ser-Gly-Pro-Tyr-Lys-Met-Glu-His-Phe-Arg-Try-Gly-Ser-Pro-Pro-
-Lys-Asp-Lys-Arg-

2. ábra. Szerkezeti hasonlóság az ACTH (*a*), a β_b-MSH (*b*), a β_h-MSH (*c*) és az LPH (*d*) szekvenciáiban

* Az eredményeket először a 8. Európai Peptid Szimpóziumon ismertettük [4].

A 2. ábrában az ACTH-molekulák N-terminális szekvenciája mellett — ami még minden ACTH-ban közös — feltüntettük a béta-lipotrophormon egy rész-szekvenciáját. A hormon különben 90 aminosavból áll, az itt bemutatott részlet a 44—60 helyen levő aminosav-sorrendnek felel meg, amely meglepően egyezik az ACTH-szekvenciával, továbbá a béta-melanocit-stimuláló hormonokéval, amelyekből itt az emberit és a szarvasmarháét tüntettük fel. Tudva már most, hogy a lipotrophatás a 15—17 aminosavak beépítésével erősen megnő, továbbá tekintetbe véve, hogy a lipotrophormonban a kvázi 15. helyen aszparaginsav van, ami a bázikus aminosavakhoz kötött kortikotrop hatást feltétlenül lerontja, valószínű, hogy egy, a 15. helyen lizin helyett aszparaginsavat tartalmazó 1—16 vagy 1—17 ACTH-fragmens ezt a hatásszelektivitást mutatná. E munkahipotézis igazolására a szintetikus kísérleti munka folyamatban van.

IRODALOM

1. Schwyzer, R., Sieber, P.: Peptides, Proceedings of the Sixth European Peptide Symposium, Athens, Sept. 1963, Pergamon Press, Oxford (1965), p. 268
2. Kovács, J., Kisfaludy, L., Ceprini, M. Q.: J. Am. Chem. Soc. **89,** 183 (1967)
3. Schröder, E., Lübke, K.: The Peptides. Academic Press, New York 1966, Vol.2. p. 199—252
4. Bajusz, S., Medzihradszky, K.: Proceedings of the Eighth European Peptide Symposium, Noordwijk-aan-Zee, 1966. North Holland Publishing Company, p. 209 (1967)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 387—395

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

ÚJABB EREDMÉNYEK ÉS KÉSZÜLÉKEK A MIKRO ELEMANALÍZISBEN

FODOR MÁRIA

(A Magyar Tudományos Akadémia Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1967. április 17-én

A szerves mikro elemanalíziseknél ma már a fő követelmény az, hogy kis anyagmennyiségből gyorsan kapjunk az anyagra vonatkozóan általános felvilágosítást és lehetőleg egyszerre, tehát egy bemérésből legyen meghatározható a szén, hidrogén és a nitrogén. Az utóbbi években számos olyan közlemény jelent meg, amelyekben egyrészt ismert klasszikus módszereket tökéletesítenek, másrészt teljesen új eljárásokat írnak le a kutatók. Az automatizálással az analízishez szükséges idő csökken, de továbbra is fennáll az a követelmény, hogy kevés anyagból pontos eredményt kapjunk.

A gázkromatográfia különösen alkalmas arra, hogy miligramm és mikrogramm méretben is szétválasszon, és kvantitatív méréseket is lehetővé tegyen, ezért a kutatás iránya ugyancsak erre fordult. Ma már a gázkromatográfiát nemcsak elemanalízisek céljára alkalmazzák, hanem különböző szerves funkciós csoportok, pl. alkoxi-, amino-, karboxi- stb. csoportok meghatározására is.

1. Szén és hidrogén meghatározása

Még ma is a legfontosabb feladat a szerves elemanalízisek során a szén és hidrogén meghatározása. E területen a fejlődés kétirányú:

1. a Pregl-féle klasszikus gravimetriás módszer tökéletesítése,

2. az égéstermék, a szén-dioxid és víz meghatározása új eljárásokkal, egyidejűleg más jelenlevő elemmel, gyakran ún. ultramikro módszerrel.

Számos szerző a régi égetési módszert más katalizátorok alkalmazásával, a pirolízishez szükséges oxigén, vagy más vivőgáz áramlási sebességének változtatásával [67], a kemencék hőfokának növelésével próbálta gyorsítani és tökéletesíteni [46, 64].

Az újabban alkalmazott katalizátorok: az ezüst-permanganát bomlástermékei [47], kobalt(II, III)-oxid, [89] ezüst-vanadát [21], platina [39], cérium-dioxid [90], bárium-kromát [11] stb., amelyek felhasználásával lényegesen rövidül a pirolízis ideje.

A szerves anyag elégetésekor a szén-dioxidon és vizen kívül más elemekből keletkezett különböző vegyületek megkötésével is több közlemény foglalkozik [1, 2, 6, 13, 24, 36, 54, 58].

BELCHER és INGRAM [4] vezette be az üres csőben való égetést gyors oxigénáramban. INGRAM [37, 38] később úgy módosította módszerét, hogy zárt rendszerben oxigénben (és nem oxigénáramban) égette el az anyagot, 900°-ra fűtött csőben. Az égetés 30 másodperc alatt befejeződik, és a keletkezett szén-dioxidot és vizet adszorpciós csövekbe vezetik. Ez az égetési technika az automatizálás során vált nagy jelentőségűvé.

Mint ismeretes, egy elemanalízis munkafázisai a következők:

1. bemérés, 2. az anyag bevitele az égetőkészülékbe, 3. az anyag elégetése, oxidálása, 4. az oxidációs termékek elválasztása és 5. kvantitatív meghatározása.

A 2—5. mozzanatokat lehet automatizálni, és csak a bemérést kell az analitikusnak elvégezni.

Az anyag elégetésének tökéletesítésére, mint már említettük, többféle mód van. Mikroégetésnél bármilyen természetű anyag 5 perc alatt tökéletesen elég, mind „inert" atmoszférában, mind oxigénáramban, ha katalizátorként kobalt(II-III)-oxidot alkalmazunk. A bemért anyagot ezzel fedjük le a csónakban az égetéskor.

Az oxidációs termékek elválasztására szelektív abszorbenst, vagy szelektív kifagyasztást alkalmazhatunk.

Az oxidációs termékek kvantitatív meghatározása történhet:

1. súly szerint (gravimetriásan), 2. gáztérfogat- vagy nyomásméréssel (manometriásan), 3. titrálással, 4. elektromos vezetőképességméréssel (konduktometriásan), 5. coulombmetriásan, 6. hővezetőképesség méréssel (gázkromatográfiával), 7. spektroszkópikusan (IR és NMR).

1.1. Gravimetriás módszerek

Az égéstermék szén-dioxid és víz *gravimetriás* meghatározása a legrégibb és még most is a legelterjedtebb módszer.

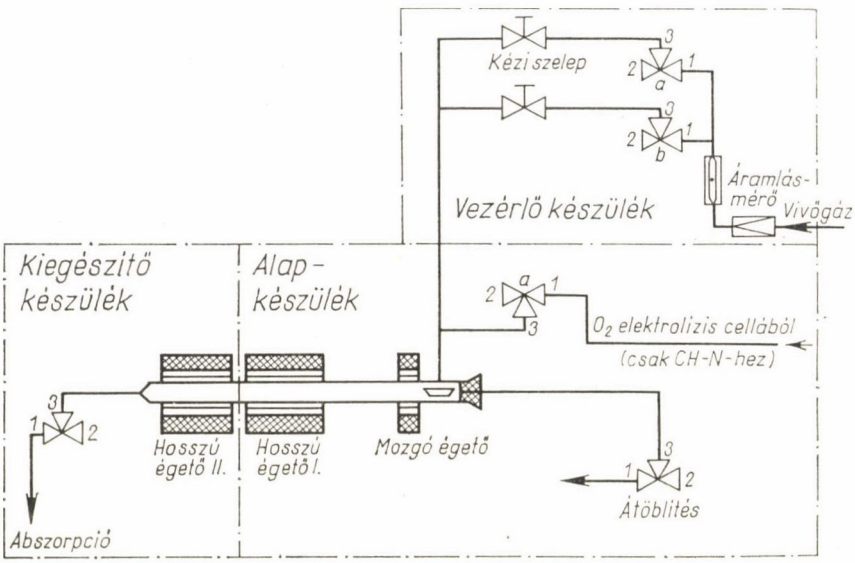
A kereskedelemben több olyan égetőkészülék kapható, amely egy-egy jól kidolgozott módszerre alapozva automatikusan égeti el az anyagot, és a dolgozónak csak a mérés (bemérés és abszorpciós csövek mérése) és a számolás a feladata. E készülékek általában csak hasonló összetételű szerves vegyületek sorozatelemzésére alkalmasak.

Említésre méltók:

a) A Coleman Instruments Corp. által készített szén—hidrogén automata készülék, a *Model 33*-ban 2—50 mg anyagot oxigénáramban égetnek el 1000—

1100°-on. A kvarc égetőcső töltete réz-oxid mint katalizátor és ezüstháló a kén és halogének megkötésére. A nitrogén-oxidok eltávolítására mangán-dioxiddal töltött csövet alkalmaznak. A szén-dioxidot és vizet abszorpciós csövekben, gravimetriásan határozzák meg, egy meghatározás ideje 8 perc. Hibahatára 0,2%-os.

b) Az Arthur H. Thomas Company Model-35 elnevezésű szén—hidrogén-analizátora INGRAM [37] égetési tecnikáját alkalmazza, 900°-on oxigénben égeti el az anyagot. A bemérés egyszer használható alumíniumcsónakba történik. Az



2. ábra. A Heraeus szén—hidrogén-készülék vázlata

égetési ciklusok automatikusan programozottak, 4 perc egy égetés. Lezárható üveg abszorpciós csöveket alkalmaznak a gravimetriás meghatározásra. 8 órás munkaidőben napi 30—40 analízist lehet elvégezni.

c) A Heraeus GmbH Hanau által készített Mikro-U/E és Mikro-U/D égető automata egyaránt alkalmazható szén, hidrogén, nitrogén és oxigén meghatározására. Elemzési előírásul MONAR [58] közleménye szolgál. Az égetési folyamat tökéletesen automatizált, szén—hidrogénmeghatározásnál a vivőgáz nitrogén, és ezt az égetési szakaszban elektrolízissel fejlesztett, automatikusan adagolt tiszta oxigénnel keverik. Így az anyag tökéletes elégését 900—1000°-on biztosítják. Az elemzés ideje a gravimetriás méréssel együtt 15—20 perc. A ciklus indítása után lehet bemérni a következő mintát, illetve kiszámítani az eredményt.

Intézetünkben 1965 októbere óta alkalmazunk egy Mikro-U/D készüléket szén- és hidrogénmeghatározásra, párhuzamosan használva két égetőcsövet, egyszerre két paralel elemzést végzünk. A legkülönbözőbb fajta szerves

anyagokat lehet teljes biztonsággal elégetni. Tapasztalatunk szerint egy égetőcsővel (a MONAR [58] által leírt töltetekkel) 120—130 égetést lehet végezni. Az előre megtöltött csövet használat előtt hidrogénáramban átizzítjuk a redukált-réz töltet miatt, és így — egy éjszakán keresztül nitrogént átvezetve a csövön — időveszteség nélkül használhatjuk az új csövet égetésre. A meghatározások hibahatára a párhuzamos értékeken belül $\pm 0{,}2\%$, a bemérés 4—6 mg platinacsónakban, amit mágnessel viszünk a cső égésterébe. A vivőgáz nitrogént BTS* katalizátoron vezetjük keresztül, majd foszfor-pentoxidon és nátron-azbeszten. Hogy az égetéseket munkakezdéskor azonnal kezdhessük, kirakatórát alkalmazunk a készülék bekapcsolására, így a kemencék felfűtésére nem kell várni.

1.2. Manometriás módszerek

A manometrikus módszer alkalmazása esetén az anyagot vákuumban égetik el, és az égéstermék gázok parciális nyomását mérik, állandó térfogaton való összegyűjtésük után. A gáztérfogat mérési módszerek a termékeket állandó nyomáson mérik. FRAZER [26, 27], PFAB és MERZ [65] kb. 1 mg anyagot hélium és 5—10% oxigén elegyében égetnek el. A tökéletes oxidációt réz-oxid + + kobalt(II-III)-oxiddal biztosítják. A zavaró elemek megkötése után a szén-dioxidot és vizet folyékony nitrogénnel hűtött mosópalackokban kondenzálják, ezeket azután egy Simon—Müllhoffer-féle készülékhez [79] csatlakoztatják, a szén-dioxidot és vizet frakcionáltan desztillálják és külön-külön összegyűjtik. A szén-dioxid és víz meghatározása azok gőzeinek nyomás- és térfogatmérésén alapul.

Hasonló eljárást dolgozott ki VAN LEUVEN [88], aki ezüst-permanganáttal mint katalizátorral kevert össze 3—4 mg anyagot, oxigénben elégette és a keletkezett szén-dioxidot és vizet hűtött mosópalackban kondenzálta különkülön, majd elgőzöltetve manometrikusan mérte.

Hátránya e módszereknek, hogy a készülék viszonylag nagyméretű, az analízis tovább tart, mint a klasszikus módszerekkel, a folyamat aránylag bonyolult és nehezen automatizálható. Nem pontosabbak a szokásos módszereknél, ezért nem is terjedtek el.

1.3. Titrálásos módszerek

Az automatizálás szempontjából legjobb lenne, ha az égéstermékeket titrálni lehetne. UNTERZAUCHER [84] közölt egy ilyen sokat ígérően pontos módszert. A hiba 3—4 mg-os bemérésnél szénre 0,1%, hidrogénre 0,05%. A módszer kb. 0,1 mg-os bemérés esetén is pontos. Sajnos, egy meghatározás időtartama 75 perc, így a gyakorlati követelményeket nem elégíti ki.

* A „Badische Anilin und Sodafabrik" finom elosztású fém-réz katalizátora; 140°-on hidrogénnel kezelve, a nitrogéngáz oxigénmentesítésére alkalmas.

Ha automatikus titráló cellát alkalmaznak, a meghatározás idejét csökkenteni lehet. SIMON és SOMMER [77] svájci szerzők állítottak össze ilyen készüléket. Az anyagot ultramikro mérlegen mérik platina, vagy nikkel kapillárisba, és réz-oxiddal fedik le. Az égetés 850°-on történik. A keletkezett jódot automata szerkezet titrálja. A végpontot dead-stop módszerrel állapítják meg, és a titrálás eredményét digitális számlálószerkezettel papírszalagra rögzítik. 0,6—1,3 mg-os bemérésnél a hiba 0,21—0,14% szénre és hidrogénre. A meghatározás ideje 50 perc. Hátránya a módszernek, hogy az elemzés sokáig tart, idővel nő a készülék vakértéke és a beszerzése elég költséges.

BLOM [7] és KRAUS ugyancsak titrálnak a meghatározás végén. Mikromódszerükkel 6 percet igényel a meghatározás. Alapja az, hogy a szenet és hidrogént egyaránt ekvivalens mennyiségű szén-dioxiddá alakítják át, és azt külön-külön titrálják piridinben 0,05 n nátrium-metilát mérőoldattal. Az anyagot 900°-on gyors argon vagy nitrogén gázáramban égetik el, amelyhez az égetési periódusban oxigént kevernek. A vizet U alakú csőben —70°-on kifagyasztják, és a szén-dioxidot titrálják, azután a vizet elpárologtatják és szén-dioxiddá alakítják át. Erre a célra a Schütze -féle módszert [75] alkalmazták kombinálva a Deinum és Schonten-féle [17] oxidációs módszerrel. A vízgőzt 1120°-on tartott szénrétegen vezették át, amikor egyenértékű szénmonoxid keletkezett, és azt higany-oxiddal szén-dioxiddá oxidálták.

Később e szerzők a víz átalakítására a sokkal egyszerűbb és pontosabb Martin [53]-módszert alkalmazták. A lényege ennek az eljárásnak, hogy a vizet foszfor-pentakloriddal reagáltatva sósavvá alakították, ezt nátrium-hidrogén-karbonáttal hozták össze és a felszabadult szén-dioxidot titrálták.

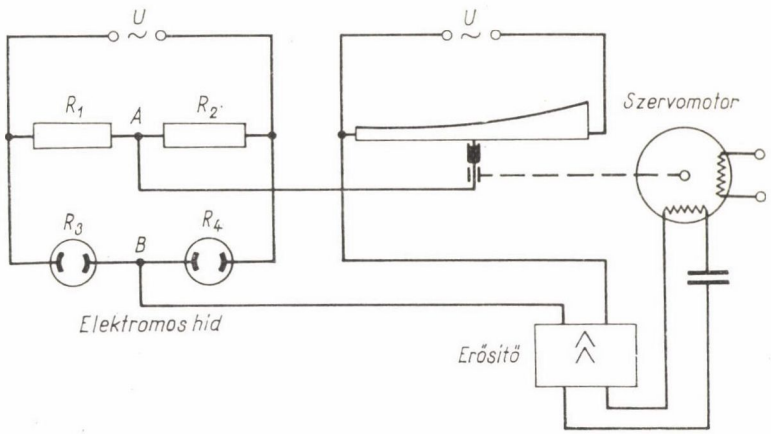
1.4. Konduktometriás módszerek

Az elektromos vezetőképesség változásának mérésén alapuló szén-hidrogénmeghatározás.

MALISSA és munkatársai [49, 50, 51] vizsgálták behatóbban és alkalmazták e módszert az égéstermék-gázok elemzésére. Az anyagot 1000°-on égették el tiszta oxigénáramban, üres csőben. A keletkezett szén-dioxidot, vizet és kéntartalmú anyagoknál a kén-dioxidot megfelelő oldatban abszorbeáltatták, és az oldat elektromos vezetőképességének változását alkalmas műszerrel mérték. Abszorpciós oldatként alkáli-hidroxid, vagy bárium-hidroxid oldatot alkalmaztak. Az égetéskor keletkezett vizet szén-dioxiddá alakították át úgy, hogy kalcium-karbidon vezették át és a keletkezett acetilént oxigénnel elégették, vagy az Unterzaucher-módszer szerint 1120° hőmérsékletű szénrétegen átvezetve szén-monoxiddá, majd oxidáló szerrel szén-dioxiddá alakították át. Az állandó sebességű gázáramlást biztosítani kellett, mert ez szükséges a tökéletes abszorpcióhoz. Mivel az elektromos vezetőképesség függ a hőmérséklettől, a cellákat állandó hőfokon kellett tartani. A vezetőképesség

változásának mérését érzékeny hídkapcsolással és kompenzációs írószerkezettel oldják meg. A működési elv a 4. ábrán látható [51].

A ként úgy határozzák meg, hogy a keletkezett kén-dioxidot 0,004 n tallium(III)-klorid oldatban abszorbeáltatják, ahol kénsavvá oxidálódik, és mérik a vezetőképesség-változást. A készülék előnye, hogy kis anyagmennyiséggel dolgozik, gyors, és alkatrészeit a kereskedelemben be lehet szerezni. Hátránya, hogy a víz átalakításához használt kalcium-karbidot minden reakció után ki kell cserélni.



4. ábra. A Malissa-készülék működési elvének vázlata

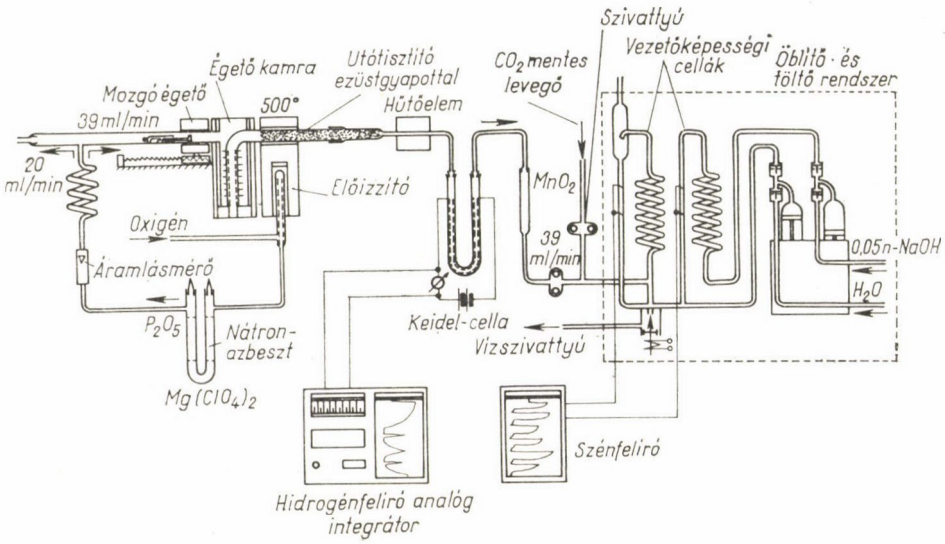
Bartscher [3] ugyancsak vizsgálta a szén-dioxid meghatározását relatív konduktometriás méréssel.

Salzer [69, 70] égetőberendezést ismertet a szén és hidrogén gyors meghatározására. Ugyancsak az elektromos vezetőképesség változását méri. Üres csőben égeti el az anyagot oxigénben. A bemérés 1—2 mg. A szén-dioxid mennyiségét vezetőképesség-méréssel határozta meg, miután azt 0,05 n nátrium-hidroxidban elnyelette. A vezetőképesség-mérő cella kompenzációs írószerkezettel van összekötve. A vizet coulometriásan Keidel-cellában [45] határozza meg, ami egy analóg integrátorral van összekapcsolva. A készüléket a kereskedelemben kapható műszerekből állította össze. Az elektromos jelzéseket a két kompenzációs írószerkezeten párhuzamosan, egymástól függetlenül, közvetlenül lehet leolvasni. A meghatározás ideje 10 perc. Kén-, nitrogén-, halogén-, foszfor-, bor- és fémtartalmú anyagok égetésére is jól használható. Hibahatára szénre: $\pm 0{,}14\%$, hidrogénre $\pm 0{,}05\%$.

A módszer tizedmilligrammos bemérés esetén is használható, a konduktometriás cellát ilyenkor 0,01 n nátriumhidroxid oldattal kell megtölteni.

Večeřa [91] és munkatársai a szén mikro és ultramikro meghatározására szintén konduktometriás végpontjelzést alkalmaztak. A meghatározás-

hoz bemért anyag 0,3—3 mg szenet tartalmazhat. Az égetés 1—2 perc alatt befejeződik oxigénáramban 600°-on, ha kobalt(II-III)-oxidot alkalmaztak katalizátorként. A halogéneket és a kén oxidjait ezüstgyapoton 550°-on kötötték meg, a nitrogén-oxidokat pedig mangándioxidon. A vezetőképesség változását 0,03 n nátrium-hidroxid oldatot tartalmazó vezetőképességi edény-



5. ábra. A Salzer-készülék vázlata

ben mérték, amit pontosan beállított (25,00° ± 0,01) termosztátba helyeztek. Az abszorbeáló oldat vezetőképességét az égetés elején és végén mérték. A módszer pontossága olyan, mint a gravimetriás meghatározásé.

Hidrogén meghatározására GREENFIELD [32] dolgozott ki szintén a vezetőképesség-változás mérésén alapuló módszert. Az égéstermék-vizet koncentrált kénsavban nyelette el, és annak vezetőképesség-változását mérte.

1.5. Coulombmetriás módszerek

Az égéstermék-víz meghatározására nagyon pontos módszert közölt KEIDEL [45]. Az analizálandó anyag égéstermékeit vivőgáz segítségével elektrolizáló cellába juttatja. Az elektrolízis alatt mért áramerősségből lehet a víztartalmat kiszámítani. (A Faraday-törvény szerint 9,01 g víz bontásához 96 500 coulomb töltés szükséges). A cellát úgy tervezte, hogy abban csak a víz bontásához szükséges áram folyhat, ezért az észlelt áram és a cellába belépő víz mennyisége szigorúan arányos egymással. A legkisebb alkalmazható feszültség a víz bontásához minimálisan szükséges 2 V lehet. HABER és BUDE

[33] automata coulombmetrikus analizátort fejlesztettek ki szén és hidrogén meghatározására, ami pontos mérésekre alkalmas. Kvarc égetőcsőben nitrogénáramban 2—3 mg anyagot kobalt(II-III)-oxiddal lefedve 950°-on égettek el. A hidrogéntartalomnak megfelelően keletkezett vizet coulombmetrikusan határozták meg, ródium-elektródos, nagy kapacitású, Keidel-típusú elektrolízis cellában. A szén-dioxidot is víz formájában határozták meg egy második elektrolízis cellában, miután lítium-hidroxidrétegen átvezetve ekvivalens mennyiségű vízzé alakították át. Az elektrolízis árama automatikusan összegeződik kalibrált feszültségfrekvencia átalakítóval. Ezt számlálón jelzik. A meghatározás hibahatára szénre $\pm 0{,}3\%$, hidrogénre $\pm 0{,}03\%$. Analízis-idő 15—30 perc.

Mikro és szubmikro szén-hidrogénmeghatározást írt le MARTIN [53] is, aki az égéstermékeket coulombmetriásan mérte. 900—1000°-ra fűtött kemencében égette el az anyagot oxigénáramban. A vizet hűtött csapdában kifagyasztotta, a szén-dioxidot bárium-perklorát oldatba vezette és coulombmetriásan határozta meg. Azután a csapdát melegítette, és a vízgőzt foszfor-pentakloriddal reagáltatta. A felszabadult sósavat nátrium-hidrogén-karbonáttal hozta össze, és az így keletkezett szén-dioxidot az előbb leírt módon határozta meg.

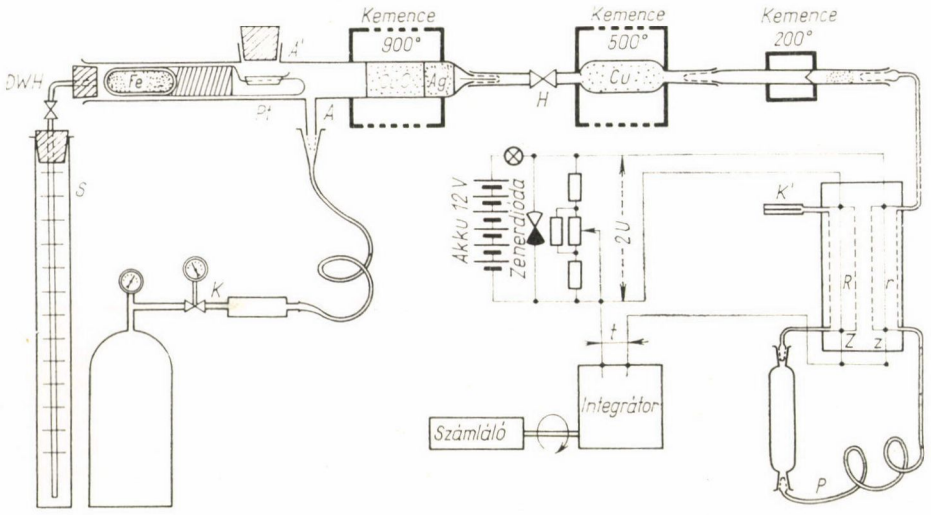
1.6. Hővezetőképesség változásának mérése gázkromatográfiásan

DUSWAL [30], továbbá SUMBERG és MARESH [52] szinte egy időben dolgoztak ki gázkromatográfiás eljárást mikro szén—hidrogén meghatározásra. Az égetésnél keletkezett szén-dioxidot és vizet úgy határozták meg, hogy előbb a vizet kémiai úton acetilénné alakították át, majd a szén-dioxid és acetilén gázelegyet szilikagél oszlopon kromatografálták és mérték a komponensek hővezetőképességét. Héliumot használtak vivőgázként, oxidáló szernek réz-oxidot alkalmaztak. Az eljárás hibája, hogy a víz átalakítása acetilénné kalcium-karbiddal nem teljes, és a reakcióban keletkezett kalcium-hidroxid kis mennyiségű szén-dioxidot köthet meg.

NICHTINGALE és WALKER [59] szintén gázkromatográfot alkalmaztak a szén, hidrogén és nitrogén egy bemérésből történő meghatározására. Nagyfrekvenciás árammal fűtött indukciós kemencében égették el az anyagot hélium gázáramban és a keletkezett nitrogént, szén-dioxidot és acetilént kromatográfiásan különítették el.

WALISCH [86] érdekes módszert dolgozott ki, amely szerint egyszerre határozta meg a szént, hidrogént és nitrogént anélkül, hogy hűtött csapdát alkalmazott volna. Eljárása a következő volt: az anyagot hélium gázáramban, — amihez 3% oxigént kevert, — üres kvarccsőben égette el. Az égésterméket 900°-on tartott — réz-oxiddal és ezüsttel töltött — csövön, azután egy

redukált rézzel töltött 500°-on tartott csövön vezette át, így a felesleges oxigéntől megszabadította a gázelegyet, ami most már csak szén-dioxidot, vizet és nitrogént tartalmazott. A vizet szilikagéllel töltött kis kolonnán tartotta vissza. A szén-dioxidot és a nitrogént hélium vivőgázzal egy kataraméter cellájába öblítette át. Az ehhez kapcsolt — digitális számlálóval ellátott — integráló műszer a szén és nitrogén összegét mutatta. A kataraméterből kilépő gázelegyből a szén-dioxidot nátronazbeszten adszorbeáltatta és a maradék nitrogént egy másik kataraméter cellájába vezette, amelyhez kapcsolt számláló-



6. ábra. A Walisch-készülék vázlata

műszer a nitrogénnek megfelelő változást mutatta. Ezután a szilikagéles kolonnát melegítette, a víz került a hélium vivőgázba, amely a koncentrációjának megfelelő változást hasonlóan mérte. A három mérés eredményéből a minta szén-, hidrogén- és nitrogéntartalmát ki lehet számítani.

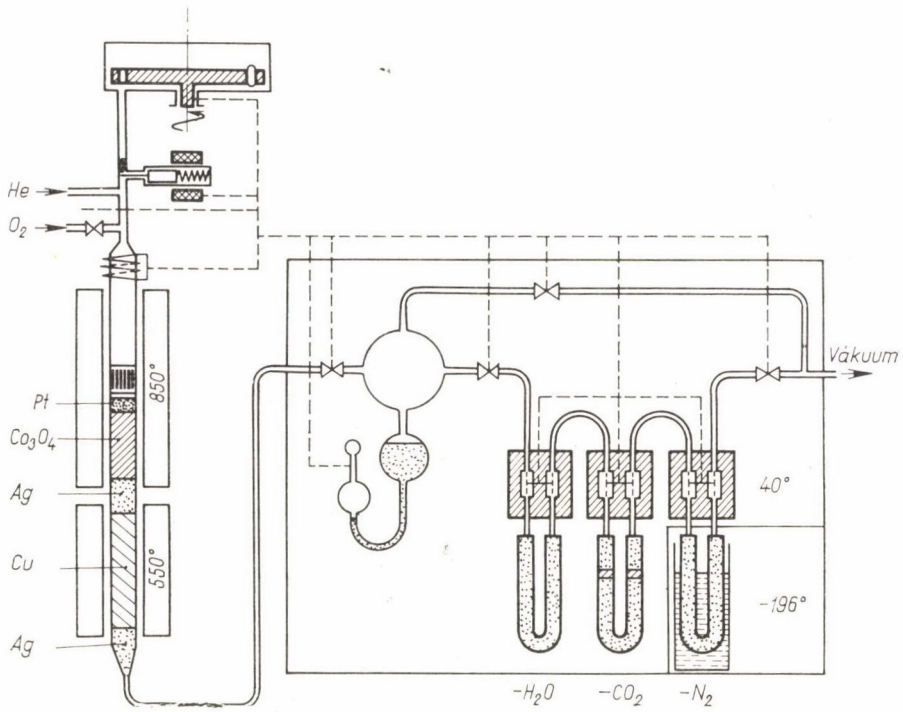
Ezzel a módszerrel egy óra alatt négy teljes elemzést lehet végezni kb. 1 mg bemérésből.

Hasonló elven működő, teljesen automatizált készüléket állított össze Weitkamp és Korte [94] a szén, hidrogén és nitrogén meghatározására úgy, hogy a műszer a százalék értékeket mutatta. 0,1—0,9 mg anyagot mértek be alumíniumcsónakba vagy kapillárisba. 1000—1100°-on égették el az anyagot. A vivőgáz hélium (amely 2% oxigént tartalmazott). Csőtöltetként réz-oxidot és ezüstgyapotot alkalmaztak. A fölös oxigént redukált rézrétegen kötötték meg. Egy analízis ideje 10 perc. A meghatározás hibahatára szénre $\pm 0{,}2\%$, nitrogénre $\pm 0{,}2\%$ és hidrogénre $\pm 0{,}25\%$.

Később e szerzők [95] közölték automata készülékükről 2 éves tapasztalataikat. Számos anyagra kipróbálták, olyanokra, amelyek a legkülönfélébb

elemeket tartalmazták, és úgy találták, hogy az égetőcső töltete nem szenved károsodást. Lényeges, hogy a vivőgáz teljesen száraz legyen, mert a legkisebb nedvességtartalom is erősen befolyásolja a hidrogén mennyiségét. Ezért 200—300°-on szárított szilikagélen, vagy 600—800°-on kiizzított alumínium-oxidon kell átvezetni a vivőgázt.

Simon, Clerc és Sommer [14, 15, 16, 77, 78] behatóan tanulmányozták, hogyan alkalmazható a hővezetőképesség-mérés a szén, hidrogén, nitrogén integrációs meghatározásra. Arra a következtetésre jutottak, hogy nagyobb



7. *ábra.* A Clerc—Simon-készülék vázlata

koncentrációnál előnyösebb sztatikus rendszerben mérni a katarométerrel, a vivőgázban levő komponensek koncentrációja és a katarométer kimenő jele között ui. az összefüggés nem lineáris. Sztatikus rendszerben viszont az integrációból és a vivőgáz áram nyomásváltozásából eredő hibák kiküszöbölhetők és a kimenő jel is nagyobb. (Ha a mérés alatt a komponens-koncentráció 1% körüli, akkor ez a nem lineáris hiba gyakorlatilag elhanyagolható.)

Egyszerű, teljesen automatizált módszert fejlesztettek ki a szén, hidrogén és nitrogén egyidejű meghatározására. 0,5—3 mg anyagot ezüstkapillárisba mértek, és automatikusan továbbították az égetőcsőbe. Az anyagot kobalt(II-III)-oxiddal fedték és 900°-on égették el tiszta oxigénben. Az

égéstermékeket kb. 130 ml térfogatú evakuált gyűjtőedénybe hélium vivőgáz segítségével vitték be. Ez az égés befejezése után lassan az ugyancsak evakuált mérőrészbe áramlott. Három katarométert alkalmaztak, amelyek magnézium -perkloráttal és nátronazbeszttel töltött U alakú csővel vannak felszerelve. Az egyensúly beállta után indikálják a katarométerek jeleit. Az első katarométer csatornájában a vizet, a másodikban a víz abszorpciója után a szén--dioxidot és a harmadikban a szén-dioxid abszorpciója után a nitrogént mérik. Mivel a rendszer térfogata és a kezdő nyomás állandó, a jelzések arányosak a gázfázisban levő víz, szén-dioxid és nitrogén koncentrációjával, amely az elégetett anyag szén, hidrogén és nitrogén %-os mennyiségére számítható át. Analóg digitális átszámító műszert is alkalmaznak és a jeleket automatikusan papírcsíkra rögzítik. Egy meghatározás ideje 13 perc. Hibahatára szénre 0,2%, hidrogénre 0,08%, nitrogénre 0,03%.

MILLER és WINEFORDNER [57] szintén gyors és automatikus szén-, hidrogénmeghatározást ismertetnek, ami nitrogénmeghatározásra is alkalmazható. Alapja szintén hővezetőképesség-mérés. A bemért anyagot fémkapillárisban juttatják a réz-oxiddal töltött égetőrészbe, és áramló oxigéngázban (40 ml/perc) 1000°-on elégetik, az égetés 90 másodperc alatt végbemegy. Az égéstermékek mind viszamaradnak szelektív adszorbenseken, a szén-dioxid kivételével, amelyet hővezetőképesség-mérő cellában mérnek. A vizet, amit előzőleg szilikagélen kötöttek meg, mozgatható melegítővel kalcium-hidridet tartalmazó csőbe űzik, ahol kvantitatíve átalakul hidrogénné, és ezt ugyanazzal a detektorral mérik. Azért választották azt a megoldást, hogy hidrogén alakjában mérik a vizet, mert nagy a hővezetőképessége. A bemért anyagmennyiséget úgy kell megválasztani, hogy a detektorjelnek megfelelő csúcsmagasság a koncentráció-csúcsmagasság grafikonon a lineáris tartományba essék. Standard anyagra (benzoesav) kalibrációs görbét készítenek és ennek felhasználásával a szén, hidrogén, nitrogén százalékos mennyisége kiszámítható. A készülék nitrogénmeghatározásra is alkalmas. Lényege, hogy az anyag nitrogénjét teljesen elemi nitrogénné kell átalakítani, amelyet azután hélium vivőgázban detektálnak. A bemérés ultramikro mérlegen történik. A hibahatár szénre $\pm 0{,}15\%$, hidrogénre $\pm 0{,}12\%$, és nitrogénre $\pm 0{,}18\%$. Egy meghatározás ideje 8 perc. A kalcium-hidrid azért a legalkalmasabb a víz átalakítására, mert gyorsan és mennyiségileg reagál, könnyű kezelni és hidroxidja nem tart vissza vizet sem nedvesség, sem hidrát formájában.

Az ismertetett eljárásoknak nagy figyelmet szenteltek az egyes cégek, és megjelentek a piacon a különböző — teljesen automatizált — szén, hidrogén és nitrogén analizátorok.

Szinte elsőnek az F. and M. Scientific Corp., Avondale (USA) készített gázkromatográfiás készüléket szén, hidrogén és nitrogén egy bemérésből történő meghatározására, az F. and M. 180-as modellt, majd később az F. and M. 185. szén—hidrogén—nitrogén analizátort. Az anyag elégetése (bemérés kb.

1 mg) zárt rendszerben hélium atmoszférában történik. Az égetéshez szükséges oxigént mangán-dioxid + volfrám-oxid (1 : 1) keveréke szolgáltatja, amivel az anyagot befedik. Az 1050°-on tartott égetőcső réz-oxiddal van megtöltve, amit 450—500°-ra felmelegített rézréteg redukálja a nitrogén-oxidokat. Az égés befejezése után az égéstermékeket lehűtik és héliumvivőgázzal a gázkromatográfiás oszlopba vezetik. Itt a szén-dioxid, víz és nitrogén elkülönül és a katarométerbe bekerülve csúcsokat eredményez a kromatogramon. A bemérés Chan-féle elektromos mérleggel történik. A bemérés nagysága befolyásolja a jelzőkészülék érzékenységét, 1 mg körüli bemérésnél a csúcsmagasságok arányosak a szén, hidrogén és nitrogén százalékos mennyiségével. A hibahatár $\pm 0{,}2-0{,}3\%$. A készülék ára a Chan-mikromérleggel együtt kb. 5 000$.

A Fisher-Scientific cég FS=257 szén, hidrogén, nitrogén analizátora Maresh-Sundberg [81, 52] elve alapján működik. A szén, hidrogén és nitrogén mennyiségét %-ban mutatja a műszer. 24 meghatározás végezhető el egy nap, pontossága $\pm 0{,}2\%$. A készülék ára kb. 14 000 $.

A Technicon Instruments Corp. N. Y. ultramikro szén, hidrogén és nitrogén analizátora a Walisch-féle [86] eljárással dolgozik. Teljesen automatizált, zárt rendszer, az anyag bevitelétől az eredmény leolvasásáig. Egy teljes analízis 12 percet vesz igénybe, hibahatára szénre 0,2%, hidrogénre 0,1% és nitrogénre 0,3%.

Az AMINCO (American Instruments Co.) szén, hidrogén, nitrogén analizátora pontos és megbízható szubmikro elemanalíziseket végez a beméréstől számított 90 másodperc alatt. A készülék a Miller és Winefordner [57]-féle módszerrel működik. Hibahatára $\pm 0{,}3\%$.

1965-ben mutatott be a Perkin Elmer Corp. egy új automata szerves mikroanalizátort a Model—240-et. A készülék a Simon, Clerc és munkatársaik [14, 15, 16, 77, 78] által leírt elven működik. Nem áramló oxigén atmoszférában égetnek 1—3 mg anyagot. Hibahatár 0,1%—0,2%. Egy analízis ideje 13 perc. A készülék ára 6675 $.

Az ismertetett gázkromatográfiás készülékek teljesítették az automatizálás követelményeit, azt tehát, hogy kis anyagmennyiségből gyorsan, egyszerre kapjuk meg a szén, hidrogén és nitrogén mennyiségét. Európában még nem terjedt el a használatuk, mert általában csak közel azonos összetételű anyagok sorozatos elemzésére alkalmasak. A hélium vivőgáz nagyon drága, nálunk alig hozzáférhető, és a készülékek igen drágák. Hibásodáskor a készülék javítása — mivel pótalkatrészek alig szerezhetők be — szinte lehetetlen.

2. Oxigénmeghatározás

Az oxigén közvetlen meghatározása az utóbbi időben előtérbe került. A cél az Unterzaucher-[83, 85] és Schütze- [75, 76]-féle módszer tökéletesítése

[5, 12, 72], vagy automatizálása. Mint ismeretes, a kvarccső miatt növekszik az eredmény, ezért Supremax-csövet használnak és a szénhez palládium-platina katalizátort kevernek. Ezt csak 750°-ra hevítik, így a cső élettartama növekszik és a $SiO_2 + 2C \rightarrow SiC + CO_2$ reakció csak csekély mértékű. Szovjet szerzők [8] szén helyett „nikkel-kormot" alkalmaznak 900°-on. Platinázott szén használatát is ajánlják kontakt szén helyett 900°-on, így hosszabb lesz a cső és a kemence élettartama [60, 61]. KAINZ tanulmányozta a különböző pirolízis-termékek oxidációját jód-pentoxiddal és anhidro-jódsavval [41]. Vizsgálta ezek aktivitását [40], a szén-monoxid oxidációját szén-dioxiddá jód-pentoxiddal, valamint a jód-pentoxid rétegvastagságának és az áramlási sebességnek befolyását az oxidációra [42]. Tanulmányozta az oxigéntartalmú krakk-termékek reakcióját a szénrétegen, a hőmérséklet, a rétegvastagság és gázáramlás befolyását [43]. Azt tapasztalta, hogy az anhidro-jódsav, ill. jód-pentoxid aktivitását nagyon befolyásolják az előállítás körülményei. A preparátum szemcsenagysága fontos. A különböző krakk-termékek (H_2, CS_2, COS, C_2H_2, C_2H_4) reagálnak a jód-pentoxiddal, ill. anhidro-jódsavval, amely jódkiválást okoz és növeli az eredményt.

A szén-dioxid gravimetriás és titrimetriás mérése helyett FRASER [28] manometrikus módszert alkalmazott. 3—5 mg anyagot evakuált kvarcbombában égetett el 1050—1055°-on 30 perc alatt. A gáztermékeket eltávolította a bombából és a szén-monoxid és hidrogén térfogatát határozta meg. A nitrogén, kén, jód és klór nem zavar. A fluortartalmú anyagok oxigénjét nem lehet így meghatározni, mert a fluor reagál a kvarccal. Mint általában a monometrikus módszerek, ez is elég bonyolult.

GAL'PERN és munkatársai [29] 5—30 mg anyagot száraz hidrogénben melegítenek és a pirolízis-termékeket 1000°-on kvarc, redukált réz és nikkel vagy tórium fölött vezetik át, így biztosítják a konverziót vízzé és metánná. A vizet a gázelegyből kifagyasztják, és mérik a metán térfogatát, majd a vizet reagáltatják kalcium-hidriddel és a keletkezett hidrogéngáz térfogatát mérik. Hibahatára $\pm 0{,}3\%$. A mérés 1 órát vesz igénybe.

SALZER [68] a DREKOPF és BRAUKMAN [19] által közölt oxigénmeghatározási módszert tanulmányozta. E módszer szerint konduktometriásan határozták meg az oxigénből keletkezett szén-dioxidot. Az anyag oxigéntartalmától függően változtatta a bemérést és a vezetőképességi cellában levő nátrium-hidroxid koncentrációját. Maximális bemérés 5 mg. Egy meghatározás ideje 20 perc, hibahatára 0,2—0,4%.

MALISSA [51] és munkatársai szintén kidolgoztak relatív konduktometriás módszert az oxigén meghatározására. Az Unterzaucher-elvet használják fel, amelyhez a már ismertetett szén—hidrogén meghatározási módszerük kapcsolódik.

VEČEŘA és munkatársai [92] szintén leírtak konduktometriás módszerrel működő készüléket az oxigén mikro méretű meghatározásra. Tanulmányozták

a szén-dioxidnak és víznek különböző fajta szénnel való reakcióját, beleértve a platinázott szenet is. Kimutatták, hogy a használatos oxigénmeghatározások adott feltételei mellett nem lehet azt a konverziós fokot elérni, ami a termodinamikai egyensúlyi állandóból számított konverziónak megfelelne [93].

TERENTEV és TURKELTAUB [82] gázkromatográfiás módszert ismertettek szerves anyagok oxigén- és nitrogéntartalmának meghatározására. Zárt kvarccsőben vákuumban égetik el az anyagot (5—10 mg) 900°-on. Az égéstermékeket nikkel katalizátor és gázkorom keverékén vezetik keresztül, majd gázkromatográfiás oszlopon választják szét nitrogén és szén-monoxid formájában. Héliumot alkalmaznak vivőgázként. A nitrogén és szén-monoxid csúcsból közvetlenül lehet kiszámítani a nitrogén- és oxigéntartalmat. Hibahatár 0,1—0,8%.

BOOS [10] szintén az Unterzaucher-elv szerint jár el és a keletkezett szén-monoxidot a gázelegy hővezetőképességének alapján határozza meg. Gyors, teljesen automata mikromódszer oxigén meghatározására. A pirolízis héliumban történik 1120°-on, majd a szénrétegen az oxigén szén-monoxiddá alakul. A keletkezett gázokat először dehidriten vezeti át az ammónia eltávolítására, majd aszkarit fölött, a savanyú gázok eltávolítása végett (HX és H_2S). Azután egy 13X molekulaszűrővel töltött kromatográfiás kolonnán vezeti keresztül azokat, mielőtt a hővezetőképesség-mérő cellába kerülnének. A készüléket standard anyaggal kell beállítani. A meghatározás ideje 15 perc, 1—3 mg a bemérés.

A Coleman Instruments Corp. Model-36 automata készüléke szerves anyagok oxigéntartalmának meghatározására alkalmas. EBELING és MARCINKUS [22] közleményükben ismertetik részletesen a készüléket. 2—30 mg anyagot mérnek be, attól függően, hogy mennyi az oxigéntartalom. Az égetés alumínium-oxidból készült csőben történik 900°-on nitrogénben, szén és platinázott szén jelenlétében. Az anyag oxigénje teljesen szén-monoxiddá alakul át, amelyet 550°-os réz-oxidon széndioxiddá oxidálnak, és gravimetriásan határoznak meg. Egy meghatározás ideje 21 perc. Hibahatára $\pm 0{,}3\%$.

A Heraeus cég által készített Mikro U/E és U/D készülékek szintén alkalmazhatók oxigénmeghatározásra, ha megfelelő csőtöltetet használunk. MONAR [58] közleménye szolgálhat előírásul.

Intézetünkben Heraeus-féle mikro Standard készüléket használunk oxigén mikro meghatározására, Unterzaucher módszere szerint. A nitrogéngáz tisztítására BTS-katalizátort alkalmazunk az 500°-on tartott redukált réz helyett. Erre a célra 20 cm hosszú, 4 cm átmérőjű, két végén csiszolatos üvegcsövet töltöttünk meg BTS-katalizátorral és redukáltuk hidrogénáramban 140°-on. Így a nitrogén tisztítását tartósan megoldottuk.

3. Nitrogénmeghatározások

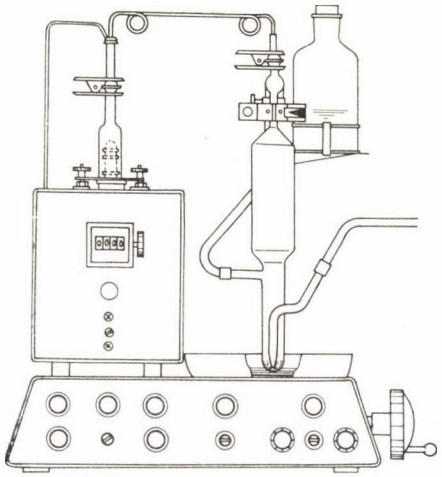
A nitrogén meghatározásoknál a klasszikus Dumas-módszer további tökéletesítése és a meghatározás idejének csökkentése a cél. Egyes szerzők a réz-oxid helyett nikkel-oxidot vagy magasabb hőfokot és nagyobb gázáramlási sebességet alkalmaznak [66]. Vannak, akik ezüst-permanganátot és mangán-dioxidot kevernek össze és ezzel fedik le az anyagot, mielőtt az égetőcsőbe tennék [87].

KAKABADSE [44] és munkatársai módszerének alapja szintén a Dumas-féle eljárás, a kvarccső töltete magnézium-dioxid és réz, vagy cérium-dioxid és réz kvarcgyapottal. Az égetés alatt szén-dioxid és oxigéngáz elegye áramlik át a készüléken, amelyet telített kálium-hidrogén-karbonát oldat elektrolízisével állítanak elő. Az égetés 15 percig tart. Fluor-, foszfor- és szilíciumtartalmú szerves anyagok is jól analizálhatók.

PARSONS és PENNINGTON [62] gázkromatográfiás készüléket írnak le. Az anyagot ezüst-permanganáttal keverik és nagyfrekvenciás indukciós kemencében égetik el. A gázelegy 800°-os réz-oxid és redukált réz rétegen áramlik át hélium vivőgázban. A gázelemző rendszer magnézium-perkloráttal, aszkarittal, kalcium-karbiddal és 5A típusú molekulaszűrővel van töltve.

A Coleman Instrument Corp. automata nitrogén analizátort is készített, a Model-29-et, amely jól bevált nitrogén meghatározására. Az égetés a klaszszikus Dumas-módszerrel történik, a csőtöltet réz-oxid. A Gustin-féle [30] azotométert alkalmazzák, amelyben teflonnal bevont mágneses keverő biztosítja a gyorsan áramló szén-dioxid vivőgáz kvantitatív abszorpcióját. A nitrogéngáz térfogatát számlálószerkezeten lehet leolvasni 0,001 ml pontossággal. Óránként 4—5 meghatározás lehetséges ezzel a készülékkel. Egy égetési ciklus megindítása után már lehet bemérni az anyagot a következő meghatározáshoz, és közben kiszámítani az előző égetés eredményét. Az égetési folyamat automatizálva van, beállítható nehezen égő anyagok égetésére is, ilyenkor a mozgó kemencék tovább maradnak az égetési fázisban. A készülék alkalmas a legkülönbözőbb szerves nitrogénvegyületek égetésére. A bemérés 1—10 mg-ig, egyszer használható alumínium égetőcsónakba történik. Intézetünkben évek óta állandó használatban van egy Coleman-féle nitrogén analizátor, amely kitűnően működik és mindeddig semmiféle javításra sem szorult. Lényeges, hogy a vivőgázként alkalmazott szén-dioxid nagyon tiszta legyen, nehogy a készülék vakértéke megnőjjön. Mivel a palackban forgalomba kerülő szén-dioxid nem elég tiszta, a KUTESZ által tervezett szénsavhó tartályból vesszük a szükséges szén-dioxidot. A tartályt „szárazjéggel" töltjük meg, és egy-egy töltés után kb. 5—6 hétig kapunk belőle megfelelő tisztaságú szén-dioxidot. Töltés után 3—4 égetés kell ahhoz, hogy a készülék vakértéke stabilizálódjék, ajánlatos azonban minden nap elvégezni a készülékkel egy-két vak égetést. Tapasztalatunk szerint a meghatározások pontosságát befolyá-

solja a hőmérséklet változása. Nem szabad, hogy egy égetési cikluson belül az azotométer hőmérséklete $\pm 2-2{,}5°$-ot emelkedjék, mert akkor megbízhatatlan a kapott eredmény. Ezért nagyon előnyös, ha a készülék állandó hőmérsékletű helyiségben áll. A meghatározások hibahatára $\pm 0{,}2-0{,}3\%$. Az alumíniumcsónak készítését házilag oldottuk meg úgy, hogy magunk préseljük megfelelő méretű alumíniumfóliából, az Intézet műhelyében előállított kis készülékkel.



10. ábra. Az Azotomat-készülék vázlata

A Heraeus cég az előzőekben említett univerzál automata Mikro U/D készülékhez automata azotométert hoz forgalomba. Az azotométer nívóedénnyel ellátott nitrogéntároló, amely kálium-hidroxiddal van megtöltve és felső végén kapillárisban végződik. A kapilláris fotoelektromos tapogatóval van ellátva és gömbcsiszolat segítségével kapcsolódik egy dugattyús bürettához, amely motorral és digitális számlálóberendezéssel van összekapcsolva. Mérésre kapcsolt motor elindítja a dugattyút, amely átszívja a nitrogént a bürettába. A motorfordulat a dugyattú meghatározott elmozdulásának és ezzel a mérőbüretta gáztérfogatváltozásának felel meg, amit digitális számlálókészülék jelez. A fotoelektromos tapogató segítségével a mérésre állított motor akkor áll meg, amikor a dugattyús büretta annyira átszívta a nitrogént, hogy kálium-hidroxid kerül a kapillárisba. A digitális számlálókészüléken közvetlenül leolvasható a nitrogén térfogata 0,001—0,002 ml pontossággal. Ez az „Azotomat" bármilyen égetőberendezéshez kapcsolható. A dugattyús büretta 5 ml-es, és ezért alkalmazható mikro és félmikro meghatározásokra is.

4. Kén-, halogén-, arzén- és foszformeghatározások

A Schöniger-féle lombik-módszer [71, 73, 74, 48] kiválóan alkalmas ezeknek az elemeknek meghatározására szerves vegyületekben. A legtöbb

közlemény tárgya tökéletesebb elnyeletés elérése jobb elnyelőfolyadékok alkalmazásával, tökéletes elégetés elérése oxigén atmoszférában, valamint védő berendezések a robbanás elkerülésére.

A titrálás végpontjának jelzésére a kén és halogének meghatározásánál számos indikátort ismertetnek. MÁZOR és munkatársai [56] nagy halogéntartalmú szerves anyagokat cukorporral keverve égetnek el oxigénnel töltött lombikban. Abszorpciós folyadékként vizes ammóniát alkalmaznak. A halogént ezüst-nitráttal titrálják variaminkék indikátor jelenlétében [23]. A fölös ammóniát az égetés után eltávolítják, így a titrálás az ionokban szegény oldatban nagyon pontos. Variaminkék indikátor jelenlétében a klór, bróm, jód pontosan titrálható ezüst-nitrát mérőoldattal [55]. Foszfor, arzén meghatározására a komplexometriás titrálás a legmegfelelőbb. Olyan közlemények is megjelentek, amelyekben a zártlombikos égetés után halogén-kén [18, 31], bróm-klór [80], fluor-klór [9], fluor-kén [35], és higany-halogén [63] titrálással történő egymás melletti meghatározását ismertetik.

A Heraeus cég halogén és kén meghatározására mikroégető készüléket hoz forgalomba, a Mikro-K-t. Az égetés Schöniger szerint [71, 73] oxigénnel töltött lombikban történik. A készülék akrilüveg ajtóval záródó fémdobozból és a benne levő égetőedényből áll. Az égetőedény 750 ml-es Erlenmeyer lombik becsiszolt dugóval. A mintát a dugóba épített platinakosárba helyezik és elektromos gyújtással égetik el. Bemérés 1—20 mg-ig. Az anyag elégése néhány másodpercig tart.

**

Az évenként egyre nagyobb számban megjelenő dolgozatok világosan mutatják azt a nagy fejlődést, amely az utóbbi évtizedekben a szerves mikroanalitika területén végbement. A fejlesztés célja, hogy a rutinmeghatározásokat lehetőleg teljesen automatizálják, úgy csökkentve a meghatározás idejét, hogy ez ne menjen a pontosság rovására, hogy minél kisebb anyagmennyiségből minél több alkotóelem egyidejűleg meghatározható legyen.

A műszeresítés, automatizálás területén még sok új ötlet várható, egyrészt a meglevők tökéletesítésére, másrészt a fizikai-kémiai módszerek egyre nagyobb előretörése forradalmi változásokat ígér a szerves mikroanalitika további fejlődésében.

IRODALOM

1. ABRAMJAM, A. M.: Izv. Akad. Nauk. Arm. SzSzSzR. Him. Nauk **17**, 304 (1964)
2. ALICINO, J. F.: Mikcrochem. J. **9**, 22 (1965)
3. BARTSCHER, W.: Z. Anal. Chem. **203**, 168 (1964)
4. BELCHER, R., INGRAM, G.: Anal. Chim. Acta **4**, 1118 (1950)
5. BELCHER, R., DAVIES, D. H., WEST, T. S.: Talanta **12**, 43 (1965)
6. BINKOWSKI, I.: Mikrochim. Acta **1965**, 842
7. BLOM, L., KRAUS, M. H.: Z. Anal. Chem. **205**, 50 (1964)
8. BONDAREVSZKAJA, E. A., KORSUN, M. O.: Zs. Analit. Him. **18**, 644 (1963)

9. BONDEREVSZKAJA, E. A., KRESKOV, A. P., SZJAVCILLO, Sz. V.: Trudi Komissz. po Analit. Him. Akad. Nauk SzSzSzR **13,** 24 (1963)
10. BOOS, R. N.: Michrochem. J. **8,** 389 (1964)
11. CAMPIGLIO, A.: Il Farmaco Ed. Sci. **19,** 943 (1964)
12. CAMPIGLIO, A.: Il Farmaco Ed. Sci. **19,** 385 (1964)
13. CHING SIANG YEN: Michrochem. J. **7,** 303 (1963)
14. CLERC, I. T., SIMON, W.: Michrochem. J. **7,** 422 (1963)
15. CLERC, I. T., DOHNER, R., SAUTER, W., SIMON, W.: Helv. Chim. Acta **46,** 2369 (1963)
16. CLERC, I. T.: Promotions Arb. Zürich **55,** 3496 (1964)
17. DEINUM, H. W., SCHOUTEN, A.: Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **4,** 286 (1950)
18. DIRSCHERL, A., ERNE, F.: Mikrochim. et Ichnoanal. Acta **1963,** 242
19. DREKOPF, K., BRAUKMANN, B.: Brennstoff-Chem. **36,** 207 (1955)
20. DUSWALT, A. A., BRANDT, W. W.: Anal. Chem. **32,** 273 (1960)
21. EBELING, M., MALTER, L.: Michrochem. J. **7,** 179 (1963)
22. EBELING, M., MARCINKUS, D.: Microchem. J. **8,** 213 (1964)
23. ERDEY, L., MÁZOR, L., MEISEL, T.: Talanta **5,** 140 (1958)
24. FEDOROVSZKAJA, N. P., HASKINA, I. M., CSUMACSENKO, M. N.: Trudi Insztt. Gorjucs. Iszkop. Akad. Nauk. SzSzSzR. **21,** 179 (1963)
25. FRANCIS, H. J., MINNICK, E. I.: Microchem. J. **8,** 245 (1964)
26. FRAZER, I. W.: Michrochim. Acta **1962,** 993.
27. FRAZER, I. W., CRAWFORD, R. W.: Michrochim. Acta **1963,** 561
28. FRAZER, I. W.: Microchim. Acta **1964,** 678
29. GAL'PEN, G. D., CSUDAKOVA, I. K., EGORUSKINA, M. V.: Zsur. Anal. Him. **19,** 598 (1964)
30. GUSTIN, G. M.: Microchem. J. **4,** 43 (1960)
31. GOROHOVSZKIJ, V. M., KARIMOVA, A. M.: Zsur. Anal. Him. **19,** 499 (1964)
32. GREENFIELD, S., SMITH, R. A. D.: Analyst **87,** 875 (1962)
33. HABER, H. S., GARDINER, K. W.: Microchem. J. **6,** 83 (1962)
34. HABER, H. S., BUDE, D. A.: Anal. Chem. **38,** 116 (1965)
35. HEINRICH, L., DIEDRICH, H.: Z. anal. Chem. **197,** 360 (1963)
36. HOLMES, T. F.: Analyst **90,** 307 (1965)
37. INGRAM, G.: Analyst **86,** 411 (1961)
38. INGRAM, G.: Microchemical Techniques. Vol. II
39. KAINZ, G., SCHEIDL, F.: Mikrochim. et Ichnoanal. Acta **1964,** 641
40. KAINZ, G., SCHEIDL, F.: Z. anal. Chem. **202,** 349 (1964)
41. KAINZ, G., SCHEIDL, F.: Z. anal. Chem. **204,** 8 (1964)
42. KAINZ, G., SCHEIDL, F.: Mikrochim. Acta **1964,** 540
43. KAINZ, G., SCHEIDL, F.: Z. Anal. Chem. **208,** 27 (1967)
44. KAKABADSE, G. I., MANOHIN, B.: Mikrochim. Acta **1965,** 855
45. KEIDEL, F. A.: Anal. Chem. **31,** 2043 (1959)
46. KIRSTEN, W. I.: Mikrochim. Acta **1964,** 488
47. KÖRBL, J.: Collection Czechosl. Chem. Commun. **20,** 948 (1955)
48. MACDONALD, A. M. G.: Analyst **86,** 3 (1961)
49. MALISSA, H.: Mikrochim. Acta **1960,** 127
50. MALISSA, H.: Z. anal. Chem.: **181,** 39 (1961)
51. MALISSA, H., SCHMIDT, W.: Microchem. J. **8,** 180 (1964)
52. MARESH, C., SUNDBERG, O. E.: Michrochem. I. Symp. Ser. **2,** 387 (1962)
53. MARTIN, F.: Bull. Soc. Chim. France **1964,** 1836
54. MÁZOR, L.: Mikrochim. Acta **1957,** 113
55. MÁZOR, L., ERDEY, L., MEISEL, T.: Mikrochim. Acta **1960,** 412
56. MÁZOR, L., PÁPAY, K. M., KLATSMÁNYI, P.: Talanta **10,** 557 (1963)
57. MILLER, C. D., WINEFORDNER, I. D.: Microchem. J. **8,** 334 (1964)
58. MONAR, I.: Mikrochim. Acta **1965,** 208
59. NICHTINGALE, C. F., WALKER, I. M.: Anal. Chem. **34,** 1435 (1962)
60. OITA, J. J., CONWAY, H. S.: Anal. Chem. **26,** 600 (1954)
61. ORVILL, L., KOLSTO X.: Microchem. J. **7,** 412 (1963)
62. PARSONS, M. L., PENNINGTON, S. N., WALKER, J. M.: Anal. Chem. **35,** 842 (1963)
63. PECHANEC, V.: Collection Czechosl. Chem. Commun. **27,** 2976 (1962)
64. PELLA, E.: Mikrochim. Acta **1964,** 944
65. PFAB, W., MERZ, W.: Anal. Chem. **200,** 385 (1964)
66. PIPPEL, G., RÖMER, S.: Chem. Techn. **15,** 173 (1963)
67. PIPPEL, G., RÖMER, S.: Chem. Techn. **15,** 36 (1963)
68. SALZER, P.: Mikrochim. Acta **1962,** 835
69. SALZER, F.: Z. Anal. Chem. **206,** 66 (1964)

70. SALZER, F.: Mikrochem. J. **10,** 27 (1966)
71. SCHÖNIGER, W.: Mikrochim. Acta **1955,** 123
72. SCHÖNIGER, W.: Mikrochim. Acta **1965,** 680
73. SCHÖNIGER, W.: Mikrochim. Acta **1956,** 869
74. SCHÖNIGER, W.: Z. anal. Chem. **181,** 28 (1961)
75. SCHÜTZE, M.: Z. anal. Chem. **118,** 241 (1939)
76. SCHÜTZE, M.: Z. anal. Chem. **118,** 258 (1939)
77. SIMON, W., SOMMER, P. F., LYSEY, G. H.: Microchem. J. **6,** 239 (1962)
78. SIMON, W., SOMMER, P. F.: Helv. Chim. Acta. **45,** 595 (1962)
79. SIMON, H., MÜLLHOFFER, G.: Z. Anal. Chem. **181,** 85 (1961)
80. STOCK, I., SIENKOWSKI, R. P.: Microchem. J. **9,** 157 (1965)
81. SUNDBERG, O. E., MARESH, C.: Anal. Chem. **32,** 274 (1960)
82. TERENTEV, A. P., TURKELTAUB, A. M., BONDAREVSZKAJA, E. A., DOMOCSKINA, L. A.: Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR **148,** 1316 (1963)
83. UNTERZAUCHER, I.: Chem. Ber. **73,** 391 (1940)
84. UNTERZAUCHER, L.: Chem. Ing. Techn. **22,** 35 (1950)
85. UNTERZAUCHER, I.: Mikrochim. Acta **1956,** 822
86. WALISCH, W.: Chem. Ber. **94,** 2314 (1961)
87. WANG, M. H., JEN, M. L.: Acta Chim. Sinica **29,** 301 (1963)
88. VAN LEUVEN, H. C. E., GOUVERNEUR, P.: Anal. Chim. Acta **30,** 328 (1964)
89. VEČEŘA, M., SYNEK, L.: Mikrochim. Acta **1960,** 208
90. VEČEŘA, M., SNOBL, D.: Mikrochim. Acta (Wien) **1961,** 370
91. VEČEŘA, M., LAKOMY, I., LEHAR, L.: Mikrochim. Acta **1965,** 674
92. VEČEŘA, M., LAKOMY, I., LEHAR, L.: Talanta **10,** 801 (1963)
93. VEČEŘA, M., LAKOMY, I.: Mikrochim. Acta **1966,** 370
94. WEITKAMP, H., KORTE, F.: Chem. Ing. Techn. **35,** 429 (1963)
95. WEITKAMP, H., MAYNITZ, KORTE, F.: Z. anal. Chem. **205,** 81 (1964)

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 407–420

ÜVEGFELÜLETEK KÉMIAI KEZELÉSE

KORÁNYI GYÖRGY

a kémiai tudományok doktora

(Nehézipari Minisztérium, Budapest)

Érkezett 1967. szeptember 15-én

Az üvegfelületek szerkezetének és kémiai tulajdonságainak legfontosabb kérdéseiről megjelent monográfia [1] az irodalmi adatokat 1962/63-ig bezárólag tárgyalja. Az utóbbi néhány évben a műszaki-tudományos célokat szolgáló üvegek felületi nemesítése terén lényeges fejlődés következett be, ezért célszerűnek látszik ezek vizsgálata és az eredményekről megjelent irodalmi közlemények és szabadalmak rendszerezett ismertetése.

Az üvegfelületek kémiai kezelésének célja több irányú. Az optikai és a nyílászáró szerkezetekben alkalmazott üvegtermékek felületi adhéziós, reflexiós viszonyainak megváltoztatása lényegesen befolyásolja abszorpciós és transzmissziós tulajdonságaikat. A közlekedési eszközökben alkalmazott üvegtermékek fűthetőségének biztosítására a felület elektromos vezetővé tétele szolgál. Műszerüvegek és tudományos célra szolgáló egyéb üvegtermékek felületének víztaszítóvá tétele alkalmazási területük kibővítésével járhat. Gyógyszerészeti, háztartási öblös-üvegtermékek és palackok felületének vegyi kezelésével karcolással szembeni ellenállásuk, törési szilárdságuk és kémiai ellenállóképességük egyaránt fokozható. Az üvegszálerősítésű polimer anyagok használati tulajdonságait befolyásolja az üveg és a polimer között fellépő adhézió mértéke, amely ugyancsak a felület kémiai kezelésével növelhető. Az üvegfelületek adhéziós tulajdonságai egyébként jelentősek a fénycsöveknél, katódsugárcsöveknél és televíziós képcsöveknél alkalmazott fényporok elhelyezkedésére és működésére. Mindezekből következik, hogy az üvegfelületek kémiai kezelési eljárásai nagymértékben befolyásolják ennek a szerkezeti anyagnak használati tulajdonságait.

1. A kémiai kezelési eljárások

Szilikátüvegek felületi tulajdonságainak megváltoztatására többféle eljárás alkalmas. A megfelelő eljárás kiválasztásával egy vagy több cél egyaránt elérhető. Ha például valamely optikai üvegtermék felületi reflexióját csökkenteni kell, célszerű azon megfelelő törésmutatójú felületi filmet elhelyezni. A

film anyagának és a felviteli eljárásnak helyes megválasztásával azonban elérhető, hogy egyúttal az üvegtermék kopási és kémiai ellenállóképessége is megnő. Palackok külső felületének műanyagfóliával való bevonása esetén nemcsak a karcolási és kopási szilárdság növekszik, hanem a palackok mechanikai ellenállása, így törési szilárdsága is.

Az üvegek felületén elhelyezkedő vékony réteg vegyszeres kezelés segítségével kémiailag átalakulhat. Közismert például a felületek hidrogénfluoriddal vagy fluoridsókkal való maratása [2]. A savas maratást azonban újabban azért alkalmazzák korlátozottabb mértékben, mert a felület szerkezetében és vegyi összetételében rendkívül durva és mélyreható változásokat, roncsolódást idéz elő. Előnyösebbnek mutatkozott a felület olyan megváltoztatása, amely lehetővé teszi a szilikátüvegétől merőben különböző vegyi összetételű és szerkezetű réteg felvitelét. Ha sikerül ennek a rétegnek vastagságát a fény hullámhosszának nagyságrendjében megtartani, az üveg optikai tulajdonsága, főleg átlátszósága nem romlik. Ilyen rétegek megfelelő felviteléhez azonban előzetesen gyakran mégis igénybe veszik a fluoridos maratást, mint az üvegfelület előkészítését.

A síkfelületek tükrösítése terén az évszázados tapasztalatok arra mutattak, hogy fémeket, ezek közül főként az ezüstöt megfelelő eljárás megválasztása esetén oly módon lehet üvegfelületre vinni, hogy az odatapadjon. Bár a jelen közleménynek nem célja a tükrösítés terén elért újabb eredmények ismertetése, érdemes megemlíteni, hogy ezüstnek üvegfelületre való felvitelére ma már a klasszikusnak tekinthető eljárástól lényegesen eltérő új kémiai eljárások is elterjedőben vannak [3], sőt fényes AgS réteg is kialakítható üvegfelületen [4]. Kísérletek folytak fémeknek elektrokémiai eljárásokkal nemvezető felületekre való lecsapásával [5], a gyakorlatban azonban ezek még nem váltak be.

Vékony fém- vagy fém-oxid-rétegeknek szilikátüvegek felületére való felvitelekor a felület általában előkészítést igényel, mert a film tartóssága csak ily módon érhető el [6]. A savas maratást újabban fluor-acetonos, illetve bróm--metil-etil-ketonos porlasztás [7] vagy kálium-nátrium-bór-hidrides kezelés [8] váltja fel, de gazdaságosabb a kívánt fém felviteli eljárását oly módon megválasztani, hogy az egyben a felület előkezelését is biztosítsa. Ebből a célból olyan vegyületek alkalmazhatók, amelyek hő hatására fémmé vagy oxiddá, továbbá a felület előkészítésére szolgáló vegyületté bomlanak el. Ilyen vegyületek például a fém-acetátok [9], a fém-észterek [10], fém-laktátok vagy egyes higroszkópikus fémvegyületek [11] és a fém-karbonilok [12]. Ezek a vegyületek nagyobb felületek bevonására azonban rendkívül költségesek lennének, ezért újabban a fémeknek és oxidoknak közvetlen porlasztás segítségével való felvitelével is kísérleteznek. Ilyen eljárás például a katódporlasztás, amelynek segítségével fémeket közvetlenül az üvegfelületre [13] vagy grafitozott üvegfelületre lehet felhordani [14]. Ugyancsak eredményesnek

igérkezik a fémek gőzeinek védőgáz atmoszférában, H_2, Ne, Ar, vagy He jelenlétében való felvitele [15].

Nemfémes anyagokat, például polimereket mártással, hideg vagy meleg porlasztással lehet üvegfelületre felvinni [16]. Oxidokat megfelelő mértékben diszpergálva ugyancsak szórással vagy paszta formájában kenve lehet üvegfelületi film kialakítására felhasználni [17].

2. Az adhéziós tulajdonságok megváltoztatása

A kutatások újabb adatokat tártak fel a szilikátüvegfelületeken bekövetkező fémadhézió természetéről. Az adhézió fokozódásában a kialakuló oxidréteg fontos szerepet játszik, ennek képződési mechanizmusát sikerült elektronmikroszkópos felvételekkel felderíteni [18]; ez lehetővé tette többek között a fémes alumínium tapadási körülményeinek tisztázását [19]. Az üvegfelület megfelelő előkészítése permalloy [20] és arany [21] felporlasztására ugyancsak vizsgálatok tárgyát képezte.

Az üvegszálak fémekkel való bevonásához, ún. „metallizálásához" ugyancsak célszerű a felületet előkészíteni, és tekintettel arra, hogy az üveganyag optikai tulajdonságai a szálaknál nem játszanak lényeges szerepet, erre a savas maratási eljárások alkalmasaknak bizonyultak [22]. Üvegszálak felületének szerves polimerekkel való bevonása előtt is célszerű a felületnek fluorhidrogénes maratásos előkészítése [23].

Nemfémes anyagok üvegfelülettel való kombinációja esetén csaknem minden alkalommal szükségessé válik a felület adhéziójának előzetes fokozása. Fénycsövek, katódsugárcsövek és televíziós képcsövek üvegalkatrészeihez a fényporok akkor tapadnak megfelelően, ha az enyhén savanyú marató fürdő cellulózt és cellulózszármazékokat is tartalmaz [24]. A cellulózszármazékok főleg televíziós képcsőburáknál melegen beégetett szilikonvegyületekkel is helyettesíthetők [25]. Különleges problémák vetődnek fel az üvegszálerősítésű műanyagok előállításakor a szálfelület adhéziója szempontjából. Már korábban megállapították, hogy az üveg vegyi összetétele nem befolyásolja olyan nagymértékben a polimerekhez való adhéziót, mint azt eredetileg feltételezték.

Az adhéziós erők mérésére figyelemre méltó eljárásokat dolgoztak ki [26]. Kitűnt, hogy az adhéziót elsősorban a valamely polimerrel kovalens kötést létesítő funkcionális csoport jelenléte növeli. Lényeges szerepet játszik az adhézió mértékének kialakulásánál az üvegfelület és a környezeti atmoszféra állapota [27]. A kovalens kötések képződési mechanizmusának és szerepének megismerésére alkalmasnak mutatkozott az infravörös spektrográfia [28], főként az üvegfelületi OH-csoportok szerepének tisztázása terén. Poliészter-gyantákba helyezendő üvegszálak felületének adhéziós előkészítésére célszerűnek mutatkozott szilíciumorganikus vegyületek alkalmazása [29] és

ezekhez krómvegyületek adagolása [30]. A szilánokban a fenti célra alkalmas funkcionális csoport lehet például vinilgyök (butadién-polimerekhez) vagy epoxidgyök (epoxi-gyantákhoz).

Az adhézió mértékét az üveg feszültségmentesítő hűtése alkalmával az atmoszférában levő vízgőz lényegesen befolyásolja [31], az üveg vagy a polimer nedvesíthetősége azonban nem játszik döntő szerepet az adhéziós erők kialakításában [32]. A kötés erősségét főleg az üvegfelületen 1 mikronnál keskenyebb repedések [33] és a határfelületi feszültségek [34] befolyásolják.

Szennyezésmentes, tiszta üvegfelület előállítása lényegében az üveg felületi adhéziós tulajdonságainak csökkentésével kapcsolatos. Vegyi kezelést a szennyezések eltávolítására már régebben alkalmaztak. Boro-szilikát-üvegből készült laboratóriumi edények tisztítására újabban szerves oldószereket is alkalmaznak [35], mint például hexil-rezorcint [36] vagy p-$MeC_6H_4SO_3H$-t [37]. Sok esetben üvegfelületek tisztítására a kémiai kezelésnél hatásosabb a vibrációs [38] vagy ultrahangos [39] eljárás, esetleg vegyszeres kezeléssel együttesen. A legtisztább és egyben a legkisebb adhéziójú üvegfelület nagyfeszültségű elektromos kisülések hatására keletkezik [40]; kisebb tárgyak, mint például mikroszkópiai tárgy és fedőlemezek megbízható és egyben sterilizáló tisztítása ezzel az eljárással megoldható. Üvegtárgyak fémkefével való tisztogatása után a fémnyomok eltávolítását akadályozó adhézió alternatív mágneses térrel szüntethető meg [41].

3. Üvegfelületek bevonása oxidokkal és fémekkel

Optikai vagy féloptikai üvegrendszerek fényáteresztőképessége növelésének egyik leghatékonyabb eljárása a felületi reflexiós veszteségek csökkentése az egyes határfelületeken alkalmazott vékony rétegek segítségével. A probléma általános irodalmának [42] tanulmányozásából kitűnik, hogy az alkalmazott bevonatok szelektív reflexiós és polarizációs tulajdonságaikon kívül rendszerint mechanikai sérelem elleni védelmet is jelenthetnek az üvegfelület részére. Ezen túlmenőleg az oxidos és fémes bevonatok, a felületi hibákat megszüntető vagy eltakaró hatásaik révén az üvegtermék anyagának mechanikai szilárdságát is megnövelhetik. A szelektivitás fokozására két-, sőt háromrétegű bevonatok is készülnek [43], ahol a legkülső általában MgF_2 [44], a középső SiO_2 [45], ZrO_2, ZnS [46], CeO_2 [47] Nd_2O_3, a legbelső réteg pedig CeF_3-ból és SiO-ból állhat. Mindezek az oxidok természetesen önmagukban is alkalmasak antireflexiós film kialakítására, de legtöbbször fémekkel vagy más oxidokkal való kombinációikat alkalmazzák. A cinkvegyületeket például berilliummal, tórium-fluoriddal, szelénnel, tellurral vagy ólom-fluoridokkal szokás módosítani. Antireflexiós rétegek kialakíthatók infravörös sugárzásokhoz használt készülékek optikai felületein is [48]. Az a kísérlet, amely

CaF_2 rétegnek az üvegfelületen savas maratással való kialakítását célozta az üveg kalciumtartalmának értékesítésével [49], gyakorlatilag nem hozta meg a kívánt eredményt.

Üvegbetont kiterjedten alkalmazó magas épületeknél a síküvegtáblák színezése és reflexiójának növelése erősen és kedvezően befolyásolja az épületek belsejének klímáját. A nagy méretek azonban a bemerítéses, olvadékkezeléses vagy termikus bontással kapcsolatos fuvatási eljárások alkalmazását bonyolulttá és költségessé teszik. Síküvegfelületek bevonására ezért a hideg fuvatást alkalmazzák [50], mégpedig általában kobaltsók oldatait [51], például naftenátot [52] vagy acetátot [53]. Króm-oxid bevonatok, főleg kalcium-oxiddal keverve az antireflexiós hatás mellett még az üvegfelület fokozott keménységét és karcolással szembeni ellenállásának növelését idézik elő. Az oxidréteg mintegy 500 mikron vastagságú. Ugyanilyen komplex hatás érhető el még fokozottabb mértékben kobalt- és króm-oxid keverékéből álló bevonat segítségével.

Nem optikai üvegfelületen a reflexió csökkenthető egyéb szervetlen vagy szerves bevonatok alkalmazásával is. Különféle polimereknek a felületre vitele [55] az antireflexiós hatáson kívül a kémiai bomlásból származó irizálás megszüntetésére is alkalmas. Szerves bevonatokként poli-alkilén-glikolt [56], ftálsav-észter-polimereket [57], etán-nitrilek polimerjeit [59] alkalmazzák. Reflexió-változtató bevonatok kialakíthatók fluor-hidrogénes maratással kénsavas oxidáló közegben [60], savanyú sók oldataiban való merítéssel [61] vagy alkáli-szilikátokkal való kezeléssel [62].

Fémek üvegfelületre porlasztásával ugyancsak elérhető antireflexiós hatás, de a fémporlasztást elsősorban félvezető vagy vezető rétegek kialakítása céljából hajtják végre. Félvezető felület kialakítása céljából aranyréteggel együtt rendszerint indium-oxidot [63], vagy a ritka földfémek oxidjait alkalmazzák [64]. Újabb vizsgálatok szerint tisztán oxidrétegekből is lehet félvezető bevonatot létesíteni, például vanádium-oxid—ón-dioxid keverékkel oly módon, hogy az porlasztható [65].

Régebben fémes antireflexiós rétegként ezüst- vagy ónbevonatot létesítettek, de az optikai üvegek törésmutató viszonyainak inkább a nikkel és kobalt [66], továbbá az alumínium [67], főleg pedig a nemesfémek [68] bevonatai felelnek meg.

Fémek és oxidok azonban elsősorban azért kerülnek üvegfelületekre, hogy azokat elektromosan vezetővé tegyék [69]. A legfontosabb és gyakorlatilag leginkább bevált és elterjedt az SnO_2, amelyet önmagában vagy más fémekkel, illetve oxidokkal együttesen alkalmaznak. Ón-oxidnak és kísérő anyagainak az üvegfelületre vitelére számos eljárás ismeretes [70]. Ón-dioxidnak antimonnal, indium-oxiddal és vas-oxiddal való kombinációja útján átlátszó és kis ellenállású üvegbevonat alakítható ki [71]. Elektronmikroszkópos [72] és más eljárásokkal végzett vizsgálatok megállapították az ón-dioxid

szemcsenagyságának, elhelyezkedésének és viselkedésének befolyását az elektromos vezetési tulajdonságokra üvegfelületen [73]. Jó vezetőréteg alakítható ki réz segítségével is, amelyet általában klorid formában gőzölnek a felületre, ahol az fémmé redukálódik [74]. A fémek felületi redukciós folyamatainak elősegítésére hidrogén-fluoridos, foszforsavas és nátrium-komplexonos előkezelés is szolgálhat [75].

Üvegfelületen nikkelréteg kialakítható porlasztással [76] vagy vegyi úton [77] savanyú sók elbontásával.

Oxidoknak és fémeknek üvegfelületi bevonatai különleges felületi hatások kialakítására is szolgálhatnak. 100—5000 Å szemcseméretű ferritpornak üvegfelületre vitelével például mágnesesen előnyösen orientált üvegtárgy készíthető [78]. Ólomnak üvegfelületre porlasztásával olyan üvegtermék állítható elő, amely azt az elektronbombázással szemben ellenállóvá teszi [79]. Gyártás közben, a még forró üveg felületén ón- és antimon-sók porlasztásával keverékoxidréteg alakítható ki, amely az üveg infravörös áteresztőképességét csökkenti és így hővédő üvegtermékek állíthatók elő [80], SiO_2-nak és tellur-oxidnak ugyanilyen módon való porlasztása segítségével az üvegtermék dielektromos állandója megnő.

4. A mechanikai tulajdonságok megváltoztatása

Az üveg mechanikai szilárdsági tulajdonságát elsősorban a felület állapota, hibahelyei határozzák meg. Olyan felületi kezelés, amely a hibahelyek megszüntetésére, hatásuk lokalizálására szolgál, a mechanikai tulajdonságok javulását eredményezi [81]. A vegyi kezelés hatására a mechanikai tulajdonságok közül főleg az abrazív és karcolási keménység, valamint a koptatással szembeni ellenállás tanúsít észlelhető javulást [82]. Az utóbbi években ezért rendszeresen vizsgálták a fluorsavnak, különböző szilíciumorganikus vegyületeknek, olajoknak, zsíroknak, vizes emulzióknak és más szereknek a felületi hibák csökkentésére, a mechanikai tulajdonságokra és a súrlódási együtthatóra való hatását [83].

A karcolási ellenállás növelése céljából az üvegfelület előkészítésére a fluor-hidrogénes maratás szolgál, amely ún. friss üvegfelületet szolgáltat. A friss felületen alkalmazott bevonatok közül gyakorlatilag eddig egyedül a titánsók savanyú vizes oldatai váltak be [84]. Kombinált felületvédelem valósítható meg titánbevonatnak pvc-fóliaképzéssel együttes alkalmazásával [85]. A „titánozáshoz" képest a korábbi kísérletek hafnium, tórium és cirkónium savanyú vizes oldataival [86] lényegesen kedvezőtlenebb eredményekkel jártak. A felületi csiszolási és karcolási ellenállás növelésére újabban bór-, cink- és ólomsókat tartalmazó mázakat és pasztákat is alkalmaznak [87].

A legtöbb kémiai eljárás a felületi hibahelyek hatásának tompítása vagy megszüntetése révén az üvegtárgyak törési szilárdságát is növeli. A fluor-

hidrogénes maratás önmagában is jól észlelhető húzószilárdságnövelést idéz elő [88]. A töréssel szembeni hatékony felületvédelemhez azonban szükséges a felület vegyi összetételének módosítása. Fémeknek a felület vegyi összetételébe való beépítése elérhető például a meleg üvegfelületnek fémolvadékba merítésével 89], SnO_2-nek a felületbe való beolvasztásával [90], illetve ezüst-nitrát—kálium-nitrát sóolvadékba való merítéssel [91]. A felületi vegyi kezelési eljárásokat hőkezeléssel kombinálva ugyancsak szilárdságnövekedés érhető el. Mész-alkáli-szilikát üvegek felületének ólom- és cink-borátos pasztával 425—550°-on való kezelése jelentős törésszilárdságnövekedést eredményez [92].

Palackok és öblösüvegtermékek töréssel szembeni ellenállását egyre gyakrabban szerves oligomerekkel és polimerekkel való bevonással érik el [93]. Poli-organo-sziloxán oldatokban hűtött üvegtárgyak csaknem törhetetlenekké váltak [94]. Fenoxi-foszforil-diizo-cianát benzines oldatával való felületkezelés hasonló hatású [95]. Palackok külső felületeire a manipulációs törések csökkentése céljából poli-etilén és poli-butének fóliabevonatait alkalmazzák [96.] Poli-vinil-alkohol fóliabevonat kialakítható a kopási szilárdság növelésére [97] vagy gyógyszerkémiai ellenállóképesség fokozása elérése céljából [98].

Síküvegtermékek felületi króm- vagy kobalt-oxidos bevonatai önmagukban is növelik a szilárdságot és azok karcolási keménységét [99]. A táblaüveg húzása közben fluor-hidrogénnel és SiF_4 gázzal [100] vagy kén-dioxiddal való gázkezelés [101] a törési szilárdság és a vegyi ellenállóképesség növelésére alkalmas.

5. A hidrofóbbá alakítást célzó vegyi eljárások

Üvegfelületek hidrofóbbá tételére legalkalmasabb vegyi eljárás a felületnek szilícium-organikus vegyületekkel való bevonása [102]. Ilyen bevonat üvegtárgyakat, például öblösüvegtermékeket, mint flakonokat, gyógyszertároló edényzetet a hidrofóbbá tételen felül törés- és karcolásállóbbá teszi. Szilikonbevonatok növelik a vegyi ellenállóképességet is [103]. A bevonatok hatékonyságát a nedvesség behatása sem csökkenti, amit gyógyszerészeti felhasználású üvegedényeken huzamosabb időn át végzett vizsgálatok eredményei igazoltak [104]. Megállapították a szilikonbevonatok hőállósági alkalmazási határait [105], valamint tartósabbá tételének előfeltételeit [106]. Optikai üvegek felületének organo-sziloxánokkal és ortoszilikátokkal való bevonása a hidrofóbbá alakításon kívül az optikai tulajdonságok bizonyos mértékű javulását is eredményezték [107]. Síküvegek teljes egészében hidrofóbbá tehetők szilícium-organikus bevonatokkal [108], amelyek megszüntetik a páralecsapódást a gépjárműüvegezéseken [109]. Párásodás megszüntetésére egyébként foszforsavas-kromátos bevonási eljárásokat, valamint poli-oxi-etilén-származékokkal való kezelést is alkalmaznak [110]. A szilikonosítás

megoldható kizárólag szilikonszármazékok alkalmazásával [111] hidegen és melegen (200—300°-on) egyaránt. Vinil-szilánokon kívül alkalmaznak diorgano-halogén-szilánokat [112] vagy metil-poli-sziloxánnak hidrolizáló szilánokkal való elegyét [113]. A szilikonoknak szervetlen adalékokkal, például ammónium-kloriddal [114], amino-cink-kloriddal [115] vagy alumínium-oxid és SiO_2 elegyével együttes alkalmazása [116] különleges ütésálló, portaszító és hidrofób bevonatok létesítésére alkalmas. A felületi réteg tulajdonságainak nemesítésére és tartósítására szilikonosításnál egyéb vegyületeket és polimereket is felhasználnak [117]. Poli-vinil-alkoxi-szilán bevonatoknál például malein-sav-anhidridnek, valamint zsírsavak vinil-észtereinek adagolása könnyebbé teszi a felvitelt, és a bevonat tartósabbá válik [118]. Ugyanebből a célból metakrilát [119] vagy poli-etilén-glikol [120] is adagolható a szilikonokkal egyidejűleg. Az üvegfelületnek fungicidok oldataival való hőkezelése biológiai hatások ellen nyújt védelmet [121].

6. Ioncsere üvegfelületen

Az üvegek szilárdsági és vegyi ellenállóképességi tulajdonságai megváltoztathatók a felületi réteg olyan vegyi átalakításával, amelynek folyamán egyes felületi ionok eltávoznak és más ionok belépnek. Alkáliionokat tartalmazó üvegek felületéről az alkáliák kivonása, kicserélése más ionokkal, rendszerint az üveg vegyi ellenállóképességének jelentős növekedését eredményezi, de egyben az üvegek szilárdsági tulajdonságait is előnyösen befolyásolja [122]. A felület alkálimentesítésére régebben is ismeretesek voltak eljárások, a felületben végbemenő változások mechanizmusának megismerésére végzett újabb vizsgálatok lehetővé tették újabb, hatékonyabb alkálimentesítési eljárások kidolgozását. A felületen levő alkáliák mozgékonysága [123], a hidrogénionok vándorlása [124], az ioncsere diffúziós viszonyainak [125] és főleg az ioncsere következményeként fellépő felületi feszültségek szerepének megismerése [126] sok tekintetben tisztázta a felület finomszerkezetét és az átalakulások kinetikáját. A felület ioncserés módosítására elsősorban a lítiumsókat és olvadékaikat alkalmazzák, részben a lítiumion mozgékonysága, részben anomális diffúziós sajátságai miatt [127]. Az ioncsere vizes, például kloridos oldattal is végrehajtható [128], de a vízmentes olvadékok alkalmazása, például tiszta lítium-szulfát, vagy lítium-kálium-szulfát keverékolvadék foszfátok jelenlétében gyorsabb és hatékonyabb ioncserét létesít [129]. Az olvadékban levő lítiumionok elősegíthetik ezüstnek és réznek nátriumionokkal való kicserélését is, ily módon az üveg felületileg színezhető [130]. Felületi színezés egyébként elérhető olyan ioncserével is, amelynek folyamán tallium-ionokkal kezelt üveget hidrogénben hőkezelnek, amikor a fémes tallium 50—100 mikronos kristályok alakjában kiválva a felületet barna, szürke vagy fekete

színűvé változtatja [131]. A régebben ismeretes kaolinites alkálimentesítés is alkalmas üvegfelület szinezésére, ha a kaolinithoz ioncserére hajlamos fémvegyületet adagolnak [132]. Televíziós képcsövek felületét $KMnO_4$—$Pb(NO_3)_2$ — glukóz keverékkel kezelve, a felületbe beépülő ólomionok csökkentik a szekunder röntgensugárzást, és főleg színes képcsöveknél tompítják a fénypor vakítóan világító hatását [133].

Üvegek sóolvadékokkal való kezelésekor a termikus és ioncserefolyamatok közös eredményeként a felületen maradandó feszültségek keletkeznek, amelyek fokozzák az üvegek szilárdságát és vegyi ellenállóképességét egyaránt [134]. Hidroxid-olvadékokkal való kezeléskor elsősorban a mechanikai szilárdság növekszik [135]. Ugyancsak szilárdságot és kopásállóságot növelő hatású az üvegtárgyaknak olvasztott KNO_3-ba merítése [136], míg a $Zn(NO_3)_2$ olvadékkal való kezelés a lágy, nagy alkálitartalmú üvegeket a „vakulás"-tól óv meg [137]. Az olvadékos kezelés, bár viszonylag gyors ioncserét és felületmódosítást biztosít, körülményes és költséges, ezért újabban a nitrátokat — szulfátok hozzáadásával — paszta alakjában viszik a felületre [138]. Az alkálimentesítés, még oly módon is megkönnyíthető, hogy felületileg könnyen alkálimentesíthető lítium- és cirkónium-szilikát üvegeket állítanak elő és ezeket pasztával vagy olvadékokkal kezelik [139]. Különleges célokra szolgáló vagy különleges kezelést igénylő üvegtermékek felületi ioncseréjét változatos eljárásokkal oldják meg. Optikai üvegeknél az alkálimentesítés elérhető a finomhűtés időtartama alatt, ha az üveggel szorosan érintkező hőszigetelő anyag Cr_2O_3-ban dús por [140]. A radioaktív sugárzások okozta sárgulás üvegeknél azzal csökkenthető, ha a felületet berilliumiontartalmú oldattal kezelik [141]. Narkotin-kloridnak ellenálló alkáliszegény üvegfelületet pedig benzil-olein-amin-cirkonát komplexxel való kezeléssel állítanak elő [142].

Üvegfelület alkálimentesítésére elektrokémiai eljárások is alkalmazhatók, az elektrokémiai reakciók egyébként sokféle felületmódosításra alkalmasak. Ólom-szilikát, borát- és alkálidús szilikátüvegek felületéből — olvadékban elektrolizálva az alkáliák kivándorolnak és helyükbe más, például fémionok vihetők [143].

Alkálimentesítés elérhető végül az üvegfelületnek nagyfeszültségű elektromos térbe helyezésével és ott irányított kisülések alkalmazásával. Ezzel az eljárással a felszíntől számított mintegy 1000 mikron mélységben az alkáliák elpárolgása következik be [144]. Boroszilikát üvegek felületének vegyi összetétele elektronbombázás hatására ugyancsak mélyrehatóan megváltozik [145].

**

Az egyes felületkezelési eljárások egymással kombinálhatók és a felület módosított tulajdonságai az üvegnek, mint szerkezeti anyagnak felhasználását további területeken teszik lehetővé.

IRODALOM

1. KORÁNYI, GY.: Surface Properties of Silicate Glasses, Akadémiai Kiadó. Budapest 1963.
2. FRANCEN, V. L., HEINI, R. F.: Glass Ind. **46,** 594; 628 (1965)
3. MEAMBER, G. B.: Fusion **13,** 9 (1966); 2900274 sz. USA szabadalom
4. *Китаев Г. А.—Боткшикова Т. П.:* Изв. АН. СССР. Сер. Неорг. Мат. **2,** 65 (1966)
5. ALONSO, S. T.: Verres et Refr. **17,** 126 (1963)
6. SCHIEB, G.: Glass **17,** 11. 8 (1964)
7. 1086019. sz. NSZK szabadalmi leírás
8. 896177. sz. brit szabadalom
9. 161877. sz. szovjet szabadalom
10. 1183413. sz. NSZK szabadalmi leírás; 870416. sz. brit szabadalom
11. 3006783; 3019135; 3019136 sz. USA szabadalom
12. 175910. sz. svéd szabadalom
13. BARAKAT, N., MOKHTAR, S.: J. Opt. Soc. Am. **53,** 1153 (1963)
    SINCLAIR, W. R., PETERS, F. G.: J. Am. Ceram. Soc. **46,** 20 (1963) 27792 sz. NDK szabadalom; 3012902 sz. USA szabadalom
14. 3056696. sz. USA szabadalom
15. 3012902. sz. USA szabadalom
16. 1294593. sz. francia szabadalom; 1183413. sz. NSZK szabadalmi leírás (DAS); 20224.63 sz. japán szabadalom
17. GAISER, R. A., LYON, K. C., SCHOLES, A. B.: Cer. Ind. **84,** 97; 136 (1965)
18. BENJAMIN, P., WEAVER, C.: Proc. Roy. Soc. **A. 261,** 516 (1961)
19. FREDERICK, J., LUDEMA, K. C.: J. Appl. Phys. **35,** 256 (1964)
20. FRAY, A. F., NIELSEN, S.: Brit. J. Appl. Phys. **12,** 603 (1961)
21. MATOUSEK, J., LISY, A.: Sklár a Ker. **14,** 49 (1964)
22. 3001507. sz. USA szabadalom
23. 3056705. sz. USA szabadalom; 856—7.61. sz. japán szabadalom
24. 3071501. és 3218223. sz. USA szabadalom; 926888. sz. brit szabadalom
25. 1354781. és 83566. sz. francia szabadalom; 960921. sz. brit szabadalom
26. *Воютский С. С.—Гул В. Е.—Чанг Й. Х.—Вакула В. Л.:* Высокомол. Соед. **4.** 285 (1966)
    HAGEDORN, M.: Kunststoffe, **52,** 605 (1962);
    NIEDERSTADT, G.: Kunststoffe **53,** 355 (1963)
    Шираева Г. В., Горбаткина Ю. А., Андреевская Г. Д.: Ж. Физ. Ким. **37,** 237 (1963);
    VANDERBILT, B. M., CLAYTON, R. E.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **4,** 18 (1965)
27. BROUTMAN, L. J., MACGARRY, F. J.: Mod. Plast. **40,** 161; 166; 238; 242 (1962)
    ERICHSON, P. W., VOLPE, A., COOPER, E. R.: Mod. Plast. **41,** 141 (1964)
    LAIRD, J. A.: NASA. Doc. N. 63—20121. 1963. 64 o.
28. *Кротова Н. А., Морозова Л. П.:* Колл. Ж. **24,** 473 (1962); *Голубенкова Л. И., Шабадаш А. Н., Никонова С. Н., Акутин М. С.:* Высокомол. Соед. **4,** 1354 (1962)
29. CLARK, H. A., PLUEDDEMANN, E. P.: Mod. Plast. **40,** 133 (1962/63)
30. LOEWENSTEIN, K., PARVIN, K.: Intern. Reinf. Plast. Conf. 3d. London. 1962. 7. o.
31. OUTWATER, J. O., KELLOG, D. H.: US. Dpt. Comm. Off. Techn. Serv. AD 267771. 1961. 6. o.
32. LAIRD, A., NELSON, F. W.: SPE. Trans **4,** 120 (1964)
    ARNHEIM, W. M., KWEI, T. K., KUMINS, C. A.: Glass. Ind. **46,** 346; 372 (1965)
33. YABLOKOFF, A. K.: NASA. Doc. N63-13526. 1962.
34. STROMBERG, R. P., GRANT, W. H.: J. Res. Nat. B. Stand. **64A,** 601 (1963); MATTING, A., HAFERKAMP, H.: Glastechn. Ber. **37,** 15 (1964); SCHMIDT, K. A. F.: Glastechn. Ber. **37,** 1 (1964);
    Зубов П. И., Сухарева Л. А., Киселев М. Р., Чистяков А. М.: Высокомол. Соед. **6,** 803 (1964)
35. TICHANE, R. M.: Am. Cer. Soc. Bull. **42,** 441 (1963); 2978366 sz. USA szabadalom; 28165 sz. NDK szabadalom; 115728 sz. csehszlovák szabadalom
36. 3193507. sz. USA szabadalom
37. 103840. sz. csehszlovák szabadalom
38. 2972997; 2981268. sz. USA szabadalmak
39. GREGUSS, P.: Acustica **9,** 176 (1959); SIMMINGSKÖLD, B.: Glastekn. Tidsk. **18,** 14 (1963); Anon.: Glas, Email, Ker. Techn. **16,** 246 (1965); 3022202 és 864.693. sz. USA szabadalom; 1045614 sz. NSZK szabad. leírás (DAS)
40. LECK, J. H., CARTER, G.: Brit. J. Appl. Phys. **15,** 681 (1964); 171101. sz. szovjet szabadalom; 3071497. és 3011265. sz. USA szabadalom, 816479. sz. brit szabadalom

41. 2999341. sz. USA szabadalom
42. ANDERS, H.: Dünne Schichten für die Optik. Stuttgart. Wiss. Verlag. 1965. 182 p.; BARON, H.: Schleif u. Poliertechnik **3,** 55; 96; 144 (1963); RASSOW, J.: Z. f. Phys. **168,** 353 (1962); SCHRÖDER, H.: Glas Email, Ker. Techn. **17,** 161 (1966); YOUNG, L.: Appl. Optics **4,** 366 (1965)
43. COX, J. T., HASS, G., THELEH, A.: J. Opt. Soc. Am. **52,** 965 (1962); VONARBURG, H.: Optik **20,** 43 (1963)
44. 2999339., 3118788. és 3185020. sz. USA szabadalom; 2935.58. sz. japán szabadalom
45. 1347043 és 142096. sz. francia szabadalom; 140180. sz. szovjet szabadalom
46. 15783.62. és 15326.62. sz. japán szabadalom; 234940. sz. osztrák szabadalom; 1287420 + 81386; 1305917. és 1366605. sz. francia szabadalmak
47. 21892.61. sz. japán szabadalom
48. COX, J. T., HASS, G.: Phys. Thin Films. Vol. 2. New York, London. Academic Press 1964. 239—304. p.
49. NICOLL, F. H.: Rev. **6,** 287 (1962)
50. *Воробьева, О. В., Ноздрачева, Т. Ф.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ. ст. **1964,** 1, 62—68; SCHRÖDER, H.: Glastechn. Ber. **39,** 156 (1966)
51. 15783.60. sz. japán szabadalom; 1178846. sz. francia szabadalom; 611280. sz. belga szabadalom
52. 876511. sz. brit szabadalom
53. 2975076. sz. USA szabadalom
54. *Борисова, И. И., Богвичкин, О. К.:* Стекло и кер. **22,** 15 (1965); *Борисова, И. И., Рябов, В. А.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ.-ст. **1963,** 3, 48—52., **1964,** 1, 68—71. 862574; 866333; 869397 sz. brit szabadalom; 1368838; 1353049 sz. francia szabadalom; 2999013; 3019136; 2975076 sz. USA szabadalom
55. 165872. sz. szovjet szabadalom; 248711. sz. ausztráliai szabadalom; 975184. sz. brit szabadalom; 2858240. sz. USA szabadalom
56. 690584. sz. kanadai szabadalom
57. 235492. sz. osztrák szabadalom
58. 1324017. sz. francia szabadalom
59. 1367643. sz. francia szabadalom
60. 2999013. sz. USA szabadalom
61. *Воробьева, О. В., Бессонова, Е. С.:* Стекло. инф. ГИИ. ст. **3,** 55 (1964) 1174658. sz. francia szabadalom
62. 143939. sz. magyar szabadalom; 846894. sz. brit szabadalom
63. 1407090; 1433085. sz. francia szabadalom
64. 391198. sz. svájci szabadalom
65. *Воробьева, О. В., Ноздрачева, Т. Ф.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ. ст. **2,** 63 (1964)
66. 870416; 876511; 878821; 885239; 892708. sz. brit szabadalom; 2999120; 2999339; 2999815; 2999546; 3012902; 3010850; 3053698; 3075060; 3076727; 3107117. sz. USA szabadalom; 1073914; 1081530; 1085393; 1088198; 1112814. sz. NSZK szabad. leírás (DAS); 102215. sz. holland szab.; 623401. sz. belga szabadalom; 14291.60; 5666.61; 1049469 + 70004. sz. japán szabadalom; 1300182; 1361825; 1428279. sz. francia szabadalom
67. 1199783; 1208349; 1218599. sz. francia szabadalom; 895445. sz. brit szabadalom; 3177341. sz. USA szabadalom; 1070795. sz. NSZK szabad. leírás (DAS)
68. 1144989. sz. NSZK szabad. leírás (DAS); 49116. sz. NDK szabadalom; 5965.61. sz. japán szabadalom; 1271584. sz. francia szabadalom;
Anon.: VDI Nachr. **18,** 24, 4 (1964);
PAWEL, R. E.: US. Govt. Res. Rep. **32,** 637 (1959);
TOMIC, I.: Kem. U. Ind. **9,** 12 (1960);
MILLER, R. J.: Glass Ind. **45,** 609; 636 (1964);
JEROMIN, G.: Glas Instr, Techn. **10,** 697 (1966)
69. *Воробьева, О. В.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ. ст. **3,** 17 (1964)
REINSHC, H.: Sprechsaal **97,** 65 (1964);
WILLIAMSON, E. M.: Glass Ind. **64,** 262 (1965);
BOROS, T.: Silikattechnik **16,** 180 (1965);
ZEOLLA, M. N.: Am. Glass Rev. **85,** 10—11 (1964/65)
70. *Жуковская, Е. А., Калечина, Н. А., Тихова, Н. Б.:* Стекло и кер. **23,** 14 (1966); 1347987; 1372407; 1429558. sz. francia szabadalom; 3005731; 3019135; 3019136; 3088850; 3149989. sz. USA szabadalom; 982638; 994389; 995117. sz. brit szabadalom; 110708. sz. csehszlovák szabadalom; 75098. sz. indiai szabadalom
71. *Воробьева, О. В., Бессонова, Е. С.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ. ст. **3,** 81 (1963)

72. RUSTON, V. R.: Chem. Abstr. **56,** 8310 (1962)
73. LADWIG, H.: Silikattechnik **15,** 182 (1964)
74. PERNER, B.: Silikáty **7,** 108 (1963)
75. 627914. sz. belga szabadalom
76. 2968578. sz. USA szabadalom
77. FLECHON, J., VOIROT, F.: Bull. Soc. Chim. Fr. **1963,** 509.
78. 959789. sz. brit szabadalom
79. 3027482. sz. USA szabadalom
80. *Воробьева, О. В.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ. ст. **1964.** I. 39—43;
PETERS, F. G.: Am. Cer. Soc. Bull. **45,** 1017 (1966)
81. SHAND, E. B.: J. Am. Cer. Soc. **44,** 451 (1961)
Витман, Ф. Ф., Богуславский, И. А., Пух, В. П.: Физ. тв. тела **4** 2160 (1962); *Щукин, Е. П., Кочанова, Л. А., Занозина, З. М.:* Докл. АН. СССР. **1965.** 1061. Физ. хим. механ. мат. 1. **1965.** 127; *Витман, Ф. Ф., Пугачев, Г. С., Пух, В. П., Сенберг, Н. Н.:* Изв. АН. СССР. **2,** 194 (1966)
TOTES, A. S., GRIGOREVA, L. F., STRELCINA, M. V., ROSKOVA, G. P.: Sklár a Ker. **15,** 336 (1965);
Anon.: Nat. B. Stand. Techn. News Bull. **50,** 173 (1966);
CORNELISSEN, J.: Glastekn. Tidsk. **21,** 125 (1966); Szklo i Ceram. **16,** 330 (1966);
OLCOTT, J. S.: Science **140,** 1189 (1963);
HAGY, H. E.: Silic. Ind. **31.** 165 A. B. (1966);
HARA, M.: Sprechsaal **100,** 104 (1967)
82. EIDO, J., HASEGAVA, J., KAVABUKO, S.: J. Cer. Ass. Japan **71,** 103 (1963)
83. HOLLOWAY, D. G., HASTILOW, P. A. P.: Nature **189,** 385 (1961);
PROCTOR, B.: Phys. Chem. Glasses **3,** 7 (1962);
Богуславский, К. Д., Пухлик, О. К.: Докл. АН. СССР. **156,** 1224 (1964);
Копытов, Л. Н.: Стекло и кер. **22,** 24 (1965)
84. SCHRÖDER, H.: Sprechsaal **98,** 525 (1965); Anon.: Bull. Hebd. Inf. Féd. Ind. Chim. Belge **19,** 9 (1966);
Булатов, Н. К., Мокрушин, С. Г.: Ж. прикл. хим. **39,** 1951 (1966);
3004863; 3051593; 3058866; 3130071; 3161531; 3161543; 3161536; 3161537. sz. USA szabadalom; 1353767; 1358562; 1359695; 1392903. sz. francia szabadalom; 1024468. sz. brit szabadalom; 939.58. sz. japán szabadalom
85. 853847. sz. brit szabadalom
86. 5365.60. sz. japán szabadalom
87. 1290696; 1291167; 1291168; 1291169 sz. francia szabadalom; 2995461. sz. USA szabadalom; 612558. sz. USA belga szabadalom
88. MARGERISON, T.: Glas Email Ker. Techn. **12,** 198 (1961);
Богуславский, И. А., Пухлик, О. К.: Стекло. инф. Мат. ГИИ. **4,** 24 (1961);
Байкова, Л. Г., Витман, Ф. Ф., Пугачев, Г. С., Пух, В. П.: Докл. АН. СССР. **163,** 617 (1965);
BURGRAAF, A. J.: Philips Res Rep. **21,** 106 (1966); 1011638 sz. brit szabadalom
89. *Китайгородский, К. И., Силвестрович, С. И., Фирсов, В. М.:* Докл. АН. СССР. **158,** 582 (1964)
90. 1434471 sz. francia szabadalom
91. RAY, N. H., STACEY, M. H., WEBSTER, S. J.: Phys. Chem. Glasses **8,** 30 (1967); 1014247. sz. brit szabadalom
92. 105833. holland szabadalom
93. POOLE, J. P., SNYDER, H. C.: Glass Ind. **44,** 175; 208 (1962);
Anon.: Am. Glass Rev. **84,** 11, 15 (1963/64);
SCHRÖDER, H.: Dechema Monogr. **36,** 242 (1959);
HAZDRA, J. J., LOKAY, J. D., LONTZ, H. M.: Package Eng. **9,** 97 (1964)
998221. sz. brit szabadalom; 1353131. sz. francia szabadalom; 1061512. sz. NSZK szabad. leírás (DAS)
94. *Китайгородский, И. И., Силвестрович, С. И., Фирсов, В. М.:* Тр. Моск. Хим. Техн. К.-а. им. Менд. **45,** 145 (1964)
95. 976002. sz. brit szabadalom
96. 3060057. sz. USA szabadalom; 250296. sz. ausztráliai szabadalom; 4527.61. sz. japán szabadalom
97. 1294593. sz. francia szabadalom
98. 241039. sz. osztrák szabadalom; 23042. sz. NDK szabadalom
99. *Борисов, И. И.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ. ст. **4,** 54 (1963)

100. *Рябов, В. А., Куликова, Е. Н.:* Стекло. информ. Мат. ГИИ. **1964**, 55—62; 140966. sz. szovjet szabadalom
101. Roider, P., Hünert, A.: Informationsdients Glastechn. **4,** 68 (1961); 1420828. sz. francia szabadalom; 618737. sz. belga szabadalom
102. Weinert, H.: Plaste und Kautschuk **10,** 212 (1963); *Виноградова, Л. М., Королев, А. Ф.:* Ж. прикл. хим. **34,** 719 (1961); Morel, P. H.: Verres et Refr. **17,** 235 (1963); Cheng Tie Jian, Fan Chi Jao: J. Chinese Silic. Soc. **4,** 161 (1965); Eichler, W.: Silikattechn. **17,** 227 (1966); *Суйковская, Н. В.:* Стекло и кер. **23,** 12. 4—5 (1966); 1060566 sz. NSZK szabad. leírás (DAS)
103. *Силвестрович, С. И., Богуславский, К. А.:* Докл. АН. СССР **129,** 1362 (1959); *Воронков, М. Г., Пащенко, А. А., Ласская, Е. А., Карибаева, К. К.:* Ж. прикл. хим. **39,** 1345 (1966)
104. Wessel, H.: Pharmazie **17,** 752 (1962)
105. Kerr, D. R.: IBM J. Res. and Dev. **8,** 385 (1964)
106. Reuther, H., Reichel, G.: Plaste und Kautschuk **9,** 183 (1962)
107. *Сергеев, Л. В., Байгозин, А., Фаттаков, С. Г.:* Высокомол. Соед. **4,** 977 (1962); 140180. sz. szovjet szabadalom
108. *Китайгородский, И. И., Ростокинский, В. В., Ларионов, С. М., Аснович, Л. З.:* Стекло. инф. Мат. ГИИ. ст. **1963.** 3. 1—5; *Рябов, В.А., Рогожин, Ю. В., Куликова, Е. Н., Семенова, В. Г.:* Реф. Ж. **1963.** 2М. 94
109. Kellermann, O.: Bosch. Zünder **43,** 235 (1963)
110. Friese, F.: St. Lucas Allg. Glaserztg. **4,** 64 (1963); 1220978. sz. NSZK szabada'mi leírás (DAS); 559464 sz. belga szabadalom; 168569. sz. svéd szabadalom; 16570; 16571; 15325.62. sz. japán szabadalom
111. 1006592; 1167706; 1209256. sz. NSZK szabadalmi leírás (DAS); 605069; 604613. sz. olasz szabadalom; 1255560; 1350330; 1354781. sz. francia szabadalom; 159614. sz. szovjet szabadalom; 19561; 26681. sz. NDK szabadalom; 145225. sz. magyar szabadalom; 632607. sz. belga szabadalom; 58190.58. sz. japán szabadalom
112. 230039. sz. osztrák szabadalom
113. 1155696. sz. NSZK szabad. leírás (DAS)
114. 1295936. sz. francia szabadalom
115. 1343914. sz. francia szabadalom
116. 1083990; 1114966; 1209919. sz. NSZK szabad. leírás (DAS)
117. Schneider, E.: Glastechn. Ber. **37,** R. 36 (1964)
118. 3108920. sz. USA szabadalom
119. 955080. sz. brit szabadalom
120. 3007829. sz. USA szabadalom
121. 134408. sz. szovjet szabadalom
122. Anon.: Packaging Rev. **84,** 19; 48 (1964); *Ботвинник, О. К., Денисенко, О. М.:* Стекло и кер. **20.** (1963); 10. 1 **21,** 1. 13, **21.** 10. 1 (1964); Изв. АН. СССР. Неорг. Мат. 2. 11. 2029 (1966)
123. Budd, S. M., Kirwan, J. J.: Advances in Glass Techn. New York. Plenum Press. 1962. 527—540.
124. Ehrmann, P., de Billy, M., Zarzycky, J.: Verres et Refr. **18,** 169 (1964)
125. Tochon, J.: Ctes Rend. Ac. Sc.: **C263,** 829 (1966)
126. Kistler, S. S.: J. Am. Cer. Soc. **45,** 59 (1962)
127. Nebrenski J., Kocik, J.: Verres et Refr. **19,** 307 (1965); Anon.: Iron Age **190,** 13. 86 (1962); 2779136. sz. USA szabadalom
128. *Гороховский, В. А., Щербакова, В. П.:* Реф. Ж. **1965.** 3М. 99.
129. Anon.: Glass Ind. **43,** 539 (1962); 1306325; 1329123; 1329124; 1329125; 1329126; 1375403; 1389169; 1406139; 1411300; 1417529; 1418380; 1420956; 1422495; 1422708; 1427182. sz. francia szabadalmak 140966. sz. szovjet szabadalom azonos a 992899. sz. brit szabadalommal
130. 3079264. sz. USA szabadalom
131. Löffler, J.: Glastechn Ber. **35,** 423 (1962); Isii, A., Aikawa, .K: Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co. **15,** 97 (1965)
132. 1297144. sz. francia szabadalom
133. 608136. sz. holland szabadalom
134. King, C. B.: Res. and Developm. **15,** 20 (1964); Burgraaf, A. U., Cornelissen, J.: Phys. Chem. Glasses **5,** 123 (1964)

135. BARTHOLOMEW, R. F.: J. Electrochem. Soc. **112,** 1120 (1965);
181249. sz. szovjet szabadalom
136. 1375282; 1427182. sz. francia szabadalom
137. 15783.62. sz. japán szabadalom
138. 1324728. sz. francia szabadalom; 618738; 618739. sz. belga szabadalom
139. 1329123. sz. francia szabadalom
140. 14480.60. sz. japán szabadalom
141. 15326.60. sz. japán szabadalom
142. 15325.62. sz. japán szabadalom
143. SJÖBLOM, C. A., ANDERSSON, J.: Z. f. Naturf. **21.a,** 274 (1966);
ROWELL, M. H.: Inorg. Chem. **5,** 1828 (1966);
1437672. sz. francia szabadalom; 3174919. és 3218220. sz. USA szabadalom
144. 1156946. sz. NSZK szabadalmi leírás; 1287065. sz. francia szabadalom
145. MURRAY, J. J.: J. Appl. Phys. **33,** 1525 (1962);
CARTER, G., GRANT, W. A.: Phys. Chem. Glasses **7,** 94 (1966)

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályvezetőségi ülés. Az osztályvezetőség 1968. február 6-án ülést tartott, amelyen folyó ügyek mellett foglalkozott a közgyűlés által kiemelt „Szerves kémiai kutatások" tudományterületről az Elnökség elé terjesztendő beszámoló előkészítésével.

*

Osztályülés. Az Osztály az osztályvezetőségi ülést követően ülést tartott, amelyen az alábbi fontosabb kérdéseket vitatta meg és hozott megfelelő határozatokat.

Az Osztály meghallgatta az *Acta Chimica* és a *Kémiai Közlemények* szerkesztőségének beszámolóit. Megelégedéssel vette tudomásul, hogy a két folyóirat szerkesztése és megjelentetése körül problémák nincsenek. A terjesztési adatok alapján örvendetesnek találta mindkét folyóirat előfizetői számának növekedését, de úgy vélte, hogy a terjesztési propaganda az Acta Chimica vonatkozásában — különösen a fejlődő országokban — még fokozandó és a Kémiai Közlemények tartalmánál fogva az eddigi hazai előfizetői körnél sokkal bővebbet érdemelne meg. E vonatkozásban a lapnak főként a középiskolákban való propagálása érdemelne figyelmet. Az Osztály megbízta az Osztálytitkárt, hogy a folyóiratokkal kapcsolatos értékelést és észrevételeket az Akadémiai Kiadó igazgatójával közölje.

Az Osztály meghallgatta NAGY FERENCnek és BERECZ ENDRÉnek tájékoztatóit, melyekben a kidolgozás alatt álló új koordinálási, beszámoltatási és tervezési rendszere vonatkozó munkálatokról adtak áttekintést. A tájékoztatókat élénk vita kísérte.

Az Osztály megvitatta és jóváhagyta az Osztály és a NIM közötti, — a NIM-mel előzőleg egyeztetett — megállapodást, amely az Osztálynak és a NIM területére eső kutatóintézményeknek az alapkutatásokat érintő szervezett együttműködésére vonatkozik.

Végül az Osztály köszöntötte KORACH MÓR akadémikus osztályvezetőségi tagot 80. születésnapja alkalmából és a jubilánsnak a műszaki tudományok és a tudománypolitika terén elért érdemeit jegyzőkönyvben örökítette meg.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1968. január hó 12-én tartott ülésén SZEBÉNYI IMRE titkár beszámolója alapján megvitatta a TFT-től átvett koordinációs munka szervezése terén a bizottságra háruló feladatokat. Az ülésen DÉRI MÁRTA, a Szilikátkémiai Munkabizottság elnöke beszámolt a Munkabizottság tevékenységéről.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1968. február 19-én ülést tartott, amelyen a tudományos kutatás ellenőrzése, irányítása és koordinálása vonalán mutatkozó feladatokat vitatta meg. A Bizottság előadóülésein az alábbi előadások hangzottak el:

1968. január 30-án,

CSŰRÖS ZOLTÁN akadémikus, SOÓS RUDOLF, PETNEHÁZI IMRE, BITTER ISTVÁN és SZEGHY LAJOS (BME Szerves Kémiai Tech-

nológiai Tanszék): Foszgénnel történő acilezések vizsgálata,

1968. február 27-én,

GÖNDÖS GYÖRGY és MATKOVICS BÉLA (JATE, Szerves Kémiai Tanszék, Szeged): Szteroid oximok átrendeződése I.,

VARGA ÉVA és NÁDOR KÁROLY (az MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézete, Budapest): Nem-benzoid típusú aromás farmakonok szintézise.

*

A Szervetlen és Analitikai Kémiai Bizottság 1968. február 26-i ülésén KÁNTOR TIBOR az ívgerjesztés alkalmazási módszereinek fejlesztésében elért eredményekről, PUNGOR ERNŐ levelező tag az „Alkalmazott Fizikai-Kémiai Napok" analitikai kémiai tárgyú előadásairól, BRAUN TIBOR a „Radioanalytical Chemistry" c., SZEPESY LÁSZLÓ a „Chromatography" c. nemzetközi folyóiratokról, SZABÓ ELEK az Aktivációs Analitikai Munkabizottság 1967. évi munkájáról tartott beszámolót. Az ülésen a Bizottság megvitatta az analitikai kémiai tudományágazat és a szervetlen kémiai tudományágazat területére sorolható témacsaládokat.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság, a Magyar Kémikusok Egyesülete és a miskolci Nehézipari Műszaki Egyetem Szervetlen és Elemző Kémiai Tanszéke rendezésében 1967. október 20—21-én került sor a „Kinetikai módszerek a kémiai analízisben" c. szimpóziumra, amelyen BOGNÁR JÁNOS tanszékvezető és munkatársai 12 előadást tartottak a brómbázisú illetve klórbázisú Landolt-reakciók mechanizmusáról és analitikai alkalmazásáról, valamint a heteropolisavak katalitikus redukciójáról. Előadást tartott még LASZLOVSZKY JÓZSEF a hidroxi-antrakinon és hidrogén-peroxid indikátorreakciókról, PÁLL ANDREA a réz- és vasnyomok meghatározására kidolgozott kinetikus módszerről és JARABIN ZOLTÁN a vanádium (V) katalikus kimutatásáról. Az érdeklődéssel kísért előadásokat élénk vita követte.

*

A Katalízis Munkabizottság 1968. február 2—3-án Mátrafüreden tartott ülésszakán elhangzott előadások:

KÁROLYI JÓZSEF: A Nagynyomású Kísérleti Intézetben (NAKI) végzett katalitikus technológiai kutatások,

MÁNDI TAMÁS (NAKI): Katalitikus vizsgálati módszerek kutatása,

PÉTER ISTVÁN (NAKI): Heteroatomok hatása a benzinreformálás reakcióira,

SCHAY ZOLTÁN (NAKI) Benzinreformáló katalizátorok platina-krisztallit méretének módosítása,

GÁTI GYULA (NAKI) Molibdén-oxiddal dotált króm-oxid katalizátorok aktivitásának és szelektivitásának vizsgálata multiplett- és elektronelmélet alapján,

VARSÁNYI GYÖRGY és HOLLY SÁNDOR: Felületen adszorbeálódó molekulák szerkezetéről.

*

Az Elektrokémiai Munkabizottság 1968. február 12-i ülésén KUGLER ELVIRA „HCl, KOH, KCl és KF vezetési mechanizmusának vizsgálata glicerin—víz elegyekben a prototrop vándorlás szempontjából" c., TAMÁS JÓZSEF „Vízmolekulák öndiffúziója elektrolitoldatokban" c. kandidátusi értekezését mutatta be.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság 1968. február 19-én tartott ülésén megvitatta a kolloidkémiai tudományágazathoz tartozó kutatási témák témacsaládokba való besorolását.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1968. február 21-i ülésén megvitatta a folyó évi munkaterv-tervezetet és foglalkozott a tudományos munka ellenőrzésével kapcsolatban a munkabizottságra háruló feladatokkal.

*

Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete Igazgatósági és Tudományos Tanácsa, amely az igazgató legfőbb kutatási tanácsadó tes-

tületének szerepét tölti be, 1968. január 18-án tartotta alakuló ülését. Elnök: SCHAY GÉZA akadémikus, intézeti igazgató; titkár: EGYED JÁNOS kandidátus, tudományos főmunkatárs.

A tanács tagjai:

BRUCKNER GYŐZŐ akadémikus, tanszékvezető egyetemi tanár,

GERECS ÁRPÁD akadémikus, tanszékvezető egyetemi tanár,

NAGY FERENC levelező tag, intézeti igazgatóhelyettes,

FEJES PÁL, a kémiai tudományok doktora, tud. osztályvezető,

ÖTVÖS LÁSZLÓ, a kémiai tudományok doktora, tud. osztályvezető,

TÜDŐS FERENC, a kémiai tudományok doktora, tud. osztályvezető,

VARSÁNYI GYÖRGY, a kémiai tudományok doktora, tanszékvezető egyetemi tanár,

SZÁNTAY CSABA, a kémiai tudományok doktora, egyetemi tanár,

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, kandidátus, egyetemi docens,

SZÉKELY TAMÁS, kandidátus, tud. főmunkatárs,

KEREKES KÁROLY, intézeti gazdasági vezető,

NOSZKÓ LÁSZLÓ, kandidátus, párttitkár,

ENGELHARDT JÓZSEF, szakszervezeti titkár.

*

1968. január havában felavatták a Kubai Tudományos Akadémia Élelmiszerkémiai Intézetét, amelyet a Magyar Tudományos Akadémia patronál. Az intézet többszázezer forint értékű műszeradományt kapott, ezenkívül már jelenleg is hét magyar szakember dolgozik laboratóriumaiban. A megnyitó ünnepségen VAS KÁROLY levelező tag vezetésével MTA delegáció vett részt. Beszédet mondott A. NUNEZ JIMENEZ kapitány, a KTA elnöke és VAS KÁROLY professzor. A KTA az intézet létesítéséért díszoklevéllel és intézeti dísztagsággal jutalmazta VAJDA ÖDÖNT, a Fővárosi Tanács Élelmiszervizsgáló Intézetének igazgatóját. Az ünnepségen részt vett Soós LŐRINC havannai magyar nagykövet is.

*

BECK MIHÁLY tud. osztályvezető (Az MTA Oldat-reakciókinetikai Kutatócsoportja) 1968. január 24. és 27. között a Verein Österreichischer Chemiker meghívására Bécsben járt és előadást tartott a bécsi Műegyetem Kollokviumán „Catalytic Phenomena in Coordination Chemistry" címmel.

*

FEJES PÁL tud. osztályvezető (Az MTA Izotóp Intézete) 1968. január 22—28. között részt vett a Szovjetunió Tudományos Akadémiája által az adszorpció elméleti kérdései tárgyában megrendezett I. Össz-szövetségi Kongresszuson.

*

DOBIS OTTÓ tud. munkatárs (Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) 1968. január 5-től 20-ig a Moszkvai Állami Lomonoszov Egyetem meghívására az egyetem Bioorganikus Intézetében folyó kutatómunkát tanulmányozta.

*

TÖRKŐ JÁNOS és PÁL IMRE tud. munkatársak (Az MTA Izotóp Intézete) 1968. január 9—12 között Badgasteinben „Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung" címmel rendezett szimpóziumon vettek részt az Akadémia kiküldetésében.

*

PERLNÉ MOLNÁR IBOLYA tud. munkatárs (Az MTA Kvantitatív Analitikai Kémiai Kutató Csoportja) 1968. jan. 15-én védte meg „Néhány glikozid-kötésű szénhidrát perjodátos oxidációja" c. kandidátusi értekezését, amelyet KOLOS EDE és MÁZOR LÁSZLÓ opponált. A bírálóbizottság megállapította, hogy a szerző a perjodátion és az egyes

szénhidrátok, valamint glikozidok között lejátszódó reakciókat új megvilágításban mutatja be és a kidolgozott eljárások analitikai szempontból is jelentősek. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KÖRMENDY KÁROLY tud. munkatárs (Az MTA Polipeptidkémiai Kutató Csoportja) 1968. január 23-án védte meg a „Ciklikus iminoéterek amin-, savamid-, és hidrazin-addiciója" című kandidátusi értekezését, amelynek opponense HARSÁNYI KÁLMÁN és SZABÓ LAJOS volt. A bírálóbizottság értékelése szerint, KÖRMENDY KÁROLY előállította a spiroxazont, homospiroxazont, valamint alkil- és aril-szubsztituált származékait, szerkezetüket és tautomerizációs készségüket felismerte. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Beszámoló

az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC; A tiszta és alkalmazott kémia uniója) Prágában megrendezett 24. Konferenciájáról és a hozzá csatlakozó 21. Kongresszusról

ERDEY LÁSZLÓ akadémikus

(Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Az 1965-ben megrendezett 23. párizsi IUPAC konferenciát a Moszkvában megtartott 20. kongresszus követte. Tavaly az Unió mindkét összejövetelét egy helyen, Prágában rendezte. A konferencia 1967. augusztus 28-tól szeptember 2-ig a Hotel Internationalban került megrendezésre. Ezt követte szeptember 4-től 10-ig az Internacionális Kémiai Konferencia, melynek helye a Prágai Technikai Főiskola új villamoskari épülete volt, ahol egyidejűleg könyv- és műszerkiállítás is nyílt. Mindegyik tanácskozás házigazdája a Csehszlovák Tudományos Akadémia és a Kémikusok Egyesülete volt. A gondos előkészítés eredményeként minden a legnagyobb rendben folyt le mind a technikai felkészültség, mind az érdemi munkát illetően.

A 24. IUPAC Konferencia 1967. augusztus 28-tól szeptember 2-ig

A konferencia munkáját a két egész napon át tartó közgyűlés (Council) fogta össze. Időközben többször is ülésezett a választmány (Bureau), a bizottságok vezetősége (Division Committee), valamint az albizottságok (Commission) tagsága. Ezenkívül az egyes bizottságok nyílt üléseket is tartottak, amelyeken a szakterületet érintő közös problémákat vitatták meg. A munka tematikai terjedelmét, mélységét és érvényességi hatályát az alapszabály és ügyrend szerint a nemzetközi szokásoknak megfelelően a demokrácia elvének szem előtt tartásával igyekeztek érvényre juttatni. Az Unióhoz tartozó és annak munkájában rendszeresen résztvevő 45 nemzeti szervezet közül 33 küldött hivatalos különböző létszámú delegációt. A nemzeti delegátusok szavazatszámát, illetőleg annak súlyát az évi tagdíj összege determinálja. Ebből a szempontból Magyarország szavazata a „C" kategóriájú tagdíjnak megfelelően 2 pontértéknek számított, az összes szavazatok száma 129 körül ingadozott.

A legtöbb ország IUPAC nemzeti szervezete az illető ország Tudományos Akadémiája, Kémikus Egyesülete, szakminisztériuma, vagy a kémiai tudományos kutatást irányító más szerve. Magyarországot a IUPAC-ban a Magyar Tudományos Akadémia képviseli és az ügyvitelt mint a Magyar Nemzeti IUPAC Szervezet elnöke SCHAY GÉZA akadémikus látja el hosszú évek óta. Ő volt a Magyar Nemzeti Delegáció elnöke is.

A közgyűlés Prof. W. KLEMM (NSZK) elnöki beszámolójával kezdődött. Elsősorban azokra az anyagi jellegű problémákra hívta fel a figyelmet, amelyek az elnökségnek és főképpen a tiszteletbeli pénztárosnak hosszú évek óta gondot okoznak a deficit eltüntetésére. Mindenesetre az ipari vállalatok nagyobb támogatása, ill. a vállalati tagság rendszerének a javasolt bevezetése javulást jelentene. Ezenkívül az ipari szakértőknek a bizottságokba való beválasztása, valamint ipari érdekeltségű független szekciók létesítése növelné az Unió kapcsolatát az ipari élettel és csökkenthetné az anyagi gondokat. DR. R. MORF főtitkár munkája

időközben annyira megnövekedett, hogy emiatt szükségessé vált a titkárság létszámának növelése. A pénzügyi bizottság javaslatának megfelelően az elnökség az Unió szálláshelyét Zürich kantonba helyezte át, mivel a jogi és adózási státusz itt igen kedvezőnek bizonyult. Az alapszabály előírja, de az Unió anyagi helyzete is sürgeti, hogy az elnökség és az iroda minden második évben vizsgálja felül — a bizottsági elnökök jelentése alapján — a bizottságok érdemi munkáját és döntsön abban a tekintetben, hogy a munkát bizottsági keretekben folytatni kívánja-e. Meg kell tehát vizsgálni, hogy mely bizottságok szükségesek a folyamatos munkák, mint pl. a kémiai nomenklatúra, szimbólumok és a kémiai egységek problémáinak kidolgozására, melyek azok a munkabizottságok, amelyeket egy konkrét munka elvégzésére bizonyos időre létesíteni kell és mely bizottságokat kellene feloszlatni, illetve átszervezni a közgyűlés határozata alapján. Azokat a bizottságokat (8 titular member), amelyek feladata csupán kongresszusok szervezése lenne, nyilván nagyon drága lenne fenntartani, az ilyen és hasonló célokra a szekciók (3 titular member) létesítése teljesen megfelelő forma lenne. E szekciók a megfelelő bizottsági elnökség részére igen hasznos munkát tudnának végezni, bizonyos jól megszabott feladat elvégzésében. A klasszikus IUPAC szervezet a fizikai kémia, szervetlen kémia, szerves kémia és analitikai kémia stb. tudományterületeknek megfelelően alakult ki. Növekvő mértékben erősödik azonban a határterületek közé eső tudományterületek és technológiák jelentősége. E területek összefogására a múltban az Unió nem mindig ügyelt kellő mértékben és így időközben nemcsak olyan nemzetközi szervezetek alakultak, amelyek a IUPAC működési területének határvonalait érintik, hanem olyanok is, amelyek szigorúan véve teljesen erre a működési területre esnek. Ilyenek az elektrokémia, a katalízis, a koordinációs kémia, biokémia, klinikai kémia, detergensek kémiája és a kémiai művelettan, amelyek közül egyesek igen erős szervezettel rendelkeznek, és így kicsi a remény arra, hogy a IUPAC tagjaivá váljanak. A tudományterület felbomlásának kiegyensúlyozása céljából elő kell segíteni az *asszociált szervezetek* (Company Associates) létesítését, illetőleg a szervezetek közötti kapcsolatok elmélyítését, különösen a kémiai nomenklatúra, a standardok és szimbólumok területén, amely feladatok összefogása nyilvánvalóan a IUPAC feladata. Kitűnő példa erre az az együttműködés, ami a IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics) szervezettel az atomsúlyok tekintetében és a IUB (International Union of Biochemistry) szervezettel a nomenklatúra tekintetében fennáll.

Az Unió nemcsak az alaptudományokért, hanem az alkalmazott tudományokért is felelős. Ezért és különösen az ipari vonatkozású tudományterületek fontosságának a kihangsúlyozása céljából egy IV. *Makromolekuláris Divíziót* létesít, ebben fogva össze azt a munkát, amely eddig jóval kisebb keretek között az I. Fizikai Kémiai Divízióban és III. Szerves Kémiai Divízióban folyt. Egyidejűleg a régi Biokémiai Bizottság helyett egy elnökséghez tartozó szekció formájában létrehozta a Klinikai Kémiai Szekciót.

A IUPAC igen kiterjedt együttműködést folytatott nemzetközi gazdasági, kulturális, egészségügyi, szabványügyi, élelmiszerügyi stb. szervezetekkel a kémiai kérdésekre vonatkozó területeken. Igen értékes beszámolót eredményezett pl. ez az együttműködés a kémia oktatási kérdéseinek megvitatása, és igen aktív munka folyt az élelmiszerkémia területén.

Az Unió munkájának eredményességét nyilvánvalóan az mutatja, hogy a bizottságai által kidolgozott nevezéktani szabályok és szimbólumok milyen mértékben mentek át a gyakorlatba. Sajnálattal állapítható meg, hogy az Unió sok javaslata és szabálya, különösen a fizikai kémiai szimbólumok területén nem vált köztudomásúvá a gyakorlatban működő szakemberek előtt. Meg kell találni a határozatok és javasolt szabályok publikációjának hatásosabb módját.

Prof. KLEMM elnöki beszámolójának végén megköszönte a IUPAC szervezetében aktívan működő tisztségviselők munkáját és sok szerencsét kívánt az elkövetkezendő munkák irányítására már a múlt konferencián megválasztott elnöknek, Prof. V. N. KONDRATIEVnek, akinek felajánlotta segítségét és tapasztalatainak átadását. A konferencia idejére, annak befejezéséig azonban az alapszabályok értelmében a régi elnök, Prof. KLEMM elnökölt.

Az elnöki megnyitó után a közgyűlés munkához fogott a nyomtatásban, vagy sokszorosításban előre kiosztott anyag birtokában, az elfogadott kb. 20 napirendi pont szerint. E napirendi pontok nagy része az elnöki megnyitóban már exponált választmányi határozatok vitájára, ill. azok elfogadására vonatkozott. Ezek közül a bizottságok vezetőségének (Division Committee) és a munkabizottságok (Committee) tagságának kiegészítésére vonatkozó Kondratiev-féle javaslat javulást jelent a területi munkában. E javaslat értelmében ugyanis minden munkabizottságnak (Commission) egy tagot kell küldeni a bizottsági vezetőségbe (Division Committee). Ezzel a bizottságokon (Division) belül a tájékozódás és a szervezett együttműködés lehetővé válik. Ugyancsak meg kell hívni a munkabizottságok üléseire a nemzeti szervezeteket is és ezzel fölösleges lesz bizottsági tagok választásánál a területi elv merev tekintetbevétele és lehetővé válik, hogy a bizottságokba a szakterület legjobb képviselői legyenek beválasztva. Ezeket az elveket már az új jelöléseknél és választásoknál tekintetbe vették.

Az alapszabály értelmében megújítandó tisztségekre a közgyűlés a szabályszerűen jelöltek közül titkosan választott. Így az alelnöki tisztségre a közgyűlés dr. A. L. G. REEST (Melourne) választotta, aki KONDRATIEV elnökségének lejárta után két év múlva átveszi az elnökséget. A választmányba (Bureau) a következő tagok jutottak be: Dr. R. MORF (Basel) főtitkár, Prof. J. C. BAILAR, JR. (USA) pénztáros és új tagok Prof. G. SARTORI (Roma), Prof. S. SHIBATA (Tokyo), Prof. F. WEYGAND (München).

Magyar képviselő tehát újból nem jutott be a Központi Vezetőségbe. Ezzel szemben a Fizikai Kémiai Bizottság (I. Division) titular membernek választotta SCHAY GÉZA akadémikust a kolloid és felületi kémiai munkabizottságba (I. 6. Commission) 4 éves időtartamra. Az Analitikai Kémiai Bizottság (V. Division) titular membernek választotta be ERDEY LÁSZLÓ akadémikust a bizottsági elnökségbe (V. Division Committee) 4 éves időtartamra. BECK MIHÁLY professzor az egyensúlyi adatok munkabizottságában (V. 6. Commission) folytatólagosan titular member 1965-től 4 évi időtartamra.

A továbbiakban a közgyűlés elfogadta a kémia oktatásával foglalkozó bizottság beszámolóját, amelyet Prof. N. S. NYHOLM elnök terjesztett elő. A munka igen széles alapokon más nemzetközi szervvel kooperációban készült.

A közgyűlés meghallgatta az egyes bizottságok elnökeinek a beszámolóit az elmúlt időszak munkájáról, majd a közgyűlés záróülésén a bizottsági elnökök beszámolóit a közgyűlés idején végzett munkákról és határozatokról. Ezek jórészt érdemi és szervezeti munkáról és tervekről, közérdekű szakmai témákról való beszámolók voltak. Külön kiemelendő, hogy a szervetlen kémiai bizottság (II. Division) a *mól* definícióját a következőképpen fogalmazta:

„Mól: A mól egy rendszer anyagának az a mennyisége, amely annyi elemi egységet tartalmaz, amennyi szénatom van (pontosan) 0,012 kg tiszta ^{12}C izotópban. Az elemi egységet, mely lehet atom, molekula, ion, elektron, foton stb., vagy egy ilyenfajta hasonló csoport, pontosan definiálni kell."

Ugyanez a bizottság az Internacionális Atomsúly Bizottság javaslatára 3 elem atomsúlyának a megváltoztatását fogadta el, mégpedig:

	1967	1961
Neon	20,179 ± 0,003	a régi 20,183 helyett
Magnézium	24,305	a régi 24,312 helyett
Króm	51,996	a régi 51,996 (± 0,001) helyett

A radioaktív elemek táblázatát publikációra előkészítette.

A többi bizottság is határozott bizonyos standardok és szimbólumok elfogadásáról és döntést hozott egyes részterületek nomenklatúra kérdéseiről, anyagi állandók összegyűjtéséről és kritikai felülvizsgálatáról. Érdekes együttműködést szervezett például az Analitikai Bizottság (V. Commission) titrimetriás beállítóanyagok komplex vizsgálatára különböző laboratóriumok között. Az ilyenfajta munkák eredményeit azután a IUPAC reportok között publikálták. Igen gondosan megvizsgálták az automatizálás és a számítógépek bevezetése által felvetett újabb teendőket.

Végül a közgyűlés szavazás útján eldöntötte, hogy a legközelebbi IUPAC közgyűlés helye Olaszországban lesz két év múlva, míg a legközelebbi kongresszust Ausztráliában tartják (Sydney, 1969. augusztus 20—27) az International Conference on Coordination Chemistry szervezettel közös rendezésben, fizikai kémiai és szervetlen kémiai témakörben.

A konferencia tisztségviselőire és szinte minden tagjára a legnagyobb fokú aktivitás volt jellemző, úgyhogy a munka szinte a konferencia minden tagjának idejét teljesen lekötötte. A társadalmi események közül megemlítendő a Csehszlovák Tudományos Akadémia elnökének, F. ŠORM akadémikusnak a fogadása, egy délutánt igénybe vevő hajókirándulás a Moldván, valamint a Klementinum tükörtermében megtartott kamara koncert. A szovjet nagykövet nagyszabású fogadást adott a konferencia meghívott résztvevői számára. A konferencia a bankettel ért véget, amelyen szinte minden küldött részt vett és amely igen jó alkalom volt a személyi kapcsolatok elmélyítésére és a legközelebbi konferenciáig tartó munka tervezésére.

A 21. IUPAC Kongresszus 1967. szeptember 4-től 10-ig

A kongresszust a Csehszlovák Tudományos Akadémia és a Csehszlovák Kémikusok Egyesülete rendezte a Csehszlovák Szocialista Köztársaság és a IUPAC támogatásával. A régebbi határozatoknak megfelelően a kongresszus előadásai három tudományos téma köré csoportosultak:

1. Automatizálás az analitikai kémia területén
2. Toxikológiai kémia
3. A nukleinsav komponensek kémiája

Mindegyik szekcióban néhány plenáris előadás hangzott el, amelyekhez rövid tudományos előadások kapcsolódtak. A plenáris előadások szövege az Unió hivatalos folyóiratában, a „Pure and Applied Chemistry" című folyóiratban kerül közlésre. A kongresszusra kb. ezer résztvevő jelentkezett. A kongresszus munkanyelvéül az angol nyelvet ajánlották és a nemangol nyelvű plenáris előadásokat angol fordításban vetítették. Ugyancsak angol nyelvű volt a kongresszusi anyag és az előadások kivonata is. Egyébként bármely nyelv használata meg volt engedve. Mivel a publikációs jellegű előadások paralel szekciókban folytak, az előadási és vitaidőt az elnököknek pontosan be kellett tartaniok. Mindezt megkönnyítette az az ipari televízió hálózat, amellyel az egyes előadótermek és klubhelyiségek el voltak látva. A plenáris előadásokat a legnagyobb erkélyes előadótermekben tartották, ha azonban az érdeklődők száma nagyobb volt a termek befogadóképességénél, úgy televízió segítségével egy másik nagy teremben is követhető volt az előadás. Legnagyobb érdeklődés az első szekció előadásait kísérte. A toxikológiai és a nukleinsav szekciókba lényegesen kisebb számú előadást jelentettek be.

A kongresszus ünnepélyes megnyitása az impozáns prágai Kongresszusi Csarnokban zajlott le J. Lénárt csehszlovák miniszterelnök, F. Šorm, a Csehszlovák Tudományos Akadémia elnöke és F. Čuta, a Csehszlovák Kémikusok Egyesülete elnökének jelenlétében. Az üdvözlések után az ünnepi megnyitóbeszédet Klemm professzor, a lelépő IUPAC elnök tartotta. Beszédében rámutatott arra a különleges fontosságra, amelyet ma az analitikai kémia a kémiai tudományok közösségében elfoglal. A régi empirikus és jórészt kézügyességen alapuló módszerek kidolgozását kutató segédtudomány jellegű fejlődési fokból kinőve a mai modern analitikai módszerekkel szemben a tudomány és az ipar követelményei jóval nagyobbak. Az elemnyomok kémiája és analitikája, a nagypontosságú gyors és automatizálható módszerek iránti ipari követelmények nagy és drága műszerek alkalmazását, nagyfokú kémiai, fizikai, matematikai és villamosméréstechnikai tudást követelnek. A modern analitikus nem maradhat tovább egy szűk terület specialistája. Ezért örömmel üdvözölte, hogy a kongresszus főtémájául ezt az általános fontosságú és nagysúlyú területet választotta. Az alkalmazott tudományterületek közül a toxikológiai kémia mind nagyobb jelentőségűvé válik az emberiség számára környezetünkben mind nagyobb változatban jelentkező mérgező anyagok miatt. A nukleinsavak kémiája, mint a szerves kémia e fontos területe ugyancsak régóta megvitatásra váró terület az Unió keretében.

A hivatalba lépő új elnök, Kondratiev professzor üdvözlésében rámutatott arra a hagyományosan nagyra értékelt színvonalra, amelyet a kémiai tudományok területén az Unió kongresszusai jelentenek és kihangsúlyozta annak rendkívüli fontosságát, hogy a kongresszus lehetőséget nyújt a világ igen távol eső országaiban dolgozó tudósok személyes találkozására és tapasztalataik kicserélésére. A megnyitó ünnepség keretében R. Belcher professzor átnyújtotta a Talanta folyóirat aranyérmét E. Stahl professzornak a vékonyréteg kromatográfia területén elért kimagasló eredményeiért. A hivatalos megnyitót hangverseny, majd fogadás követte.

Az „1. Automatizálás az analitikai kémiában" szekcióban 7 plenáris előadás és kb. 99 rövid előadás hangzott el. N. J. Bladel (USA) az analitikai automatizálás kérdését tárgyalta a kontinuus analízis folyamán. A kereskedelmi forgalomból is jól ismert Auto-Analyser típusú készülékek elve alapján a folyamatos analízis nagyteljesítményű módszerei valósíthatók meg. A folyamatos térfogatos analízis minta és a mérőoldat térfogatának vagy súlyának ismerete nélkül, csupán az áramlási sebességek kiegyenlítésével adja meg az eredményt egy standard mintára vonatkozóan. A reakciósebesség és enzimaktivitás mérésére ugyancsak jól alkalmazható a folyamatos analízis elve. A módszer alkalmazható folyamatos spektrofotometriás analízis céljaira is.

A. I. M. Keulemans plenáris előadásában beszámolt arról, hogy hosszú ipari és műegyetemi gyakorlata során tapasztalta, hogy kutatóintézetekben az analitikai laboratórium a legolcsóbb laboratóriumból a legdrágábbá vált. Különösen alkalmasnak adódott a kromatográfia mindenfajta modern formája az automatizálásra, kezdve az olajipari laboratóriumoktól a klinikai laboratóriumokig. A vér és vizelet automatikus klinikai analízise lehetővé tette, hogy e vizsgálatok a nagy tömegekben végzett Röntgen tüdőszűrővizsgálatokhoz hasonlóan és

ugyanolyan széles alapon elvégezhetők legyenek. A vér és vizelet és ez utóbbiból a szteroidok analízise ugyanis nagy pontossággal, gyorsan és tömegméretekben kivitelezhető, ami népegészségügyi szempontból felmérhetetlen jelentőségű.

N. KOCH (NSZK) az automatikus analízis ipari alkalmazásai közül az acéliparban alkalmazott automaták, mintavevők, spektrométerek, gázanalizátorok nagy jelentőségét mutatta be.

H. MALISSA (Ausztria) elsősorban nomenklatúra szempontjából igyekezett rendet teremteni az automatikus analízis területén alkalmazott kifejezések között (sensor, transducer, detektor), külön kihangsúlyozva a különbséget „az automatizálás az analitikai kémiában" és az „az analitikai kémia, mint folyamatellenőrző az automatizálásban" módszerek között.

L. MEITES a kinetikus analízis elektrokémiai vonatkozásairól beszélt.

J. MITCHELL JR. (USA) az automatikus analízis jelentőségéről tartott előadást a gyökcsoport elemzés területén. Az automatikus kolorimetriás analízis, infravörös analízis mellett, nagy jelentőségűnek találta a különböző módszerekkel kapott spektrumok átlapoló csúcsának számítógépes elválasztását. Különös jelentőségűnek tartja azokat a módszereket, amelyek alkalmasak a termikus hatásra bekövetkező változók mérésére. E módszerek közül külön kiemelte és részleteiben is ismertette a magyar Derivatográf útján megvalósított komplex termoanalízis elvét, amit az európai automatizálás szép példájának említett többször is.

W. SIMON (Svájc) előadása a szerves vegyületek automatikus szerkezetanalíziséről a kongresszus egyik legnagyobb sikerű előadása volt. A 250 mólsúlynál kisebb mólsúlyú vegyület szerkezetét — csekély kivételtől eltekintve — infravörös (IR), magmágneses rezonancia (NMR), tömeg (MS) és elektron (UV/VIS) spektrum alapján néhány óra alatt meg lehet állapítani. Ha e kombinációs lehetőségek hiányoznak, a kémiai módszerek és a röntgen-analízis alkalmazása a legcélszerűbb.

A *szekcióelőadások* két, néha három parallel szekcióban folytak bizonyos mértékű tematikai csoportosításban. Az *elektrokémiai módszerek* területén többek között kis mennyiségű víz, azonkívül ólom-, ón-telluridok automatikus potenciometrikus analíziséről, szerves elemanalízis automatizálásáról, alkáliföldfémek komplexometriás titrálásának voltammetriás végpontjelzéséről és a PUNGOR ERNŐ, valamint G. HENRION által kidolgozott oszcillometriás alkáli- és földalkálimeghatározásról volt szó. A legkülönbözőbb megoszlásos elválasztási módszerekkel és az elektrokémiai úton történő automatizálással külön szekció foglalkozott. Az optikai végpontjelzésű automatikus titrálások eredményeit igen sok előadó mutatta be. Sok előadás utalt arra, hogy a polarográfia, amperometria, coulometria és az ionszelektív elektródok alkalmazása mennyire alkalmas az automatizálásra.

Az emissziós és abszorpciós spektroszkópiai módszerek automatizálása, valamint számítógépes kivitelezése számos gyors és megbízható meghatározást tesz lehetővé még nagyon gyors reakciók követése területén is.

A. M. G. MACDONALD és TÓTH KLÁRA fluorszenzitív elektródjának alkalmazása kis mennyiségű fluor meghatározására jó példája a nemzetközi kooperáció eredményességének. A folyamatos analízis detektálására alkalmas fotometriás és polarográfiás módszerekről, a szubsztöchiometriás meghatározások elvének az alkalmazásáról, a gázkromatográfia módszerének automatizálásáról, az automatizált atom-fluoreszcenciás spektroszkópia és számos kombinált módszer eredményes alkalmazhatóságáról hangzottak el érdekes előadások. A termikus titrálások területéről a komplexometriás krioszkópia módszere érdemel megemlítést. A termoanalízis módszerének alkalmazásáról, számos ioncserés kromatográfiás módszer automatizálásáról hangzottak el előadások. A radiokémiai szekcióban BÁNYAI ÉVA és SZABADVÁRY FERENC (PAULIK FERENC előadásában) a halogenidek és a higany extrakciós meghatározásáról számoltak be. PAULIK FERENC, PAULIK JENŐ és ERDEY LÁSZLÓ a derivatív dilatometria új eredményeiről, LIPTAY GYÖRGY, BERÉNYI MIKLÓS és ERDEY LÁSZLÓ a vesekövek termikus vizsgálatának klinikai analitikai fontosságáról számoltak be. SAJÓ ISTVÁN közvetlen leolvasású termometriás módszerről tartott előadást, melyhez tartozó készüléket az egyidejűleg tartott kiállításon sikerrel bemutatott.

A *toxikológiai szekcióban* 7 plenáris és 83 referáló előadás hangzott el, így az analitikai szekció után a legnagyobb érdeklődéssel kísért tudományterület volt. A plenáris előadásokban általános témákról hangzottak el előadások. A. SINGERMAN (Buenos Aires) rámutatott arra, hogy a modern analitikai módszerek és műszerek alkalmazása a toxikológia területén rendkívüli mértékben előtérbe került. A kemizáció kifejlődése következtében az emberi és állati szervezet igen nagymértékben ki van téve a szintetikus kémiai anyagok hatásának. R. T. WILLIAMS (London) a testidegen anyagok kiválasztásának különböző módjára mutatott rá a különböző kísérleti állatoknál. E változatosság nagy nehézséget jelent a kísérleti eredményeknek emberekre való alkalmazásánál. E. GRAF (Tübingen) rámutatott arra a jelentős tényre, hogy a természetes mérgezőanyagok (pókméreg, alkaloidok, baktériumtoxinok) sokszor nagyságrendekkel mérgezőbbek a szintetikus mérgeknél. Így pl. a *Botulinus* toxin 8—9 tízes hatvánnyal mérgezőbb, mint a nátrium-cianid.

A rövid szekcióelőadások ipari, klinikai és törvényszéki toxikológiai kérdésekkel foglalkoztak.

A *nukleinsav építőkövek szekcióját* a Csehszlovák Tudományos Akadémia Szerveskémiai és Biokémiai Intézete (igazgató: F. Šorm akadémikus) szervezte. Ez a kutatóintézet igen jelentősen járult hozzá az utóbbi években a nukleozidok és nukleotidok kémiájához. A szekcióban 4 plenáris előadás és 50 referátum hangzott el.

A kémikusok és biokémikusok nemzetközi összejövetele éppúgy, mint a többi szekciókban gyümölcsöző együttműködéseket és hasznos közvetlen tapasztalatcserét eredményezett. Ugyanezt a célt szolgálták a társadalmi rendezvények, fogadások és operaelőadás a prágai nemzeti színházban. A kongresszus tudományos és társadalmi jelentőségére rámutatott Lord Todd (Anglia) is, kongresszusi zárószavában kifejezve azt a reményét, hogy ez az eredmény nemcsak egymás tudományos megbecsülésében, hanem a tartós békés egymás mellett élés tényében is meg fog nyilatkozni.

Az ionizáló sugárzás alkalmazása a kémiai és rokoniparban

Földiák Gábor, a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

Az angol Magenergia Társaság (The British Nuclear Energy Society) — más intézményekkel együttműködve — 1967. szeptember 27-én Londonban szimpóziumot tartott a címben megjelölt témakör fejlődésének értékelésére. A tanácskozáson mintegy 130 angol és 30 külföldi szakember vett részt; az utóbbiak Belgiumból, Dániából, a Fülöp-Szigetekről, Finnországból (2), Franciaországból (3), Hollandiából (5), Japánból, Magyarországról, Mexikóból, az NDK-ból, Norvégiából, Olaszországból, Pakisztánból (2), Spanyolországból (2), Svájcból (4), Svédországból és az USA-ból (2). A szimpóziumra az Imperial College Vegyészmérnöki és kémiai-technológiai tanszékén került sor.

A szimpózium rendezői igyekeztek a belföldi résztvevőket (ill. a felkért hozzászólókat) úgy megválasztani, hogy a sugárhatáskémia kérdésében a különféle „táborok": a derűlátók és borúlátók egyaránt képviselve legyenek. Így azután az egyes előadások vitái, ill. a szimpóziumot lezáró kerekasztal-értekezlet elég világos következtetések levonását tette lehetővé.

R. Roberts (Wantage Research Laboratory, Anglia) a sugárhatáskémia tematikájáról, ill. az alapfogalmakról tartott előadást, főleg a sugárhatáskémiával egyébként nem foglalkozó ipari szakemberek számára.

A. Charlesby professzor (Royal Military College of Science, Anglia) a sugárhatáskémia műanyagipari alkalmazása lehetőségéről beszélt, kiemelve a gazdaságosság szerepét és befolyását az egyes eljárások kilátásosságának megítélésében. A makromolekulás vegyületek besugárzása esetén egy-egy egyedi reakció (tömegegységben kifejezve) sokszorta nagyobb változást hoz létre, mint pl. 100 körüli vagy ennél kisebb molekulasúlyú vegyületeknél: ez a körülmény a sugárhatáskémia műanyagipari alkalmazása mellett szól. Másrészt azonban ezek a reakciók nem minden esetben láncreakciók, ami természetesen kis sugárhatáskémiai hozamot, kicsiny G-értéket jelent (a G-érték a 100 eV-ra jutó egyedi kémiai reakciók számát fejezi ki). Az előadó nézete szerint főleg két területnek lehet nagy jelentősége: a szilárd fázisban lejátszódó sugárhatáskémiai polimerizációnak és egyes szilikongumik minőségjavításának, mivel a sugárzás hatása gazdaságos, vagy az azonos minőségű termék más módszerrel nem is állítható elő. A módszer fejlődőképességét Charlesby professzor azzal az adattal kívánta igazolni, hogy a besugárzott polietilén termelés értéke az 1964-re megállapított kb. 75 millió $-hoz képest az utóbbi két évben jelentősen nőtt. A további fejlődés a sugárforrások, ill. a besugárzás árának állandó csökkenése miatt is biztosított.

Nagy érdeklődés és vita kísérte F. L. Dalton (Wantage Research Laboratory, Anglia) előadását a fa—műanyag kombinációkról és a sugárhatáskémiai módszerrel rögzített bevonatokról. Míg az előző téma az elmúlt egy-két évben a műszaki propaganda középpontjába került, az utóbbi kérdéskörre vonatkozó ismereteink meglehetősen hézagosak.

A fa—műanyag kombinációk lényege: a fa üregeit megfelelő (általában hőre lágyuló) műanyag-monomerekkel (pl. vinil-monomerekkel) itatják át, majd a rendszert besugározzák. A fában levő monomer homo- vagy (a fával) ko-polimerizálódik (a nézetek ezt illetően ma még nem teljesen tisztázottak); ezzel növeli pl. a fa szilárdságát, fajsúlyát, csökkentve vízfelvevőképességét, tehát végeredményben javítja annak minőségét. — Bár az eljárás valóban meg-

lepő és mutatós, az előadó a vitában résztvevőknek — főleg a gazdaságosságot érintő — aggályait nem tudta eloszlatni. Sok esetben ui. a fa—műanyag kombináció minősége nem múlja annyival felül sem a fa, sem a tiszta műanyag minőségét, hogy ez az egyelőre költséges eljárás gazdaságilag indokolt legyen. Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy újabban tisztán kémiai eljárásokkal (tehát besugárzás nélkül) is azonos minőségű fa—műanyag kombinációkat sikerült előállítani, mint besugárzással.

Műszaki-gazdaságossági szempontból igen nagy jelentőségűnek ígérkezik a sugárhatáskémiai *bevonatkészítés*, ill. keményítés: ezt a módszert az elmúlt években alakították ki az Egyesült Államokban és most vezetik be Angliában is. Lényege az, hogy megfelelő monomereket visznek fel a „mázolandó" felületre, és azt 150—500 kV, de általában 300—500 kV energiájú elektronokkal besugározva megkeményítik. Eddig főleg telítetlen poliészterekkel értek el eredményeket: legfeljebb 0,5 mm vastagságú rétegeket 0,1 mp időtartamig elektronokkal sugároztak be, így 8 Mrad dózist közöltek. Az adott 30 kVA teljesítményű berendezések 7—70 m/perces folyamatos lemez-előretolási sebességet tesznek lehetővé úgy, hogy a gyorsított elektronokkal mintegy 1—1,5 m széles lemezt pásztáznak.

A módszer előnye, hogy alkalmas olyan felületek „mázolására" is, amelyek nem hőállóak, és amelyeken a védőréteget hőszárítással nem lehet rögzíteni. Így sok esetben a nemkívánatos színváltozások is elkerülhetők. Az eljárás egyébként feleslegessé teszi az oldószerek, valamint a sok esetben nélkülözhetetlen katalizátorok alkalmazását is. Végeredményben biztosra veszik, hogy ez a technika nemcsak műszaki, hanem gazdaságossági szempontból is lényegesen előnyösebb a hőszárításnál. Egy 30 kVA-os, 300 kV-os elektrongyorsító kb. 1000 m²/óra kapacitású, 8 Mrad dózis 50% hatásfokkal való közlését alapulvéve; e berendezés ára kb. 85 000 $. Az előadás részletesen foglalkozott négy, e célra kialakított berendezés műszaki adataival.

A további kutatások — egyes technikai részletkérdések tisztázása mellett — más, olcsóbb monomerek (pl. akrilátok, epoxi-gyanták) alkalmazási lehetőségeivel és azzal foglalkoznak, hogyan lehet gyorsított elektronokkal nemcsak folyamatosan gyártott sima lemezeket, hanem nem sík tárgyakat, pl. gépkocsi-szekrényeket is mázolni.

B. MANOWITZ (Brookhaven National Laboratory, USA) a sugárhatáskémiai kutatásoknak az Egyesült Államokban való ipari realizálásáról adott áttekintést. Bár az előadásból alapvetően új információhoz nem lehetett jutni, nagy jelentősége volt a pillanatnyi helyzet megismertetése szempontjából.

Az Egyesült Államokban a (B. D. E. HARMER által tartott) előadásban részletesebben ismertetésre kerülő, a Dow Ethyl Co. üzemében megvalósított nagyüzemi sugárhatáskémiai etil-bromid szintézisen kívül, csak a villamosipari és csomagolástechnikai célokat szolgáló, polietilén-térhálósítást vezették be a vegyipar termelési gyakorlatába. A — részben félüzemi jellegű — kutatások során az alábbi területeken értek el eredményeket: 1. nitrogénmegkötés ($N_2 + O_2$-reakció), ill. ózonelőállítás; 2. a textilanyagok minőségjavítása; 3. a már említett fa—műanyag kombinációk kialakítása; 4. az alifás alkánok közvetlen oxidációjával nyert, majd szappanosított nátrium-alkil-szulfonát, az ún. SAS („sodium alkane sulphonate" kutatása) ez utóbbi technológiát illetően nagy a bizonytalanság: az amerikai Esso cég több éve kutatja — ma már állítólag félüzemi méretben — e biológiailag lebontható és mind árában, mind mosóhatásában versenyképes detergens előállítási technológiáját, anélkül azonban, hogy a munkáról bármi konkrétumot nyilvánosságra hoztak volna; 5. az etilén polimerizálása (kopolimerizálása) (120—200° hőmérséklet, 165—910 at nyomás, ill. $0{,}35—4{,}6 \cdot 10^5$ rad/h dózisteljesítmény esetén 1—7% konverziót sikerült elérniök).

A legnagyobb nehézségeket a minimális, ill. optimális reaktorméretek meghatározása jelentette. Ez utóbbi gondolat általánosításaként MANOWITZ annak a nézetének adott kifejezést, hogy a sugárhatáskémia ipari technológiává csak akkor fog válni, ha a kutatók a reaktortechnika felé fordulnak és a vegyipari művelettan, ill. eljárástan törvényeit a sugárhatáskémiai technológiákban is alkalmazzák.

D. E. HARMER (The Dow Chemical Co., USA) az általuk kifejlesztett etil-bromid szintézis technológiáját értékelte. Ez a világon az egyetlen sugárhatáskémiai szintézis, amely nagyipari technológiává vált, hiszen 1963 óta mintegy napi 1,5 tonnát állít így elő a cég (kb. 1800 Ci aktivitású ^{60}Co sugárforrással, egy 1,5 m mélyen a földbe elhelyezett reaktorban). A termelési kapacitás növelésére a sugárforrást — lecsengésén túlmenően is — rendszeresen megújítják: így az aktivitás 1966 októberében több mint 3100 Ci volt. Hangsúlyozta az előadó, hogy a sugárzás bevezetése a vegyiparban általában nem járt nehézséggel, sem a személyzet, sem a felhasználók szempontjából.

A sugárhatáskémiai eljárások ipari bevezetésének feltétele szerinte a következő tényezők egyike:

a) a szükséges termék másként nem állítható elő (pl. az ojtásos kopolimerizálás bizonyos eseteiben); *b)* a termékben a katalizátornyomokat is el kell kerülni (pl. egyes villamosipari

szigetelőanyagként használt polimerek vagy az etil-bromid előállításakor); *c)* a folyamat így egyszerűbb, mint pl. ultraibolya fény alkalmazásakor (pl. a már tárgyalt SAS); *d)* az eljárás, ill. művelet így kisebb nehézségekkel jár (pl. az etilénszintézisnél elkerülhető a 2000 at körüli nyomás); *e)* a technológia a klasszikusnál olcsóbb (pl. igen költséges katalizátorok elkerülése, olcsóbb alapanyagok felhasználhatósága, tisztább termékek közvetlen nyerése esetén).

E. G. SPALDING, P. J. BAILCY és B. D. BAINES (Nuclear Chemical Plant, USA) a gammabesugárzó berendezések gazdaságosságával foglalkozott. Előadásából a hexaklórciklehexán (a BCH, benzene hexachloride) γ-izomerjének sugárhatáskémiai szintézisével foglalkozó rész érdemel említést, hiszen ez a termék Gammexane vagy Lindane néven hosszú éveken át igen fontos növényvédőszer volt. A beruházásból eredő amortizáció, ill. kamatköltségek és az üzemi költségek (beleértve a sugárforrások megújításának árát is) összegét a sugárhatáskémia és az ultraibolya szintézis esetében összevetve, adott példában azt kapták, hogy a sugárhatáskémiai úton előállított termék költsége kevesebb, mint a fele az ultraibolya eljárásénak, és még a beruházási költség aránya is kb. ennyi (56%). Természetesen ezek az arányok nem általánosíthatók és pl. a kapacitástól is jelentősen függenek. Emellett a technológiát egyszerűbbnek is tartják.

E. D. GANTT és D. A. TRAPESER (High Voltage Engineering Co., USA) az elektrongyorsítók ipari alkalmazásával foglalkozott. A maximálisan kb. 2 MeV energiájú, ill. 10 kW teljesítményű ipari elektrongyorsítók számát 1967 közepén világviszonylatban 100 darabra becsülik, ezeknek kb. a fele nagy- vagy félüzemi célokat szolgál, a többit pedig alkalmazott kutatásra vagy szolgáltatásra használják. A felhasználási területek közül főleg a polietilén térhálósítást, a textiltermékek nemesítését és a már tárgyalt bevonatkeményítést emelték ki: míg az előbbi két feladatra a szokásos 2 MeV energiát adó gyorsítók szükségesek, az utóbbihoz 300—500 kV is elegendő. Ennek következtében a kezelés viszonylag olcsó: kb. 0,01 $ /m² bevonat (felület) — ez pedig olcsóbb a klasszikus szárítással történő bevonatkeményítésnél.

A szimpózium alapján a sugárhatáskémiai ipari technológiák jövőjét illetően végeredményben — HARMER fogalmazása szerint — a „tisztességes mértékű optimizmus" indokolt.

Kémiai Közlemények 29. kötet 1968 p. 433—434

KÖNYVBÍRÁLAT

DEÁK GYULA: *Névvel jelölt reakciók a szerves kémiában*

Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1967, 390 oldal

A szerves kémia szakirodalmában és tanításában a szakterület kifejlődése óta szokásos az egyes reakciókat felfedezőik, részletes tanulmányozójuk nevével elnevezni. Ilyen módon az egyes szerzők neve szinte személytelen, általános fogalommá vált: valamely névvel jelölt reakcióról olvasva már nem is a szerzőre gondolunk, hanem kémiai folyamattal kapcsolatos kísérleti körülmények, szintézislehetőségek összességére. És ebben van éppen a névreakció stiláris alkalmazásának előnye: egyetlen fogalommal utalhatunk arra, amit egyébként csak körülményes részletezéssel lehetne leírni. A tömörségre való törekvés oka annak, hogy a reakciók személynévvel való jelölése egyre inkább tért hódít és felöleli a szerves preparatív kémiának épp a legfontosabb, legtöbb általánosításra alkalmat adó területét. Ebből már önként adódik az igény is: lássanak napvilágot olyan könyvek, amelyek a névreakciókat — a gyors tájékozódás elérésére — rövid tárgyalásmód keretében lexikálisan összefoglalják. Ilyen művek már régebbről is ismeretesek a külföldi szakirodalomból, pl. A. R. SURREY 278 oldalas könyve: Name Reactions in Organic Chemistry (second ed., Academic Press, New York, 1961). A magyar olvasóközönség szélesebb rétege számára mindazonáltal az ilyen jellegű könyvek kevéssé voltak hozzáférhetők, illetve ismeretesek. Dicséretes tehát a Műszaki Könyvkiadó vállalkozása, hogy egy ilyen tárgyú könyvet magyar nyelven megjelentetett, mégpedig — nagyon helyesen — nem fordításban, hanem élve mindazokkal az előnyökkel, amelyeket egy új mű megírása jelenthet: eredetiben.

DEÁK GYULA könyve — a helyet alaposan kihasználó nyomdai kiállítás ellenére is — 390 oldal terjedelmű, tehát eleve várhatóan lényegesen nagyobb anyagot ölel fel, mint az e műfajban ismert egyéb művek. A könyv beosztása egyszerű és világos, a lexikonműfajnak megfelelő. A névvel jelölt reakciók abc-sorrendben következnek (ami a tárgymutató elhagyását kellően indokolja). A reakciók lényegének rövid összefoglalását mindig magyarázó képletsor követi, majd esetleges kiegészítések után a fontosabb irodalmi adatok felsorolása következik.

Szerző munkáját akkor értékelhetjük igazán, ha művét más, analóg tárgyú könyvekhez viszonyítjuk. SURREY 130 reakciójával szemben például DEÁK GYULA mintegy 800 (!) reakciót tárgyal. A szokásos repertoár alaposan kibővült tehát. Így sor kerülhetett a szokásos „iskolás reakciók" (pl. Friedel—Crafts-reakció, Grignard-reakció stb.) tárgyalásán kívül kevésbé ismert, vagy éppenséggel mostanában előtérbe kerülő reakciótípusok taglalására is. És éppen ez az igen nagy előnye DEÁK könyvének. Tegyük kezünket a szívünkre: melyikünket nem feszélyezett-e már, amikor számunkra nem idegen szakterületen valamilyen soha nem hallott „ismert" névreakcióról olvastunk. A fáradságos nyomozásba csak akkor bonyolódtunk bele, ha erre feltétlenül szükségünk volt. Nos, DEÁK GYULA könyve épp ettől a fáradságtól kímél meg bennünket. A címszavak közti rövid keresés után máris van némi fogalmunk a reakcióról és ha részletekre vagyunk kíváncsiak, ott vannak az irodalmi utalások. Nem vitás, hogy a címszavak egy része bármely jó tankönyvben is megtalálható, de a tankönyveknél legtöbbnyire csak a névmutatóra vagyunk utalva, ott pedig bizony gyakran unalmasan sok lapszám szerepel.

A címszavak összeállítását tételesen bírálni igen nehéz. Az olvasó egyes címszavakat éppenséggel fölöslegesnek érezhet, ha arra gondol, hogy az adott reakció eléggé egyedi és nem érdemli meg a „névreakció" kategóriába való sorolást. Lehetséges azonban, hogy ez csak azért van így, mivel az olvasó kívül áll az adott területen. A szerves kémia nagyarányú specializálódása folytán az ítéletalkotás egy személy részéről éppen ezért nem is lehet hiteles. Egyes esetekben azonban szerző talán mégis messzire ment. HORBACZEWSKI első húgysav-szintézisének például kétségtelenül csak egyedi és történelmi jelentősége van, így aligha tartozik a névreakció kategóriába. Kevesebb bajt jelent azonban egy felesleges címszó, mint egy hiányzó. DEÁK GYULA munkája ebből a szempontból szinte teljesnek mondható (a Walden-inverzió

vajon szándékosan maradt ki?). Egyetlen terület talán, amellyel szerző kissé mostohán bánt: a nukleozidok, nukleotidok területe. Szívesen olvastuk volna például TODD, KHORANA, TENER és más szerzők nevét, ha már ilyen teljes igényű az összeállítás.

A sokszáz címszó folytán az egyes névreakciók tárgyalására eleve nem túl sok hely juthatott. Ezért bizonyára szükségszerű volt az is, hogy szerző mellőzze a szerzők életrajzi adatainak közlését. Ezt végső soron sajnálhatjuk, éspedig nemcsak a szöveg színessége, változatossága szempontjából, hanem azért is, mivel a tudománytörténeti szempontok, emberi relációk ismertetésének háttérbe szorulása egyre inkább megfigyelhető mind az oktatásban, mind a tankönyvirodalomban, épp a szorosan vett szakmai ismeretanyag hihetetlen bővülése folytán.

A reakciókkal kapcsolatos meghatározások és rövid jellemzések korrektek és mindenütt jól érthetők, még akkor is, ha a halmozott igeneves szerkezetek folytán helyenként talán túl tömörek az olvasó számára. A reakcióegyenletek jól illusztrálják a definíciókat, esztétikai szempontból azonban kár, hogy a szedett és klisézett képletek közti méretkülönbség szembetűnő. A szedett képletek betűtípusa kissé nagy, a gyűrűs szerkezetek elrendezése nem mindig esztétikus. Sajnálatos, hogy a nyomdákban még mindig nem hiszik el, hogy a rajzolt képletek sokkal tetszetősebbek, mint a szedettek.

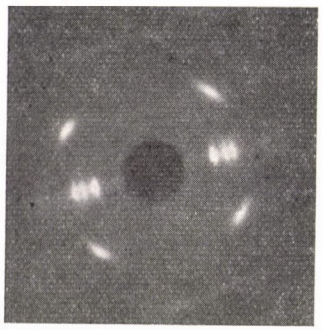
Az irodalmi idézetek természetesen nem törekedhettek teljességre, de igen jól szolgálják azt a célt, hogy a részletesebb tájékozódást igénylő olvasó ismereteit elmélyíthesse. Különösen szerencsés a megfelelő színvonalú és könnyen hozzáférhető tankönyvekre és monográfiákra való részletes hivatkozás.

DEÁK GYULA kitűnően és nagy alapossággal megírt, hézagpótló könyvét a vegyészek, a kémiát tanulók és az e tárgy iránt érdeklődők széles tábora bizonyára örömmel és nagy haszonnal fogja forgatni.

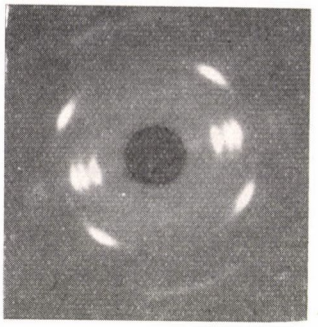
KUCSMAN ÁRPÁD

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1968. III. 4. — Terjedelem: 9 (A/5) ív, 46 ábra, 3 melléklet

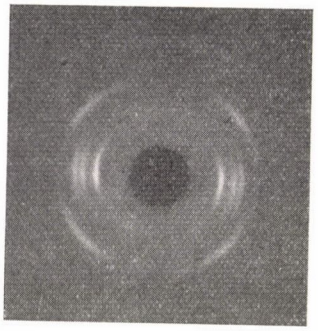
68.65203 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György



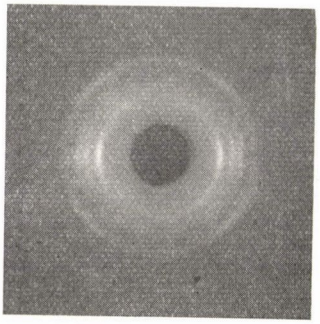
1



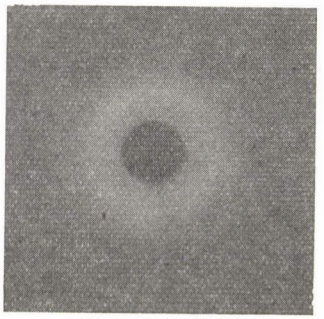
2



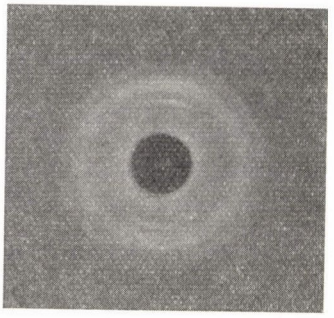
3



4

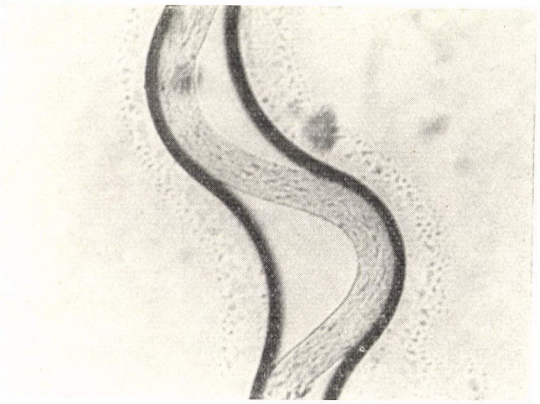


5

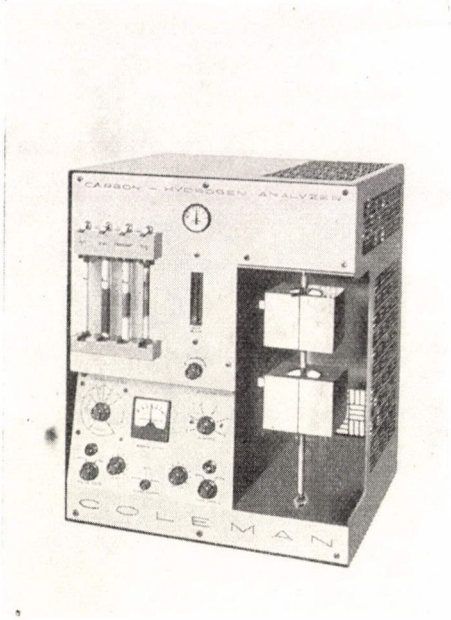


6

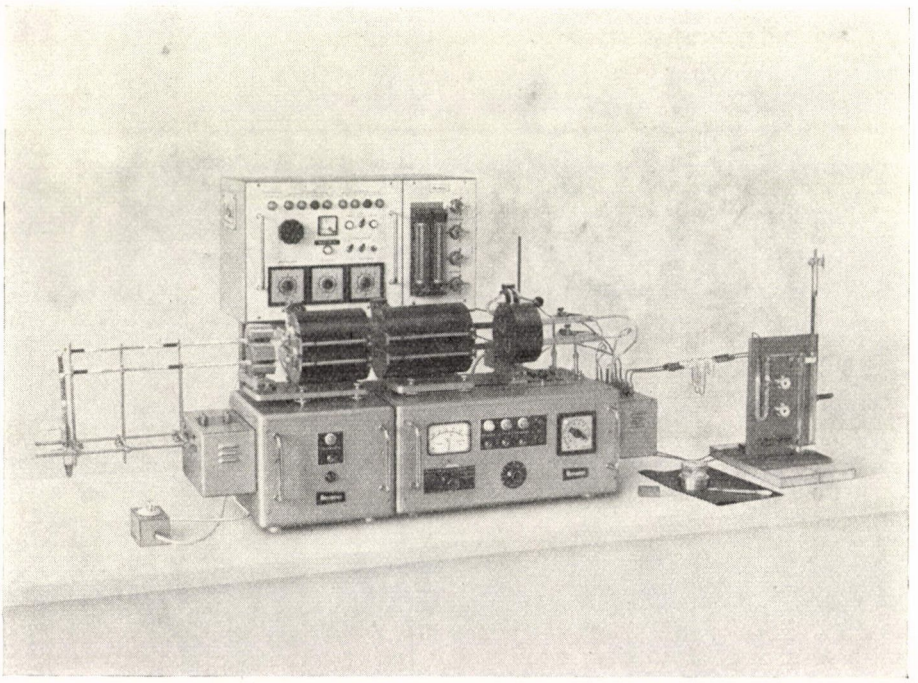
1—6. kép: 1 : 5,32 nyújtott, ojtott polipropilén szálakról készült nemforgatott röntgenfelvételek 1. kép: Nem ojtott; 2. kép: 15,7% PMMA; 3. kép: 34,8% PMMA; 4. kép: 62,6% PMMA; kép: 70,5% PMMA; 6. kép: 77,5% PMMA



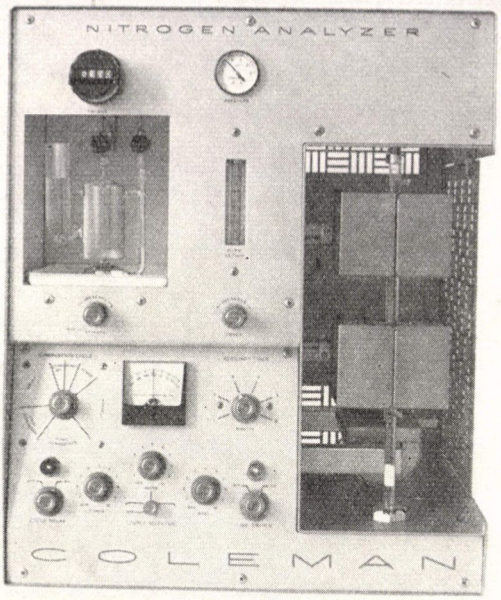
7. kép: 15% ojtott metakrilsav-tartalmú polipropilén szál olvadása 230°-on, belül a meg nem olvadt ojtott burokkal



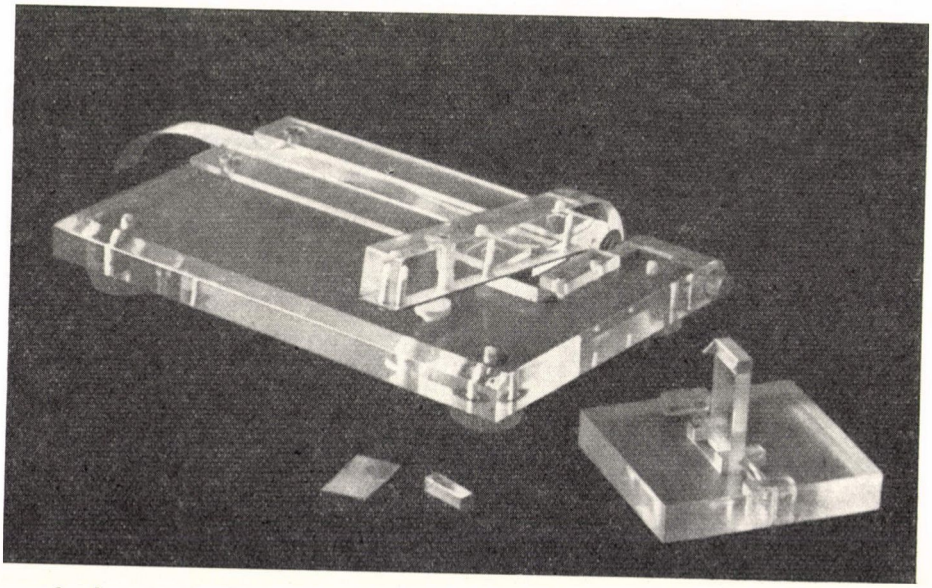
1. ábra. A Coleman szén—hidrogén-készülék



3. ábra. A Heraeus szén—hidrogén-készülék fényképe



8. *ábra.* A Coleman N-készülék fényképe



9. *ábra.* Az alumínium bemérőcsónak készítéséhez használt eszköz fényképe

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Сартори, Г., Фурлани, Ц. и *Червоне, Ц.:* Исследование люминесценции, обусловленной состоянием лигандного поля. Данные к определению механизма внутренней конверсии 331

Сабо, З.: Дальнейшее развитие теории Макса Боденштейна о цепных реакциях ... 343

Одор, Г. и *Гелеи, Ф.:* Изучение зависимости между строением полипропиленового волокна и возможностью прививки на нем 351

Баюс, Ш. и *Медзихрадски, К.:* Синтез биологически активных АСТН фрагментов, I. Синтез промежуточного продукта 369

Медзихрадски, К. и *Баюс, Ш.:* Синтез биологически активных АСТН фрагментов, II. Конденсация промежуточных продуктов и биологическое влияние фрагментов 379

Рефераты

Фодор, М.: Новые результаты и приборы в элементарном микроанализе 387

Корани, Д.: Химическая обработка поверхностей стекла 407

Новости отделения 421

Отчеты

Эрдеи, Л.: Отчет о 24 Пражской Конференции ЮПАК и примыкающего к ней 21 Конгресса 425

Фёльдиак, Г.: Применение ионизирующего облучения в химической и родственных ей отраслях промышленности 430

Рецензии к книгам

Кучман, А.: Рецензия к книге Деак, Дь.: «Реакции в органической химии, обозначенные именем» 433

CONTENTS

Lectures

Sartori, G., Furlani, C., Cervone, C.: Investigation of luminescence starting from ligandum field state. Contributions to the knowledge of the mechanism of intrinsic conversions 331

Szabó, Z. G.: Max Bodenstein and the further development of the theory of chain reactions 343

Ódor, G., Geleji, F.: Investigation of the correlation between structure and graftability of polypropylene fibres 351

Bajusz, S., Medzihradszky, K.: Synthesis of biologically active ACTH fragments. I. Preparation of the intermediates 369

Medzihradszky, K., Bajusz, S.: Synthesis of biologically active ACTH fragments. II. Condensation of intermediates, the biological effect of the fragments 379

Reviews

Fodor, M.: Recent achievements and devices in micro elementary analysis 387

Korányi, Gy.: Chemical treatment of glass surfaces 407

News of the Department of Chemical Sciences 412

Reports

Erdey, L.: Report on the 24th IUPAC Conference in Prague and on the 21st Congress organised at the same time 425

Földiák, G.: Application of ionising radiations in the chemical and related industries... 430

Book Reviews

Kucsman, Á.: Review of the book "Name Reactions in organic chemistry" by Gy. Deák 430

21,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Sartori, G., Furlani, C. és *Cervone, C.:* A ligandumtér állapotból kiinduló lumineszcencia vizsgálata. Adatok a belső konverzió mechanizmusának ismeretéhez 331

Szabó Zoltán: Max Bodenstein és a láncreakcióelmélet további fejlődése 343

Ódor Gézáné és *Geleji Frigyes:* A polipropilénszál szerkezete és ojthatósága közötti összefüggés vizsgálata 351

Bajusz Sándor és *Medzihradszky Kálmán:* Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise, I. A köztitermékek előállítása 369

Medzihradszky Kálmán és *Bajusz Sándor:* Biológiailag aktív ACTH fragmensek szintézise, II. A köztitermékek kondenzációja, a fragmensek biológiai hatása 379

Összefoglaló értekezések

Fodor Mária: Újabb eredmények és készülékek a mikro elemanalízisben 387

Korányi György: Üvegfelületek kémiai kezelése 407

Az Osztály hírei 421

Beszámolók

Erdey László: Beszámoló az IUPAC prágai 24. konferenciájáról és a hozzá csatlakozó 21. kongresszusról 425

Földiák Gábor: Az ionizáló sugárzás alkalmazása a kémiai és rokoniparban 430

Könyvbírálat

Kucsman Árpád: Bírálat Deák Gyula: Névvel jelölt reakciók a szerves kémiában c. könyvéről 433

Megjelent 1968. június 22-én

Index: 26.497